

電気・光学デバイスへの応用を目指したボトムアップによるナノスケール材料の調製

森 健¹、南川慶二¹、渡辺卓志¹、原口雅宣²

Bottom-up Syntheses of Nano-scale Materials for Electronic and Optoelectronic Devices

by

Takeshi MORI, Keiji MINAGAWA, Masanobu HARAGUCHI, and Takushi WATANABE

(Received)

Rod-coil amphiphilic diblock copolymers consisting of oligo(2,5-di-*n*-octyloxy-1,4-phenylenevinylene) (OPV) as a rod and a hydrophobic block, and poly(ethylene oxide) (PEO) as a coil and a hydrophilic block were synthesized by a convergent method. The aggregation behavior of the block copolymers in a selective solvent (THF / H₂O) was probed by utilizing the absorption and the emission of the OPV block. With increasing H₂O content, the absorption maximum was blue-shifted, the emission from the molecularly dissolved OPV decreased, and that from the aggregated OPV increased. The transmission electron microscopy observation revealed that the block copolymers with the PEO weight fractions of 41 and 62 wt% formed cylindrical aggregate with a diameter of 6-8 nm and a length of several hundreds nanometer, while, the block copolymer with 79 wt% of PEO fraction formed distorted spherical aggregates with an average diameter of 13 nm.

Key Words: block copolymer, oligo(*p*-phenylenevinylene), self-assembly, nano-wire

1. はじめに

剛直性高分子(ロッド)と屈曲性高分子(コイル)から

1 徳島大学工学部化学応用工学科

Department of Chemical Science and Technology

Faculty of Engineering, The University of Tokushima

2 徳島大学工学部光応用工学科

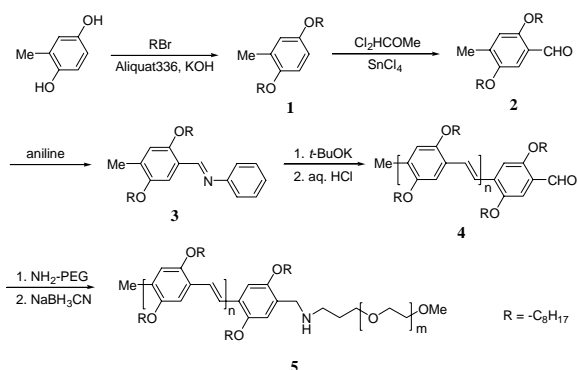
Department of Optical Science and Technology

Faculty of Engineering, The University of Tokushima

* 連絡先: 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1

徳島大学大学院工学研究科

なるロッド コイルブロックは従来のコイル コイルブロックポリマーとは異なる自己組織化挙動をとるため、興味深く研究されている。⁽¹⁾ロッド コイルブロックポリマーは球、シリンダーおよびラメラ状の集合構造を形成することが報告されており、これらの集合体においてロッド部はその高い秩序性のため平行に配列することが知られている。⁽²⁾これまでに報告されたロッド コイルブロックポリマーにおいて、ロッド部として用いられた高分子には、ポリペプチド、⁽³⁾ポリイソシアネート、⁽⁴⁾液晶性高分子⁽⁵⁾および 共役系高分子^{(6),(7)}がある。なかでも 共役系高分子は電気的および光学的



Scheme 1. Synthesis of PPV-*block*-PEG.

な性質を持つため、それを一成分として含むブロックポリマーの自己組織化によって得られた集合体はナノスケールの機能性材料として応用できる可能性がある。

本研究では 共役系高分子として高い導電性、電場発光性および非線形光学効果を持つことが知られるポリパラフェニレンビニレンを用いることにした。また、コイル高分子として PEG を用い、PPV-*block*-PEG を合成して、その自己組織化挙動を調べた。

2. 結果および考察

2・1 PPV-*block*-PEG の合成

PPV-*block*-PEGの合成はScheme 1 に従って行った。PPVの合成はSiegrist polycondensationを用いた。⁽⁸⁾この方法では欠陥のないトランス体を選択的にできることで知られる。UVスペクトルを測定したところ、 λ_{max} は 480 nm となった。⁽⁸⁾この値から重合度 $n = 8$ と決定した。また、¹H-NMRから重合度を決定したところ 10 程度となりよい一致を示した。末端アミノ化PEGとPPV末端のアルデヒド基の間でイミドを形成した後これをNaBH₃CNを用いて還元することによりカップリングさせた。その後、カラム精製を行いブロックポリマーを単離し、¹H-NMRによって同定を行った。PEG鎖長の異なる3種類のポリマーを得た。得られたポリマーの性質をTable 1 にまとめた。

polymer 2の熱的性質をDSCおよび偏向顕微鏡により調査した。polymer 2は58 にPEGの融解に伴う吸熱が見られた。しかしながら、PPVホモポリマーで見られる180 付近の吸熱がpolymer 2では観察されなかった。そこで偏向顕微鏡観察を行うと、結晶から液晶への転移が160 付近に存在することが分かった。

Table 1. Molecular parameters of PPV-*block*-PEG.

polymer	M_n		PEG weight fraction (wt%)	M_w/M_n
	PPV	PEG		
1	3200	2200	41	1.3
2	3200	5200	62	1.2
3	3200	11800	79	1.2

2・2 PPV-*block*-PEG のスペクトル特性

THFはブロックポリマーの良溶媒であるが、水は選択溶媒となる。そこで、THF/水の混合溶媒にブロックポリマーを溶解したときのPPVのUVスペクトルを測定した。polymer 2についての結果をFig. 1(a)に示

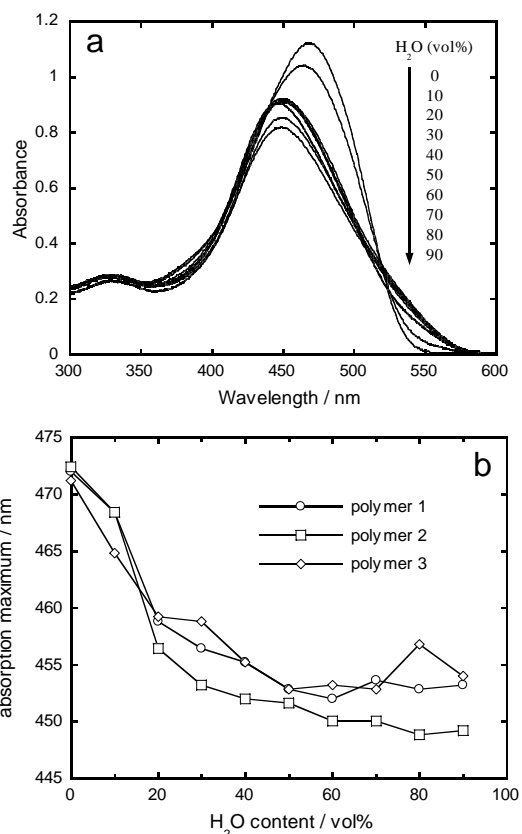


Fig. 1 (a) UV spectra of polymer 2 solutions with various H₂O concentration, and (b) plots of the H₂O concentration of the solvent versus the absorption maximum for three polymers

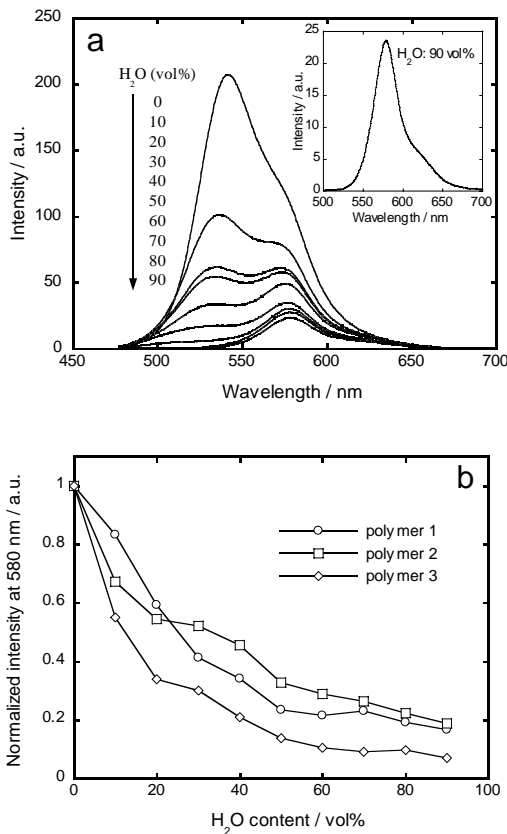


Fig. 2 (a) Fluorescence spectra of polymer 2 solutions with various H₂O concentrations (the inset shows the fluorescence spectrum in a solvent of 90 vol% H₂O) and (b) plots of the H₂O concentration of the solvent versus the normalized emission intensity at 580 nm for three polymers

した。水含量の増加に伴い、470 nm付近の極大吸収波長がブルーシフトし、吸光度が低下するという淡色効果が現れ、かつ吸収端のレッドシフトが見られた。この変化は、PPVホモポリマーがH会合するときの変化と同じものであることから、^{(9),(10)}ブロックポリマーのPPV部のH会合が示唆された。Fig. 1(b)には3つのポリマーについて極大吸収波長のシフトをプロットしている。3つのポリマーで同様の傾向を示し、極大吸収波長は水含量の増加とともに40%までは減少し、それ以上になると変化は頭打ちした。このことはPEO鎖長によらずOPV部の会合の程度は等しいことを示している。

次に、蛍光スペクトルの測定を行った。結果をFig. 2(a)に示した。THFのみのとき540 nmに発光が見られ、580 nm付近に肩を持っていた。水含量が上がるとつれ

て、540, 580 nmともに発光強度は低下してくるが、相対的に580 nmの発光が大きくなった。また、625 nmに新しく発光が現れた。以上の現象は、PPVホモポリマーの会合時においても見られる現象である。^{(9),(10)}540 nmの発光は分子分散したPPVに由来し、580と625 nmの発光は会合したPPVに由来すると考えられる。⁽¹⁰⁾

Fig. 2(b)には水含量の増加に伴う580 nmの発光強度の変化をプロットした。3種のポリマーで曲線の形は類似しており、いずれも水含量が50%までは発光強度の低下が見られた。この結果は、PPVの会合の程度がPEG鎖長に依存しないことを再度、示すものであった。

2・3 PPV-*block*-PEGの会合体のTEM観察

PPV-*block*-PEGの会合体をTEM観察した。会合体の調製は、ポリマーをTHFに溶かしておき、そこへ水を加えて、THF:水=1:1とすることで行った(ポリマー濃度0.1 wt%)。会合体の分散液をTEMグリッドへたらし、りんタングステン酸により陰性染色を行い、TEM観察した結果をFig. 3に示す。polymer 1および2はシリンダー状会合体を形成していることがわかる。polymer 1についての拡大写真からシリンダーは明るいコアが黒く縁取られていることが分かる。りんタングステン酸はPEGを染色することが知られているため⁽¹¹⁾、明るいコアがPPVであり、暗い部分がPEGであろうと考えられる。PPV部の直径はpolymer 1および2どちらの場合も6-8 nmとなり、その分布は狭かった。またその長さは数百nmであった。

理論的には、ロッド-コイルブロックポリマーが会合した場合のコア内でのロッド高分子のパッキングは、単分子層状と二分子層状の二種類が提案されている(Fig. 4)。⁽²⁾本系では、PPVの8量体の長さは5.1 nmであるから、シリンダーの直径は単分子層に近い。また、これまでに報告されているロッド-コイルブロックポリマーの系では単分子層状のパッキングのみが報告されている。^{(6),(7)}

PPVは蛍光性を有するため、蛍光顕微鏡によりシリンダーの観察ができるのではないかと考えた。しかしながら、失敗に終わった。それはTEMで見たシリンダーの長さが数100 nm程度しかなく、サイズが蛍光顕微鏡の検出下限以下であったためと考えられる。

polymer 2について会合体の調製条件を種々変えた。しかしながら、ポリマー濃度を0.01-0.1 wt%まで変えようが、H₂O含量を10-90 vol%まで変えようが会合体の構造には影響がなく、またその直径には変化がな

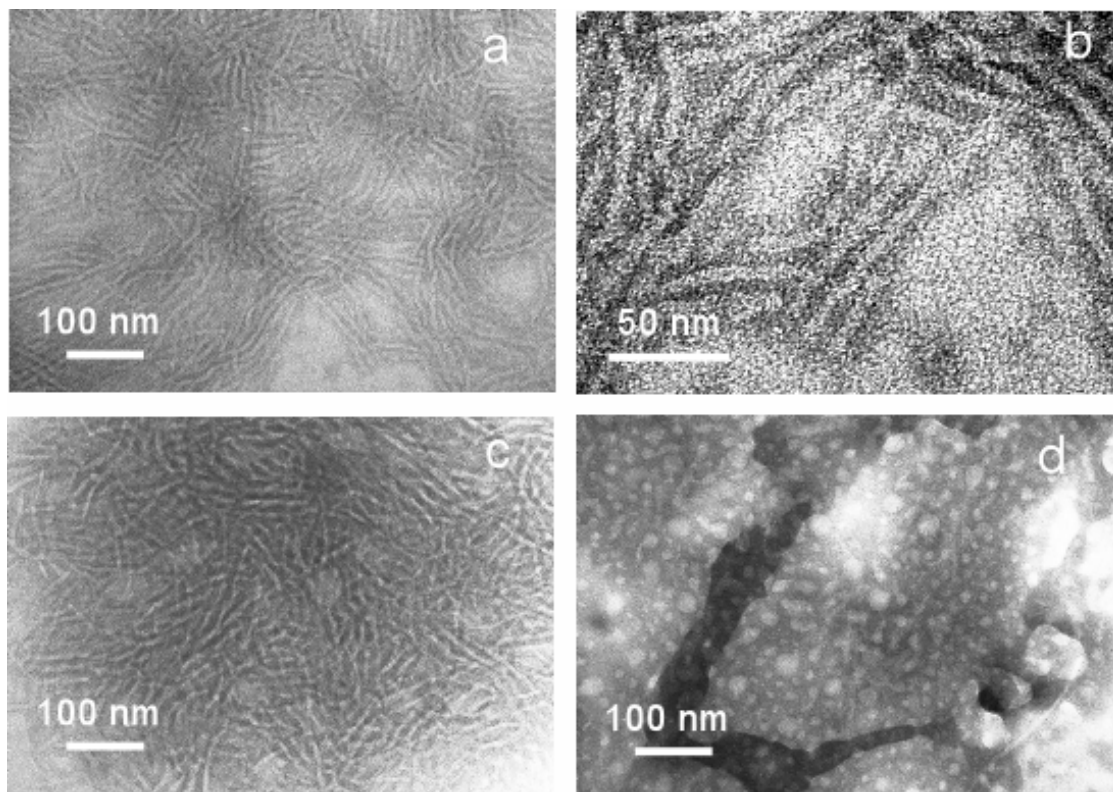


Fig. 3. TEM images of aggregates formed from three polymers: (a) polymer 1, (b) polymer 1 (magnified image), (c) polymer 2, and (d) polymer 3.

った。

Fig. 3 d から分かるように、polymer 3 はいびつな球状の会合体を形成した。平均直径およびその標準偏差はそれぞれ 13 および 5 nm であり、粒度分布は小粒径側に偏っていた (Fig. 5)。このことは、大粒径のもの

は小粒径のものが粒子間会合してできたものであることを示している。シリンダーと球を比較すると、前者の方がより PEG が伸び切る必要があるため、エントロピー的には不利な構造である。polymer 3 では PEG が一番長いため、エントロピー的に不利なシリンダーではな

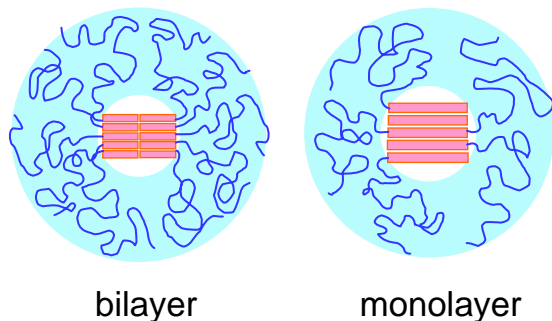


Fig. 4 Two packing models of cylinders of rod-coil diblock polymers

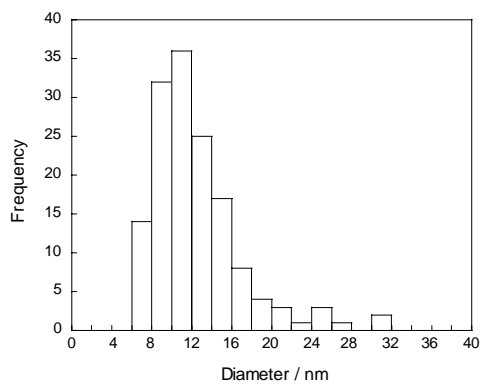


Fig. 5 Histogram of diameter distribution of aggregates of polymer 3.

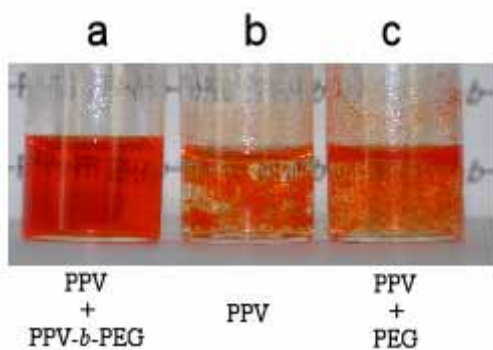


Fig. 6 Photograph of polymer solutions. (a) PPV (0.01 wt%) and polymer 2 (0.1 wt%), (b) PPV (0.01 wt%), and (c) PPV (0.01 wt%) and PEG (0.1 wt%) solutions.

く球になったと考えられる。

2・4 PPV-*block*-PEGによるPPVの可溶化

コイル コイルブロックポリマーによって形成される球⁽¹²⁾およびシリンダー状会合体⁽¹³⁾のコアに化学物質を可溶化できることが知られている。このような性質は球状会合体をドラッグデリバリーへ応用する場合などに利用されている⁽¹²⁾。我々は、PPV-*block*-PEGの形成する会合体へのPPVの可溶化を検討した。Fig. 6に示す通り、PPVはTHF:水=1:1の混合溶媒には溶解せずマクロな沈殿を生じる。また、そこにPEGを加えても同様である。しかしながら、PPV-*block*-PEGを加えると、溶解することが分かった。そこで、溶解したときの構造をTEM観察した。

Fig. 7には polymer 2 / PPV 混合溶液 (THF / 水 = 1 / 1) の透過率と、PPV 混合割合の関係を全ポリマー

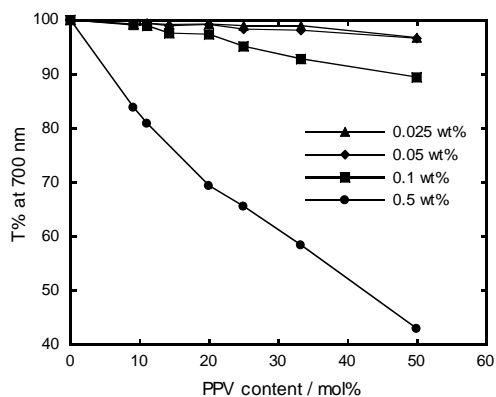


Fig. 7 Transmittance of PPV / polymer 2 mixture with different total polymer concentration.

濃度を変えて調べた結果を示した。全ポリマー濃度が0.1 wt%以下のとき、すべての混合比において透過率は90%以上であり、PPVはブロックポリマーによって可溶化されていることが分かった。そこで、PPVを可溶化させているときの構造をTEM観察した。結果をFig. 8に示す。PPV含量が33 mol%以上のとき、ナノメートルサイズの会合体が見られたものの、その構造はあいまいであった。一方、PPV含量が25 mol%以下ではシリンダー状の会合体が観察された。しかしながら、その直径はブロックポリマー単独のときのように均一ではなかった。一つの会合体の中に細い部分と太い部分が混在していた。細い部分の直径は6 nmであり、太い部分は10 nm以上であった。そこで、PPVを可溶化している会合体の構造は次のようであると考えられる。つまり、PPVホモポリマーとブロックポリマーのPPV部は平行に配行してシリンダー会合体のコアを形成し、そのコア

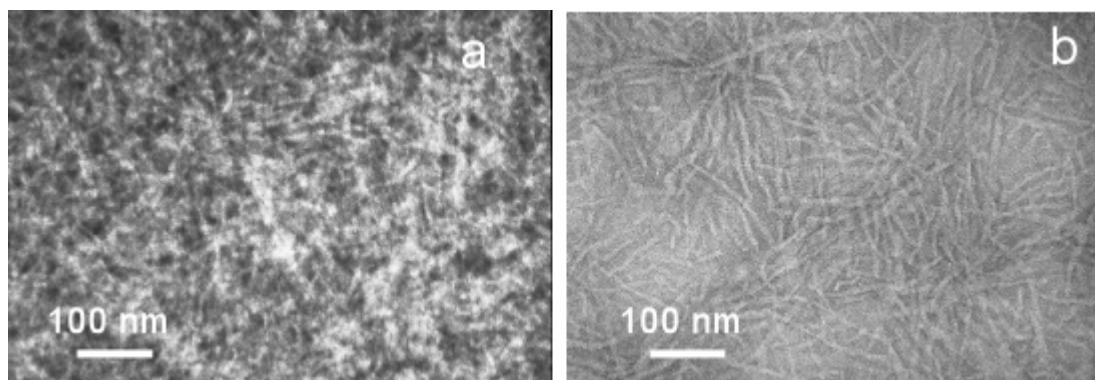


Fig. 8 TEM images of PPV and polymer 2 mixtures. PPV contents were (a) 33 mol% and (b) 25 mol%.

は単分子層と二分子層構造が共存していると考えられる。

3. まとめ

本研究によって以下のことが明らかとなった。

1. PEG 鎖長の異なる PPV-*block*-PEG の合成が、アゾメチン結合の還元という方法で合成可能であった。
2. 選択溶媒中でブロックポリマーは PPV 部を平行に並べて会合していることが UV および蛍光を用いた測定から示唆された。
3. 会合体の構造は PEG の重量分率に依存して変化した。分率が 41 と 62 wt% の場合には直径 6-8nm のシリンダー状構造であり、コアでの PPV の配列は単分子層構造であると推測された。また分率が 79 wt% の場合には、いびつな球状構造を形成した。
4. PPV-*block*-PEG のようなロッド コイルのブロックポリマーに対するロッドポリマーの可溶化を初めて調べた。その結果、可溶化させる PPV の含量に依存してその構造はシリンダー状からナノメートルサイズのいびつな構造まで変化することがわかった。

参考文献

- (1) Loos, K.; Muñoz-Guerra, S.: Microstructure and Crystallization of Rigid-Coil Comblike Polymers and Block Copolymers, In *Supramolecular Polymers*; Ciferri, A., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2000; Chapter 7.
- (2) Williams, D.R.M.; Fredrickson, G.H.: Cylindrical Micelles in Rigid-Flexible Diblock Copolymers, *Macromolecules* 1992, 25, 3561-3568.
- (3) Gallot, B.: Comb-like and block liquid crystalline polymers for biological applications, *Prog Polym Sci* 1996, 21, 1035-1088.
- (4) Chen, J.T.; Thomas, E.L.; Ober, C.K.; Hwang, S.S.: Zigzag Morphology of a Poly(styrene-*b*-hexyl isocyanate) Rod-Coil Block Copolymer, *Macromolecules* 1995, 28, 1688-1697.
- (5) Tu, Y.; Wan, X.; Zhang, D.; Zhou, Q.; Wu, C.: Self-Assembled Nanostructure of a Novel Coil-Rod Diblock Copolymer in Dilute Solution, *J Am Chem Soc* 2000, 122, 10201-10205.
- (6) Leclère, P.; Calderone, A.; Marsitzky, D.; Francke, V.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Brédas, J.L.; Razzaroni, R.: Highly Regular Organization of Conjugated Polymer Chains via Block Copolymer Self-Assembly, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1042-1046.
- (7) Wang, H.; You, W.; Jiang, P.; Yu, L.; Wang, H.H.: Supramolecular Self-Assembly of Conjugated Diblock Copolymers, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 986-993.
- (8) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn H.: Effective Conjugation Length and UV/vis Spectra of Oligomers, *Acta Polym.* 1997, 48, 379-384.
- (9) Hsu, J.-H.; Fann, W.; Chuang, K.-R.; Chen, S.-A.: Fluorescence from Conjugated Polymer Aggregates in Dilute Poor Solution, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 2375-2380.
- (10) Chen, S.H.; Su, A.C.; Han, S.R.; Chen, S.A.; Lee, Y.Z.: Molecular Aggregation and Luminescence Properties of Bulk Poly(2,5-di-*n*-octyloxy-1,4-phenylenevinylene), *Macromolecules* 2004, 37, 181-186.
- (11) Khan, T.N.; Mobbs, R.H.; Price, C.; Quintana, J.R.; Stubbersfield, R.B.: Synthesis and colloidal behavior of a polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide) block copolymer, *Eur. Polym. J.* 1987, 23, 191-194.
- (12) Rösler, A.; Vandermeulen, G.W.M.; Klok, H.-A.: Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers, *Adv. Drug. Delivery. Rev.* 2001, 53, 95-108.
- (13) Dalhaimer, P.; Bates, F.S.; Discher, D.E.: Single Molecular Visualization of Stable, Stiffness-Tunable, Flow-Conforming Worm Micelles, *Macromolecules* 2003, 36, 6873-6877.