

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620172

研究課題名(和文) ABA型ブロックポリチオフェンの合成と導電性熱可塑性エラストマーの開発

研究課題名(英文) Semiconducting Thermoplastic Elastomers Based on ABA Block Copolythiophenes

研究代表者

東原 知哉 (Higashihara, Tomoya)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50504528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、伸縮性のある有機エレクトロニクス材料開発の一環として、世界初となる主鎖が共役ユニットで繋がった導電性熱可塑性エラストマーの開発を目的とした。今回初めて開発に成功したABA型全共役ブロックポリチオフェンは、ナノレベルで良好に相分離し、かつポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT=A)ドメイン内において規則正しく並んだ結晶性を示し、一種の階層構造を構築することが明らかとなった。このような階層構造において、P3HT結晶ドメインが半導体熱可塑性エラストマーの物理架橋ユニットとして振る舞うと期待される。

研究成果の概要(英文)：The thiophene monomer having trisiloxane units could be polymerized by Kumada Catalyst-Transfer Polymerization (KCTP) to afford well-defined poly(1,1,1,3,3,5,5-heptamethyl-5-(6'-(thien-3''-yl)hexyl)trisiloxane-2'',5''-diyl) (P3SiHT) with low dispersity, which was a viscous material with fluidity. In addition, we are successful in synthesizing novel all-conjugated hard-soft-hard ABA triblock copolymer, where A and B were P3HT and P3SiHT, respectively, based on the KCTP method. In the ABA triblock copolymer thin film, the formation of a hierarchical morphology is clearly observed in which P3HT crystalline domains align in the "edge-on" orientation within the excluded area from P3SiHT domains by phase separation, as supported by differential scanning calorimetry (DSC), UV-vis spectroscopy, and grazing incident X-ray diffraction (GIXD). These phase-separated P3HT crystalline domains can be physical linkers in the semiconducting thermoplastic elastomers.

研究分野：高分子合成

キーワード：ブロック共重合体 半導体高分子 エラストマー ポリチオフェン シロキサン

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池、有機トランジスタ、有機メモリに代表される電子デバイス構成材料のフレキシブル化や将来的な変形、折りたたみ、ストレッチャブル化に大きな注目が集まっている。汎用半導体高分子材料であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)は、高溶解性と高電荷移動度を示す一方、結晶性が200以上と高く成型が難しい上、もろく、デバイス搭載後の外部応力に対する脆弱性が問題になっている。フレキ化や様々な変形にも耐える電子デバイスの将来を考えると、高い伝導特性と力学・応力特性を示すエラストマーの開発は急務である。

我々は、側鎖にトリシロキサン基を有する立体規則性の高い新規ポリチオフェン誘導体の合成に成功しており、室温で液体状態であった。立体規則性と分子量の高いポリチオフェン誘導体は、通常、結晶性が高く、高い T_m あるいは高い T_g を示すため、室温で流動性を示した例はこれまでにない。そこで、このポリチオフェン誘導体をSoftセグメントとし、両側にHardセグメントとして結晶性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT) (T_m 220) を連結すれば、新しい導電性・熱可塑性エラストマーが得られるのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、Hard-Soft-Hardセグメントを有するABA型全共役ブロックポリチオフェンを新規合成し、全共役ポリチオフェン材料として世界初となる導電性熱可塑性エラストマーの開発を目的とした。なお、研究期間内に明らかにする点として、下記2項目を検討した。

- ・精密連鎖重縮合によるABAブロック共重合体の合成検討

- ・導電性熱可塑性エラストマーの熱特性、光特性およびモルフォロジー評価

精密連鎖重縮合によるABA全共役ブロック共重合体の合成および半導体エラストマーの性質を特徴づける熱特性解析およびポリマー膜の詳細なモルフォロジー制御を達成することで、近い将来のフレキシブル電子デバイス開発に繋がる一貫した研究基盤を確立できる。

3. 研究の方法

(1) 精密連鎖重縮合によるABAブロック共重合体の合成検討

ABA型トリブロック共重合体を合成する場合は、(方法1) 開始剤にA,B,Aの順にモノマーを3ステップで添加するか、(方法2) 両末端2官能性開始剤を用いて、B,Aの順にモノマーを2ステップで添加する方法が一般的であり、両方検討した。方法1に従い、従来の熊田触媒移動型重縮合(引用文献)または我々の開発した亜鉛アート錯体を用いた精密連鎖重縮合法(引用文献)を採用し、

ABAトリブロック共重合体の合成を行った。

(2) 導電性熱可塑性エラストマーの熱特性およびモルフォロジー評価

得られたエラストマーの熱特性は、加熱重量変化、示差走査熱量分析により評価した。光特性についてはUV-visスペクトル測定により評価した。なお、薄膜状態での相分離構造および結晶構造のモルフォロジー評価として、大型放射光施設SPring-8での微小角入射小角X線散乱(GISAXS)測定法および微小角入射広角X線散乱(GIWAXS)測定法を採用した。

4. 研究成果

(1) 精密連鎖重縮合によるABAブロック共重合体の合成検討(引用文献)

当初計画では、方法2による両末端2官能性開始剤の開発も予定していたが、開始剤合成のプロセスが煩雑であることより、方法1でのアプローチに注力した。最初に、重合法の有効性を確かめるため、図1に従って熊田触媒移動型重縮合を用い、直鎖型トリシロキサン基を側鎖末端に有するチオフェンモノマーの重合検討を行った。通常モノマー前駆体とGrignard試薬との反応時間を30分としていたが、10分とすることで収率と数平均分子量が改善した。これは反応時間を短くした分、反応前にGrignard試薬型モノマーの失活する割合が減少したためであると考えられた。

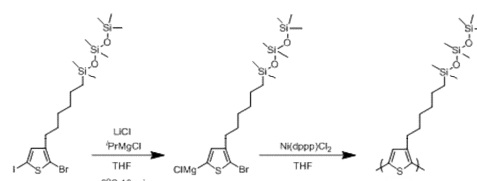


図1. 直鎖型トリシロキサン基を側鎖末端に有するチオフェンモノマーの熊田触媒移動型重縮合

続いて図2に示すように重合系中に逐次的にモノマーを添加し、P3HT (=A) とトリシロキサン側鎖基を導入したポリチオフェン誘導体(P3SiHT=B)セグメントからなるABA型トリブロック共重合体の合成を行った。

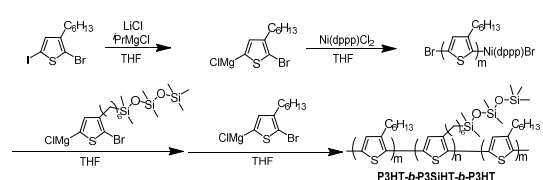


図2. ABA型トリブロック共重合体の合成

図3にSEC曲線(UV検出器、標準ポリスチレン)を示す。単峰性かつ狭い分子量を保ったままトップピークが高分子量側に移動していることから、目的のABA型トリブロック

共重合体が得られたことが分かった。また、数平均分子量は 20,000 で、狭い分子量分布 1.19 を有することが分かった。さらに ^1H NMR 測定により P3HT および P3SiHT セグメントの重量比が P3HT/P3SiHT=53/47 と求まった。この比は 2 種モノマーの仕込み比と良い一致を示した。

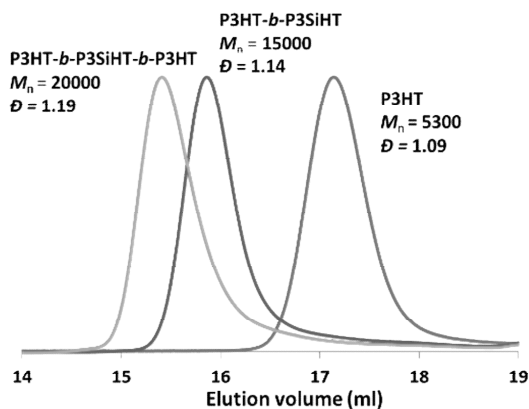


図 3 . A セグメント (P3HT) , AB ジブロック共重合体 (P3HT-*b*-P3SiHT) , および ABA トリブロック共重合体の SEC 曲線 (UV 検出器)

以上より、方法 1 および熊田触媒移動型重縮合法を採用することで、目的の ABA 型全共役ブロックポリチオフェンの合成法が確立できた。

(2) 導電性熱可塑性エラストマーの熱特性およびモルフォロジー評価

図 4 に ABA トリブロック共重合体の DSC 曲線を示す。P3HT ドメインの T_m および T_c に由来する吸熱および発熱ピークが 194 °C および 167 °C にそれぞれ観測された。一方、P3SiHT ドメインに相当するピークは観測されなかったものの、P3HT 単体ポリマーと同様の高い T_m を示したことは、ブロックで結合された P3HT の結晶相が P3SiHT ドメインから排斥され、相分離構造が構築されたことを支持するもので、熱可塑性エラストマーとしての機能発現に寄与する。さらに ABA トリブロック共重合体膜の UV-vis 吸収スペクトル測定より、620 nm 付近の P3HT 単体ポリマー膜に見られる分子間エネルギー移動に相当する振動吸収が観測されたことより、ブロック共重合体膜中での独立した P3HT ドメインの存在が明らかとなった。このことより、膜への応力変形の際に、膜内に独立に分散形成した P3HT 結晶ドメインが物理架橋のリンカーとしての役割を果たすと期待できる。今回、ABA トリブロック共重合体の分子量がそれほど高くないためか、自立膜を形成することができず、応力変形特性評価には至らなかったものの、ABA トリブロック共重合体膜の熱特性、光特性から、ブロック共重合体のエラストマー機能発現で極めて重要な、相分離構造構築を突き止めることに成功した。

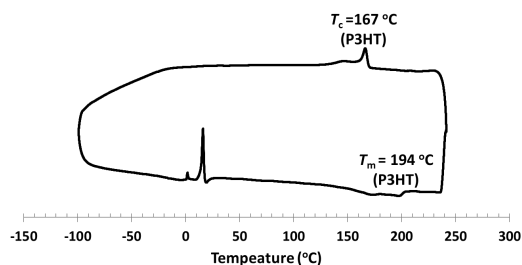


図 4 . ABA トリブロック共重合体の DSC 曲線 (0、20 付近のピークは熱分析装置のノイズに相当)

さらに相分離構造を詳しく解析するため、ABA トリブロック共重合体膜の GISAXS および GIWAXS 測定を行った。

GISAXS 測定は BL46XU@SPRing-8 において、X 線エネルギー=10.314 keV、入射角=0.15 °、カメラ長=2981 nm の条件で行った。図 5 に P3HT と P3SiHT セグメントからなるブロックコポリマー (P1-P3 は既存 AB ジブロック共重合体、P4 は今回合成した ABA トリブロック共重合体) の 1D プロファイルを示した。いずれのポリマーも面内方向にのみ散乱ピークを示し、面外方向には散乱ピークは確認されなかった。また、ABA トリブロック共重合体 = P4 のピークが P1-P3 と比較して広角側にシフトしているのは、ABA トリブロック共重合体を構成する各セグメントの分子量が小さいためであると考えられた。さらに散乱ピークの強度が増大していることから、ABA トリブロック共重合体の方が、AB ジブロック共重合体に比べて、相分離が促進されていると考えられる。

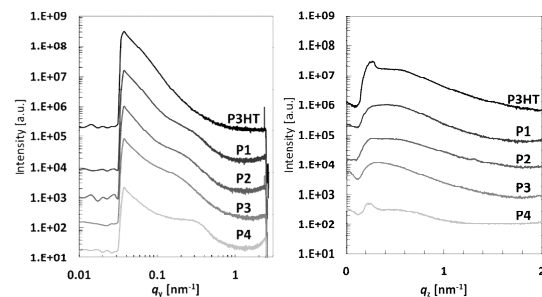


図 5 . 1 次元 GISAXS プロファイル : (左) 面内方向、(右) 面外方向 (P1=P3HT-*b*-P3SiHT, $M_n = 26,500$, $D_n=1.11$, P3HT=73wt%; P2=P3HT-*b*-P3SiHT, $M_n = 34,700$, $D_n=1.17$, P3HT=56wt%; P3=P3HT-*b*-P3SiHT, $M_n = 40,800$, $D_n=1.25$, P3HT=48wt%; P4=P3SiHT-*b*-P3HT-*b*-P3SiHT, $M_n = 20,000$, $D_n=1.19$, P3HT=53wt%)

次に、ブロック共重合体薄膜の GIWAXS による結晶構造解析を行った。GIWAXS 測定は BL46XU@SPRing-8 において X 線エネルギー=12.398 keV、入射角=0.12 °、カメラ長 174.1 mm の条件で行った。いずれのブロックコポリマーも P3HT ホモポリマーと同様に側鎖のヘキシル基が基板に対して垂直に配向

(edge-on 配向性)することが分かった。ブロック共重合体中の P3HT セグメントの - スタッキング間距離は P3HT 単体ポリマーのそれとほぼ同程度であった。

GISAXS 測定および GIWAXS 測定の結果より、今回初めて開発した ABA トリブロック共重合体は、P3HT ドメインと P3SiHT ドメインに良好に相分離し、かつ P3HT ドメインは P3HT 単体ポリマーと同様に edge-on 配向されている、一種の階層構造を示すことが明らかとなった。相分離により排斥された P3HT ドメインが P3HT 単体ポリマーと同様の結晶性を示すことは、DSC や UV-vis スペクトル測定の結果と合致している。またこのようなモルフォロジーにおける P3HT 結晶ドメインは、半導体熱可塑性エラストマーの物理架橋のリンカーとしての役割を果たすと期待できる。

<引用文献>

- T. Higashihara, E. Goto, M. Ueda, ACS Macro Lett. 1, 2012, 167-170
A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, Macromolecules 37, 2004, 1169-1171
S. Miyane, H. Mori, and T. Higashihara, Microsyst. Technol. 22, 2016, 3-10

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9件)

- S. Miyane, H. Mori, T. Higashihara, Synthesis and Characterization of All-conjugated Hard-soft-hard ABA Triblock Copolythiophene, Microsyst. Technol. 査読有, 22, 2016, 3-10.
H. Fujita, T. Michinobu, S. Fukuta, T. Koganezawa, T. Higashihara, Sequentially Different AB Diblock and ABA Triblock Copolymers as P3HT:PCBM Interfacial Compatibilizers for BHJ Photovoltaics, ACS Appl. Mater. & Interfaces, 査読有, 8, 2016, 5484-5492.
E. Goto, S. Nakamura, S. Kawachi, H. Mori, M. Ueda, T. Higashihara, Precision Synthesis of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) with Low Dispersity Using Zincate Complex Catalyzed by Nickel with Ligand of 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethane, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 査読有, 52, 2014, 2287-2296.

[学会発表](計 10件)

- T. Higashihara, Architectural Design of π -Conjugated Polymers for Organic Electronics, Hangyang University and Yamagata University Mini Workshop 2016, Yamagata University, Japan, January 12,

2016

東原 知哉, 共役系高分子の精密合成と有機エレクトロニクスへの応用、高分子学会東北支部講演会、山形大学・米沢キャンパス、2015年12月3日

東原 知哉, 共役系高分子材料合成の精密制御と有機エレクトロニクスへの応用、第23回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、秋田県仙北市・田沢湖(プラザホテル山麓荘)、2015年11月20日

東原 知哉, 共役系高分子の精密合成と電子デバイスへの応用、関東高分子若手研究会2015ミニシンポジウム、仙台・秋保温泉・岩沼屋、2015年9月17~18日

東原 知哉, 理想的な相互進入型有機薄膜太陽電池を目指した半導体ブロックポリマー群の開発、第64回高分子討論会、仙台・東北大学川内キャンパス、2015年9月15~17日

T. Higashihara, Synthesis and Characterization of Well-defined Polythiophenes and Their Derivatives with Narrow Molecular Weight Distribution, Yamagata University-France-Brazil Advanced Polymer Chemistry Symposium in Yonezawa, Yamagata University, Japan, June 4, 2015

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://higashihara-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

東原 知哉 (HIGASHIHARA, Tomoya)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 50504528