

はじめに

PEDOT:PSS のウェアラブルデバイスへの応用を考えると延性と機械的強度の向上が必須であり、PVA や PEO 等の柔軟性を持った熱可塑性ポリマーとのブレンドが良く用いられる手法である。しかし、これらのブレンドでは 0°C 以下の低温では脆くなり柔軟性を失うという欠点があった。吸水性の高い PEDOT:PSS は乾燥あるいは高温環境下では吸着した H_2O の蒸散によりポリマーは固くなり柔軟性を失い機械的強度は低下する。

Hu ら¹⁾は重量平均分子量(Mw)が 1000 kg/mol の高分子量 PSS を用いた PEDOT:PSS と Mw が 8000 kg/mol の超高分子量ポリエチレンオキシド(PEO)とのブレンドにより、低温(-20°C)から 60°C の高温でも柔軟性を維持した導電性コンポジットを得ている。手法そのものはシンプルであるが PEDOT:PSS の実用物性として有益と考えられるので本コラムで紹介する。

結果と考察

1. 超高分子量 PEDOT:PSS/PEO のモルフォロジー

多くの親水性ポリマーは水素結合ドナーと働き T_g を上昇させるが、フレキシブルな PEO 鎖は水素結合のアクセプターとして作用し T_g は 0°C 以下になる(Fig.1)。

Fig.2 に PEO の添加量が PEDOT:PSS/PEO のモルフォロジーに与える影響を模式的に示した。

- ① PEO8000 の添加量が 40 %以下では、PEDOT:PSS と PEO8000 は相互の水素結合の形成によって良好な相溶性を示し、PEO の結晶化が抑制され、アモルファス構造の形成が促進される。
- ② PEO 添加量が 50%を越えると PEO リッチな球晶の複屈折が増加し、結晶性が高くなっていることが分かる。同時に、球晶の核生成と成長が高密度になると隣同士の球晶がぶつかり合う。
- ③ PEDOT:PSS と PEO の相溶性を支配しているのは相互の水素結合で、超高分子量 PEO は PEDOT:PSS と良好な相溶性を示しポリマーマトリックス中で高度に絡み合っている。

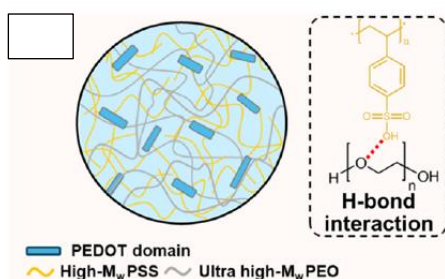


Fig.1. (b) Schematic Illustration of the Entangled PEDOT:PSS/PEO8000 Flexible Matrix Driven by H-Bond Complexation of PSS/PEO, Mw of PSS= 1000 kg/mol and Mw of PEO = 8000 kg/mol

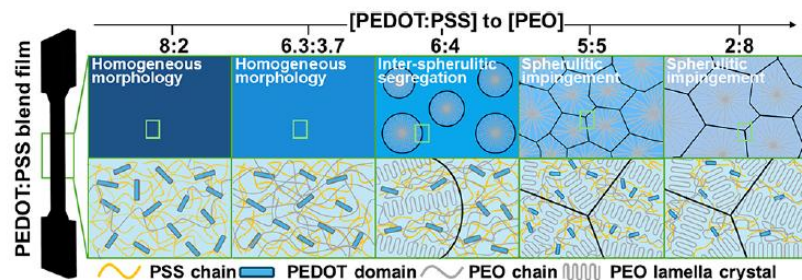


Fig. 2 Schematic illustration for the composition-dependent hierarchical morphology of the ultrahigh Mw PEDOT:PSS/PEO8000 blends.

2. PEO の添加量が PEDOT:PSS/PEO の機械的強度及び電気伝導度に与える影響

① Fig.3(a)に PEO 添加量を変えた場合の Stress-Strain 曲線を示した。ニート PEDOT:PSS は伸びが 5.4%, 破断強度は約 13 MPa と脆い材料である。超高分子量 PEO の添加量の増加と共に伸びは大きくなり、添加量 40 %では 64 %の伸びを示し、破断強度も 12.5 MPa と大きい。大きな伸びは PEO8000 の高度に絡み合った半結晶性モルフォロジーに起因しており、軟い無定形相が変形時の主鎖の動きを可能にしている。PEO 添加量が 40 %以上では PEO の結晶領域の物理的架橋により延性を向上させている。

② Fig.3(b)には PEO の添加量が電気伝導度に与える影響と相当する領域のモルフォロジーを示した。PEO 添加量が 40 %以下では 100 S/cm を越える電気伝導度を示すが、40 %を越えると電気伝導度は急激に低下する。PEO 量が 40 %の点でモルフォロジーはアモルファスから inter-spherulitic segregation に変化し(Fig.2)、その球晶内のラメラの向きが無秩序であるため導電回路の切断が起こるためである。これらの結果から、PEO の最適な添加量は 40 %で、電気伝導度は約 100 S/cm、伸びは約 60 %、切断強度は約 12 MPa となる。

③ Fig.3(c)には PEO の分子量を変化させた場合の S-S 曲線を示した。分子量が 100 から 8000 までは分子量の増加と共に切断伸び及び切断強度のいずれも増加することが分かる。

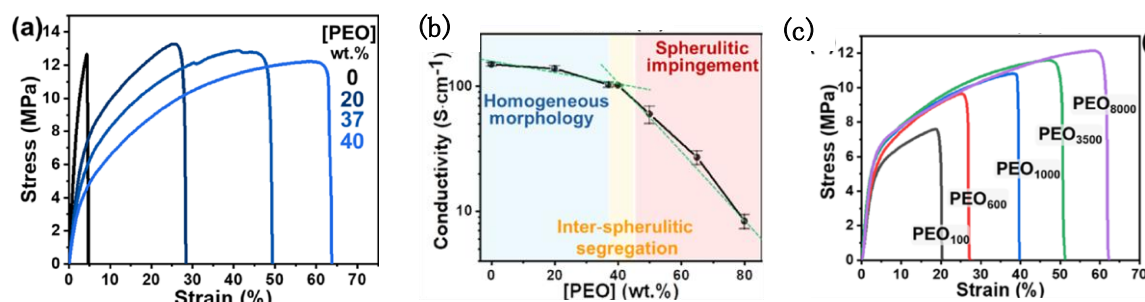


Fig. 3 (a) Strain-stress curves of the PEDOT:PSS/PEO8000 films with varying [PEO] at normal ambient conditions (RH = 60%; T = 25 °C). (b) σ_e of the PEDOT:PSS/PEO8000 films as a function of [PEO]. (c) Strain-stress curves of the PEDOT:PSS/PEO films with varying PEO Mw (100 kg/mol $\rightarrow$ 8000 kg/mol) at [PEO] = 40 wt %.

3. 湿度及び温度が PEDOT:PSS/PEO8000 の特性に与える影響

3.1 電気伝導度の湿度依存性

延伸が 35 %～80 %の範囲では相対湿度(RH)を 10 %から 80 %に変化させても電気伝導度の変化はないが、伸びが切断に近づくときマイクロクラックが発生して急激に電気伝導度が低下する。

3.2 伸びの湿度及び温度依存性

① 25 °C で RH が 10 %及び 80 %ではそれぞれ 38 %～86 %の伸びを示すが、ニート PEDOT:PSS は同じ湿度での伸びは 3 %及び 8 %に過ぎない。低湿度下では吸着 H₂O による可塑化効果が期待できないが、T_g が - 50 °C である PEO8000 の添加は効果的である。

② PEDOT:PSS/PEO8000 は 0 °C 以下の低温でも吸着 H₂O の凍結は起らない。 -20 °C での伸び及びヤング率はそれぞれ 42.1 %及び 347 Mpa で、 -35 °C でもそれぞれ 22 %及び 418 Mpa である(Fig.4(b))。

③ 60 °C の高温ではニート PEDOT:PSS の伸びは 1.9 %で脆いが、PEDOT:PSS/PEO8000 フィルムの伸びは 32.9 %あり、吸着 H₂O が除去される条件でも柔軟性を維持していることが分かる(Fig.4(a))。

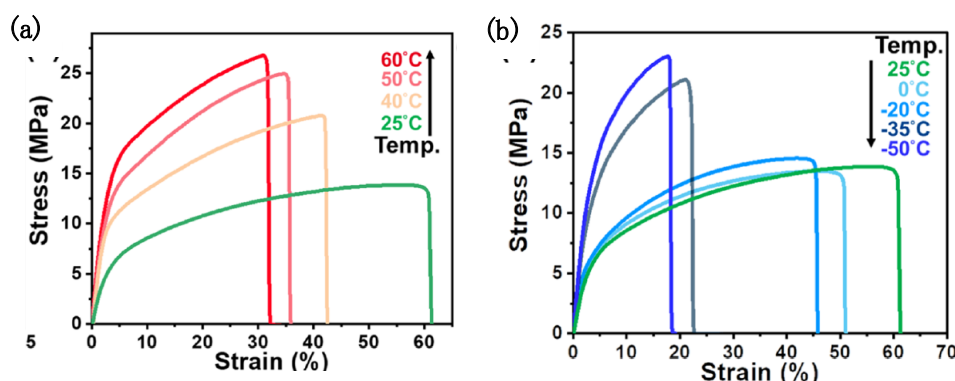


Fig. 4 Strain—stress curves of PEDOT:PSS/PEO8000 films from T= 25 to 60°C (a) and from T = -50 to 60°C (b).

文 献

¹⁾ J.-D. Hu et al., Dual-Strategy Design of Molecular-Weight-Engineered PEDOT:PSS Complex Films for Enhanced Mechanical Ductility and Environmental Robustness, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2025, **17**, 61315

以上

HP のトップへ:<https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>