

半導体高分子鎖を持つシーケンシャル ABC 型トリブロック 共重合体の精密合成

(山形大院有機) [○]伊藤蒼紀, 稲垣伸, 東原知哉*

Abstract: In this study, we proposed the synthetic methodology accessible for sequential ABC triblock copolymers containing poly(3-hexylthiophene) (P3HT) segments by the combination of Kumada-Tamao catalyst-transfer polycondensation, living anionic polymerization or atom transfer radical polymerization (ATRP), and Cu-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition (CuAAC) reaction. According to the synthetic methodology, P3HT-*b*-polystyrene (PS)-*b*-polyisoprene (PI) ($M_n = 21,800$, $D_M = 1.12$) and P3HT-*b*-poly(*n*-butyl acrylate) (PⁿBA)-*b*-PS ($M_n = 18,300$, $D_M = 1.19$) were successfully obtained after isolation by HPLC fractionation.

【緒言】

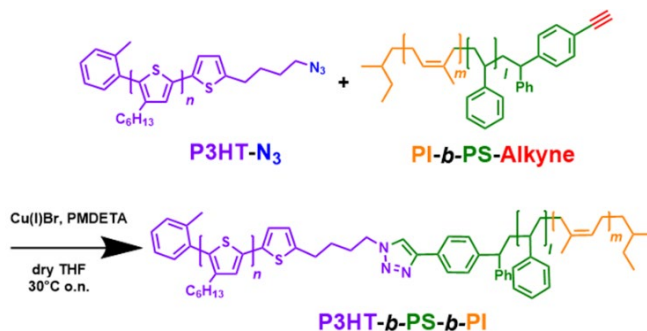
半導体高分子は、軽量かつ印刷による低コスト・大画面での製造が可能といった利点から、幅広い分野での応用が期待されている。しかし、半導体高分子は剛直な π 共役鎖を持つため、その薄膜に伸縮負荷を印加すると容易にクラックが発生し、電荷移動度が大幅に低下する。従って、半導体高分子に本質的な伸縮性を持たせる分子設計が必要である。例えば、熱可塑性エラストマーに代表されるハードーソフトーハードのシーケンスを持つ ABA 型トリブロック共重合体の設計により、トレードオフの関係にある電荷移動度と伸縮性のある程度両立させることができる^[1]。ただし、これまでの類似研究では、AB 型や ABA 型などの二成分系かつ単純なブロックシーケンスが対象となっており、半導体高分子鎖を含むより複雑な三成分系 ABC 型トリブロック共重合体に関する研究例は極めて少ない。

最近、高いガラス転移温度 (T_g) を持つ A/C 鎖と低い T_g を持つ B 鎖とを有し、かつ汎用の非 π 共役高分子鎖のみからなる三成分系 ABC 型トリブロック共重合体が、二成分系 ABA 型や CBC 型トリブロック共重合体と比べて、良好な弾性回復率を示すことが報告されている^[2]。しかしながら、半導体高分子鎖を持つ ABC 型トリブロック共重合体の合成例は極めて少なく、一般的合成手法の確立が必要である。本研究では、*p* 型半導体の P3HT 鎖、高 T_g 高分子鎖、及び低 T_g 高分子鎖とからなる ABC 型トリブロック共重合体の新規合成手法を開発した。

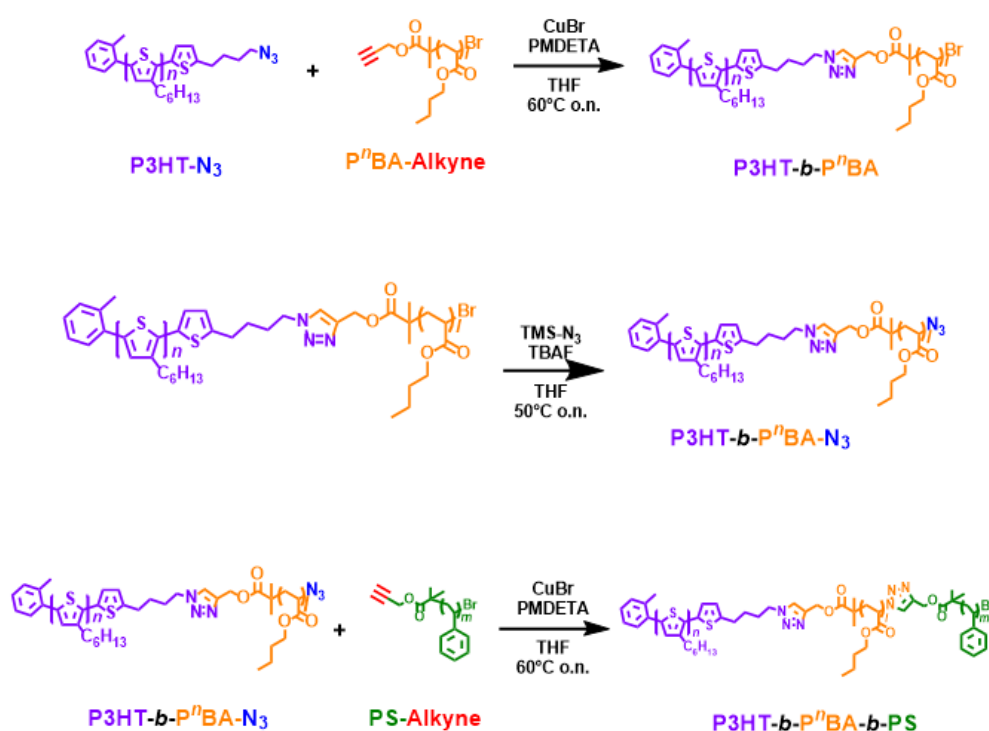
【実験】

Scheme 1 に従い、ABC 型トリブロック共重合体を合成した。まず、熊田触媒移動重合 (KCTP) 法に基づき、鎖末端にアジド基を有する P3HT (P3HT- N_3) を合成した。次にリ

ビングアニオン重合法に基づき、鎖末端にアルキニル基を有し、かつ低 T_g 高分子の PI 鎖及び高 T_g 高分子の PS 鎖とからなる AB ジブロック共重合体 (PI-*b*-PS-Alkyne) を合成した。最後に、Cu(I)Br 触媒存在下、P3HT-N₃ と PI-*b*-PS-Alkyne の高分子間でのクリック反応により、目的の ABC 型トリブロック共重合体 (P3HT-*b*-PS-*b*-PI) を合成した。また、Scheme 2 に従い、KCTP 法、原子移動ラジカル重合(ATRP)法、及び 2 回の高分子間クリック反応を組み合わせる新手法により、別種の ABC 型トリブロック共重合体 P3HT-*b*-PⁿBA-*b*-PS を合成した。



Scheme 1. P3HT-*b*-PS-*b*-PI の合成経路



Scheme 2. P3HT-*b*-PⁿBA-*b*-PS の合成経路

【結果と考察】

P3HT-N₃ と PI-*b*-PS-Alkyne の CuAAC 反応により P3HT-*b*-PS-*b*-PI を合成した。ポリマー前駆体及び P3HT-*b*-PS-*b*-PI の SEC 曲線を Figure 1、 M_n 値及び D_M 値を Table 1 にそれぞれ示す。Figure 1 より、CuAAC 反応後に原料ポリマーのトップピークが概ね高分子量側へ移動していることから、目的の反応の進行を確認した。なお、低分子側と高

分子側に肩ピークがそれぞれ観察された。低分子側のピークは未反応の原料の **P3HT-N₃** 及び **PI-PS-Alkyne** に相当すると考察される。高分子側のピークは **PI-*b*-PS-Alkyne** 同士がグレーサー反応等の副反応により二量化した高分子量体に相当すると推定される。得られた混合物の HPLC 分取により、分子

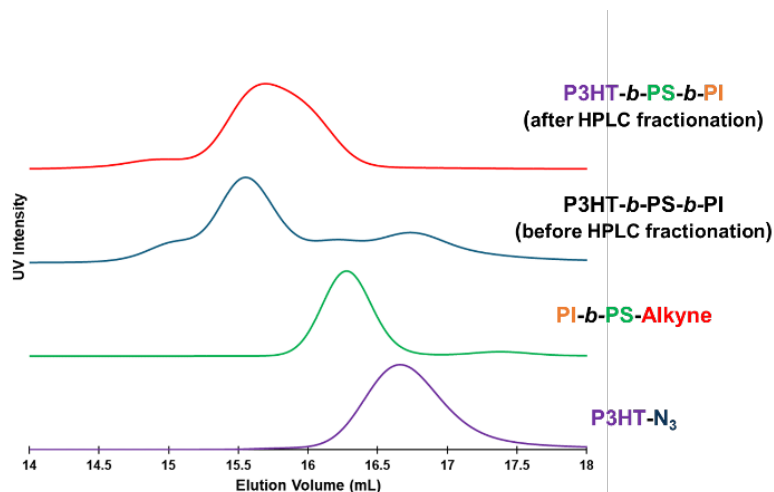


Figure 1. ポリマー前駆体及び **P3HT-*b*-PS-*b*-PI** の SEC UV 曲線

量分布の比較的狭い **P3HT-*b*-PS-*b*-PI** ($M_n = 21,800$, $D_M = 1.12$) を収率 23% で得た。**P3HT-*b*-PS-*b*-PI** の ^1H NMR 測定により組成比を算出した結果、 $\text{P3HT:PS:PI} = 23:34:43$ (by wt.) と求まった。計算値に比べて **P3HT** 組成が小さく **PI** 組成が大きくなったものの、3 成分から成る ABC 型トリブロック共重合体 **P3HT-*b*-PS-*b*-PI** の合成に成功したことが明らかになった。

Table 1. ポリマー前駆体及び **P3HT-*b*-PS-*b*-PI** の合成結果

Entry	M_n (calcd)	M_n (SEC)	$M_n(^1\text{H NMR})$	D_M (SEC)	Composition (wt %)		Yield (%)
					P3HT/PS/PI		
					calcd	$^1\text{H NMR}$	
P3HT-N ₃	5,000	9,400	6,400	1.12	100 : 0 : 0	100 : 0 : 0	90
PI- <i>b</i> -PS-Alkyne	10,000	16,000	12,900	1.02	0 : 50 : 50	0 : 45 : 55	~100
P3HT- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PI (before HPLC fractionation)	15,000	14,900	-	1.46	-	-	-
P3HT- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PI (after HPLC fractionation)	15,000	21,800	18,400	1.12	37 : 33 : 30	23 : 34 : 43	23

続いて **P3HT-*b*-P^{BA}-N₃** と **PS-Alkyne** の CuAAC 反応により **P3HT-*b*-P^{BA}-*b*-PS** を合成した。ポリマーの SEC 曲線を Figure 2、 M_n 値及び D_M 値を Table 2 にそれぞれ示す。Figure 2 より、CuAAC 反応後に原料ポリマーのトップピークが高分子量側へ移動していることを確認した。一方、低分子側と高分子量側に肩ピークがそれぞれ観察された。低分子側のピークは未反応の原料の **P3HT-*b*-P^{BA}-N₃** 及び **PS-Alkyne** に相当すると考察される。高分子量側のピークは **P3HT-*b*-P^{BA}-N₃** 同士が二量化した高分子量体に相当すると推定される。得られた混合物の HPLC 分取により、**P3HT-*b*-P^{BA}-*b*-PS** ($M_n = 17,800$, $D_M = 1.23$) を収率 42% で得た。**P3HT-*b*-P^{BA}-*b*-PS** の ^1H NMR 測定により組成比を算出した

結果、P3HT:PⁿBA:PS = 29:39:32 (by wt.)と求まり、計算値に概ね近い値であった。

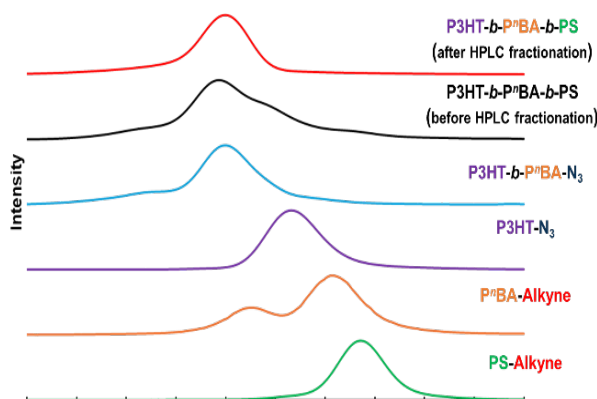


Figure 2. ポリマー前駆体及び P3HT-*b*-PⁿBA-*b*-PS の SEC UV 曲線

Table 2. ポリマー前駆体及び P3HT-*b*-PⁿBA-*b*-PS の合成結果

Entry	M_n (calcd)	M_n (SEC)	M_n (¹ H NMR)	D_M (SEC)	Composition (wt %)		Yield (%)
					P3HT/P ⁿ BA/PS		
					calcd	¹ H NMR	
PS-Alkyne	5,000	5,400	5,900	1.12	0 : 0 : 100	0 : 0 : 100	86
P ⁿ BA-Alkyne	5,000	8,800	9,300	1.22	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0	<100
P3HT-N ₃	5,000	9,400	6,400	1.12	100 : 0 : 0	100 : 0 : 0	90
P3HT- <i>b</i> -P ⁿ BA (after HPLC fractionation)	10,000	16,600	16,100	1.21	41 : 59 : 0	47 : 53 : 0	28
P3HT- <i>b</i> -P ⁿ BA-N ₃	10,000	17,000	15,000	1.27	-	-	<100
P3HT- <i>b</i> -P ⁿ BA- <i>b</i> - PS (before HPLC fractionation)	15,000	15,800	-	1.46	-	-	-
P3HT- <i>b</i> -P ⁿ BA- <i>b</i> - PS (after HPLC fractionation)	15,000	17,800	23,500	1.23	30 : 43 : 27	29 : 39 : 32	42

【結論】

本研究では、KCTP 法、リビングアニオン重合法または ATRP 法、及び高分子間クリック反応を組み合わせることで、半導体高分子を持つ ABC 型トリブロック共重合体の新規合成手法を開発した。ATRP 法を用いた手法では、導入するポリマー鎖の数に応じてクリック反応を繰り返すことで、四成分系 ABCD 型や五成分系 ABCDE といった、より複雑なブロック共重合体の合成が原理的に可能である。今後、本提案手法が一般的合成法として確立されることが期待される。

【参考文献】

- [1] Higashihara, T. et al. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 315.
- [2] Albanese, K. R. et al. *ACS Polym. Au* **2023**, *3*, 376.