

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：87402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410203

研究課題名(和文) PEDOT/糖鎖ポリマーを利用した近赤外線吸収フィルムの開発

研究課題名(英文) Development of PEDOT/sugar pendant polymer as heat absorbing films

研究代表者

堀川 真希 (Horikawa, Maki)

熊本県産業技術センター(ものづくり室、材料・地域資源室、食品加工室)・その他部局等・研究主任

研究者番号：50588465

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：側鎖型の硫酸化糖ポリマーをPEDOTのドーパントに用いて、新規な熱線吸収材料について、検討を行なった。分子量の異なる糖ポリマーを用いたところ、分子量28000のもので最も高い熱線吸収能をもつとともに、高導電性を示すことを確認した。分子量が28000以上では、熱線吸収能および導電性ともに低下する傾向を示し、分子量を制御することにより、熱線吸収率を調整できることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：We prepared sulfated sugar pendant polymer with various molecular weight, which we used as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) dopants. PEDOT/ sulfated sugar pendant polymer films were prepared via in situ chemical oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) in an aqueous solution of sulfated sugar pendant polymer, followed by spin-coating. We investigated the heat ray absorption of the PEDOT/ sulfated sugar pendant polymer films as a function of their molecular weight. The PEDOT film fabricated using sulfated sugar pendant polymer (Mw = 28000) showed the highest heat-ray absorption. The enhancement of heat ray absorption of PEDOT film was attributed to the decrease of molecular weight of sulfated sugar pendant polymer.

研究分野：高分子化学

キーワード：熱線吸収 PEDOT 糖ポリマー

1. 研究開始当初の背景

太陽光線のうち、約4割は赤外線以上の波長領域の光であり、熱的効果が高いため熱線と呼ばれている。オフィスビルや自動車などの透明性が要求される窓材は熱線をも良く透過するので、室内や社内の温度が上昇してしまうことが問題であった。近年、省エネルギー化を図る目的で、窓材に熱線(赤外線以上)を反射または吸収する機能の付与することが検討されている。錫ドープ酸化インジウム(ITO)微粒子または、アンチモンドープ酸化錫(ATO)微粒子を塗布した赤外線吸収フィルムとして、窓ガラスに貼着する方法が提案されている。熱線遮蔽性を高めるために、無機微粒子の添加量を増やして日射透過率を下げると、可視透過率が低くなり、逆に外光を取り入れるため可視光透過率を高くすると、日射透過率が上昇し、熱線遮蔽性が低下するという問題があった。一方、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリチオフェン等の導電性高分子は、高い透明性を保ちながら、赤外線を吸収する特性を有し、導電性が高いほど赤外線遮蔽性は向上することが知られている。導電性高分子の中でも、導電性および熱安定性ともに高いといわれる PEDOT が注目されており、電気を流すためのドーパントとして PSS を加えた PEDOT/PSS が多く研究されている。申請者は、今までの研究において、PSS ドーパントの代替として硫酸化セルロース(CS)を用いた、PEDOT/CS 複合体を開発し、既存の PEDOT/PSS よりも高い導電性能を確認して、特許を出願(特願 2012-247188)した。ラマン分光測定により、PEDOT/CS では PEDOT がキノイド構造を形成しやすくなっていることから、導電性が向上したことが考えられる。優れた導電性を有する PEDOT/CS は、高い赤外線遮蔽性を有することが期待される。申請者は、ドーパントとして、新たな硫酸化糖誘導体を合成し、糖骨格本来の構造規則性によって伝導性能および赤外線遮蔽性を向上させた、新規な熱線吸収材料を提案している。糖誘導体モノマーを調製後、重合することにより、分子量の異なる糖ポリマーを調製する。糖ポリマーの側鎖へスルホン基を導入して、糖誘導体のドーパントを調製し、PEDOT と複合化させて、ガラス基板に塗布して、熱線吸収膜の作製を行う。PEDOT は、重合度が大きい程 共役系が拡大し、赤外線を吸収しやすくなるため鑄型となる硫酸化糖ポリマーの分子量、および硫酸基導入率を調整することにより、PEDOT 自体の分子量を向上させることができると考えられ、すぐれた熱線吸収能の材料を開発できることが期待される。

2. 研究の目的

本研究開発では、オフィスビルや自動車などの透明性が要求される窓材において、熱線(赤外線以上)を高効率に遮断する熱線吸収材の開発を行い、室内の温度上昇を

防ぐことにより、省エネルギー化を図ることを目的とする。現在、熱線吸収材の用途で盛んに研究されているポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)よりも、すぐれた熱線吸収能をもつ材料の開発を行う。独自の手法により、PSS ドーパントの代替として、硫酸化糖ポリマーを調製する。硫酸化糖ポリマーをポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)と複合化することにより、新規な熱線吸収材を調製する。熱線吸収材を基板に塗布して、熱線吸収膜を調製する。熱線吸収膜の透過率の評価および断熱性能の評価を行う。

3. 研究の方法

[1] 硫酸化糖ポリマーの調製

セロピオースを用い、炭酸水素アンモニウムを反応させて、還元性水酸基をアミノ基に変換して、セロピオシルアミンを調製した。セロピオシルアミンと 2-イソシアナトエチルメタクリレートを反応させて、糖モノマーである 2-(メタクリロイル)エチルウレイドセロピオース(CMU)を調製した。CMU の FT-IR 測定を行なった。測定開始剤として、ペルオキシニ硫酸アンモニウムと N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンを用いて、CMU の重合を行い、ポリ 2-(メタクリロイルオキシ)エチルウレイドセロピオース(Poly CMU)を調製した。開始剤の量を変えることにより、分子量の異なる糖鎖ポリマーを調製した。SEC 分析により、Poly CMU の分子量を測定した。得られたそれぞれの Poly CMU にクロロスルホン酸を反応させて、スルホン基の導入を行い、硫酸化された Poly CMU (Poly SCMU)を調製した。スルホン酸基の導入量については、元素分析による硫黄含有量から、モノマー-CMU 単位におけるスルホン酸基導入率(DS 値)を算出した。

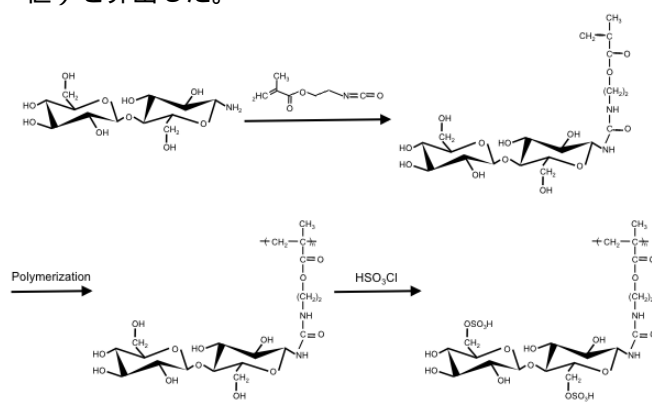


Fig. 1 硫酸化糖鎖ポリマーの合成

[2] 熱線吸収材の調製

Poly SCMU の水溶液に Poly SCMU と同重量の EDOT (3,4-エチレンジオキシチオフェン)を加えて、開始剤としてペルオキシニ硫酸カリウムと硫酸化鉄を用いて、酸化重合を行い、熱線吸収材である PEDOT/Poly SCMU 分散液を

調製した。PEDOT/Poly SCMU の DLS 測定により、粒径を測定した。

[3] 熱線吸収膜の作製

ガラス基板を用いて、PEDOT/Poly SCMU 分散液をスピコート法により塗布して、120 °C で 20 分間加熱して、熱線吸収膜を作製した。PET フィルム基板についても、検討した。

[4] 熱線吸収膜の性能評価

得られた PEDOT/Poly SCMU 薄膜の導電率の測定を行なった。また、分光透過率の測定も行った。

4. 研究成果

[1] 硫酸化糖ポリマーの調製

得られた糖モノマー生成物の FT-IR 測定を行なった。1570 cm^{-1} に NH-CO-NH 相互伸縮、1650 cm^{-1} に C=C (ウレア) 伸縮振動および 1705 cm^{-1} (エステル) に C=O 伸縮振動を示すピークが確認され、CMU モノマーが得られていることを確認した。開始剤添加量を変えて調製した分子量の異なる 5 種類の Poly CMU の SEC 分析を行なった (Table 1)。分子量は、 28×10^3 、 284×10^3 、 436×10^3 、 534×10^3 および 760×10^3 であった。Poly SCMU の元素分析により、炭素および硫黄の含有量の測定を行なった。元素分析の結果から、モノマー CMU 単位における炭素数に対するスルホン酸基の数の比を算出することにより、スルホン酸基の導入率を求めた (Table 1)。糖モノマー単位におけるスルホン酸基の導入数 (DS 値) は、最小で 0.6 であり、最大で 2.1 であった。通常、糖のスルホン酸化は、はじめに 6-O にスルホン酸基が導入され、順次 2-O、3-O へ導入されることが知られている。今回は硫酸化糖モノマー単位中にセロピオースが 1 個含まれるため、DS 値が 2 以下では、セロピオースの 6-O へスルホン酸基が導入されていることが考えられる。

Table 1 Poly CMU のスルホン酸基導入率と分子量

	DS value	$M_w \times 10^{-3}$
Poly CMU 1	1.86	28
Poly CMU 2	2.13	284
Poly CMU 3	2.12	436
Poly CMU 4	0.56	534
Poly CMU 5	0.48	760

[2] 熱線吸収材の調製

Poly SCMU 水溶液中で、EDOT の酸化重合を行なうことにより、熱線吸収材である PEDOT/Poly SCMU 分散液を調製して、DLS 測定を行なった結果を Table 2 に示す。粒径は 260 nm から 390 nm の範囲であり、Poly SCMU の分子量の大きさには依存していないことを確認した。比較として、市販の PEDOT/PSS (Aldrich 製) の粒径を測定したところ、粒径は 330 nm であり PEDOT/Poly SCMU の粒径の平均値と大きく変わらなかった。PEDOT/PSS および PEDOT/Poly SCMU は、どちらも水中での分散性が高いことを確認した。

Table 2 PEDOT/Poly SCMU 分散液の粒径、PEDOT 薄膜の透過率と導電性

	Particle size (nm)	Conductivity (S/cm)	Transmittance (%)
PEDOT/Poly SCMU 1	378	12.3×10^{-3}	69.0
PEDOT/Poly SCMU 2	327	3.27×10^{-3}	69.2
PEDOT/Poly SCMU 3	388	1.47×10^{-3}	72.3
PEDOT/Poly SCMU 4	387	1.21×10^{-3}	73.6
PEDOT/Poly SCMU 5	260	2.76×10^{-3}	72.0
PEDOT/PSS	330	15.3×10^{-3}	49.7

[3] 熱線吸収膜の作製

PEDOT/Poly SCMU 分散液をガラス基板上に滴下して、スピコート法により、それぞれの膜厚がおよそ 100 nm の熱線吸収膜を作製した。ガラス基板以外にも、PET フィルム基板を用いて PEDOT 薄膜の作製を行なった。

[4] 熱線吸収膜の性能評価

ガラス基板上に作製した PEDOT/Poly SCMU 薄膜の表面抵抗値と膜厚の測定を行ない、導電率を算出した (Table 2)。分子量が最も小さい Poly CMU1 を用いて調製した PEDOT/Poly SCMU1 が最も高い導電性を示し、市販品の PEDOT/PSS と同等の導電性を有することを確認した。Poly CMU の分子量と導電率の関係を

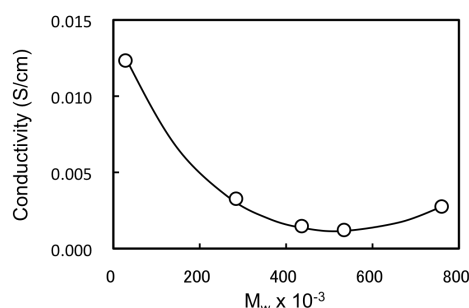


Fig. 2 Poly SCMU の分子量と PEDOT/Poly SCMU 薄膜の導電性との関係

Fig. 2 に示す。

分子量が比較的小さい Poly SCMU をドーパントに用いた PEDOT 薄膜において、導電性が高くなる傾向を示した。分子鎖の短い Poly SCMU の方が水に分散しやすく、EDOT の酸化重合において、PEDOT の共役が伸びていることが考えられる。分光透過率の測定を行い、2000 nm での透過率を Table 2 に示した。導電率が高い程、透過率は低下し、熱線吸収能が高くなる傾向を示した。ガラス基板以外について、フレキシブルな PET を基板に用いて、膜厚が 100 nm 程度の PEDOT/Poly SCMU1 薄膜の作製を行い、透過率の評価を行なった (Fig. 3)。PET はオゾン処理したものを使用した。ガラス基板上に PEDOT 薄膜を作製することにより、2000 nm における透過率は、89.9% から 69.0% へ低下した。PET 基板を用いた場合においても、透過率は 86.9% から 67.9% へ低下することを確認した。ガラス基板および PET 基板のどちらを用いた場合も、PEDOT 薄膜を作製することにより、透過率 (2000 nm) は 20% 程度低下しており、基板が異なる場合でも同様の熱

線吸収膜が作製できることを確認した。

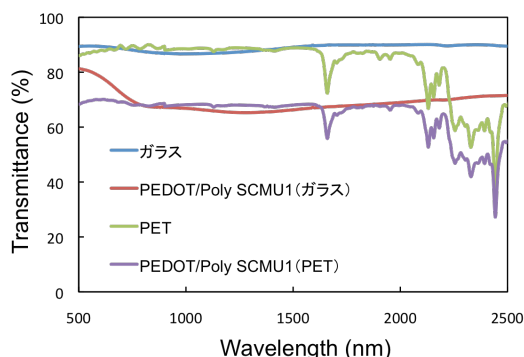


Fig. 3 ガラス基板および PET 基板を用いた PEDOT 薄膜の透過率

以上の結果から、ドーパントである硫酸化糖ポリマー Poly SCMU の分子量を制御することにより、導電性および透過率（熱線吸収能）を調整できることが示唆された。PEDOT 薄膜を作製する基板としては、ガラスおよび PET も使用できることが確認でき、フレキシブルな熱線吸収材としても利用できることが確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

S. Nagaoka, T. Jodai, Y. Kameyama, M. Horikawa, T. Shirotsaki, N. Ryu, M. Takafuji, H. Ihara, Cellulose/boron nitride core-shell microbeads providing high thermal conductivity for thermally conductive composite sheets, RSC Advances, 査読有, Vol.6, 2016, 33036-33042

DOI: 10.1039/C6RA02950G

M. Horikawa, T. Shirotsaki, H. Sakurai, S. Nagaoka, H. Ihara, Development of highly conductive PEDOT system by doping with partially crystalline sulfated cellulose and their electric conductivity, Journal of Materials Chemistry C, 査読有, Vol.3, 2015, 8881-8887

DOI: 10.1039/C5TC02074C

堀川真希、城崎智洋、永岡昭二、硫酸化セルロースを用いた高導電性 PEDOT 薄膜の調製およびキャラクタリゼーション、セルロース学会誌、査読無、23 巻、2016 年、16-18

S. Nagaoka, A. Yamanouchi, T. Shirotsaki, M. Horikawa, N. Ryu, H. Sakurai, M. Takafuji, H. Ihara, Chemical mechanical polishing of transparent conductive layers using spherical cationic polymer microbeads, Thin Solid Films, Vol. 576, 2015, 31-37

DOI: 10.1016/j.tsf.2014.12.028

〔学会発表〕(計8件)

堀川真希、城崎智洋、龍直哉、永岡昭二、伊原博隆、硫酸化セルロースナノファイバーを用いた高導電性 PEDOT 薄膜の開発、セルロース学会第 23 回年次大会、2016 年 7 月 14 日-15 日、つくばカピオ（つくば市）

Maki Horikawa, Ryota Sumi, Tomohiro Shirotsaki, Naoaya Ryu, Shoji Nagaoka, Hirotaka Ihara, High conductivitation of PEDOT thin film using sulfated cellulose nanofiber as a dopant, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), 2016.12.13-16, 福岡国際会議場（福岡市）

Kazunari Sunata, Maki Horikawa, Tomohiro Shirotsaki, Hideo Sakurai, Shoji Nagaoka, Hirotaka Ihara, Development of High Conductive PEDOT-PSS Composite Rigid Film using Polymerizable Polar Monomer, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015.12.15-20, ハワイコンベンションセンター（Hawaii, USA）

Maki Horikawa, Kazunari Sunata, Tomohiro Shirotsaki, Hideo Sakurai, Shoji Nagaoka, Hirotaka Ihara, Preparation of PEDOT thin films using partially crystalline sulfated cellulose as dopant and their characterization, 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), 2015.10.18-22, パシフィコ横浜（横浜市）

Maki Horikawa, Shoji Nagaoka, Takanori Fujiki, Tomohiro Shirotsaki, Katsumasa Yamamoto, Hideo Sakurai, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara, Development of high transparent conductive polymer thin film: PEDOT thin film based on cellulose sulfate, The 10th SPSI International Polymer Conference (IPC2014), 2014.12.2-5, つくば国際会議場（つくば市）

堀川真希、多糖類を骨格とした高導電性 PEDOT 薄膜の開発、セルロース学会西部支部セミナー、2014 年 11 月 28 日、熊本大学（熊本市）

砂田一成、藤木孝憲、堀川真希、永岡昭二、城崎智洋、山本勝政、高藤 誠、伊原博隆、硫酸化セルロースをドーパントに用いた PEDOT 薄膜の高導電化、セルロース学会第 21 回年次大会、2014 年 7 月 17 日-18 日、鹿児島大学（鹿児島市）
堀川真希、永岡昭二、藤木孝憲、城崎智洋、山本勝政、櫻井英夫、高藤誠、伊原博隆、硫酸化セルロースをドーパントに

用いた高導電性 PEDOT 薄膜の開発、第
63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月
28 日-30 日、名古屋国際会議場(名古屋
市)

〔図書〕(計 1 件)

永岡昭二、伊原博隆、エヌティー・エス、
バイオマス由来の高機能材料 第 4 節
工業製品としてのセルロース 機能性
ファイバーへの応用 2016 年 11 月

〔産業財産権〕

無し

〔その他〕

ホームページ等

無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀川 真希 (HORIKAWA, Maki)
熊本県産業技術センター・材料・地域資源
室・研究主任
研究者番号：5 0 5 8 8 4 6 5

(2) 研究分担者

永岡 昭二 (NAGAOKA, Shoji)
熊本県産業技術センター・材料・地域資源
室・研究主幹
研究者番号：1 0 2 2 7 9 9 4

(3) 連携研究者

伊原 博隆 (IHARA, Hirotaka)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：1 0 1 5 1 6 4 8

(4) 研究協力者

砂田 一成 (SUNATA Kazunari)