

# 芳香族共役系オリゴマーを有するロッドコイル型ポリマーの 合成と薄膜構造

東工大院理工 ○早川晃鏡 柿本雅明

**[要旨]** ボトムアップ的な手法により分子レベルからマイクロメートルオーダー至るまで精密に構造制御された階層構造薄膜を得るために、ポリスチレン-*b*-側鎖型オリゴチオフェンブロック共重合体の開発を行った。ポリマーの溶液キャスト薄膜は、液晶構造、ナノ相分離構造、マイクロポーラス構造が組み合わさった階層的規則構造を形成していることがわかった。

## **[緒言]**

DNA やタンパク質などの天然高分子にみられるように、一次構造が精密に制御された高分子は、分子の自発的な組織化が起これ、高次構造体が形成される。一次から高次にわたる階層的な構造形成は、全く新しい機能発現や物質が本来有している優れた性質を最大限に引き出せることが期待されており、分子設計から構造制御に至るまで横断的な研究が活発に行われている。光・電子材料、バイオ・医療材料等をはじめとする先進的材料分野における高分子材料ナノテクノロジーにおいても、ナノ特有の性質や機能を発現させるためにはナノレベルで精密に制御された構造体の構築とそれらの広範囲にわたる規則的、かつ階層的な配列制御が重要であると考えられる。本研究では、分子の自己組織化現象である自己集合と散逸構造を巧みに利用し、分子レベルからマイクロメートルオーダーにわたる階層的な規則構造の構築を目指した。互いに非相溶なポリマー鎖が鎖末端で結合したブロック共重合体は、希薄溶液から固体状態となる過程で各々のポリマー鎖の自発的な集合に伴う相分離が起これ、ナノメートルレベルの恒等周期構造が再現性良く形成される。さらに、各ポリマー鎖の溶媒に対する溶解性の差や剛直・柔軟など、それぞれのポリマーの性質に特異的な差を持ったブロック共重合体を用い、高湿度気流下（もしくは雰囲気下）、溶液キャスト膜の作製を行うと、その散逸過程で引き起こされる微小水滴の対流と移動、自己集合によってその微小水滴を鋳型としたマイクロポーラス構造の形成がみられる。このような自己集合と散逸構造によって形成される構造を階層的に組み合わせることができれば、ボトムアップ的な手法により分子レベルからマイクロメートルオーダー至るまで精密に構造制御された画期的な薄膜を得ることができると考えられる。ここでは、階層構造を形成するブロック共重合体の分子設計と合成、薄膜構造について検討したので以下に報告する。

---

**Rod-Coil Polymers with Aromatic  $\pi$ -Conjugated Oligomers; Synthesis and Characterization of the Thin Films:** Teruaki Hayakawa, Masa-aki Kakimoto (Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) tel: 03-5734-2429 Fax: 03-5734-2875 E-mail: hayakawa@op.titech.ac.jp

**[実験及び結果と考察]**

**分子設計：** これまでの知見より、ナノメートルレベルの恒等周期構造、及び液晶構造に由来する分子レベルの規則構造を再現性良く構築するブロック共重合体を、ポリスチレン-*b*-ポリイソプレンを基本骨格とする側鎖型ブロック共重合体に着目した。側鎖に導入する液晶分子には、微小水滴の散逸構造形成に有効な剛直性分子であるオリゴチオフエンを取り上げた。ブロック共重合体に導入したオリゴチオフエンは、溶媒に対する溶解性や分子構造に由来する剛直性など、相対的な性質の差を大きくするばかりでなく、導電性や発光性などの性質を利用することにより機能性分子としても期待される。

**ポリマー主鎖の合成：** ポリマー主鎖の合成は、*sec*-ブチルリチウムを開始剤としたスチレン及びイソプレンモノマーを用いたリビングアニオン重合により行った。続いて、得られたポリマーのヒドロボレーション化反応によりポリイソプレンブロックにヒドロキシル基を創出させ、ブロック共重合体を得た。

**オリゴチオフエンの合成：** オリゴチオフエンの合成は、2,2'-ビチオフエンを出発物質とし、高収率かつ得られた生成物の精製が比較的容易な Stille Coupling 反応等を有効に用い、最終生成物としてカルボン酸クロライドを有する目的のオリゴチオフエンを得た。

**ブロック共重合体 (PS<sub>400</sub>-*b*-POTI<sub>25</sub>) の合成：** ブロック共重合体とオリゴチオフエンのカルボン酸クロライドとのエステル化反応を行った。反応終了後、反応溶液をメタノ

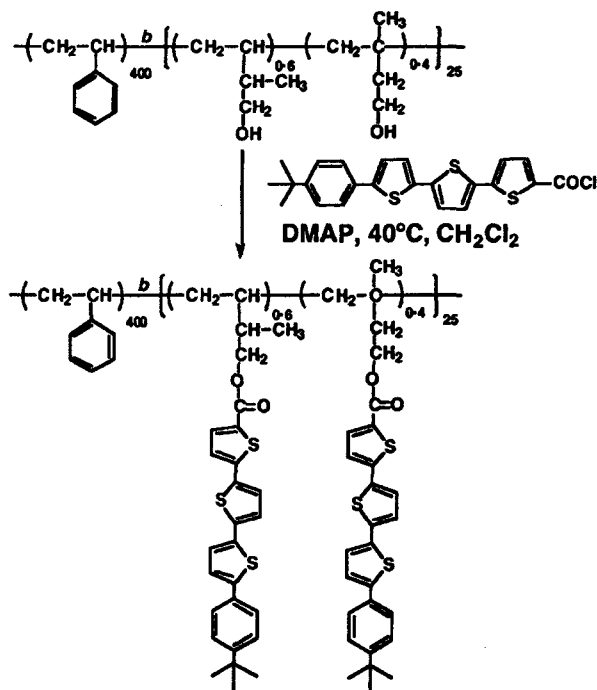


Figure 1. Synthesis of PS<sub>400</sub>-*b*-POTI<sub>25</sub>

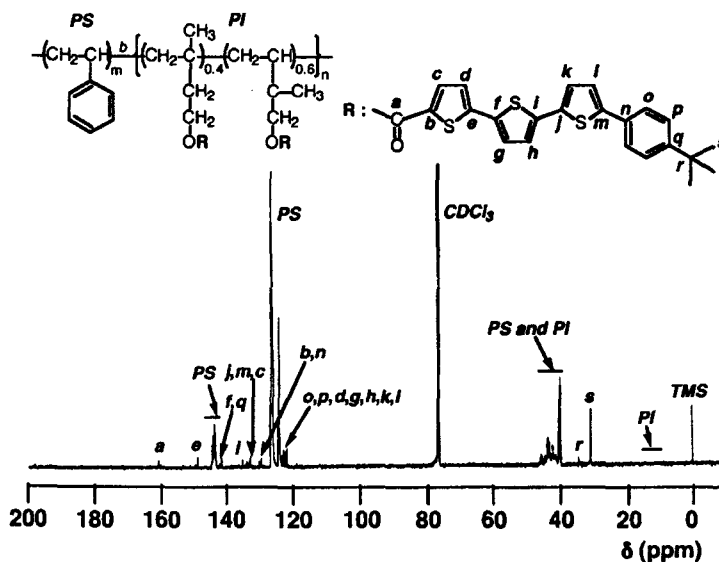


Figure 2. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of PS<sub>400</sub>-*b*-POTI<sub>25</sub> in CDCl<sub>3</sub>.

ールに投入し、沈殿した生成物をろ過、乾燥することにより得た。最後に、*n*-ヘキサン/ジクロロメタン(1/1)を溶離液に用いたフラッシュカラムにより、目的のポリマー: **PS<sub>400</sub>-*b*-POTI<sub>25</sub>**を単離精製した。

**構造解析・分子量:** 得られたブロック共重合体 **PS<sub>400</sub>-*b*-POTI<sub>25</sub>**の構造解析は、IR、NMR スペクトルの結果を基に行った。IR スペクトルでは 1700 cm<sup>-1</sup> にエステル結合のカルボニル基由来のシグナルが観測された。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルではポリスチレン、及びオリゴチオフェン由来のシグナルがそれぞれ重なり明確な帰属ができなかったが、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルでは全てのシグナルの明確な帰属をすることができた。以上の結果から、目的のポリマーが得られたことがわかった。一方、分子量に関する知見を得るために、THF 中、標準ポリスチレン換算による GPC 測定を行ったところ、Mn: 55,000、PD: 1.08 と算出された。

**熱的性質:** **PS<sub>400</sub>-*b*-POTI<sub>25</sub>**の熱的性質について検討するために、熱重量分析(TGA)と示差走査熱量測定(DSC)を行った。

TGA 曲線から、ポリマーの10%重量減少温度は 393 °Cであることがわかった。一方、DSC 曲線(2<sup>nd</sup> scan/heating)では、ポリスチレンのガラス転移点が 104 °Cに見られ、オリゴチオフェン側鎖に由来する相転移温度が 168, 238 °Cに見られたことから、オリゴチオフェンブロックの熱的な相構造変化が示唆された。

**薄膜:** **PS<sub>400</sub>-*b*-POTI<sub>25</sub>**の薄膜作製、及び薄膜構造について検討した。薄膜は、**PS<sub>400</sub>-*b*-POTI<sub>25</sub>**の二硫化炭素溶液(0.05~1.0wt%)を用い、高湿度気流下(もしくは雰囲気下)、ガラス基板、シリコンウェハー、水面上等に溶液キャスト法に

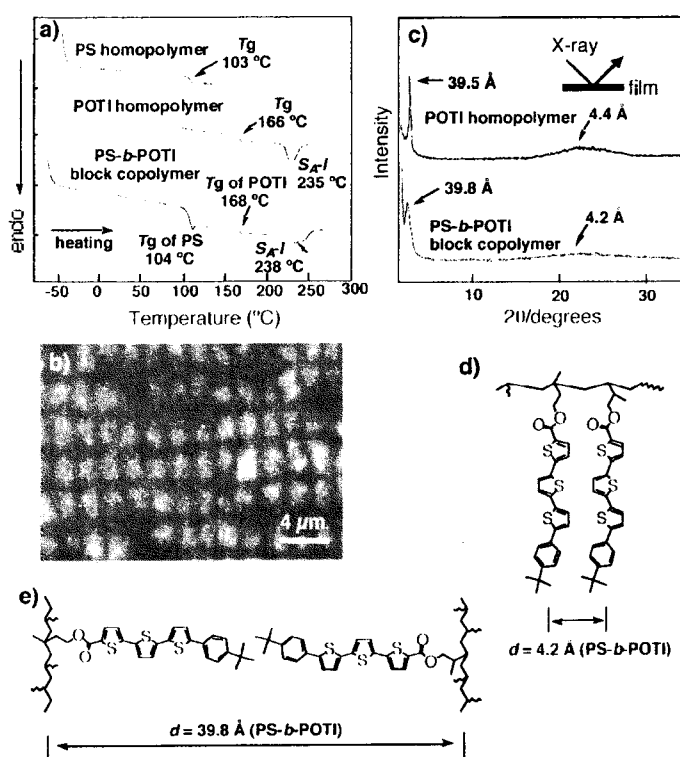
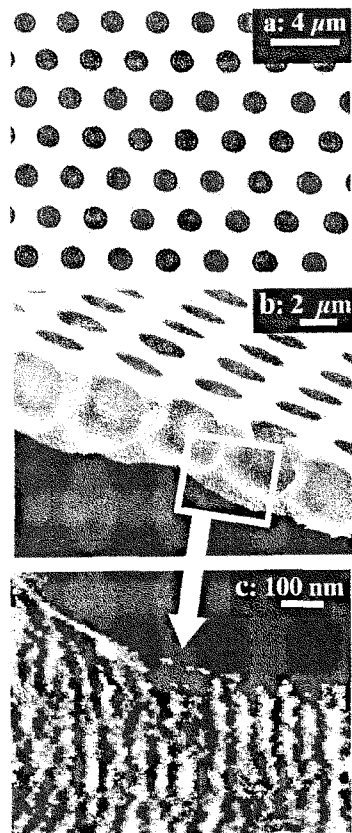


Figure 3. a) DSC traces of PS and POTI homopolymers and PS-*b*-POTI block copolymer. b) Polarized optical micrograph of microporous film in Figure 2 after thermal annealing at 170 °C for 1 min. c) X-Ray diffraction pattern of film b). d-e) Schematic representation of proposed molecular arrangement of POTI polymer within the Smectic A mesophase.

より作製した。薄膜構造観察は、光学顕微鏡（偏光）、電子顕微鏡（SEM, TEM）により行った。代表例として、0.25wt%の溶液から得られた薄膜では、直径 3cm 程の膜全体に孔径 1.3  $\mu\text{m}$  程度の規則的なマイクロポーラス構造の構築が明らかとなった。膜の断面の TEM 観察により、ポリスチレン相をマトリックスとしたオリゴチオフェンブロック相のシリンダー構造であることがわかった。ポリスチレン相(PS)とオリゴチオフェンを有するブロック相(POTI)の恒等周期は 25nm 程度で基板に対し、垂直方向に配列していることもわかった。この薄膜をオリゴチオフェン側鎖に由来する相転移温度付近の 170  $^{\circ}\text{C}$  で 1 min の熱的アニーリングを行うと、オリゴチオフェン側鎖の再配列が起こることが明らかとなった。さらに、アニーリング薄膜の X 線回折像からシリンダー型ブロック相内でオリゴチオフェン分子によるスメクチック液晶相が形成されていることもわかった。この際、マイクロポーラス構造の熱による構造変化は見られなかった。一方、規則的なマイクロポーラス構造は、溶液濃度変化によって穴の貫通した薄膜(0.1wt%)や積層型の薄膜(1.0wt%)なども得られることがわかった。



**Figure 4. Self-organized hierarchical structures over multiple length scales. [a]: Hexagonally-packed microporous structure (top view). [b]: Side view of (a). [c]: Phase-separated nanostructure.**

#### [まとめ]

ナノレベルで精密に制御された構造体の構築とそれらの広範囲にわたる規則的、かつ階層的な配列制御を目指し、分子の自己集合と散逸構造を巧みに利用することができるブロック共重合体を開発した。得られた自己組織化薄膜は、分子レベルの規則性を示す液晶構造からナノレベルの相分離構造、また微小水滴の散逸構造を反映したマイクロポーラス構造からなる3段階の階層的規則構造を構築していることがわかった。今後、このような階層的規則構造を有効に利用することにより、先端材料分野におけるセンサー材料等への応用が期待される。

<参考文献> T. Hayakawa, S. Horiuchi *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2285-2289, 2003.