

2019年度 修士論文

ポリチオフェン誘導体からなる高分子電解質の合成と性質
Synthesis of polymer electrolyte composed of polythiophene derivatives

高知県公立大学法人高知工科大学大学院

工学研究科基盤工学専攻

化学コース

1225101

松井 悠詞

はじめに

本論文は、2018年4月から2020年3月まで、高知県公立大学法人高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻化学コース、杉本研究室において、著者が行った研究について記したものである。

目次

第1章 序論

- 1-1. 導電性高分子
- 1-2. ポリチオフェン及び誘導体
- 1-3. 重合方法

第2章 親水性ポリチオフェン誘導体の合成とその特性

- 2-1. 研究目的
- 2-2. PT-1 モノマーの合成
- 2-3. PT-1 モノマーの単独重合 (PT-1 の合成)
- 2-4. PT-2 モノマーの合成
- 2-5. PT-2 モノマーの単独重合 (PT-2 の合成)
- 2-6. 親水性ポリチオフェン誘導体の光学特性
- 2-7. 結論

第3章 P3HT へのアクリル酸のグラフト重合検討とその特性

- 3-1. 研究目的
- 3-2. グラフト重合体 P3HT-g-PAA の合成
- 3-3. P3HT-g-PAA の吸水性
- 3-4. P3HT-g-PAA の電解質分散液中における影響
- 3-5. 結論

第4章 実験の部

- 4-1. 試料・機器・測定条件
- 4-2. 実験項

第5章 参考文献

第6章 謝辞

第1章 序論

1-1. 導電性高分子

導電性高分子は白川英樹名誉教授らの「導電性高分子の発見と発展」によるノーベル化学賞受賞以来、有機エレクトロニクスやプラスチックエレクトロニクスという新分野が拓かれ、急速に研究が進められてきた。そして、導電性高分子の開発は高導電性、軽量、柔軟性、光電子工学および電気化学などに使用される材料として優れた特性を持つことから、化学、物理学および材料科学を含む多くの分野の科学者によって何十年もの間注目を集めてきた。

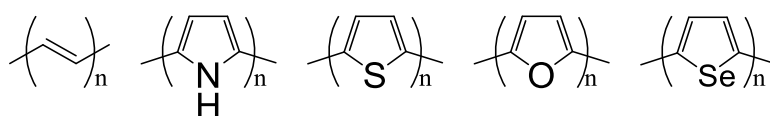


Figure 1-1. 導電性高分子(π 共役系高分子)

導電性高分子は有機物から成り立つにも関わらず導電性を示すことが知られている。これは導電性高分子を特徴づける性質の一つであり、導電性の発現はその分子構造に起因している。以下(Figure 1-1)に主な導電性高分子を示す。これらの導電性高分子を見ると、構造上の π 共役系が発達しており、 π 電子が非常に動きやすい環境下にあるように思われる。しかし、実際のところはそうではない。ここで、*trans*-ポリアセチレンを例にして説明する。

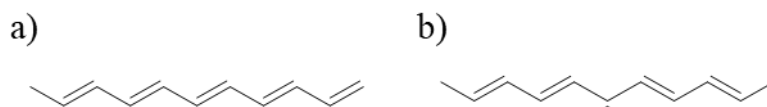
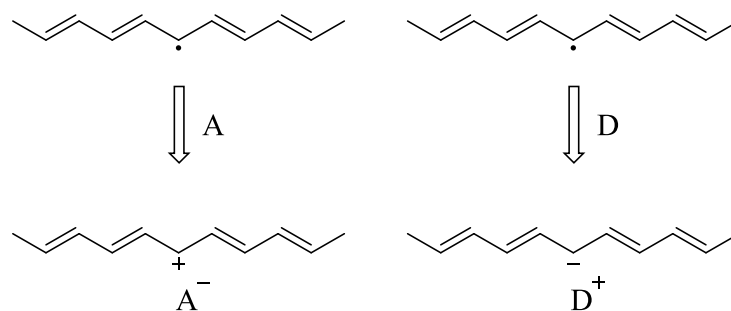


Figure 1-2. a)*trans*-ポリアセチレン, b)中性ソリトンを含む *trans*-ポリアセチレン

trans-ポリアセチレンは主鎖を構成する全ての炭素原子に π 電子を含むp軌道を持っている。 π 電子は隣り合ったp軌道の間で共有され二重結合を形成するため、*trans*-ポリアセチレンの構造は単結合と二重結合が交互に繰り返す、いわゆる結合交替になっている。しかし、電子スピン共鳴(ESR)測定を行うことにより、構造上にラジカルスピンの一定数存在することが明らかとなった。また、詳細な解析により、このスピンは π 性で骨格中を動いていることが明らかとなった。つまり、Figure 1-2 に示すようにラジカル(中性ソリトン)を中心として結合交替が乱れた構造になることがわかった。このことから、*trans*-ポリアセチレンは局在化しているため、半導電性もしくは絶縁性高分子となる。

これまで *trans*-ポリアセチレンを例にして説明したが、Figure 1-1 に示した導電性高分子も全て半導電性高分子、つまり π 共役系高分子である。これらに導電性を付与するために必要となってくるのがドーピングという操作である。導電性高分子はアクセプター(電子受容

体)やドナー(電子供与体)をドーピングすることにより金属と同程度の導電性が発現する。再び、例として trans-ポリアセチレンを挙げると、ドーピング前の導電率 σ の値は 10^{-5} [S/cm] であるが、ドーピング後では $10^3 \sim 10^4$ [S/cm]まで σ を高めることができる。Figure 1-3 に trans-ポリアセチレンのドーピングについて示したが、ドーピングを行うことで中性ソリトンが消滅しカルボカチオンやカルボアニオンが生成する。この状態ではラジカル性がなくなり荷電状態(荷電ソリトン)となる。荷電ソリトンが導電キャリアーとなり電気を伝える。このように、ドーピングを行うことで導電性が発現する。他の π 共役系高分子においてもドーピングを行うことで導電性を付与することが可能である。



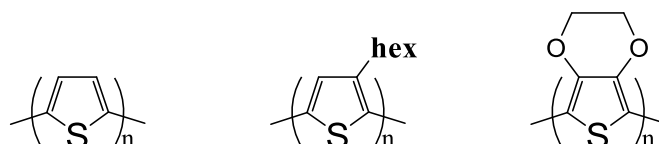
A: アクセプター (電子受容体) D: ドナー (電子供与体)

Figure 1-3. trans-ポリアセチレンにおけるドーピング

導電性高分子には先述したドーピングを必要とする半導体的なものと同様にドーピングを必要としない金属的なもの(グラファイトなど)に大別できる。また、導電性高分子へのドーピングの役割は π 共役系高分子への導電性の付与だけでなく、ドーピングによる可逆的な体積変化を利用した EAP アクチュエーターに活用されている。今日では、導電性高分子は電解コンデンサや有機太陽電池、有機 EL 素子などの電子デバイス機器の構成要素、また各種センサーやアクチュエーターへの利用が期待される。

1-2. ポリチオフェン及び誘導体

導電性高分子であるポリチオフェンは安定性、透明性、成膜性に優れている。また、ポリピロールやポリアニリンはドーパ状態が安定であるのに対し、ポリチオフェンはドーパ状態及び非ドーパ状態で安定である。そのため、導電機構の解明といった基礎研究の対象や実用面において重要視されている。



左からポリチオフェン、P3HT、PEDOT

Figure 1-4. ポリチオフェン及びその誘導体

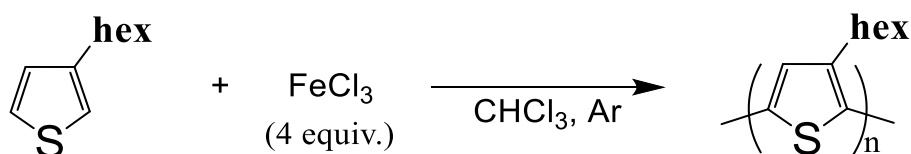
ポリチオフェンは優れた性質がある一方で溶媒に不溶であり、加熱しても熔融しにくいことから成形加工面に難点を抱えている。これを改善するためにチオフェン骨格へ置換基を導入したポリチオフェン誘導体が検討されている。チオフェン骨格の3位にヘキシル基を導入したポリ3-ヘキシルチオフェン(P3HT)は良好な溶解性、熔融性を示すことから、成形加工を容易に行うことができる。また、チオフェン骨格を持つ誘導体としてポリ3,4-エチレンジオキシチオフェン(PEDOT)がある。PEDOTは導電性、ドーパ状態での安定性に加え、薄膜として用いた場合の光透過性も優れていることから一般的に使用されている導電性高分子の一つである。ポリチオフェンやその誘導体などは有機エレクトロニクスの開発において広く研究されており、これらを用いた太陽電池や有機電界効果トランジスタの性能はかつてないほどの向上を示している。

1-3. 重合方法

ポリチオフェンを含めた導電性高分子の一般的な合成方法を以下に示す。

- 電気化学的重合法・・・電解重合法
- 化学的重合法・・・クロスカップリング法、酸化重合法

電解重合法はモノマーを含む電解質溶液に電荷を印加することで容易に重合体を得ることができる。しかし、電解装置が必要で大型化が難しく、得られた導電性高分子は架橋構造を形成することから構造の制御が困難である。クロスカップリング法はジハロゲン化合物とニッケルやパラジウムや亜鉛などの重金属を触媒として用いる重合法であり、約 100% の位置選択性を有するポリマーを得ることができる。しかし、重金属を用いる点や分子量が数万程度しか期待できず、更なる高分子量化という点に問題がある。酸化重合法、中でも塩化鉄(III)を酸化剤に用いる酸化重合法は容易に重合体を得ることができ、電解重合法において問題点であった構造の制御が可能である。また、この重合法による簡便な 3HT の重合 (Scheme 1-1) について報告されている。



Scheme 1-1

さらに、酸化剤として用いた塩化鉄(III)は溶媒を選択することにより触媒循環を示すことが明らかとなっている。以上のことから、塩化鉄(III)を酸化剤に用いた酸化重合法は安価で簡便かつ温和な条件で行うことができる非常に有用な重合法であるといえる。

当研究室では塩化鉄(III)を酸化剤に 3HT の重合をベンゼン溶媒中で行ったところ、チオフェン骨格に微量のベンゼンを確認して以来、チオフェン誘導体への芳香族化合物の導入が可能であることを確認して報告している。また、ポリプロピレンやポリビニルアルコール、バイオマテリアルであるセルロースやキチン、キトサンに対して塩化鉄(III)を用いることにより、表面改質を目的とした芳香族化合物の直接グラフト重合が可能であることも報告している。

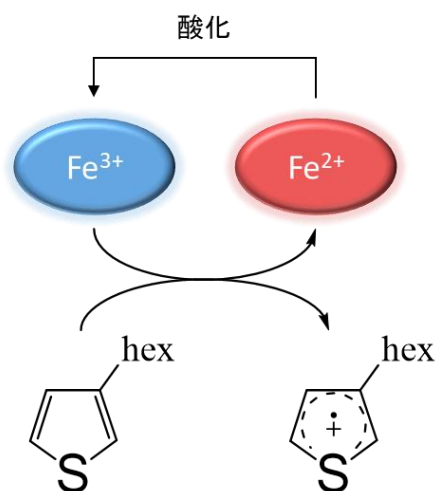


Figure 1-5. 触媒循環

第2章 親水性ポリチオフェン誘導体の合成とその特性

2-1. 研究目的

第1章で示したように、ポリチオフェンはドーピング状態および非ドーピング状態で安定であるため、基礎研究の対象や実用面において重要視されていることが知られている。また、P3HTなどのポリチオフェン誘導体は有機エレクトロニクスの開発において広く研究され、導電性高分子の一種として優れた活躍を示している。しかし、これら誘導体のほとんどは親油性置換基を有するため有機溶媒との親和性しか示さず、環境への負荷が懸念される。そこで、この問題を改善するためには水などのクリーンな溶媒への親和性が重要であると思われる。つまり、水への親和性を示すポリチオフェン誘導体を用いることで、環境負荷の抑制に繋がり、より利用しやすい導電性高分子になると考えられる。

これまでに、水への親和性を示すポリチオフェン誘導体としてPEDOTが報告されている。しかし、これはPEDOT単体で発現するわけではなく、ポリ4-スチレンスルホン酸(PSS)をドーピングすることにより生じる。そのため、ポリチオフェン誘導体単体で水との親和性を示すことが求められる。

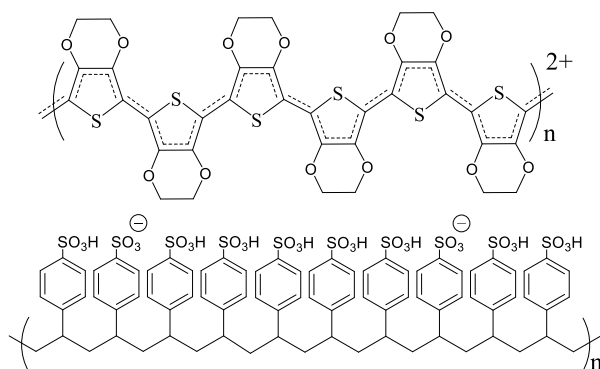
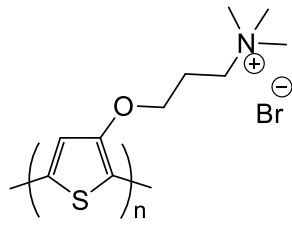


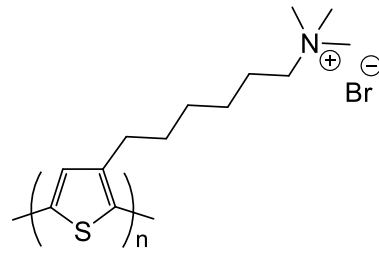
Figure 2-1. PEDOT/PSS

チオフェン骨格に親水性置換基を有するポリチオフェン誘導体、つまり、高分子電解質にすることで極性溶媒への溶解性や極性表面との親和性の向上により、更なる用途の拡大につながることを期待される。

このことより、本研究ではFigure 2-2に示す親水性ポリチオフェン誘導体の合成の検討を行った。



Poly[3-(3-trimethylammoniumpropoxy)thiophene]
(PT-1)

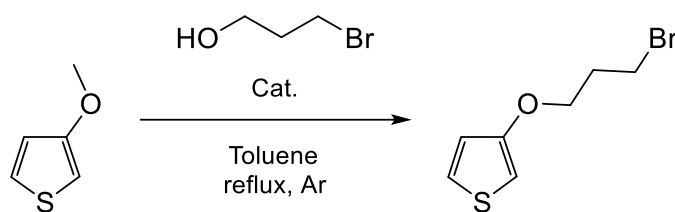


Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophene]
(PT-2)

Figure 2-2. 親水性ポリチオフェン誘導体

2-2. PT-1 モノマーの合成

PT-1 モノマーの合成にあたり、既報の論文を参考に前駆体である 3-(3-ブロモプロポキシ)チオフェンの合成を検討した(Scheme 2-1)。本合成は 3-メトキシチオフェンと 3-ブロモ-1-プロパノールを酸触媒下、トルエン溶媒中で加熱還流攪拌による合成を行った。なお、酸触媒は硫酸水素ナトリウム・一水和物(Cat. A)とベンゼンスルホン酸(Cat. B)の 2 種類を用いた。また、反応時間は TLC による原料の消失の確認により定めた。反応後、反応物に対してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、目的物を単離した。以下に、合成結果を示す。



Scheme 2-1

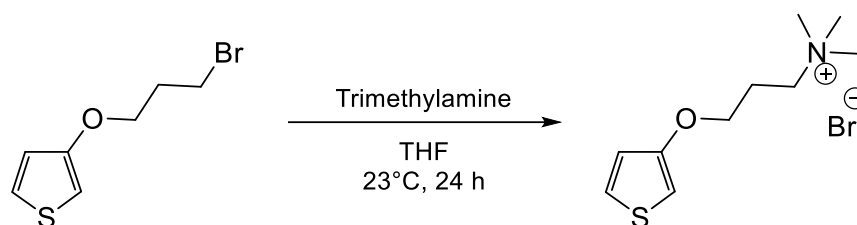
Table 2-1. PT-1 モノマー前駆体の合成結果

Entry	Cat.	Cat.	Reaction time (h)	Yield
		Concentration (/ mol)		
1	Cat. A	12	25	8.9%
2	Cat. B	10	24	50%
3	Cat. B	11	2.0	72%
4	Cat. B	11	2.0	49%
5	Cat. B	11	2.0	88%
6	Cat. B	11	2.0	64%

この結果より、硫酸水素ナトリウム・一水和物(Cat. A)を酸触媒に用いた場合には長時間反応しても収率が非常に低く、一方、酸触媒としてベンゼンスルホン酸(Cat. B)を用いると反応は速やかに進行し、目的物を高収率で得られることを確認した。

次に、得られたチオフェン誘導体(3-(3-ブロモプロポキシ)チオフェン)をトリメチルアミンで処理することで PT-1 モノマーの合成を検討した(Scheme 2-2)。合成手順は、得られた 3-(3-ブロモプロポキシ)チオフェンの THF 溶液に対してトリメチルアミン(10 当量)を滴下し、

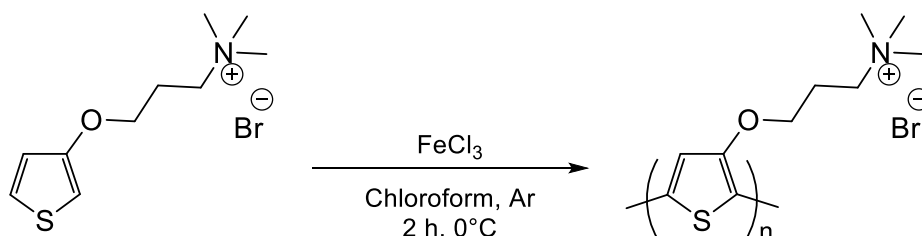
室温で 24 時間、攪拌下で反応を行った。24 時間後、反応液中に析出物の存在を確認したため吸引ろ過により析出物を回収した。その後、氷冷ジエチルエーテルによる洗浄を行うことで PT-1 モノマーを回収した。



Scheme 2-2

2-3. PT-1 モノマーの単独重合 (PT-1 の合成)

塩化鉄(III)を酸化剤として用いた酸化重合法による PT-1 モノマーの単独重合を検討した (Scheme 2-3)。酸化剤はモノマーに対して物質質量で 4 当量を使用し、反応溶媒にクロロホルム(安定剤としてアミレンを添加しているもの)を用いて反応を行った。なお、反応条件として反応時間を 2 時間、反応温度を 0°C で検討した。メタノールで反応を停止させ、回収物に対してアセトンやジエチルエーテルなどの酸化剤が可溶性溶媒で洗浄し、PT-1 を回収した。



Scheme 2-3

重合の結果、単独重合体を 92%の収率で回収した。

回収した PT-1 に対してプロトン性溶媒への溶解性について検討した。プロトン性溶媒の代表格である水溶媒では以下の写真に示すように均一な溶液状態であるように思われる。しかし、レーザーを照射したところチンダル現象を確認したことから PT-1 は水溶媒中で分散性を示すことが明らかとなった。

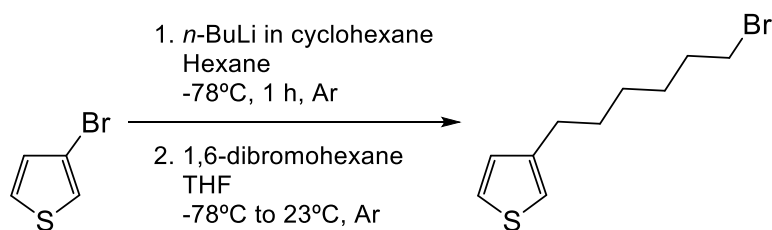


Figure 2-3. 水溶媒中における PT-1

他のプロトン性溶媒としてメタノール、エタノールを検討したが、メタノールの時のみ分散性を示した。また、プロトン性溶媒以外の高極性溶媒としてジメチルスルホキシド (DMSO) や *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) でも検討を行ったところ、どちらも分散性を示した。

2-4. PT-2 モノマーの合成

PT-2 モノマーの合成にあたり、既報の論文を参考に前駆体である 3-(6-ブロモヘキシル)チオフェンの合成を検討した (Scheme 2-4)。本合成は基質となる 3-ブロモチオフェンに対し *n*-ブチルリチウムを用いたりチウム-ハロゲン交換反応を行った。その後、基質に対し物質間で 4 当量の 1,6-ジブロモヘキサンを滴下し、室温で反応を行った。反応時間は TLC による原料の消失の確認により定めた。反応後、回収した反応物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーと減圧蒸留の 2 段階の精製により目的物を単離した。Entry 7、8 はシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った後、減圧蒸留を行ったが、Entry 9 は減圧蒸留を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。以下に、合成結果を示す。



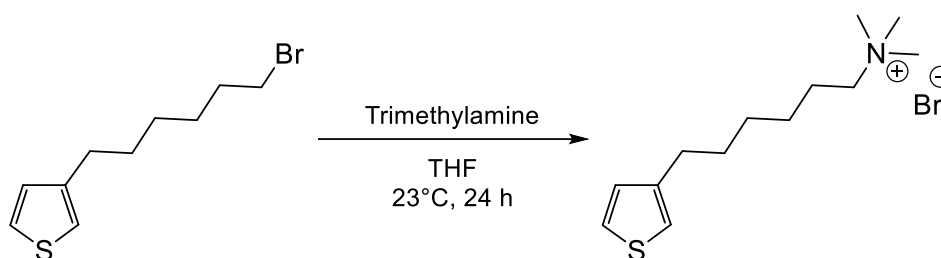
Scheme 2-4

Table 2-2. PT-2 モノマー前駆体の合成結果

Entry	Reaction time (h)	Yield
7	3	11%
8	16	38%
9	18	46%

この結果より、反応物の精製方法として減圧蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの順で行うことで効率よく回収することが可能であると考えられる。

次に、得られたチオフェン誘導体(3-(6-ブロモヘキシル)チオフェン)に対してトリメチルアミンで処理することで PT-2 モノマーの合成を検討した(Scheme 2-5)。得られた 3-(6-ブロモヘキシル)チオフェンの THF 溶液に対してトリメチルアミン(10 当量)を滴下し、室温で 24 時間、攪拌下で反応を行った。24 時間後、反応液中に析出物の存在を確認したため吸引ろ過により析出物を回収した。その後、冷却ジエチルエーテルによる洗浄を行うことで PT-2 モノマーを回収した。



Scheme 2-5

2-5. PT-2 モノマーの単独重合 (PT-2 の合成)

塩化鉄(III)を酸化剤として用いた酸化重合法による PT-2 モノマーの単独重合を検討した(Scheme 2-6)。酸化剤はモノマーに対して物質質量で 4 当量を使用し、反応溶媒にクロロホルム(安定剤としてアミレンを添加しているもの)を用いて反応を行った。なお、反応条件として反応時間を 2 時間、反応温度を 0°C で検討した。メタノールで反応を停止させ、酸化剤の除去のためにアセトンやジエチルエーテルなどの可溶性溶媒で洗浄し PT-2 を回収した。

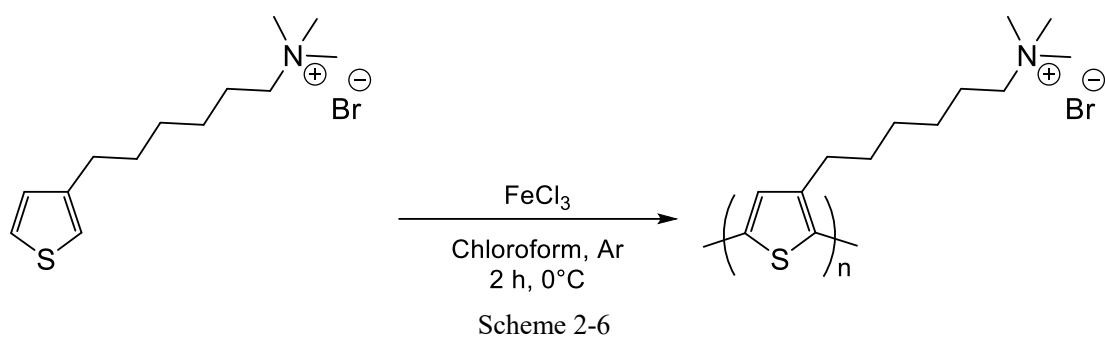


Table 2-3. PT-2 の重合結果

Entry	10	11
Yield	21%	21%

重合の結果、PT-1 に比べ PT-2 は低収率を示した。これは、3-(6-ブロモヘキシル)チオフェンを合成する際に取り除けなかった 1,6-ジブロモヘキサンが関与していることが考えられる。つまり、PT-2 の単独重合には関係しないが、PT-2 モノマー中に 1,6-ジブロモヘキサンのアンモニウム塩が含まれているため、低収率になっていると思われる。そのため、より純粋な PT-2 モノマーを用いれば高収率で PT-2 を回収できると考えられる。

回収した PT-2 に対してプロトン性溶媒への溶解性について検討したところ、PT-1 と同様な挙動を示した。



Figure 2-4. 水溶媒中における PT-2

2-6. 親水性ポリチオフェン誘導体の光学特性

合成した親水性ポリチオフェン誘導体 PT-1、PT-2 の溶媒中における光学特性について検討した。測定に用いたサンプルの濃度は PT-1、PT-2 を約 0.50 mg に対して各溶媒 5.0 ml 加え調製した。なお、測定に用いたサンプルは全て溶液状態に限りなく近い分散液となっている。測定サンプルは液体であることから、光路長 1 cm の石英セルに入れ測定を行った。

● 光吸収測定

水、メタノール溶媒中における PT-1、PT-2 の光吸収測定を行った。まず初めに、PT-1 の吸収スペクトルを Figure 2-5 に示す。

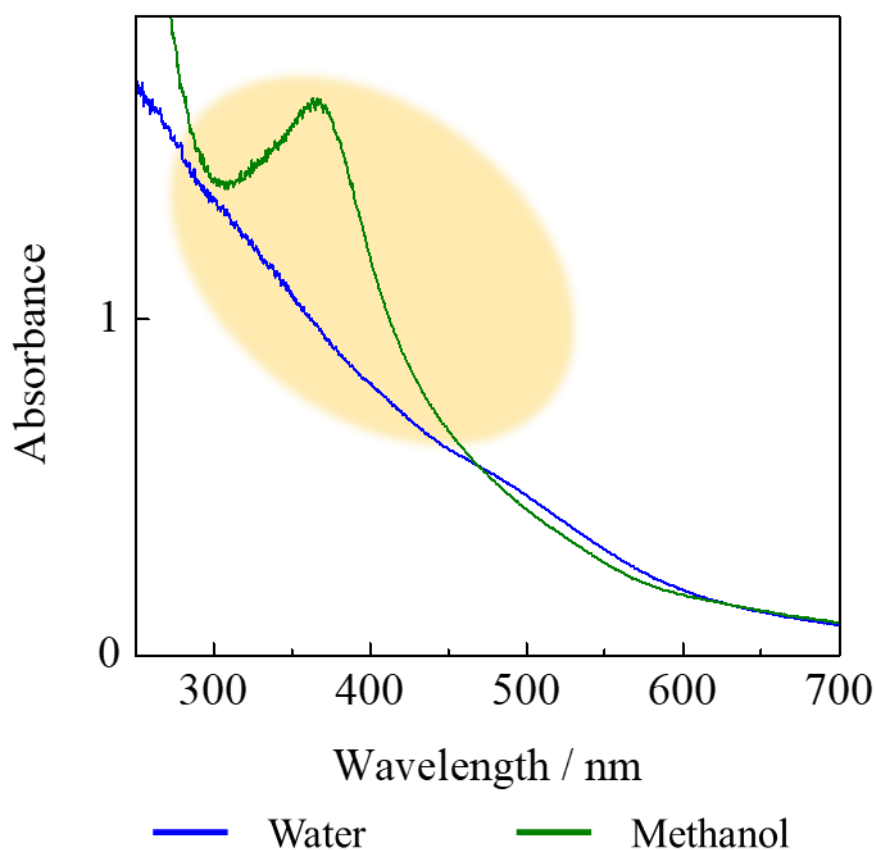


Figure 2-5. PT-1 の吸収スペクトル

PT-1 の吸収スペクトルより、メタノール溶媒では 300 nm から 450 nm にかけて吸収帯を確認したが、水溶媒では明確な吸収帯は確認できなかった。しかし、本測定サンプルは分散液であるため、散乱光の影響によりベースラインに吸収帯が隠れていることが考えられる。そのため、水溶媒においても 300 nm から 450 nm にかけて吸収帯が存在すると考えられる。

次に PT-2 の吸収スペクトルを Figure 2-6 に示す。

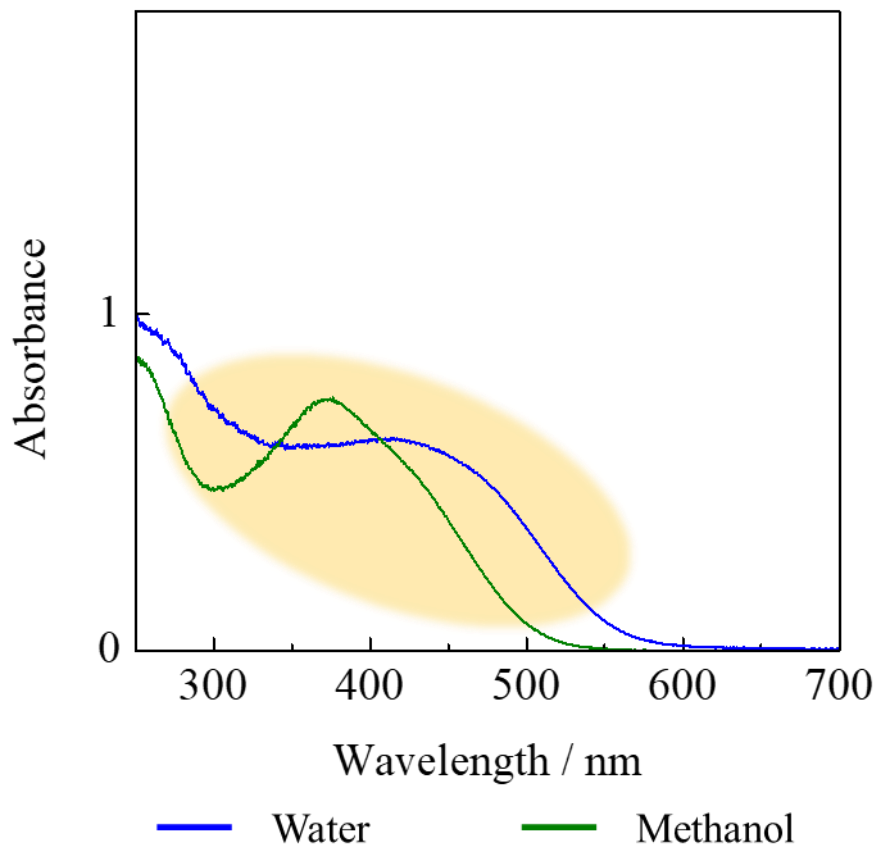


Figure 2-6. PT-2 の吸収スペクトル

PT-2 は、各溶媒ともに 300 nm から 550 nm にかけて吸収帯を確認した。また、PT-1 と比べ各溶媒ともに散乱光の影響をあまり受けていないことから、PT-2 の方が PT-1 よりプロトン性溶媒への親和性が高いことが考えられる。

以上の結果を参考に蛍光測定を行った。

- 蛍光測定および励起測定

光吸収測定の結果を参考に PT-1、PT-2 に対して蛍光測定を行った。まず初めに、PT-1 の蛍光スペクトルを Figure 2-7 に示す。吸収測定の結果より、PT-1 の吸収帯は各溶媒ともに 300 nm から 450 nm に存在すると考えられる。そこで、300 nm から 450 nm まで 10nm ごとに励起波長を変化させ測定を行った。

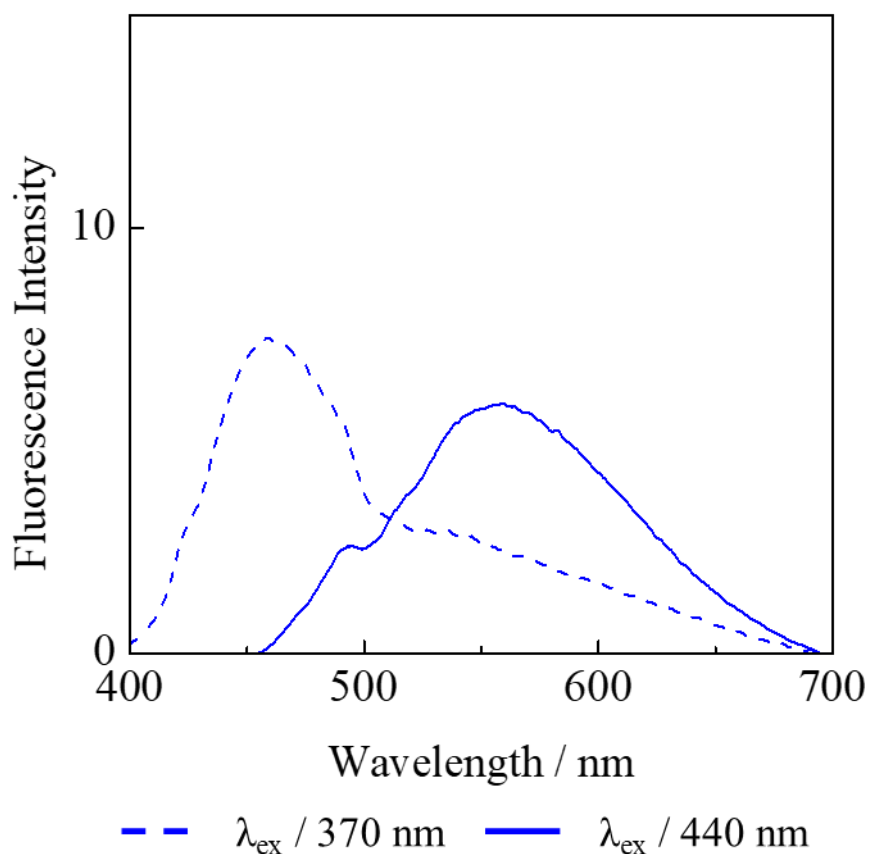


Figure 2-7. 水溶媒における PT-1 の蛍光スペクトル

測定の結果、水溶媒では励起波長 370 nm、440 nm において極大蛍光波長 458 nm、559 nm である異なる蛍光スペクトルを確認した。このことより、水溶媒において吸収帯の存在が明らかとなった。また、PT-1 は水溶媒中で 2 つの異なる吸収帯を持つことから、異なる状態で存在していることが考えられる。

PT-1 は水溶媒において吸収帯を持つことを確認した。そこで、吸収スペクトルを明らかにするために励起測定を検討した。その結果を Figure 2-8 に示す。

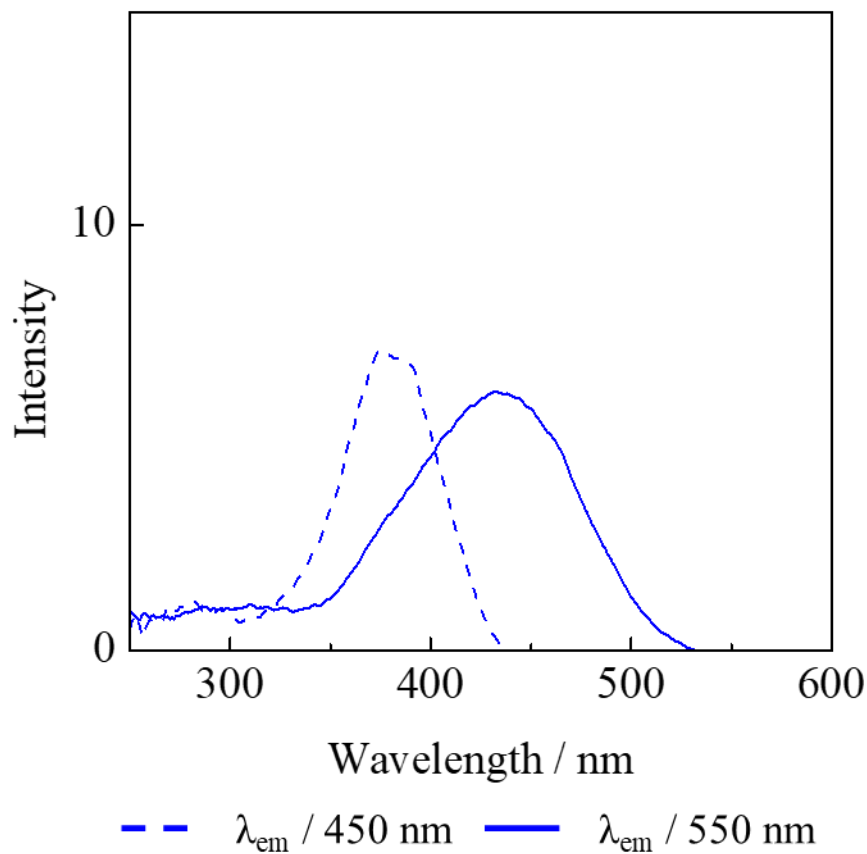


Figure 2-8. 水溶媒における PT-1 の励起スペクトル

蛍光スペクトルを参考に蛍光波長 450 nm、550 nm として励起測定を行ったところ、各々の極大吸収波長が 374 nm、432 nm である励起スペクトルが得られた。このことから、吸収スペクトルもこのように存在することが考えられる。

次に PT-1 メタノール溶媒中での蛍光測定の結果を Figure 2-9 に示す。

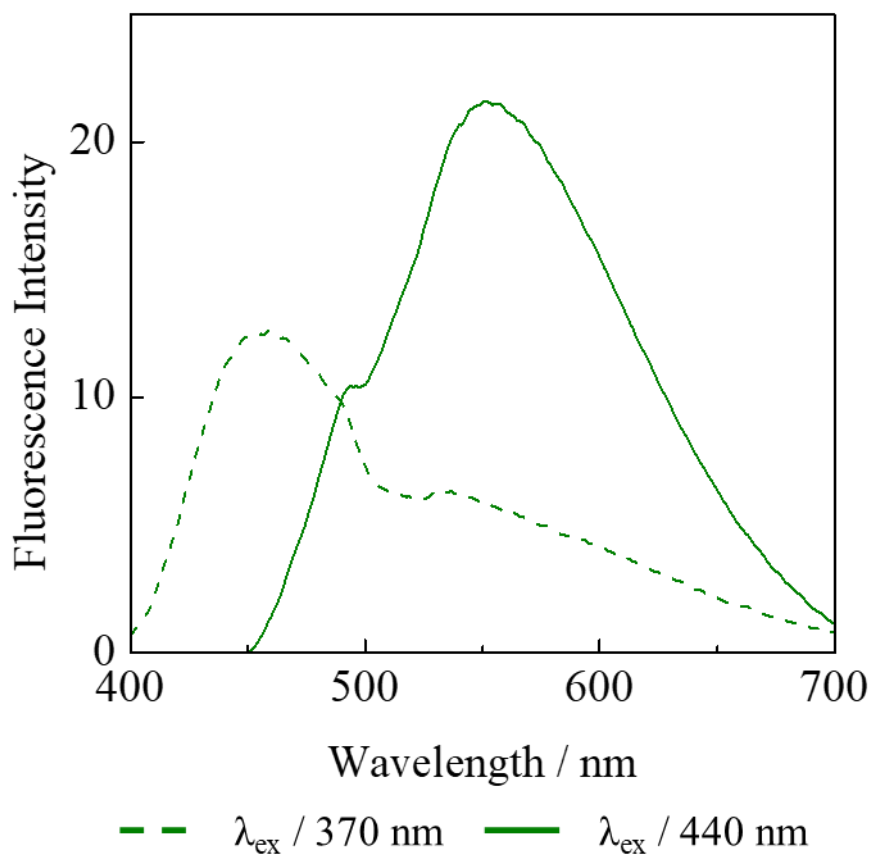


Figure 2-9. メタノール溶媒における PT-1 の蛍光スペクトル

測定の結果、メタノール溶媒では励起波長 370 nm、440 nm において極大蛍光波長 458 nm、551 nm である異なる蛍光スペクトルを確認した。このことより、メタノール溶媒中においても水溶媒と同様に異なる状態で存在していることが考えられる。

また、水溶媒と同様にメタノール溶媒においても励起測定を検討した。その結果を Figure 2-10 に示す。

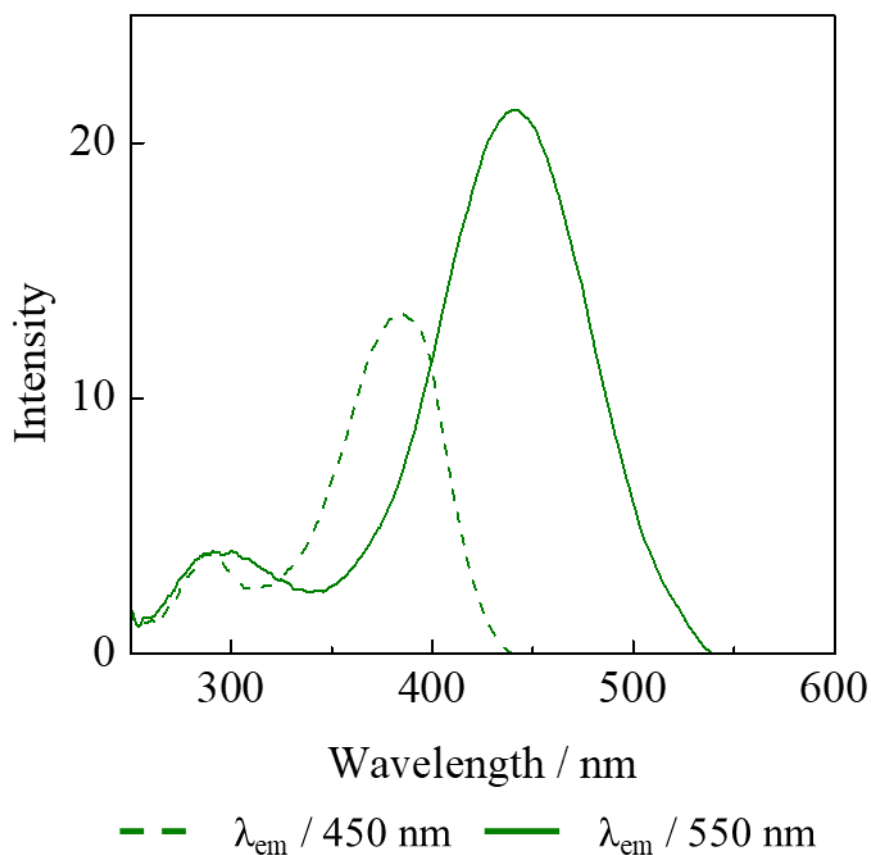


Figure 2-10. メタノール溶媒における PT-1 の励起スペクトル

蛍光スペクトルを参考に蛍光波長 450 nm、550 nm として励起測定を行ったところ、極大吸収波長が 385 nm、442 nm である励起スペクトルが得られた。このことから、吸収スペクトルもこのように存在することが考えられる。

以上のことより、PT-1 は水、メタノール溶媒ともに 2 つの異なる蛍光スペクトルを持つことを確認した。また、励起測定により、水溶媒にも吸収帯の存在を確認したとともに、各溶媒において 2 つの異なる吸収帯の存在が明らかとなった。つまり、PT-1 は溶媒中で 2 つの異なる状態を形成していると考えられる。

次に PT-2 の蛍光スペクトルを Figure 2-11 に示す。

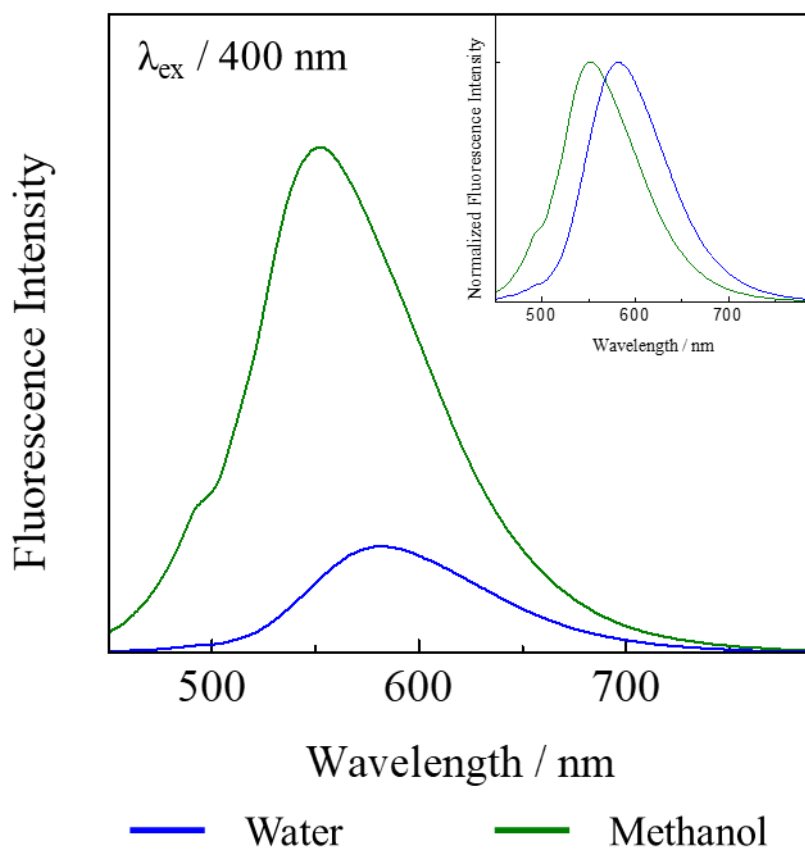


Figure 2-11. PT-2 の蛍光スペクトル

励起波長 400 nm で測定を行ったところ、極大蛍光波長は水溶媒で 581 nm、メタノール溶媒で 552 nm を示した。つまり、PT-2 は溶媒において極大蛍光波長が変化することを確認した。そこで、極大蛍光波長の変化の要因を明確にするために、他の分散性を示した溶媒である DMSO、DMF を用いて蛍光測定を行った。

PT-2 の溶媒変化による蛍光スペクトルを Figure 2-12 に示す。

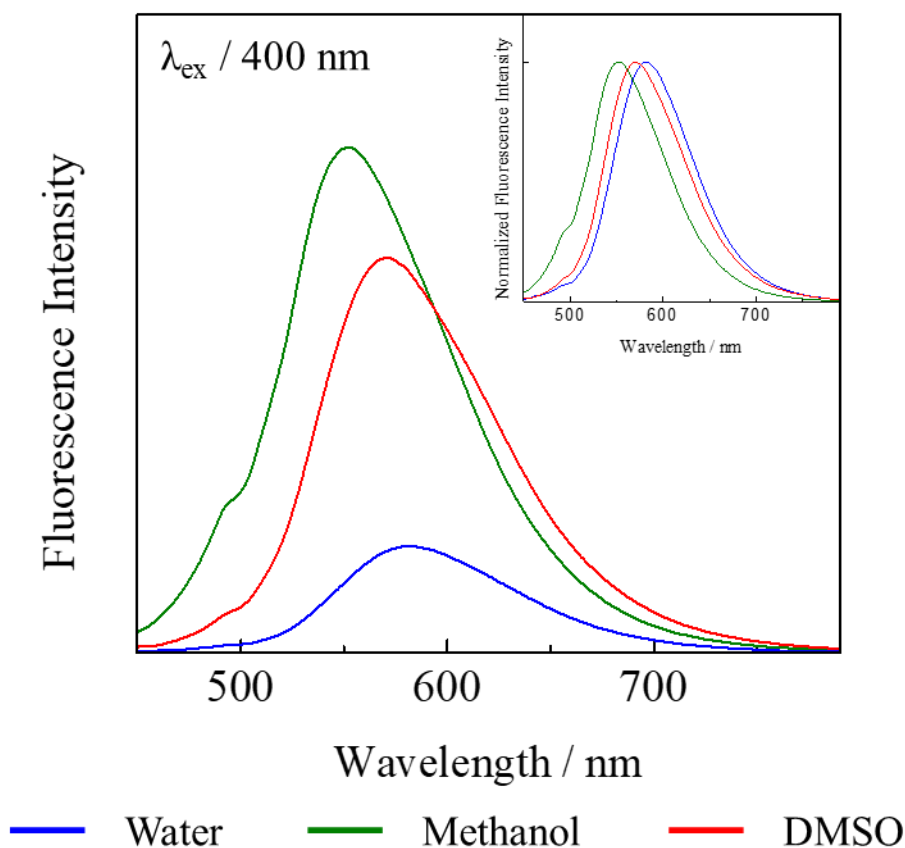


Figure 2-12. 各溶媒における PT-2 の蛍光スペクトル

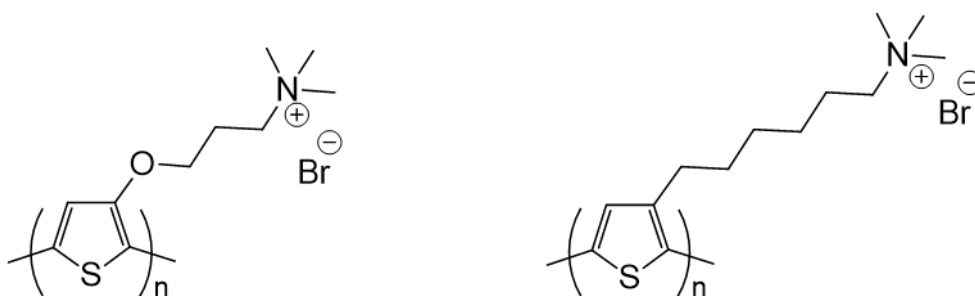
測定の結果、Figure 2-12 に示す蛍光スペクトルが得られた。DMSO 溶媒では極大蛍光波長 570 nm を確認したが、DMF 溶媒では極大蛍光波長が確認されず、発光性を持たないことが考えられる。これらの結果から各溶媒に対する極大蛍光波長を比較したところ、溶媒極性が高くなるにつれて長波長側にシフトすることを確認した。また、UV ランプ照射下における発光色の変化を確認することができた(Figure 2-13)。これらの要因は、PT-2 の置換基末端が溶媒極性による影響により生じたものだと考えられる。つまり、PT-2 のポリマー鎖にねじれが生じ、共役長が変化したことが考えられる。



Figure 2-13. UV ランプ照射下の PT-2 分散液
左からメタノール、DMSO、水溶媒

2-7. 結論

本研究では親水性ポリチオフェン誘導体 PT-1、PT-2 を合成し、各々の光学特性について検討を行った。その結果、溶媒中において各高分子は異なる光学特性を示すことを確認した。以下に、簡潔にまとめる。



PT-1 は高極性溶媒に対して分散性を示し、蛍光、励起測定から溶媒中で異なる状態を形成することを確認した。しかし、PT-1 は PT-2 に比べ分散性に劣るため、溶媒中で扱うことを期待すると有用な親水性ポリチオフェン誘導体とは言い難い。これは、チオフェン骨格に導入されている側鎖の長さが関係していると考えており、より長くすることで分散性の向上が期待されると考える。

PT-2 は分散性に加え、溶媒極性による発光性の変化を確認したことから、非常に興味深い親水性ポリチオフェン誘導体である。また、溶媒極性による発光性の変化していることから蛍光ソルバトクロミズム現象が生じていると考えられ、分子イメージングや化学センサーへの応用が期待される。クロミック現象の要因はポリマー鎖のねじれによる共役長の変化だと説明した。しかし、各溶媒において蛍光強度が大きく異なっていることから、他の要因としてエキシマーが形成していることが考えられる。このように、クロミック現象の要因を断定することができないことから、更なる光学特性の検討を行う必要がある。今後の PT-2 および他の親水性ポリチオフェン誘導体の発展に期待したい。

第3章 P3HT へのアクリル酸のグラフト重合検討とその特性

3-1. 研究目的

第2章では塩化鉄(III)を酸化剤に用いた酸化重合によって高分子電解質である親水性ポリチオフェン誘導体 PT-1、PT-2 を合成し、プロトン性溶媒への良好な分散性を確認した。このように酸化重合を用いて高分子電解質を合成したが、他の方法による合成も可能であると考えられる。そこで、当研究室で数多く行われてきたグラフト重合に着目した。グラフト重合はグラフトするモノマーの性質を利用することで基質に対し機能性の付与が可能である。つまり、ポリチオフェンに対し親水性モノマーを用いてグラフト重合を行うことで容易に高分子電解質の合成が可能となると考えられる。

このことより、本研究では親水性に優れたアクリル酸(AA)を用いて、P3HT と AA からなるグラフト重合体 P3HT-g-PAA の合成の検討を行った。

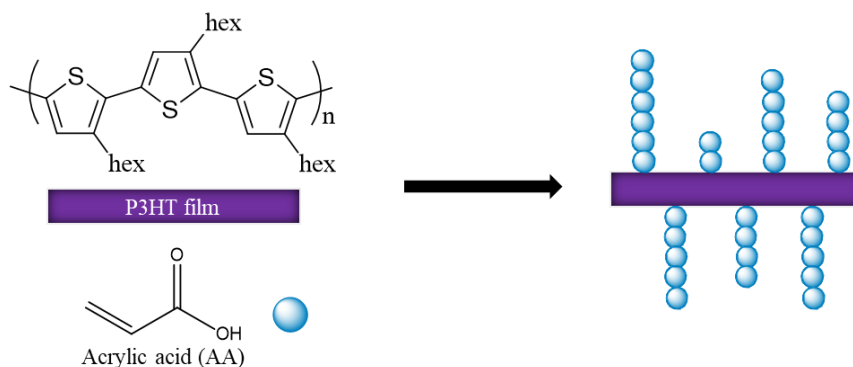
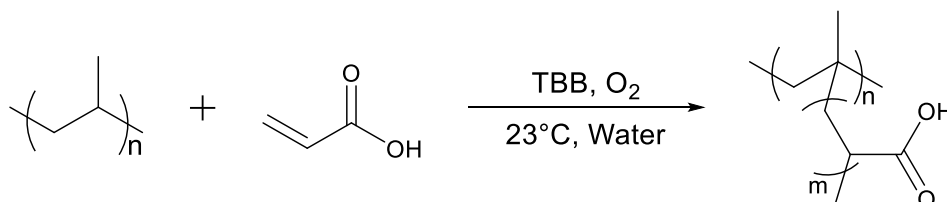


Figure 3-1. P3HT と AA からなるグラフト重合体

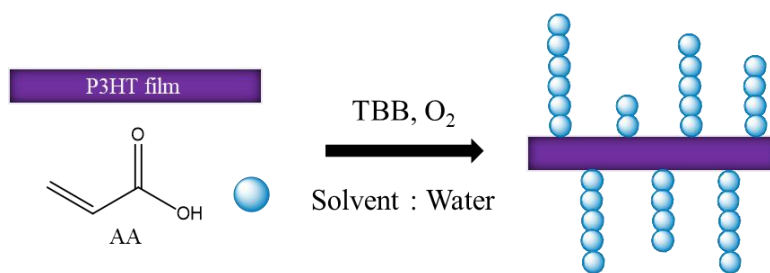
また、当研究室ではトリブチルボラン(TBB)と酸素を開始剤に用いて、ポリプロピレン(PP)への AA のグラフト重合反応を行っている(Scheme)。これは PP の表面改質を目的としており、親水性の付与を可能とした。このことから、本研究でも開始剤として TBB と酸素を用いて検討を行った。



Scheme 3-1

3-2. グラフト重合体 P3HT-g-PAA の合成

先行研究を参考に、反応溶媒は水、反応温度を室温として反応を行った。本研究ではフィルム状の P3HT を使用し、反応時間を変化させ検討を行った(Scheme 3-2)。なお、開始剤とモノマーの物質質量比を 1:100、水溶媒に対するモノマー濃度を 2.0 M に固定した。反応はメタノールを加えることで停止させ、回収物を得た。回収物に対し、エタノールで攪拌洗浄を行うことでグラフト重合体を得た。反応結果を以下に示す。また、IR スペクトル、SEM-EDX の結果も以下に示す。



Scheme 3-2

Table 3-1. グラフト重合体 P3HT-g-PAA の合成結果

Entry	Reaction time (h)	Monomer concentration (M)	Graft ratio (%)
12	1	2.0	9.1
13	2	2.0	14
14	6	2.0	28
15	12	2.0	30

$$G = 1 - \left(\frac{W_0}{W}\right) \times 100$$

G : グラフト率、 W_0 : 反応前の P3HT の重量、 W : 反応後の P3HT の重量

グラフト率は上記に示す式により算出した。反応の結果、反応時間の延びに伴いグラフト率の上昇を確認した。また、Figure に P3HT と反応時間 12 時間のグラフト重合体の写真を示した。グラフト重合体は反応前に比べ光沢が失われており状態が変化していることが確認された。このことか

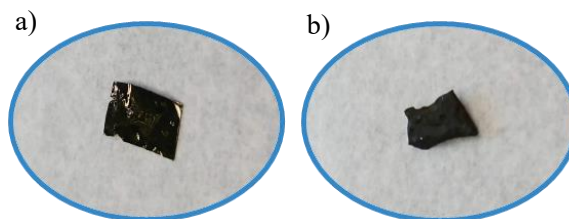


Figure 3-2. a)P3HT と b)P3HT-g-PAA の写真

ら、P3HT の表面修飾、つまりグラフト重合が進行していることが示唆される。

次に IR スペクトルを Figure 3-3 に示す。FT-IR 測定はグラフト重合体がフィルム状であるため、全反射測定法(ATR)によって測定を行った。

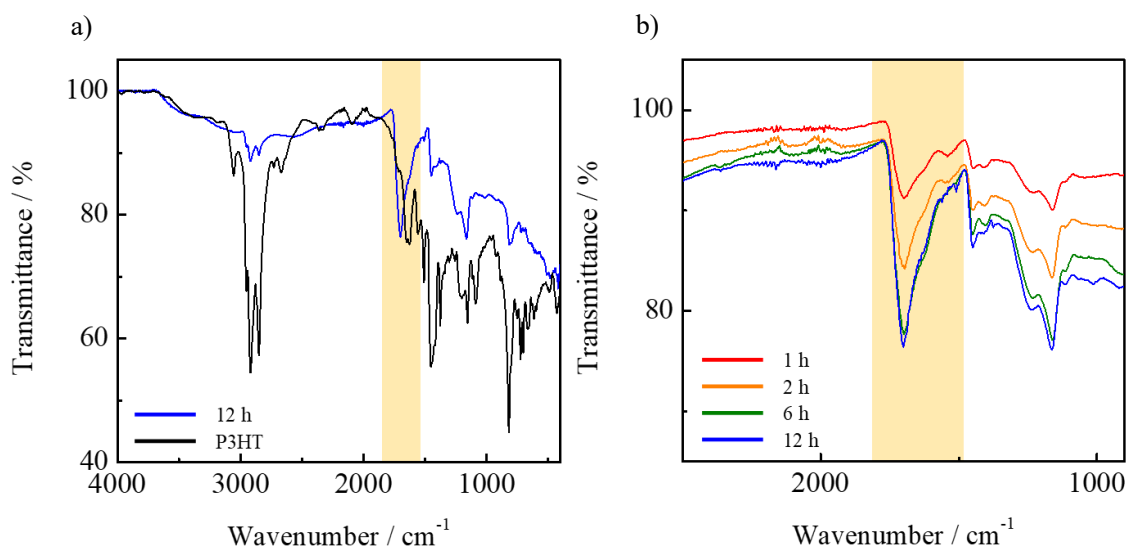


Figure 3-3. a)P3HT と反応時間 12 時間の P3HT-g-PAA、b)異なる反応時間によって合成された P3HT-g-PAA の IR スペクトル

Figure 3-3 の a)に P3HT と反応時間 12 時間のグラフト重合体の IR スペクトルを示した。グラフト重合体には AA がもつカルボニル由来のピークを確認した。また、P3HT に比べグラフト重合体は芳香環由来のピークが減少していた。b)には反応時間を変化させ得られた各グラフト重合体の IR スペクトルを示しているが、グラフト率の上昇により AA がもつカルボニル由来のピーク透過率の変化を確認した。

次に SEM-EDX の結果を Figure 3-4 に示す。

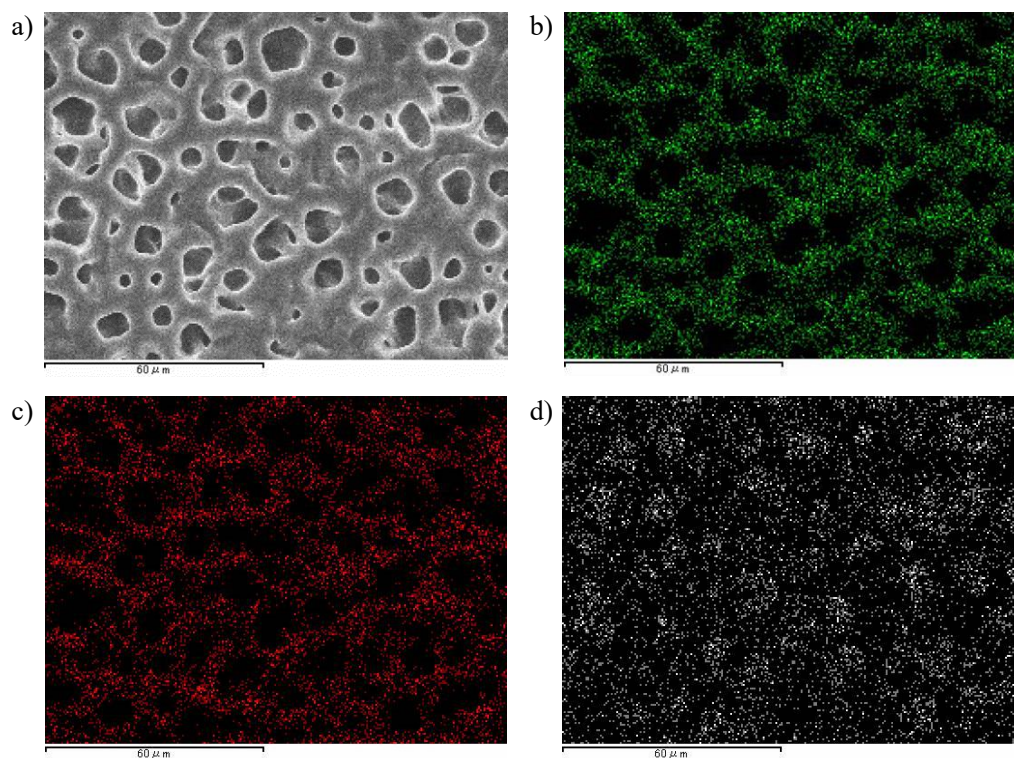


Figure 3-4. SEM-EDX (a : P3HT-g-PAA の SEM 画像、b : 炭素、c : 酸素、d : 硫黄の元素マッピングを示す)

Figure 3-4 に炭素(b)、酸素(c)、硫黄(d)の元素マッピングの結果を示した。この結果より、P3HT に含まれる炭素、硫黄原子に加え、アクリル酸が持つ酸素原子が確認された。

以上、IR スペクトル、SEM-EDX の結果より、グラフト重合を用いることで容易な条件で P3HT の表面改質を可能とした。

3-3. P3HT-g-PAA の吸水性

合成したグラフト重合体 P3HT-g-PAA の特性について検討を行うために吸水量測定を行った。なお、本測定は JIS 規格を参考に行った。以下に結果を示す。

Table 3-2. P3HT-g-PAA の吸水量測定の結果

Entry	Reaction time (h)	Graft ratio (%)	Water absorption capacity (mg / mg)
12	1	9.1	1.6
13	2	14	2.1
14	6	28	3.7
15	12	30	5.5
P3HT	-	-	0.42

$$W = \frac{b - a}{a}$$

W : 吸水量、 a : 測定前のサンプル量、 b : 測定後のサンプル量

結果より、グラフト率の上昇に伴い吸水量も上昇し最大でグラフト重合体の重量の 5 倍の水を吸水することを確認した。つまり、グラフト率の向上が水との親和性の向上につながっていることが示された

3-4. P3HT-g-PAA の電解質分散液中における影響

本研究で合成された P3HT-g-PAA は吸水量測定の結果、水との親和性に優れていることが確認された。そのため、第 2 章で示した親水性ポリチオフェン誘導体と同様に高分子電解質として機能するのではないかと考えた。よって、P3HT-g-PAA の電解質分散液中での影響について検討を行った。電解質水分散液は第 2 章で合成した PT-2 を水に分散させ調製したものをを用いた。Figure 3-5 に示すように、PT-2 電解質水分散液中に P3HT-g-PAA を吊るした状態に入れ、P3HT-g-PAA の状態変化を観察した。24 時間が経過すると、Figure 3-6 に示す写真のように P3HT-g-PAA は表面の変化が生じることを確認した。この変化について検討するために SEM-EDX 測定を行った。

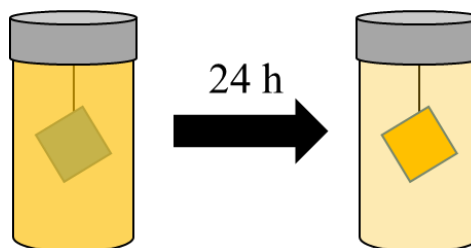


Figure 3-5. 実験イメージ図

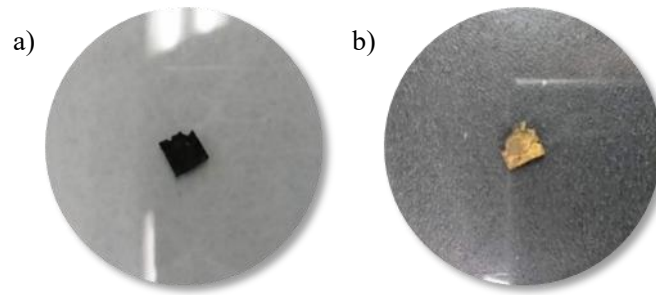


Figure 3-6. 電解質水分散液中に入れる前(a)と後(b)の P3HT-g-PAA

Figure 3-7 に SEM-EDX の結果を示す。

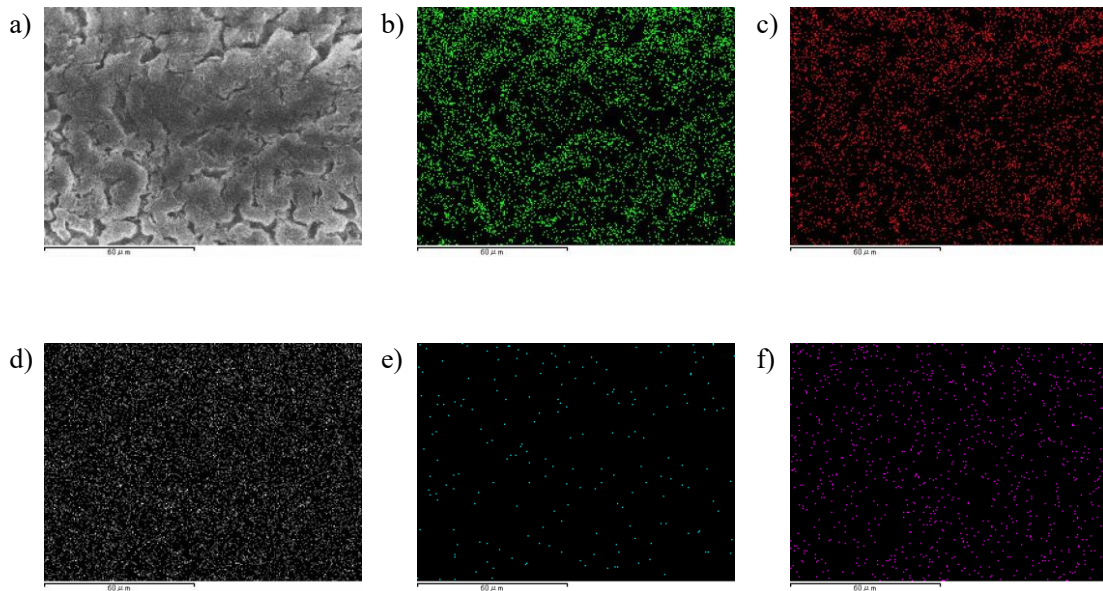


Figure 3-7. SEM-EDX (a: P3HT-g-PAA の SEM 画像、b: 炭素、c: 酸素、d: 硫黄、e: 窒素、f: 臭素の元素マッピングを示す)

Figure 3-7 に示す元素マッピングより、表面が変化した P3HT-g-PAA には本来存在しない窒素(e)、臭素(f)の存在が明らかとなった。この結果から、表面の変化は PT-2 が要因であると考えられる。つまり、この表面の変化は水中に分散している PT-2 が P3HT-g-PAA に対してカウンターカチオンとして働き、イオン相互作用により付着したと考えられる。また、P3HT-g-PAA はカウンターアニオンとして働いていることから、高分子電解質として機能していると思われる。

3-5. 結論

TBB を開始剤に用いて P3HT フィルムへの AA のグラフト重合を水溶媒かつ室温下といった温和な条件で可能とした。また、AA の特徴的な機能性である親水性を P3HT フィルムへ付与することに成功したとともに、反応時間の変化における水との親和性の向上を確認した。さらに、P3HT-g-PAA は電解質水分散液中において容易な条件での表面改質を可能とした。このことから、P3HT-g-PAA はカウンターアニオンとして働き、高分子電解質として機能することが示唆される。よって、P3HT-g-PAA は従来の P3HT の用途とは異なる利用用途が可能となり、用途の拡大が期待される。

本研究では機能性モノマーとして AA を用いたが、用途に合わせた機能性モノマーを用いることで容易な条件による機能性の付与が可能であると考えられる。つまり、P3HT を含む高分子電解質の利用用途の拡大が期待され、今後の発展に注目していきたいと思う。

第4章 実験の部

4-1. 試料・機器・測定条件

- ・ 原料に用いた試薬は市販品をそのまま利用した。
- ・ 酸化重合に用いた無水塩化鉄(III)の秤量はアルゴンボックス中で行い、重合はアルゴン雰囲気下で行った。
- ・ 開始剤に用いた TBB の試薬は日本アルキルアルミから提供されたものを利用した。また、開始剤としては TBB ヘキサン溶液を用いた。以下に調製方法を示す。

シュレンク管に脱水脱気したヘキサンを入れ、さらにグローブボックス内で TBB を滴下し、モノマーのモル比に合わせて、濃度を変えて TBB ヘキサン溶液を調製した。
- ・ 光学特性の検討に用いた水溶媒は凍結脱気を行い脱酸素処理したものを用いた。また、メタノール溶媒は分光測定用、DMSO 溶媒は超脱水のものを用いた。
- ・ 測定サンプルは約 0.5 mg の親水性ポリチオフェン誘導体に対し、溶媒を 5.0 ml 加え調製した。
- ・ 光吸収スペクトルは HITACHI の U-3900 型分光光度計を用いて測定した。
- ・ 蛍光スペクトル、励起スペクトルは日本分光の FP-8300 型分光蛍光光度計を用いて測定した。
- ・ UV ランプは 365 nm のものを用いた。
- ・ IR スペクトルは日本分光の FT/IR-4600 を用いて測定した。
- ・ SEM (電界放出型走査電子顕微鏡) 測定では、まず生成した試料を洗浄後にサンプル管に脱イオン水を加え、試料を超音波照射で十分に分散を行った。次にこの溶液をカーボンテープへ滴下し、室温で真空乾燥にかけ乾燥を行った。その後、そのカーボンテープに 5 秒間の金蒸着を行い、電界放出型走査電子顕微鏡を用いて分析を行った。さらに、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を用いて分析した。使用した機器を以下に示す。真空金蒸着装置は JEOL 製の JFC-1200、電界放出型走査電子顕微鏡は HITACHI 製の SU-8020 を使用した。
- ・ 吸水量測定は以下に示す JIS 規格に基づいて測定を行った。

“JIS K 7223 1996 Testing method for water absorption capacity of super absorbent polymers”

また、測定には蒸留水を用いた。

4-2. 実験項

PT-1 モノマー前駆体の合成

Entry 1

30 ml ニロナスフラスコに 3-メトキシチオフエン(0.37 ml, 3.7 mmol)、3-ブromo-1-プロパノール(0.63 ml, 7.3 mmol)、硫酸水素ナトリウム・一水和物(66 mg, 0.43 mmol)の順で入れ、その後トルエン(脱酸素)(6.0 ml)を加えた。この際、反応系はアルゴン雰囲気下である。内部温度が 100°Cになるようにオイルバスを設定し、加熱還流攪拌を行った。TLC を用いて反応追跡を行ったところ、25 時間経過した際に原点スポットの消失を確認したため反応をやめた。分液漏斗を用い蒸留水で洗浄を 3 回行った後、ジエチルエーテルで抽出を 3 回行った。回収した有機層と抽出液に対して硫酸マグネシウムで脱水させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理(展開溶媒はヘキサン：クロロホルム=4：1)することにより、目的物である黄色透明の液体を収率 8.9%で得た。

Entry 2

20 ml ニロナスフラスコにアルゴン雰囲気下で 3-メトキシチオフエン(0.16 ml, 1.6 mmol)とトルエン(脱酸素)(2.0 ml)を加え、トルエン溶液を調製した。そこへ、ベンゼンスルホン酸(25 mg, 0.16 mmol)を加えた後、3-ブromo-1-プロパノール(0.70 ml, 8.1 mmol)を滴下し、内部温度が 100°Cになるようにオイルバスを設定して加熱還流攪拌を行った。TLC を用いて反応追跡を行ったところ、24 時間経過した際に原点スポットの消失を確認したため反応をやめた。分液漏斗を用い炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で洗浄を 3 回行った後、ジエチルエーテルで抽出を 3 回行った。回収した有機層と抽出液に対して硫酸マグネシウムで脱水させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理(展開溶媒はヘキサン：クロロホルム=4：1)することにより、目的物である黄色透明の液体を収率 50%で得た。

Entry 3

20 ml ニロナスフラスコにアルゴン雰囲気下で 3-メトキシチオフエン(0.16 ml, 1.6 mmol)とトルエン(脱酸素)(2.0 ml)を加え、トルエン溶液を調製した。そこへ、ベンゼンスルホン酸(28 mg, 0.18 mmol)を加えた後、3-ブromo-1-プロパノール(0.70 ml, 8.1 mmol)を滴下し、内部温度が 100°Cになるようにオイルバスを設定して加熱還流攪拌を行った。TLC を用いて反応追跡を行ったところ、2 時間経過した際に原点スポットの消失を確認したため反応をやめた。分液漏斗を用い炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で洗浄を 3 回行った後、ジエチルエーテルで抽出を 3 回行った。回収した有機層と抽出液に対して硫酸マグネシウムで脱水させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理(展開溶媒はヘキサン：クロロホルム=4：1)することにより、目的物である黄色透明の液体を収率 72%で得

た。

Entry 4

20 ml ニロナスフラスコにアルゴン雰囲気下で3-メトキシチオフエン(0.34 ml, 3.4 mmol)とトルエン(脱酸素)(2.0 ml)を加え、トルエン溶液を調製した。そこへ、ベンゼンスルホン酸(62 mg, 0.39 mmol)を加えた後、3-ブromo-1-プロパノール(0.30 ml, 3.5 mmol)を滴下し、内部温度が100°Cになるようにオイルバスを設定して加熱還流撹拌を行った。TLCを用いて反応追跡を行ったところ、2時間経過した際に原点スポットの消失を確認したため反応をやめた。分液漏斗を用い炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で洗浄を3回行った後、ジエチルエーテルで抽出を3回行った。回収した有機層と抽出液に対して硫酸マグネシウムで脱水させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理(展開溶媒はヘキサン：クロロホルム=4：1)することにより、目的物である黄色透明の液体を収率49%で得た。

Entry 5

50 ml ニロナスフラスコにアルゴン雰囲気下でベンゼンスルホン酸(60 mg, 0.38 mmol)とトルエン(脱酸素)(4.0 ml)を加え、トルエン溶液を調製した。そこへ、3-メトキシチオフエン(0.34 ml, 3.4 mmol)を加え10分撹拌した。その後、3-ブromo-1-プロパノール(0.84 ml, 9.7 mmol)を滴下し、内部温度が100°Cになるようにオイルバスを設定して加熱還流撹拌を行った。TLCを用いて反応追跡を行ったところ、2時間経過した際に原点スポットの消失を確認したため反応をやめた。分液漏斗を用い炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で洗浄を3回行った後、ジエチルエーテルで抽出を3回行った。回収した有機層と抽出液に対して硫酸マグネシウムで脱水させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理(展開溶媒はヘキサン：クロロホルム=4：1)することにより、目的物である黄色透明の液体を収率88%で得た。

Entry 6

50 ml ニロナスフラスコにアルゴン雰囲気下でベンゼンスルホン酸(61 mg, 0.39 mmol)とトルエン(脱酸素)(4.0 ml)を加え、トルエン溶液を調製した。そこへ、3-メトキシチオフエン(0.34 ml, 3.4 mmol)を加え10分撹拌した。その後、3-ブromo-1-プロパノール(0.56 ml, 6.4 mmol)を滴下し、内部温度が100°Cになるようにオイルバスを設定して加熱還流撹拌を行った。TLCを用いて反応追跡を行ったところ、2時間経過した際に原点スポットの消失を確認したため反応をやめた。分液漏斗を用い炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で洗浄を3回行った後、ジエチルエーテルで抽出を3回行った。回収した有機層と抽出液に対して硫酸マグネシウムで脱水させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理(展開溶媒はヘキサン：クロロホルム=4：1)することにより、目的物である黄色透明の液体

を収率 64%で得た。

PT-1 モノマーの合成

試験管に前駆体であるチオフェン誘導体(0.65 g, 2.3 mmol)と THF(脱水)(4.0 ml)を加え、THF 溶液を調製した。その後、トリメチルアミン THF 溶液(2.0 M, 16 ml, 32 mmol)を滴下し、室温で 24 時間、攪拌下で反応を行った。24 時間後、反応液中に析出物の存在を確認したため吸引ろ過により析出物を回収した。その後、氷冷ジエチルエーテルによる洗浄を行い、真空乾燥させ目的物を収率 60%で得た。

PT-1 モノマーの単独重合

50 mL ニロナスフラスコにグローブボックス内で塩化鉄(III)(0.38 g, 2.3 mmol)を秤量し、ニロナスフラスコ内をアルゴン雰囲気下に置いた。その後、クロロホルム(アミレン添加)(5.0 ml)を加え 30 分間攪拌し、アイスバスで 0°C に氷冷させた。数分間攪拌した後、PT-1 モノマー(0.14 g, 0.50 mmol)とクロロホルム(アミレン添加)(5.0 ml)で調製したモノマー液を滴下した。反応温度 0°C で 2 時間攪拌した後、アセトンで反応を停止させた。回収した溶液を析出物が出ないまで濃縮させ、ジエチルエーテル中に滴下することで沈殿物を得た。吸引ろ過で回収した後、真空乾燥させ目的物を収率 92%で得た。

PT-2 モノマー前駆体の合成

Entry 7

使用する 100 ml ニロナスフラスコはオーブンで熱した後、減圧、アルゴン置換を行い、反応に用いた。また、反応はアルゴン雰囲気下で行った。100 ml ニロナスフラスコに 3-ブロモチオフェン(1.6 g, 10 mmol)とヘキサン(脱酸素)(14 ml)を入れ、-70°C で 10 分間攪拌した。その後、*n*-ブチルリチウム(ヘキサン溶液)(1.6 M, 6.3 ml, 10 mmol)を滴下し 10 分間、THF(脱水)(1.0 ml)を滴下し 1 時間の順で攪拌した。反応温度を-70°C から室温にし、1,6-ジブロモヘキサン(9.8 g, 40 mmol)を滴下した。TLC を用いて反応追跡を行ったところ、3 時間が経過した際に原点スポットの消失を確認したため反応をやめた。分液漏斗を用い蒸留水で洗浄を 3 回行った後、ジエチルエーテルで抽出を 3 回行った。回収した有機層と抽出液に対して硫酸マグネシウムで脱水させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣に対してシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理(展開溶媒はヘキサン)を行った。その後、減圧蒸留を行うことで 1,6-

ジブロモヘキサンを取り除き、目的物を収率 11%で得た。

Entry 8

使用する 100 ml ニロナスフラスコはオープンで熱した後、減圧、アルゴン置換を行い、反応に用いた。また、反応はアルゴン雰囲気下で行った。100 ml ニロナスフラスコに 3-ブromoチオフェン(1.6 g, 10 mmol)とヘキサン(脱酸素)(14 ml)を入れ、-70°Cで 10 分間攪拌した。その後、*n*-ブチルリチウム(シクロヘキサン溶液)(2.3 M, 8.8 ml, 20 mmol)を滴下し 10 分間、THF(脱水)(2.0 ml)を滴下し 1 時間の順で攪拌した。反応温度を-70°Cから室温にし、1,6-ジブromoヘキサン(9.8 g, 40 mmol)を滴下した。TLC を用いて反応追跡を行ったところ、16 時間が経過した際に原点スポットの消失を確認したため反応をやめた。分液漏斗を用い蒸留水で洗浄を 3 回行った後、ジエチルエーテルで抽出を 3 回行った。回収した有機層と抽出液に対して硫酸マグネシウムで脱水させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣に対してシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理(展開溶媒はヘキサン：クロロホルム=9：1)を行った。その後、減圧蒸留を行うことで 1,6-ジブromoヘキサンを取り除き、目的物を収率 38%で得た。

Entry 9

使用する 100 ml ニロナスフラスコはオープンで熱した後、減圧、アルゴン置換を行い、反応に用いた。また、反応はアルゴン雰囲気下で行った。100 ml ニロナスフラスコに 3-ブromoチオフェン(1.6 g, 10 mmol)とヘキサン(脱酸素)(14 ml)を入れ、-70°Cで 10 分間攪拌した。その後、*n*-ブチルリチウム(シクロヘキサン溶液)(2.3 M, 4.6 ml, 10 mmol)を滴下し 10 分間、THF(脱水)(2.0 ml)を滴下し 1 時間の順で攪拌した。反応温度を-70°Cから室温にし、1,6-ジブromoヘキサン(9.8 g, 40 mmol)を滴下した。TLC を用いて反応追跡を行ったところ、18 時間が経過した際に原点スポットの消失を確認したため反応をやめた。分液漏斗を用い蒸留水で洗浄を 3 回行った後、ジエチルエーテルで抽出を 3 回行った。回収した有機層と抽出液に対して硫酸マグネシウムで脱水させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣に対して減圧蒸留を行い 1,6-ジブromoヘキサンを取り除いた。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー処理(展開溶媒はヘキサン：クロロホルム=9：1)を行うことで目的物を収率 46%で得た。

PT-2 モノマーの合成

試験管に前駆体であるチオフェン誘導体(0.94 g, 3.1 mmol)と THF(脱水)(4.0 ml)を加え、THF 溶液を調製した。その後、トリメチルアミン THF 溶液(2.0 M, 19 ml, 38 mmol)を滴下し、室温で 24 時間、攪拌下で反応を行った。24 時間後、反応液中に析出物の存在を確認したため吸引ろ過により析出物を回収した。その後、氷冷ジエチルエーテルによる洗浄を行い、真

空乾燥させ目的物を収率 52%で得た。

PT-2 モノマーの単独重合

Entry 10

50 mL ニロナスフラスコにグローブボックス内で塩化鉄(III)(0.44 g, 2.7 mmol)を秤量し、ニロナスフラスコ内をアルゴン雰囲気下に置いた。その後、クロロホルム(アミレン添加)(5.0 ml)を加え 30 分間攪拌し、アイスバスで 0°C に氷冷させた。数分間攪拌した後、PT-2 モノマー(0.16 g, 0.52 mmol)とクロロホルム(アミレン添加)(5.0 ml)で調製したモノマー液を滴下した。反応温度 0°C で 2 時間攪拌した後、アセトンで反応を停止させた。回収した溶液を析出物が出ないまで濃縮させ、ジエチルエーテル中に滴下することで沈殿物を得た。吸引ろ過で回収した後、真空乾燥させ目的物を収率 21%で得た。

Entry 11

50 mL ニロナスフラスコにグローブボックス内で塩化鉄(III)(0.46 g, 2.8 mmol)を秤量し、ニロナスフラスコ内をアルゴン雰囲気下に置いた。その後、クロロホルム(アミレン添加)(5.0 ml)を加え 30 分間攪拌し、アイスバスで 0°C に氷冷させた。数分間攪拌した後、PT-2 モノマー(0.43 g, 1.4 mmol)とクロロホルム(アミレン添加)(5.0 ml)で調製したモノマー液を滴下した。反応温度 0°C で 2 時間攪拌した後、メタノールで反応を停止させた。数分間攪拌させた後、反応液を吸引ろ過し、可溶部と不溶部を回収した。不溶部はメタノールで洗浄、可溶部は溶媒を減圧留去させジエチルエーテルを用いて還流洗浄を行った。その後、真空乾燥させ目的物を収率 21%で得た。

P3HT-g-PAA の合成

Entry 12

30 ml ニロナスフラスコに P3HT フィルム(8.0 mg, 1 枚)、蒸留水(5.0 ml)を加え、30 分間アルゴンバブリングを行った。その後、アルゴン雰囲気下に置き、AA(0.68 ml, 10 mmol)を加えて 30 分間攪拌した。そして、TBB ヘキサン溶液(1.0 M, 0.10 ml, 0.10 mmol)を滴下し、1 時間攪拌した。メタノールで反応を停止させ、P3HT フィルムを回収した。回収した P3HT フィルムに対して物理的に付着した PAA を取り除くためにエタノール中に入れ洗浄を行った。その後、真空乾燥させグラフト率 9.1%のグラフト重合体を得た。

Entry 13

30 ml ニロナスフラスコに P3HT フィルム(7.4 mg, 1 枚)、蒸留水(5.0 ml)を加え、30 分間アルゴンバブリングを行った。その後、アルゴン雰囲気下に置き、AA(0.68 ml, 10 mmol)を加えて 30 分間攪拌した。そして、TBB ヘキサン溶液(0.10 M, 1.0 ml, 0.10 mmol)を滴下し、2 時間攪拌した。メタノールで反応を停止させ、P3HT フィルムを回収した。回収した P3HT フィルムに対して物理的に付着した PAA を取り除くためにエタノール中に入れ洗浄を行った。その後、真空乾燥させグラフト率 14%のグラフト重合体を得た。

Entry 14

30 ml ニロナスフラスコに P3HT フィルム(8.5 mg, 1 枚)、蒸留水(5.0 ml)を加え、30 分間アルゴンバブリングを行った。その後、アルゴン雰囲気下に置き、AA(0.68 ml, 10 mmol)を加えて 30 分間攪拌した。そして、TBB ヘキサン溶液(0.10 M, 1.0 ml, 0.10 mmol)を滴下し、6 時間攪拌した。メタノールで反応を停止させ、P3HT フィルムを回収した。回収した P3HT フィルムに対して物理的に付着した PAA を取り除くためにエタノール中に入れ洗浄を行った。その後、真空乾燥させグラフト率 28%のグラフト重合体を得た。

Entry 15

30 ml ニロナスフラスコに P3HT フィルム(6.2 mg, 1 枚)、蒸留水(5.0 ml)を加え、30 分間アルゴンバブリングを行った。その後、アルゴン雰囲気下に置き、AA(0.68 ml, 10 mmol)を加えて 30 分間攪拌した。そして、TBB ヘキサン溶液(1.0 M, 0.10 ml, 0.10 mmol)を滴下し、12 時間攪拌した。メタノールで反応を停止させ、P3HT フィルムを回収した。回収した P3HT フィルムに対して物理的に付着した PAA を取り除くためにエタノール中に入れ洗浄を行った。その後、真空乾燥させグラフト率 30%のグラフト重合体を得た。

第5章 参考文献

第1章

- 1) B. Goldberg, H. R. Crowe, P. R. Newman, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *70*, 1132.
- 2) 高分子とソリトン —高分子におけるソリトンとポーラロン— 田中一義
- 3) Groenendaal L., Dhaen J., Manca J., Van Luppen J., Verdonck E., Louwet F. and Leenders L., *Synth. Met.*, **2003**, *135*, 115-117.
- 4) Mishra A., Ma C. and Bäuerla P., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 1141.
- 5) Zhang L., Tan L., Wang Z., Hu W. and Zhu D., *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 1993.
- 6) 化学同人 ボルハルトショア—現代有機化学 上 第6版
- 7) Roncali J., Garreau R., Yassar A., Marque P., Gamier F. and Lemaire M. J., *Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6706-6714.
- 8) Schopf G. and Koßmehl G., *Adv. Polym. Sci.*, **1997**, *129*, 1-12.
- 9) Sheina E. E., Liu J., Iovu M. C., Laird D. W. and McCullough R. D., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 3526-3528.
- 10) Yokoyama A., Miyakoshi R. and Yokozawa T., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1169-1171.
- 11) Elsenbaumer R. L., Jen K. Y. and Oboodi R., *Synth. Met.*, **1986**, *15*, 169-174.
- 12) Sugimoto R., Takeda S., Gu H. B. and Yoshino K., *Chem. Express*, **1986**, *1*, 635-638.
- 13) Yoshino K., Hayashi S. and Sugimoto R., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1984**, *23*.
- 14) Hirai T., Sato M., Kido M., Nagae Y., Kaetsu K., Kiyoshima Y., Fujii S., Ohishi T., White K. L., Higaki Y., Teraoka Y., Nishibori M., Kamitani K., Hanada K., Sugiyama T., Sugimoto R., Saigo K., Kojio K. and Takahara A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2015**, *53*, 2075-2078.
- 15) Liu Y., Nishiwaki N., Saigo K. and Sugimoto R., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, *86*, 1076-1078.
- 16) 大島和将 2016年度修士論文
- 17) T. A. P. Hai, H. Matsukuma and R. Sugimoto, *Polymer*, **2017**, *121*, 247-255.
- 18) T. A. P. Hai and R. Sugimoto, *Carbohydrate Polymers*, **2018**, *179*, 221-227.
- 19) T. A. P. Hai and R. Sugimoto, *Biomacromolecules*, **2017**, *18*, 4011-4021.
- 20) T. A. P. Hai and R. Sugimoto, *Applied Surface Science*, **2018**, *434*, 188-197.
- 21) T. A. P. Hai, H. Matsukuma and R. Sugimoto, *Reactive and Functional Polymers*, **2017**, *1146*, 660-668.
- 22) T. A. P. Hai and R. Sugimoto, *Journal of the Society of Electrical Materials Engineering*, **2017**, *26*, 35-43.
- 23) T. A. P. Hai and R. Sugimoto, *RSC Advance*, **2018**, *8*, 7005-7013.
- 24) T. A. P. Hai and R. Sugimoto, *Applied Surface Science*, **2018**, *443C*, 1-10.
- 25) T. A. P. Hai and R. Sugimoto, *Synth. Met.*, **2018**, *240*, 37-43.

第2章

- 26) C. Li, M. Numata, A. H. Bae and K. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127(13)*, 4548-4549.
- 27) M. Knaapila, R. C. Evans, A. Gutacker, V. M. Garamus, N. K. Székely, U. Scherf and H. D. Burrows, *Soft Matter*, **2011**, *7*, 6863.

第3章

- 28) 西村侑樹 2018年度卒業論文
- 29) JIS K 7223 1996 Testing method for water absorption capacity of super absorbent polymers

第6章 謝辞

本研究を行うにあたり、御指導してくださった杉本隆一教授に心より感謝申し上げます。研究活動における心構えや研究活動に対する適切な指導、助言により日々の研究を円滑に行うことができました。また、進路などの将来のことについての助言もいただきました。本当にありがとうございました。

伊藤亮孝講師、横山創一助教には実験器具の扱いや測定装置の操作方法などの指導、助言をいただきました。また、研究を進める過程で行き詰った時にも助言をいただきました。感謝申し上げます。

最後に、学部4年から修士2年までの3年間の研究室生活で共にした同期、先輩、後輩の皆様には感謝しかありません。研究における助言だけでなく、研究以外にも交流することができ、研究室生活を楽しく過ごすことができました。これは皆様のおかげだと思っています。本当にありがとうございました。