

## 第8章 総論

異方性を有する新規の導電・光学材料の開発を目的として、芳香族共役系高分子である PPP および PPV の側鎖に液晶基を導入し、外力によって共役主鎖の巨視的配向を制御した。一連の研究を通して以下の知見が得られた。

## ● LC-PPP

側鎖に様々な液晶基を導入した PPP 誘導体を合成した。PCH 系液晶を導入し、主鎖と側鎖の結合部位がエーテル結合である一置換体は液晶性を示さなかったが、結合部位にエステル結合を持つものはネマティック液晶を示した。側鎖に液晶基を導入した PPP 誘導体で液晶性が確認されたのは、本研究が初めてである。これは、屈曲したエステル結合を導入したことにより、主鎖に対する液晶基の折れ曲がりの向きが一様になり、結果として配向能が向上したためであると考えられる。また、末端に極性基であるシアノ基を導入した一置換および二置換ポリマーは、いずれもネマティック液晶を示した。全てのポリマーがネマティック液晶相を示す理由としては、PPP 主鎖のねじれのため、液晶基同士の平面性が保たず、秩序度が低いままにとどまったためであると考えられる。

一置換体では重合度は 9~30 程度であったが、二置換体では 5 程度と、かなり低いものであった。二置換体では、かさ高い液晶置換基の立体障害が大きいため、重合活性部位の衝突回数が減少し、結果として重合が進行しにくくなったためであると考えられる。

メチレンスペーサーが長くなるにつれて重合度および透明点が低下する傾向が見られた。また同じメソゲンコアとスペーサー長を持つポリマーの場合、一置換体より二置換体の方が液晶温度範囲が低温側にシフトした。これはメチレンスペーサーが長くなる、あるいは単位主鎖ユニットあたりの液晶基の数が増えることによって、液晶基の自由度が増し、結果として低温で液晶相が発現しやすくなったためであると考えられる。

これらのポリマーは芳香族共役系高分子に特有な蛍光性を示すことが明らかとなり、溶液状態で 400nm 前後に蛍光を示した。この値は、メチレンスペーサー、メソゲンコア、および置換基の数による変化はほとんど見られなかった。また、石英基板上に作成したフィルムに紫外光を照射することによって青紫~青色の発光が観察された。

ガラス基板上に熔融キャストした未配向フィルムにおける電気伝導度は、ヨウ素ドーブ後で  $10^{-8} \sim 10^{-6}$  S/cm であった。この値はかなり低いものであった。今後は重合法の改良や、液晶置換基を持たない主鎖ユニットとの共重合体などを合成することによって、液晶性を持たせつつより高導電性を目指すことが課題である。

## ● LC-PPV

LC-PPP の低い電気伝導度の原因として、PPP 本来の主鎖の共平面性が低いことと、隣接する液晶基同士の間隔が十分でないため、液晶基間の立体反発によってさらに主鎖の共平面性の低下を招いたことが上げられる。そこで、より共平面性が高く、液晶基同士の間隔を広くとることが可能な芳香族共役系高分子として、PPV に着目した。これに PPP の場合と同様に液晶基を導入し、LC-PPV を合成した。

本系のポリマーは、メチレンスペーサーが3のポリマーでは液晶性を示さなかったものの、PCH系ポリマーではスペーサーが5以上、CB系液晶では6以上のポリマーについて液晶相が観察された。一置換体ではスメクティックA相を、二置換体では一部ネマティック相を含むスメクティック液晶相を示した。これは、液晶基同士の間隔が十分であるため、液晶基の平面性が向上したためであると考えられる。

重合度は5~15程度と、かなり低いものであった。これは Stille 反応によるビニル化と Heck 反応による重合という2つの反応をワンポットで行う重合法のため、重合が進行しにくいことが原因として考えられる。また、LC-PPP の場合と同様にメチレンスペーサーが長くなるにつれて重合度が低下する傾向が見られた。

溶液状態の紫外可視吸収スペクトル測定では、主鎖の  $\lambda_{\max}$  は最大で 425nm であった。このことから PPV では、液晶基を導入しても主鎖の共平面性が保たれていることが明らかとなった。また、メチレンスペーサーが長くなるにつれて、重合度は低下するものの共平面性は向上するという結果が得られた。

LC-PPP の場合と同様に、本系のポリマーも蛍光性を示した。一置換体では、450nm 付近に蛍光を示し、液晶基による違いはほとんど見られなかった。一方、二置換 LC-PPV では蛍光波長はメチレンスペーサーが長くなるにつれて長波長シフトする傾向が見られた。キャストフィルムに紫外光を照射することによって、一置換体では青緑色、二置換体では黄緑~オレンジ色の発光を示した。

未配向フィルムにおける電気伝導度測定では、ポリマーの種類によってヨウ素ドーブ後の電気伝導度は  $10^{-8} \sim 10^{-3}$  S/cm と大きなばらつきが見られ、スペーサーが長くなるにつれて低下した。その中で、P(PCH5060)<sub>2</sub>PV (**P19**) は  $2.0 \times 10^{-3}$  S/cm という高い電気伝導度を示した。これは液晶性ポリアセチレン誘導体の配向後の値と比較して約3桁高く、主鎖に PPV を用いた効果と考えられる。

LC-PPV は高い電気伝導度と蛍光性を合わせ持つことから、新規の導電・光学材料への応用が期待される。今後は重合法の改良を行うことによって、より高分子量のポリマーを合成することと、EL 特性等を測定することが課題である。

## ● 磁場配向

本研究で得られた LC-PPP および LC-PPV 誘導体を、液晶状態で 10 Tesla の強磁場を印加することにより、巨視的配向処理を行うとともに、その配向挙動および電氣的・光学的異方性を評価した。

一置換 LC-PPP および LC-PPV では、側鎖の液晶基と主鎖がともに磁場に対して平行に配向するという結果が得られた。これは側鎖と主鎖の磁化率異方性がほぼ等しいためであると考えられる。一方、二置換 LC-PPP および LC-PPV では側鎖は磁場と平行に配向するものの、主鎖は垂直に配向するという結果が得られた。これは側鎖の数が一置換体の 2 倍であり、また側鎖と主鎖がひとつの液晶部位として拮抗しながら振る舞うことが原因であると考えられる。

ネマティック相を示す LC-PPP は、配向処理によって光学的性質に大きな異方性を示した。これは流動性の高い液晶相のため、磁場によって容易に液晶基と主鎖が配向するためであると考えられる。また、主鎖の配向を反映する偏光蛍光スペクトル測定では、一置換体が大きな二色性 (3.3 ~ 5.1) を示したのに対し、二置換体では 1.5 倍程度とかなり低いものであった。これは主鎖が磁場に対して平行に配向しようとするため、配向が乱れたことが原因であると考えられる。

スメクティック相を示す LC-PPV では、その粘性の高さのため、発光二色比は LC-PPP と比較して小さいものであった。その中でも二置換体は一置換体よりも低い値を示した。これは LC-PPP 誘導体と同じ原因によるものと考えられる。

磁場配向処理を行った二置換 LC-PPV (P20) フィルムの電気伝導度測定において、ヨウ素ドーピング後に約 20 倍の電氣的異方性が確認された。磁場と垂直方向の伝導度が平行方向よりも高く、主鎖が磁場と垂直方向に配向していることが確認された。

本研究で合成された LC-PPP および LC-PPV は、磁場によって巨視的配向が可能なことが示された。また、主鎖の配向方向が一置換体と二置換体で異なるという興味深い結果を得た。これまで、液晶性共役系高分子を磁場によって配向させるという研究はほとんどなされていないため、本研究の成果は重要である。配向処理したポリマーは液晶性や置換基の違いによって、異なった配向度を示した。このことから用途に応じたポリマーを用いることで、様々な応用が可能であると期待される。一方、磁場配向はサンプルの作成や配向処理における手順など、操作の最適化が確立されておらず、再現性の高いデータを得ることが難しい。今後はこの点を考慮しつつ、より高配向なポリマーサンプルを作成していくとともに、偏光 EL 測定など、新規光学材料としての応用を視野に入れた研究を行うことが課題である。

**● 強誘電液晶性 PPV**

電場によって高速に配向制御可能な共役系高分子の開発を目指して、側鎖に強誘電液晶性を示す含フッ素不斉液晶基を導入した PPV 誘導体を合成した。得られたポリマーは強誘電液晶に特有な Sc\* 相を示し、電場による高速応答を確認した。今後はより重合度が高く、かつ安定な Sc\* 相を示す PPP および PPV 誘導体の合成を目指すとともに、これまで合成したポリマーの誘電率や自発分極を測定する。また、電場による巨視的配向を行い、電氣的・光学的異方性を測定することが課題である。