

令和五年度 卒業論文

P3HT/p-xylene 溶液のゲル化点のレオロジー測定

2024年 3月

名古屋大学 工学部 物理工学科  
増渕研究室

082020020 油野瑞貴

# 要旨

共役系高分子 Poly(3-hexylthiophene)(P3HT) はその高い溶解性、加工性から有機エレクトロニクス分野でのデバイス作成などへの応用を期待されている。P3HT は有機溶媒中で自己組織化してウィスカー状の構造を形成し、それらがネットワークを作ることによって物理ゲル (有機ゲル) を形成する。このゲルについては構造、特性など様々な研究が行われているが、そのゲル化点を詳しく調べた研究はない。本研究では P3HT/*p*-xylene 溶液のゲル化温度、ゲル化時間をレオロジー測定から決定する。ゲル化点の決定には Winter-Chambon の基準を使用した。複数の周波数 1,3,10,30 rad/s で弾性率の温度、時間依存性を測定し、得られたデータから弾性要素、粘性要素の比である  $\tan \delta$  を求め、その周波数ごとの交点からゲル化点を決定した。また、DSC 測定、顕微鏡観察を行い、レオロジー測定で得られた結果と比較した。結果として P3HT/*p*-xylene 溶液のおおよそのゲル化温度、時間をレオロジー測定から決定できた。DSC 測定、顕微鏡測定から得られた結果と比較しレオロジー測定で得られたゲル化点は妥当であると考えられる。

# 目次

要旨	1
第 1 章 序論	3
1.1 共役系高分子 P3HT	3
1.2 P3HT 有機ゲル	3
1.3 ゲル化点の決定	4
1.4 本研究の目的	6
第 2 章 実験方法	7
2.1 試料調製	7
2.2 粘弾性試験	8
2.2.1 温度変化	10
2.2.2 時間変化	10
2.3 示差走査熱測定	11
2.4 顕微鏡観察	12
第 3 章 結果	13
3.1 粘弾性測定	13
3.1.1 温度変化	13
3.1.2 時間変化	17
3.2 示差走査熱測定	21
3.3 顕微鏡観察	22
第 4 章 考察	23
第 5 章 結論	24
謝辞	25
補遺	26
参考文献	28

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 共役系高分子 P3HT

Poly(3-hexylthiophene) (以下 P3HT) は共役系高分子の一種であり、ドーピングによって導電性を持つ。柔軟な長いアルキル側鎖を持つことで溶解性に優れており、高い加工性を持つことから、有機エレクトロニクスの分野で広く研究されている [1, 2]。

### 1.2 P3HT 有機ゲル

P3HT は有機溶媒中で自己組織化してアスペクト比の高いウィスカー (ひげ) 状の結晶 [3] を作り、それらが溶媒を巻き込んで熱可逆性を持つ物理ゲル (有機ゲル) を形成する。このゲルについては様々な先行研究がある [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]。

Malik ら [4] は、P3HT 有機ゲルのゲル化メカニズムを示差走査熱測定 (DSC)、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM)、広角 X 線散乱 (WAXS)、紫外可視 (UV-vis) 分光などの測定を通じて調査し、P3HT/xylene ゲルが熱可逆性を持つことを確認し、ゲル中で P3HT が形成する結晶子が架橋として機能していること、ゲル化プロセスがコイルからロッドの形成、ロッドの凝集による結晶子の形成という過程を経ていることを推察した。また、ゲル化したサンプルから溶媒を乾燥させて得られた薄膜は同様の溶液からキャストしたものより導電性が高いことを示した。

Newbloom ら [5] は有機光起電力 (OPV) デバイスなどの有機エレクトロニクス開発において、高分子の作るネットワークの構造を制御する方法として共役系高分子のゲル化を研究した。P3HT/*p*-xylene 溶液の小角中性子散乱 (SANS) 測定やレオロジーと導電性の同時測定などを行い、P3HT 有機ゲルのネットワーク構造と物性の関係を調べ、導電性の変化が機械的特性の変化と同時に起きていることを確認している。

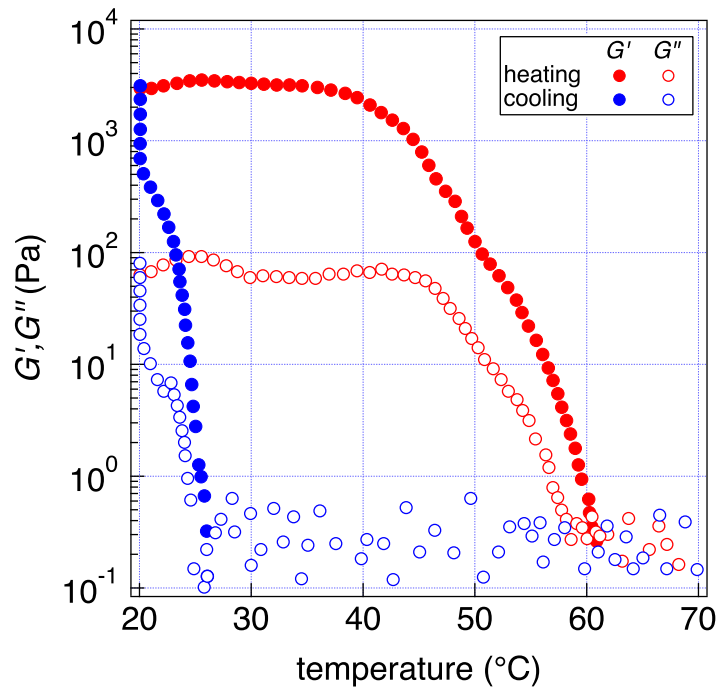


図 1.1 P3HT/p-xylene ゲルの弾性率の温度依存性 (先行研究 [5] より引用)

図 1.1 は先行研究 [5] で得られた、P3HT/p-xylene 溶液の弾性率  $G'$ ,  $G''$  の温度依存性を周波数 1Hz で測定した結果を示すグラフである。青色のシンボルは冷却過程、赤色のシンボルは加熱過程を示している。80 °Cで溶かした溶液を 20 °Cまで 2 °C/分の速度で冷却、20 °Cで時間を置き、80 °Cまで 2 °C/分の速度で再加熱を行っている。冷却によって約 26 °Cから弾性率が上昇し、20 °Cで時間をおくことで上昇を続け、そこから再び 2 °C/分の速度で 80 °Cまで加熱すると弾性率が減少し、約 61 °Cで弾性率が測定限界を下回っている。この時、弾性率は冷却、加熱時で弾性率の変化の様子が異なり、熱ヒステリシスを示していることがわかる。

この研究で Newbloom らは、弾性率が落ち切り測定限界を下回った 61 °Cをゲルの融解温度と説明していた。しかし、以下に述べるように、単一周波数による測定で得られる  $G'$ ,  $G''$  の交点でゲル化点を決定することには問題がある。

### 1.3 ゲル化点の決定

レオロジー的には、ゲル化は粘度が無限大に発散し、有限の弾性率が発現する点で起こる。Winter, Chambon の基準によると、粘弾性測定によってゾル-ゲル転移点が決定できる。Winter, Chambon は、臨界ゲル (ゲル化点におけるゲル) の貯蔵弾性率  $G'(\omega)$ 、損失弾性率  $G''(\omega)$  は周波数の冪乗に比例することを提案した [11]。

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n \quad (1.1)$$

式 (1.1) は粘度の発散と有限の弾性率が発現する点と一致し、ゲル化点の定義と言える。

Winter らは polydimethylsiloxane(PDMS) を使用し、架橋反応をいくつかの時間で停止させ、その時々弾性率の周波数依存性を調べた。その結果、提案された式 1.1 の挙動は実際のゾル-ゲル転移でも確認され、実験と整合することが確認された。

図 1.2 は、先行研究 [11] で得られた両対数グラフであり、横軸が角周波数  $\omega$ 、縦軸が PDMS の弾性率  $G', G''$  を示す。ゲル化以前（グラフ右側）の PDMS の弾性率は  $G''$  が、 $G'$  を上回っており、粘性的であることがわかる。一方、ゲル化後（グラフ左側）の PDMS の弾性率は  $G'$  が  $G''$  を上回り、弾性的である。その中間で  $G'$  と  $G''$  が広い周波数範囲にわたって周波数の冪乗に比例しており、式 (1.1) と整合している。

この関係から、 $G', G''$  の比である損失正接  $\tan \delta = G''/G'$  はゲル化点において周波数によらず一定になることが分かる。このことから、ゲル化に関わる温度や時間などのパラメータに対する  $\tan \delta$  の変化を複数の周波数で測定することで、その交点からゲル化点を決定できる。

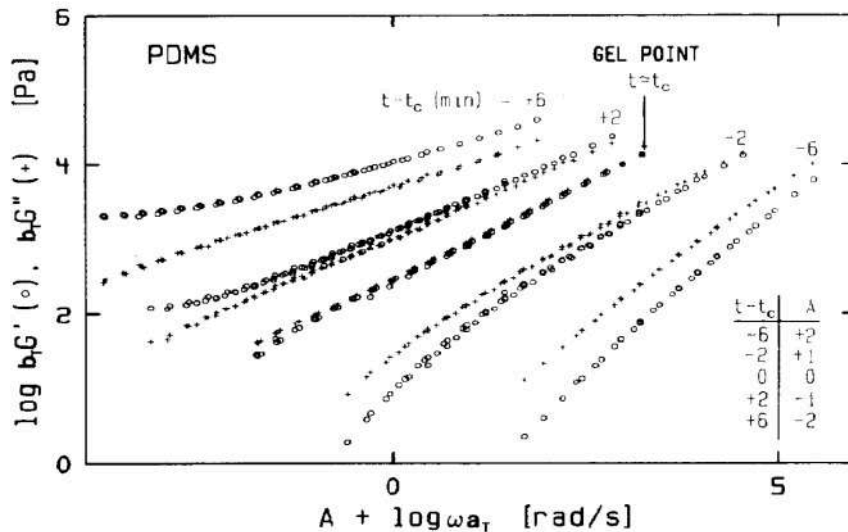


図 1.2 ある時間で反応を止めた PDMS サンプルの弾性率の周波数依存性 (先行研究 [11] より引用)

この方法を用いたゲル化点の決定は様々な物質で行われている [12, 13]。Chiou ら [12] は UV 硬化ポリマー系（チオール-エン系）の架橋挙動に対するコロイド状のシリカ充填材の影響をレオロジー測定などから調べ、これらの充填系のポリマーの架橋に関する Winter-Chambon 基準の妥当性を検討している。その結果、メチル鎖を表面に結合させたシリカを含む試料全てで損失正接が一点で交差し、Winter-Chambon 基準に従うことを確認している。Liu ら [13] は  $\kappa$ -カラギーナン水溶液のゲル化挙動をレオロジーにより調査し、 $\kappa$ -カラギーナン水溶液ゲルの熱可逆性を確認した。また、Winter-Chambon 基準を含む様々な方法でゲル化温度を決定して比較し、ゲルの形成、融解温度は濃度に依存することを示した。

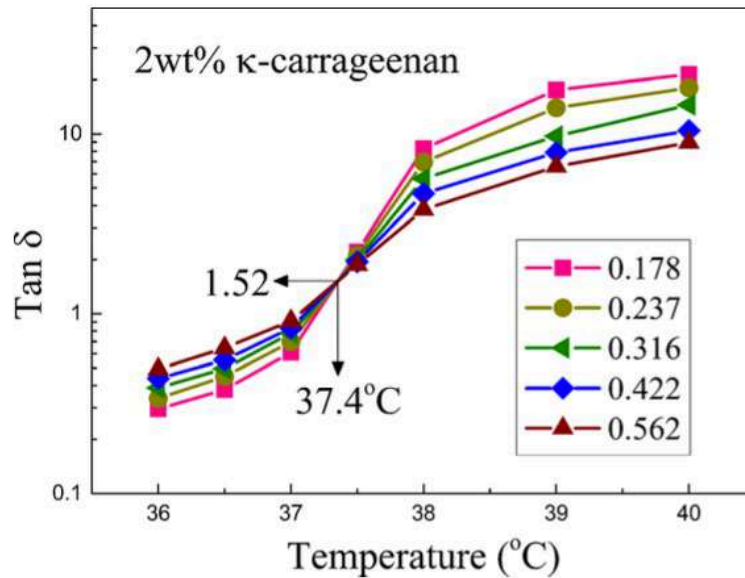


図 1.3  $\kappa$ -カラギーナン水溶液の複数周波数における  $\tan \delta$  の温度依存性 (先行研究 [13] より引用)

図 1.3 は複数の温度 (36 °C~40 °C) で測定された弾性率の周波数依存性から求めた  $\tan \delta$  のグラフである。  $\tan \delta$  が 37.4 °C で交わっていることがわかる。 Liu らは、非平衡過程である周波数 1 Hz、温度変化速度 1 °C/min の粘弾性測定で得られた  $G'$  と  $G''$  の交点より、複数周波数での測定で得られた  $\tan \delta$  の Winter-Chambon 基準による交点の方がより実際の臨界ゲル温度に近いと推察している。

## 1.4 本研究の目的

P3HT/p-xylene 溶液について、構造、力学特性、導電特性など様々な調査が行われているが、レオロジー的に適切なゲル化点の調査は行われていない。レオロジー的に妥当なゲル化挙動を調べるには、複数周波数による測定が必要である。本研究では複数周波数でのレオロジー測定を用いて、P3HT/p-xylene 溶液のゲル化点の Winter-Chambon 基準による決定を試みる。また、DSC 測定、顕微鏡観察を組み合わせ、ゲル化に伴う系の状態変化を観察し、レオロジー測定でのゲル化挙動と比較する。

## 第2章

# 実験方法

### 2.1 試料調製

実験試料には regioregularP3HT(Sigma-Aldrich)(平均重量平均分子量  $M_w = 50,000 - 100,000$ ) と *p*-xylene(98 %)(ナカライテスク)を使用した(図 2.1)。試料は再沈等を行わずそのまま使用した。



図 2.1 試料：P3HT(左)、*p*-xylene(右)

P3HT/*p*-xylene を 30mg/mL になるように電子天秤 AUW220D(SHIMADZU) で計りとり試薬瓶内で混合した。次に瓶にスターラーチップを入れてマグネティックスターラー RSH-6DN(AS-ONE) で 70 °C で加熱し、回転速度 150rpm で攪拌した。サンプルは加熱後、十数分で十分に融解し、溶液になった。

以下の図 2.2,2.3 に P3HT/*p*-xylene 混合物を加熱攪拌した状態の溶液と室温で数時間置き固化したゲルの外観を示す。





図 2.2 70 °Cで加熱した状態の P3HT/*p*-xylene 溶液の外観



図 2.3 室温で数時間置いた P3HT/*p*-xylene ゲルの外観

図 2.2 では溶けて流動性を持ったやや明るい赤褐色透明のサンプルが確認でき、底には攪拌用のマグネットチップが見えた。一方で、図 2.3 では、室温でおくことでサンプルはゲル化して暗褐色で不透明となり、傾けても流れなくなった。また、背後が透けて見えないことも確認できた。

## 2.2 粘弾性試験

粘弾性試験にはレオメーター DHR2 (TA-instruments) を使用した (図 2.4)。実験中は溶媒の乾燥を防ぐためソルベントトラップを使用した (図 2.5)。またサンプルのローディング後に市販のフッ素系オイル CH141 (AZ 社) を用いて試料側面を保護した (図 2.6,2.7)。フッ素オイルの溶媒揮発を防ぐ効果については補遺にまとめた。(5 章)



図 2.4 装置：DHR2 の外観

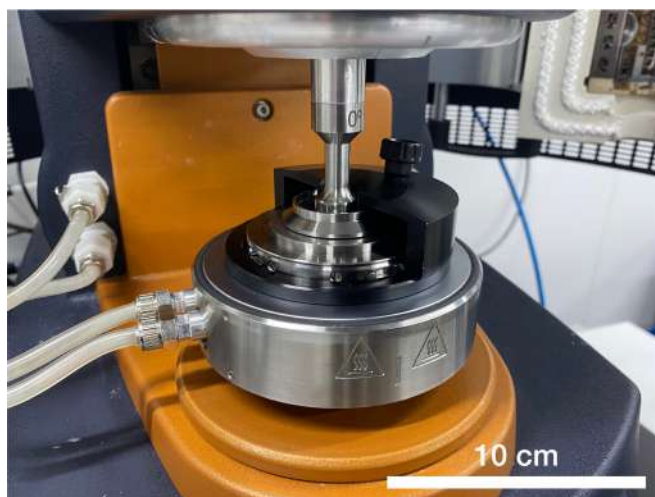


図 2.5 ソルベントトラップ



図 2.6 フッ素オイル

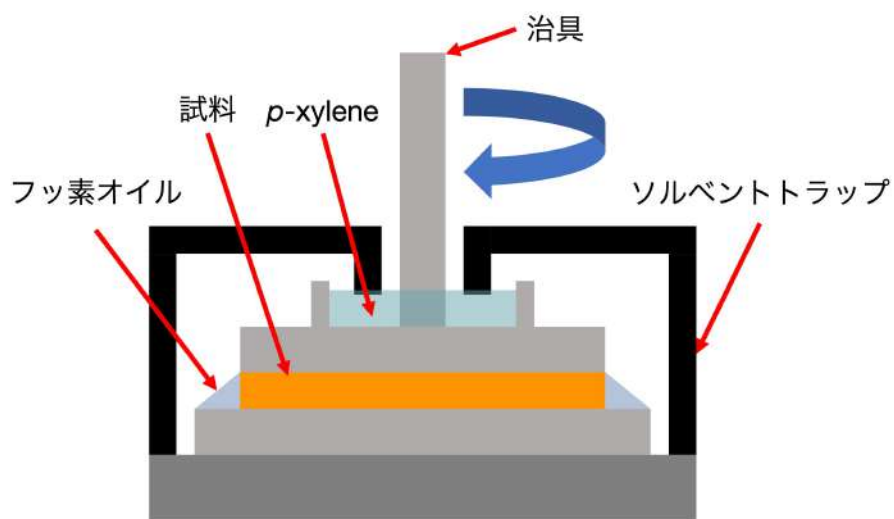


図 2.7 治具の模式図

### 2.2.1 温度変化

レオメーターにセットしたサンプルの温度を変化させた時の P3HT/*p*-xylene 溶液の弾性率の変化を測定した。

ステージは温度制御可能なペルチェステージを使用した。治具は平行プレート (40mm) を使用し、ギャップは 400 $\mu$ m とした。ひずみ振幅は線形域に収まるように 1% を選択した。Winter-Chambon の基準で解析するため、角周波数は 1,3,10,30 rad/s の 4 つの周波数を用いた。

ホットスターラーで 70 $^{\circ}$ C に加熱攪拌された状態サンプルを 15 $^{\circ}$ C の治具にセットした後、サンプルのトリミング、フッ素オイルによる保護を行った。測定を開始し、15 $^{\circ}$ C で 5 分置いた後、測定を開始し、70 $^{\circ}$ C まで 2 $^{\circ}$ C/min で昇温した。その後 70 $^{\circ}$ C で 10 分置き、15 $^{\circ}$ C まで 2 $^{\circ}$ C/min で降温した。

### 2.2.2 時間変化

レオメーターにセットし加熱したゾル状態のサンプルを、一定の温度に下げた時の粘弾性を測定した。

温度変化測定と同様に、治具はペルチェ平行プレート (40mm) を使用し、ひずみ振幅を 1%、角周波数を 1,3,10,30rad/s と選択した。

70 $^{\circ}$ C で加熱攪拌された状態サンプルを 20 $^{\circ}$ C の治具にセットした後、サンプルのトリミング、フッ素オイルによる保護を行った。その後もう一度レオメーター内で 70 $^{\circ}$ C まで加熱して 5~10 分保持してサンプルを溶かし、設定温度 (20, 25, 30 $^{\circ}$ C) に急冷し始めると同時に測定を開始し、設定温度まで冷却が完了してからは等温で測定を行った。

## 2.3 示差走査熱測定

P3HT/*p*-xylene ゲルの固化、融解に伴う熱量変化を追うために、示差走査熱測定 (DSC) 測定を装置 DSC25 (TA-instruments) で行った (図 2.8)。

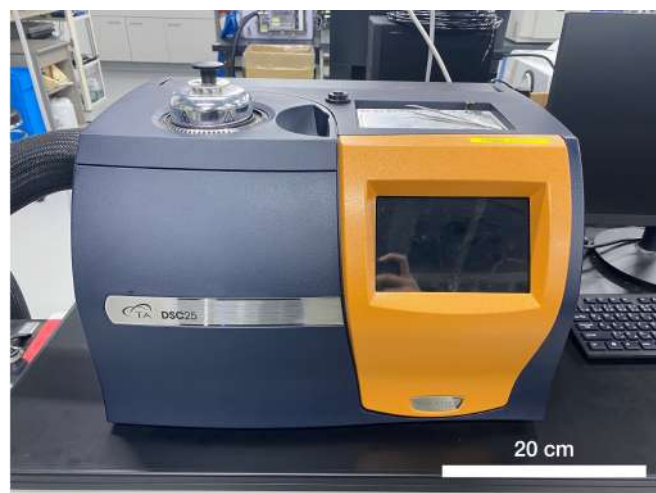


図 2.8 装置：DSC25 の外観



図 2.9 DSC25 炉内の様子

キシレンの漏洩とそれによる装置の汚染を防ぐため、サンプルパンには T-zero Hermetic Pan を使用した。調製した P3HT/*p*-xylene サンプルを 17mg を計り取りパンに詰め、図 2.9 で示した DSC 炉内にサンプルパン (中央手前) とリファレンスパン (中央奥) をセットし、測定を行った。測定は窒素雰囲気下で行い、リファレンスパンには実験日に準備した空のパンを使用した。

パンをセットしたのち、70 °C に昇温して 10 分保持し、2 °C/min で 15 °C まで降温した。その後 15 °C で一定時間 (30 分/2 時間) 保持し、2 °C/min で 70 °C まで昇温した。昇温、降温速度はレオロジー測定と合わせている。

## 2.4 顕微鏡観察

光学顕微鏡 (図 2.10) により P3HT/*p*-xylene 溶液のゲル化を観察した。

装置は光学顕微鏡 BX-53(Olympus) と、温度制御用にせん断ステージ CSS45-W(Linkam) を使用した。せん断ステージは温度調整にのみ使用し、せん断は加えていない。せん断ステージを開き、内部を示した図 2.11。中央の円内にサンプルを満たし、観察を行なった。

せん断ステージに試料をセットし、70 °Cで加熱して保持した後、1 °C/min で 15 °Cまで冷却し、サンプルの見た目の変化を追った。



図 2.10 顕微鏡と備え付けられたせん断ステージの外観



図 2.11 せん断ステージ内部の様子

## 第3章

## 結果

### 3.1 粘弾性測定

#### 3.1.1 温度変化

P3HT/*p*-xylene 溶液の異なる周波数での粘弾性の温度変化測定の結果を図 3.1 から 3.4 に示す。

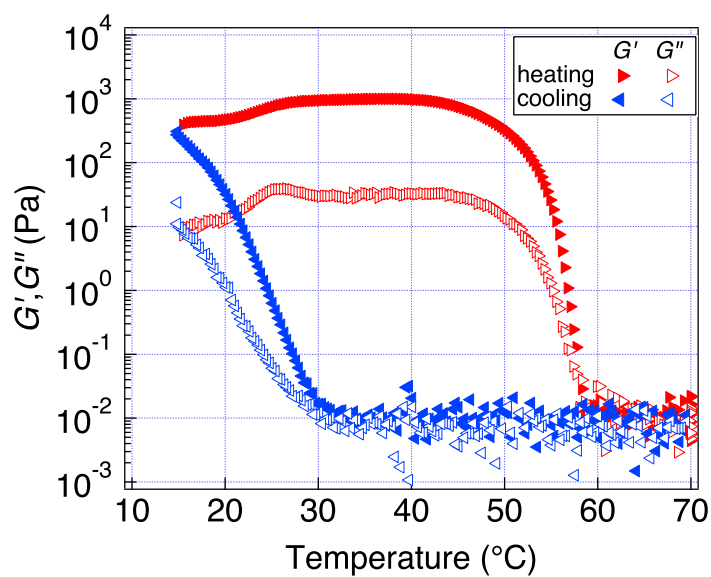


図 3.1 P3HT/*p*-xylene 溶液の加熱、冷却過程における弾性率の変化 ( $\omega=1\text{rad/s}$ , 変温速度  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

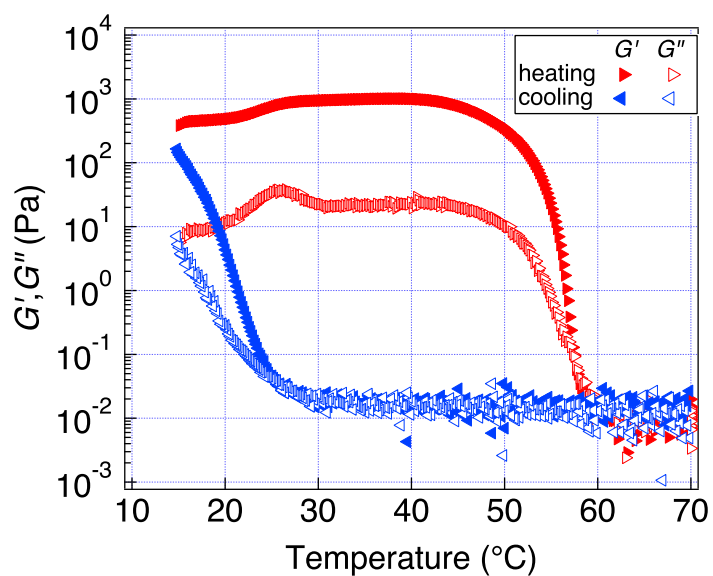


図 3.2 P3HT/p-xylene 溶液の加熱、冷却過程における弾性率の変化 ( $\omega=3\text{rad/s}$ , 変温速度  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

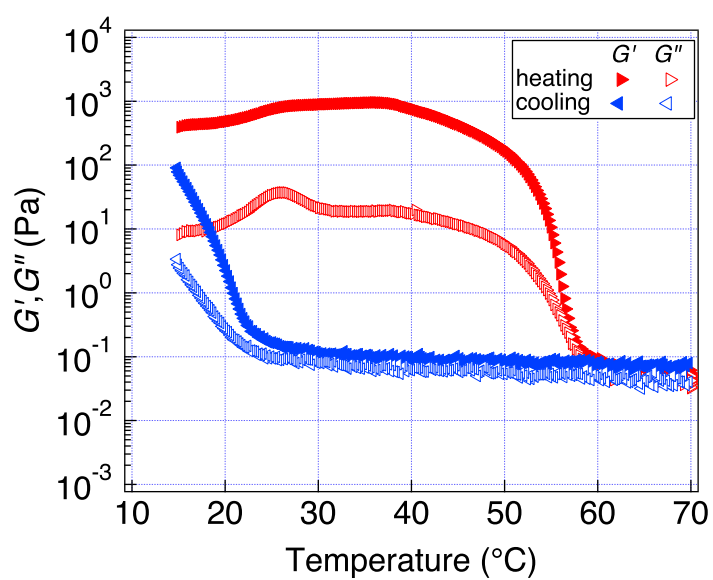


図 3.3 P3HT/p-xylene 溶液の加熱、冷却過程における弾性率の変化 ( $\omega=10\text{rad/s}$ , 変温速度  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )



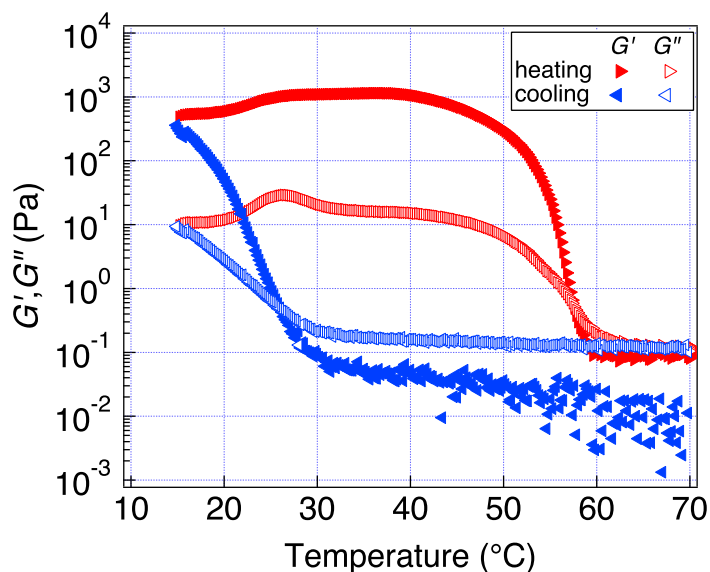


図 3.4 P3HT/*p*-xylene 溶液の加熱、冷却過程における弾性率の変化 ( $\omega=30\text{rad/s}$ , 変温速度  $2\text{ }^\circ\text{C/min}$ )

周波数を  $\omega=1, 3, 10, 30\text{ rad/s}$  とした際の加熱時と冷却時の  $G', G''$  の変化を温度の関数として示した。赤色のシンボルが加熱過程、青色のシンボルが冷却過程を示している。

$G', G''$  の値が低い高温領域においては測定の分解能の限界のため正確には測定できていない。加熱過程と冷却過程では同じ温度でも  $G', G''$  の値が異なる。先行研究 [5] と同様の挙動を示しており、加熱、冷却速度  $2\text{ }^\circ\text{C/min}$  ではヒステリシスがあることが分かる。加熱時に  $G', G''$  が減少し始める特徴的温度は  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ほどである。一方で冷却時に  $G', G''$  が増加し始める特徴的温度は  $30\text{ }^\circ\text{C}$  ほどであり、加熱時より有意に低い。冷却時の最低温度  $15\text{ }^\circ\text{C}$  付近でも  $G', G''$  は強い温度依存性があり、構造形成が完了するにはより低温まで下げる必要があるものと考えられる。(ただし、本研究では *p*-xylene の融点よりも高い温度領域に測定を限定しているため、より低温の挙動を調べるのは困難である。) 周波数による  $G', G''$  の温度依存性の変化は定性的にはほとんど見られない。加熱過程の  $25\text{ }^\circ\text{C}$  付近に  $G''$  のピークが見られるが、これは測定開始時に結晶成長が完了しておらず、加熱過程に結晶成長が重なったために生じたみかけのピークではないかと考えられる。

総じて、各周波数で、弾性率の昇温による減少、降温による増加が確認できた。これらのグラフから、加熱時はある程度高温になるまでは高弾性率でサンプルはゲル状態であること、逆に冷却時はある程度低温になるまで低弾性率でサンプルはゾル状態であることが考えられる。先行研究 [5] で確認された P3HT/*p*-xylene ゲル化とその融解と同様の変化が確認できた。また、典型的な熱可逆性ゲルである  $\kappa$ -カラギーナン水溶液の先行研究 [13] でも同様の弾性率の変化が見られており、測定結果は妥当であると考えられる。



図 3.1~3.4 のデータから、 $\tan \delta$  を求め、比較した。

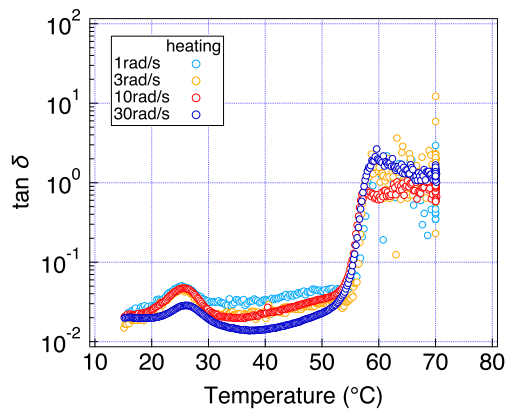


図 3.5 加熱過程での  $\tan \delta$  の変化

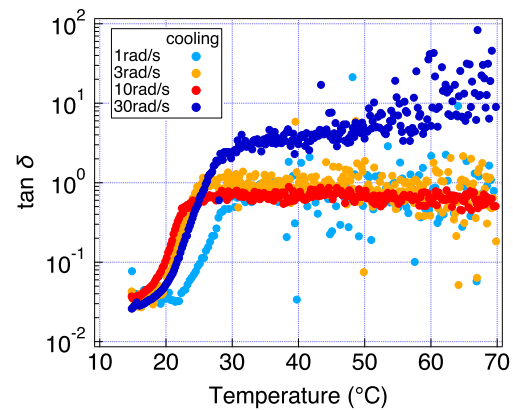


図 3.6 冷却過程での  $\tan \delta$  の変化

図 3.5,3.6 は P3HT/*p*-xylene 溶液の加熱、冷却測定で得られた  $G'$ ,  $G''$  から求めた  $\tan \delta$  を表示したものである。温度変化測定の結果で述べたように、加熱終了時と冷却開始時の  $G'$ ,  $G''$  の値が小さい時は、測定の分解能の問題で、 $G'$ ,  $G''$  の正確な値が得られていない。したがって、図 3.5,3.6 で示した  $\tan \delta$  のデータについても、高温領域での値は精度がないものと考えられる。しかし、低温領域と高温領域では、 $\tan \delta$  の値に有意な差があり、温度を上げると、 $\tan \delta$  は上昇することが分かる。 $\tan \delta$  の値が大きく変わる特徴的溫度は  $G'$ ,  $G''$  が変わる溫度とほぼ同じであると考えられる。Winter, Chambon の理論によれば、 $\tan \delta$  は周波数によらず、同一の溫度で交差するはずである。しかし、冷却過程ではそのような挙動は見られない、これはデータのばらつきが大きいことに起因すると考えられる。一方、加熱過程では 50 °C、60 °C の間でよく重なっているように見える。

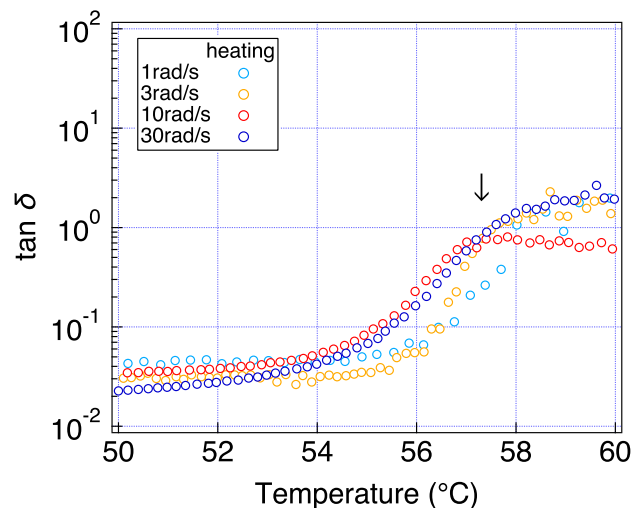


図 3.7 加熱過程の  $\tan \delta$  の交点付近での挙動

そこで、図 3.5 の 50 °C から 60 °C の領域を拡大したものを図 3.7 に示す。このグラフから、 $\omega=3, 10, 30$  rad/s の場合の交点は約 57 °C と確認できた (図中矢印)。一方で、 $\omega=1$  rad/s のシンボルは高温側にずれていることが分かる。この原因として、今回の測定に選んだ温度変化速度 2 °C/min がゲル化の起こる速度よりも早く、ゲルの形態の変化が温度変化に追いついていない可能性が考えられる。

### 3.1.2 時間変化

時間変化測定の結果を図 3.8 から 3.10 に示す。

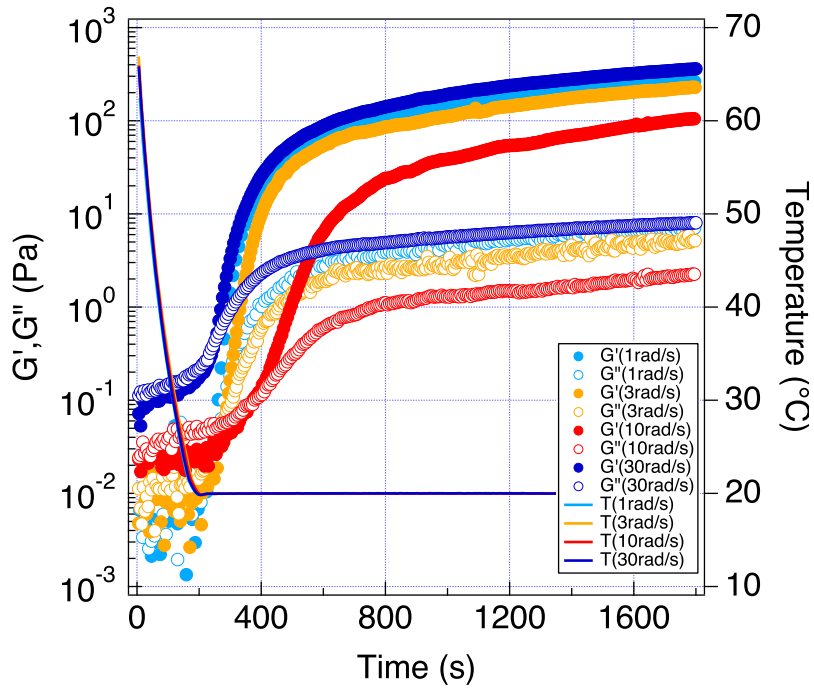


図 3.8 P3HT/xylene 溶液の等温保持過程における弾性率の変化 (20 °C)

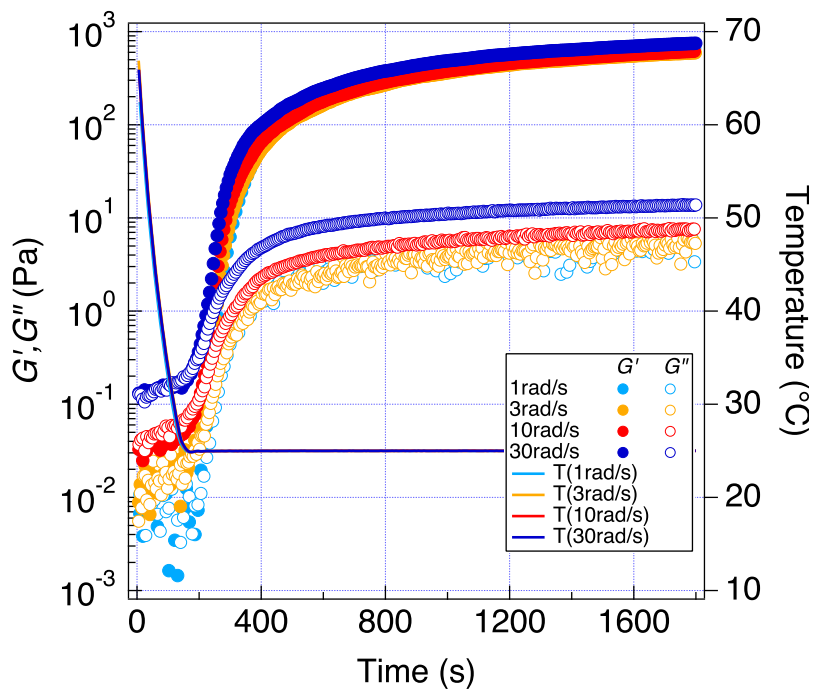


図 3.9 P3HT/xylene 溶液の等温保持過程における弾性率の変化 (25 °C)

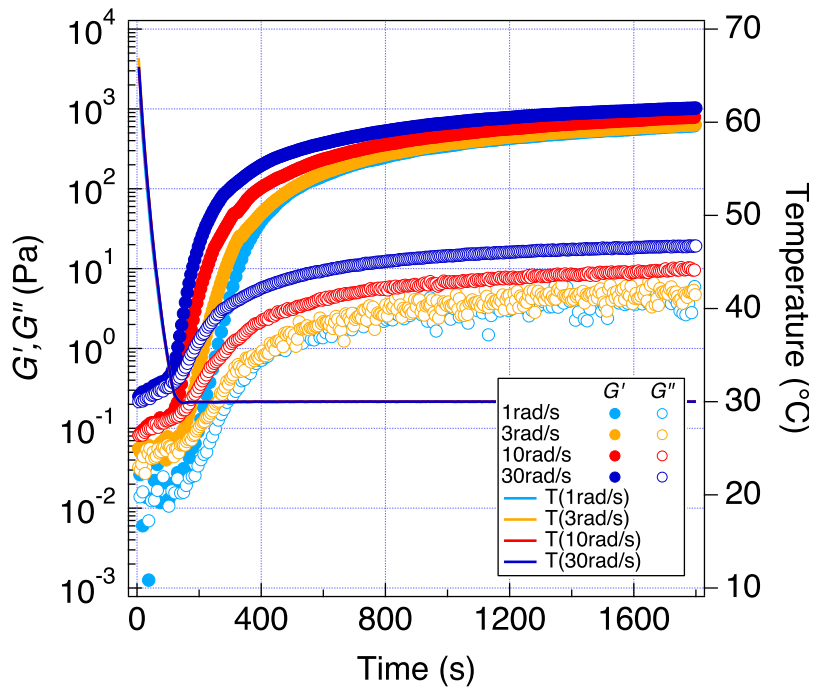


図 3.10 P3HT/xylene 溶液の等温保持過程における弾性率の変化 (30 °C)

各周波数 (1,3,10,30 rad/s) による測定で得られた弾性率のデータを重ねてグラフに示した。

短時間領域では、温度変化測定時と同様に十分な精度での  $G'$ ,  $G''$  の測定はできなかった。さらに温度が設定温度の到達するまでに 200 秒弱の時間が必要であった。このため、ゲル化時間決定の際の時間原点には不定性が残る。

どの温度 (20,25,30 °C) においても設定温度に到達した後、ある程度の時間が経つと  $G'$ ,  $G''$  が上昇した。図 3.8 の設定温度 20 °C、 $\omega=10$  rad/s のデータが他のデータから外れた挙動を示している。これは 10 rad/s の測定のみ別日に測定が行われており、他の周波数の測定と連続で行っていないことが原因と考えられる。以降の解析では  $T = 20$  °C,  $\omega=10$  rad/s のデータは除外する。

図 3.8~3.10 のデータから  $\tan \delta$  を求め、図 3.11~3.13 に示す。

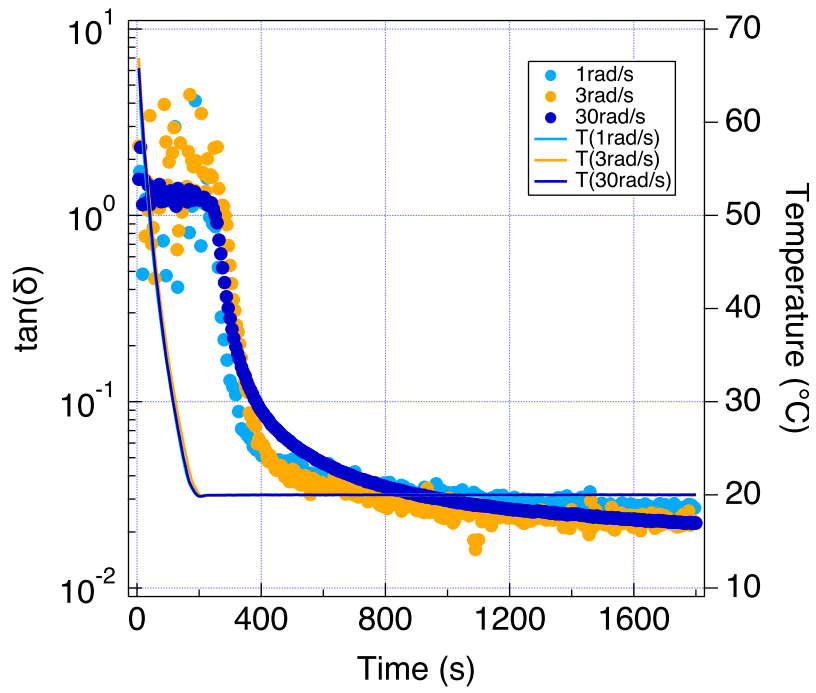


図 3.11 それぞれの周波数での  $\tan(\delta)$  の時間変化 (20 °C)

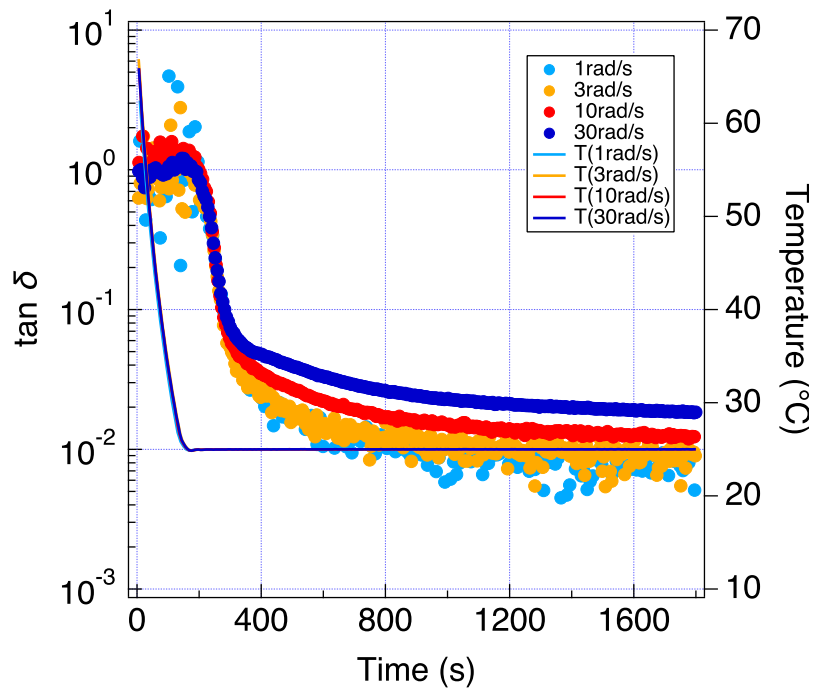
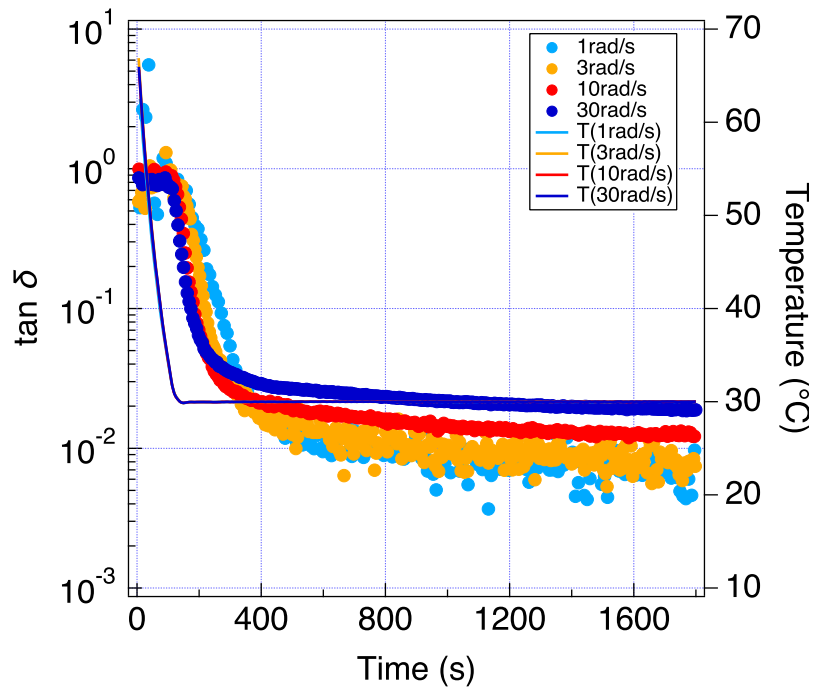


図 3.12 それぞれの周波数での  $\tan(\delta)$  の時間変化 (25 °C)

図 3.13 それぞれの周波数での  $\tan(\delta)$  の時間変化 (30 °C)

求めた  $\tan \delta$  をそれぞれの設定温度ごとに示している。温度変化測定における降温過程同様に、 $\tan \delta$  のばらつきが大きく明らかに 1 点で交差するような挙動は見られない。ゲル化は結晶化によって生じているが、結晶化の再現性があまり高くない可能性が考えられる。粗く交点を見積もるとおよそ 200~300 秒の範囲にあると思われる。ただし、これは保持温度に到達するまでの時間と大きくは変わらないため、先に述べたように時間原点の不定性に伴う誤差を含むと考えられる。また、設定温度が上がるほど交点は短時間側に表れているように見える。これは測定開始時の温度である 70 °C から、測定温度まで冷却するのにかかる時間が短くなっていることに起因すると考えられる。

## 3.2 示差走査熱測定

DSC 測定の結果を図 3.14,3.15 に示す。

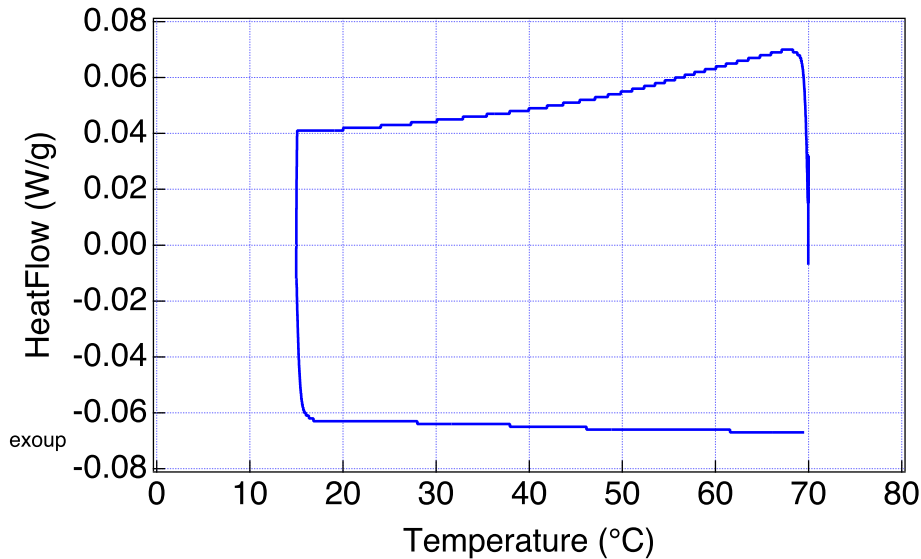


図 3.14 P3HT/*p*-xylene 溶液の DSC トレース (15 °Cでの保持時間 30min)

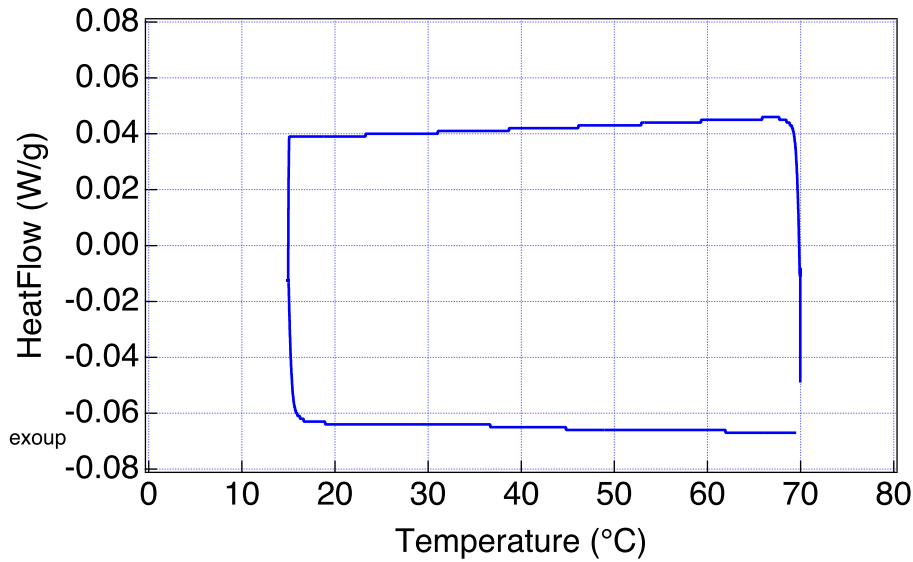


図 3.15 P3HT/*p*-xylene 溶液の DSC トレース (15 °Cでの保持時間 120min)

70 °Cで 10 分置いてから 2 °C/min で 15 °Cまで降温、一定時間 (30min,120min) 等温保持し、再び 70 °Cまで 2 °C/min で昇温した時の DSC トレースをそれぞれ示した。

降温、昇温過程ともに明確なピークは見られなかった。本研究で用いた P3HT/*p*-xylene 溶液は約 3.4wt %であり、P3HT の相転移に関わるピークの強度はかなり弱いものと予想される。先行研究 [4] ではピーク位置から融点は 55 °C程度とされている。より高濃度、あるいは多量の試料を使用すればピークを観察できる可能性がある。

### 3.3 顕微鏡観察

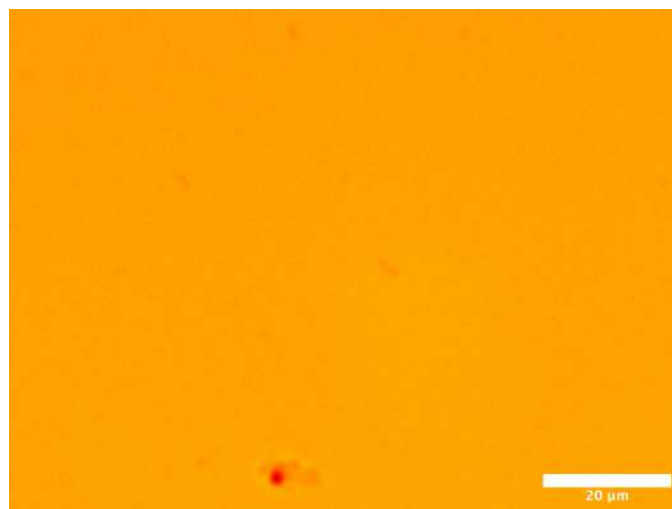


図 3.16 70 °C時点の光学顕微鏡画像

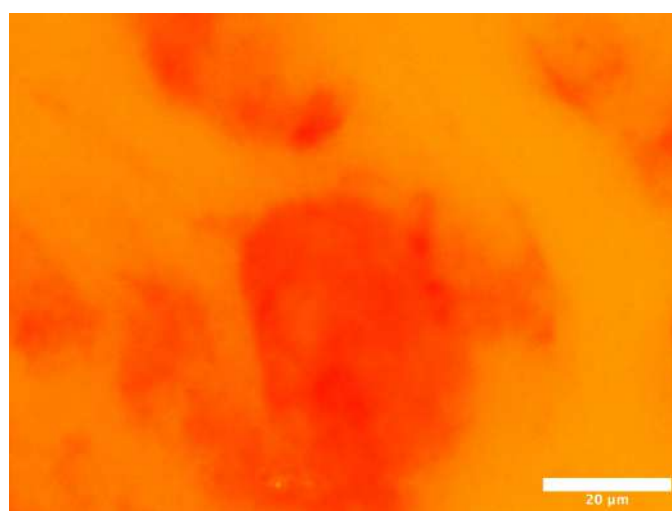


図 3.17 15 °Cになった直後の光学顕微鏡画像

図 3.16,3.17 に、P3HT/*p*-xylene 溶液の光学顕微鏡による観察結果を示す。70 °Cで加熱した状態では、特に構造のようなものは見られず、サンプルは一様等方な溶液であったと言える。1 °C/min の速度で 15 °Cまで冷却したところ、数十 μm 程度の構造が観察された。色の濃い領域はゲル微粒子であると考えられる。観察中に、色の濃い領域が流れる様子が見られた。従って、観察できたのは完全にはパーコレートしていないゲル微粒子であると判断した。これは視野外から流れてきたもので、視野内でゲルが成長する様子を直接観察することはできなかった。

## 第4章

### 考察

温度変化測定 of 加熱過程ではおそらく特徴的温度が得られたが、冷却過程と等温保持による時間変化測定は、Winter-Chambon 的な方法では十分な精度でゲル化温度、時間を決定できなかった。原因の一つに、実験系の問題が考えられる。より高精度、高い再現性の測定を行えるよう実験系の最適化を行う必要があると考えられる。他の原因として、この系での結晶化挙動の再現性が低いことが考えられる。例えば、等温保持過程の結晶化時間が本質的にばらつきを持つと、Winter-Chambon の基準による解析は難しい。誘導時間の影響があると考えれば結晶化の再現性が低いことは妥当と考えられる。DSC 測定でもはっきりとした結晶化ピークは得られなかった。熱的挙動を理解するために追加の実験が必要であると考えられる。

他に、可能性としては低いが、この系が Winter-Chambon 的に振る舞わない可能性がある。Winter-Chambon 挙動は普遍的であるが、本研究の対象は高分子濃度が低く、うまくパーコレーションが生じていない可能性がある。実際、顕微鏡測定では結晶化しゲルができていると思われる状態で、ゲル微粒子が流れる様子が観察された。パーコレーションを確実に起こすには高分子濃度をもう少し上げる必要があるのかもしれない。

先行研究 [5] と本研究では、温度変化測定 of 加熱、冷却時の  $G'$ ,  $G''$  の変化は定性的に同様であった。しかし、冷却過程での挙動には定量的な差が僅かに見られる。先行研究では 20 °C まで冷却後、20 °C で保持することで  $G'$ ,  $G''$  が大きく上昇することが報告されている。本研究では 20 °C 時点での弾性率は先行研究よりもやや低い値を示している。本研究は 15 °C になった時点で測定を終了しているため、その後の保持によって  $G'$ ,  $G''$  がどう変化するかはまだわからず、低温保持による弾性率の成長については追加調査が必要と考える。

先行研究では Winter-Chambon 型の測定は行われていない。本研究で行ったように、ゲル化点の決定には Winter-Chambon 解析が必要である。そして、ゲル化点を高精度に決めるためには再現性の問題を解決せねばならない。先行研究では再現性について特に触れてはいないが、再現性について様々な方法で確かめねば P3HT/*p*-xylene 溶液のゲル化挙動を十分には理解できないものと考えられる。



## 第5章

# 結論

本研究では P3HT の p-xylene 中での自己組織化によるゲル化に注目し、レオロジー測定によるゲル化点の決定を試みた。また、光学顕微鏡、示差走査熱測定により、レオロジーとの比較を行った。結果として、レオロジー測定から Winter-Chambon 基準により、加熱過程でのゲル融解温度を 57 °C と決定できた。冷却過程のゲル化温度と等温保持過程のゲル化時間も大まかには見積もれたが、これらは  $\tan \delta$  のばらつきが大きく、誤差の大きい結果となった。ゲル融解温度 57 °C は先行研究に示されている融点におおよそ一致し妥当なものと考えられる。顕微鏡観察では温度を下げることで、ゲルの微粒子のようなものが観察できたが、ゲル微粒子が流れる様子が見られ、顕微鏡で見ているスケールで完全にはパーコレートしていない可能性が考えられる。

本研究ではレオロジー測定の温度変化速度を 2 °C/min で固定していたが、より詳しく調べるには複数の温度変化速度による比較が必要だと考える。より遅い温度変化速度で高温での実験が長時間続くと、溶媒の揮発がデータに影響を与えてしまうため、サンプル保護の方法もより良いものにする必要がある。また、結晶化挙動の解析や再現性を高める方法についても考える必要がある。

# 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方にお世話になりました。誠に感謝申し上げます。充実した研究環境を提供していただき、研究テーマへのご助言、今後社会に出る者としての立ち振る舞いのご指導をして下さった増淵雄一先生。実験装置の使用法、実験とその結果との向き合い方など、研究者としてのあり方を示して下さいました畝山多加志先生。研究に行き詰まったときは方向性をご教授いただき、ゼミでの発表の相談、物品の購入など研究生生活のほとんどで日頃から多大なご助力を頂いた土肥侑也先生。研究内容のクオリティを向上するためのご助言をいただき、卒論発表スライド作成時など多くの事でご指導くださった石田崇人先生。本卒業論文を書き上げることができたのは先生方のご助力あってのことでした。重ねて感謝申し上げます。

また、同期、先輩の皆様のおかげで充実した研究生生活を送ることができました。同期の櫛田君、柴田さん、晴枝君、福田君。皆さんには特段仲良くして頂きました。皆さんと研究室で共に過ごした時間、日々の議論は大きな糧となりました。卒業なさる仲井先輩、市川先輩、鈴木先輩、山脇先輩。先輩方が研究、プライベート両方で研究室の皆を牽引して下さいましたことで、大変実りのある研究室生活となりました。博士課程の大石先輩、修士一年の綾口先輩、重倉先輩、庄田先輩、富田先輩には、ゼミや居室で研究の相談に乗って頂くだけでなく、研究室のルールなど多くのことを教わりました。本当にありがとうございます。

最後に、これまでの人生を支えて下さった家族に感謝申し上げ、謝辞といたします。

# 補遺

## フッ素オイルによる試料保護効果の検証

本研究で行った測定の前に、Polystyrene/*p*-xylene 溶液を用いてフッ素オイルによる保護の効果を検証した。治具は P3HT/*p*-xylene 溶液の測定と同様であり、ひずみ振幅 5 %、周波数 10 rad/s、温度 15 °C で弾性率の時間変化と、温度変化速度 2 °C/min で 20 °C から 40 °C まで加熱した時の温度変化を測定した。使用した PS/*p*-xylene 溶液は温度や時間で状態が変化する系ではなくオイルの有無による変化が分かり易いため採用している。

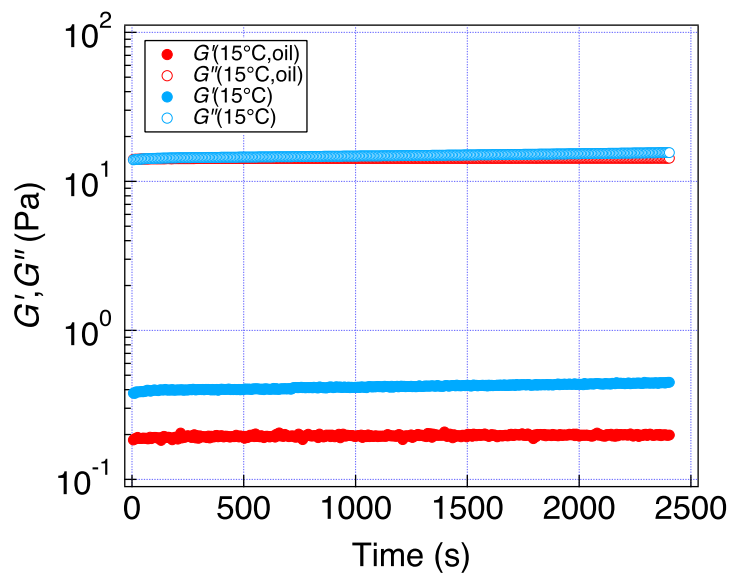


図 5.1 PS/*p*-xylene 溶液の粘弾性の時間変化

図 5.1 から、 $G''$  はオイルの有無でほとんど変化がないことが分かる。 $G''$  より低い値である  $G'$  はオイルの有無でやや異なるが、グラフの概形を変えるほどの影響は与えないと考えられる。

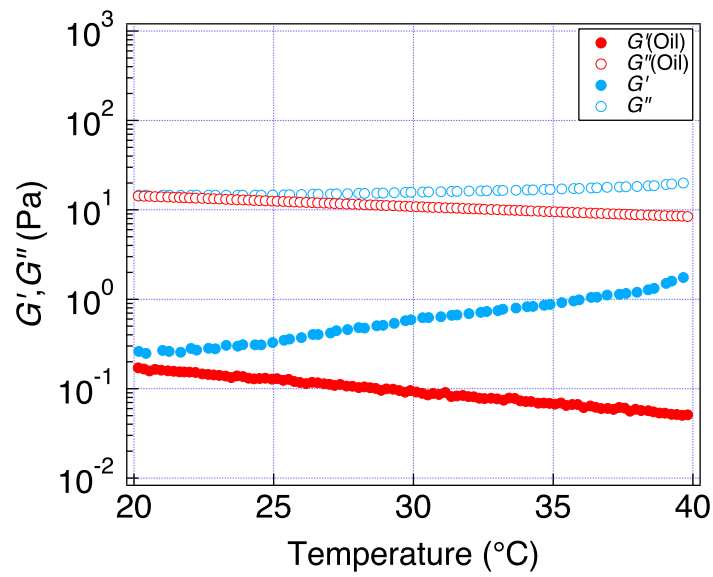


図 5.2 PS/*p*-xylene 溶液の粘弾性の温度変化

図 5.2 は PS/*p*-xylene 溶液の加熱過程のグラフである。赤のシンボルがオイル有りのもの、水色のシンボルがオイル無しのものである。オイル無しの場合、加熱によって弾性率が上昇している。これは *p*-xylene が揮発し、サンプルの弾性が上昇したと考えられる。一方で、オイル有りの場合は温度上昇により弾性率が減少している。これは温度上昇によるサンプルの粘度減少が反映されていると考えられる。

以上から、反応性の低いフッ素オイルによってサンプルへの影響を抑えつつも温度上昇による溶媒の揮発は抑えられると考え、レオロジー測定に採用した。

## 参考文献

- [1] Jean Roncali. Conjugated poly(thiophenes): Synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.*, Vol. 92, No. 4, pp. 711–738, 1992.
- [2] Alan J. Heeger. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, No. 36, pp. 8475–8491, 2001.
- [3] Kyo Jin Ihn, Jeff Moulton, and Paul Smith. Whiskers of poly(3-alkylthiophene)s. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 31, No. 6, pp. 735–742, 1993.
- [4] Sudip Malik, Tushar Jana, and Arun K. Nandi. Thermoreversible Gelation of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) in Xylene. *Macromolecules*, Vol. 34, No. 2, pp. 275–282, 2001.
- [5] Gregory M. Newbloom, Katie M. Weigandt, and Danilo C. Pozzo. Electrical, Mechanical, and Structural Characterization of Self-Assembly in Poly(3-hexylthiophene) Organogel Networks. *Macromolecules*, Vol. 45, No. 8, pp. 3452–3462, 2012.
- [6] Gregory M. Newbloom, Katie M. Weigandt, and Danilo C. Pozzo. Structure and property development of poly(3-hexylthiophene) organogels probed with combined rheology, conductivity and small angle neutron scattering. *Soft Matter*, Vol. 8, No. 34, p. 8854, 2012.
- [7] Markus Koppe, Christoph J. Brabec, Sabrina Heiml, Alois Schausberger, Warren Duffy, Martin Heeney, and Iain McCulloch. Influence of Molecular Weight Distribution on the Gelation of P3HT and Its Impact on the Photovoltaic Performance. *Macromolecules*, Vol. 42, No. 13, pp. 4661–4666, 2009.
- [8] Chun-Yu Chen, Shu-Hua Chan, Jian-Yi Li, Kuan-Han Wu, Hsin-Lung Chen, Jean-Hong Chen, Wen-Yao Huang, and Show-An Chen. Formation and Thermally-Induced Disruption of Nanowhiskers in Poly(3-hexylthiophene)/Xylene Gel Studied by Small-Angle X-ray Scattering. *Macromolecules*, Vol. 43, No. 17, pp. 7305–7311, 2010.
- [9] Kuei-Yu Kao, Shen-Chuan Lo, Hsin-Lung Chen, Jean-Hong Chen, and Show-An Chen. Gelation of a Solution of Poly(3-hexylthiophene) Greatly Retards Its Crystallization Rate in the Subsequently Cast Film. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 118, No. 49, pp. 14510–14518, 2014.
- [10] Yuyin Xi and Lilo D. Pozzo. Electric field directed formation of aligned conjugated polymer fibers. *Soft Matter*, Vol. 13, No. 21, pp. 3894–3908, 2017.
- [11] H. Henning Winter and Francois Chambon. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *Journal of Rheology*, Vol. 30, No. 2, pp. 367–382, 1986.
- [12] Bor-Sen Chiou, Srinivasa R. Raghavan, and Saad A. Khan. Effect of Colloidal Fillers on the Cross-Linking of a UV-Curable Polymer: Gel Point Rheology and the Winter-Chambon Criterion. *Macromolecules*, Vol. 34, No. 13, pp. 4526–4533, 2001.

- 
- [13] Sijun Liu, Sheng Huang, and Lin Li. Thermoreversible gelation and viscoelasticity of  $\kappa$ -carrageenan hydrogels. *Journal of Rheology*, Vol. 60, No. 2, pp. 203–214, 2016.