

メカノクロミック発光性ポリウレタンハイブリッド材料の創出

田中 一生

京都大学大学院工学研究科 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

Development of polyurethane-hybrids having mechanochromic luminescent property

Kazuo Tanaka

Graduate School of Engineering, Kyoto University
Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

We designed and manufactured elastic hybrid materials consist of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-capped polyurethane (PUPOSS) and polyfluorene (PF). Owing to elasticity of the polyurethane (PU) hybrids, it was clearly shown that luminescent colors were varied by stretching the film samples attributable to alteration of the intensity ratio between the locally-excited (LE) and excimer emission derived from PF. Moreover, it was shown that hybridization mediated by POSS plays significant roles in improvements of thermal stability, absolute PL quantum yields, mechanical properties and sensitivity. Our strategy based on the POSS-based hybrids is valid not only for tuning physical properties of polymers without spoiling advantageous features but also for incorporating additional new functions.

KEYWORDS: polyurethane; hybrid; POSS; conjugated polymer; mehanochromism

1. はじめに

共役系高分子は主鎖上に非局在化した π 電子に由来する優れた発光特性を有しており、またドーピングを施すことで導電性の付与が可能な高分子である。一方、機械的強度の低さから物理的刺激に対しては耐久性が低い。したがって、センシング材料などへの応用には制限が多い。我々は共役系高分子と、伸縮性に優れ工業的に広く用いられているポリウレタンを複合化し、伸縮性を有した光学・電子材料の創出を試みた。ここで、共役系高分子を複合化するには材料中での凝集状態の制御が所望の機能発現に重要である。例えば、発光性の共役系高分子を用いる際には π - π スタッキングによる発光の失活を抑制するために主鎖間の相互作用を弱める必要があり¹⁾、逆に導電性の共役系高分子を用いる際にはキャリア移動度を高めるために主鎖間の相互作用を強める必要がある²⁾。そこで我々は共役系高分子の凝集状態を制御するために、

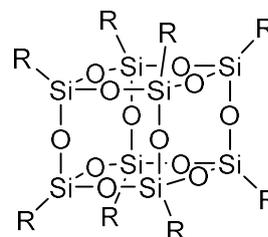


Fig. 1 Structure of POSS.

かご型シルセスキオキサン (POSS) を用いることを考えた³⁻⁶⁾。POSSは剛直でかさ高くデザイン性の高い構造を有しており、有機-無機ハイブリッド材料のビルディングブロックとして幅広く研究がなされている。近年、先行研究においてPOSSが共役系高分子に対して高い親和性を有することが明らかとなった^{7,8)}。我々はPOSSを介して共役系高分子の凝集状態を制御するために、ポリウレタンの末端にPOSSを導入したポリウレタン (PUPOSS) と共役系高分子のハイブリッドフィルムを作製し、その光学特性と電氣的、機械的特性等を評価した。

E-mail: tanaka@poly.synchem.kyoto-u.ac.jp

Table 1 Physical properties of hybrid films

Sample	T_{d5} (°C)	ΔT_{d5} (°C)	E' (MPa)	$\Delta E'$ (%)	Φ_{PL} (%)	$\Delta\Phi_{PL}$ (%)
PUM	243	—	0.78	—	—	—
PUPOSS	244	+1	1.01	+29	—	—
octaPOSS/PUM	235	-8	0.36	-54	—	—
PF/PUM	243	—	0.74	—	51	—
PF/PUPOSS	255	+12	1.20	+62	56	+5
PF/octaPOSS/PUM	237	-6	0.36	-51	43	-8

2.2 ポリウレタンハイブリッドの物性解析

Fig. 3 は各フィルム表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。PF/PUPOSS においては表面が均一であるのに対し、PF/PUM と PF/iBuPOSS/PUM では表面に凝集体が形成されている様子が確認された。これは PUPOSS の末端の POSS が PF の凝集を抑制しているためだと考えられる。

Table 1 は各フィルムの分解温度と貯蔵弾性率、発光量子収率についてまとめたものである。ポリウレタンの末端に POSS を導入することによって耐熱性、機械的強度、発光特性がそれぞれ向上している様子が確認された。これは POSS の有機官能基とポリマーの主鎖が絡み合い分子運動を阻害していることと、POSS が共役系高分子の π - π スタッキングを阻害したことによって失活が抑制されたことによるものだと考えられる。

2.3 ポリウレタンハイブリッドの光学特性解析

各フィルムの絶対発光量子収率はそれぞれ 56% (PF/PUPOSS)、51% (PF/PUM)、46% (PF/iBuPOSS/PUM) であり、PF/PUPOSS において PF の凝集の抑制により量子収率が向上している様子が確認された。Fig. 4 は PF/PUPOSS を延伸した際の発光スペクトルである。フィルムが伸張するにつれ、PF の相対的なエキシマーの発光強度が減少していく様子が確認された。このように本材料は外部の力学的な刺激に応答して発光色が変化するメカノクロミック特性を有していることが明らかとなったことから、本研究目標を達成することができた。

2.4 導電性高分子と POSS 修飾ポリウレタンを用いた伸縮性ハイブリッドの合成

さらにポリウレタンハイブリッドという概念の汎

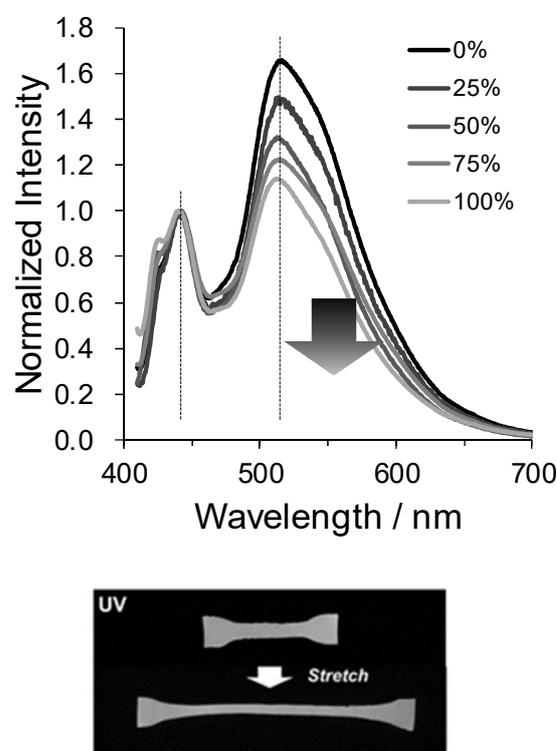


Fig. 4 Photoluminescence spectra of PF/PUPOSS at each strain (upper), and a photograph of PF/PUPOSS stretched from 0% to 100% strain (bottom).

用性を拡張するために、共役系高分子として立体規則性が制御された P3HT (M_n : 4.7×10^4 , M_w : 7.1×10^4 , PDI: 1.5、H-T linkage: 97%) を合成し、F4-TCNQ によってドーピングを施すことで導電性高分子化した (Fig. 5)。これを PUPOSS、PUM と混ぜて CHCl_3 に溶解し PFA シャーレ上に滴下後 12 時間乾燥させることでハイブリッドフィルム P3HT/PUPOSS と P3HT/PUM を作製した。

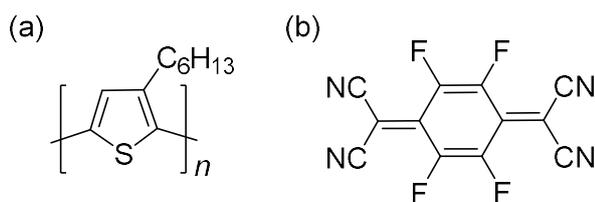


Fig. 5 Structures of (a) P3HT and (b) F4-TCNQ.

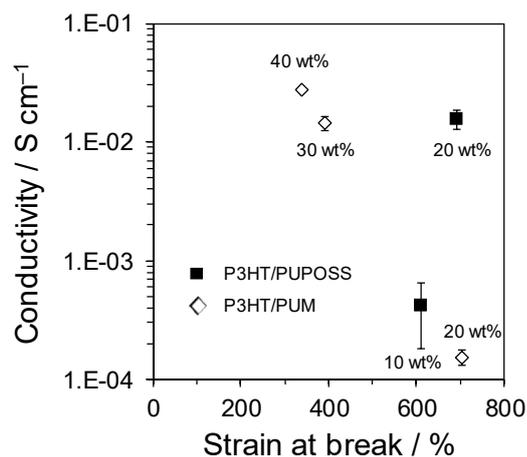


Fig. 6 Electrical conductivity and strain at the breaks of P3HT/PUPOSS and P3HT/PUM.

PUMではP3HTを40 wt%まで混ぜることができたのに対し、PUPOSSでは20 wt%までしか混ぜることができなかった。このようにPFの場合とは異なり、POSSの導入により共役系高分子とポリウレタンの相溶性が低下することが明らかとなった。これはドーピングによってP3HTの極性が高くなり、疎水性を示すPOSSとの親和性が低下したためだと考えられる。Fig. 6はフィルム表面の導電率と引っ張り試験時の破断伸張率をまとめたものである。P3HT20 wt%含有時の導電率を比較するとP3HT/PUPOSSの方が約100倍高い値を示した。P3HT/PUMではP3HT含有量をさらに増加させると導電率の上昇が見られたが、同時に破断伸張率が低下した。破断伸張率の低下についてはDMA測定により、P3HTの含有量増加に伴ってガラス転移点が上昇し室温以上となったためであることが明らかとなった。P3HT/PUPOSSの方が高い導電率を示したことについては、POSSのかさ高い疎水性空間によってP3HTの局所的な凝集が引き起こされたためだと考えられる。このような伸縮性と導電性を併せ持つような材料は次世代のウェアラブルデバイスや電子肌などへの応用が期待される。

3. まとめ

以上、ポリウレタンの末端に導入されたPOSSが共役系高分子の凝集状態に変化を及ぼし、より優れた発光特性を示す材料を合成することができた。さらに、導電性を有するハイブリッド材料の作製にもつなげた。これらの物質は刺激にตอบสนองして物性を変化させたことから、次世代の有機EL素子の応用として期待されているセンシング材料の鍵物質としての利用が想定できる。以上、メカノクロミック発光を示すポリウレタンハイブリッドが得られたことのみならず、導電性ポリウレタンも得ることができたことから、本研究テーマは当初の目標をさらに超える成果を出すことができたといえる。

謝辞

本研究の一部は、一般財団法人ポリウレタン国際技術振興財団の助成の元行われた。関係各位に厚く御礼申し上げます。

文献

- 1) Yuan, W. Z.; Lu, P.; Chen, S.; Wang, Z.; Liu, Y.; Kwok, H. S.; Ma, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2159.
- 2) Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 1038.
- 3) Ueda, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. J.* **2016**, *48*, 1133.
- 4) Tanaka, K.; Chujo, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1733.
- 5) Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. J.* **2013**, *45*, 247.
- 6) Tanaka, K.; Chujo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 1231.
- 7) Chujo, Y.; Tanaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 633.
- 8) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. J.* **2018**, *50*, 109.

本研究テーマの成果に関する文献

- 1) Elastic and Mechanofluorochromic Hybrid Films with POSS-Capped Polyurethane and Polyfluorene
Gon, M.; Kato, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.
Mater. Chem. Front. in press.
- 2) Stretchable Conductive Hybrids with POSS-Capped Polyurethane and doped Poly(3-hexylthiophene)
Gon, M.; Kato, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Submitted.*