

研究内容及び成果

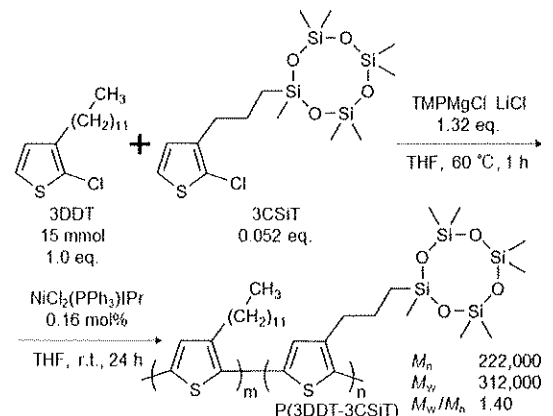
エラストマー性ポリチオフェン誘導体の結晶・非晶選択的架橋反応によるゴム弾性制御

神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 松本 拓也

<緒言>

ポリチオフェンは、共役系が拡張された構造のため、半導体と同等の電気伝導性を有する導電性高分子の一つである。柔軟な側鎖を導入し、高分子鎖間を架橋することが可能なポリチオフェンは、半導体性エラストマーとしてフレキシブルデバイスなどへの応用が期待されている。そこで実用化のためには、架橋構造や力学物性、電気物性の制御が重要となる。ポリチオフェン分子鎖同士の架橋においては、柔軟な側鎖としてジシロキサン基をチオフェン環の3位に導入したポリチオフェンに対し、過酸化物の架橋剤を用いた架橋形成を検討してきた。その結果、ランダムに架橋が形成され、高弾性を発現するものの、架橋度や導電性、力学物性などの制御が困難であった (*Polym J.*, **51**, 257-263 (2019).)。

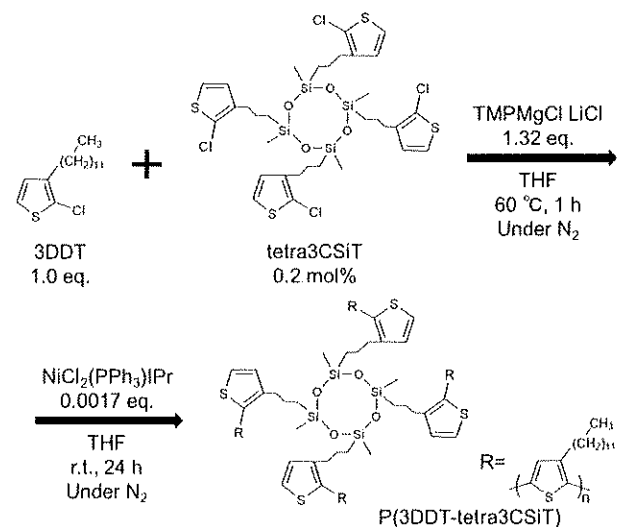
本研究では、チオフェン環の3位にドデシル基および環状シロキサンを導入したチオフェン誘導体から共重合体を合成した。次いで酸存在下での環状シロキサンの開環反応により高分子鎖間を架橋させ、ゴム弾性の発現を試みた。酸処理を施すことで環状シロキサンが開環し、主に非晶領域にて架橋を形成することで、ゴム弾性の発現に至ることを、動的粘弾性測定(DMA)や引張試験などの種々測定により見出した。さらに、4置換の環状シロキサンをモノマーとして添加し、架橋を形成させることで、酸処理を通さずに架橋点を有するポリチオフェンの合成にも成功している。ここでは、側鎖にドデシル基(3DDT)および環状シロキサン(3CSiT), 4置換環状シロキサン(tetra3CSiT)を導入したポリチオフェン共重合体(P(3DDT-3CSiT))および P(3DDT-tetra3CSiT))について、酸処理や4置換シロキサンの架橋点が構造や物性に及ぼす影響について検討をした。[1]



Scheme 1. Synthesis of P(3DDT-3CSiT).

<実験方法>

Scheme 1に示すように、3DDTに対し3CSiTを5.2 mol%仕込み、テトラヒドロフラン中でKnoshel-Hauser塩基を作用させることにより、チオフェン環5位のプロトンの引き抜きを行い、マグネシウム種を発生させた。次いでNi触媒を添加することで共重合させ、P(3DDT-3CSiT)を得た。これに対し酸処理剤として10 phrのcyclohexyl *p*-toluenesulfonate (TsOCH)を添加し、キャストフィルムを作製した。次いで150 °Cで1.5時間加熱、徐冷することで酸処理を行った。TsOCHを添加せずキャスト後、加熱のみを行ったフィルムを



Scheme 2. Synthesis of P(3DDT-tetra3CSiT).

参照試料として作製した。それらに対し、溶解度試験、動的粘弾性試験(DMA)や引張試験、サイクル引張試験により力学物性の評価を行った。

さらに、Scheme 2 に示したように、4 置換環状シロキサンを導入したテトラチオフェン(tetra3CSiT)をモノマー成分とし、3DDT と共重合することで P(3DDT-tetra3CSiT) を合成した。得られたポリマーを 180°C でホットプレスし、フィルム化して、熱処理することで測定試料を作製した。そして、P(3DDT-3CSiT)と同様に各種構造・物性を評価した。

<結果および考察>

作製した架橋後の P(3DDT-3CSiT) および P(3DDT-tetra3CSiT) のフィルムを、クロロホルムに浸漬し、溶解性を確認した結果、未架橋の P(3DDT-3CSiT) は完全に溶解するのにに対し、酸により架橋した P(3DDT-3CSiT) や架橋モノマーと重合した P(3DDT-tetra3CSiT) では、ほとんど溶解せずにフィルムの形状を維持していた。これにより、架橋の形成が明らかとなった。

図 1 には、作製したフィルムの X 線回折測定の結果を示した。未架橋の P(3DDT-3CSiT) では、P3DDT に由来する回折のピークが明確に確認できた。さらに酸架橋した試料や 4 置換架橋性モノマーを含む試料でも、同様の結晶構造に由来する回折ピークが確認できた。

DMA 測定の結果から、TsOCH による酸処理を施すことで損失正接 $\tan\delta$ のピークトップが高温側にシフトし、ガラス転移温度 T_g が上昇した。また T_g 以上における貯蔵弾性率 E' の温度依存性から、酸処理を施した試料では、 T_g 以上のプラトー領域が増大した。以上のことから、酸処理によって環状シロキサンが開環反応し、分子鎖間に架橋を形成したことが示唆された。さらに、P(3DDT-tetra3CSiT) に対しても同様に T_g の上昇が確認できた。

図 2 には、未架橋の共重合体 P(3DDT-3CSiT)、TsOCH を添加することで架橋した P(3DDT-3CSiT) フィルムおよび架橋モノマーを加えて重合した P(3DDT-tetra3CSiT) における応力-ひずみ曲線を示した。酸処理を施すことにより、酸処理を施さなかったものと比較して弾性率、引張強度が増大した。この力学強度の増大は、環状シロキサンが開環し、架橋を形成したことによるものと考えられた。さらに P(3DDT-tetra3CSiT) でも弾性率の上昇が明らかとなった。

図 3 には、(a) 共重合体のみ、および (b) TsOCH を添加し、架橋した P(3DDT-3CSiT) フィルムにおいて、与えるひずみを増加させながら、引張と除荷を繰り返した応力-ひずみ曲

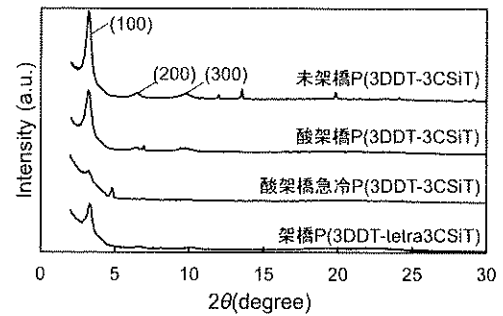


Figure 1. X-ray diffraction profiles.

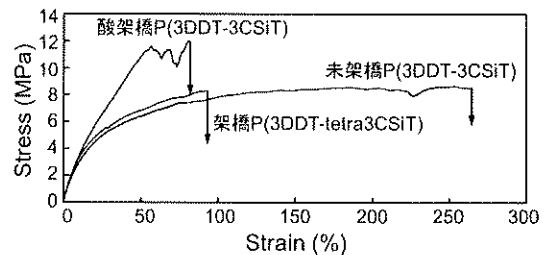


Figure 2. Stress-strain curves.

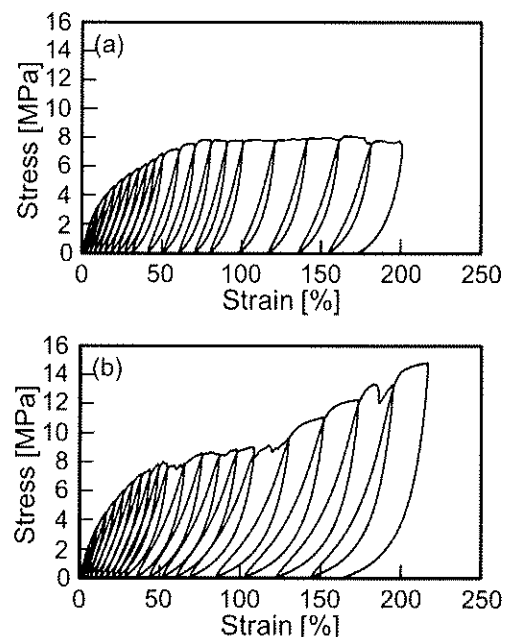


Figure 3. Stress-strain curves of cyclic tensile test of (a) non-crosslinked and (b) crosslinked P(3DDT-3CSiT).

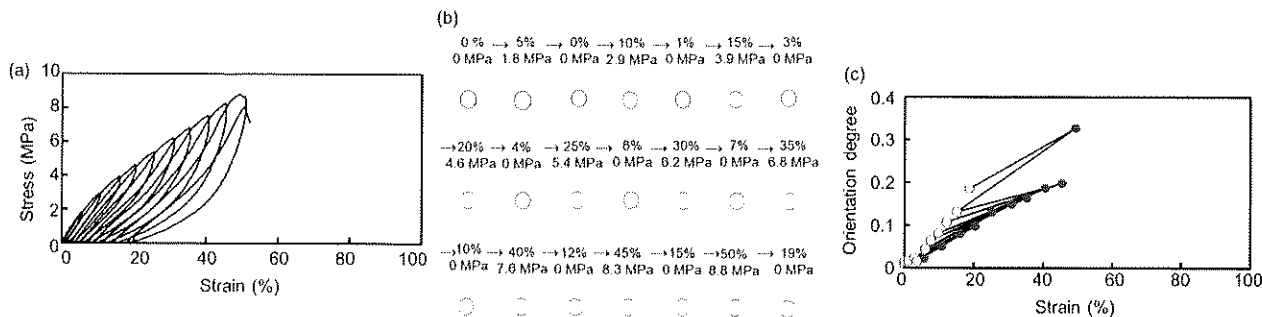


Figure 4. (a) Stress-strain curves, (b) 2D X-ray diffraction images, (c) orientation degrees of crosslinked P(3DDT-3CSiT) in in situ X-ray diffraction pattern measurements under cyclic tensile tests

線を示した。酸処理を施すことにより、ひずみ回復率が増大し、引張応力の付加時と除荷時のヒステリシスが減少した。これは、酸処理を通じた架橋形成によるものと考えられた。

最後に、酸処理架橋を施した P(3DDT-3CSiT)の応力印加と除荷による変形過程の構造の変化を、大型放射光施設である SPring-8 にて、応力が最大時と除荷後の 0MPa となった際の X 線回折写真を測定し、そこから微結晶の配向度を算出することで、力学物性とひずみ、そして微結晶の配向度の相関を明らかにした。その結果を図 4 に示した。架橋形成により、ひずみ印加後の除荷において、微結晶の配向性の可逆性が確認された。一方で、未架橋の試料では、特にひずみが小さい領域では、微結晶の配向度との相関が見受けられなかった。

このようにポリチオフェンの結晶領域を保持したまま、架橋を形成することに成功した。さらに、保持された結晶領域の構造を in situ 評価することで、架橋形成による構造変化と力学物性の相関を明らかにした。

<参考文献>

- [1] T. Matsumoto, M. Kashimoto, C. Kubota, S. Horike, K. Ishida, A. Mori, T. Nishino, *Polym. Chem.*, **2022**, in press.