

# 研究助成 研究成果報告書

平成29年 9月 25日

公益財団法人 江野科学振興財団  
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

\_\_\_\_\_櫻井 庸明\_\_\_\_\_ 印

記

## 1. 研究課題名

和文

フォルダマーの材料科学：力学刺激に応答して電気伝導特性がスイッチする新規エラストマーの開拓

英文

Materials Science of Foldamers: Development of Novel Elastomers with Switchable Conductivity Responsive to Mechanical Stimuli

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 櫻井 庸明	ローマ字表記 Tsuneaki Sakurai
所属大学・機関名 京都大学大学院工学研究科	英訳表記 Graduate School of Engineering, Kyoto University
学部・部課名 分子工学専攻	英訳表記 Department of Molecular Engineering
役職名 助教	英訳表記 Assistant Professor

## 3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

#### 4.英文抄録（300 語以内）

Alternating copolymers of perylenediimide (PDI) derivatives and linear flexible macromonomers such as poly(dimethylsiloxane) (PDMS), poly(ethylene glycol) (PEG), and poly(propylene glycol) (PPG) were synthesized via polycondensation reactions. The obtained polymers form interpolymer and/or intrapolymer  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions among PDI moieties in both solution and in solid state. In solution, clear intrapolymer folding behavior was confirmed for (PDI-PDMS)<sub>n</sub>-type polymers by absorption and fluorescent spectroscopy. The characteristic absorption spectral shape was confirmed in THF at any measured concentrations, while smaller quantum yield was observed for THF than that in CHCl<sub>3</sub> and toluene. On the other hand, (PDI-PEG)<sub>n</sub> showed both inter- and intra- polymer stacking behaviors depending on the concentration while (PDI-PPG)<sub>n</sub>-type polymers adopt random-coil structures probably due to the steric hindrance of methyl groups near the PDI cores. These stacking behaviors were not seen in the PDMS-PDI-PDMS and PEG-PDI-PEG -type polymers, indicating the effect of alternating polymer structures on acceleration of  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions. In the solid film state, the authors found the possibility that the conductivity along intermolecular stacking prevailed against that along intramolecular stacking, as evaluated by microwave-based conductivity evaluation technique. (PDI-PEG)<sub>n</sub> films exhibited the maximum electron mobility among the series studied here, where its value yielded 0.3 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

#### 5.研究目的

本研究では、折りたたみ高分子「フォルダマー」の考え方を材料科学に応用し、 $\pi$  共役系分子骨格とポリ（オリゴ）ジメチルシロキサン（PDMS）との交互共重合体から構成される新規なエラストマーを設計・合成する。この高分子は、通常は  $\pi$ - $\pi$  相互作用により折りたたみ挙動を示し、材料中で  $\pi$  共役系分子骨格が自発的に整列するため電気伝導経路が形成される半導体高分子である。この高分子に力学的刺激（引っ張り刺激）を印加すると、PDMS に由来するゴム弾性により折りたたみ構造がほどけ、伸びきり構造となるため電気伝導経路は崩壊する。力学的刺激に応答して電気伝導特性がスイッチするスマートマテリアルとして振る舞うエラストマーとしての応用展開を行う。

具体的には、ペリレンジイミドやベンゾチエノベンゾチオフェン骨格などの  $\pi$  電子系骨格とオリゴシロキサン鎖との交互共重合体の合成により、引っ張り刺激に応答して電気伝導性がスイッチするスマートマテリアルへの展開が可能な新規エラストマーを開拓する。フォルダマーとして振る舞うポリマーは、高い電荷輸送特性を示す有機半導体として知られるベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT; 正孔輸送能を示す) やペリレンジイミド (PDI; 電子輸送能を示す) とポリ（オリゴ）ジメチルシロキサン (PDMS) の交互共重合体である。上記の  $\pi$  電子系分子骨格は  $\pi$ - $\pi$  相互作用により固相中で集積しやすいことが知られており、特に BTBT はその高い結晶性により二次元シート状に、PDI は一次元カラム状に集積することが知られている。そのため、適切な鎖長を持つ PDMS との交互共重合体中では、 $\pi$  共役系コアの積層により一次元もしくは二次元電荷輸送経路が構築されることが期待される。これにより「折りたたみ構造」が導くソフトな有機半導体の開拓が実現できる。さらにこの高分子は PDMS の弾性により、エントロピー弾性を示しエラストマーとして振る舞うことが予想される。このエラストマーフィルムに力学刺激（引っ張り刺激）を与えた際に PDMS 鎖が引っ張り方向に配向することで、それに連結している  $\pi$  共役系部位も影響を受けるため積層構造の崩壊もしくは部分的崩壊が起こる。したがって、電気伝導特性の低下が観測されることが予想される。このような挙動を示す材料は、「力学的刺激に応答して電気伝導特性がスイッチするスマートマテリアル」に他ならない。これを、今まで材料設計へと活用されたことのないフォルダマーの折りたたみ $\rightleftharpoons$ 伸びきり構造変化によって実現することで、新しい『フォルダマーの材料科学』を開拓する。

## 6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

## 7.今後の研究の見通し

これまで、ペリレンジイミドと柔軟鎖の交互共重合体を合成し、それらがフォルダマーとして振る舞うことを分光学的に示した。一方で、その固体状態での電荷輸送特性を非接触評価法により評価したが、折り畳み構造が最も形成されていると考えられる PDMS 鎖を有するフォルダマーが小さな過渡電気伝導度を示したことから、折り畳み部位の存在が必ずしも光電流を生み出すのに最適ではない可能性が示唆された。しかし、現状の測定では分子鎖間の電気伝導度も含んだ評価となってしまうため、これの寄与を分けるためには、絶縁性高分子マトリックスで希薄条件を作り出した上で測定を実施する必要があると考える。この絶縁性高分子として弾性を有するものを選択すれば、フレキシブルエレクトロニクスへの応用可能性も検討できると考えている。また、より長距離秩序を有する折り畳み構造を実現するために、水素結合部位の導入も効果的であると考え、新しい高分子鎖の設計を行い、その効果を実験的に確かめる。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

"Control of optical and electrical properties of nano sheets by chemical structure of turning point in foldable polymer"

Taichi Ikeda, Hiroyuki Tamura, **Tsuneaki Sakurai**, Shu Seki  
*Nanoscale* **2016**, 8, 14673–14681.

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。〈E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com〉

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。