

## 第4章 液晶性ポリ（パラフェニレンビニレン）誘導体（LC-PPV）の合成と性質

### 4.1 序論

これまでの研究において、芳香族共役系高分子である PPP の側鎖に液晶基を導入した LC-PPP 誘導体を合成し液晶性を含む諸性質を検討した。得られたポリマーは安定な液晶相を示すことが確認され、芳香族共役系高分子に特有な蛍光性といった光学的性質をも合わせ持つことも分かった。さらに、その電気伝導度は未配向状態で最大  $10^{-6}$  S/cm と、液晶性ポリアセチレンの磁場配向時の電気伝導度と同程度であり、主鎖に剛直な PPP を用いた効果が見られた。

しかしながらこの値は実用的な導電材料、あるいは半導体材料への応用としての観点から見るとかなり低いものであった。これは、ベンゼン環のみで結合した PPP の 2 位あるいは 2,5 位に液晶基を置換した場合、PPP 本来の共平面性の低さだけでなく、液晶基同士の立体障害が十分軽減されていないため、さらに主鎖の平面性が低下したためであると考えられる。

これらの点をふまえ、液晶性芳香族共役系高分子でさらに電気伝導度の向上を図るには、主鎖の平面性がより高いものを用いること、また、液晶基間の間隔をより広くとることが必要であると考えられる。

本研究ではこのような観点から、芳香族である PPP と脂肪族であるポリアセチレンとの交互共重合体であるポリ（パラフェニレンビニレン）（PPV）に着目した。PPV は導入したビニレン基により、PPP と比較して主鎖の共平面性が向上している。また、PPP 同様空気や熱に対して安定であることから、様々な合成法が開発されてきた<sup>1~11</sup>。さらに、近年では PL および EL 特性を示すポリマーとして注目されており、ポリマー発光ダイオードなどへの応用を目指して精力的に研究が行われている<sup>12~23</sup>。

そこで、高導電性を示す液晶性芳香族共役系高分子の合成と、液晶によって異方性を制御できる発光材料の開発を目指して、PPV の側鎖に液晶基を導入した液晶性 PPV 誘導体（LC-PPV）を合成した。第3章と同様に PCH 系と CB 系液晶を導入した一置換及び二置換モノマーを合成し、これを Stille 反応によるビニル化<sup>5)</sup>と Heck 反応<sup>6)~9)</sup>を用いた重合をワンポットで行う新規重合法を用いて重合した。得られたポリマーについて液晶性、発光特性、電気伝導度などの諸性質について検討した。

## 4.2 一置換 LC-PPV 誘導体の合成と性質

本節では PPV 主鎖のベンゼン環の 2 位に液晶基を導入した一置換 LC-PPV 誘導体を合成した。液晶基は PCH 及び CB 系液晶を用い、これと 2,5-ジブロモ安息香酸とを第 3 章で述べた方法でカップリングすることにより、側鎖と主鎖の結合部位がエステル結合である前駆体モノマーを合成した。これを先に述べた新規重合法を用いて重合することにより、ポリマーを合成した。モノマー及びポリマーは IR、元素分析、NMR によってその構造を同定した。詳細は 4.2.1 以下で述べる。

### 4.2.1 PCH 系液晶を導入したポリマー [P(PCH506E)PV] の合成と性質

#### 4.2.1.1 前駆体モノマーの合成

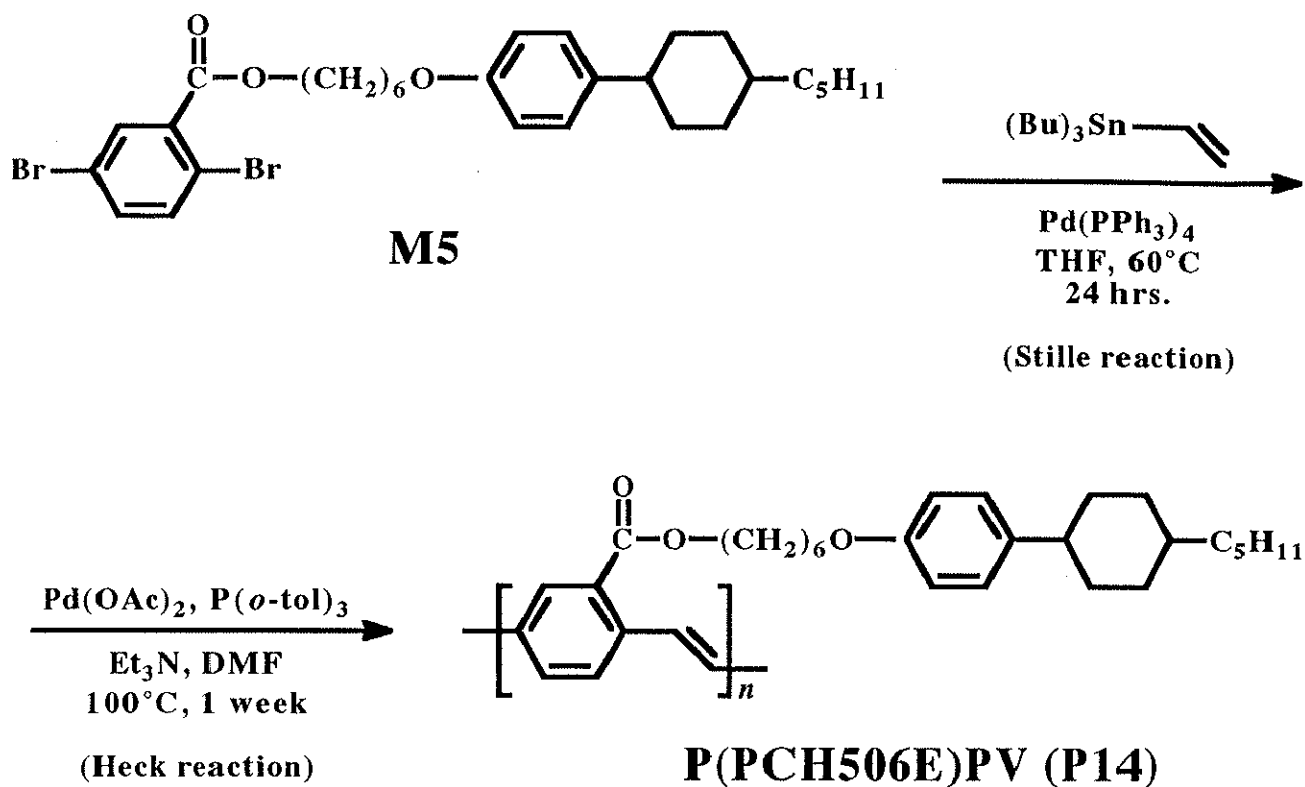
前駆体モノマーは 3.2.2.1 で合成した **M5** を用いた。

#### 4.2.1.2 重合

アルゴン置換したシュレンク型フラスコに前駆体モノマー (**M5**) 2.09 mmol を入れ、THF 15ml を加えて 60℃ まで昇温し、攪拌して完全に溶解させる。続いて Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.15g (0.13 mmol) を入れ、THF 3ml を加えて一時間攪拌する。その後、トリブチル(ビニル)スズ 0.66g (2.09mmol) を入れ、24 時間還流した。

続いて、DMF 11ml を加えて 100℃ まで加熱し、THF を除去する。反応液に酢酸パラジウム(II) 0.023g (0.105g) 及びトリ-*o*-トリルホスフィン 0.16g (0.52mmol) を加え、続いてトリエチルアミン 1ml を加えて重合を開始する。100℃ で 1 週間還流した。

反応液を 1N の塩酸/メタノール混合液 1000ml に注いで重合を停止し、1 時間洗浄する。ガラスフィルターで濾過して不溶物を回収、さらに 1000ml のメタノール及びアセトンで各々一晩洗浄する。ガラスフィルターで不溶物を回収し、真空乾燥することによって、目的とする poly(2-[2, (*m*+2)-dioxo-2-oxo-(*m*+2)-(4-*trans*-4'-pentylcyclohexyl)phenyl]alkyl-1,4-phenylenevinylene) [P(PCH506E)PV] (**P14**) を得た。合成スキームを **Scheme 4.2.1.1** に示す。



Scheme 4.2.1.1

#### 4.2.1.3 結果

##### ●重合結果

P14 の GPC 測定の結果を Table 4.2.1.1 に示す。数平均分子量は約 2600 程度であり、それから求めた重合度は5程度であった。

Table 4.2.1.1 GPC result of P14

polymer	Mn	Mw	d	D.P.
P14	2600	3300	1.2	5

●液晶性

P14の偏光顕微鏡写真をFig. 4.2.1に示す。ポリマーはモノトロピックな液晶性を示し、スメクティックA(S<sub>A</sub>)相に特有な扇状模様が観察された。また、ポリマーは冷却すると液晶相の光学模様を保持したままガラス転移した。

偏光顕微鏡及びDSC測定から求めたP14の相転移温度をTable 4.2.1.2に示す。

**Table 4.2.1.2 Thermal properties of P14**

polymer	phase transition temperatures (°C)	
	heating	
	cooling	
P14	G 68 I	
	G 30 S <sub>A</sub> 52 I	

●光学的性質

・吸収スペクトル測定

ポリマーのクロロホルム溶液における、紫外可視吸収スペクトル測定の結果をTable 4.2.1.3に示す。また、スペクトルをFig. 4.2.2に示す。341nmに主鎖の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来するピークがはっきりと観察された。

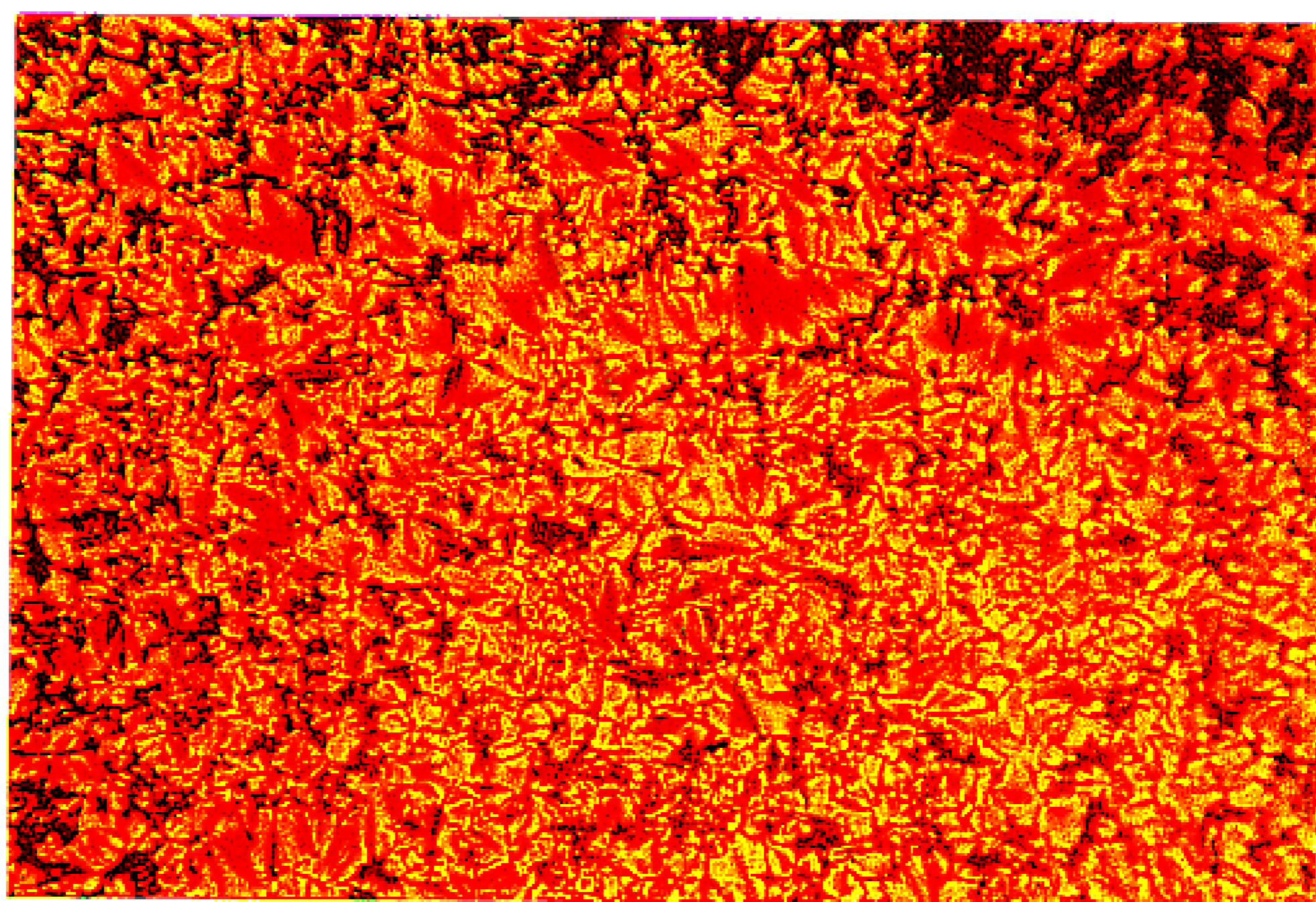
・蛍光スペクトル測定

ポリマーのクロロホルム溶液の蛍光スペクトルをFig. 4.2.3に示し、測定結果をTable 4.2.1.3に示す。励起光371nmで458nmの蛍光が観察された。

**Table 4.2.1.3 Optical properties of P14 (Chloroform sol.)**

polymer	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\log \epsilon^a$	Em (nm)	Ex (nm)
P14	341	3.89	458	371

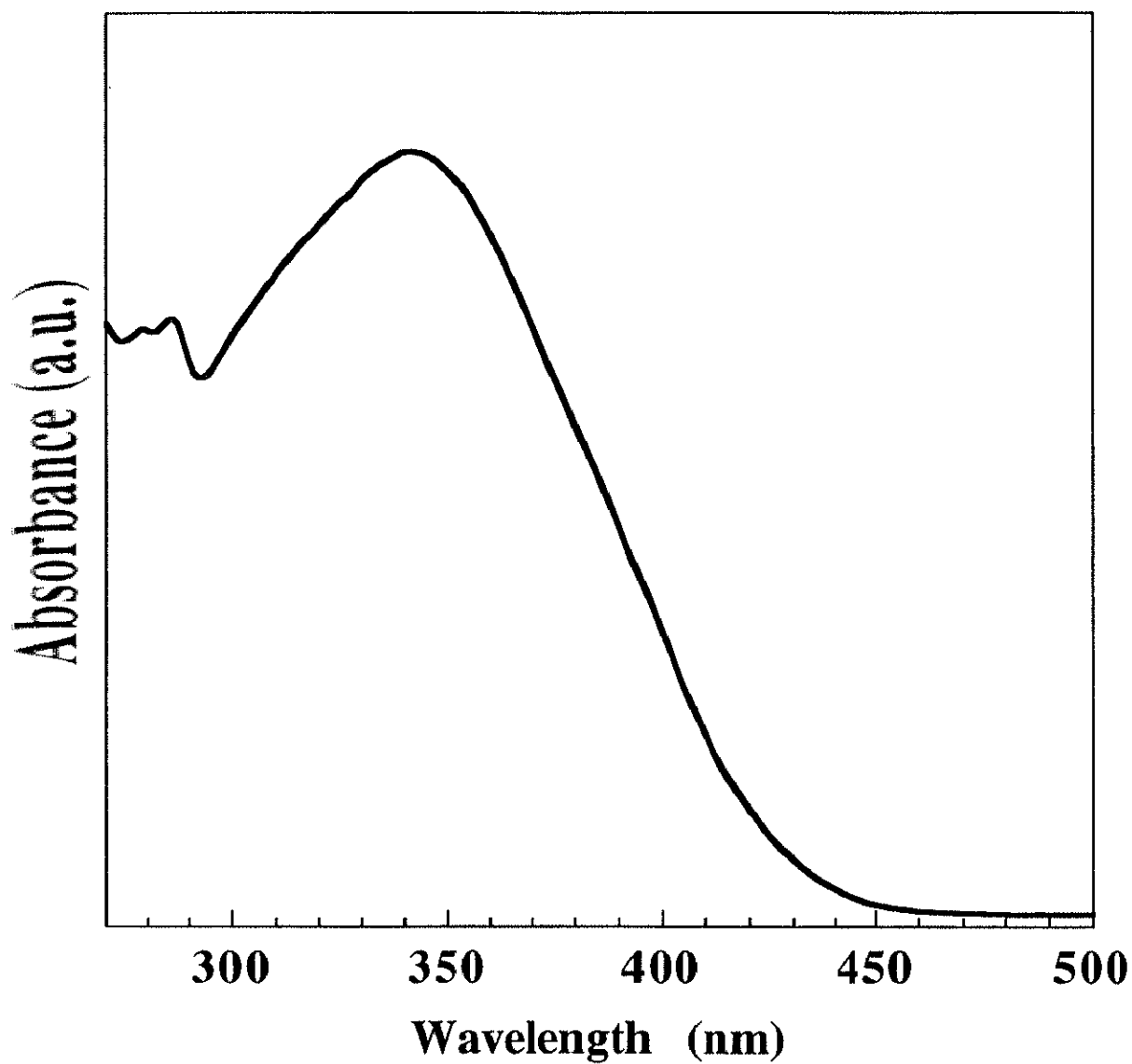
a) corresponding to  $\pi$ - $\pi^*$  transition of main chain



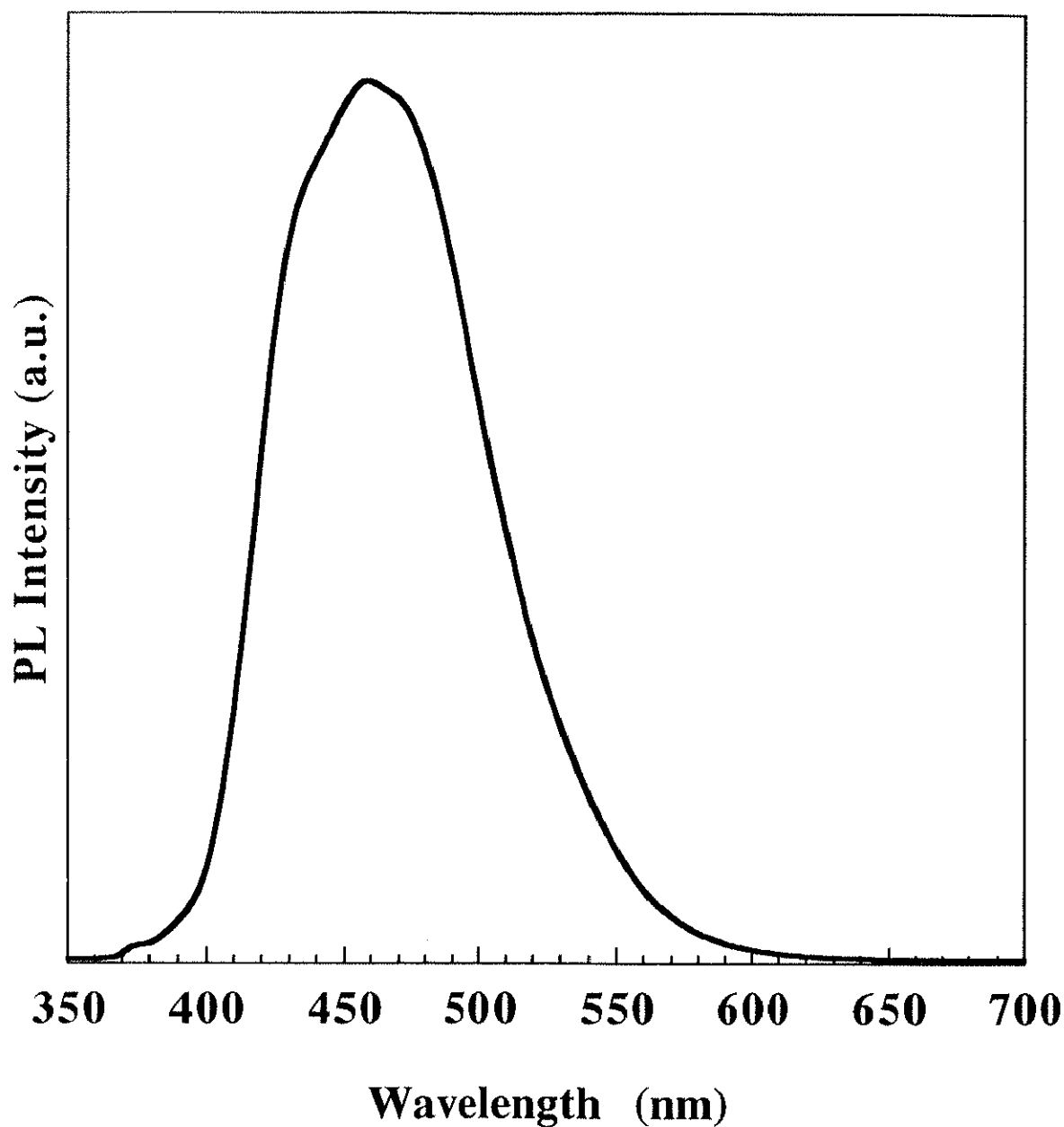
20 °C

— 100μm

**Fig. 4.2.1 Polarizing optical micrograph of P(PCH506E)PV (P14)**



**Fig. 4.2.2** UV-Vis. spectrum of P(PCH506E)PV (P14)

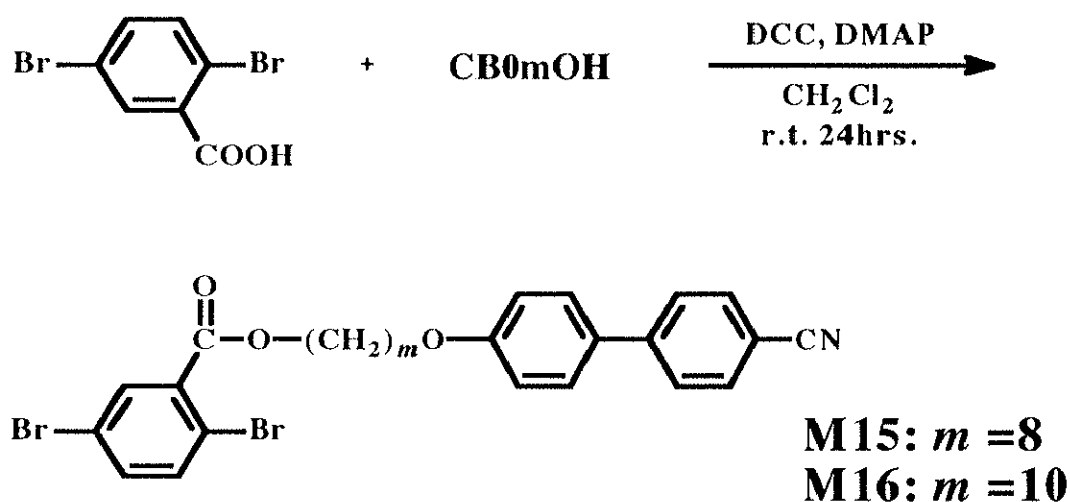


**Fig. 4.2.3 Fluorescence spectrum of P(PCH506E)PV (P14)**

4.2.2 CB系液晶を導入したポリマー[P(CB0mE)PV]の合成と性質

4.2.2.1 前駆体モノマーの合成

2,5-ジブロモ安息香酸とCB0mOH ( $m = 8, 10$ )とを3.2.2.1の方法で合成することにより、目的とする  $m$ -[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]alkyl 2,5-dibromobenzoate (M15, M16)を合成した。合成スキームをScheme 4.2.2.1に、収率、元素分析結果をTable 4.2.2.1に示す。



Scheme 4.2.2.1

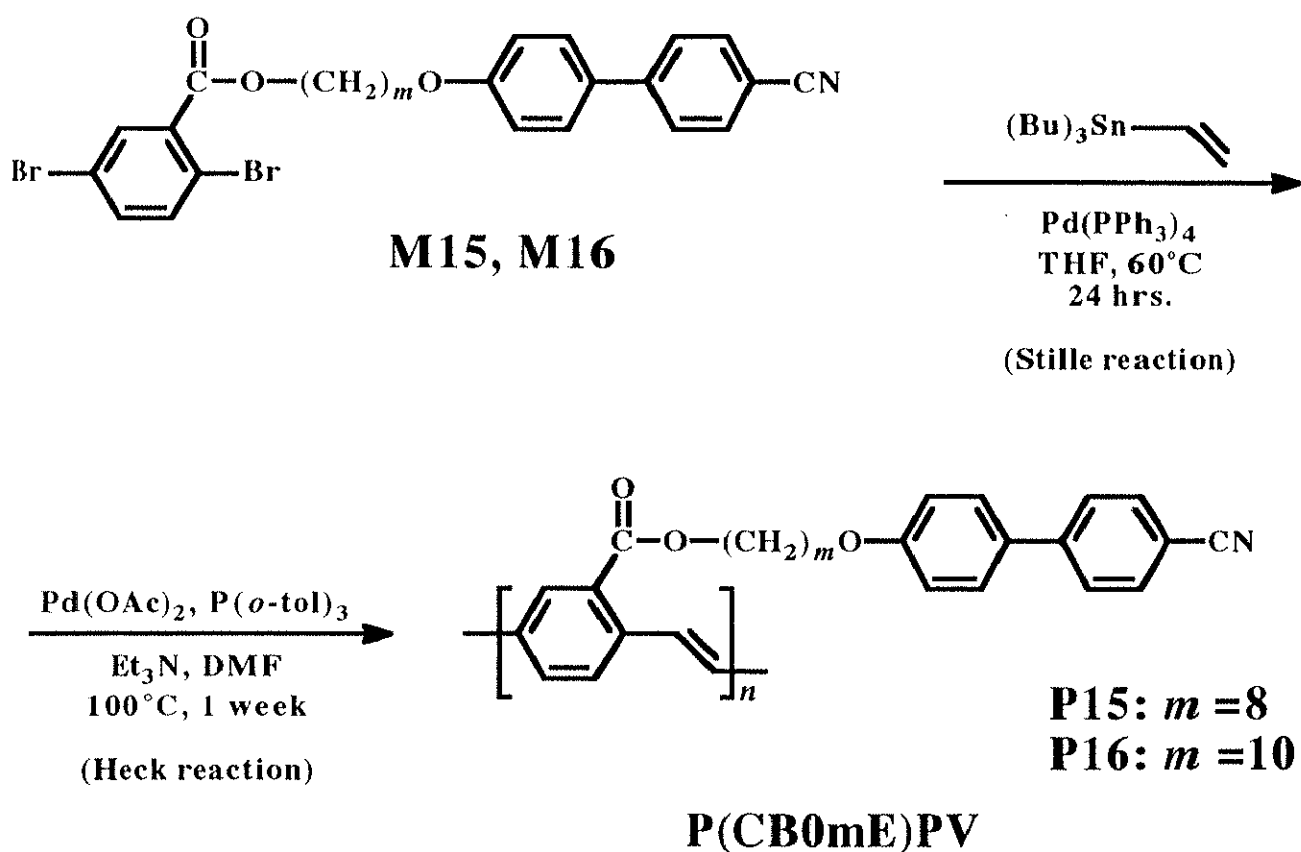
Table 4.2.2.1 Yield and elemental analysis of M15 and M16

monomer	yield (%)	elemental analysis (%)
M15	87.8	Calcd C 57.5, H 4.65, N 2.39, Br 27.3
		Found C 57.4, H 4.57, N 2.50, Br 27.2
M16	40.0	Calcd C 58.7, H 5.09, N 2.28, Br 26.1
		Found C 59.1, H 5.47, N 2.19, Br 26.0



4.2.2.2 重合

4.2.1.2 と同様の方法を用いて目的とする poly(2-[2,(*m*+2)-dioxo-2-oxo-(*m*+2)-(4-(4-cyano-phenyl)phenoxy)alkyl-*p*-phenylenevinylene) [P(CB0*m*E)PV] (P15, P16) を合成した。合成スキームを Scheme 4.2.2.2 に示す。



Scheme 4.2.2.2

## 4.2.2.3 結果

## ●重合結果

GPC 測定の結果を **Table 4.2.2.2** に示す。数平均分子量は **P15** で 4100、**P16** で 5300 であり、メチレンスペーサー長が長くなるにつれて低下する傾向が見られた。数平均分子量から求めた重合度は 8 および 10 であり、PCH 系液晶を導入した **P14** とほとんど違いは見られなかった。

**Table 4.2.2.2 GPC results of P15 and P16**

polymer	Mn	Mw	d	D.P.
<b>P15</b>	<b>5300</b>	<b>9600</b>	<b>1.8</b>	<b>11</b>
<b>P16</b>	<b>4100</b>	<b>4500</b>	<b>1.8</b>	<b>8</b>

## ●液晶性

P16 の偏光顕微鏡写真を Fig. 4.2.4 に示す。得られたポリマーはいずれもエナンチオトロピックな液晶性を示し、 $S_A$  相に特有な扇状構造が観察された。偏光顕微鏡観察及び DSC 測定から求めた相転移温度を Table 4.2.2.3 に示す。CB 系液晶を導入しているにも関わらず、相転移温度はかなり低いものであった。また、メチレンスペーサー長が増加するにつれて、透明点の低下が見られた。

Table 4.2.2.3 Thermal properties of P15 and P16

polymer	phase transition temperatures (°C)	
	heating	
	cooling	
P15	G 50 $S_A$ 105 I	
	G 40 $S_A$ 90 I	
P16	G 60 $S_A$ 80 I	
	G 50 $S_A$ 65 I	

## ● 光学的性質

## ・ 吸収スペクトル測定

クロロホルム溶液の紫外可視吸収スペクトル測定の結果を Table 4.2.2.4 に示す。得られたポリマーは P15、P16 で各々 348 及び 351nm に主鎖に由来する吸収ピークが見られ、重合度が低いにも関わらず P16 の方が主鎖の共役が発達していることが分かった。

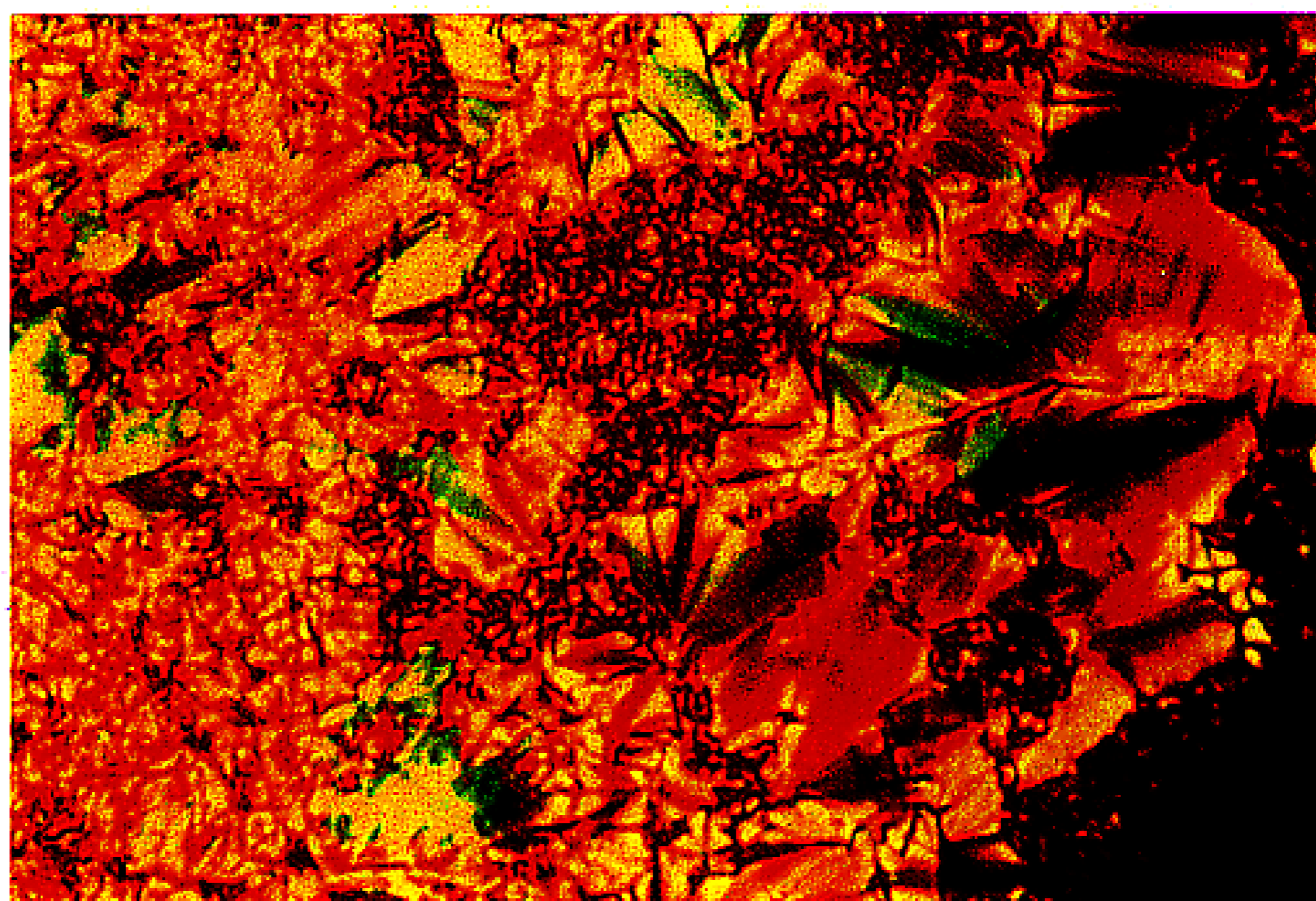
## ・ 蛍光スペクトル測定

クロロホルム溶液の蛍光スペクトル測定の結果を Table 4.2.2.4 に示す。得られたポリマーはいずれも励起光 368nm で 454 および 455nm に蛍光を示し、メチレンスペーサー長の変化による影響はほとんど見られなかった。石英基板上に溶融キャストした P16 について、紫外光 ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ ) 照射を行ったときの、発光状態の写真を Fig. 4.2.5 に示す。フィルム状態で青緑色の発光が観察された。

Table 4.2.2.4 Optical properties of P15 and P16 ( Chloroform sol.)

polymer	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\log \epsilon^a$	Em (nm)	Ex (nm)
P15	348	3.83	454	368
P16	351	3.66	455	368

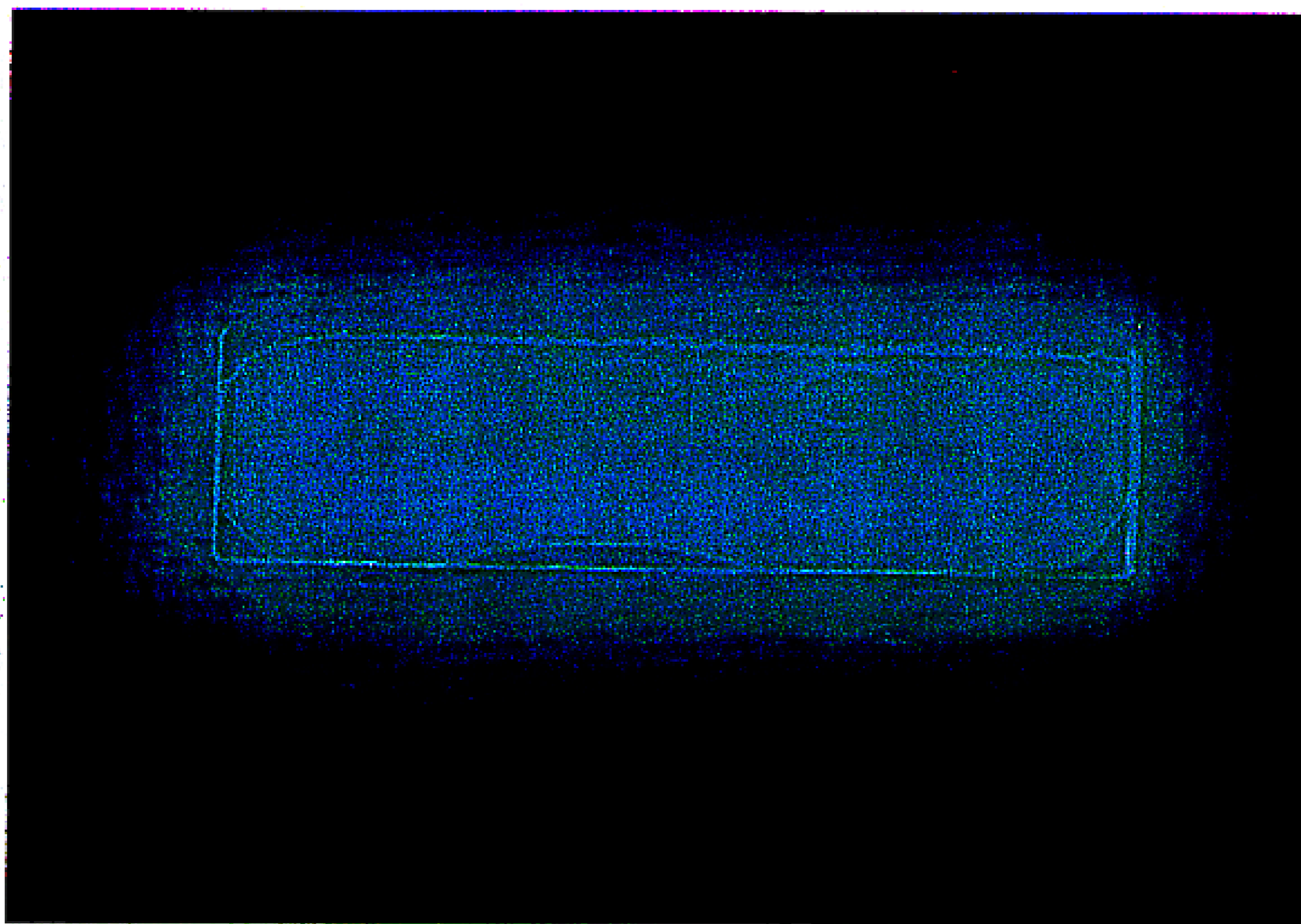
a) corresponding to  $\pi-\pi^*$  transition of main chain



40 °C

— 100μm

**Fig. 4.2.4 Polarizing optical micrograph of P(CB010E)PV (P16)**



**Fig. 4.2.5 Photoluminescence of P(CB010E)PV (P16) by irradiating UV light ( $\lambda_{ex} = 254\text{nm}$ )**

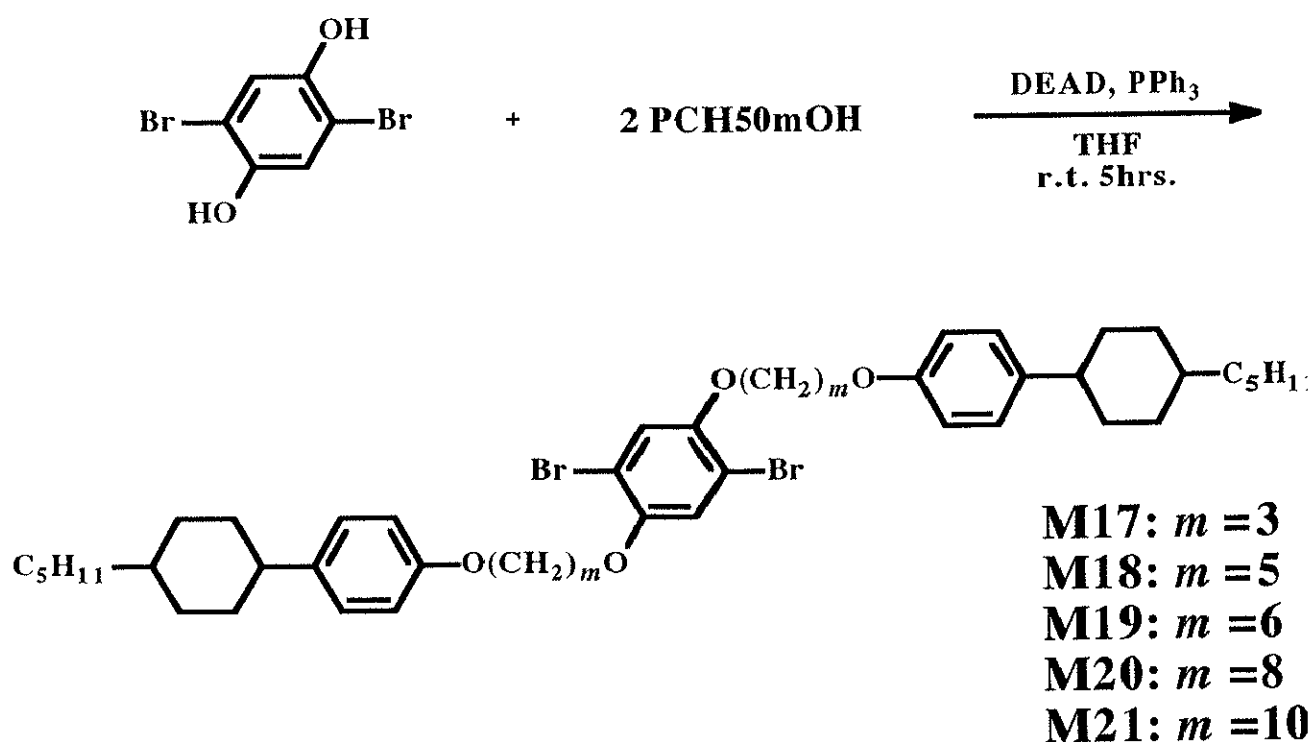
### 4.3 二置換 LC-PPV の合成と性質

前節までの結果より、一置換 LC-PPV については、安定なスメクティック液晶相を示すことが分かった。PPV では液晶基間の立体障害が小さいことから、主鎖ユニットあたりの置換基数を増やすことによる、電気伝導度などの PPV 本来の性質への影響を軽減できると期待される。このような観点から、本節ではさらに広い液晶温度範囲をもつ安定な液晶相の発現を目指して、主鎖のフェニレンユニットの 2,5-位を液晶基で二置換した LC-PPV 誘導体を合成した。スペーサーのメチレン数 3, 5, 6, 8, 10 の PCH および CB 系液晶を用いて 3.3.1 の方法で二置換モノマーを合成し、4.2.1.2 の方法で重合を行った。

#### 4.3.1 PCH系液晶を導入したポリマー [P(PCH50mO)<sub>2</sub>PV] の合成と性質

##### 4.3.1.1 前駆体モノマーの合成

3.3.1 で合成した 2,5-ジブromoヒドロキノンと PCH50mOH と光延反応を用いてカップリングさせることにより、目的とする 1,4-dibromo-2-(*m*-(4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)alkyloxy)benzene (M17-M21) を合成した。合成スキームを Scheme 4.3.1.1 に、収率および元素分析結果を Table 4.3.1.1 に示す。



Scheme 4.3.1.1

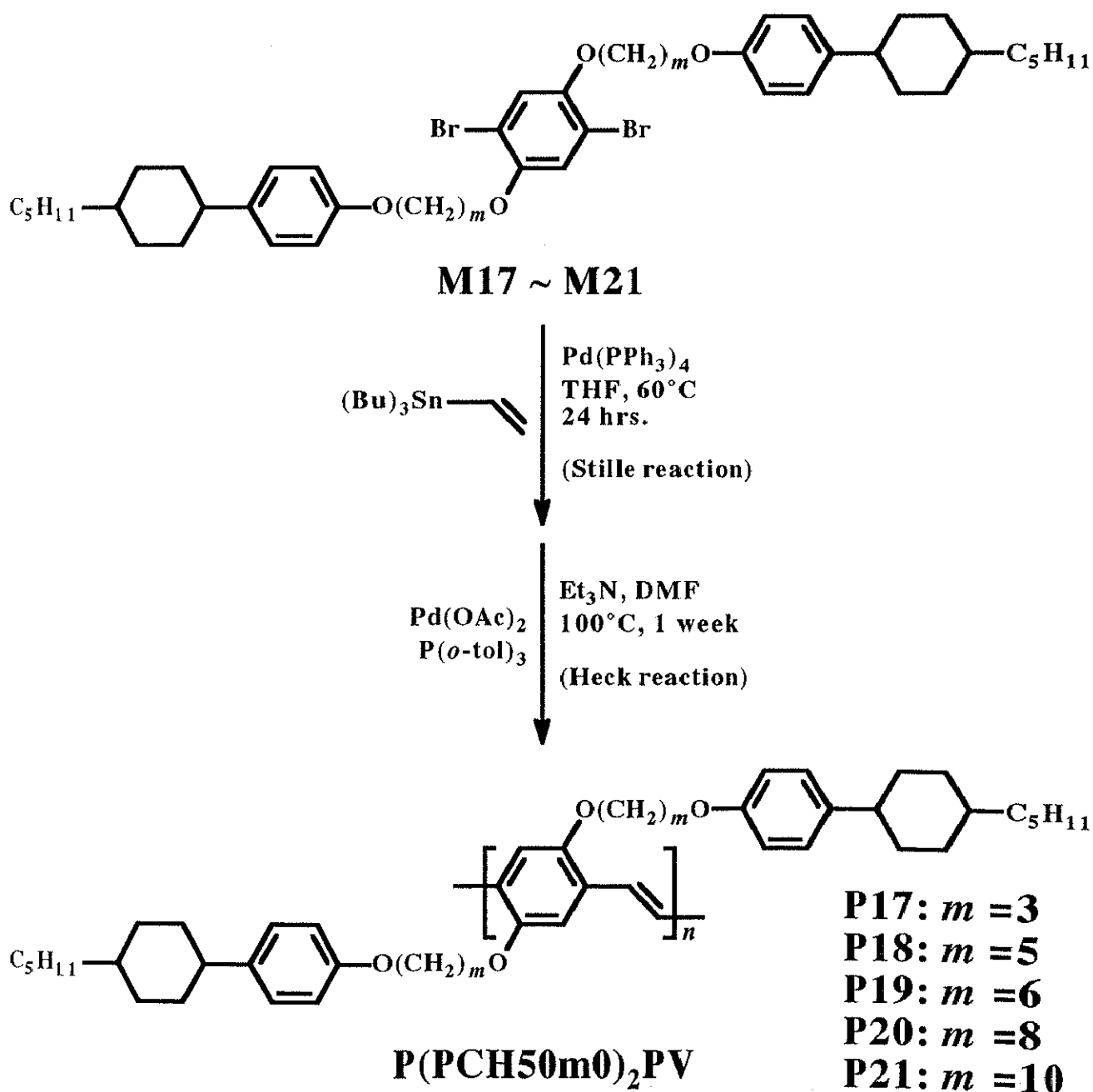
**Table 4.3.1.1 Yield and elemental analysis of M17 ~ M21**

<b>monomer</b>	<b>yield (%)</b>	<b>elemental analysis (%)</b>
<b>M17</b>	<b>34.0</b>	<b>Calcd C 65.7, H 7.62, Br 19.1</b>
		<b>Found C 65.1, H 7.52, Br 19.2</b>
<b>M18</b>	<b>87.6</b>	<b>Calcd C 67.0, H 8.04, Br 17.9</b>
		<b>Found C 67.0, H 8.16, Br 14.8</b>
<b>M19</b>	<b>58.0</b>	<b>Calcd C 67.5, H 8.28, Br 17.3</b>
		<b>Found C 67.5, H 8.27, Br 17.4</b>
<b>M20</b>	<b>55.0</b>	<b>Calcd C 69.5, H 8.94, Br 15.4</b>
		<b>Found C 69.5, H 9.20, Br 15.3</b>
<b>M21</b>	<b>29.0</b>	<b>Calcd C 68.6, H 8.57, Br 14.3</b>
		<b>Found C 68.6, H 8.83, Br 14.8</b>



4.3.1.2 重合

4.2.1.2の重合法を用いて、目的とする poly(2,5-bis(*m*-(4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)alkoxy)-1,4-phenylenevinylene) [P(PCH50*m*0)<sub>2</sub>PV] (P17 ~ P21) を合成した。合成スキームを Scheme 4.3.1.2 に示す。



Scheme 4.3.1.2

## 4.3.1.3 結果

## ●重合結果

GPC 測定の結果を Table 4.3.1.2 に示す。数平均分子量は 5000 から 8000 程度であり、それから求めた重合度は 6~10 であった。

Table 4.3.1.2 GPC results of P17 ~ P21

polymer	Mn	Mw	d	D.P.
P17	4700	6700	1.4	7
P18	6900	9200	1.3	9
P19	7900	11000	1.5	10
P20	6500	11000	1.6	8
P21	5200	11000	2.1	6

## ●液晶性

スペーサーのメチレン鎖が 3 のポリマー P17 は液晶性を示さなかったが、それ以外のポリマーは全て液晶性を示した。P18 および P21 はエナンチオトロピックな S<sub>A</sub> 相を、P19 および P20 では、それぞれモノトロピックおよびエナンチオトロピックなネマティックおよび S<sub>A</sub> 相を示した。P20 の偏光顕微鏡写真を Fig.4.3.1 に示す。S<sub>A</sub> 相に特有な扇状模様が観察され、メチレンスペーサー長が増すにつれて液晶ドメインが大きくな

る傾向が見られた。

**P21** の温度可変 X 線回折測定の結果を **Fig. 4.3.2** に示す。 $S_A$  相とガラス状態では光学模様の違いは見られないが、X 線の回折パターンでは広角側のピークがシャープになっている。これはスメクティック相の層内で分子の短距離秩序が生じていることを示しており、 $S_A$  相よりも低温側に、 $S_B$  相のような高次なスメクティック相が存在していることが示唆された。

**P19** を二枚のガラス板で挟み、 $102^{\circ}\text{C}$  で剪断応力をかけた際の偏光顕微鏡写真を **Fig. 4.3.3** に示す。未配向状態では扇状模様の方向はランダムであるが、剪断応力をかけることにより、ドメインが応力方向に配向している様子が見られた。

偏光顕微鏡および DSC 測定から求めたポリマーの相転移温度を **Table 4.3.1.3** に示す。

**Table 4.3.1.3 Thermal properties of P17 ~ P21**

Polymer	Phase transition temperatures ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	Heating	
	Cooling	
P17	G 110 I	
	G 110 I	
P18	G 60 $S_A$ 108 I	
	G 35 $S_A$ 80 I	
P19	G 185 I	
	G 102 $S_A$ -- N 132 I	
P20	G 54 $S_A$ 62 N 150 I	
	G 40 $S_A$ 58 N 103 I	
P21	G 65 $S_A$ 80 I	
	G 65 $S_A$ 75 I	

## ●光学的性質

## ・吸収スペクトル測定

液晶性を示す **P18** ~ **P21** のクロロホルム溶液における紫外可視吸収スペクトルの結果を **Table 4.3.1.4** に示す。主鎖の吸収ピークははっきりと観察されず、ショルダーとして観察された。これは側鎖の置換基数が増えたため、主鎖の相対強度が小さくなったことによると考えられる。また、メチレンスペーサー長が長くなるにつれて、主鎖の吸収ピークが長波長シフトする傾向が見られ、**P18** で最も長波長にピークを示した。

## ・蛍光スペクトル測定

**P18** ~ **P21** クロロホルム溶液の蛍光スペクトル測定の結果を **Table 4.3.1.4** に示す。全てのポリマーは溶液状態で 480 ~ 544nm に蛍光を示し、青~黄緑色の発光が観察された。また、メチレンスペーサーが長くなるにつれて蛍光波長も長波長シフトする傾向が見られた。石英基板上に作成したキャストフィルムに紫外光を照射したときの発光状態の写真を **Fig. 4.3.4** に示す。254nm の紫外光によって、黄緑色の発光が観察された。

**Table 4.3.1.4 Optical properties of P18 ~ P21 ( Chloroform sol.)**

polymer	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\log \epsilon^a$	Em (nm)	Ex (nm)
<b>P18</b>	<b>366</b>	<b>3.24</b>	<b>491</b>	<b>400</b>
<b>P19</b>	<b>368</b>	<b>3.54</b>	<b>480</b>	<b>391</b>
<b>P20</b>	<b>400</b>	<b>3.32</b>	<b>513</b>	<b>410</b>
<b>P21</b>	<b>390</b>	<b>3.35</b>	<b>544</b>	<b>483</b>

a) corresponding to  $\pi$ - $\pi^*$  transition of main chain

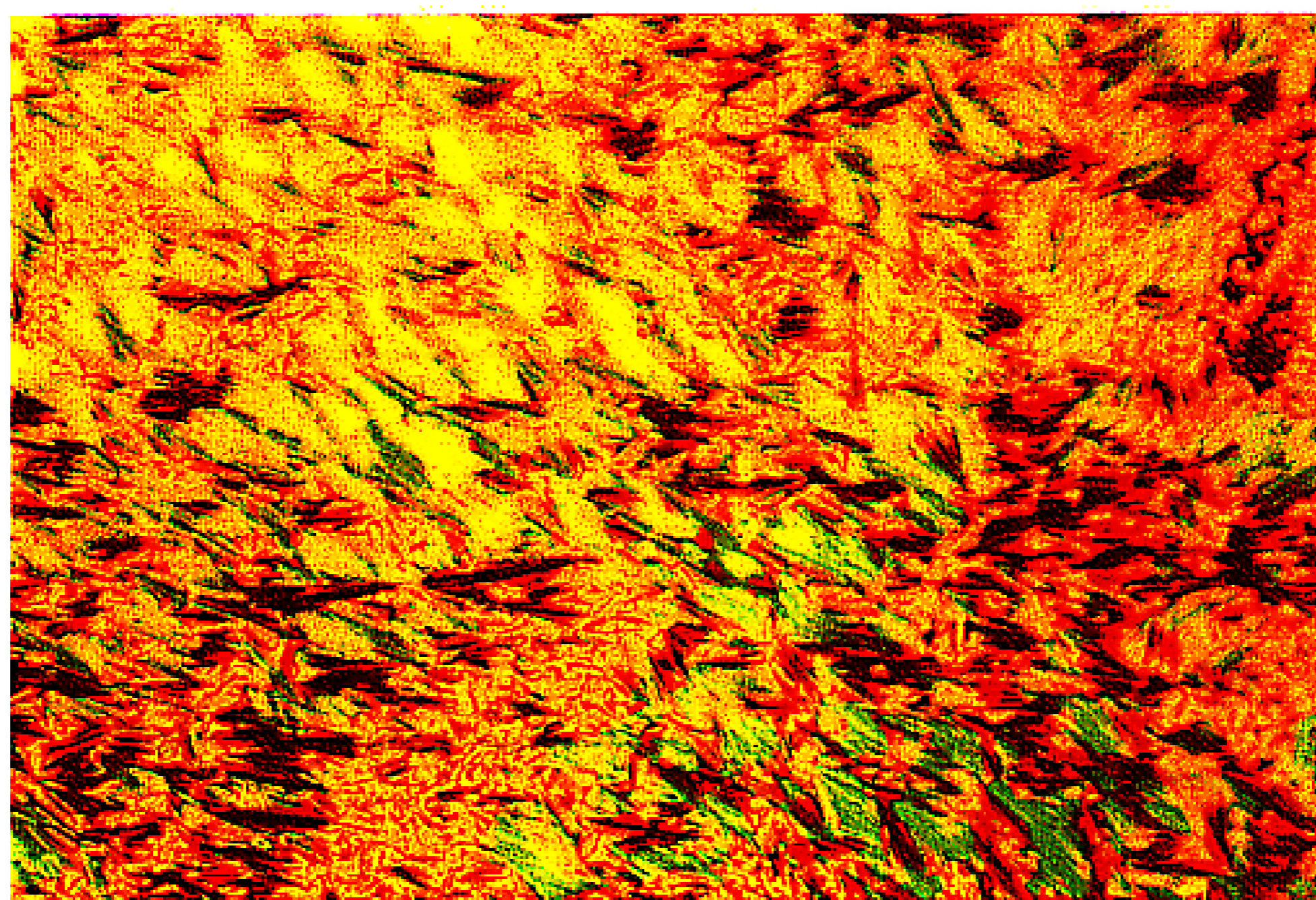
## ●電気的性質

**P18 ~ P21** の電気伝導度測定の結果を **Table 4.3.1.5** に示す。電気伝導度は液晶状態を経てガラス転移させたランダム配向フィルムについて、四端子法で行った。ドーパントとしてはヨウ素を用いた。

**P19** はヨウ素ドープ後で  $2.0 \times 10^{-3}$  S/cm の電気伝導度を示した。これは液晶性共役系高分子では高い値であり、半導体レベルの電気伝導度であった。このことよりPPVを主鎖に用いた効果が見られた。また、メチレンスペーサー長が増加するにつれて電気伝導度が低下する傾向が見られた。

**Table 4.3.1.5 Electrical conductivities of P18 ~ P21**

polymer	conductivity (S / cm)	
	pristine	I <sub>2</sub> doped
P18	-----	-----
P19	$1.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-3}$
P26	$5.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-5}$
P26	$2.4 \times 10^{-8}$	$2.4 \times 10^{-8}$



50 °C

— 100μm

**Fig. 4.3.1 Polarizing optical micrograph of P(PCH5080)<sub>2</sub>PV (P20)**

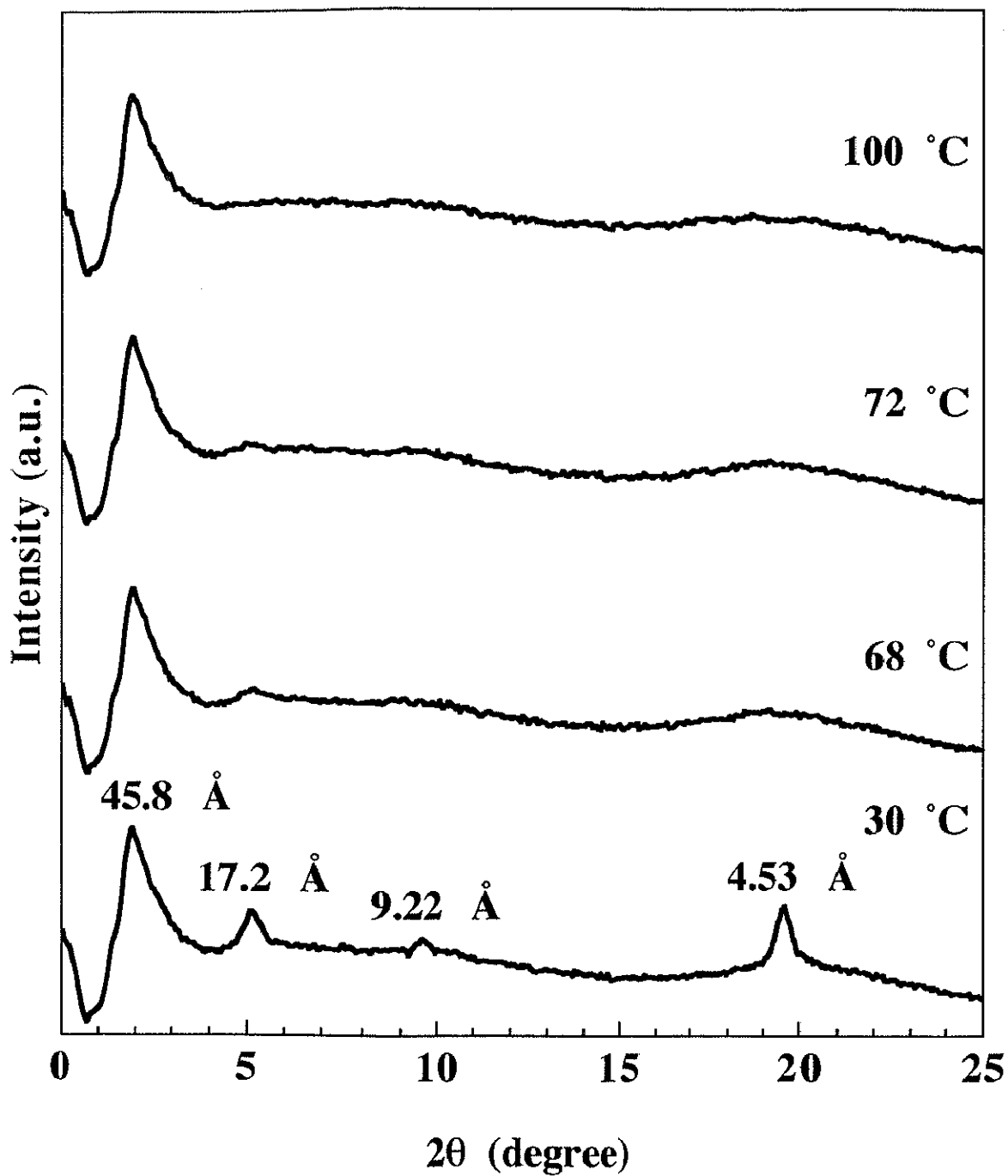
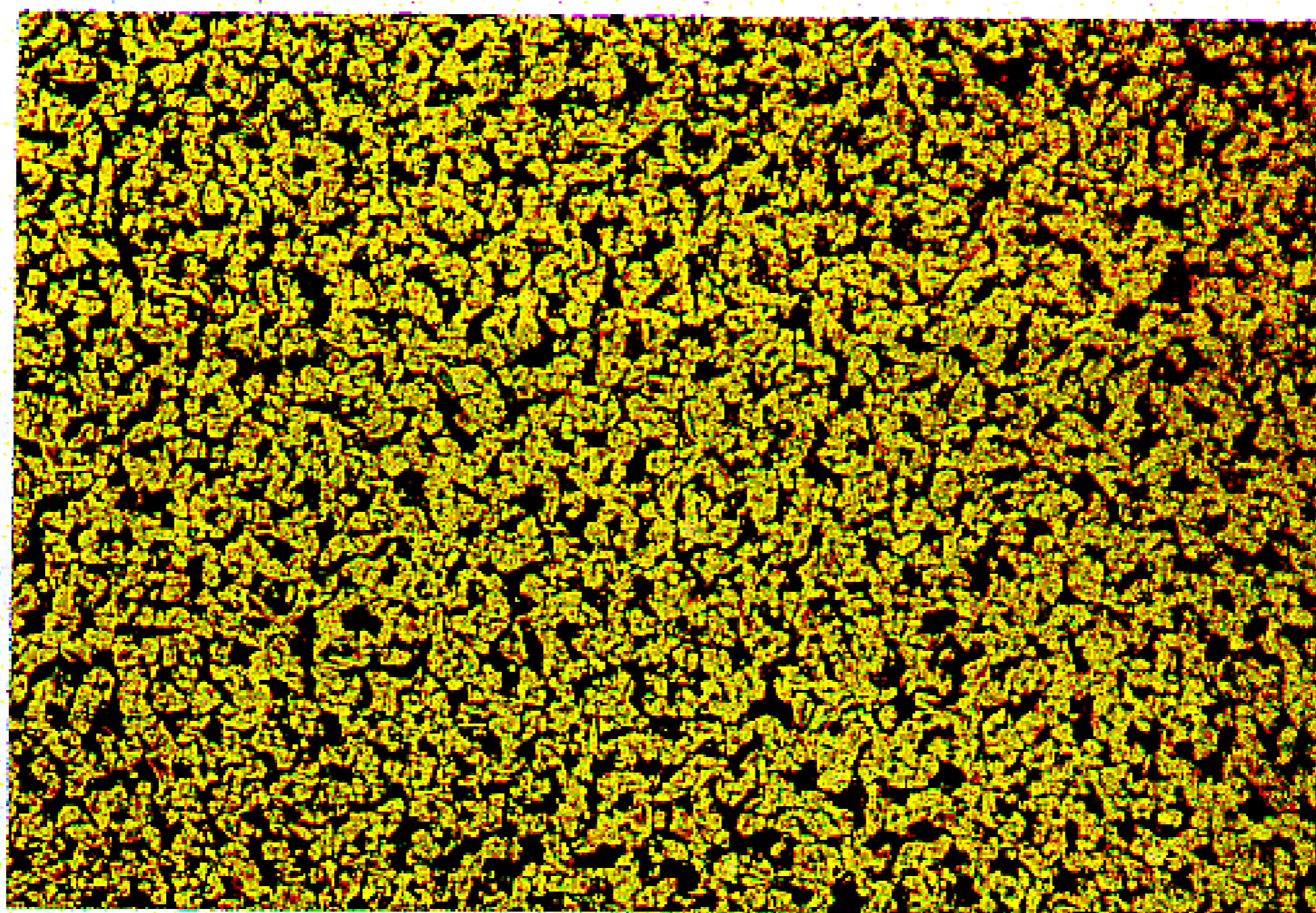
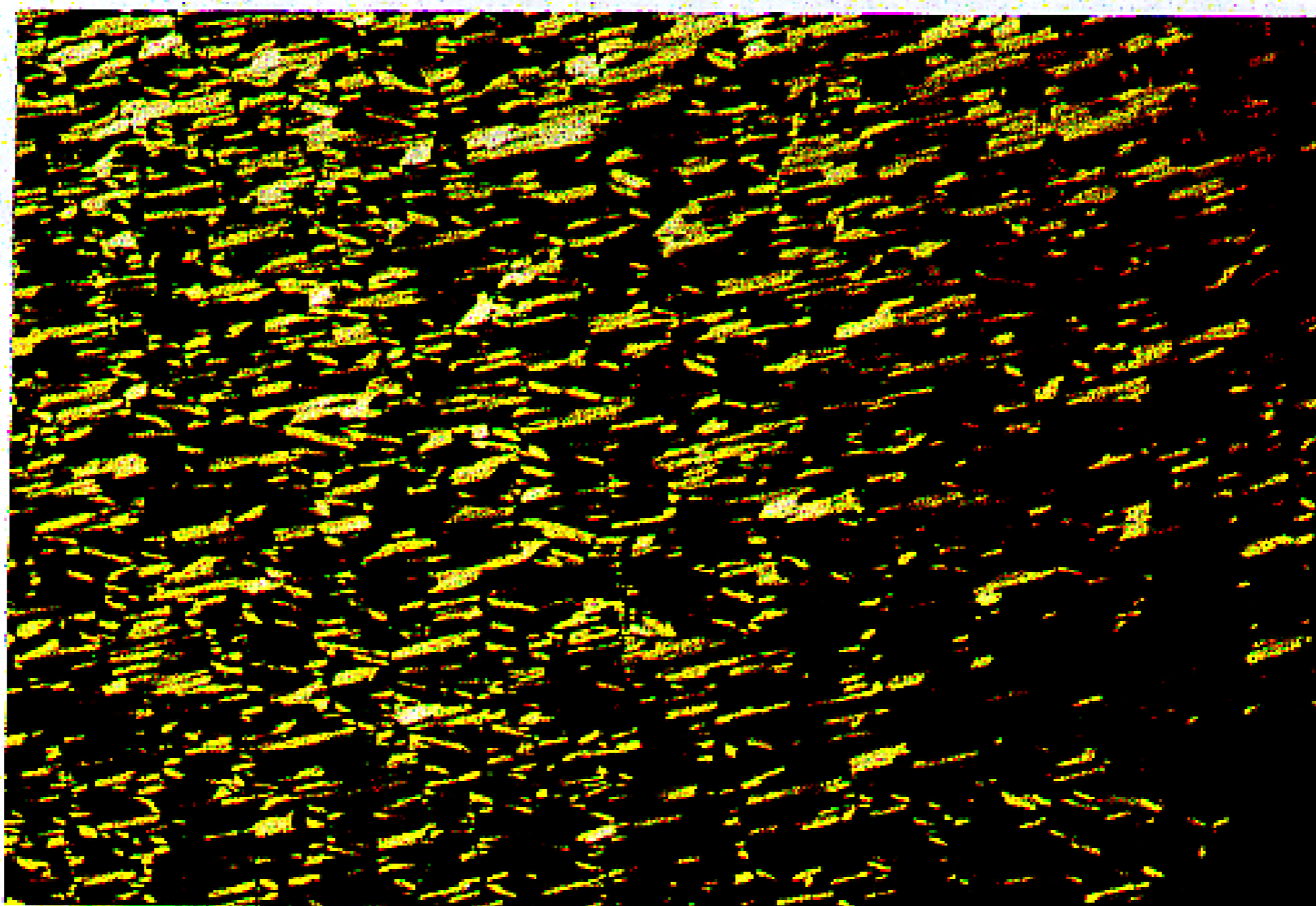


Fig. 4.3.2 XRD of P(PCH50100)<sub>2</sub>PV (P21)



non-oriented

— 100 $\mu$ m

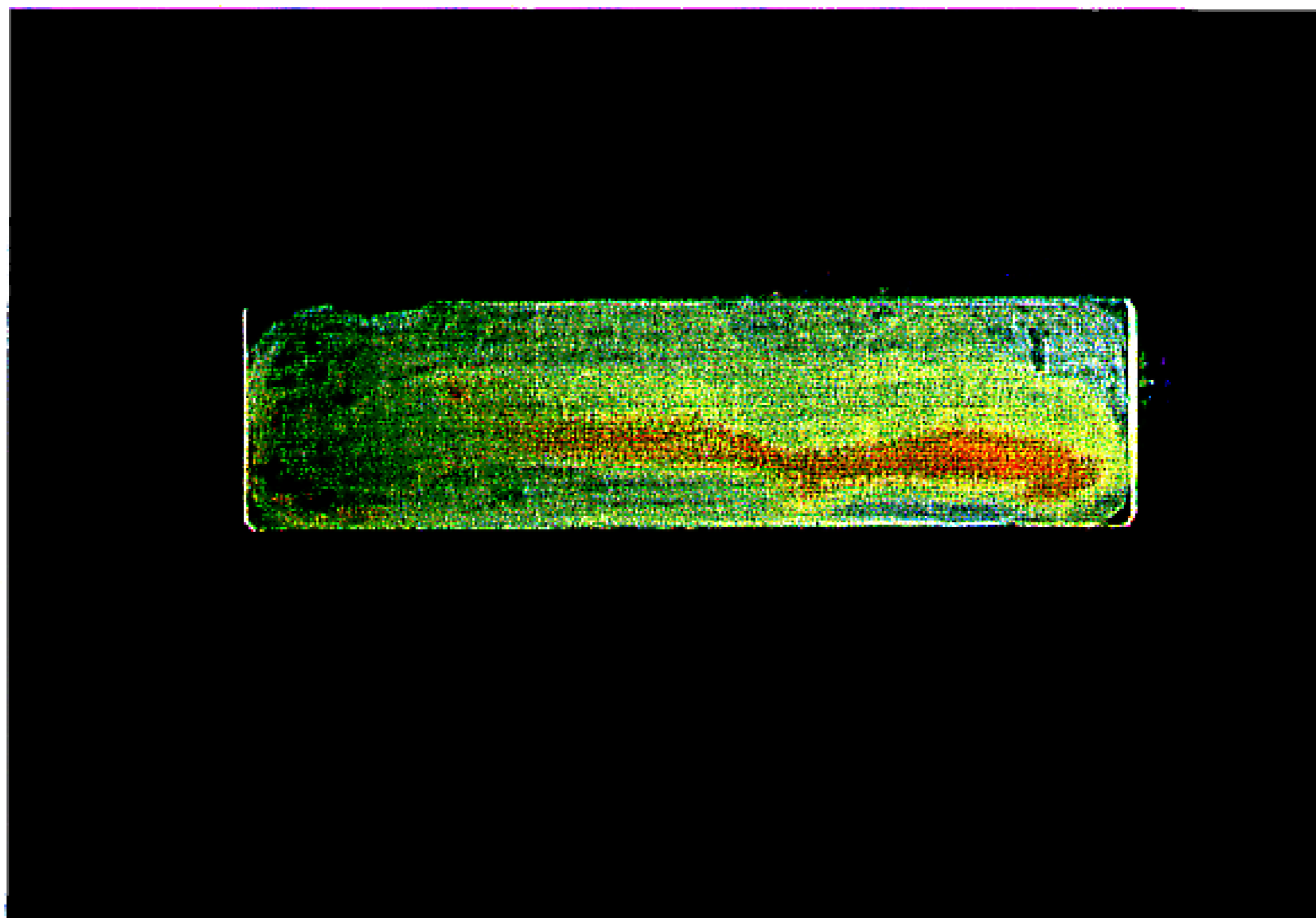


— 100 $\mu$ m

direction of shear stress

Fig. 4.3.3 Polarizing optical micrographs of  $P(\text{PCH5060})_2\text{PV}$  (P19) at 102 °C





**Fig. 4.3.4 Photoluminescence of P(PCH5010)<sub>2</sub>PV (P21) by irradiating UV light ( $\lambda_{\text{ex}} = 254\text{nm}$ )**

4.3.2 CB系液晶を導入したポリマー [P(CB0m0)<sub>2</sub>PV] の合成と性質

## 4.3.2.1 前駆体モノマーの合成

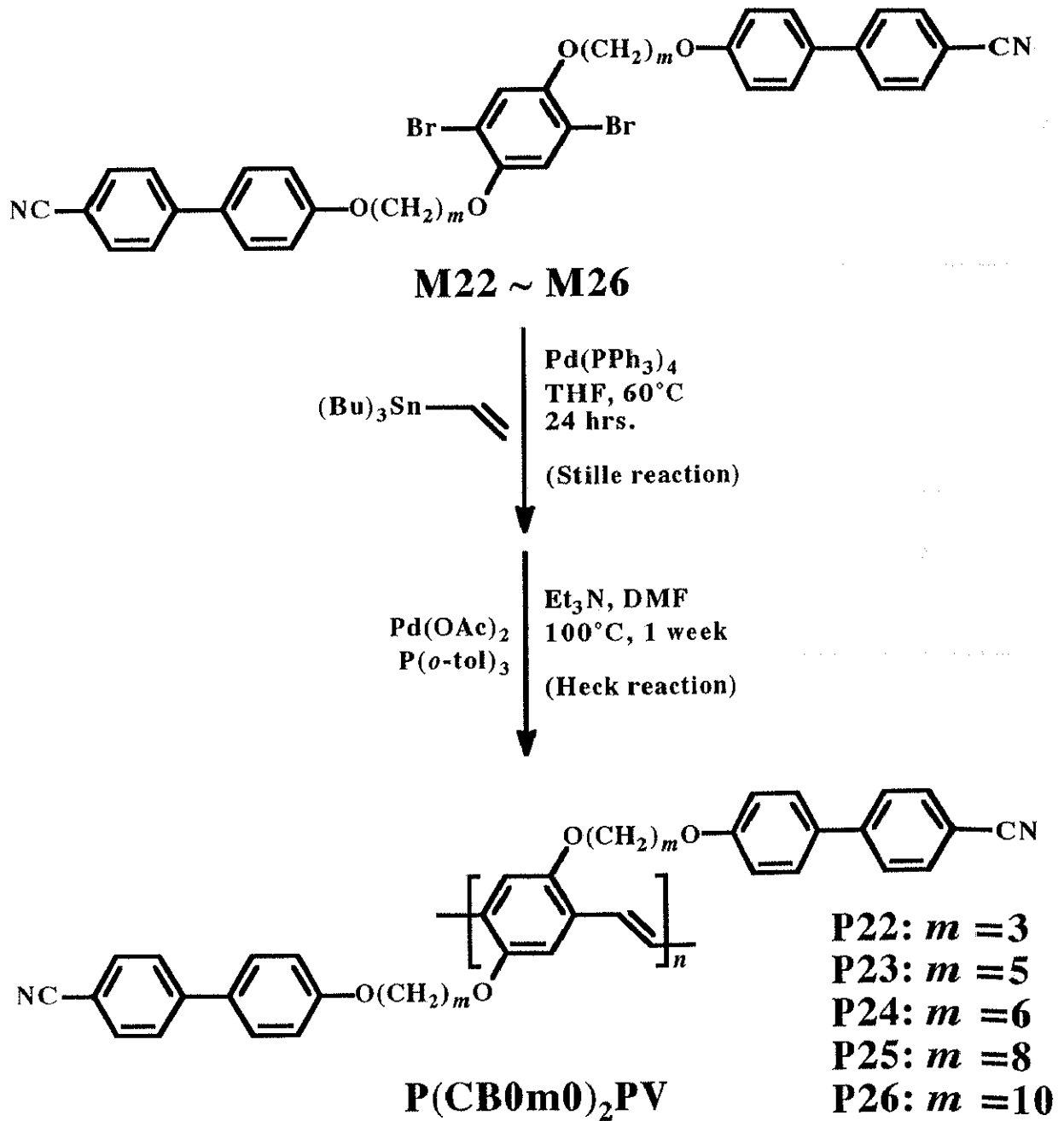
メチレンスペーサーが 3 および 5 のものは 3.3.1 の方法で合成し、6, 8, 10 のものは 3.3.1 で合成した (M11~M13) ものをを用いた。メチレンスペーサーが 3 および 5 のもの (M22~M23) の収率および元素分析の結果を Table 4.3.2.1 に示す。

Table 4.3.2.1 Yield and elemental analysis of M22 and M23

monomer	yield (%)	elemental analysis (%)
M22	45.0	Calcd C 61.2, H 4.10, N 3.79, Br 21.6
		Found C 60.7, H 5.11, N 3.41, Br 19.5
M23	14.3	Calcd C 63.5, H 4.80, N 3.50, Br 20.1
		Found C 62.7, H 4.69, N 3.61, Br 20.3

4.3.2.2 重合

重合はこれまでと同様の方法で重合することにより、目的である poly(2,5-bis[1,*m*-dioxo-*m*-(4'-cyano-4-biphenyl)alkyloxy]-1,4-phenylenevinylene) [P(CB0*m*0)<sub>2</sub>PV] (P22~P26) を合成した。合成スキームを Scheme 4.3.2.1 に示す。



Scheme 4.3.2.1

## 4.3.2.3 結果

## ●重合結果

合成したポリマーの GPC 測定の結果を **Table 4.3.2.2** に示す。数平均分子量は約 5000 から 10000 程度であり、重合度は 6~15 であった。

Table 4.3.2.2 GPC results of P22 ~ P26

polymer	Mn	Mw	d	D.P.
P22	5400	22000	4.1	9
P23	-----	-----	----	--
P24	10200	16300	1.6	15
P25	5600	10800	1.9	8
P26	5300	10600	2.0	6

●液晶性

メチレンスペーサーが3, および6のポリマー(P22, P23)は液晶性を示さなかったが、P24、P25はエナンチオトロピック、P26はモノトロピックなスメクティック相を示した。P25の偏光顕微鏡写真をFig. 4.3.5に示す。スメクティック相に特有な扇状模様が観察された。P25の室温におけるX線回折測定の結果をFig. 4.3.6に示す。層構造に由来する小角側のピークから算出したd値は37.6 Åであり、分子モデリングシミュレーションによって計算した安定構造のモノマーの長さ46.5 Åと比較して短い。このことから、液晶相は、隣接ポリマーの液晶側鎖同士が入り組んだS<sub>A2</sub>相であると判断した。P24およびP26についても同様の回折パターンが見られ、この系のポリマーは全てS<sub>A2</sub>相を示すことが分かった。S<sub>A2</sub>相の概略図およびP25の対応する分子間距離をFig. 4.3.7に示す。偏光顕微鏡観察およびDSC測定から求めたポリマーの相転移温度をTable 4.3.2.3に示す。

Table 4.3.2.3 Thermal properties of P22 ~ P26

polymer	phase transition temperatures (°C)	
	heating	
	cooling	
P22	G 220 I	
	G ---- I	
P23	G 170 I	
	G 123 I	
P24	G 140 S <sub>A2</sub> 245 I	
	G 126 S <sub>A2</sub> 208 I	
P25	G 73 S <sub>A2</sub> 150 I	
	G 65 S <sub>A2</sub> 130 I	
P26	G 192 I	
	G 100 S <sub>A2</sub> 168 I	

## ●光学的性質

## ・吸収スペクトル測定

液晶性を示すポリマー(P24 ~ P26)のクロロホルム溶液における紫外可視吸収スペクトル測定の結果を Table 4.3.2.4 に示す。P25 は 425nm に  $\lambda_{\max}$  を示し、本研究で合成したポリマーの中でもっと共役が発達している。吸光度はメチレンスペーサーが長くなるにつれて増加する傾向が見られた。

## ・蛍光スペクトル測定

P24 ~ P26 の蛍光スペクトル測定の結果を Table 4.3.2.4 に示す。メチレンスペーサーが長くなるにつれ、励起光、蛍光波長ともに長波長シフトした。P26 の溶融キャストフィルムについて、紫外光を照射した際の発光状態を Fig. 4.3.8 に示す。 $\lambda_{\max} = 254\text{nm}$  の紫外光に対し、オレンジ色の発光が観察された。

Table 4.3.2.4 Optical properties of P24 ~ P26 ( Chloroform sol.)

polymer	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\log \epsilon^a$	Em (nm)	Ex (nm)
P24	372	2.57	490	390
P25	425	3.08	501	420
P26	411	3.96	543	483

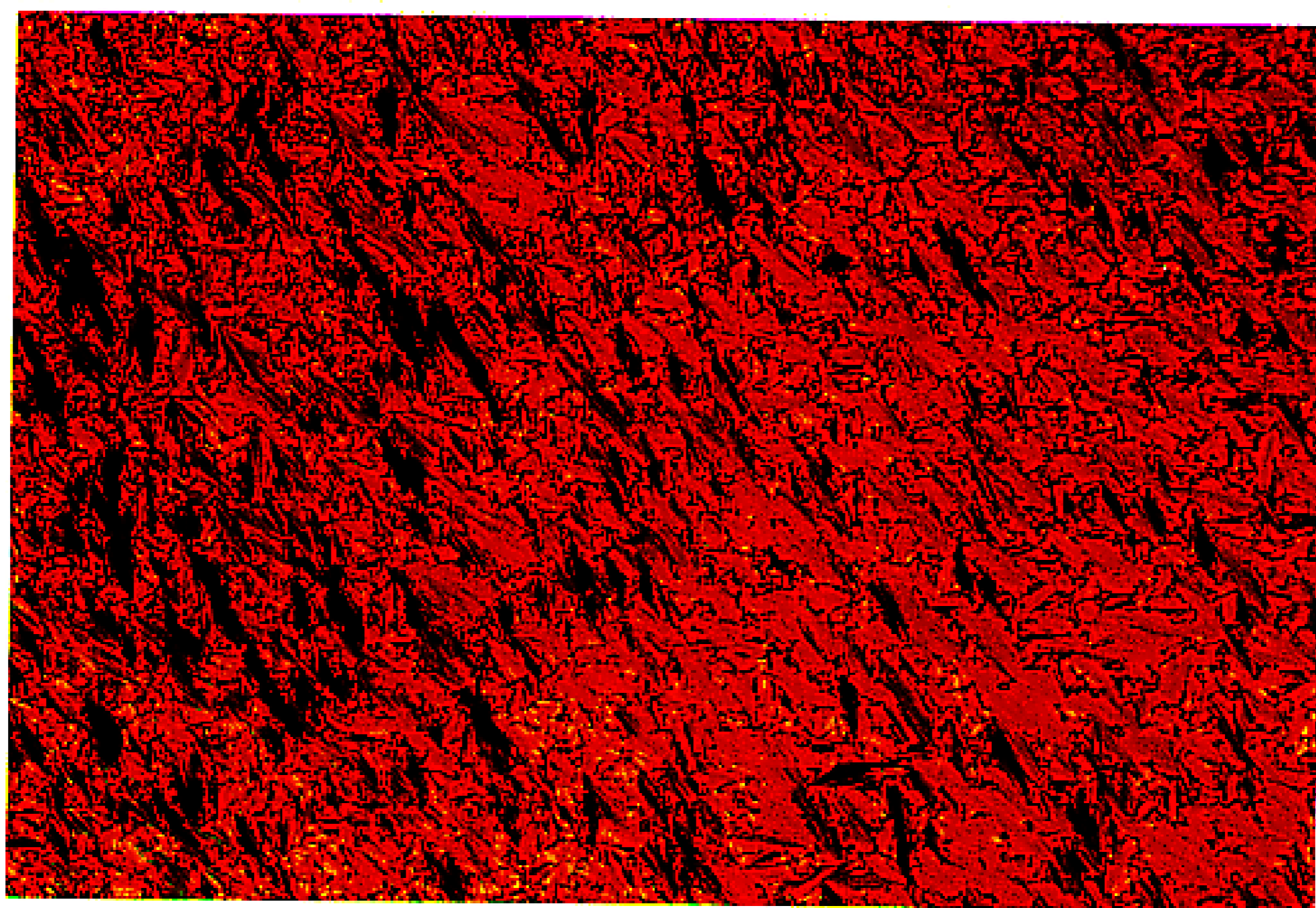
a) corresponding to  $\pi-\pi^*$  transition of main chain

## ●電気的性質

P24 ~ P26 のランダム配向フィルムにおける、電気伝導度測定の結果を Table 4.3.2.5 に示す。ヨウ素ドーピングにより  $1.6 \times 10^{-7} \sim 1.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  の電気伝導度を示した。PCH系ポリマー(P20 ~ P22)と同様、メチレンスペーサーが長くなると電導度が低下する傾向が見られた。

Table 4.3.2.5 Electrical conductivities of P24 ~ P26

polymer	conductivity (S / cm)	
	pristine	I <sub>2</sub> doped
P24	$7.8 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-5}$
P25	$6.0 \times 10^{-8}$	$8.0 \times 10^{-7}$
P26	$3.1 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-7}$

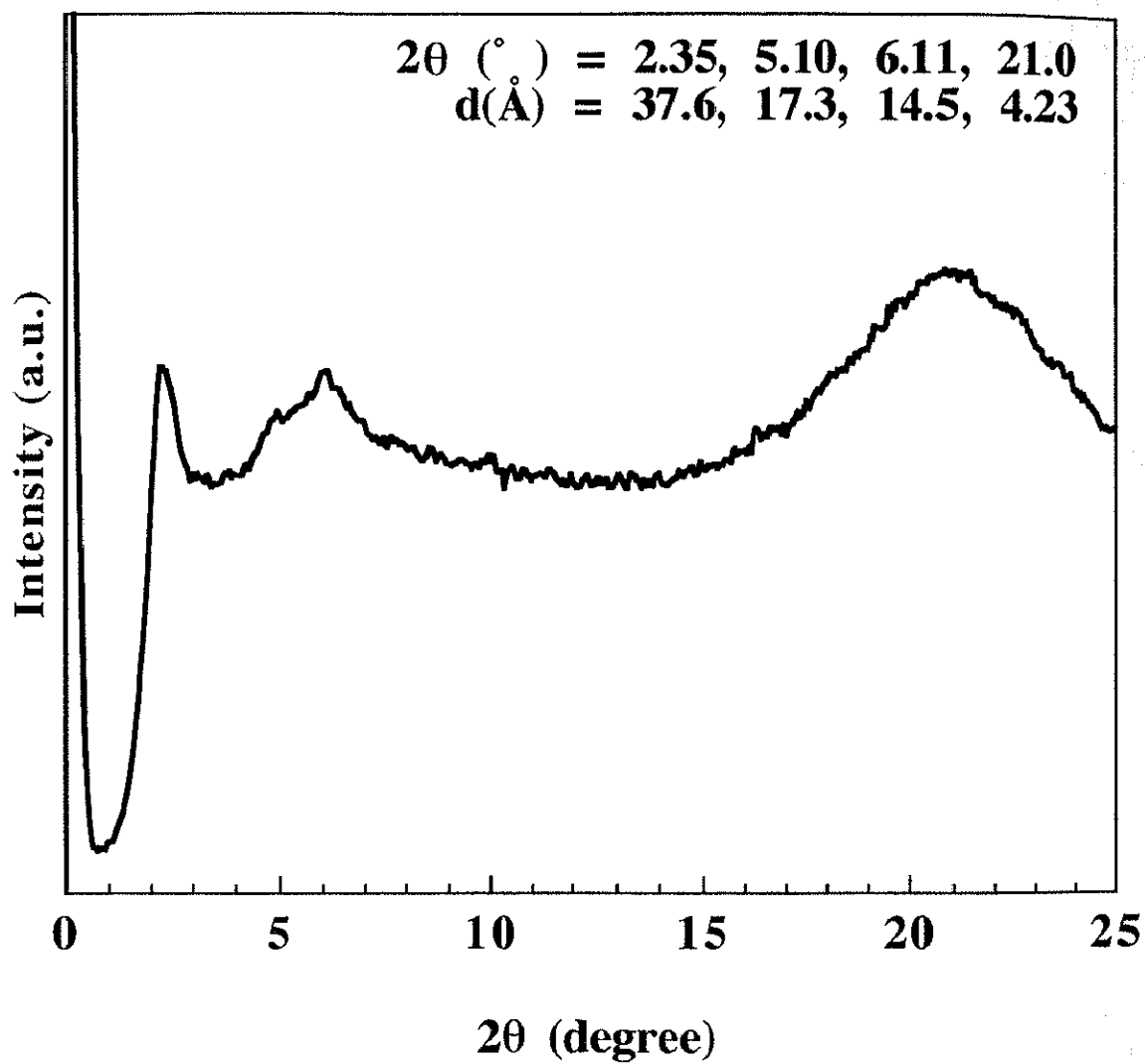


130 °C

— 100μm

**Fig. 4.3.5 Polarizing optical micrograph of P(CB080)<sub>2</sub>PV (P25)**





**Fig. 4.3.6 XRD pattern of P(CB080)<sub>2</sub>PV (P25)**

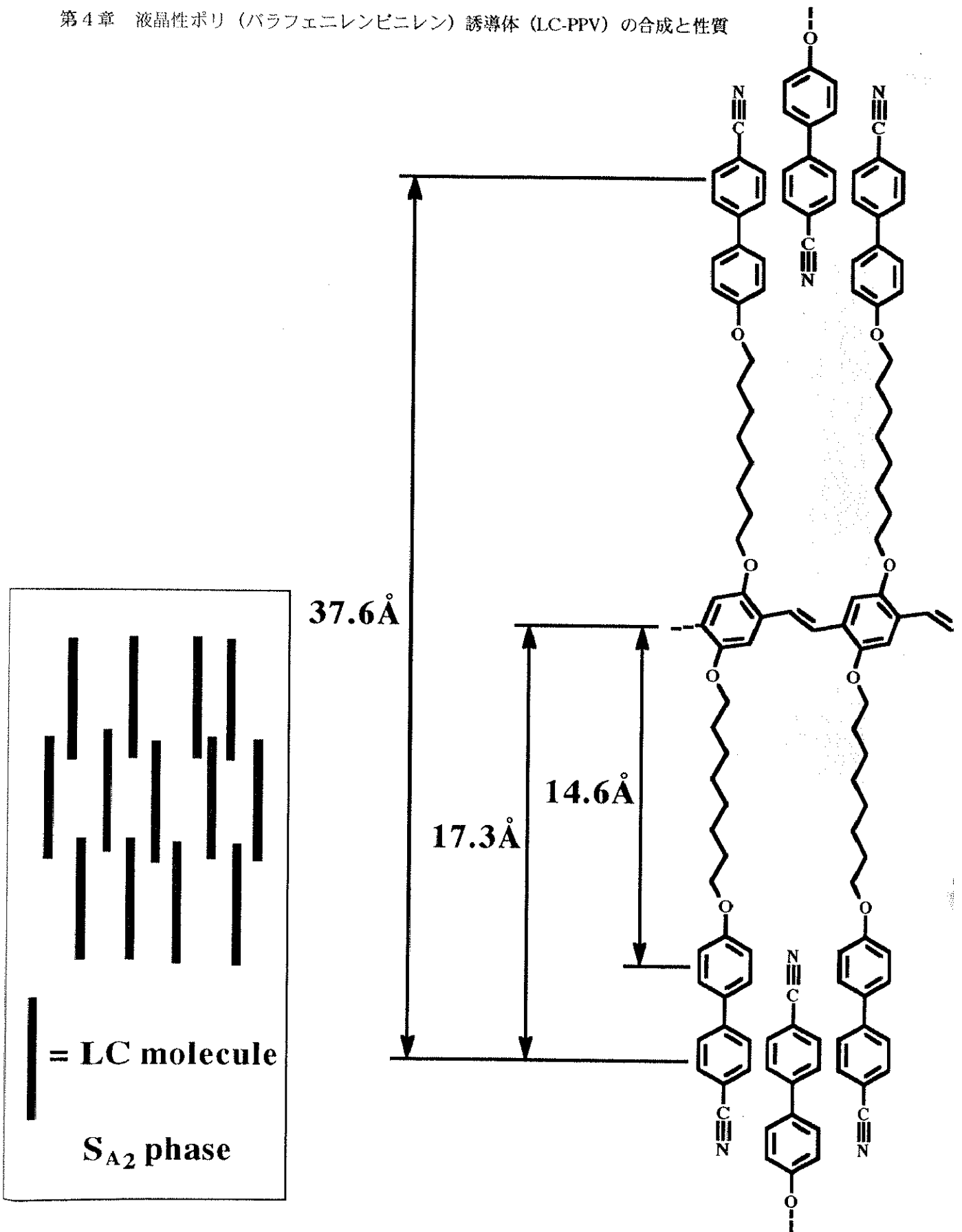
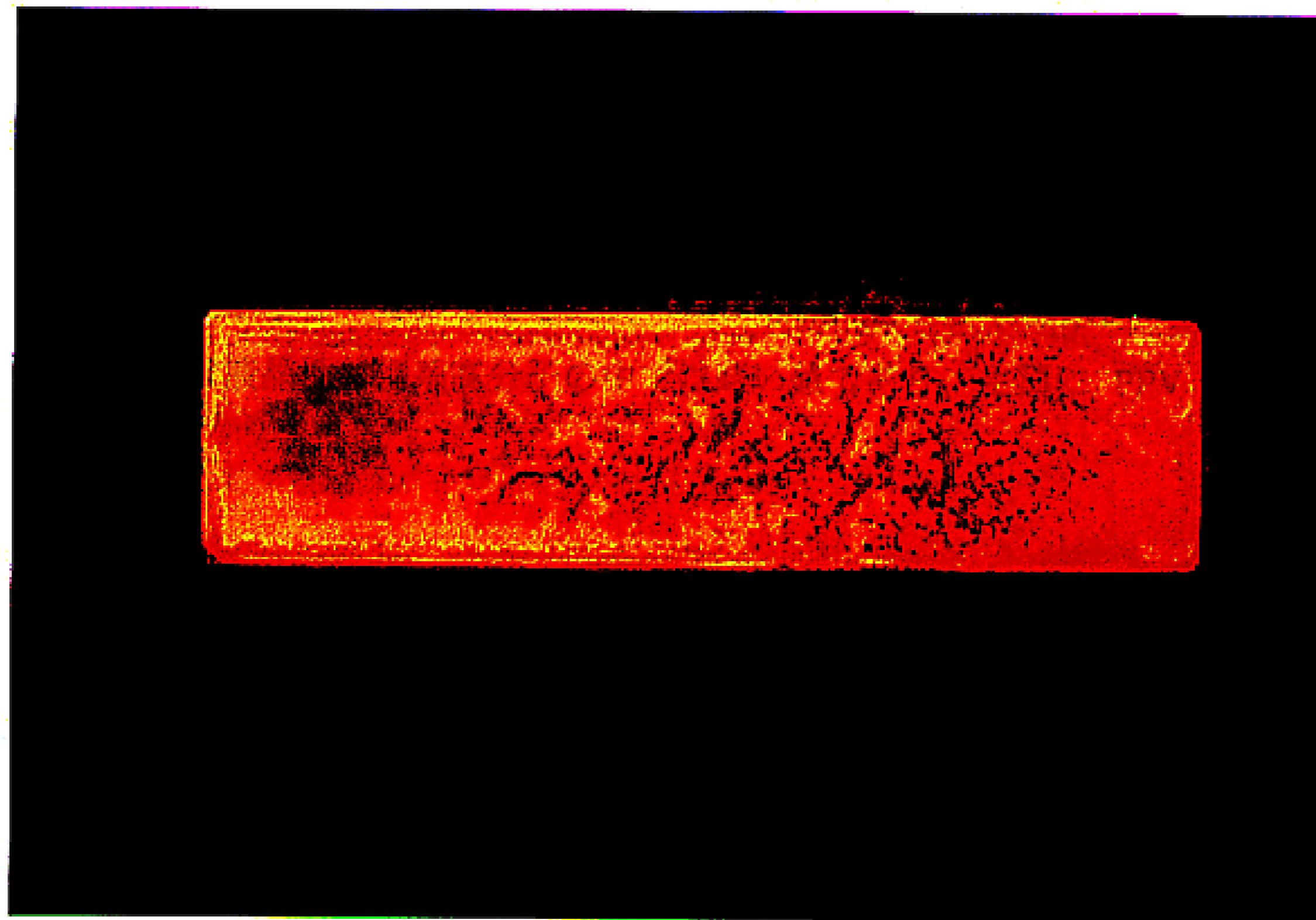


Fig. 4.3.7  $S_{A2}$  phase and stacking structure of  $P(\text{CB080})_2\text{PV}$  (P25)



**Fig. 4.3.8 Photoluminescence of P(CB0100)<sub>2</sub>PV (P26) by irradiating UV light ( $\lambda_{\text{ex}} = 254\text{nm}$ )**

## 4.4 まとめ

PPVの側鎖に液晶基を導入することにより、液晶性を付与したLC-PPVを合成した。得られたポリマーはメチレンスペーサー、メソゲンコア、置換基の数などによって、様々な温度範囲で安定なネマティックあるいはスメクティック液晶相を示した。

液晶性を示すポリマーは主鎖の吸収が最大で425nmを示し、かさ高い液晶置換基を導入しても主鎖の共平面性は保たれていることが分かった。また、いずれも蛍光性を示し、フィルムに紫外光を照射することによって青色～オレンジ色の発光が確認された。

さらに、液晶状態を経て溶融キャストしたフィルムにヨウ素ドープすることによって、ランダム配向したポリマーであっても最大で $10^{-3}\text{S/cm}$ という半導体レベルの電気伝導度を示した。これは液晶性共役系高分子の中では高い値であり、主鎖にPPVを用いた効果が見られた。

## 参考文献

- 1) R.N. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4669 (1960)
- 2) O. Rajaraman, *Curr. Sci.*, **49**, 101 (1980)
- 3) R.W. Lentz, *Polymer*, **30**, 1041 (1989)
- 4) A. Greiner, W. Heitz, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **32**, 333 (1991)
- 5) H. Martelock, A. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **192**, 967 (1991)
- 6) H.P. Weitzel, K. Mullen, *Makromol. Chem.*, **191**, 2837 (1990)
- 7) R.F. Heck, *Org. React.*, **27**, 345 (1982)
- 8) Z. Bao, W.K. Chan, and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12426 (1995)
- 9) B. Hsieh, *Polym. Bull.*, **26**, 391 (1991)
- 10) E.C. Thorn and P. Kraxner, *Makromol. Rapid Commun.*, **192**, 967 (1991)
- 11) J.G. Hagting, E.J. Vorenkamp, and A.J. Schouten, *Macromol.*, **32**, 6619 (1999)
- 12) J.R. Rasmusson, P. Broms, J. Birgeron, R. Erlandsson, and W.R. Salaneck, *Synth. Met.*, **79**, 75 (1996)
- 13) H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Kato, E. Tsuchida, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 548 (1995)
- 14) H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Kato, E. Tsuchida, and P.M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9695 (1996)
- 15) R.O. Garay, B. Mayer, F.E. Karasz, and R. Lenz, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **33**, 525 (1995)

- 16) D.H. Hwang, J.I. Lee, H.-K. Shim, W.-Y. Hwang, J.-J. Kim, and J.-I. Jin, *Macromol.*, **27**, 6000 (1994)
- 17) B.H. Cumpston, K.F. Jensen, *Synth. Met.*, **73**, 195 (1995)
- 18) G.L. Gettinger, A.J. Heeger, J.M. Drake, and D.J. Pine, *J. Chem. Phys.*, **101**, 1673 (1994)
- 19) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990)
- 20) N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, and A.B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993)
- 21) A. Hilberer, H.J. Brouwer, B.J. van der Scheer, J. Wildeman, and G. Hdzioannou, *Macromol.*, **28**, 4525 (1995)
- 22) S. Son, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, and M.E. Galvin, *Science*, **269**, 376 (1995)
- 23) L. Pu, M.W. Wagaman, and R.H. Grubbs, *Macromol.*, **29**, 1138 (1996)