低分子有機色素を含んだイオン性ポリウレタン
エラストマーの蛍光性に関する研究中谷 雄俊^{*1}・富永 義則^{*2}・平岡 教子^{*2}Studies on Fluorescence of Ionic Polyurethane Elastomers Containing
Low Molecular Weight Organic DyesTakatoshi NAKATANI^{*1}, Yoshinori TOMINAGA^{*2}, and Kyoko HIRAOKA^{*2} (^{*1}; Graduate School of Science and Technology, ^{*2}; Faculty of Environmental Studies, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8133, Japan)

Thermosetting ionic polyurethane elastomers (IPUEs) containing sodium sulfonate groups and low molecular weight organic dyes such as 6-aryl-2H-pyrone derivatives (Py series) were prepared and their photoluminescent (PL) properties, ionic conductivities and T_g were investigated. PL properties of dyes in the IPUEs were found to be similar to those in dichloromethane, and some Py dyes showing stronger emission in the IPUEs commonly had *N,N*-dimethyl-amino groups at the 4-position of the aryl rings. For the IPUEs, variance of the ionic group contents did not affect PL properties, but effects of the dye contents on T_g , conductivities and aging behaviors of PL properties were different depending on the dyes used. Since no aging were observed for the dyes in the solid state, the aging of the IPUEs was considered to be due to photodegradation of the IPUE matrices. The aging rates of the IPUEs containing a Py dye showing stronger emission were higher than those of others. In addition, T_g elevation and the decrease of conductivity was observed by increase of the Py dye content. These results suggested that the Py dye might have considerably strong interaction with the IPUE matrix.

(Received on January 15, 2008)

(Accepted on April 12, 2008)

Key Words : Ionic Polyurethane Elastomer, Sodium Sulfonate Group, Low Molecular Weight Organic Dye, Photoluminescence, Ionic Conductivity, 6-Aryl-2H-pyrone Derivatives, Photodegradation

1. 緒 言

ポリウレタンは耐衝撃性、引裂強度、ゴム弾性などに優れ、原料や合成方法によって形態や性質を調節できるため、タイヤ、断熱材、医療用品などさまざまな分野で使用されている。ポリウレタンなどの高分子材料の多くは絶縁体であるが、 π 共役系やイオン導入により導電性を有する高分子材料もあり、電子分野において金属製品の代替材料などへの応用が期待されている。この導電性高分子の中には通電に伴って蛍光発光を示すものがあり、これらは有機電界発光(EL)素子などのディスプレイ製品への応用が期待できる。有機ELは広視野角、高コントラスト、高速応答という特徴を有する自発光・薄型のディスプレイで、1987年にTangら¹⁾が高輝度・高効率有機EL素子を報告して以来、研究が活発に行われてきている。最近では、世界初

となる有機ELテレビの発売が開始された。有機ELの発光素材には高分子だけでなく低分子色素もあり、加工性では前者、性能面では後者が勝っており、後者の方が比較的研究が進んでいる。高分子媒体と低分子素材の複合体ならば、両者の長所を併せもつ発光素材となりうると考えられる。高分子媒体への低分子素材の導入法としては、ポリマー鎖に結合させる方法とポリマー中に添加する方法がある²⁾。後者の方が合成・成形が簡便で、材料の組合せも自由である。

本研究では、イオン基として $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ を含有する熱硬化性のイオン性ポリウレタンエラストマー(IPUE)をブレポリマー法により合成し、低分子有機色素の添加により蛍光性の付与を行った。色素には6-アリール-2H-ピロン誘導体などを用い、IPUE中での光発光(PL)特性を評価した。さらにイオン基や色素の含量の変化に伴った熱特性、イオン伝導性の変化を測定し、PL特性との関係を検討した。

^{*1}長崎大学大学院生産科学研究科

(〒852-8521 長崎市文教町1-14)修士2年。

^{*2}長崎大学環境科学部

(〒852-8521 長崎市文教町1-14)教授。

2. 実 験

2.1 試薬

IPUE合成の試薬として側鎖にイオン基として $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ を含有するアジペート系イオン性ポリマーグリコール(AIPG, 日本ポリウレタン工業(株)提供, $M_n = 1049$)とポリヘキサジペートグリコール(PHAG, 日本ポリウレタン工業(株)製, 商品名: ニッポランN-164, $M_n = 1020$)の2種のアジペート系ポリオール, 2,4-トリレンジイソシアナート(TDI, 日本ポリウレタン工業(株)製, 商品名: コロネートT-100), 1,4-ブタンジオール(BD, 和光純薬工業(株)製特級), および1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP, 東京化成工業(株)製特級)を用いた。

Figure 1にIPUEに添加した10種類の低分子有機色素の構造を示す。蛍光性色素としてよく用いられるDCM(4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(4-*N,N*-dimethylaminostyryl)-4*H*-pyran, 同仁化学研究所(株)製)を本研究における蛍光測定の前標準として使用した。DCMは市販のものを用い, それ以外の9種の色素は別途合成したものを使用した。その中でインダンジオン誘導体のId(*N,N*-dimethylaminobenzylidene 1,3-indandione (DMABI))は既存の色素であるが³⁾, 6-アリール-2*H*-ピロン誘導体の6種(Py1~Py6)⁴⁻⁶⁾, キノリジン誘導体の2種(Qu1, Qu2)⁷⁾は新規に合成したものである。これらの蛍光特性を既存の色素であるDCMやIdとの比較により評価した。

Figure 1 Structure of the dyes, (a) : DCM, (b) : DMABI(Id), (c) : 6-aryl-2*H*-pyrone(Py) derivatives, (d) : Quinolinizine(Qu) derivatives.

2.2 合成

TDI, ポリオール(AIPG + PHAG), BD, TMPを当量比で200 : 100 : 63 : 27となるように配合し, プレポリマー法を用いてIPUEを合成した⁸⁾。ポリオールとTDIを初期温度70℃で30分間反応させてプレポリマーを得た。このプレポリマーを減圧脱泡後100℃まで加熱し, BDとTMPを加えて1分間反応させ, あらかじめ100℃に保温した卓上遠心機に反応混合物を投入しシート状に成形した。脱型後さらに100℃で24時間アフターキュアを行って厚さ約1.6 mm, 100×400 mmサイズのIPUEを得た。色素はプレポリマーに混合することによってIPUE中に添加した。合成した色素添加IPUEから一部を切り出し, 遮光せずに室内に放置し, 残りは暗所に保管した。

色素添加IPUEはA60H40-DCM-50のように略称する。A60H40はポリオールの配合比がAIPG : PHAG = 60 : 40であることを示し, DCM-50はIPUE中のDCM含量が50 nmol/gであることを示す。

2.3 測定

2.3.1 DSC測定

(株)島津製作所製示差走査熱量計DSC-60を用い, 温度範囲-100℃~200℃, 昇温速度10℃/minで測定した。 T_g は熱容量変化の midpointをとる常法により決定した。

2.3.2 複素インピーダンス測定

(株)エヌエフ回路設計ブロック製周波数特性分析器5020と(株)東方技研製ポテンシオスタット/ガルバノスタット2000を組み合わせ使用し, 交流電圧振幅0.5 Vrms, 周波数範囲10 mHz~20 kHzの条件で複素インピーダンスの実数部 Z' と虚数部 Z'' の周波数分散を, 室温~110℃の範囲で温度を変化させて測定した。合成した色素添加IPUEから20×25 mmサイズで切り出し, 日本電子(株)製イオンスパッタリング装置JFC-1100により, Auを直径11 mmの円状に約100 Åの厚さで両面に蒸着させたものを試料片に用いた。測定した Z' と Z'' のCole-Coleプロットより導電率 σ (S/cm)を求めた⁹⁾。

2.3.3 蛍光測定

本研究では, 合成した色素添加IPUEについて光発光(PL)特性を検討した。PL特性と電界発光(EL)特性は類似性を有しているため²⁾, 試料のPL特性を調べることでそのEL特性も予想できる。(株)島津製作所製蛍光分光光度計RF-5300を用い, 色素添加IPUEのPLスペクトルを測定した。スペクトルから最大励起波長(λ_{ex} (nm))と最大発光波長(λ_{em} (nm))の二つのピーク波長を測定し, 波長 λ_{ex} の励起光を照射したときの発光スペクトル面積を算出した。各試料の発光スペクトル面積は標準色素DCMを添加したIPUEであるA60H40-DCM-50の値を1としたときの相対値(RI₁)として示す。また, ジクロロメタンとエタノールを用いて各色素の溶液を調製し蛍光測定を行った。

溶液中の色素濃度は50 nmol/gとした。各溶液の発光スペクトル面積はDCM-ジクロロメタン溶液の値を1としたときの相対値(RI₁)として示す。DCM, Id, Py1の3種の粉体色素やそれらを添加したIPUEについて、保管条件の違いがPL特性に及ぼす影響を、室内放置または暗所保管において経時的に検討した(～400日)。このとき粉体色素の蛍光測定は50 nmol/gエタノール溶液として行った。

3. 結果と考察

合成した色素添加IPUEは三つの系統に分類できる。

i : IdとPy1の2種を用いて、色素含量を固定し(50 nmol/g)、イオン基含量を変化させたもの(0.11～0.28 mmol/g)、ii : DCM, IdおよびPy1の3種を用いて、イ

オン基含量を固定し(0.17 mmol/g)、色素含量を変化させたもの(10～1800 nmol/g)、iii : 蛍光測定のみを対象として系統i, iiで用いたもの以外の色素を用い、イオン基含量などは統一せず、それぞれの色素について一つずつ合成したものである。

Table 1, 2に系統i, iiの色素添加IPUEの組成や蛍光測定結果, T_g , ならびに40℃での導電率をそれぞれ示す。

3.1 色素添加IPUEの光発光スペクトル

合成した色素添加IPUEのPLスペクトルの例として、A60H40とA60H40-DCM-50のスペクトルをFigure 2に示す。色素無添加IPUEでも微弱だがPL発光が見られた($\lambda_{ex} \approx 360$ nm, $\lambda_{em} \approx 420$ nm)。DCM添加IPUEでは励起・発光ともに色素のバンドが優勢であったが($\lambda_{ex} \approx 500$

Table 1 Composition and properties of the synthesized PUE series i

Sample Code	[Dye] (nmol/g)	[SO ₃ ⁻] (mmol/g)	Equivalent Ratio					λ_{ex}^{*1} (nm)	λ_{em}^{*2} (nm)	RI ₁ ^{*3}	T_g (℃)	σ (at 40℃) (S/cm)
			TDI	AIPG	PHAG	BD	TMP					
A0H100	0	0	200	0	100	62.4	26.7	359	419	0.18	-21.6	—
A40H60	0	0.11	200	39.9	59.8	63.7	27.2	368	422	0.27	-15.6	3.7×10^{-10}
A50H50	0	0.14	200	49.9	49.9	63.7	27.3	368	419	0.22	-13.6	4.7×10^{-10}
A60H40	0	0.17	200	60.0	39.8	63.0	27.0	362	423	0.20	-12.4	6.1×10^{-10}
A70H30	0	0.20	200	70.1	30.0	63.1	26.9	364	429	0.17	-11.9	7.0×10^{-10}
A97H3	0	0.28	200	96.8	3.10	63.3	27.1	363	425	0.19	-7.93	2.1×10^{-10}
A40H60-Id-50	51.3	0.11	200	40.0	60.0	63.3	27.2	508	535	0.87	-15.0	5.6×10^{-10}
A50H50-Id-50	50.1	0.14	200	49.9	49.9	63.4	27.0	507	534	0.80	-15.6	4.3×10^{-10}
A60H40-Id-50	50.0	0.17	200	60.2	40.2	62.6	26.6	506	534	0.74	-13.8	5.8×10^{-10}
A70H30-Id-50	46.8	0.20	200	70.1	30.0	63.5	27.1	510	537	0.81	-12.5	1.8×10^{-10}
A97H3-Id-50	42.6	0.28	200	96.8	3.10	63.1	26.9	505	533	0.85	-8.75	5.5×10^{-10}
A40H60-Py1-50	47.4	0.11	200	40.0	60.1	63.5	27.3	494	541	2.1	-18.0	8.2×10^{-10}
A50H50-Py1-50	46.4	0.14	200	50.3	50.3	62.5	26.8	494	539	2.1	-16.4	1.1×10^{-9}
A60H40-Py1-50	46.5	0.17	200	60.2	40.1	62.5	26.9	493	539	1.9	-14.5	1.2×10^{-9}
A70H30-Py1-50	46.4	0.20	200	70.1	30.0	63.5	27.2	494	544	1.9	-13.7	9.9×10^{-10}
A97H3-Py1-50	47.2	0.28	200	96.8	3.10	62.7	26.9	502	546	2.0	-10.8	1.7×10^{-10}

*1 excitation maxima.

*2 emission maxima.

*3 Relative Intensity in PUE excited at excitation maxima, using A60H40-DCM-50 as a standard.

Table 2 Composition and properties of the synthesized PUE series ii

Sample Code	[Dye] (nmol/g)	[SO ₃ ⁻] (mmol/g)	Equivalent Ratio					λ_{ex}^{*1} (nm)	λ_{em}^{*2} (nm)	RI ₁ ^{*3}	T_g (℃)	σ (at 40℃) (S/cm)
			TDI	AIPG	PHAG	BD	TMP					
A60H40	0	0.17	200	60.0	39.8	63.0	27.0	362	423	0.20	-12.4	6.1×10^{-10}
A60H40-DCM-10	10.1	0.17	200	59.3	40.6	63.3	27.2	494	563	0.33	-13.5	1.0×10^{-9}
A60H40-DCM-50	49.3	0.17	200	59.0	41.2	63.6	27.1	505	565	1.0	-14.0	9.7×10^{-10}
A60H40-DCM-100	100	0.17	200	59.4	40.5	62.4	26.7	518	568	1.2	-13.4	8.7×10^{-10}
A60H40-Id-10	13.9	0.17	200	60.0	39.9	63.2	27.1	501	529	0.35	-13.6	7.7×10^{-10}
A60H40-Id-50	50.0	0.17	200	60.2	40.2	62.6	26.6	506	534	0.74	-13.8	5.8×10^{-10}
A60H40-Id-100	105	0.17	200	60.2	40.2	63.0	26.4	513	540	0.80	-14.0	3.6×10^{-10}
A60H40-Id-1800	1820	0.17	200	60.0	39.8	63.2	27.0	539	557	0.70	-14.4	8.9×10^{-10}
A60H40-Py1-10	10.0	0.17	200	59.2	40.8	63.7	27.3	493	537	0.66	-15.8	7.5×10^{-11}
A60H40-Py1-50	46.5	0.17	200	60.2	40.1	62.6	26.9	493	539	1.9	-14.5	1.2×10^{-9}
A60H40-Py1-100	105	0.17	200	60.3	40.7	62.1	26.6	505	550	2.7	-14.8	3.4×10^{-10}
A60H40-Py1-1000	987	0.17	200	59.2	40.2	62.5	26.7	533	563	3.2	-13.9	1.6×10^{-10}

*1 excitation maxima.

*2 emission maxima.

*3 Relative Intensity in PUE excited at excitation maxima, using A60H40-DCM-50 as a standard.

Figure 2 Photoluminescence spectra of the IPUEs, ▲: excitation spectrum of A60H40, ■: emission spectrum of A60H40, △: excitation spectrum of A60H40-DCM-50, □: emission spectrum of A60H40-DCM-50.

nm, $\lambda_{em} \approx 570$ nm), 励起スペクトルにはIPUE 元来の励起ピークも残っていた。これは励起されたIPUEマトリックスからDCMへエネルギー移動することを示しており, IPUE 元来の発光バンドとDCMの励起バンドが重なることから, フェルスター型のエネルギー移動^{10, 11)} が起こると思われる。

Crenshaw ら¹²⁾ は, オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)誘導体をポリウレタンに添加, または主鎖に組み込んだ試料の λ_{em} は類似しており, 色素本来の発光とともに波長の長い凝集体発光も見られると報告している。後述するように, DCMのジクロロメタン溶液の λ_{em} は570 nmであり, また水山ら⁴⁾ の報告によるとDCMの粉体での λ_{em} は645 nmであるため, DCMでは前者が本来の λ_{em} , 後者が凝集体の λ_{em} であると考えられる。本研究のDCM添加IPUEの λ_{em} はジクロロメタン溶液の値と近いこと, DCM本来のPL特性が発揮されており, IPUEが溶媒と同様なマトリックスとして働いたと考えられる。

3.2 色素の選定

色素によってIPUE中で発揮されるPL特性, 特に発光強度が大きく異なるため, IPUEへの蛍光性付与に用いる色素を選定する必要がある。そこで色素がIPUE中で発揮するPL特性を色素溶液との比較によって評価した。Table 3に色素添加IPUEや色素溶液の蛍光測定結果を示す。固体試料と液体試料では蛍光測定の原理が異なっており発光スペクトル面積は直接には比較できないが, 本研究では相対値である RI_1 と RI_2 を用いて, 標準色素DCMと各色素との発光強度の大小関係を溶媒ごとに評価し, その傾向から各色素の発光強度を検討した。まずDCM, Id, Py1~Py3の5種について, ジクロロメタン溶液, エタノール溶液および色素添加IPUEとして蛍光測定を行った。Py2ではIPUE中での発光強度が, 母体であるIPUEよりも弱く, 色素由来の蛍光ピークは検出されなかった。ピーク波長に着目すると, 各色素の λ_{em} は標準色素DCMよりも短波長側に位置していた。DCM, Id, Py1およびPy3のジクロロメタン溶液とエタノール溶液では, 前者の溶液の方が色素添加IPUEに近かった。Raikar ら¹³⁾ は, 溶液中の色素のPL特性が溶媒の誘電率(ϵ)などにより変化し, 誘電率の低い溶媒ほどピーク波長が短波長側に現れると報告している。ジクロロメタンの誘電率($\epsilon = 9.1$)はエタノール($\epsilon = 23.8$)よりも小さく¹⁴⁾, DCM, Id, Py1およびPy3の4種ではジクロロメタン溶液での λ_{em} の方がより短波長側に位置していた。またポリウレタンの誘電率はジクロロメタンの値に近い3.6~7.1であるため^{15, 16)}, IPUE中で発揮されるPL特性がジクロロメタンと同様の結果であったと考えられる。

次に発光強度に着目すると, Py1とPy3のIPUE中での発光強度は標準色素DCMよりも大きかった。溶媒で比較すると, DCM, Id, Py1およびPy3の4種ではジクロロ

Table 3 Photoluminescent properties of the dyes in various solvents

Dye	in dichloromethane			in ethanol			in PUE			
	λ_{ex}^{*1} (nm)	λ_{em}^{*2} (nm)	RI_2^{*3}	λ_{ex}^{*1} (nm)	λ_{em}^{*2} (nm)	RI_2^{*3}	Sample Code	λ_{ex}^{*1} (nm)	λ_{em}^{*2} (nm)	RI_1^{*4}
—	—	—	—	—	—	—	A60H40	362	423	0.2
DCM	521	570	1.0	523	591	0.85	A60H40-DCM-50	505	565	1.0
Id	512	533	0.013	513	538	0.0068	A60H40-Id-50	506	534	0.74
Py1	522	547	6.2	494	562	0.31	A60H40-Py1-50	493	539	1.9
Py2	425	495	0.13	391	442	0.0019	A70H30-Py2-50	366	422	0.30
Py3	495	538	4.9	487	549	0.39	A50H50-Py3-50	475	520	2.4
Py4	429	490	1.0	—	—	—	A60H40-Py4-50	410	475	1.3
Py5	426	472	0.0094	—	—	—	A60H40-Py5-500	437	480	0.29
Py6	389	459	0.0053	—	—	—	A60H40-Py6-500	398	460	0.43
Qu1	556	579	0.27	—	—	—	A0H100-Qu1-100	358	429	0.067
Qu2	528	548	1.2	—	—	—	A0H100-Qu2-50	518	543	0.11

*1 excitation maxima.

*2 emission maxima.

*3 Relative Intensity in solution excited at excitation maxima, using DCM-dichloromethane solution as a standard.

*4 Relative Intensity in PUE excited at excitation maxima, using A60H40-DCM-50 as a standard.

メタン中での RI_2 がIPUE中での RI_1 に比較的近かった。このことからIPUE中で発揮される色素のPL特性はジクロロメタン中でのPL特性から推測できるという仮説を立て、他の色素でも検証した。

上記の仮説に基づいてPy4～Py6, Qu1およびQu2の5種の色素について、ジクロロメタン中とIPUE中でのPL特性を比較した。これらの色素を添加したIPUE(系統iii)のイオン基含量は統一されていないが、後述するように、イオン基含量の変化はPL特性に影響しないため比較が可能である。Py4～Py6ではピーク波長、RIともにIPUE中での値はジクロロメタン溶液と近く、またPy4添加IPUEではDCMより強い発光強度が得られた。Qu1のジクロロメタン溶液での発光強度($RI_2 = 0.27$)はDCMより小さいがPy5やPy6より大きかった。しかしIPUE中で発揮する発光強度は微弱であり色素由来の蛍光ピークは検出されなかった。Qu2のIPUE中、ジクロロメタン中のピーク波長はほぼ等しかったが、発光強度では差が見られた。ジクロロメタン溶液ではDCMより大きい発光強度を示したが($RI_2 = 1.2$)、IPUE中での発光強度は小さかった($RI_1 = 0.11$)。

よって発光強度ではQu系色素がIPUE中とジクロロメタン溶液とで異なる傾向を示したが、ピーク波長ではすべての色素においてIPUE中とジクロロメタン溶液の値が近かったため、IPUEは色素本来のPL特性を発揮できるマトリックスであると考えられる。

6種のPy系色素のうち、IPUE中やジクロロメタン中での発光強度が大きい色素には構造において共通点があった。RIの大きいPy1, Py3, Py4ではピロン環の6位に結合しているアリアル環の4位に N,N -ジメチルアミノ基が結合しているが、RIの小さいPy2, Py5, Py6にはこの置換基が存在しない。Py系色素ではこの置換基の有無が蛍光性の発揮に関与していると考えられ⁴⁾、IPUE中で大きい発光強度を示すPy系色素を構造から選定できることが示された。

3.3 色素添加IPUEの性質

3.3.1 DSC測定

IPUEへ色素を添加したことがIPUEの性質に及ぼす影響を検討した。Table 1に示すように、 T_g はイオン基含量の増加に伴って上昇した。これはイオン基の強いクーロン力によりIPUEのアモルファス部分の運動が制限されたためである。いずれの色素も、IPUEに添加することで T_g を低下させた。IPUE中において色素はイオン基に配位し、クーロン力によるアモルファス部分の運動の束縛を弱めたと考えられる。Table 2に示すように、DCMやIdを添加したIPUEでは色素含量が増加しても T_g は変化しなかった。しかしPy1添加IPUEでは、色素含量が少ない場合において T_g が比較的大きく低下したため、Py1はイオン基と

の相互作用が比較的強いと考えられる。この結果はPy1がIPUE中で大きい発光強度を示したことと関係していると考えられる。

3.3.2 導電率測定

Table 1, 2に示すように、本研究で合成したIPUEの40℃での導電率は $10^{-10} \sim 10^{-9}$ S/cmであり、絶縁体から半導体レベルであった。また合成したすべての色素添加IPUEにおける導電率の温度依存性はVTFモデル¹⁷⁻¹⁹⁾によって近似された。これらは平岡ら⁸⁾の色素無添加IPUEについての報告と同様の結果であり、色素添加によってIPUEの導電性が損なわれないことが示された。Table 1に示すように、色素無添加IPUEの中ではイオン基含量0.20 mmol/gのものの導電率が最大であった。またIdやPy1を添加したIPUEではイオン基含量0.17 mmol/gのものが最大であった。一般に導電率 σ はキャリアー密度(n)、電荷素量(e)、キャリアー移動度(μ)の積で表される²⁰⁾。IPUEのイオン基含量が増加すれば n は増加するが、 T_g が上昇するためアモルファスの運動性が低下し、 μ が低下する²¹⁾。そのため導電率 σ は n と μ のバランスから決定される。

Table 2に示すように、DCMまたはIdを添加したIPUEでは色素含量によらず導電率はほぼ一定であったが、Py1添加IPUEでは色素含量ごとに導電率が異なり、A60H40-Py1-50の導電率が最大であった。Py1とイオン基との相互作用が大きく、 n を減少させたため、またPy1の含量の増加によって T_g が上昇し、 μ を低下させたためであると考えられる。

3.3.3 光発光特性

色素含量やイオン基含量の変化がPL特性に与える影響を検討した。まず蛍光ピーク波長への影響を見ると、Table 1に示すように、色素無添加IPUE・色素添加IPUEともにイオン基含量の変化に対してピーク波長は一定であった。Table 2に示すように、いずれの色素においても色素含量の増加に伴ってピーク波長がレッドシフトした。色素を高濃度で含んだ試料では濃度消光²²⁾や自己吸収¹¹⁾という蛍光特性に影響を与える現象が起こる。色素添加IPUEにおいてもこれらの現象が起こり、ピーク波長がレッドシフトしたと考えられる。またいずれの色素においても、このレッドシフトは λ_{em} よりも λ_{ex} の方が大きいため、その差であるStoke's Shift(SS)は色素濃度の増加に伴って減少した。SSが大きい材料ほどLEDなどでの実用に適しているため²³⁾、過剰の色素添加は不適切であると考えられる。

次に発光強度への影響を検討すると、Table 1に示すように、イオン基含量の変化はピーク波長だけでなくRIにも影響しなかった。Table 2に示すように、色素含量の増加に伴ってRIは大きくなった。しかしId添加IPUEでは

A60H40-Id-100のRI₁が最大であり、それ以上に高含量の試料ではRI₁が低下したため、色素によって発光強度が減衰しはじめる色素含量の値が異なることが示唆された。Id添加IPUEにおいて色素含量が高過ぎるとRIが低下したことはピーク波長のレッドシフトと同様に濃度消光や自己吸収が影響した結果であると考えられる。

前述したように色素含量の増加により導電率を低下させる色素もあるが、イオン基含量の変化によるPL特性の変化がないため、色素含量を適切に調節すればイオン導電性と蛍光性が共存したIPUEを合成できることが示された。

3.3.4 光発光特性の経時変化

同じIPUEから保管条件の異なる二つの試料を作り、PL特性の経時変化を調べた。発光強度については、暗所で保管した試料に対する、室内に放置した試料の発光強度比(%)を400日間測定した。Figure 3にDCM, Id, Py1を添加したIPUEや色素無添加IPUEの発光強度比の経時変化を示す。色素の種類によらず発光強度比は経時的に低下した。Py1添加IPUEの発光強度比の低下が最も顕著で、400日経過時では50%であった。Id, DCMを添加したIPUEや色素無添加IPUEでは400日経過するといずれも約80%となった。また、暗所で保管した試料のピーク波長は400日経過しても変化しなかったが、室内に放置した試料では時間経過に伴ったブルーシフトが見られた。これは発光強度の経時的な減衰に伴って、レッドシフトの原因である濃度消光や自己吸収の影響が低減した結果であると考えられる。

PL特性だけでなく性状においても経時変化が見られた。色素無添加IPUEでは合成からおよそ200日が経過すると室内に放置していた試料は黄変した。この黄変は原料に芳香族ジイソシアナートであるTDIを用いた場合に光劣化が原因となり起こる現象である。色素添加IPUEでは試料が変色した。これはIPUEの黄変、または室内灯励起による発光が減衰したためだと考えられる。すべての色素添加IPUEにおいて暗所で保管していた試料は性状・PL特性

ともに400日経過しても変化しなかったため、室内に放置した試料の経時変化の主要因は光であると考えられる。

色素無添加IPUEで起きたPL特性の経時変化はIPUEの黄変と関係しており、色素添加IPUEにおいては黄変または色素の変性によって考えられる。DCM, Id, Py1について粉体色素を400日間室内に放置したが、PL特性に有意な変化は見られなかった。よって色素添加IPUEのPL特性の経時変化は色素の変性が原因ではなく、IPUEマトリックスの光劣化を原因とする現象であると考えられる。今後、黄変しがたい脂肪族ジイソシアナートを用いた色素添加IPUEを合成し、PL特性の経時変化を測定し、本研究で得られた結果と比較する必要がある。

Zhongら^{10, 11)}の報告からもわかるように、色素を添加したポリマーにおいて、色素とポリマーマトリックス間の相互作用(エネルギー移動など)がPL特性に影響を与えることは明らかである。Py1はIPUEマトリックスとの相互作用が強いいため、母体の光劣化がPL特性に与える影響が他よりも顕著であったと考えられる。また前述したように、Py1は含量の増加により T_g の上昇や導電率の低下を起こしたことからもIPUEマトリックスとPy1の間の相互作用がDCM, Idより強いことが示され、IPUE中での発光強度の大きさはこの違いに関係していると考えられる。

4. ま と め

本研究により以下の事項が結論付けられる。①IPUE中の色素のPL特性はジクロロメタン中での値と近く、IPUEは色素本来のPL特性を発揮できるマトリックスとして働くと考えられる。②Py系色素の中でもより発光強度の大きいものには、ピロン環の6位に結合しているアール環の4位に N,N -ジメチルアミノ基が存在するという共通点があった。③Py1添加IPUEの T_g は比較的低く、色素含量によって導電率が変化したため、Py1はイオン基との相互作用が強い色素であると考えられる。④光劣化により色素添加IPUEの発光強度は低下し、ピーク波長はブルーシフトした。これはIPUEが黄変したためであると考えられる。⑤IPUEの T_g 、導電率およびPL特性の光劣化の大きさから、Py1とイオン基との相互作用は他の色素よりも強いと考えられる。これはPy1がIPUEで発揮する発光強度が大きいことに関係していると考えられる。

References

- 1) Tang, C. W.; VanSlyke, S.A.: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)
- 2) Huang, Y.; Lu, Z. -Y.; Peng, Q.; Jiang, Q.; Xie, R.-G.; Han, S.-H.; Dong, L.-G.; Peng, J.-B.; Cao, Y.; Xie, M. -G.: *Mater. Chem. Phys.*, **93**, 95 (2005)
- 3) Jursenas, S.; Gulbinas, V.; Gustavsson, T.; Pommeret, S.; Mialocq, J. -C.; Valkunas, L.: *Chem. Phys.*, **275**, 231 (2002)
- 4) Mizuyama, N.; Murakami, Y.; Nagaoka, J.; Kohra, S.; Ueda, K.; Hiraoka, K.; Shigemitsu, Y.; Tominaga, Y.: *Heterocycles*, **68**, 1105

Figure 3 The ratio of emission intensity of the IPUEs left in light to that in darkness as a function of ageing time, ○ : no-dye, ◆ : DCM, ■ : Id, ▲ : Py1.

- (2006)
- 5) Mizuyama, N.; Murakami, Y.; Nakatani, T.; Kuronita, K.; Kohra, S.; Ueda, K.; Hiraroka, K.; Tominaga, Y.: *J. Heterocyclic Chem.*, **44**, 115 (2007)
 - 6) Mizuyama, N.; Murakami, Y.; Nakatani, T.; Kuronita, K.; Kohra, S.; Ueda, K.; Hiraoka, K.; Tominaga, Y.: *J. Heterocyclic Chem.*, **45**, 265 (2008)
 - 7) Unpublished data
 - 8) Hiraoka, K.; Yokota, H.; Takeda, N.; Yokoyama, T.: *Kobunshi Ronbunshu*, **62**, 419 (2005)
 - 9) Macdonald, J. R.; Johnson, W. B.: "Impedance Spectroscopy (2nd ed.)", Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. Eds., Wiley Interscience, New Jersey, p.14-15 (2005)
 - 10) Zhong, G.; Kim, K.; Lee, D. W.; Jin, J. -I.: *Synth. Met.*, **156**, 731 (2006)
 - 11) Zhong, G.; Kim, K.; Jin, J. -I.: *Synth. Met.*, **129**, 193 (2002)
 - 12) Chenshaw, B. R.; Weder, C.: *Macromolecules*, **39**, 9581 (2006)
 - 13) Raikar, U. S.; Renuka, C. G.; Nadaf, Y. F.; Mulimani, B. G.; Kargupikar, A. M.; Soudagar, M. K.: *Spectrochim. Acta, Part A*, **65**, 673 (2006)
 - 14) Asakura, S.; Tokura, Z.; Ohkawara, M.; Kumanotani, J.; Senoo, M.: "Yozai Handbook", Kodansya, Tokyo, p.883 (1976)
 - 15) Nihon Kagakukai: "Kagaku Binran Oyouhen(2nd ed.)", Maruzen, Tokyo, p.1057 (1973)
 - 16) Kamati, M.: "Kobunshi Zairyo Kagaku", Kobayashi, S. Ed., Asakura Publishing, Tokyo, p.136 (1994)
 - 17) Vogel, H.: *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921)
 - 18) Tamman, G.; Hesse, W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156**, 245 (1926)
 - 19) Fulcher, G.S.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **8**, 339 (1925)
 - 20) Furukawa, T.: "Daigakuin Kobunshi Kagaku", Nose, T.; Nakahama, S.; Miyata, S. Eds., Kodansya, Tokyo, p.448 (1997)
 - 21) Fan, L.; Nan, C.-W.; Zhao, S.: *Solid State Ionics*, **164**, 81 (2003)
 - 22) Zheng, H.; Zhang, R.; Wu, F.; Tian, W.; Shen, J.: *Synth. Met.*, **100**, 291 (1999)
 - 23) Kaur, A.: *Current Applied Physics*, **3**, 215 (2003)

日本語表記参考文献

- 8) 平岡教子, 横田寛, 武田直也, 横山哲夫: 高分子論文集, **62**, 419 (2005)
- 14) 浅倉昭三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿従, 妹尾学: 溶剤ハンドブック, 講談社, 東京, p.883 (1976)
- 15) 日本化学会: 化学便覧応用編 改訂2版, 丸善, 東京, p.1057 (1973)
- 16) 蒲池幹治: 高分子材料化学, 小林四郎編, 朝倉書店, 東京, p.136 (1994)
- 20) 古川猛夫: 大学院高分子科学, 野瀬卓平, 中浜精一, 宮田清蔵編, 講談社, 東京, p.448 (1997)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴ ム 工 業 便 覧

(第四版)

B 5 版 1350 頁

(1994.1 発行)

定 価 36,750 円 (税込)

会員価格 33,075 円 (税込)

送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造, 加工, 製品, 測定, 分析に至るまでを, 現在第一線で活躍中の斯界の権威者 150 余名の執筆陣により, 最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は, 必要事項(送付先住所, 勤務先, 氏名, 電話番号など)をご記入のうえ, FAX して下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03 (3401) 4143