

多分岐高分子ポリトリフェニルアミンの合成と評価

磯 智昭* 田中 進**

1. 緒言

一般的な高分子の構造は、分子レベルでは構成単位である細長、高分子鎖がからまったような状態である。高分子がこのような一次元的形状でなく、三次元的な広がりを持った立体的なものであれば分子配列の様子が異なり、物性も大きく変わると考えられる。

従来の導電性高分子の多くは不溶不融なため研究は不可能であり、薄膜の形成は電解重合が用いられていた。仮に導電性を発現し、かつ立体的な構造を持った高分子が合成できれば、有機溶媒への溶解性の向上が期待でき、結果として研究開発の可能な導電性高分子が得られる。

このようなコンセプトにもとづき、本研究ではベンゼン環と窒素原子を構成単位とする多分岐高分子ポリトリフェニルアミンの合成を行い、その物性について調べた。

2. 実験

2.1 トリス(4-ブロモフェニル)アミンの重合

2.1.1 試薬

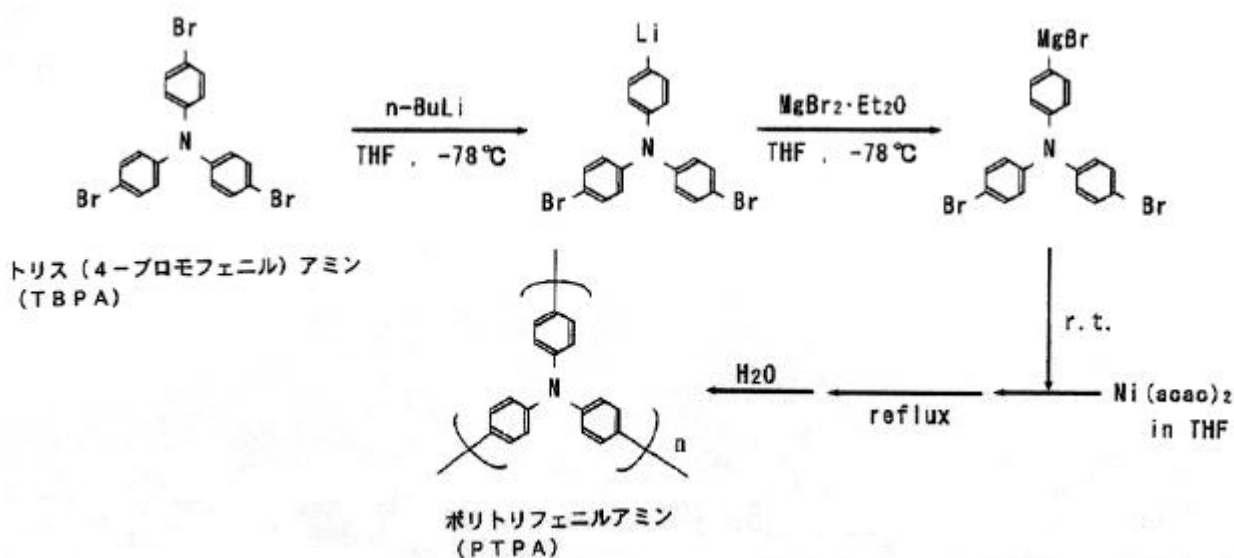
トリス(4-ブロモフェニル)アミン(TBPA)、1.6mol n-ブチリチウム(n-BuLi)ヘキサン溶液、臭化マグネシウムエーテレート($MgBr_2 \cdot Et_2O$)及びニッケル(II)アセチルアセトナート($Ni(acac)_2$)は市販品のまま用いた。

溶媒のテトラヒドロフランおよびジエチルエーテルは、乾燥剤として無水カルシウムを用いて蒸留した(沸点はそれぞれ: 66℃、ジエチルエーテル: 34℃)。

2.1.2 合成反応

本研究の合成反応はKimらの文献¹⁾を参考とした。

1) グリニャール反応



反応器にTBPA 0.964gとテトラヒドロフラン3mlを入れ、アルゴン置換により反応器内を不活性雰囲気にする。冷媒(エタノール)により-78℃に設定した後、n-BuLiヘキサン溶液 1.25mlをシリンジで反応器内に注入する(モノリチウム置換)。約5分間かくはんする。次に、 $MgBr_2 \cdot Et_2O$ 0.646gをジエチルエーテル1mlに溶解し、これをシリンジで反応器内に注入する。最後に、温度を室温までもどす。

これをグリニャール試薬とする。

2) 重合

重合用の反応器に $Ni(acac)_2$ 0.0642gと所定量のテトラヒドロフランを入れ、アルゴン置換により不活性雰囲気にする。温度は室温である。ここにグリニャール試薬をシリンジで注入した後、一晩露置させる(温度: 65~66℃)。

3) 生成物の処理

加熱を停止し室温までもどした後、水を加え(重合反応の停止)エバポレーターで溶媒を留去すると、黄色固体の生成物が残る。この生成物を石油エーテル100ml、1N塩酸10ml、メタノール50mlで順次洗浄した後、50℃で1時間、真空乾燥する。

2.2 赤外吸収スペクトルの測定

得られた生成物は固体であったので、KBr法により測定した。

2.3 GPCの測定

展開溶媒はテトラヒドロフランを用い、その流速は1ml/min、カラム温度は40℃に設定した。ポリスチレンの標準物質を用いて検量線を作成し、これをもとに未知試料の分子量を推定した。

図1 ポリトリフェニルアミンの合成反応の概略

2.4 電阻測定法

** 工業支援院 物質工学工業支援研究所

2.4.1 試料の成形

試料を約2.5mgとり、これを直径2.5mmのディスク状に圧縮成形した。
なおディスクの厚さをマイクロメーターで測定した。

2.4.2 4端子法による導電率の測定

ディスクの側面に、ペーストにより白金線を4本接着する。これを測定用のガラス容器にセットし、そのうちの隣り合った2本を入力側として一定の大きさの電流を流し、残った2本の間の電圧を測定してこれらの値から抵抗値を求める。そして導電率を次式(1)により算出した。

$$\sigma = \frac{0.221}{d \cdot R} \quad (1)$$

σ : 導電率($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
 d : ディスクの厚さ(cm)
 R : 電気抵抗(Ω)

2.4.3 ヨウ素ドーピング

導電率測定用のガラス容器内に、少量のヨウ素をあらかじめ入れておき、試料ディスクをセットしたのち容器内を減圧してヨウ素蒸気をディスクに触れさせてドーピングした。

3. 結果と考察

3.1 トリス(4-ブロモフェニル)アミンの重合

実験条件と結果を表1に示す。

表1- の場合、 $n\text{-BuLi}$ の注入により原料のTBPA溶液が透明から淡黄色となった。次に $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を注入すると黄褐色を帯びた。これはグリニャール反応の進行を示すものである。室温までもどすと褐色

表1 重合実験の各条件と結果

	①	②
グリニャール反応		
TBPA (g)	0.964	←
$n\text{-BuLi}$ (ml)	1.25	←
$\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (g)	0.646	←
重合		
Ni(acac)_2 (g)	0.0642	←
THF (ml)	50	100
生成物重量 (g)	0.453	0.343

は濃くなった。この溶液すべてを Ni(acac)_2 側へ注入したところ、青色→黄緑色→暗緑色のように変化した。一晩還流後、溶液は黄緑色になっていた。

水を注入するとすみやかに淡黄色になった。溶液を留去すると黄色固体が得られた。この固体を洗浄のうえ真空乾燥したところ、黄緑色の粉末0.453gが得られた。

この段階で生成物の赤外吸収スペクトルを測定したところ、原料であるC-Br結合の伸縮振動に帰属されるバンドが比較的大きく、原料及び低分子量成分が残っていることを確認したのでさらに石油エーテル(40)で洗浄して精製した。原料TBPAのスペクトルを図2

に、精製後の赤外吸収スペクトルを図3に示す。500 cm^{-1} 付近のC-Brのバンドがかなり小さくなった以外は様子がほぼ同じなため、基本構造を保ったまま重合が進行し、多分散高分子ポリトリフェニルアミン(PTPA)の生成が確認された。構造式を図4に示す。

なお生成物の融点は192~199であった。

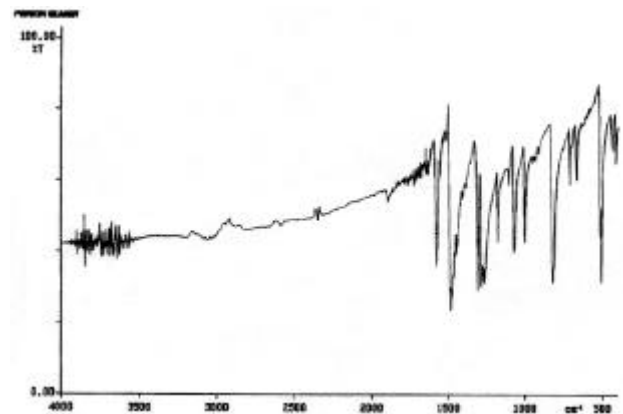


図2 トリス(4-ブロモフェニル)アミンの赤外吸収スペクトル

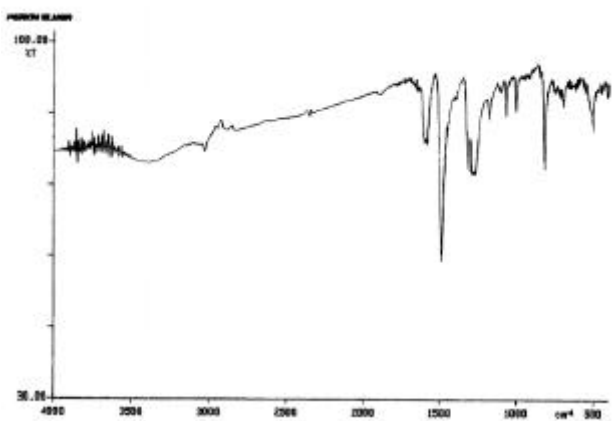


図3 ポリトリフェニルアミンの赤外吸収スペクトル

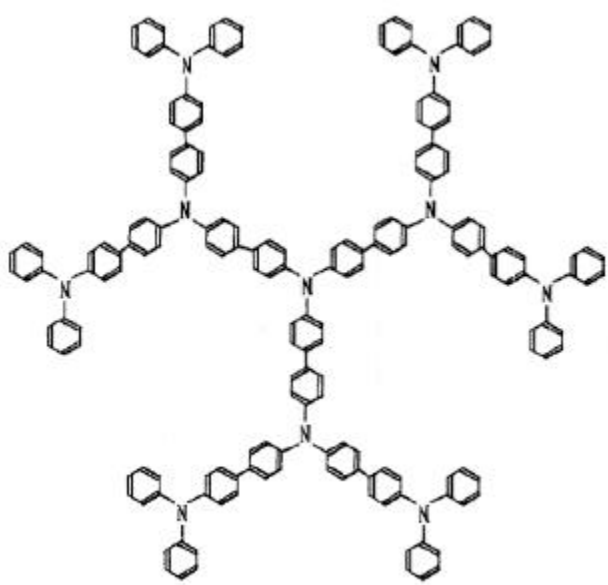


図4 ポリトリフェニルアミンの構造式

表1 - では重合反応の溶媒を増やし試薬濃度を の半分にして、試薬濃度が生成物重量に及ぼす影響を調べた。反応中の様子はグリニャール試薬を主入するまでは と全く同じであったが、注入後の溶液の色はきれいな緑色で、
のような黒色は帯びなかった。一晩の還流後 と同じ手順の処理により黄緑色粉末 0.343 g が得られた。これより の濃度条件の方が生成物を多く回収できることが確認された。

3.2 多分散高分子PTPAの溶解度

PTPAの有機溶媒への溶解度を調べたところ、テトラヒドロフラン、ベンゼン、クロロホルムの ずれにも1mlあたり10mg以上溶解した。
この溶液をキャスト（平面に溶液を薄く広げて乾燥させる）したところ、表面は、黄色の薄膜ができた。

3.3 ポリマーの分子量分布

精製した表1 - のPTPAのGPCを図5に示す。低いブロードなピークの上に、いくつかの狭いピークがある。解析の結果、重量平均分子量M_wは約4000に達することがわかった。ここで、基本構成単位であるN・

Ph₃ (Ph:ベンゼン環)の分子量は242.3であるから、平均値である分子量4000の成分を換算より重合度が約17、すなわちN・Ph₃が17個つながったものであることがわかる。

3.4 ポリマーの電気抵抗

ヨウ素ドーピング時間ともなう導電率の変化を、図6に示す。PTPAディスクは圧縮成型されているためヨウ素の浸透が早く、導電率の値が飽和するまで長時間を要したが、最終的には約 $0.8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ に達した。

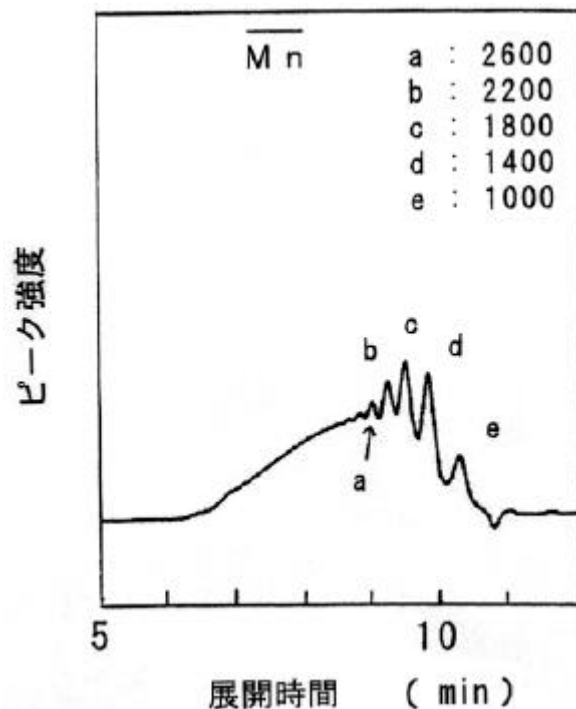


図5 GPC (ゲル浸透クロマトグラフ) 曲線

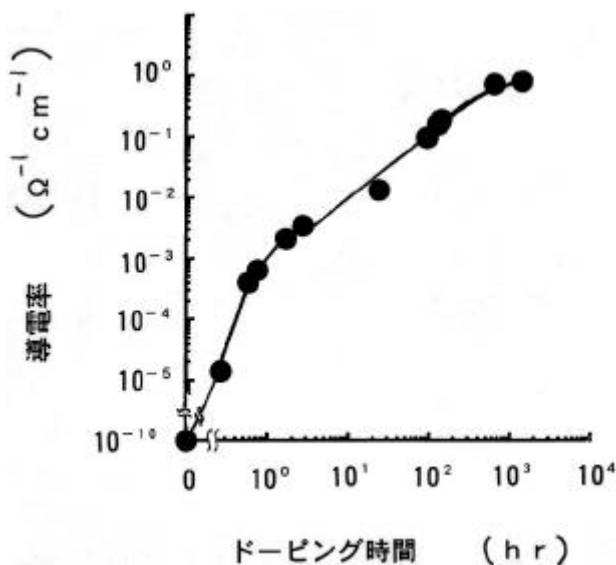


図6 ドーピング時間ともなう導電率の変化

4. まとめ

トリス(4-フロモフェニル)アミンのモノリチウム置換体のグリニャー

ル反応により、多分岐高分子ポリトリフェニルアミンが得られた。

精製したポリマーは、融点192 - 199℃, テトラヒドロフランなどいくつかの有機溶媒に溶解した。重量平均分子量は約4000であった。

ヨウ素ドーピング時の導電率は約 $0.8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ で、導体 ($1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上) に近レベルであることを確認した。

5. 参考文献

- 1) Young H.Kim, Owen W.Webster, Macromolecules, 1992,25,5561