

らせん構造やファイバー状構造をもつ共役系高分子の微細構造解析 Analysis of microstructure of conjugated polymers having helical and fiber structure

林宏紀¹、江口直人¹、大瀧雅士¹、熊井玲児²、後藤博正^{1,*}

¹筑波大学, 〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Hiroki HAYASHI, Naoto EGUCHI, Ohtaki MASASHI, Hiromasa GOTO^{1,*} and Reiji KUMAI²

¹ University of Tsukuba, 1-1-1Tennodai, Ibaraki, Tsukuba, 305-8573, Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Ibaraki, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

当研究室では、液晶を溶媒（電解液）として用いて液晶構造をもつ導電性高分子であるポリチオフェンやポリピロールなどの芳香族系導電性高分子の合成を行ってきた（文献1）。特にコレステリック液晶は分子がらせん状に会合した構造的なキラル構造を形成する。ここで放射光によるX線回折測定を用いれば、今まで見ることでできなかった、高分子のらせん構造を解明することができることが期待できる。

さらに当研究室では最近、刺激応答性液晶性ブロック共重合体を報告している（文献2）。共役系高分子とらせん高分子の2ブロックが共有結合的につながっている本ポリマーは、蒸気により固体から液晶相へ相転移するという興味深い性質を有している。しかし、その構造変化及び、液晶相による秩序相の形成に関しては未解明である。放射光X線により薄膜の分子集合体構造の情報が得られると考えられる。

2 実験

ガラス基板（カバーガラス）上にデポジットされた液晶構造をもつ導電性薄膜に対して、微小角入射X線測定（GIXRD）および透過型X線回折測定を行い、イメージングプレートにより回折像を得た。入射波長は0.99605 Å、カメラ長は191.30 mm、測定時間は10分から120分とし、室温で測定を行った。合成の都合上、ITO（Indium-Tin-Oxide）ガラス基板上にデポジットされる導電性薄膜に関しても測定を試みたが、膜が薄いことと、ITO由来の回折が非常に強いため導電性膜由来の回折像を得ることができなかった。これらのサンプルのいくつかは、ITO基板から導電性膜を削り取り測定を行うことで、回折像を得ることに成功した。解析は、ソフトウェア Rapid auto 241 を用いて行った。

3 結果および考察

[高分子液晶中で電解重合により合成したポリマー薄膜のGIXRD測定]

周期的ならせん秩序をもつ高分子液晶をテンプレートとし、電解重合法により合成した共役系高分子（Poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)）（PEDOT）のGIXRD測定を行った。PEDOTのピークはバックグ

ラウンドのピークと一致し、ポリマー由来のピークは確認されなかった。このことから、電解重合法により作製した今回の共役系高分子は、テンプレートとして用いた高分子液晶のような周期的な構造や結晶構造はもたず、アモルファス構造を形成していることが示唆された。

[刺激応答性液晶性ブロック共重合体のGIXRD測定]

カバーガラス上にキャストしたポリマーフィルムに対し、GIXRD測定を行った。まず、共役系高分子（ポリチオフェン）単一ではラメラ構造に由来するのピークが3次まで明瞭に観察され、らせん高分子（ポリイソシアニド）単一では、スメクチック液晶に由来されると思われるブロードなピークが観察された。共役系高分子とらせん高分子からなるブロック共重合体では、らせん高分子単一の場合とほとんど同様なプロファイルが得られた。つまり、このブロック共重合体は、共役系高分子単一では得ることのできなかった液晶構造（自発的な秩序相の形成）を有していることがわかった。

[主鎖型アゾベンゼンポリマーフィルムのGIXRD測定]

カバーガラス上にキャスト法を用いて主鎖型アゾベンゼンポリマーフィルムを作製し、GIXRD測定を行った。ここで、アゾベンゼンとチオフェンの交互共重合体ではπスタッキングに由来するシグナルのみが観測されたのに対し、アゾベンゼンとベンゼンとの交互共重合体ではπスタッキングに由来するシグナルに加え、ラメラ構造に由来するシグナルも観測された。これより、後者のポリマーではより規則的な配列を形成していることが示唆された。

4 まとめ

液晶中での電解重合法および金属触媒を用いた化学重合法それぞれで合成した導電性高分子についてGIXRD測定を行った。液晶中電解重合により得られたPEDOTでは、アモルファスな構造体の形成が示唆された。一方で、化学重合法により合成した液晶性ポリマー（刺激応答性液晶性ブロック共重合体、主鎖型アゾベンゼンポリマー）では、導電性高分子に典型的なラメラ構造およびπスタッキング構造に

由来するプロファイルを得ることができた。液晶性を示す高分子に対しては、その液晶構造に由来するピークも確認された。

謝辞

佐賀山様、春木様には測定に関するご丁寧な指導をいただきました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] N. Eguchi, K. Kawabata, H. Goto, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, **5**, 1 (2017).
- [2] H. Hayashi, T. Iseki, S. Nimori, H. Goto, *Scientific Reports*, **7**, 3948 (2017).

* gotoh@ims.tsukuba.ac.jp