

刺激応答型導電性ポリウレタンハイブリッド材料の創出

権 正行

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 Stimuli Responsive Conductive Polyurethane Hybrid Materials

Masayuki Gon

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

I prepare electric conductive and stretchable hybrid materials composed of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-capped polyurethane (PUPOSS) and doped poly(3-hexylthiophene) (P3HT). For realizing coexistence of polar conductive and elastic components in films, I focus on POSS structure and it was chemically combined at the terminals of the polyurethane main chains as a compatibilizer. Hybrid films are successfully fabricated by the simple mixing and drop-casting with the chloroform solutions containing doped P3HT and polyurethane polymers. The hybrid materials show high conductivity and stretchability even with a small content of doped P3HT because the hydrophobic POSS skeleton promotes aggregation of doped P3HT in the films. Efficient carrier transfer can occur through the POSS-inducible ordered structures.

KEYWORDS: POSS; polyurethane; conducting polymer; organic-inorganic hybrid; stretchable electronics

1. 緒言

高分子の柔軟性を基盤としたフレキシブルデバイスは、曲げ伸ばしが自在に行えるという特徴から、様々な場所に設置可能な電子素子や、ウェアラブルセンサーといった人体に直接貼り付けることが可能な検出器の開発が期待されている¹⁾。特に、応力に応答して電気的特性を変化させる高分子を開発することができれば、曲げ伸ばしを頻繁に行う人体やロボットにおける負荷の検出や、物理的衝撃の履歴を記憶する樹脂材料など、産業界の様々な分野における応用が期待できる。

これまで、柔軟性と導電性を両立するために、ポリウレタンにカーボナノチューブを複合化する手法²⁾や導電性 π 共役系高分子を複合化する手法³⁾を用いて材料開発が行われてきた。一方、従来の手法では導電率向上のために導電性材料の含有量を増加させると、ポリウレタンの伸縮性が失われてしまうという問題点が存在した。また、熱物性や耐久性など他の物性の制御

は困難であることから、より汎用的な材料設計戦略の創出が必要であると言える。そこで、申請者は逆に、ポリウレタンの改質を行うという観点からハイブリッドポリウレタンを考案した⁴⁾。

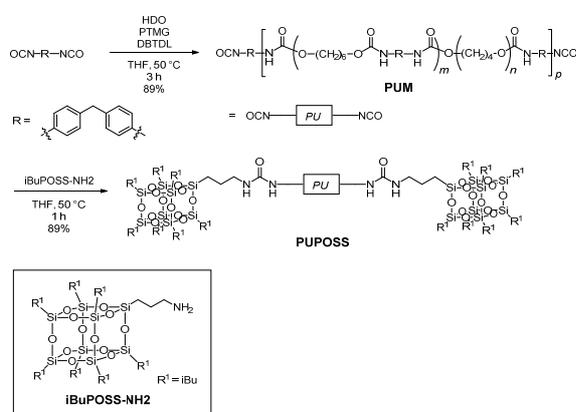
ここで、主鎖上に π 共役系を有する共役系高分子は、ドーピング処理を施すことにより優れた導電性を示すことが知られている。一方、このような導電性高分子は剛直な構造を有しているため伸縮性が乏しい。また、混合すると鎖間相互作用の阻害のために、導電性が低下するとともに、大きく熱安定性や耐久性が低下することから、複合材料化には困難が伴っていた。私は先行研究において、かご型シルセスキオキサン (POSS) を高分子中に導入することで、疎水性である共役系高分子との相溶性が向上すること、混合状態でも熱安定性を逆に増強が可能であることをそれぞれ見出した⁴⁾。ここで、ドーピング処理を施した π 共役高分子は高極性であり同じく高極性であるポリウレタンとの相溶性は高いと考えられる。しかし、導電率の向上には電気伝導経路を確保のため、ある程度の凝集状態が必要である。POSSの疎水性がこのような凝集状態を部分的に促進することを期待した。その結果、材料の熱

安定性を損なうことなく、ポリウレタンの伸縮性と共役系高分子の導電性を両立することに成功したので、以下詳細に説明する⁵⁾。

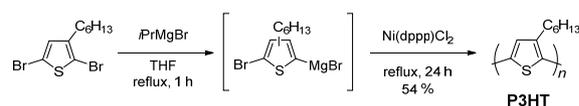
2. 結果と考察

2.1 化合物の合成

ポリウレタンの両末端を POSS で修飾した **PUPOSS** ($M_n = 1.3 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.5$) と、末端が未修飾の **PUM** ($M_n = 1.4 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.8$) をそれぞれ合成した (Scheme 1)。¹H NMR による解析結果から、ポリウレタン鎖に対する POSS 末端の導入率は 75% であると算出された。また、導電性高分子である立体規則性が制御されたポリ(3-ヘキシルチオフェン) (**P3HT**, $M_n = 4.7 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.5$) をカップリング重合により合成した (Scheme 2)。¹H NMR による解析結果から、head-to-tail (HT) 構造が 97% であり、十分に立体規則性が制御されていることが確かめられた。得られた化合物の構造は ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR により同定を行い、高分子の分子量はゲル浸透クロマトグラフィーを用いてポリスチレン換算にて算出した。



Scheme 1. Synthesis of **PUM** and **PUPOSS**



Scheme 2. Synthesis of **P3HT**

2.2 ドーピング濃度の決定

P3HT の導電性を向上させるため、2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-quinodimethane (**F4-TCNQ**) を用いたドーピング操作を行った。**P3HT** のクロロホルム溶液

(1.0 mg/200 μ L) に **F4-TCNQ** を加え、100 μ L を石英基板上にドロップキャストすることにより、薄膜を作製し、四端子法により導電率を測定した (Figure 1)。その結果、**F4-TCNQ** が 15 mol% の時、導電率が最大となったため、以後、ドーピング濃度を 15 mol% に固定して実験操作を行った。

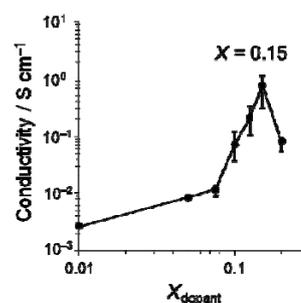


Figure 1. In-plane conductivity of **F4-TCNQ** doped **P3HT** films.

2.2 ハイブリッド膜の作製

PUPOSS または **PUM** (200 mg) をクロロホルム (4 mL) に溶解後、**F4-TCNQ** をドーピングした **P3HT** (ドーピング濃度: 15 mol%) を 0, 10, 20, 30, 40 wt% の割合でそれぞれ混合した。得られた混合溶液をペルフルオロアルコキシフッ素樹脂 (PFA) 製の容器にキャストし、12 時間ドラフト中で放置することで溶媒を除去し、導電性ハイブリッド膜 **P3HT/PUPOSS**, **P3HT/PUM** をそれぞれ作製した。**P3HT/PUPOSS** においては 0 ~ 20 wt% の **P3HT** を含む場合に、**P3HT/PUM** では 0 ~ 40 wt% の **P3HT** を含む場合にハイブリッド膜が得られた。それ以上の **P3HT** を導入した場合にはハイブリッド膜が収縮し、うまくハイブリッド膜を作製できなかった (Table 1)。これは、POSS の導入により、ドーピングされた **P3HT** とポリウレタンの相溶性が低下していることを反映している。

Table 1. Hybrid films with polyurethanes and doped **P3HT**

	P3HT Contents / wt%				
	10	20	30	40	50
P3HT/PUPOSS					
P3HT/PUM					

作製したハイブリッド膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を Figure 3 に示す。ハイブリッド膜と PFA 容器の界面において形成された膜表面を観察したところ、POSS を含むサンプルにおいて凝集体形成が促進されている様子が観測された (Figure 3a)。そこで、ハイブリッド膜の断面にて元素マッピングを行ったところ、ハイブリッド膜と空気の界面では、硫黄の含有量が減少していることが分かった (Figure 3b)。これは、ドーピングされた P3HT が PFA 界面に偏析することを意味している。ポリウレタンとドーピングされた P3HT はともに高極性であり混合しやすいが、低極性である POSS をポリウレタン末端に修飾したことで相溶性が低下し、P3HT の凝集を促進したと考えられる。

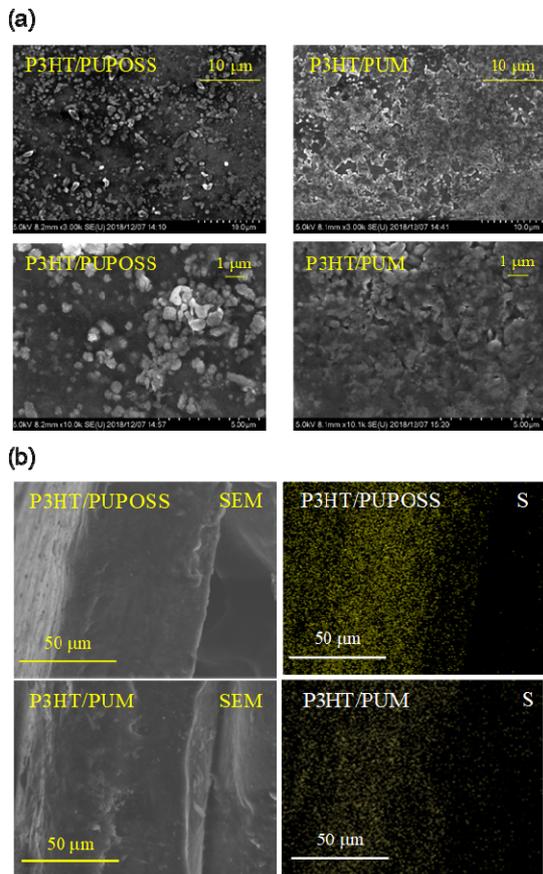


Figure 3. (a) SEM images of the surface of hybrid films (interface of hybrid film/PFA dish). The amount of doped P3HT loaded in all films is 20 wt%. (b) SEM images and elemental mapping of the cross section of hybrid films. The amount of doped P3HT loaded in all films is 20 wt%. Right side of the images is the interface of hybrid film/air.

2.3 ハイブリッド膜の力学物性

そこで、得られたハイブリッド膜に対して伸縮性を確認するため、引張試験を行った。得られた応力歪み曲線を Figure 4 に示す。P3HT/PUPOSS において P3HT/PUM においては P3HT を 20 wt% まで加えてもある程度の伸縮性を維持し、30 wt% を境に破断伸張率が急激に減少することが分かった。動的粘弾性測定 (DMA) の結果から、P3HT の含有率が 30 wt% を境に弾性率が上昇することが分かり、このことから P3HT を混ぜすぎると膜が硬く、伸縮性が低下することがわかった。

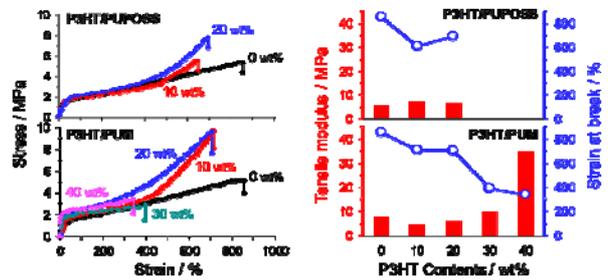


Figure 4. Left: Stress-strain curves of hybrid films at each amount of loaded doped P3HT. Right: Tensile modulus and strain at break of hybrid films.

2.4 膜中における P3HT の凝集状態の確認

ハイブリッド膜中における P3HT の凝集状態の詳細を確認するため、示差走査熱量 (DSC) 測定を行った。その結果を Figure 5 に示す。ポリウレタンを含むすべての膜において、ポリウレタン由来のガラス転移温度 ($T_{g,PU}$) が -40 度に、ハードセグメントの緩和 ($T_{HS,PU}$) が 60 度に観測された (Figure 5a)⁶⁾。P3HT を含む膜に関しては、 130 度付近 (T_1) と 220 度付近 (T_2) にそれぞれピークが観測され、 220 度のピークは P3HT 主鎖の結晶融解に由来すると同定した⁷⁾。一方で、 130 度付近のピークは P3HT 側鎖の結晶融解に由来するピークであると考えられ⁷⁾、その融解エンタルピーは P3HT/PUM で 0.53 mJ/mg、P3HT/PUPOSS で 3.42 mJ/mg と算出された。これにより、P3HT/PUPOSS において、P3HT がより集めた構造を形成しており、POSS が凝集を促進していることが示唆された (Figure 6)。DSC 測定の本サイクルでは、P3HT 側鎖に由来する結晶融解ピークが消失しており、凝集体形成は速度論的に形成されたものであり、熱力学的には不安定な構造体であることが示唆された (Figure 5b)。

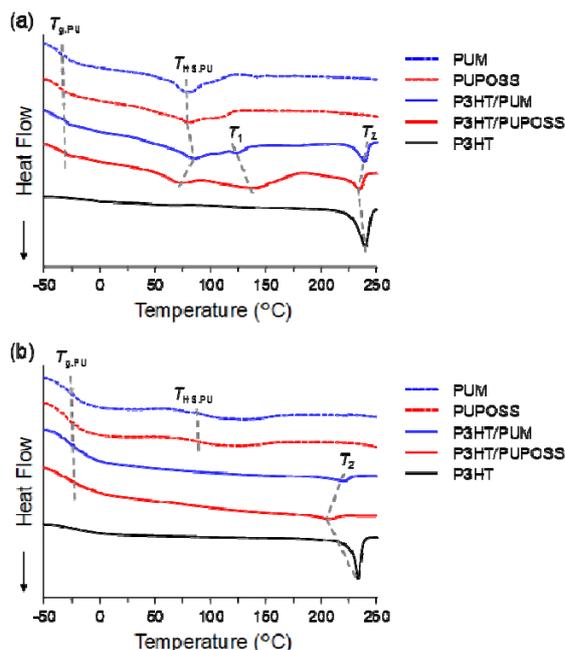


Figure 5. DSC curves of each film at (a) first heating cycle and (b) second heating cycle. Heating rate is 10 °C/min. The content of P3HT in **P3HT/PUM** and **P3HT/PUPOSS** is 20 wt%.

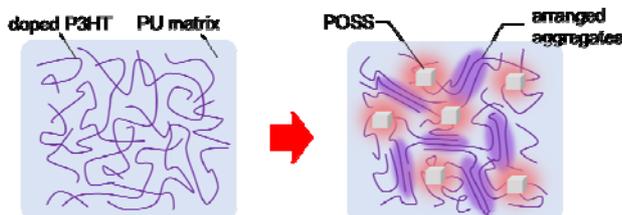


Figure 6. Illustration about the plausible mechanism that POSS enhances conductivity.

2.5 ハイブリッド膜の耐熱性

加えて、ハイブリッド膜の耐熱性を測定するために、熱重量分析 (TGA) 測定を行った。結果を Figure 7 に示す。すると、**P3HT/PUPOSS** および **P3HT/PUM** ともに同様の耐熱性を示し、P3HT の含有量に応じてそれほど大きく分解温度が変化することはなかった。これは、ドーピングされた P3HT とポリウレタンがともに高極性であり相溶性が高いために安定なハイブリッド膜が形成できたことを示し、さらに、POSS は P3HT の凝集を促進するが、相分離による耐熱性の低下を防ぐ効果を有していると言える。

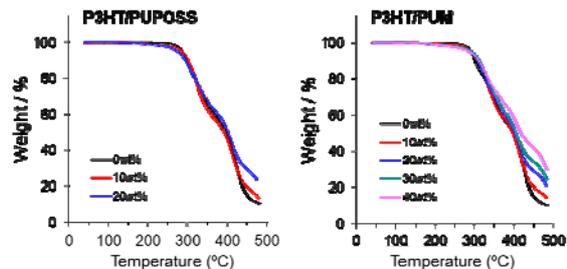


Figure 7. TGA curves of hybrid films at each amount of loaded doped P3HT.

2.6 ハイブリッド膜の導電率測定

得られたハイブリッド膜の四端子法による導電率測定を行った。結果を Figure 8 に示す。まず、ハイブリッド膜と空気の界面で形成された膜表面の導電率を測定したところ、検出限界以下 ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) であり、値を得ることはできなかった。一方で、ハイブリッド膜と PFA との界面に形成された膜表面では導電率を計測することができ、その値は **P3HT/PUPOSS** において、 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (10 wt% P3HT), $1.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ (20 wt% P3HT)であった。また、**P3HT/PUPOSS** においては、 $1.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (20 wt% P3HT), $1.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ (30 wt% P3HT), $2.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ (40 wt% P3HT)と測定され、10 wt%の P3HT を含む膜では検出限界以下で値を求めることはできなかった (Figure 8a)。以上の結果より、P3HT の含有量に応じて導電性は向上するが、30 wt%以上の P3HT を含むと膜の伸縮性が失われ、**P3HT/PUPOSS** では P3HT の偏析により、伸縮性を保った 20 wt%含有量でも十分な導電性が得られることが分かり、POSS が伸縮性と導電性を両立するのに効果的であることが示された (Figure 8b)。

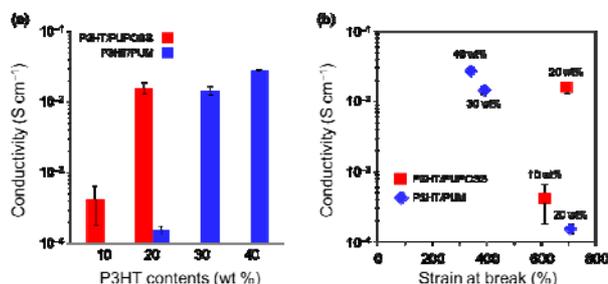


Figure 8. (a) In-plane conductivity of hybrid films. (b) Correlation between conductivity and strain at break of hybrid films at each amount of loaded doped P3HT.

2.7 導電率の刺激応答性

最後に、導電率の刺激応答性について調査を行った。その結果を Figure 9 に示す。ハイブリッド膜を伸長するにつれ、導電性が徐々に低下する様子が観察された。これは、膜の伸長により、P3HT の濃度が部分的に減少するためであると考えられる。伸長率におおよそ比例して導電性が減少しているため、導電率の変化により膜の伸長度合いを測定することが可能であり、応力センサーとしての応用が十分期待できる。すなわち、**P3HT/PUPOSS** は伸縮性と導電率を両立したハイブリッド材料として有用であると言える。

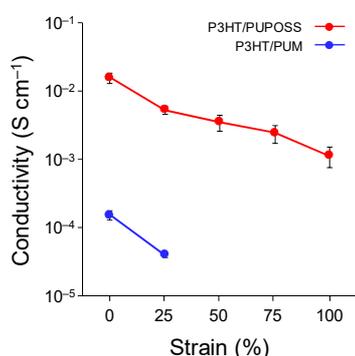


Figure 9. (a) In-plane conductivity of hybrid films. (b) Correlation between conductivity and strain at break of hybrid films at each amount of loaded doped P3HT.

3. まとめ

POSS を両末端に修飾したポリウレタンを用いることで、ポリウレタン由来の伸縮性を損なうことなく P3HT を偏析させることで、膜表面の導電性を十分に確保したハイブリッド材料の作製に成功した。得られ

たハイブリッド材料は膜の伸長率に応じて導電率を変化させ、ウェアラブルセンサーとしての応用が十分に期待できる。本結果は、ポリウレタンの特徴を損なうことなく材料の改質を行う一般的な戦略として有効であり、引き続き新しい材料を生み出していきたいと考えている。

謝 辞

本研究はポリウレタン国際技術振興財団の支援を、JSPS 科研費 JP17H01220, JP24102013 の助成を受け、遂行された。引張試験に関して、京都大学大学院工学研究科材料化学専攻高分子機能物性分野、瀧川敏算教授、堀中順一准教授、山本寛治氏に協力・助言をいただいた。

文 献

- 1) Yang, Z.; Deng, J.; Sun, X.; Li, H.; Peng, H. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2643-2647.
- 2) Sattar, R.; Kausar, A.; Siddiq, M. *J. Plast. Film Sheet.* **2014**, *31*, 186-224.
- 3) Khattoon, H.; Ahmad, S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *53*, 1-22.
- 4) Gon, M.; Kato, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 1174-1180.
- 5) Kato, K.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polymers* **2019**, *11*, 1195.
- 6) Leung, L. M.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1986**, *19*, 706-713.
- 7) Fu, C.-M.; Jeng, K.-S.; Li, Y.-H.; Hsu, Y.-C.; Chi, M.-H.; Jian, W.-B.; Chen, J.-T. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 59-68.