

平成 27 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	大学院理工学研究科 物質科学専攻
研究者 (ふりがな)	石毛 亮平 (いしげ りょうへい)
タイトル	トリフェニルアミン骨格を有する重縮合系高分子の配向制御と光電導特性の解明
助 成 名	工学系共通経費による顕彰と研究助成
採択金額	700,000 円

研究の背景

通常は優れた絶縁性を示すポリイミド (PI) に対し、正孔 (ホール) 輸送機能を有する電子供与性基 (ドナー) として知られるトリフェニルアミン (TPA) 骨格を有するジアミン (TPA ジアミン) を導入することで電気伝導性を発現することが知られている。しかし、屈曲性の高い TPA 骨格を含む PI は非晶性であるために、電荷移動の機構、特に分子間の易動度については未解明な点が多かった。本研究では、TPA がディスプレイ液晶の骨格として機能する点に着目し、溶液中で液晶相を発現する (ライオトロピック液晶性を示す) 重縮合系高分子 (ポリアゾメチン, ポリアミド酸エステル) を合成し、その秩序構造を解明すること、さらには分子鎖配向と電荷易動度の相関を解明することを目的とした。

結果と考察

TPA ジアミンからなるポリアゾメチンに関する Hindson らの報告 ([1]: Hindson *et al. J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 937-944) に従って、TPA ジアミンを検討したところ、置換基を持たない TPA は酸素に対して不安定であることが判明した。そこで、フェニル基のパラ位をメチル基で置換したジアミン (DATPA) をモノマーとして使用した (図 1)。ポリアゾメチン (P1, 図 1 左) は、等モルの DATPA とテレフタルアルデヒドの溶液重合により合成した (生成する P1 が 12 wt% となるように調製した *N*-メチルピロリドン (NMP) 溶液を窒素雰囲気下で 24h 攪拌後、水により再沈殿し、アセトンで洗浄することで濃赤色の粉末状ポリマーを得た)。P1 の良溶媒であるクロロホルムの溶液を濃度が 10, 20, 30, 40, 50 wt% となるように調製し、偏光顕微鏡観察を実施した (溶液は濃赤色)。濃度 30 wt% 以下の溶液では複屈折は認められず、濃度 40 wt% 以上の溶液では複屈折を示す領域と示さない領域が混在する様子が観察された。文献[1]では、メチル置換基を持たないポリアゾメチンは 20 wt% において複屈折性を示す報告されていることから、メチル基の立体障害により TPA のスタッキングが阻害されるために臨界濃度が上昇したと考えられる。

上記のポリアゾメチン溶液は、臨界濃度が高く液晶化度も低かったため、秩序構造を有する薄膜を調製することが困難であった。そこで、新たに直線性が高く大きな持続長が期待されるポリアミド酸エステル (PAE) を設計した (図 1 右)。この PAE はポリアミド酸 (PAA) 同様に、加熱により閉環 (イミド化) 反応し、ポリイミドを生成する。重合は P1 と同様に実施し、等モルのピロメリット酸ジエステル二塩化物と TPA ジアミンを、生成 PAE が 5wt% となるように NMP 溶液を調製し窒素雰囲気下で 24h 攪拌後に水により再沈殿し、アセトンで洗浄することで黄土色の粉末状ポリマー P2 を得た。P2 の NMP 溶液に対して偏光顕微鏡観察を実施したところ、10 wt% の溶液では複屈折が認められなかったが、20 wt% の溶液では複屈折を有する領域が出現し始め、30 wt% の溶液ではすべての領域が複屈折性を示すことを確認した。ただし、この複屈折を示す相は昇温しても流動性を示さず、130 °C で等方相へ転移した。そこで、P2 の固体粉末試料と 50 wt% の溶液 (ソーダガラス製マクチューブ内に調製し、封管) の広角 X 線回折測定 (WAXD) による構造解析を実施した。

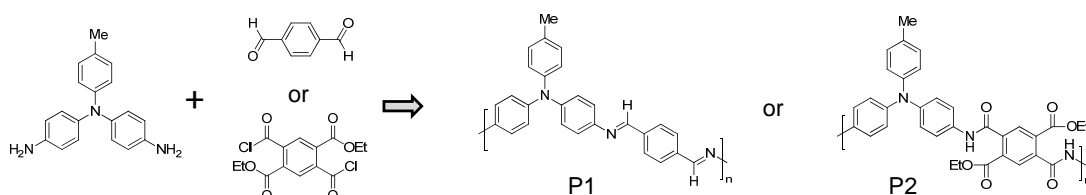


図 1 TPA ジアミン骨格を有するポリアゾメチン P1 及びポリアミド酸エステル P2

図2に二次元像を方位角平均化した一次元プロファイルを示す。興味深いことに、固体試料においては非晶性の散漫な散乱のみが観測された一方、50 wt%の溶液においては複数の明確な結晶性の回折が観測された。一般にPIが直方晶系結晶を形成しやすい点を踏まえてこれらの回折の帰属を試みたところ、観測されたすべての回折点は格子定数 a , b , c , γ が各々、13.4 Å, 12.0 Å, 16.7 Å, 100°の単斜晶格子により再現できることを見出した (hkl 面の面間隔の実測値と計算値は最大でも10%未満であった)。この格子定数 c は繰り返し単位長 (~17 Å) に良く一致し、格子定数から評価される溶液の密度は $1.3/\text{g cm}^{-3}$ であった (P2が格子当たり2単位、NMPとの比が1:1となるように充填されると仮定)。図中に各回折点の hkl 指数を各回折ピークの近傍に記載した。00 l 回折に着目すると l =偶数となる回折しか現れていないことから、格子内において隣接分子鎖の二つの繰り返し単位が反平行に充填されていることが示唆される。すなわち、電子親和性の高いTPA部と電子吸引性のピロメリット酸部が電荷移動錯体の形成が示唆され、電荷の移動を考察する上で極めて重要な構造的知見を得ることが出来た。

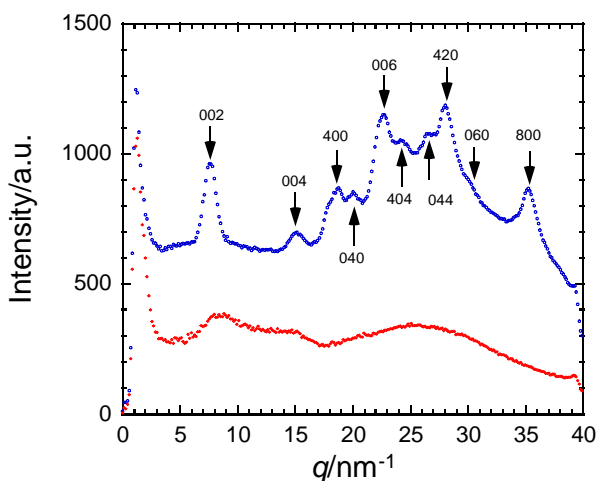


図2 P2の固体(赤)及び50wt%の溶液(青)のWAXD強度プロファイル。hkl指数を図中に記載。

結論と今後の課題

TPA ジアミン骨格を有する新規ポリアミド酸エステル (PAE) が、TPA 部の屈曲性にもかかわらず溶液中で秩序構造を形成することを見出し、さらにこの秩序構造中で TPA 部とピロメリット酸部が電荷移動錯体を形成していることが WAXD 解析より示唆された。ただし、得られた PAE はライオトロピック液晶性を示さず、ゲル化(膨潤結晶化)してしまったため、本研究の最終目標であった配向試料における電気伝導度の計測、および分子鎖配向と電荷移動度の相関を解明するには至らなかった。分子鎖間相互作用を低減しゲル化を防ぐことで、ライオトロピック液晶性が発現することが期待され、側鎖長の増大(長鎖アルキル基の導入)等の分子設計が有効であると考えている。すでにオクチル基を側鎖に有するピロメリット酸ジエステル二塩化物、ピロメリット酸よりも溶解性の高いビフタル酸二塩化物の合成にも成功しており、今後これらのモノマーと TPA ジアミンの組み合わせを検討する予定である。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1		
備品2		
消耗品	試薬類, 実験器具類	700,000
旅費		
その他		
合計		700,000

記入上の注意:

備品は、品名ごとに記入。
 差額が生じた場合は、消耗品で調整。
 消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。