

## 第4章 等方性反応場での薄膜のモルフォロジーの制御

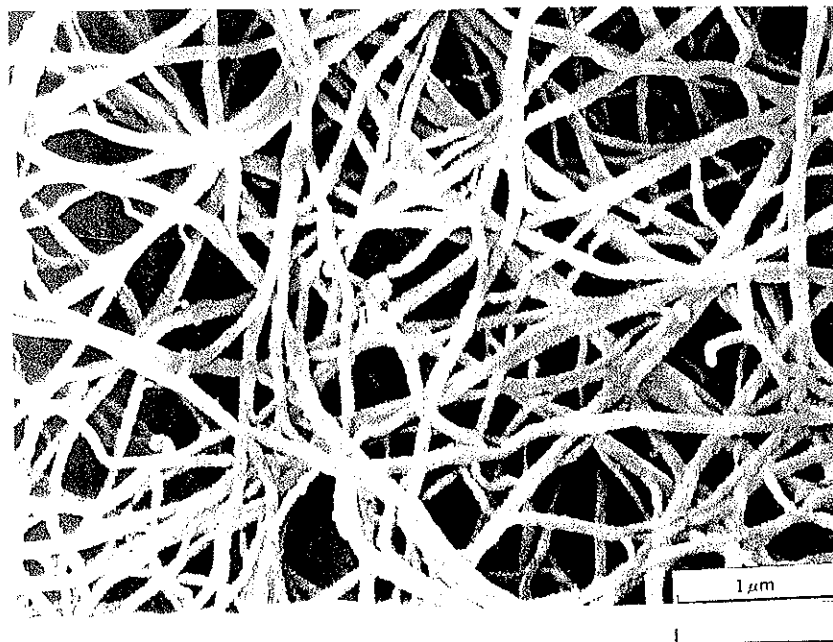
## 4-1 序論

ポリアセチレン薄膜ではポリエン鎖が凝集したフィブリル構造をとる。ポリエン鎖はフィブリルの繊維軸方向に平行に配向している [1]。このフィブリル構造は高分子固体が示す高次構造あるいはモルフォロジーの一つである。ポリアセチレンは一次元的な導電体であり、フィブリル間の接触抵抗が生じれば、電気伝導が抑えられ、完全な一次元導電性を実現できなくなる。そのため、フィブリルを配向化させることが高導電性を達成する上で最大の課題である。しかし、ポリアセチレンは不溶不融であるために、重合時に形成するモルフォロジーはそのまま重合反応場の状態を反映する。通常の方方性触媒溶液からなる等方性反応場で、フィブリルを重合中に直接的に配向化させるのは困難である。嵩密度の高いグロビュラー構造を持つ薄膜は、力学的延伸によって配向化させることができる。

ポリアセチレン薄膜の合成は、白川法[1]によって、トルエンなどの有機溶媒に  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$  系 Ziegler-Natta 触媒を加えて室温熟成を施した後、 $-77^\circ\text{C}$  の温度で重合を行うのは一般的である。得られた  $\text{S}-(\text{CH})_x$  薄膜のモルフォロジーは、Figure 4-1 (a) の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真に示すように、無秩序に絡み合ったフィブリル構造であり、ヨウ素ドーブ後の導電率は  $10^2 \text{ S/cm}$  のオーダーである [2]。一方、Naarmann ら [3] はトルエンなどの溶媒の代わりに高沸点のシリコンオイルを重合溶媒として用い、これに  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$  触媒を加えて高温で熟成した後、重合を行った。合成した  $\text{N}-(\text{CH})_x$  薄膜のモルフォロジーは、Figure 4-1 (b) の SEM 写真に示すように、従来の嵩密度の低いフィブリル構造ではなく、高い嵩密度のグロビュラー構造であった [4]。これを機械的に延伸すると高配向の薄膜が得られた。ヨウ素ドーブ後の導電率は最大で  $1.2 \times 10^5 \text{ S/cm}$  に達した。また、この高温で熟成した触媒は  $\text{sp}^3$  炭素による欠陥の少ないポリエン鎖を生成するため、高い電気伝導性のポリアセチレン薄膜ができだと考えられている。しがしながら、高温熟成がこの触媒系にどのような

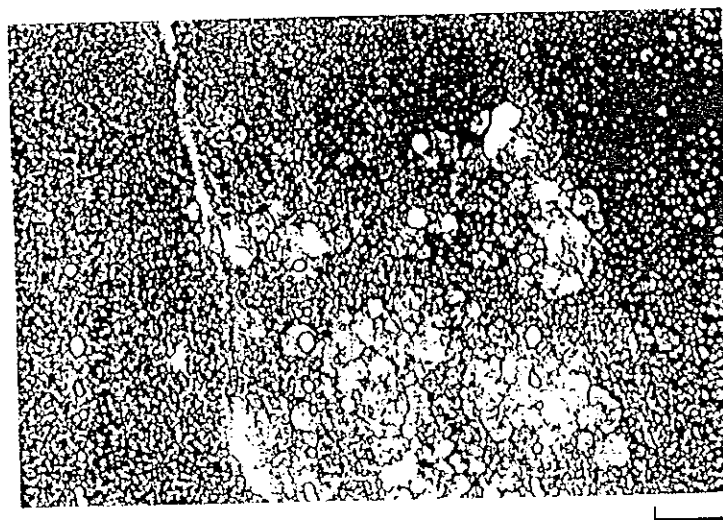
変化をもたらすか、まだ十分に解明されていない。

そこで、本章ではこれまで解明された溶媒の種類、触媒溶液の調製の濃度、触媒の熟成温度及び重合法法などの合成条件と、薄膜のモルフォロジーとの相関 [5,6]をまとめて、等方性反応場での薄膜のモルフォロジーの制御を検討した。[7]



(a)

1 μm



(b)

0.2 μm

Figure 4-1 (a) Fibrillar structure in S-(CH)<sub>x</sub> film  
(b) Globular structure in N-(CH)<sub>x</sub> film

## 4-2 薄膜の合成

上述した Naarmann 法により合成した薄膜は高い嵩密度のグローブular構造を示す。本研究ではこのようなモルフォロジーを有する薄膜を再現するため、シリコンオイルの代わりにその沸点とる類似する有機溶媒を重合溶媒として、薄膜の合成を行った。これにより、合成条件と薄膜のモルフォロジーとの関係を調べた。本章に述べる薄膜の合成は、特記しない限り、全て下記の実験条件で行った。薄膜の合成実験は全てアルゴン雰囲気で行った。

## 【実験条件】

(1) 触媒： $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$

(2) 触媒の調製

(i) 溶媒法[1]の場合

溶媒にクメン、デカリンまたはテトラリン、フェニルシクロヘキサシレン(phenylcyclohexane, 以下に PCH を略称する)を使用した。アルゴン下でシュレンクに溶媒、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ 、 $\text{Et}_3\text{Al}$ の順で加えた。 $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 2$ 、 $[\text{Ti}] = 0.4$ 、 $0.8$ 、 $1.2 \text{ mol/l}$ の触媒を調製した。溶媒にシリコンオイルを用いた場合には、 $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 4$ 、 $[\text{Ti}] = 1.0 \text{ mol/l}$ の条件で触媒を調製した。また、溶媒に *n*-ブチルベンゼンを使用した場合には、 $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 4$ 、 $[\text{Ti}] = 0.5 \text{ mol/l}$ で触媒を調製した。

(ii) 脱溶媒法[8]の場合

溶媒にクメンを用い触媒溶液を $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 2$ 、 $[\text{Ti}] = 0.8 \text{ mol/l}$ で調製、高温熟成した。アセチレン重合直前に溶媒を完全に脱気した。

(iii) 無溶媒法[9-11]の場合

溶媒を用いず、触媒を $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 4$ 、 $[\text{Ti}] = 1.12 \text{ mol/l}$ で調製した。

(3) 触媒の熟成

触媒の熟成は、室温熟成一時間の後、所定温度（室温、80℃、140℃、180℃）において更に熟成を一時間施した。

(4) アセチレンの重合

重合は-77℃に冷やしたドライアイス-エタノールの冷媒を用いて、アセチレン（650 ~ 700 Torr）を導入し行った。PCHを用いた溶媒法の場合、0℃に冷やした氷水を用いて重合を行った。また、重合はアセチレンガスの圧力が初圧から 0.3 Torr 減少したところで重合を停止し、ただし、無溶媒法の場合は重合時間を変えながら重合を行った。

(5) 薄膜の洗浄、回収

合成した薄膜は触媒液や未反応のアセチレンモノマーを溶かし出すために、トルエンで洗浄した。シリコンオイルを溶媒として用いた場合、さらにシリコンオイルを洗い出すため *n*-ヘキサンで数回洗浄した。さらに、触媒残渣を除去するため、エタノール-塩酸混合液で洗浄した。その後、テフロンシートに薄膜を展開し、室温で真空乾燥した。乾燥後は異性を防ぐために薄膜をフリーザー内で保存した。

### 4-3 溶媒重合法での薄膜のモルフォロジーの制御

#### 4-3-1 溶媒の種類及び触媒の熟成温度によるモルフォロジーの変化

クメン、デカリンまたはテトラリン、PCHを重合溶媒として用い、触媒溶液の熟成温度を室温、80℃、140℃、180℃と設定した後重合を行なった。溶媒の種類及び触媒の熟成温度によるモルフォロジーの変化を考察した。

##### (1) 溶媒がクメン、デカリンの場合

Figure 4-2 及び Figure 4-3 の SEM 写真に示すように、合成した薄膜のモルフォロジーは、触媒の熟成温度が高くなるにつれ、フィブリル構造からグローブular構造へ変化していった。

##### (2) 溶媒がテトラリンの場合

一方、テトラリンを用いて合成した場合、Figure 4-4 の SEM 写真に示すように、薄膜のモルフォロジーは触媒を 180℃ の高温で熟成したにも関わらず、フィブリル構造になった。このフィブリル構造は、従来の  $S-(CH)_x$  のそれよりも高い嵩密度で緻密なフィブリル構造であった。

##### (3) 溶媒が PCH の場合

PCH を重合溶媒に用いた場合、Figure 4-5 の SEM 写真に示すように、高温で熟成させた触媒で合成した薄膜のモルフォロジーは従来と同様な嵩密度の低いフィブリル構造であった。

## 4-3-2 触媒の濃度によるモルフォロジーの変化

前節の Figure 4-2 から Figure 4-5 の SEM 写真に基づき、触媒の熟成温度が一定の場合、触媒の濃度を  $[Ti] = 0.4, 0.8, 1.2 \text{ mol/l}$  と変化させた時の薄膜のモルフォロジーの変化を考察した。

## (1) 溶媒がクメン及びデカリンの場合

## (i) 触媒の熟成温度が室温の場合

合成した薄膜のモルフォロジーは先の Figure 4-2 及び Figure 4-3 で示したように、触媒の濃度が濃くなっても、嵩密度の低いフィブリル構造に変わりはなかった。

(ii) 触媒の熟成温度が  $80^\circ\text{C}$  の場合

薄膜のモルフォロジーは触媒の濃度が濃くなるにつれフィブリル構造からグローブular構造へ変わっていった。

(iii) 触媒の熟成温度が  $180^\circ\text{C}$  (クメンの場合のみ  $140^\circ\text{C}$ ) の場合

この場合は、いずれの触媒の濃度でもグローブular構造になった。

## (2) 溶媒がテトラリンまたは PCH の場合

(i) テトラリンの場合、薄膜のモルフォロジーは Figure 4-4 で示したように、触媒の濃度が濃くなるにつれ、普通のフィブリル構造から緻密的なフィブリル構造になった。

(ii) PCH の場合、薄膜のモルフォロジーは Figure 4-5 の SEM 写真に示すように、触媒の濃度が濃くなっても嵩密度の低いフィブリル構造のままであった。

上述の考察結果によって、テトラリン及び PCH を重合溶媒として薄膜の合成を行うと、そのモルフォロジーは、触媒の濃度や熟成温度などに依存していないことがわかった。

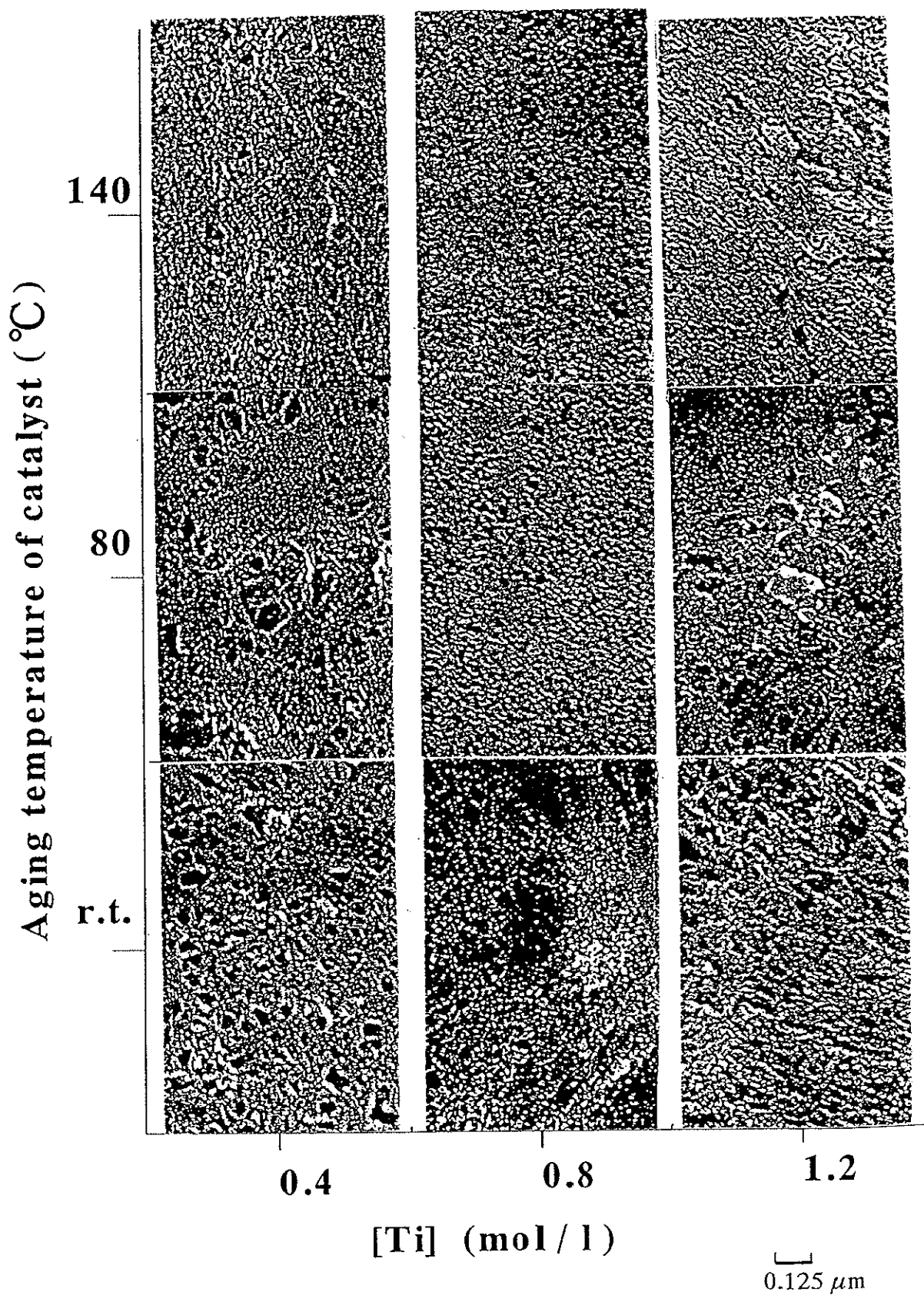


Figure 4-2 Relationship between synthetic conditions and morphology of  $(CH)_x$  films synthesized by the solution method with cumene.



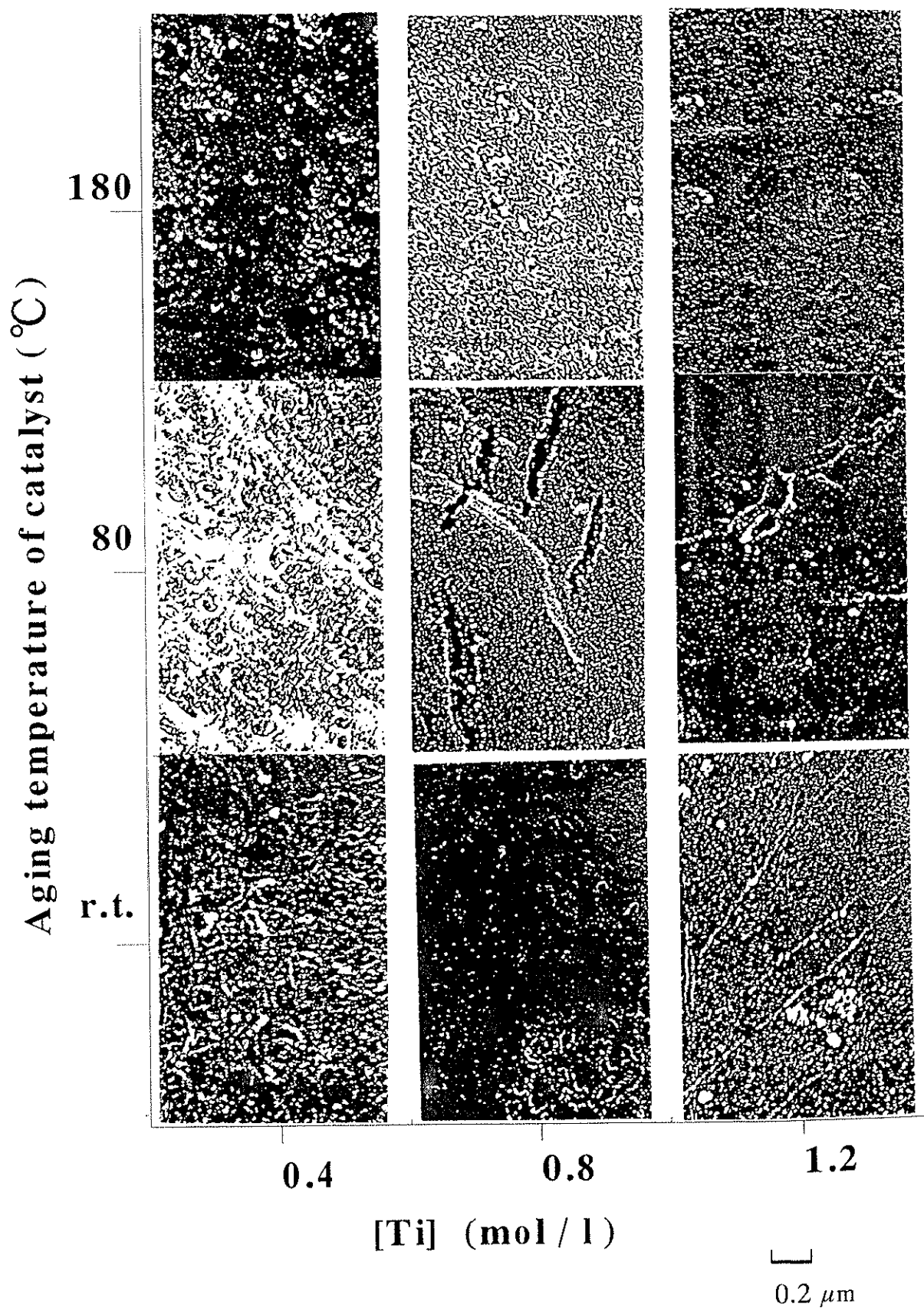


Figure 4-3 Relationship between synthetic conditions and morphology of  $(\text{CH})_x$  films synthesized by the solution method with decalin.

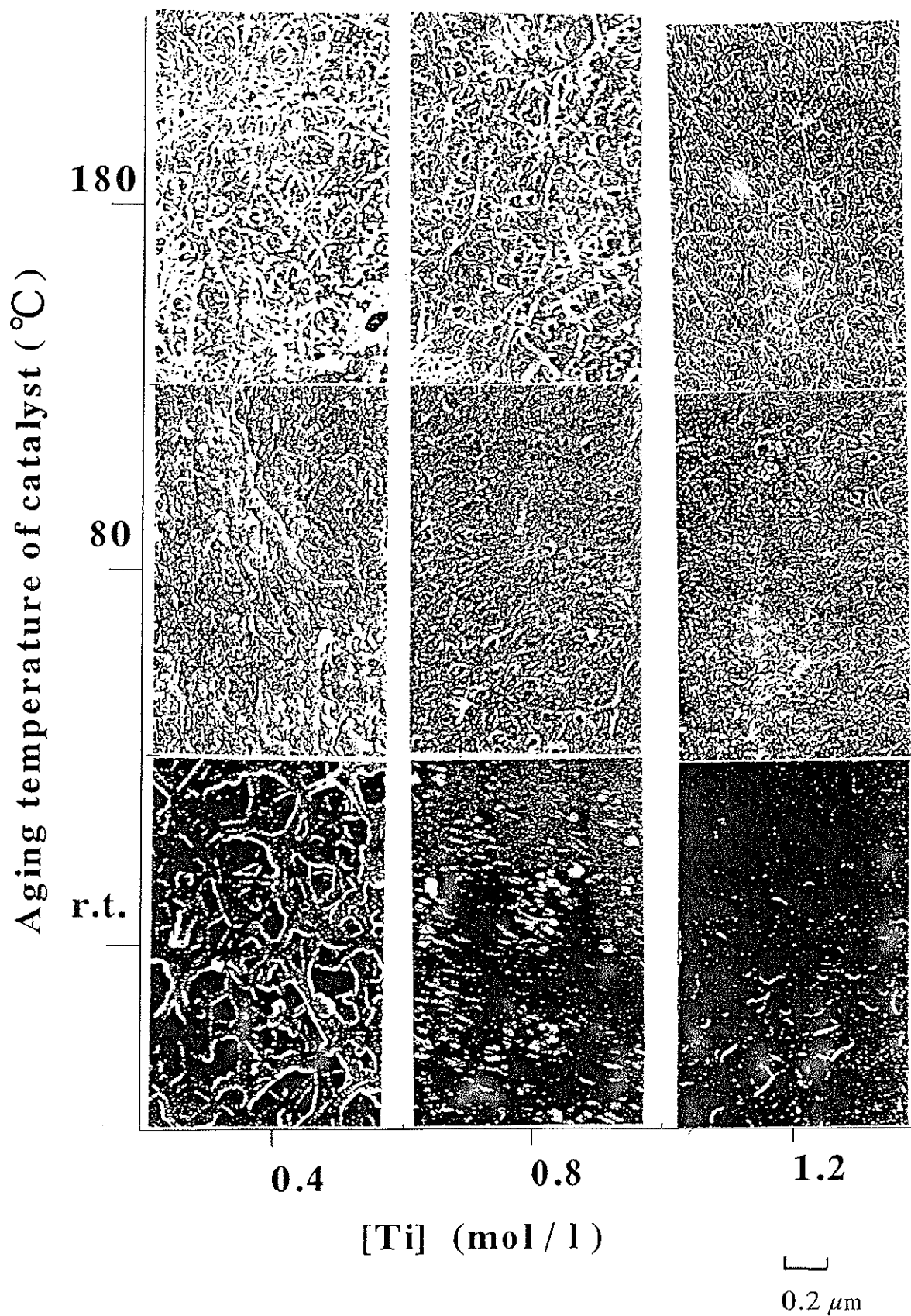


Figure 4-4 Relationship between synthetic conditions and morphology of  $(\text{CH})_x$  films synthesized by the solution method with tetralin.

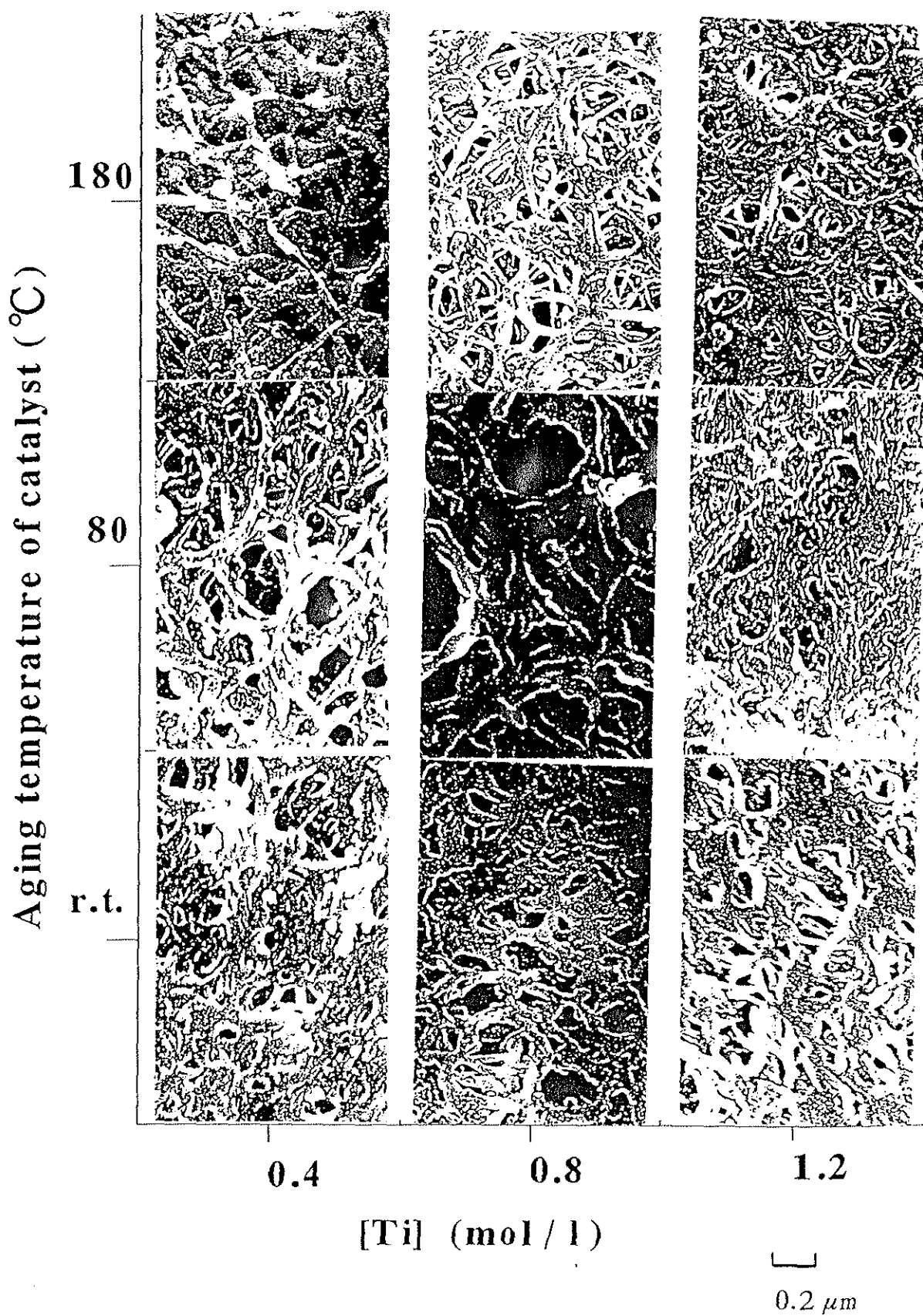


Figure 4-5 Relationship between synthetic conditions and morphology of  $(CH)_x$  films synthesized by the solution method with PCH.

## 4-3-3 特別の溶媒によるモルフォロジーの変化

溶媒にシリコンオイル及び *n*-ブチルベンゼンを用いた場合、合成した薄膜のモルフォロジーの変化は上記のクメン、デカリンまたはテトラリン、PCHなどの溶媒を用いた場合と異なった。

Gläser ら[12]の考察によりシリコンオイルを重合溶媒として合成した  $N-(CH)_x$  薄膜のモルフォロジーは、触媒を高温熟成してもフィブリル構造になった。しかし、本研究の追跡実験の結果で、シリコンオイルを含む触媒溶液を高温熟成した後、合成した薄膜のモルフォロジーは、使用したシリコンオイルの粘度 ( $\eta$ ) が高くなるにつれ、緻密なフィブリル構造からグローブular構造に変わっていく。このようなシリコンオイルの粘性に依存する薄膜のモルフォロジーの変化を Figure 4-6 に示す。低粘度 ( $\eta \sim 20$  centi-Poise : cP) のシリコンオイルを用いた場合、薄膜のモルフォロジーは緻密なフィブリル構造になった。中粘度 ( $\eta \sim 100$  cP) のシリコンオイルを用いた場合、薄膜のモルフォロジーはフィブリル-グローブularの中間構造になった。高粘度 ( $\eta \sim 1000$  cP) のシリコンオイルを用いた場合、薄膜のモルフォロジーはグローブular構造になった。これは、アセチレンを重合すると、重合溶媒の粘度が高くなり、アセチレンモノマーの触媒溶液への拡散や触媒溶液中の触媒錯体の拡散が抑制されるのみならず、ポリエーテル鎖の結晶化も阻害されるためと考えられる。

また、*n*-ブチルベンゼンを重合溶媒として用いた場合、触媒の熟成温度を室温において合成した薄膜のモルフォロジーは、Figure 4-7に示すように、フィブリル構造とグローブular構造が混在したものになった。この結果を考えると、*n*-ブチルベンゼンも一般の有機溶媒とは別の分類にすべきであるかもしれない。

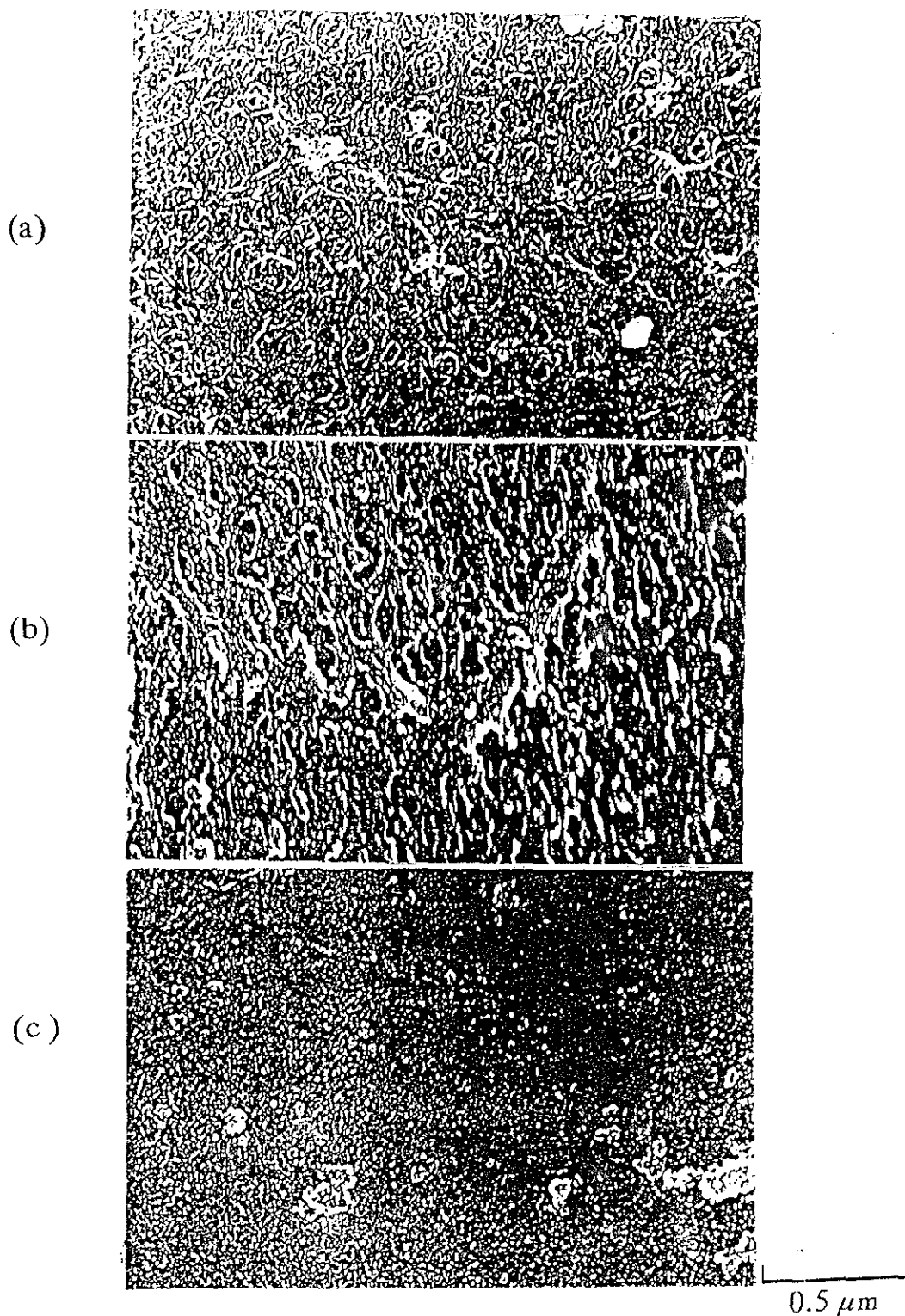
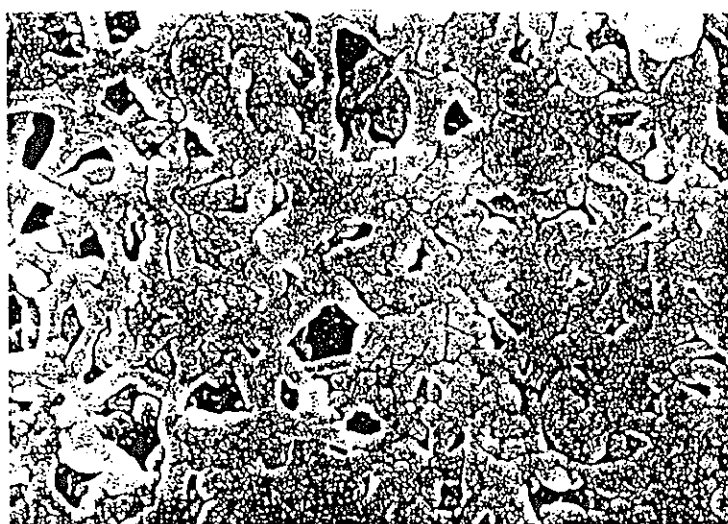
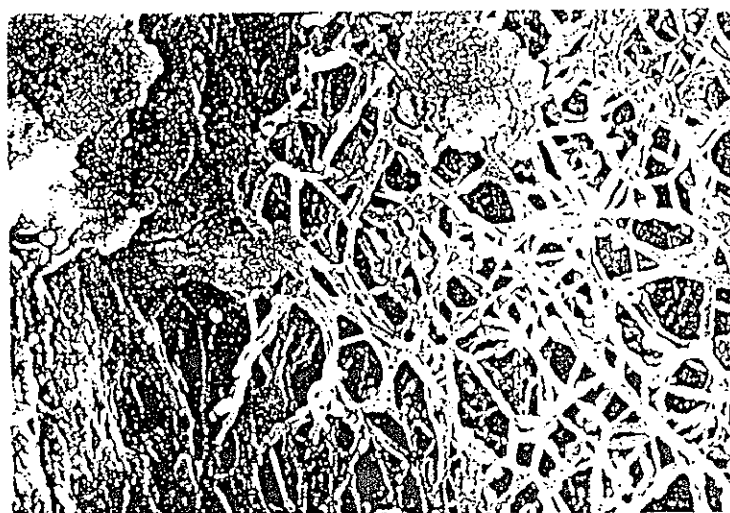


Figure 4-6 Relationship between viscosity of silicon oil and morphology of  $\text{N}-(\text{CH})_x$  films synthesized by the solution method. (a)  $\eta \sim 20$  centi-Poise (cP), (b)  $\eta \sim 100$  cP, and (c)  $\eta \sim 1000$  cP.



0.5 μm



1.0 μm

Figure 4-7 Morphology of S-(CH)<sub>x</sub> film synthesized by the solution method with *n*-butylbenzene.

## 4-3-4 溶媒の物性とモルフォロジーとの関係

これまで使用した重合溶媒の誘電率 ( $\epsilon$ ) は、脂肪族のデカリン ( $\epsilon \sim 2.2$ )、芳香族のクメン ( $\epsilon \sim 2.4$ )、及び脂肪族と芳香族が組合わさった化合物であるテトラリン ( $\epsilon \sim 2.7$ )、PCHの順に高くなる。

誘電率の比較的低いデカリンとクメンを重合溶媒として用いた場合、触媒の熟成温度や濃度が高くなるに伴い、触媒溶液の粘度も高くなる。そのため、前節に述べたシリコンオイルの粘度が高くなる場合と同じように、アセチレンモノマーの触媒溶液への拡散や触媒溶液中の触媒錯体の拡散が抑制されるのみならず、ポリエーテル鎖の結晶化も阻害されると考えられる。したがって、高温で熟成した触媒を用いて薄膜の合成を行うと、そのモルフォロジーは Figure 4-8 の (a) と (b) に示すように、ポリエーテル鎖が絡み合っただけで粒状に凝集し、グローブ構造になった。

一方、誘電率の比較的高いテトラリンや PCH の場合では、触媒の熟成温度や濃度が高くなるに伴って粘度が高くなったにも関わらず、高温熟成した触媒で合成した薄膜のモルフォロジーは、普通のフィブリル構造と比べても変わっていない。

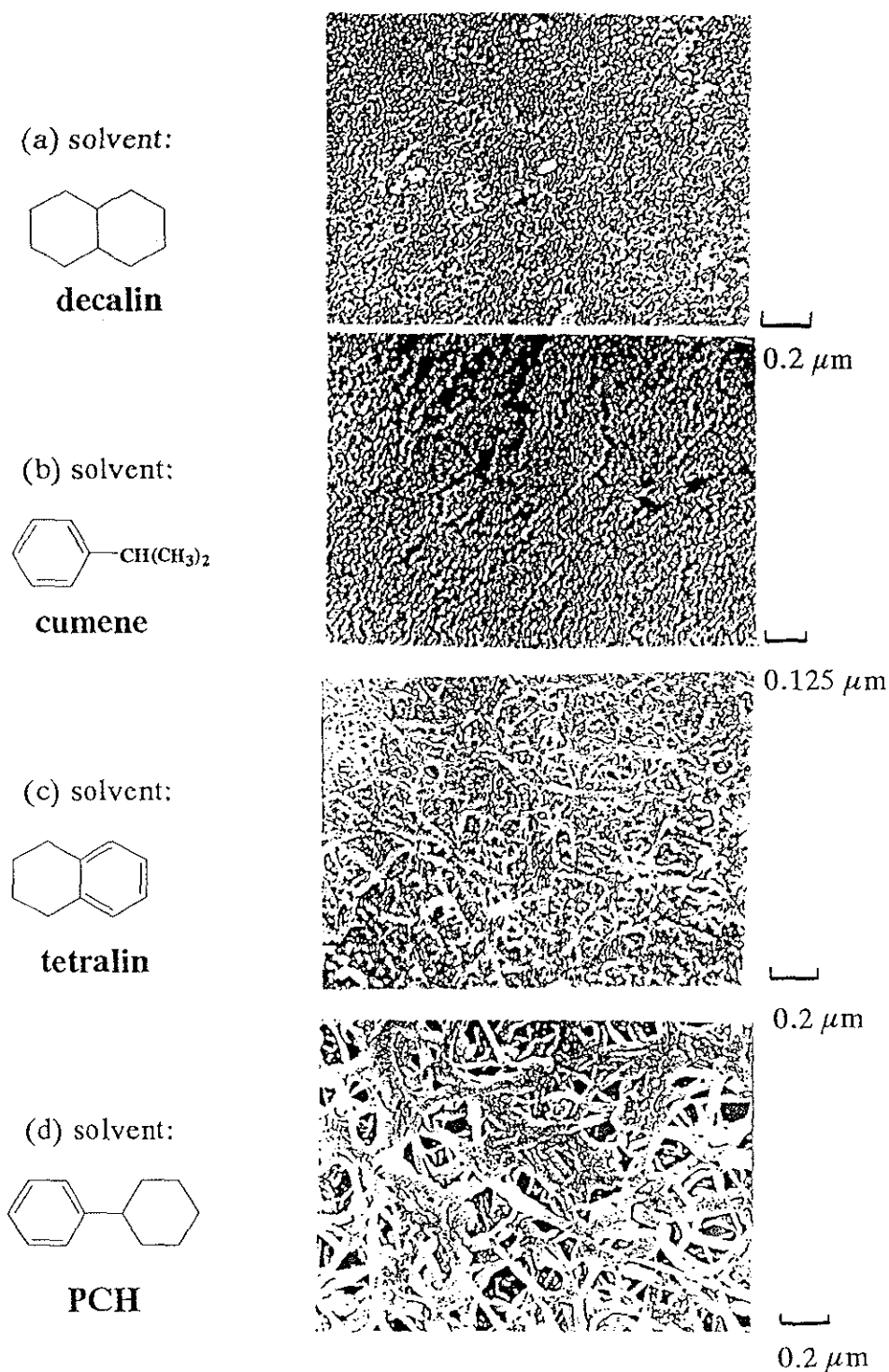


Figure 4-8 Morphology of  $N-(CH)_x$  film synthesized by the solution method with (a) decalin, (b) cumene, (c) tetralin (d) phenylcyclohexane (PCH). ( $[Ti] = 0.8$ ,  $[Al] / [Ti] = 2$  mol/l, Aging temperatures of catalyst were  $140^\circ\text{C}$  for cumene solution and  $180^\circ\text{C}$  for others )



4-3-5 合成条件による薄膜のモルフォロジーの制御

以上の考察より、溶媒法で合成したポリアセチレン薄膜のモルフォロジーは溶媒の種類、触媒の熟成温度及び触媒の調製濃度の順に大きく依存していることが明らかになった。シリコンオイルと *n*-ブチルベンゼンを除いて、薄膜のモルフォロジーの変化は溶媒の種類により、触媒の熟成温度の上昇及び触媒の調製濃度の増加に伴い、大きく二つの傾向にまとめられる。

(1) 溶媒にクメン、デカリンを用いた場合、フィブリル構造からグローブular構造に変化する ( Figure 4-9 )。

(2-1) 溶媒にテトラリンを用いた場合、フィブリル構造から緻密なフィブリル構造に変化する ( Figure 4-10(-a) )。

(2-2) 溶媒に PCH を用いた場合、フィブリル構造をそのまま変化させない ( Figure 4-10(-b) )。

また、モルフォロジーの変化を考察することにより、室温熟成と高温熟成の境界温度は 60~100℃ であることが示された。

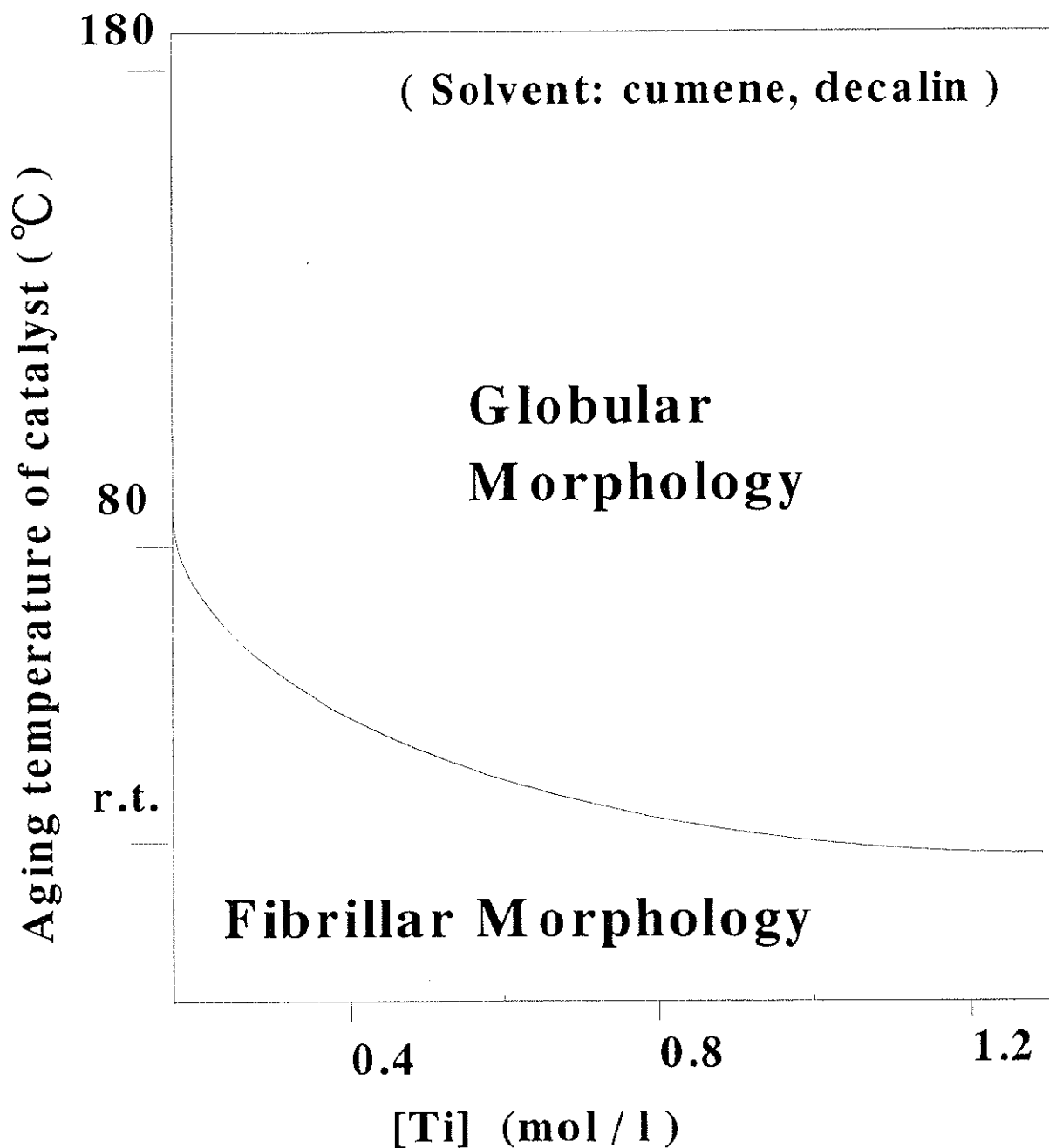


Figure 4-9 Relationship between synthetic conditions and morphology of  $(CH)_x$  films synthesized by the solution method with cumene and decalin.

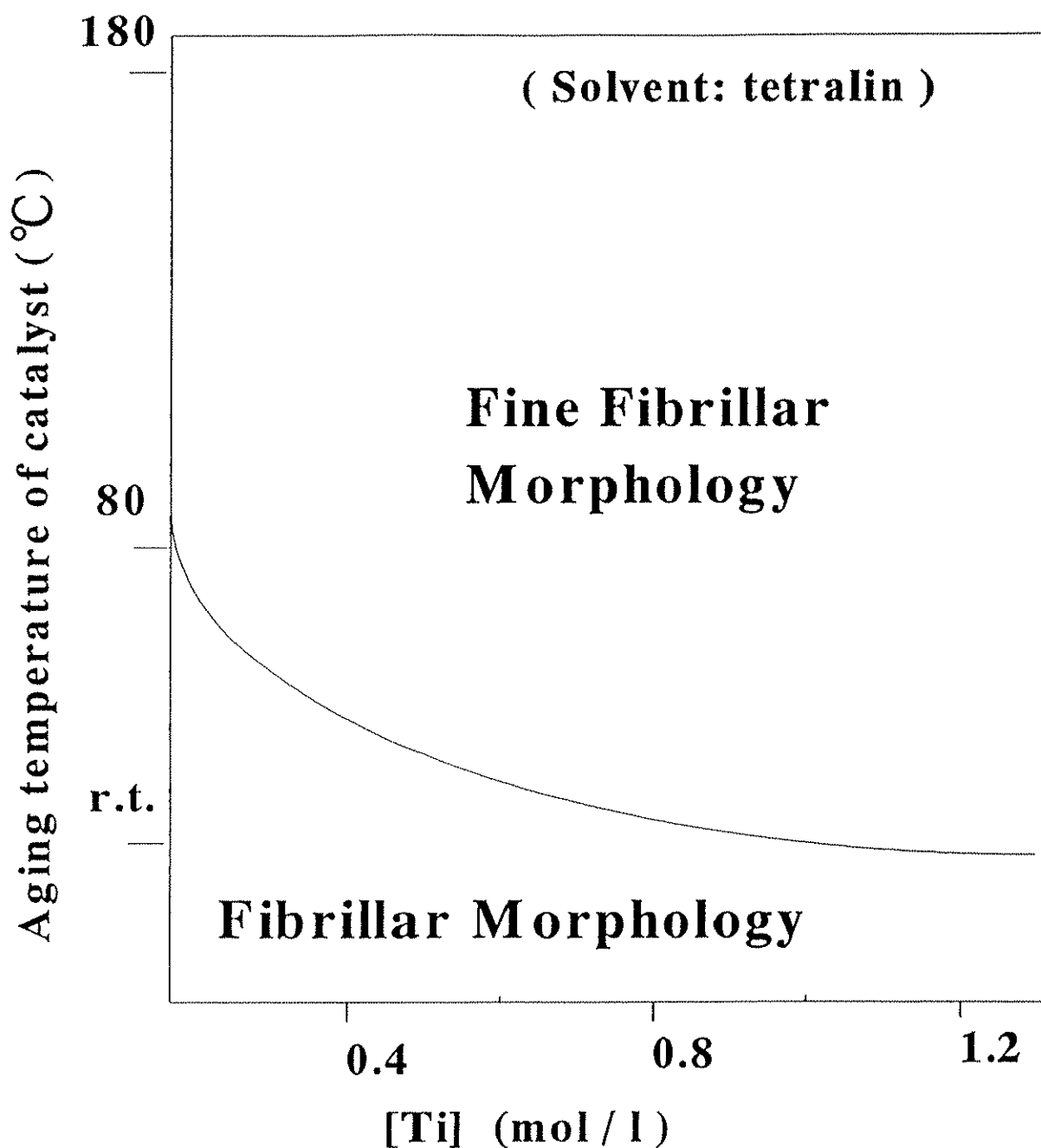


Figure 4-10-a Relationship between synthetic conditions and morphology of  $(\text{CH})_x$  films synthesized by the solution method with tetralin.

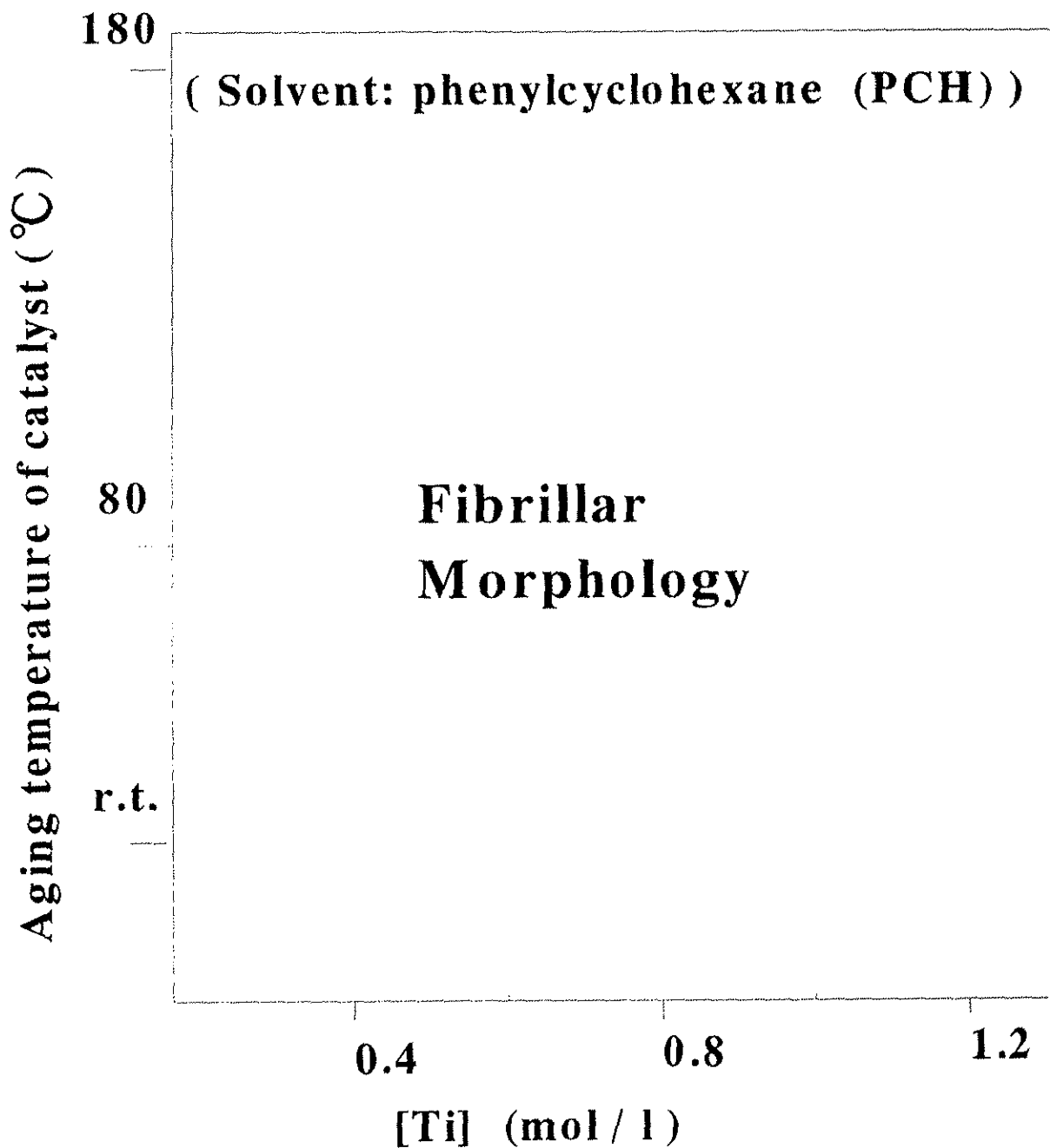


Figure 4-10-b Relationship between synthetic conditions and morphology of  $(\text{CH})_x$  films synthesized by the solution method with PCH.

## 4-4 脱溶媒重合法での薄膜のモルフォロジーの制御

溶媒にクメンを用い、触媒を $[Al]/[Ti] = 2$ 、 $[Ti] = 0.8 \text{ mol/l}$ で調製し、室温熟成一時間後、所定温度（室温、 $80^\circ\text{C}$ 、 $140^\circ\text{C}$ ）において更に熟成を一時間施した。アセチレン重合直前に溶媒を完全に脱気し、高濃度触媒液膜の表面で重合を行った。触媒の熟成を室温にした場合、薄膜のモルフォロジーは、溶媒法での一般によくみられるフィブリル構造から、緻密なフィブリル構造に変わった（Figure 4-11(a) 参照）。さらに触媒の熟成温度が高くなるにつれ、触媒液の粘度も高くなり、薄膜のモルフォロジーはグローブular構造に変わった。（Figure 4-11の (b)と(c) 参照）。

## 4-5 無溶媒重合法での薄膜のモルフォロジーの制御

無溶媒法は触媒の調製から重合終了に至るまで全く溶媒を用いずに、アセチレンの重合を行う。触媒を $[Al]/[Ti] = 4$ 、 $[Ti] = 1.12 \text{ mol/l}$ で調製し室温熟成一時間後、所定温度（室温、 $80^\circ\text{C}$ 、 $140^\circ\text{C}$ ）において更に熟成を一時間施した。このような濃厚な触媒を用いた場合、薄膜のモルフォロジーは、触媒の熟成温度に依存しなかった。いずれの熟成温度においても緻密なフィブリル構造になった（Figure 4-12 参照）。しかし、触媒の熟成を $180^\circ\text{C}$ 高温において薄膜の合成を行うと、重合時間を5分間から10分間にすると、緻密なフィブリル構造から均一で細かいグローブular構造になった（Figure 4-13 参照）。これは濃厚な触媒の表面にアセチレンモノマーのガスを導入すると、急激な反応が触媒表面に起こり、緻密なフィブリル構造が気相-液相の界面で瞬間に生成する。したがって、アセチレンモノマーの緻密なフィブリル構造への浸透、拡散が抑制されたためと考えられる [13]。そのため、重合反応の初期段階で緻密なフィブリル構造を有する薄膜が生成した。重合時間を長くなるほど重合反応が抑制され、緻密なフィブリル構造の表面でさらにグローブular構造が生成した。反応終了の段階では緻密なフィブリル構造から均一で細かいグローブular構造になったとかがえられる。

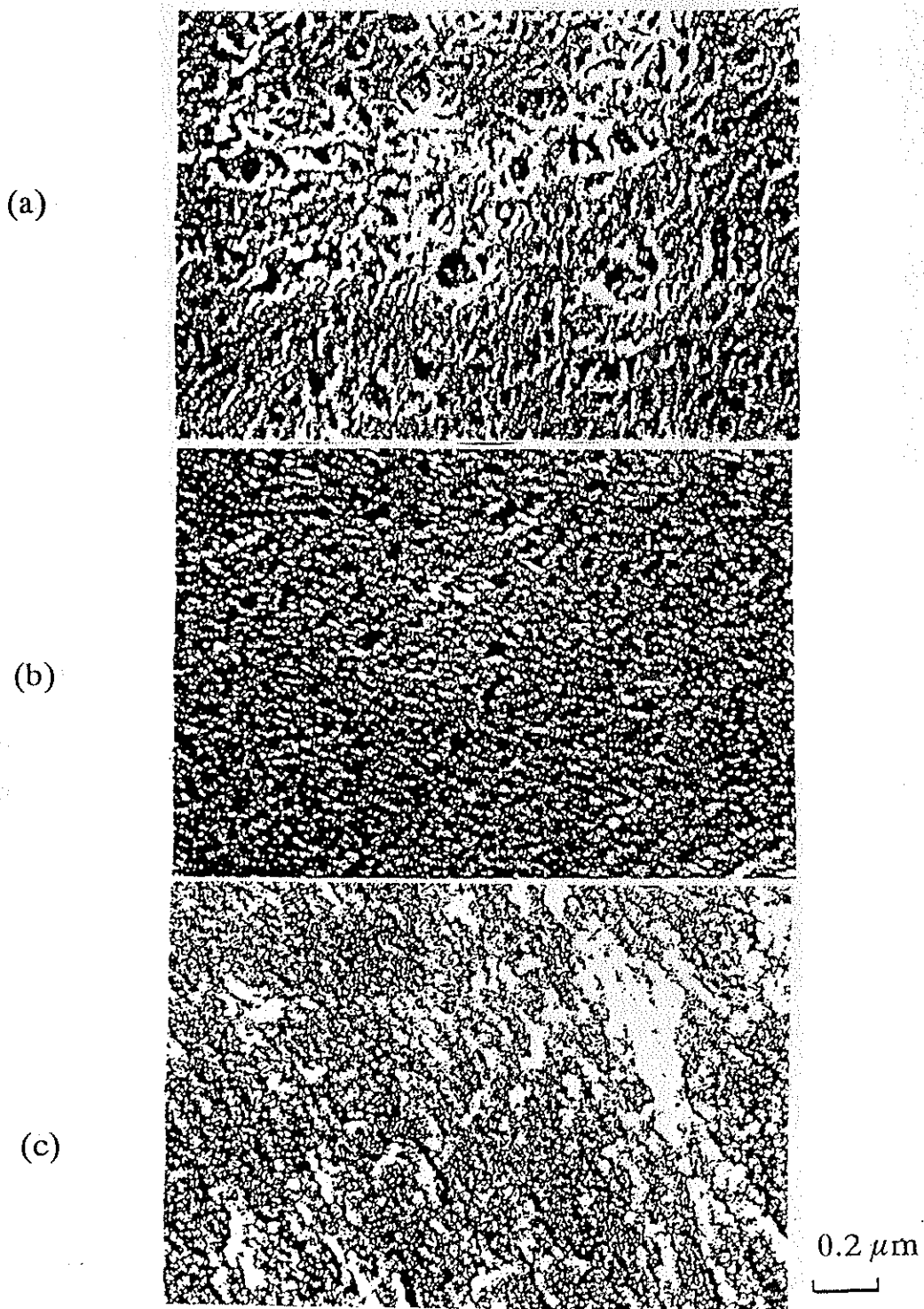


Figure 4-11 Relationship between aging temperature of catalyst and morphology of  $(\text{CH})_x$  films synthesized by the solvent-evacuation method with cumene. Aging temperature of catalyst : (a) room temperature, (b)  $80^\circ\text{C}$ , and (c)  $140^\circ\text{C}$ .

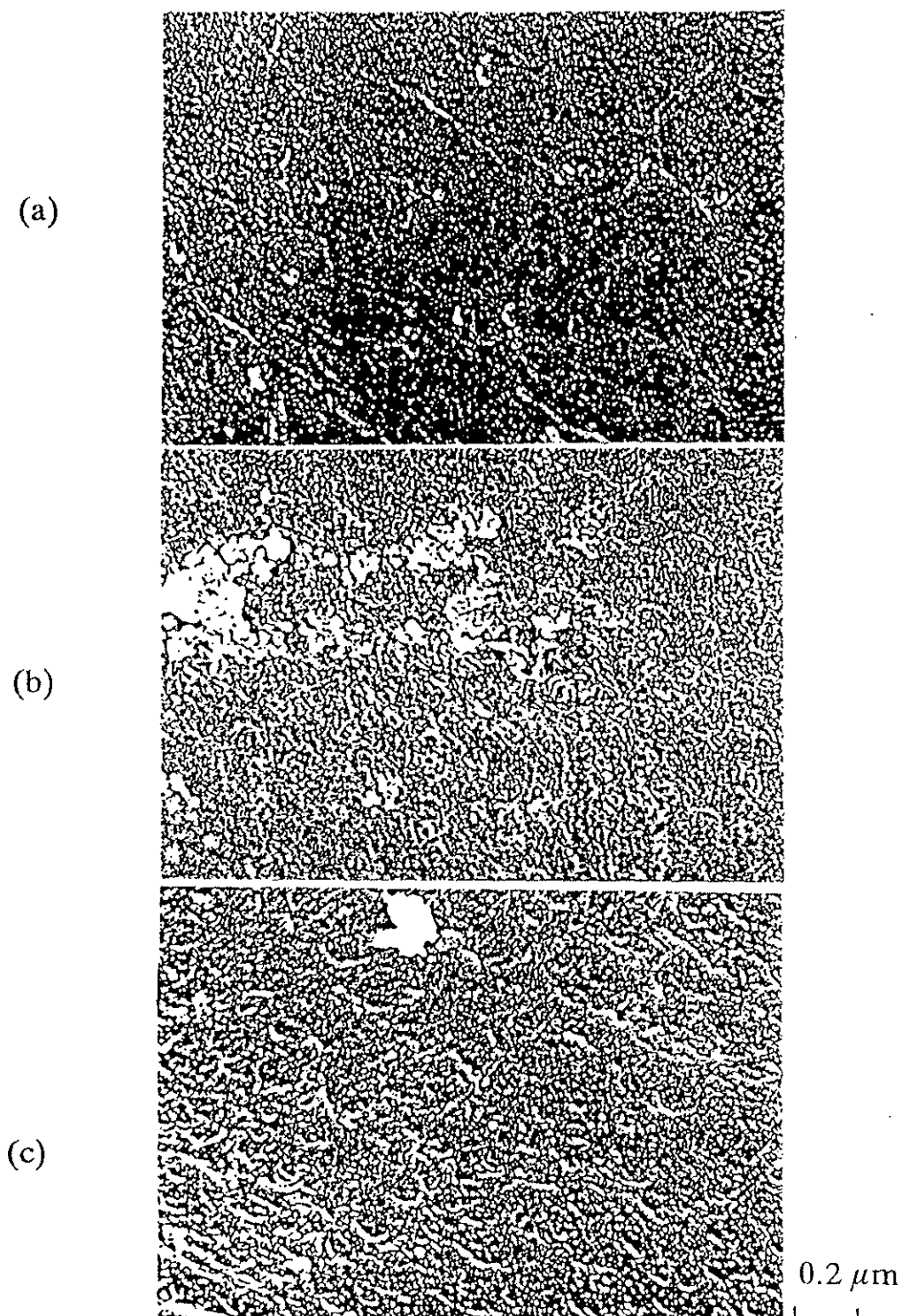


Figure 4-12 Relationship between aging temperature of catalyst and morphology of  $(\text{CH})_x$  films synthesized by the intrinsic non-solvent method. Aging temperature of catalyst : (a ) room temperature, (b)  $80^\circ\text{C}$ , and (c)  $180^\circ\text{C}$ .

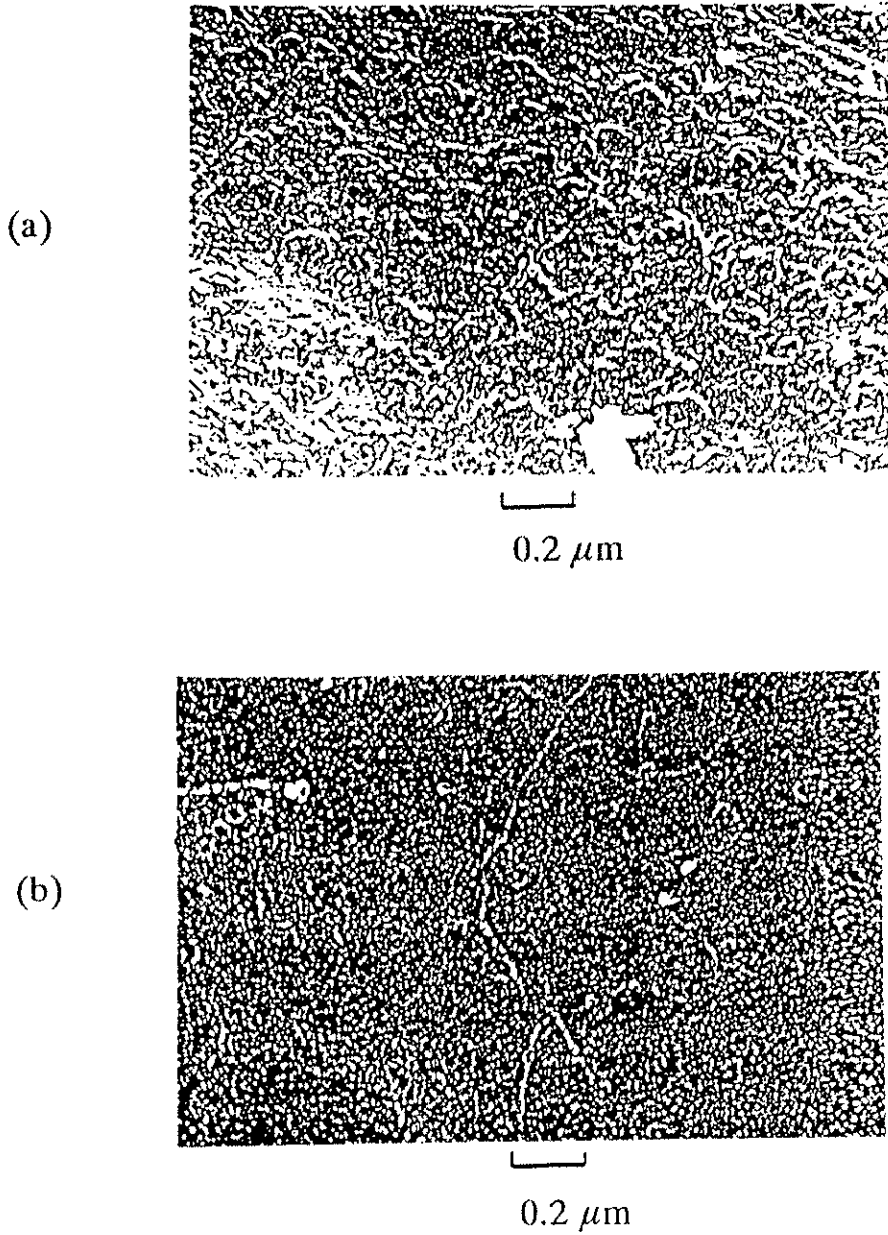


Figure 4-13 Relationship between polymerization time and morphology of  $(\text{CH})_x$  films synthesized by the intrinsic non-solvent method.

Polymerization time : (a ) 5 minutes, (b) 10 minutes.



## 4-6 まとめ

等方性反応場で合成したポリアセチレン薄膜のモルフォロジーは、溶媒の種類、触媒の熟成温度及び触媒の調製濃度などの合成条件によって著しく変化する。薄膜のモルフォロジーの変化は、触媒の熟成温度の上昇、触媒濃度の増加及び重合時間の増加に伴い、フィブリル構造からグロブュラー構造あるいは緻密なフィブリル構造に変化する傾向にあることが明らかになった。これは触媒の熟成温度や濃度が高くなるにつれ、触媒溶液の粘度も高くなる。そのため、アセチレンモノマーの触媒溶液への拡散が抑制されるのみならず、ポリエチレン鎖の結晶化も阻害されるためと考えられる。溶媒法、脱溶媒法及び無溶媒法などの重合方法での薄膜のモルフォロジーの制御を下記にまとめる。

## (1) 溶媒法での薄膜のモルフォロジーの制御

溶媒に誘電率の比較的低いデカリンやクメンを用いる場合、薄膜のモルフォロジーは触媒の熟成温度や濃度が高くなるにつれフィブリル構造からグロブュラー構造に変化する。一方、誘電率の比較的高い脂肪族と芳香族が組合わさった化合物であるテトラリンやPCHの場合では、薄膜のモルフォロジーはフィブリル構造から緻密なフィブリル構造に変化する。ただし、シリコンオイルの場合は、触媒の熟成温度が高温では、シリコンオイルの粘度が高くなるにつれ、フィブリル構造から緻密なフィブリル構造を経由しグロブュラー構造に変化する。また、*n*-ブチルベンゼンの場合は、触媒の熟成温度が室温下では、フィブリル構造とグロブュラー構造が共に現れる。

## (2) 脱溶媒法での薄膜のモルフォロジーの制御

薄膜のモルフォロジーは触媒の熟成温度が高くなるにつれ、緻密なフィブリル構造からグロブュラー構造に変る。

## (3) 無溶媒法での薄膜のモルフォロジーの制御

モルフォロジーの変化は重合時間のみに依存し、重合時間が増加するにつれて緻密なフィブリル構造からグロブュラー構造に変る。

## References

- [1] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- [2] H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
- [3] H. Narmann, N. Theophilos, *Synth. Met.*, **22**, 1 (1987).
- [4] H. Shirakawa, Y.-X. Zhang, K. Mochizuki, K. Akaki, H. Kyotani, Y. Tanabe, *Synth. Met.*, **41**, 13 (1991).
- [5] K. Akagi, K. Sakamaki, A. Gosho, T.-S. Liang, H. Shirakawa, M. Kyoutani, *Synth. Met.*, **84**, 419 (1997).
- [6] 五所亜紀子, 平成 4 年 筑波大学理工学研究科修士論文
- [7] 坂巻功一, 平成 8 年 筑波大学工学研究科博士論文
- [8] K. Akagi, M. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimomura, Y. Tanabe, *Synth. Met.*, **28**, D1 (1989).
- [9] K. Akagi, K. Sakamaki, H. Shirakawa, *Macromolecules*, **25**, 6725 (1992).
- [10] K. Akagi, K. Sakamaki, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **55**, 779 (1993).
- [11] K. Akagi, K. Sakamaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, *Synth. Met.*, **69**, 29 (1995).
- [12] D. Gläser, T. Schimmel, M. Schwoerer, H. Naarmann, *Markromol. Chem.*, **190**, 3217 (1989).
- [13] M. Aldissi, F. Schve, L. Giral, M. Rolland, *Polym.*, **23**, 246 (1982)