#### 研究助成研究成果報告書

令和 4年 8月 22日

公益財団法人江野科学振興財団 理事長 江野眞一郎 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

松本 拓也



記

## 1.研究課題名

和文

エラストマー性ポリチオフェン誘導体の結晶・非晶選択的架橋反応によるゴム弾性制御

英 文

Control of elestic properties of polythiophene elastmers through crystalline-amorphous-selective crosslinking reaction

#### 2.申請者名(代表研究者)

氏 名	ローマ字表記	
松本拓也	Takuya Matsumoto	
所属大学・機関名	英訳表記	
神戸大学	Kobe University	
学部・部課名	英訳表記	
工学研究科 応用化学専攻	Dept.Chem.Sci. & Eng.,	
	Graduate School of Engineering	
役職名	英訳表記	
講師	Associate 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)	神戸大学工学研究科 応用化学専攻 学生
橿本 将暉	(英訳表記)
(英訳表記)	Dept. Chem. Sci. & Eng., Graduate School of Engineering,
Masaki Kashimoto	Kobe University, Graduated students
(氏 名)	神戸大学工学研究科 応用化学専攻 学生
久保田 千尋	(英訳表記)
(英訳表記)	Dept.Chem.Sci. & Eng.,Graduate School of Engineering,
Chihiro Kubota	Kobe University, Graduated students
(氏 名)	神戸大学工学研究科 応用化学専攻 助教
堀家 匠平	(英訳表記)
(英訳表記)	Dept.Chem.Sci. & Eng.,Graduate School of Engineering,
Shouhei Horike	Kobe University, Assistant Professor
(氏 名)	神戸大学工学研究科 応用化学専攻 教授
石田 謙司	(英訳表記)
(英訳表記)	Dept. Chem. Sci. & Eng., Graduate School of Engineering,
Kenji Ishida	Kobe University, Professor
(氏 名)	神戸大学工学研究科 応用化学専攻 教授
森 敦紀	(英訳表記)
(英訳表記)	Dept. Chem. Sci. & Eng., Graduate School of Engineering,
Atsunori Mori	Kobe University, Professor
(氏 名)	神戸大学工学研究科 応用化学専攻 教授
西野 孝	(英訳表記)
(英訳表記)	Dept. Chem. Sci. & Eng., Graduate School of Engineering,
Takashi Nishino	Kobe University, Professor

## 4.英文抄録(300 語以内)

Polythiophene is a typical semiconductive conjugated polymers; however, thiophene conjugated systems suffer from low flexibility. Although flexible polythiophene with siloxane side chains has been investigated, control of the cross-linking points remains to be achieved. Herein, thiophene copolymers with cyclic siloxane side chains were synthesized and the cross-linking points were controlled by ring-opening reaction and reduction of tetrathiophene substituted cyclic siloxane cross-linkers. The obtained thiophene copolymer networks possessed higher glass transition temperatures, larger Young's moduli and strengths, and lower strains at breaking. These behaviors are attributed to the formation of the cross-linking points. In the measurements of X-ray diffraction, not only the synthesized polythiophenes without crosslinkers but also the acid-crosslinked polythiophene and the thiophene copolymer with tetra-substituted cyclic siloxane as cross-linking points were crystalline polymers. In addition, in situ X-ray diffraction measurements under cyclic tensile tests confirmed that the recovery of the crystallite orientation corresponded to the macroscopic deformation of the polythiophene network, better than that of the thiophene copolymer without a network structure.

#### 5.研究目的

ポリチオフェンはチオフェン環 3 位の位置に官能基を導入することで、種々の性質を発現させられることが知られている。無置換のポリチオフェンは特定の有機溶媒にしか溶解せず、加工性が欠点であったが、1986 年、Elsenbaumer らによって 3 位にアルキル基が導入されたポリ(3・アルキルチオフェン)が、ジクロロメタンなどの汎用有機溶媒に溶解する例が報告された。さらに翌年には、堀田らによりポリ(3・ブチルチオフェン)およびポリ(3・ヘキシルチオフェン)(P3HT)が合成され、以降もさまざまな側鎖を導入したポリチオフェンの合成に関する報告がなされてきた。ここでは、チオフェン環の 3 位にドデシル基(3DDT)、および環状シロキサン(3CSiT)を導入したポリチオフェンを取り上げる。特に3DDTによるホモポリマーにおいては、他の直鎖状アルキル基を導入したポリチオフェンと比較して、キャリア移動度が高くなることが報告されている。

柔軟な側鎖が導入されたポリチオフェンにおいては、分子鎖間に架橋を形成することで ゴムとしての性質を発現する、すなわちエラストマー化に関する研究が進められている。 側鎖にヘキシル基よりも柔軟なジシロキサン基を導入した高分子量のポリチオフェンを合 成し、ジクミルペルオキシドを用いて側鎖間を架橋させることで、高弾性を示すことを報 告してきた。しかし、架橋形成によって結晶性が大きく低下していることも明らかにされ た。結晶領域はポリチオフェンの電気特性だけでなく、力学物性にも大きく影響すること が知られており、結晶構造を維持したまま、非晶領域での架橋形成を達成することは、ポ リチオフェンの物性制御において非常に重要であると言える。そこで、本研究では架橋形 成時に結晶化が可能なように制御することで、力学物性を明らかにすることを目指す。

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。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)
7.今後の研究の見通し
本研究を通し、ポリチオフェンの結晶構造を維持した状態での架橋形成と物性の制御を
達成することに成功した。今後,より内部の階層構造の精密制御と力学物性を解明すると
ともに,電気や熱の伝導性といった機能物性と構造の相関を明らかにし,次世代のデバイ
スの材料開発につなげていく。

# 8.本助成金による主な発表論文、著書名

Takuya Matsumoto, Masaki Kashimoto, Chihiro Kubota, Shohei Horike, Kenji Ishida, Atsunori Mori and Takashi Nishino, Mechanical properties and structures under the deformation of thiophene copolymers with cyclic siloxane units, *Polym. Chem.*, **2022**, in press.

- [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。