

# 低温退火结合自成核方法制备 Form II 晶型聚(3-十二烷基噻吩) 纳米纤维

刘珂, 杨清雷, 唐亚明, 王泽华

(青岛科技大学数理学院, 山东青岛 266061)

**摘要:** 聚(3-十二烷基噻吩) (P3DDT) 在通常的有机溶剂中具有良好的溶解性, 这一特点决定了制备 P3DDT 纳米纤维/线相对困难且其晶体结构不易调控。本文利用低温退火结合自成核方法成功制备了 P3DDT 纳米纤维, 并探究了自成核温度对 P3DDT 纳米纤维结晶性与晶型的影响。结果表明: P3DDT 溶液经过低温退火再室温结晶后, 可以得到均匀分布的、产率较高的纳米纤维, 在此基础上增加自成核步骤能够进一步提高纳米纤维的结晶度; 红外光谱的结果证实经过低温退火及自成核后制备的样品晶型为 form II 晶型, 而不是通常的 form I 晶型; 变温红外测试进一步揭示了 P3DDT 纳米纤维在升温过程中首先由 form II 晶型转变为 form I 晶型, 随后熔融的相态变化。本文的研究结果有望对包括 P3DDT 在内的聚(3-烷基噻吩)(P3ATs) 纳米纤维/线的制备及多晶型调控提供思路。

**关键词:** 聚(3-十二烷基噻吩); 纳米纤维; 低温退火; 自成核; 相变

**中图分类号:** R318.08

**文献标志码:** A

## Preparation of Form II Poly(3-dodecylthiophene) Nano-Fibers Using Low Temperature Annealing and Self-Nucleation Method

LIU Ke, YANG Qinglei, TANG Yaming, WANG Zehua

(College of Mathematics and Physics, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266061, Shandong, China)

**Abstract:** Poly(3-dodecylthiophene) (P3DDT) has good solubility in the usual organic solvents. This characteristic determines that the preparation of P3DDT Nanofibers / wires is relatively difficult and its crystal structure is not easily controlled. In this work, P3DDT nanofibers were successfully prepared by low temperature annealing and self-nucleation method. The influence of self-nucleation temperature on the crystallinity and crystal modification of P3DDT nanofibers was investigated further. The results show that the homogeneous and high yield nanofibers can be obtained after the P3DDT solution is annealed at low temperature and then crystallized at room temperature. On this basis, the added self-nucleation step can further improve the crystallinity of nanofibers. The results of infrared

**收稿日期:** 2018-07-26

**基金项目:** 国家自然科学基金(21604047); 山东省自然科学基金(ZR2016BB28)

**作者简介:** 刘珂(1978-), 男, 山东临沂人, 工程硕士, 实验师, 主要研究方向为高分子物理。E-mail: liuke@qust.edu.cn

**通信联系人:** 刘珂, E-mail: liuke@qust.edu.cn

spectra show that the samples obtained after low temperature annealing and self-nucleation take form II modification rather than the usual form I. Temperature dependent infrared test further reveals the transformation of P3DDT nanofibers from form II crystal to form I and then the phase change of the subsequent melting. The results of this work are expected to shed light on the preparation and polymorphic control of poly (3-alkylthiophene) (P3ATs) nanofibers / wires.

**Key words:** poly(3-dodecylthiophene); nanofibers; low temperature annealing ; self-nucleation; phase transition

共轭高分子由于具备质轻、可溶液加工、易于大面积制备柔性器件等优势,逐渐取代了小分子半导体作为光电器件的活性层材料使用,其中聚烷基噻吩(P3ATs)被认为是兼顾导电性和溶液加工性的最成功实例<sup>[1]</sup>。在对P3ATs结构与性能关系的研究中人们逐渐意识到,由于载流子的扩散长度仅为10nm左右,因此在纳米尺度上调控P3ATs的聚集态结构对于提高光电功能器件的性能极其重要<sup>[2-3]</sup>。P3ATs在纳米尺度上的聚集可视为是以主链间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用和侧链间的范德华力为驱动力、高分子链沿 $\pi$ - $\pi$ 堆叠方向优先生长的一维结晶过程,由此生长的晶体通常呈现出纳米纤维或纳米线形态。迄今为止,对P3ATs纳米纤维/线的研究主要集中在以下3个方面:(1)探索高产率纳米纤维/线的制备方法<sup>[4-7]</sup>;(2)控制分子链或纳米纤维/线的取向方式<sup>[8-9]</sup>;(3)调控纳米纤维/线形貌<sup>[6, 10-11]</sup>。

P3ATs纳米纤维/线的形成依赖于溶剂与P3ATs溶解度的差值大小,差值越大越容易形成<sup>[5, 12]</sup>,因而目前对纳米纤维/线形貌与结构的研究多集中在短侧链的P3ATs,例如聚(3-丁基噻吩)(P3BT)<sup>[13]</sup>与聚(3-己基噻吩)(P3HT)<sup>[14]</sup>。侧链包含12个碳原子的聚(3-十二烷基噻吩)(P3DDT)在通常的有机溶剂中具有良好的溶解性,这一特点决定了制备P3DDT纳米纤维/线相对困难,一般遵循两种制备路线:一是将P3DDT溶解于不良溶剂中配制成稀溶液后缓慢冷却<sup>[15-17]</sup>;二是在一定的过冷度区间内熔融结晶<sup>[18]</sup>。两种路线的实施有如下3方面缺点:1)要求严格的结晶条件,2)使用高沸点、高毒性的苯类溶剂,3)要求中低分子量。这些劣势限制了P3DDT纳米纤维/线的应用。

作为一种结晶性高分子,P3ATs本体表现出多样化的自组装特性。前人的研究表明在不同的结晶条件下P3ATs本体能够形成3种晶体结构,分别称为form I, form I'和form II,多晶型结构的主要区别在于侧链排列和 $\pi$ - $\pi$ 堆叠的紧密程度不同<sup>[19-21]</sup>。相对于P3ATs本体样品多晶型的研究,人们对其纳米纤维/线的多晶型结构调控尚未展开。虽然近几年的文献表明通过改变侧链长度<sup>[13]</sup>和溶剂质量<sup>[22]</sup>能够有效提高P3ATs纳米纤维/线的结构规整性,但其晶体结构均为form I晶型<sup>[3, 23]</sup>。上述研究结果证实虽然P3ATs纳米纤维/线的聚集形式可调控,晶型结构依然没有改变。

基于P3DDT纳米纤维/线的制备及其微结构调控与理解的要求,本文首先通过调控结晶条件、引入自成核步骤制备了P3DDT纳米纤维,随后综合运用紫外-可见光谱、原子力显微镜与红外光谱技术,考察了自成核温度对P3DDT纳米纤维结晶性和晶型结构的影响,并原位跟踪了升温过程中纳米纤维的相态变化。本

文的研究结果期望对包括P3DDT在内的聚(3-烷基噻吩)(P3ATs)纳米纤维/线的制备及多晶型调控提供思路。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

立构规整聚(3-十二烷基噻吩)(P3DDT): 立构规整度大于 98%,  $M_w = 6.1 \times 10^4$ , 美国 Rieke Metals 公司; 三氯甲烷(氯仿)、二氯甲烷: 色谱纯, 成都科龙化工试剂厂。所有原料和试剂使用前未经任何处理。

### 1.2 P3DDT 溶液配制

利用“自成核”方法配制 P3DDT 溶液流程图如图 1 所示。可分为如下三个过程:

室温结晶溶液(溶液颜色照片见图 2 中“室温结晶”样品): 首先将氯仿与二氯甲烷以体积比 1:1 配制成混合溶剂, 称取 5mg P3DDT 与 0.5mL 混合溶剂放入带盖称量瓶, 将称量瓶置于 35°C 水浴锅中加热 30min 至样品完全溶解, 溶液呈亮橙色(溶液颜色照片见图 2 中“高温溶解”样品)。随后立即将称量瓶取出放置于通风橱内避光静置 30h。

低温结晶溶液(溶液颜色照片见图 2 中“低温结晶”样品): 称取 5mg P3DDT 与 0.5mL 混合溶剂(氯仿与二氯甲烷的混合液, 体积比 1: 1)完全溶解后, 立即将称量瓶放置于 -20 °C 冰箱中, 6h 后取出放置于通风橱内避光静置 24h。

自成核溶液: 称取 5mg P3DDT 与 0.5mL 混合溶剂(氯仿与二氯甲烷的混合液, 体积比 1: 1)完全溶解后, 立即将称量瓶放置于 -20°C 冰箱中, 6h 后取出分别转移至温度为 -16、-10、0、10°C 的低温槽及室温下放置 1h 后取出, 最后将样品放置于通风橱内避光静置 24h。

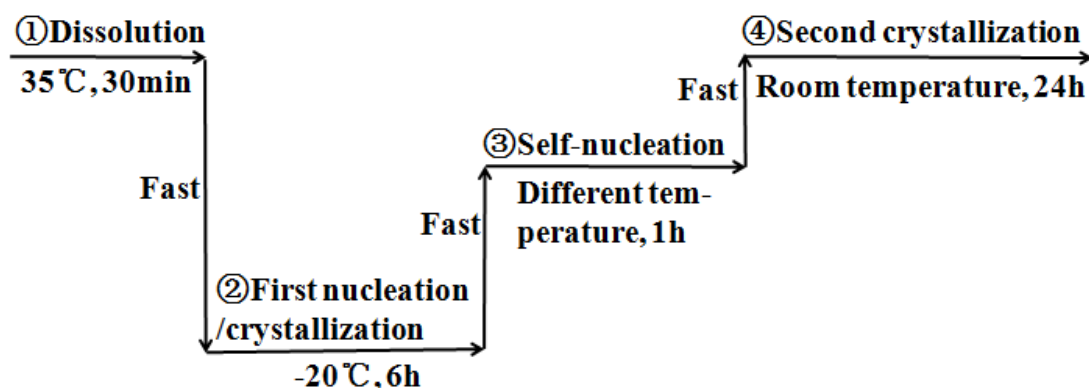


图 1 利用“自成核”方法配制 P3DDT 溶液流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of P3DDT solutions using “self-nucleation” method

### 1.3 测试与表征

紫外-可见吸收光谱仪(日本 Shimadzu 公司 UV-2550): 扫描范围为 400~800 nm, 分辨率为 1 nm, 比

色皿厚度为 1mm, 测试所用溶液质量浓度为 0.5mg/L; 原子力显微镜 (德国 Bruker 公司 MultiMode AFM Nanoscope V), 测试模式为智能模式, 硅悬臂, 弹簧常数为 0.4N/m, 共振频率为 50~90kHz, 扫描尺寸为 5 $\mu$ m $\times$ 5 $\mu$ m, 测试所用样品制备: 质量浓度为 1g/L 的溶液经离心后 (8000 r/min, 10 min) 取 0.25mL 下层沉淀, 加 1mL 二氯甲烷稀释, 再以 1000 r/min 的转速将稀释后的溶液旋涂在硅基底上而得, 所得薄膜厚度在 50~60 nm; 差示扫描量热仪 (美国 TA 公司 Q20): 温度范围为 -50 ~ 200  $^{\circ}$ C, 氮气氛围 (气体流速为 50mL/min), 升、降温速率为 20 $^{\circ}$ C/min; 红外光谱仪 (德国 Bruker 公司布鲁克 tensor27): DTGs 检测器, 分辨率为 2cm $^{-1}$ , 扫描次数 32, 加热附件为 Linkam 热台 (FT-IR-600, Linkam Scientific Instrument Ltd., Surrey, UK), 升温范围 30~180 $^{\circ}$ C, 升温速率为 5 $^{\circ}$ C/min, 光谱采集间隔为 1min, 测试所用样品从 10 mg/mL 的溶液中以滴涂方法在溴化钾基底上而得; 纳米线产率计算: 采用重量损失法, 首先将 -20  $^{\circ}$ C 放置 6h 随后室温结晶 24h 得到的 P3DDT 溶液倒入离心管, 称重, 质量记为  $m_1$ , 随后在离心管中加入体积为溶剂体积 2 倍的二氯甲烷, 随后进行离心处理 (8000 r/min, 10 min), 去除上层清液后再加入二氯甲烷二次离心, 重复离心过程 3~5 次直到上清液中不含溶解的 P3DDT 后, 将下层沉淀与离心管一起再次称重, 质量记为  $m_2$ , 则纳米线产率  $Y(\%)$  计算公式如下:

$$Y = m_2/m_1 \times 100\% \quad (1)$$

玻璃化转变温度的标定: 在 TA 公司的 Universal Analysis 中由程序自动标定, 设定的标定温度下限为 -35 $^{\circ}$ C, 温度上限为 35 $^{\circ}$ C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 调控结晶条件制备聚(3-十二烷基噻吩)纳米纤维

利用 P3ATs 溶液结晶制备光电器件活性层的通常路线为高温溶解后室温静置, 结晶性的高低可以通过溶液的颜色粗略判断, 溶液颜色越浅表明结晶性越差, 相反溶液颜色越深代表结晶性越好<sup>[12]</sup>。如图 2 所示, 按照常规的制备路线, P3DDT 在 35  $^{\circ}$ C 水浴锅中加热 30min 完全溶解后溶液为亮橙色 (图 2(a)), 再经冷却室温静置 30h 后溶液呈棕红色 (图 2(b)), 表明此时虽有结晶发生但结晶度不高。为了提高 P3DDT 的溶液结晶能力, 实验中将溶解后的溶液先在 -20  $^{\circ}$ C 放置 6h, 提高溶解温度与结晶温度的温度差即增大过冷度, 再在室温下结晶 24h 后溶液比单纯室温结晶的颜色进一步加深 (图 2(c)), 呈现黑紫色, 反映了该状态下 P3DDT 的结晶程度大大提高<sup>[24]</sup>。

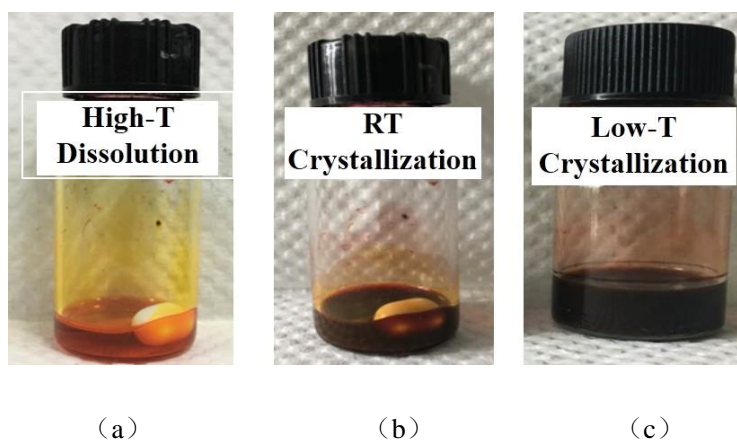


图 2 不同制样方法得到的 P3DDT 溶液照片

Fig. 2 Digital photos of P3DDT solutions obtained by different preparation methods

借助紫外-可见光谱技术, 对图 2 溶液中 P3DDT 的聚集状态进行定量分析。根据文献的报道, P3ATs 溶液在 400~500 nm 区域的强吸收归属为非晶峰, 在 500~700 nm 范围的吸收归属为结晶峰, 波长从小到大依次为  $A_{0-0}$ 、 $A_{0-1}$  及  $A_{0-2}$  吸收<sup>[25-27]</sup>。由图 3 可见, 完全溶解的 P3DDT 溶液在 445nm 处有吸收(如图中黑线所示), 而室温结晶(如图中蓝线所示)和经历低温结晶(如图中红线所示)的溶液其主吸收峰即非晶峰的位置发生红移, 分别出现在 452 和 463 nm 处。由上述主峰位置的信息可知: 室温结晶 P3DDT 比完全溶解样品的非晶峰的波长长, 经历低温结晶样品的吸收峰最长, 此差别反映了溶液中溶解部分 P3DDT 分子链构象的规整程度, 波长越长, 溶解部分分子链的构象的规整程度越高。进一步分析发现, 结晶后的溶液除了显示非晶吸收峰外, 在高波长范围还有结晶吸收峰: 室温结晶样品的结晶峰出现在 523 和 579nm 处, 经历低温结晶的样品出现在 532、577 和 629nm 处, 后者的结晶峰强度明显比前者的高, 表明结晶度提高。通过对比室温结晶和经历低温结晶两种制备路线的溶液紫外光谱发现, 经低温处理过的 P3DDT 样品其非晶部分的主链构象与结晶性均得到显著提高。

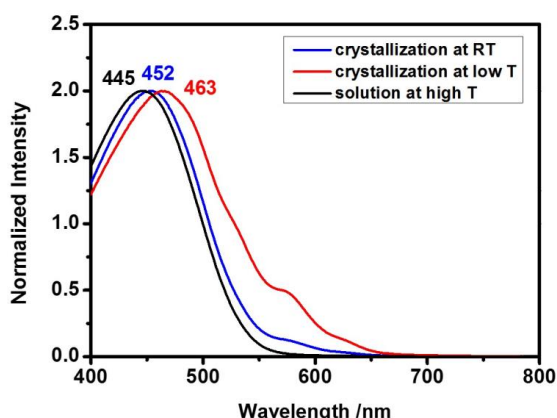


图 3 不同制样方法得到的 P3DDT 溶液的紫外-可见光谱图(光谱均以最大吸收强度作了归一化处理)

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of P3DDT solutions obtained by different preparation methods( The spectra are normalized to the maximum of the absorbance)

如前所述, P3DDT 在通常的有机溶剂中具有良好的溶解性, 因此想要通过调控溶解度来制备纳米纤维/线相对困难。图 3 的紫外-光谱数据表明 P3DDT 溶液在经历低温静置的处理后结晶度提高, 我们将此溶液甩膜后进行原子力表征后发现, 这一制备路线得到的 P3DDT 凝聚态形貌为纳米纤维。从图 4 中可以观察到边界清晰、产率较高(产率约为 70%)的纳米纤维。

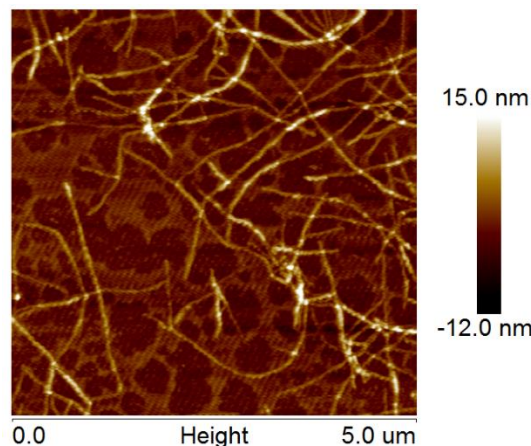


图 4 -20 °C 放置 6h 随后室温结晶 24h 得到的 P3DDT 样品的原子力显微镜照片

Fig. 4 AFM microscope photograph of P3DDT obtained from aging at -20 °C for 6h followed by crystallization at room temperature for 24h

## 2.2 自成核温度对聚(3-十二烷基噻吩)纳米纤维结晶性的影响

前期实验证实对 P3DDT/混合溶剂(氯仿与二氯甲烷的混合液, 体积比 1: 1)的溶液经过低温处理后再室温结晶, 结晶性提高且聚集体形貌表现为纳米纤维。为了进一步提高纳米纤维的结晶度, 实验中引入了自成核方法, 即如图 1 所示的在-20 °C 的一次结晶与室温下的二次结晶之间增加等温退火步骤。自成核是高分子结晶中经常采用的方法, 在熔融/溶解温度以下玻璃化转变温度( $T_g$ )以上引入自成核步骤后能够加快结晶速度、提高结晶度<sup>[5, 28]</sup>。实验中自成核的时间设置为 1h, 温度依据 P3DDT 的玻璃化转变温度  $T_g$  设定。图 5 为 P3DDT 的 DSC 一次升温曲线, 加热过程中样品在 54 和 161 °C 出现两个吸热峰, 分别归属为侧链及主链的熔融<sup>[29]</sup>, 玻璃化转变发生在-17 °C 附近。由高分子结晶理论可知温度低于  $T_g$  时链段无法运动, 自成核温度的设置应高于  $T_g$ , 因此实验中选取了如下的几个温度考察了自成核温度对 P3DDT 纳米纤维结晶性的影响: -16、-10、0 和 10 °C。

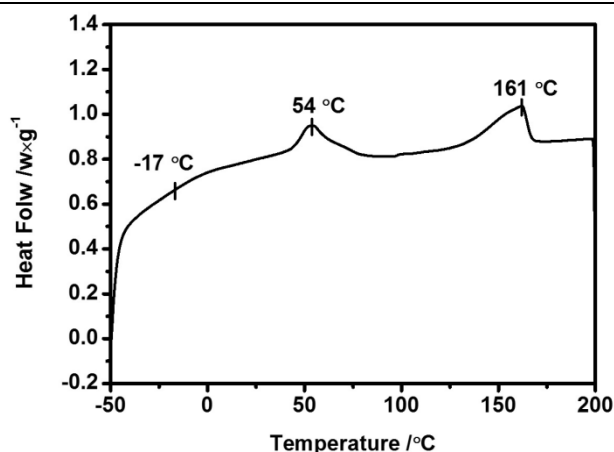


图 5 P3DDT 的 DSC 一次升温曲线

Fig. 5 DSC first heating curve of P3DDT

图 6 为在不同温度下增加了自成核步骤后得到的 P3DDT 溶液的紫外光谱图, 为了对比自成核方法及自成核温度对 P3DDT 纳米纤维结晶性的影响, 图中也加入了图 3 中没有进行自成核处理、只经历了低温结晶的样品数据 (即样品 without SN)。对图 6 的定量分析见表 1。由图 6 和表 1 可见, 自成核温度对 P3DDT 结晶的影响可划分为两个区域: 当自成核温度为 -16、-10 和 0 °C 时, 溶液在高波长范围的结晶吸收峰, 即从基态到不同激发态的  $A_{0-2}$ 、 $A_{0-1}$  及  $A_{0-0}$  峰比样品 without SN (如图中黑线所示) 有显著提高, 且峰强度随自成核温度的增加而增加; 当自成核温度为 10 °C 时结晶峰的强度却与样品 without SN 相当。除了峰强度随自成核温度有变化外, P3DDT 溶液特征紫外吸收峰的位置也发生位移。由表 1 可见, 相对于样品 without SN, 自成核温度较低时非晶峰发生红移而结晶峰蓝移, 而自成核温度为 10 °C 时 4 个特征峰均发生蓝移。以上结果证实, 在合适的温度下对 P3DDT 溶液增加自成核步骤不但能够进一步提高纳米纤维的结晶度, 还对晶区与非晶区分子链的构象产生影响, 非晶区主链的构象规整度得以提高, 而晶区主链构象的规整度有所降低。值得注意的是自成核的温度存在上限, 过高的温度例如实验中的 10 °C 下自成核的作用几乎没有。

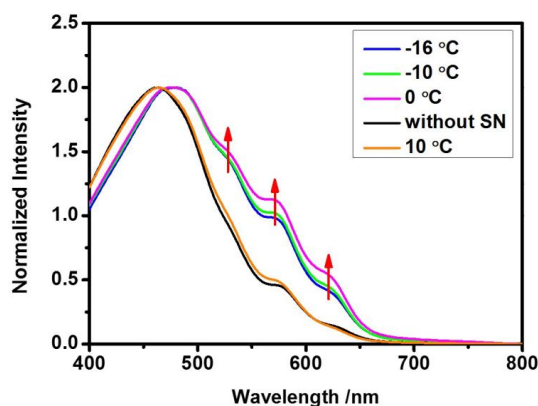


图 6 不同热处理方法得到的 P3DDT 溶液的紫外-可见光谱图(光谱均以最大吸收强度作了归一化处理)

Fig. 6 UV-Vis spectra of P3DDT solutions obtained by different heat treatment methods(The spectra are normalized to the maximum of the absorbance)

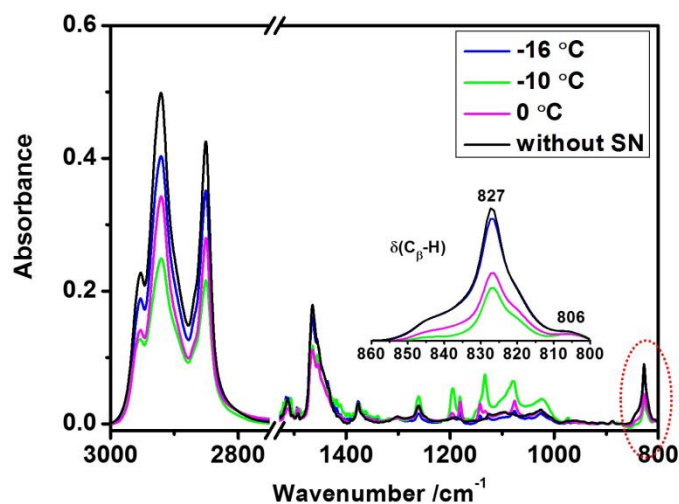


表 1 P3DDT 溶液的特征吸收峰位置及  $A_{0-1}$  吸收的相对强度Table 1 Summary of the peak positions of the amorphous and crystalline absorbance, the relative intensity of  $A_{0-1}$  for P3DDT solutions

Temperature/°C	Amorphous absorbance/nm	Crystalline Absorbance/ nm			Relative Intensity of $A_{0-1}$
		$A_{0-2}$	$A_{0-1}$	$A_{0-0}$	
Without SN	464	533	580	631	0.42
-16	477	531	578	627	0.47
-10	478	532	577	626	0.95
0	474	531	577	625	0.99
10	463	532	578	629	0.44

### 2.3 自成核方法对聚(3-十二烷基噻吩)纳米纤维晶体结构的影响

通过调控结晶条件, P3ATs本体能形成3种晶体结构, 分别称为form I, form I'和form II, 借助红外光谱技术能够很好地对每种晶型加以区分<sup>[2-3, 21]</sup>。然而对P3ATs纳米纤维/线而言, 尽管人们在提高结构规整性方面做了许多工作, 但得到的纳米纤维/线均为form I晶型<sup>[3, 23]</sup>。为了考察本文的自成核方法对P3DDT纳米纤维晶体结构的影响, 实验中将筛选的不同热处理方法得到的P3DDT溶液滴涂成膜后进行红外光谱表征, 结果见图7。

图 7 不同热处理方法得到的 P3DDT 在 3000~800  $\text{cm}^{-1}$  波数范围的室温红外谱图Fig. 7 FT-IR spectra of P3DDT cast films obtained by different heat treatment methods in the region of 3000~800  $\text{cm}^{-1}$ 

包括P3DDT在内的P3ATs的大多数红外特征峰已经被明确归属, 主要的基团振动出现的波数范围如下: 在3000~2800  $\text{cm}^{-1}$ 区域为侧链的伸缩振动, 1520~1420  $\text{cm}^{-1}$ 区域为主链C=C的伸缩振动, 1350~1250  $\text{cm}^{-1}$ 区域



为侧链的变形振动,  $860\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 区域为主链 $\text{C}_\beta\text{-H}$ 的变形振动<sup>[3, 30-31]</sup>。在对P3ATs红外光谱的研究中, 主链 $\text{C}_\beta\text{-H}$ 的面外变形振动( $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ )一直受到持续的关注, 原因是这一振动模式对P3ATs的相态结构十分敏感<sup>[2-3, 21]</sup>。对P3DDT而言, 其form I晶型的红外特征峰出现在 $819\text{ cm}^{-1}$ 波数处, form II晶型的特征峰出现在 $827\text{ cm}^{-1}$ 波数处<sup>[29, 32]</sup>。图7的插图清楚地表明, 4种样品的晶型特征峰均显示为 $827\text{ cm}^{-1}$ 峰即form II特征峰, 表明经过低温结晶及加入自成核步骤能够调控P3DDT纳米纤维的晶型结构。此外, 在 $806\text{ cm}^{-1}$ 波数处观察到的弱峰归属为侧链的结晶峰<sup>[29, 32]</sup>。

为了进一步确定P3DDT纳米纤维的晶型及升温过程中的相态变化, 随后将结晶度最高的自成核温度为 $0^\circ\text{C}$ 的滴膜样品进行了变温红外光谱表征, 与相态结构相关的 $860\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波数区域的光谱随温度的变化如图8所示。由图可见: 加热过程中随温度升高,  $827\text{ cm}^{-1}$ 峰的强度下降, 在 $90^\circ\text{C}$ 附近 $820\text{ cm}^{-1}$ 峰出现; 随后伴随加热的进行 $827\text{ cm}^{-1}$ 峰逐渐消失, 光谱显示为独立的 $820\text{ cm}^{-1}$ 峰; 温度进一步升至高温区域时 $820\text{ cm}^{-1}$ 峰的强度下降而 $835\text{ cm}^{-1}$ 峰出现且强度逐渐增加, 直至温度为 $180^\circ\text{C}$ 时光谱显示为独立的 $835\text{ cm}^{-1}$ 宽峰。上述光谱变化表明加热过程中样品依次经历了 $827\text{ cm}^{-1}$ 峰向 $820\text{ cm}^{-1}$ 峰以及 $820\text{ cm}^{-1}$ 峰向 $835\text{ cm}^{-1}$ 峰的转变, 前者可归属为form II向form I的晶型转变, 而后者则归属为form I晶体的熔融<sup>[29, 32]</sup>。

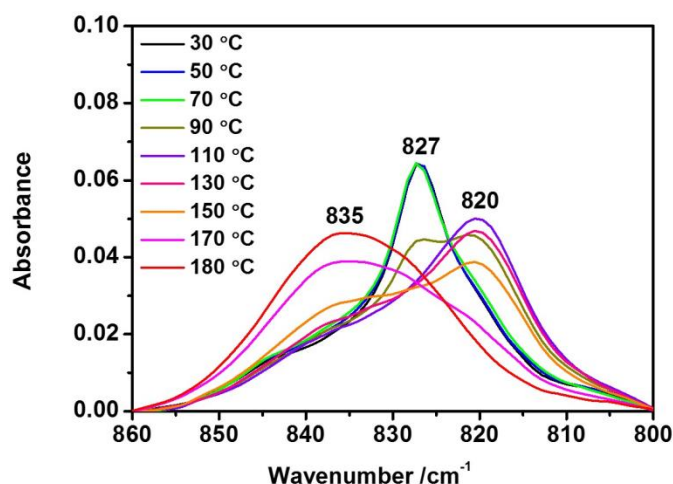


图 8  $0^\circ\text{C}$  自成核得到的 P3DDT 样品的变温红外谱图

Fig. 8 Temperature-dependent IR spectra of P3DDT cast film obtained by self-nucleation at  $0^\circ\text{C}$

## 2 结论

(1) 对P3DDT/混合溶剂(氯仿与二氯甲烷混合, 体积比1:1)的溶液经过低温处理后再室温结晶, 能够得到均匀分布的、产率较高的纳米纤维。

(2) 在低温处理与室温结晶之间加入自成核步骤显著提高了P3DDT纳米纤维的结晶度, 且自成核温度在 $-16\sim 0^\circ\text{C}$ 之间时, 随自成核温度的提高, 纳米纤维的结晶度增加。

(3) 经过低温退火及自成核后得到的P3DDT样品晶型均为form II晶型, 升温过程中样品经历了由form II转变为form I, 随后熔融的相态变化。

#### 参考文献:

- [1] 佟拉嘎,王锦艳,蹇锡高,等.烷基取代聚噻吩的化学合成与光电性能研究进展[J].功能高分子学报, 2004, 17(3): 535-541.
- [2] YUAN Y, ZHANG Y, CUI X, *et al.* Rotation-assisted formation of poly(3-butylthiophene) nanowires: Morphology, microstructure, and electrical property[J]. Journal of Polymer Science:Part B. Polymer Physics, 2018, 56(14): 1027-1034.
- [3] YUAN Y, SHU J, LIU P, *et al.* Study on  $\pi$ - $\pi$  Interaction in H- and J-aggregates of poly(3-hexylthiophene) nanowires by multi-techniques[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119(26): 8446-8456.
- [4] SUN S, SALIM T, WONG L H, *et al.* A new insight into controlling poly(3-hexylthiophene) nanofiber growth through a mixed-solvent approach for organic photovoltaics applications[J]. Journal of Material Chemistry, 2011, 21 (2): 377-386.
- [5] OH J Y, SHIN M, LEE T I, *et al.* Self-seeded growth of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) nanofibrils by a cycle of cooling and heating in solutions[J]. Macromolecules , 2012, 45 (18):7504-7513.
- [6] FU C M, JENG K S, LI Y H, *et al.* Effects of thermal annealing and solvent annealing on the morphologies and properties of poly(3-hexylthiophene) nanowires[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2015, 216 (1):59-68.
- [7] NAWROCKI R A, PAVLICA E, ĆELIĆ N,*et al.* Fabrication of poly(3-hexylthiophene) nanowires for high-mobility transistors[J]. Organic Electronics, 2016, 30: 92-98.
- [8] LIU J, SUN Y, GAO X, *et al.* Oriented poly(3-hexylthiophene) nanofibril with the  $\pi$ - $\pi$  stacking growth direction by solvent directional evaporation[J]. Langmuir, 2011, 27 (7):4212-4219.
- [9] YE Z, YANG X, CUI H, *et al.* Nanowires with unusual packing of poly-(3-hexylthiophene)s induced by electric fields[J]. Journal of Material Chemistry C, 2014, 2 (33):6773-6780.
- [10] JO S B, LEE W H, QIU L, *et al.* Polymer blends with semiconducting nanowires for organic electronics[J]. Journal of Material Chemistry, 2012, 22 (10):4244-4260.
- [11] ZHOU X, CHEN Z, QU Y, *et al.* Fabricating graphene oxide/poly(3-butylthiophene) hybrid materials with different morphologies and crystal structures[J]. RSC Advances ,2013, 3 (13):4254-4260.
- [12] XUE L, YU X, HAN Y. Different structures and crystallinities of poly(3-hexylthiophene) films prepared from aged solutions[J], Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects ,2011, 380(1-3): 334-340.
- [13] OOSTERBAAN W D, VRINDTS V, BERSON S, *et al.* Efficient formation, isolation and characterization of poly(3-alkylthiophene) nanofibres: Probing order as a function of side-chain length[J]. Journal of Materials Chemistry,

2009, 19(30): 5424-5435.

[14] HE M, GE J, FANG M, *et al.* Fabricating polythiophene into highly aligned microwire film by fast evaporation of its whisker solution[J], *Polymer*, 2010, 51(10): 2236-2243.

[15] IHN KJ, MOULTON J, SMITH P. Whiskers of poly(3-alkylthiophene)s[J], *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*, 1993, 31: 735-742.

[16] SAMITSU S, SHIMOMURA T, HEIKE S, *et al.* Effective production of poly(3-alkylthiophene) nanofibers by means of whisker method using anisole solvent: Structural, optical, and electrical properties[J], *Macromolecules*, 2008, 41(21):8000-8010.

[17] XU W, LI L, TANG H, *et al.* Solvent-induced crystallization of poly(3-dodecylthiophene): Morphology and kinetics[J], *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(20): 6412-6420.

[18] MALIK S, NANDI A K. Crystallization mechanism of regioregular poly(3-alkyl thiophene)s[J]. *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*, 2002, 40: 2073-2085.

[19] PROSA T J, WINOKUR M J, MCCULLOUGH R D. Evidence of a novel side chain structure in regioregular poly(3-alkylthiophenes) [J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (10):3654-3656.

[20] AROSIO P, MORENO M, FAMULARI A, *et al.* Ordered stacking of regioregular head-to-tail polyalkylthiophenes: Insights from the crystal structure of form I' poly(3-*N*-butylthiophene) [J]. *Chemistry Materials*, 2009, 21 (1): 78-87.

[21] YUAN Y, ZHANG J, SUN J, *et al.* Polymorphism and structural transition around 54 °C in regioregular poly(3-hexylthiophene) with high crystallinity as revealed by infrared spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (23): 9341-9350.

[22] ROEHLING J D, ARSLAN I, MOULÉ A J. Controlling microstructure in poly(3-hexylthiophene) nanofibers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (6): 2498-2506.

[23] NILES E T, ROEHLING J D, YAMAGATA H, *et al.* J-aggregate behavior in poly-3-hexylthiophene nanofibers[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3 (2): 259-263.

[24] OH J Y, SHIN M, LEE T I, *et al.* Self-seeded growth of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) nanofibrils by a cycle of cooling and heating in solutions[J], *Macromolecules*, 2012, 45(18): 7504-7513.

[25] BROWN P J, THOMAS D S, KÖHLER A, *et al.* Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene) [J]. *Physical Reviews B*, 2003, 67(6):064203.

[26] ZHAO K, XUE L, LIU J, *et al.* A new method to improve poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) crystalline behavior: Decreasing chains entanglement to promote order-disorder transformation in solution[J]. *Langmuir*, 2010, 26(1): 471-477.

[27] SCHARSICH C, LOHWASSER R H, SOMMER M, *et al.* Control of aggregate formation in poly(3-hexylthiophene)

by solvent, molecular weight, and synthetic method[J]. Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics ,2012, 50(6): 442-453.

[28] AGBOLAGHI S, ALIZADEH-OSGOUEI M, ZENOOZI S, *et al.* Fine fibrillar and rectangular/hexagonal ordered grains of poly (3-hexyl thiophene) and poly(ethylene glycol) developed by seeding technique[J]. Journal of Nanostructure Chemistry, 2017, 7(1):15-27.

[29] GUO Y, JIN Y, SU Z. Spectroscopic study of the microstructure and phase transition of regioregular poly(3-dodecylthiophene)[J]. Soft Matter ,2012, 8(10):2907-2914.

[30] SNYDER R, SCHACHTSCHNEIDER J. Vibrational analysis of the N-paraffins:I. Assignments of infrared bands in the spectra of  $C_3H_8$  through  $N-C_{19}H_{40}$ [J].Spectrochimica Acta, 1963, 19(1):85-116.

[31] PROSA TJ, MOULTON J, HEEGER A J, *et al.* Diffraction line-shape analysis of poly(3-dodecylthiophene): A study of layer disorder through the liquid crystalline polymer transition[J].Macromolecules, 1999, 32(12), 4000-4009.

[32] GUO Y, WANG L, HAN Y, *et al.* Influence of molecular weight on polymorphs and temperature-induced structure evolution of regioregular poly(3-dodecylthiophene)[J]. Polymer Chemistry. 2014, 5(6):1938-1944.