

令和4年3月31日

令和3年度 ひょうご学術研究助成成果報告書

シリコーン架橋でゴム特性を発現するポリチオフェン材料の分子設計と機能創出

神戸大学先端膜工学研究センター 森 敦紀

本研究の概要

本研究では、側鎖に環状シロキサン構造をもつチオフェン誘導体を構造設計した。得られた含シロキサントチオフェン誘導体を、主モノマーアルキル基置換チオフェンのモノマーとして一定の比率で用い、共重合して得られる共役系高分子ポリチオフェンの統計的共重合体合成をめざした。得られたチオフェン材料の塗布膜を酸処理することで共重合体ポリチオフェンに架橋構造を誘起し、シロキサン（シリコーン）ゲルが発現するゴム特性を機能設計した。柔軟な構造かつ高い電気伝導性をもつ機能性複合材料を創製することで、ウェアラブル素材へと展開する可能性をもつフレキシブル導電性材料の創出をめざした。

1 研究の背景と目的

本格的な IT 社会の到来を目前に、電子材料に用いるフレキシブルな素材開発は非常に重要な課題となってきた。ウェアラブル材料の創出に向けては電子的な機能の要求だけでなく、素材として柔軟かつフレキシブルな性質発現が重要となる。たとえば、ウェアラブル電子材料においては形状の伸縮に影響されずに機能するフレキシブル電極創製は、材料創出における極めて重要なポイントとなる。ところが、軽量で電気伝導性または半導体特性を発現する共役系高分子は、分子骨格の剛直な構造に起因して柔軟性、伸縮性に欠け、素材単独でのフレキシブルな性能発現は望めない。仮に伸縮性に富んだゴムなどと共役系材料を単に混合するだけでは、精密な高性能材料創製には限界がある。本研究では、この一見相反する、電子的な特性を示しつつも柔軟性や伸縮性も併せ持つ材料の構造設計としてシリコーンの性質に着目する。すなわち、共役系材料ポリチオフェン骨格の側鎖構造にシリコーンの前駆体となり得る官能基を導入し、得られた材料に外部刺激を与えることでシリコーンが架橋構造を誘起、ゴム特性を発現する新素材、電子材料の創出をめざした。

2 研究実施内容

本研究では、剛直な主鎖構造をもつ共役系高分子のポリチオフェンが、みかけ上ゴム様の特性を発現するようなフレキシブル導電性材料の創製をめざした。電子材料としてこれまでも用いられてきた 3-アルキルチオフェンと、3位側鎖に環状シロキサン構造をもつチオフェンとを共重合し、基本構造としては主にポリ 3-アルキルチオフェンから構成されながらもポリマー構造の一部に環状シロキサン部位をもつような共役系高分子を合成した。さらに、得られた高分子を薄膜形成した後に酸処理により環状シロキサン構造を開環させることで架橋、ゲル化し、共役系高分子へのゴム特性の誘起をめざした。

特性の発現を確認するために、得られた高分子ゲルのキャラクタリゼーションをおこなう。分光学的な性質、電子材料特性の評価とともに、力学的な物性を測定することで延伸性、伸縮性、曲げやねじれの特性などを評価した。さらに力学的な負荷のかかった状態での電子材料物性評価についても検討した。

3 研究の成果

3-1 側鎖に環状シロキサン構造をもつチオフェンモノマーの効率的合成と構造最適化

チオフェン環の3位側鎖に環状シロキサンを導入した第2モノマー分子を設計，合成した。その際に，チオフェン環と環状シロキサンの結合形成のため置換基末端に炭素-炭素二重結合を組み込み，ヒドロシリル化により炭素-ケイ素結合を形成をした。分子構造において，チオフェン環と環状シロキサンをつなぐ炭素鎖の数を種々検討し，炭素数3個のものを以下の合成経路において合成した。

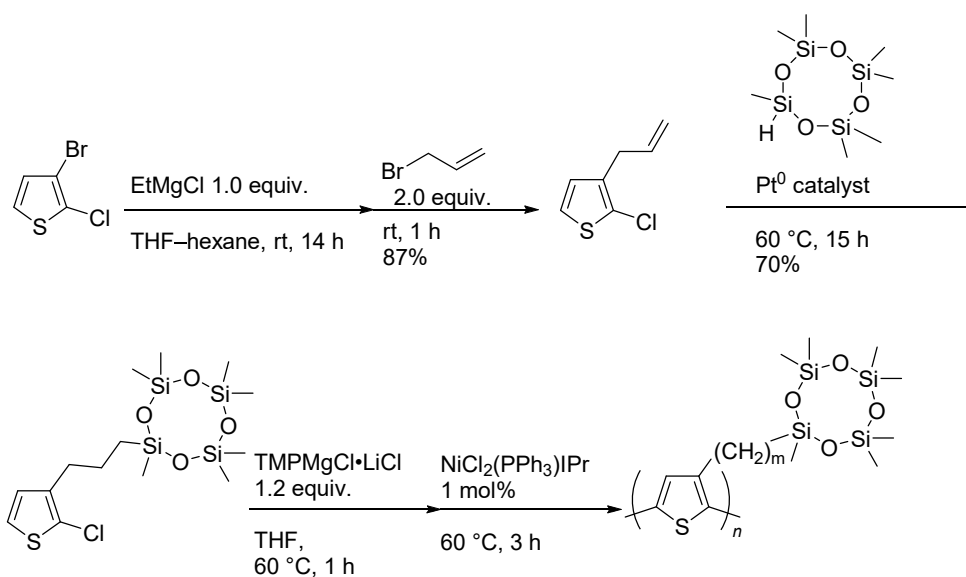


図1 側鎖に環状シロキサン基をもつチオフェンモノマーの合成と重合

3-2 3位アルキル置換チオフェンとの共重合条件の最適化

主モノマーとして3-ドデシルチオフェン，第二モノマーとして，前項で合成したシロキサンを側鎖にもつチオフェン=モノマー2を用い（図2），ニッケル触媒の存在下に発生したチオフェン有機金属種を統計的共重合する。分子量 24000~46000 のポリチオフェンを合成した。その第二モノマー含量を1%，5%，10%とし，各種共重合ポリマーを得良好な収率で得た。生成物の核磁気共鳴スペクトル測定，紫外可視吸収スペクトル分析を実施することにより，第二モノマー含有率（仕込み比相応の導入率を評価）および第二モノマー導入によるポリマーの π 共役拡張性を確認したところ，仕込みどおりの導入率で環状シロキサン構造をもつ第二モノマーを含有していることが明らかになった。

3-3 薄膜形成とシリコーンゲルの生成

酸処理と同時に，ポリチオフェンの主鎖骨格から電子を奪うことで，電子欠損を誘起してドーピングの達成を検証した。続いて，前項で合成した共重合体を基板上で同様に成膜する。膜厚 20 nm から 20 μ m までの薄膜を形成し，酸蒸気に暴露することで環状シロキ

サン骨格を開環ゲル化させた。その結果、形式上は架橋形成を為し得ない主モノマーが架橋することで、主モノマー ポリ（3-アルキルチオフェン）における有機溶剤への不溶化という、一見起こり得ない特異な現象発現を実現できた。架橋の形成度については、溶解度試験および紫外・可視、近赤外吸収スペクトル分析により評価し、80 °C で 30 分間酸処理することにより十分な架橋が起こっていることを明らかにすした。

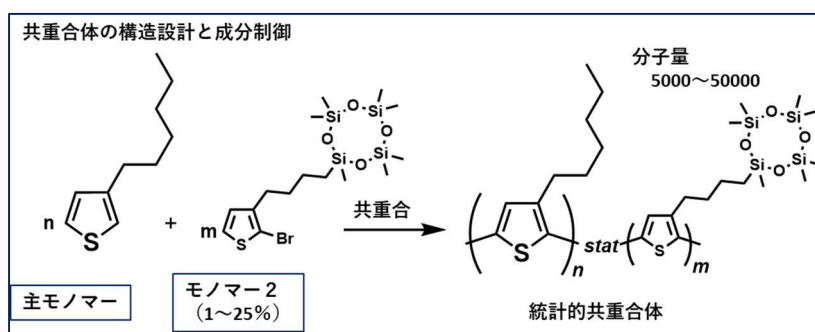


図2 共重合体ポリマー薄膜の酸処理による架橋構造の形成

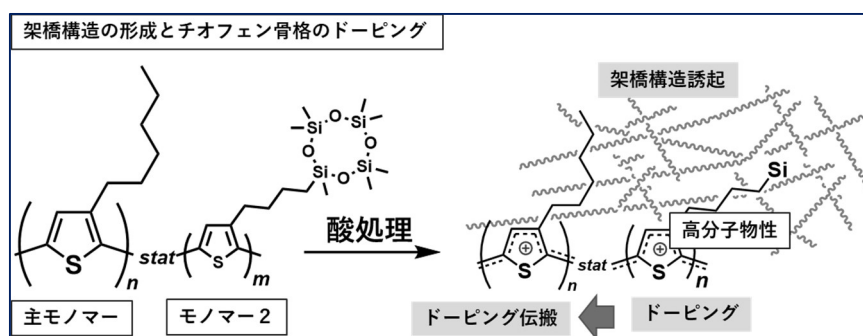


図3 共重合体ポリマー薄膜の酸処理による架橋構造の形成

3-4 電気物性の評価

得られた薄膜の電気物性を評価した。また、参照値として酸処理前の薄膜の物性値も同時に測定し、酸処理前後の物性変化についても検討した。表1に酸処理前後におけるポリマーの導電率を示した。また参照のためにポリ（3-ドデシルチオフェン）、環状シロキサンのみホモポリマーの電気物性を評価した。表に示すように、導入率が1%、4%、10%のいずれの共重合体においても、酸処理の前後で導電率が10万~100万倍向上することが明らかになった。いずれの共重合体もポリ（3-ドデシルチオフェン）の導電率 $3.9 \times 10^0 \text{ Scm}^{-1}$ に近い値を示し、1~10%シロキサン架橋構造が導入されても、アルキルチオフェンの電気物性にほとんど遜色がないことがわかった。（シロキサン架橋ホモポリマーは $5.1 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-2}$ ）

3-5 力学物性の評価

次に、薄膜の力学物性を評価した。1%~10%すべてのシロキサン含有ポリマーにおいて酸処理後にガラス転移温度 T_g が上昇していることがわかった。とくに1%, 4%のポリマーはその温度変化が3°Cとなることがわかり、ゴム様の力学物性を発現する可能性を示した。

Table 1. Measurement of conductivities of thin film of statistical polythiophene copolymers composed of 3-dodecylthiophene and 3-substituted thiophene bearing cyclic siloxane moiety^a

| copolymer | contents of 2a | conductivity | |
|--------------------------|-----------------------|--|---|
| | | before acid treatment, Scm^{-1} | after acid treatment, Scm^{-1} |
| Si 含有率 1% | 0.01 | 4.8×10^{-6} | 1.6×10^0 |
| Si 含有率 4% | 0.04 | 6.6×10^{-6} | 5.7×10^{-1} |
| Si 含有率 10% | 0.10 | 6.1×10^{-7} | 2.3×10^{-1} |
| poly(3-dodecylthiophene) | 0 | 1.9×10^{-6} | $3.9 \times 10^{0\text{ b,c}}$ |
| Si 含有ホモポリマー | 1.0 | | 5.1×10^{-2} |

^{a)} Unless noted, measurement of conductivity was performed by an apparatus shown in the Supporting Information and the conductivities were calculated from the current at the applied voltage of 30 V on ITO electrodes with 200 nm thickness of polythiophene film. Acid treatment was performed with trifluoromethanesulfonic acid vapor at 80 °C for 30 min; ^{b)} Formation of network gel was not observed after acid treatment; ^{c)} Applied voltage was 6 V.

Table 3. Glass transition temperature of polythiophene copolymer **8–10** before/after the acid treatment^a

| copolymer | T_g before acid treatment | T_g after acid treatment, | ΔT_g , [°C] ^b |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| | [°C] | [°C] | |
| Si 含有率 1% | -2.9 | 0.1 | 3.0 |
| Si 含有率 4% | -1.9 | 1.1 | 3.0 |
| Si 含有率 10% | -2.0 | -0.9 | 1.1 |

^{a)} The glass transition temperature T_g was estimated by the measurement of DMA with a melt pressed film of the thiophene copolymer. The acid treatment was carried out by the treatment of the film with trifluoromethanesulfonic acid at 80 °C for 30 min; ^{b)} The difference of T_g between before/after the acid treatment.

4 生活や産業への貢献や波及効果

以上、導電性を示す有機電子材料として知られるポリ(3-アルキルチオフェン)の構造に、側鎖に環状シロキサン構造をもつチオフェンを導入する、新規な高分子の合成に成功した。得られたポリマーの薄膜は酸処理することにより架橋構造を形成した。これはアルキルチオフェンのポリマーでは、発現し得ない現象である。共重合体は酸処理により導電率が飛躍的に向上するとともに、架橋構造に由来するゴム様の物性を示した。今後のさらなる研究の展開によりフレキシブル材料の創出への発展が期待される。今後迎え得る高度なIT社会到来に向けて、電子産業、情報産業を支える素材として展開される際の重要な指針となりうるものと考えている。