

第5章 LC-PPP と LC-PPV の物性評価

5.1 序論

これまで合成した LC-PPP および LC-PPV は、液晶基のスペーサー長、メソゲンコア、置換基の数、そして主鎖の違いによって様々な性質を示した。一方、これらのポリマーを導電性材料および光学材料として用いる場合、その用途によって求められる性質は異なる。

本章では、これまで合成した LC-PPP および LC-PPV の性質について、重合度、液晶性、光学的性質および電気的性質の観点から比較および検討を行った。

5.2 重合度

合成したポリマーの重合度を **Fig. 5.2.1** に示す。液晶性を示すポリマーについて、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。これは液晶基のかさ高さが増すにつれて、液晶基によって反応活性サイトの衝突が妨げられるためであると考えられる。また、液晶性を示さないメチレンスペーサー 3 のポリマーは、スペーサー 6 のポリマーと比較して重合度が低かった。これは、メチレンスペーサーが短すぎるため、隣接する液晶置換基のメソゲンコア同士の立体障害によって、主鎖の平面性の低下が起こり、重合が進行しにくくなったためであると考えられる。

LC-PPP 誘導体では重合度は 10~30 程度であった。これに対して、LC-PPV 誘導体の重合度は 6~15 程度と低いものであった。LC-PPP では、ジハロゲン化モノマーを脱ハロゲン化することによる一段階の反応によって重合を行うため、重合機構が簡単である。また、重合温度も 120℃ とかなり高いことから、モノマー同士の衝突回数が増加し、結果として重合度が高くなったと考えられる。

一方、LC-PPV では、Stille 反応によるビニル化と Heck 反応による重合をワンポットで行う。この場合、Stille 反応によって生じた不純物などが系内に残っていることや、パラジウム触媒の失活を防ぐため、重合温度が 100℃ までしかあげられないことから、モノマー同士の衝突回数が少ないことがあげられる。さらに、Heck 反応ではプロモスチレン化したモノマーのプロモ部位とビニル部位が反応する。このことから、二つのモノマーが衝突した際、重合が起こるのはプロモ部位とスチレン部位が反応した場合であり、プロモ部位同士、あるいはビニル部位同士では重合は起こらない。このため一回の衝突で重合が起こる確率は脱ハロゲン化縮合重合の場合と比較して半分となり、結果として重合度の低

下が生じたと考えられる。

また、同じ液晶基を用いた場合、一置換体よりも二置換体ポリマーの方が重合度は低下したが、これについても液晶基のかさ高さが原因であると考えられる。

重合度とメソゲンコアの種類との間には相関は見られなかった。

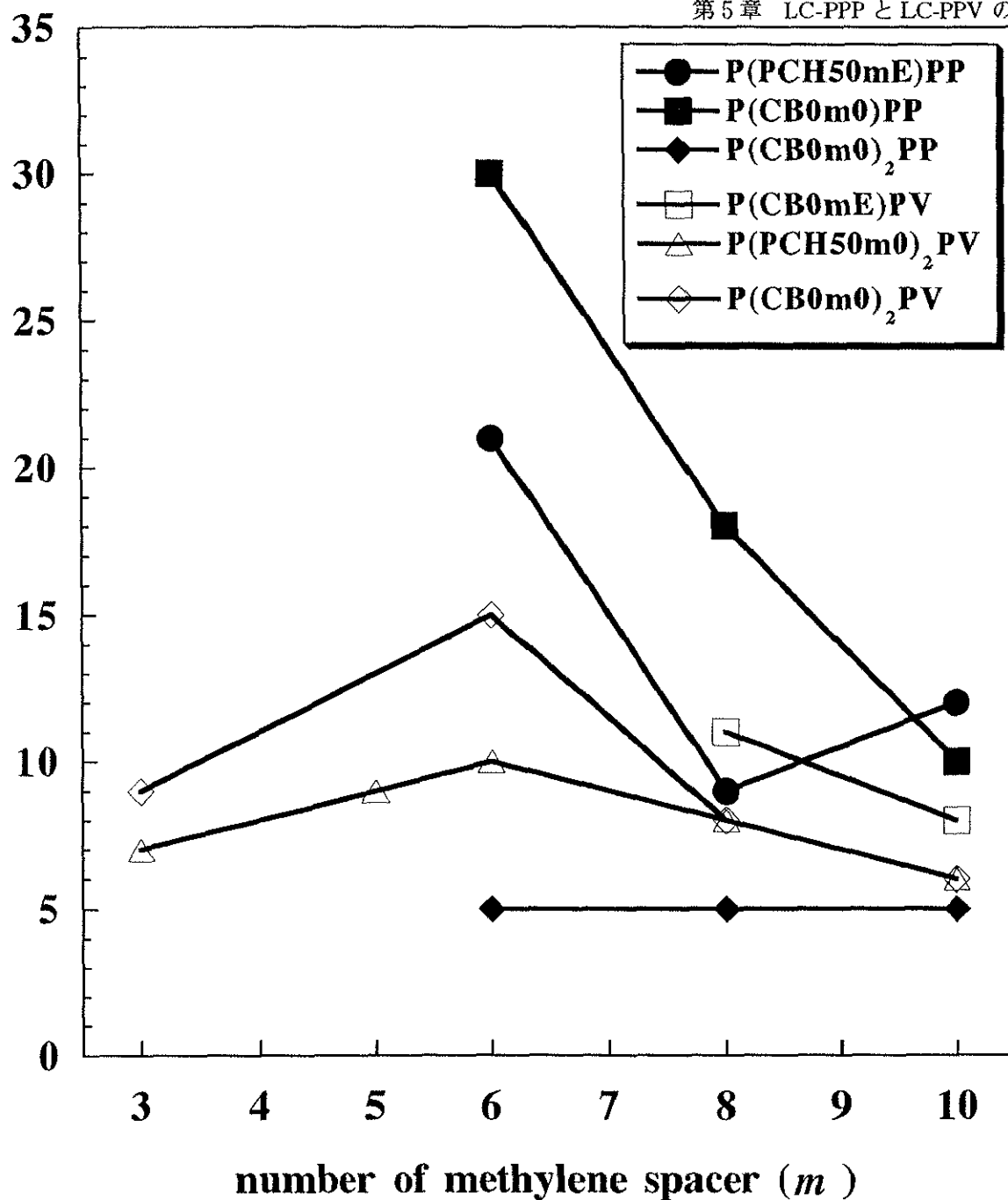


Fig. 5.2.1 Degree of polymerization of LC-PPPs and LC-PPV

5.3 液晶性

ポリマーの液晶性の分類を、**Fig. 5.3.1** に示す。LC-PPP 誘導体については一置換体、二置換体共に昇温、降温の両過程でネマティック液晶相を示し、LC-PPV 誘導体については一置換体、二置換体共に一部ネマティック相を発現するものを含め、スメクティック液晶相を示した。これは、主鎖の共平面性の高さによるものと考えられる。

PPP では主鎖ユニットの共平面性が元々低く、それに加えて隣接する液晶基同士の立体反発によって、液晶基同士の平面性が低下する。加えて、一置換体の場合、ポリマーの立体規則性 (Head to Head, Tail to Tail 構造の存在) が低いことにより、液晶分子の方向もばらつきが生じる。極性による静電的相互作用がないPCH系液晶を導入した PPP 誘導体において、液晶性が発現しなかった原因は、これらの理由により液晶基が十分自発配向しなかったためであると考えられる。これに対し、主鎖と液晶基との結合部位に屈曲基であるエステル結合を導入すると、液晶基の折れ曲がりに対する自由度が制限されるため、逆に分子の方向がそろいやすくなり、液晶性が発現したと考えられる。また、末端にシアノ基を導入したポリマーでは、その極性による静電相互作用のため液晶基同士の配向性が大きくなり、液晶性が発現したと考えられる。しかしながら主鎖の共平面性の低さを完全に解消するには至らず、結果として秩序度の低いネマティック液晶相が発現したと考えられる。

これに対し、PPV 場合は主鎖の共平面性が高く、側鎖の液晶基同士の距離がPPP誘導体と比較して離れているため、立体反発が小さく液晶基同士の平面性と配向方向がそろいやすくなり、結果として秩序度の高いスメクティック液晶相が発現したと考えられる。

過去に合成された液晶性ポリアセチレン誘導体ではメチレンスペーサー数が 3 のポリマーで液晶性が見られているが、本研究では PPP、PPV いずれの場合でも液晶性を発現しなかった。これは、液晶性ポリアセチレンと比較して主鎖の剛直性が高く、短いメチレンスペーサーを用いた場合、メソゲンコア同士の立体反発を緩和しにくいためであると考えられる。最も液晶性を発現しやすいと考えられる二置換 LC-PPV においても、液晶性を示すにはスペーサー長は 5 以上必要であるという結果が得られている。しかしながら、このポリマー(**P18**) の液晶性は不安定であった。このため、安定な液晶相を発現するためにはメチレンスペーサーは 6 以上必要であると考えられる。

また、メチレンスペーサー長が長くなるにつれて、透明点が低下する傾向が見られた。これはアルキルスペーサーの柔軟性が増すことによって、液晶基の自由度が増加し、低温でも液晶性を発現しやすくなったためであると考えられる。加えて、スペーサー長の増加に伴い重合度が低くなることによって、主鎖の剛直性が低下したことも原因と考えられる。しかしながら、液晶相の温度範囲は狭くなる傾向が見られた。合成したポリマーの透

明点を **Fig. 5.3.2** に示し、P(CB0m0)PP (**P8 ~ P10**) の相転移温度を **Fig. 5.3.3** に示す。

CB系液晶基を導入したポリマーは、PPP、PPVいずれの場合においても液晶相を示す温度範囲がPCH系のものと比較して高温であった。これは末端のシアノ基の強い分子間相互作用によるものと考えられる。また、二置換 LC-PPV では、PCH 系液晶を導入したポリマー (**P18 ~ P21**) が通常の S_A 相を示すのに対し、CB 系液晶を導入したポリマー (**P24 ~ P26**) では液晶分子が入り組んだ S_{A2} 相をとることからも、末端シアノ基の分子間相互作用が大きいことが分かる。例として、P(PCH50m0)₂PV (**P19 ~ P21**) と P(CB0m0)₂PV (**P24 ~ P26**) の相転移温度を **Fig. 5.3.4** に示す。

LC-PPP では、一置換体と比較して二置換体は低い液晶温度範囲を示した。これはネマティック相を示すポリマーにおいて、主鎖ユニットあたりの液晶基の数が増加したことにより、より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。一方で、LC-PPV 誘導体ではそれと逆の結果が得られた。これはスメクティック相を示すポリマーの場合、層構造を形成する際に末端シアノ基同士の静電的引力が一置換体では減少するためであると考えられる。

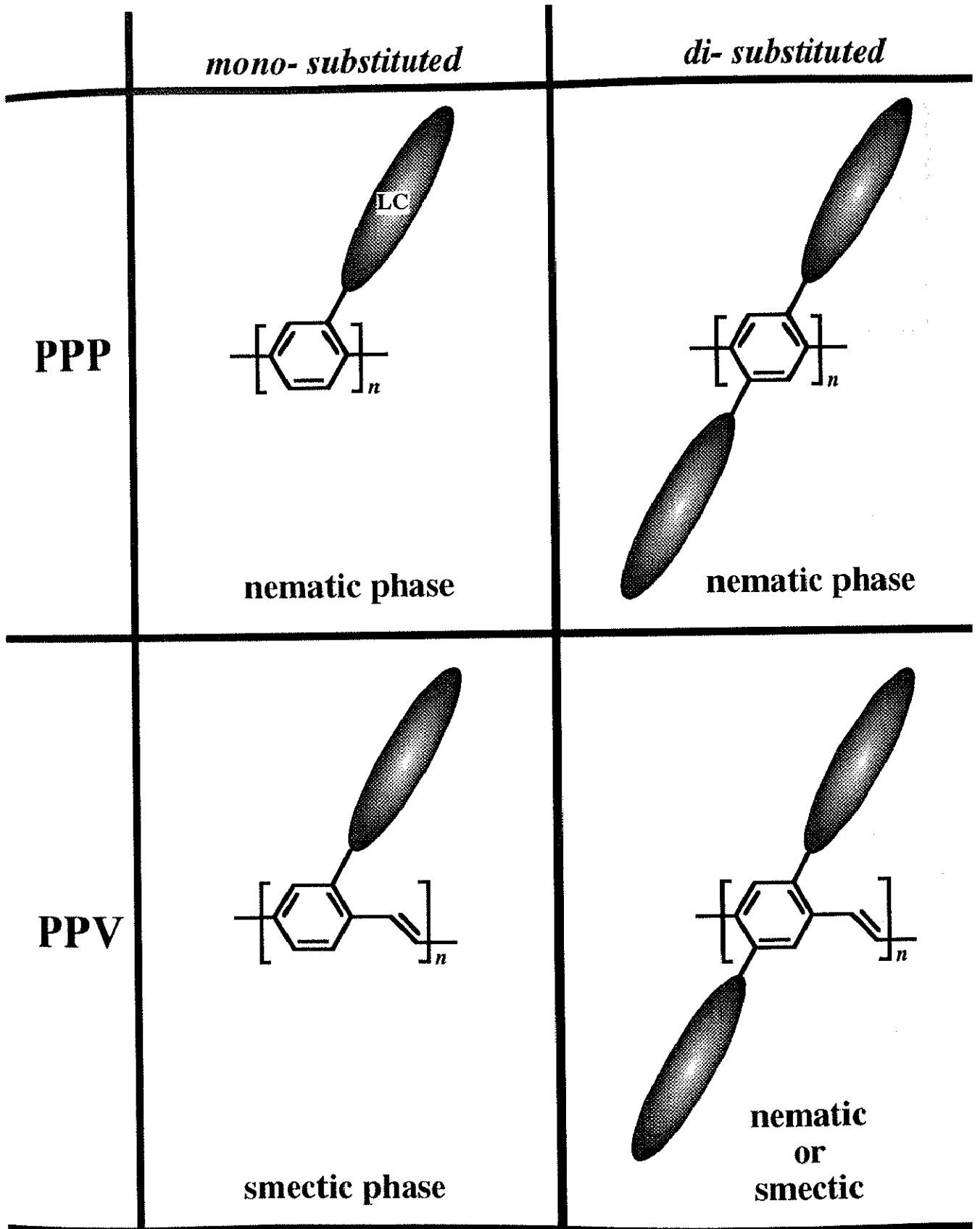


Fig. 5.3.1 LC phase of LC-PPPs and LC-PPVs

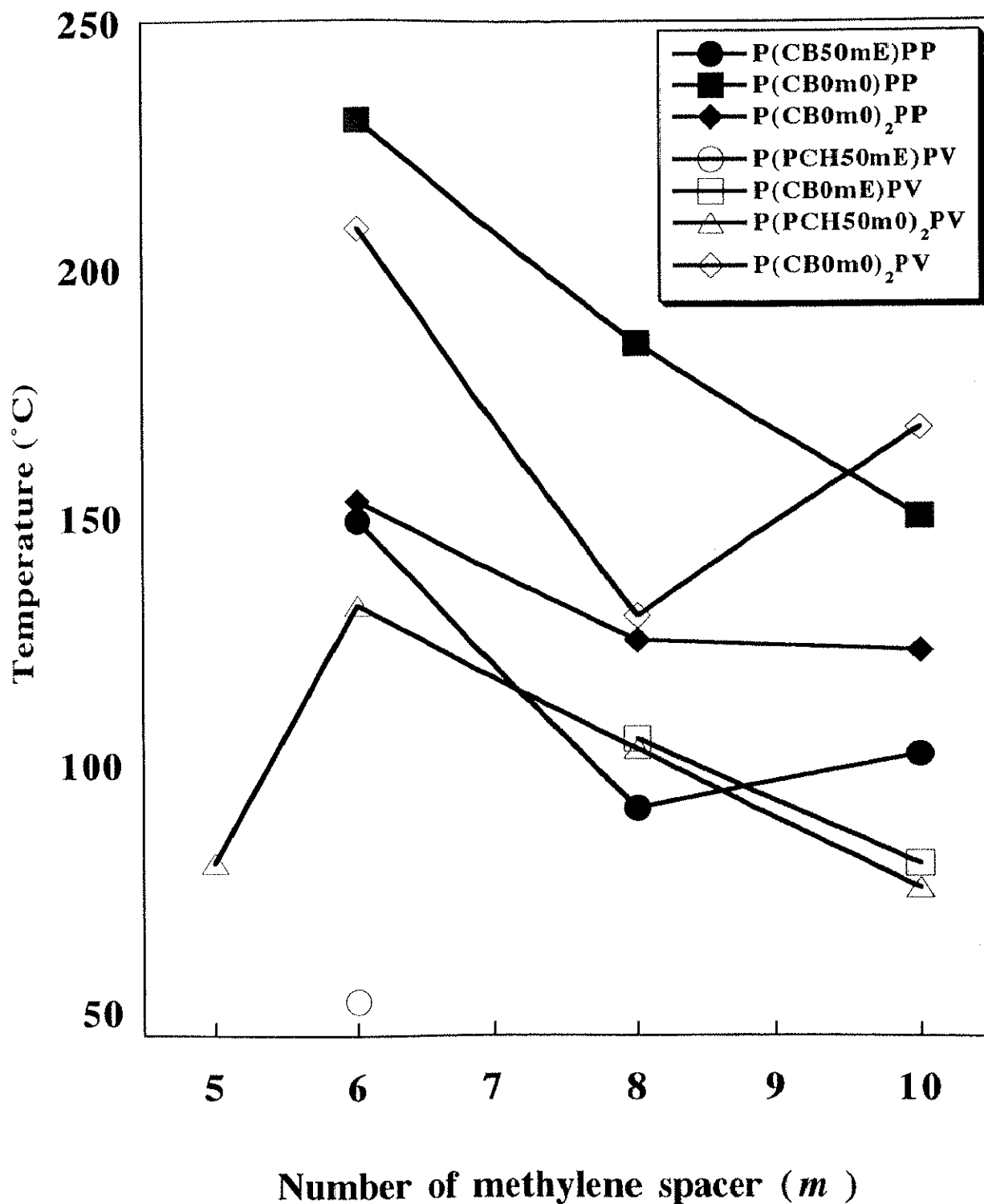


Fig. 5.3.2 Clearing points of LC-PPPs and LC-PPVs

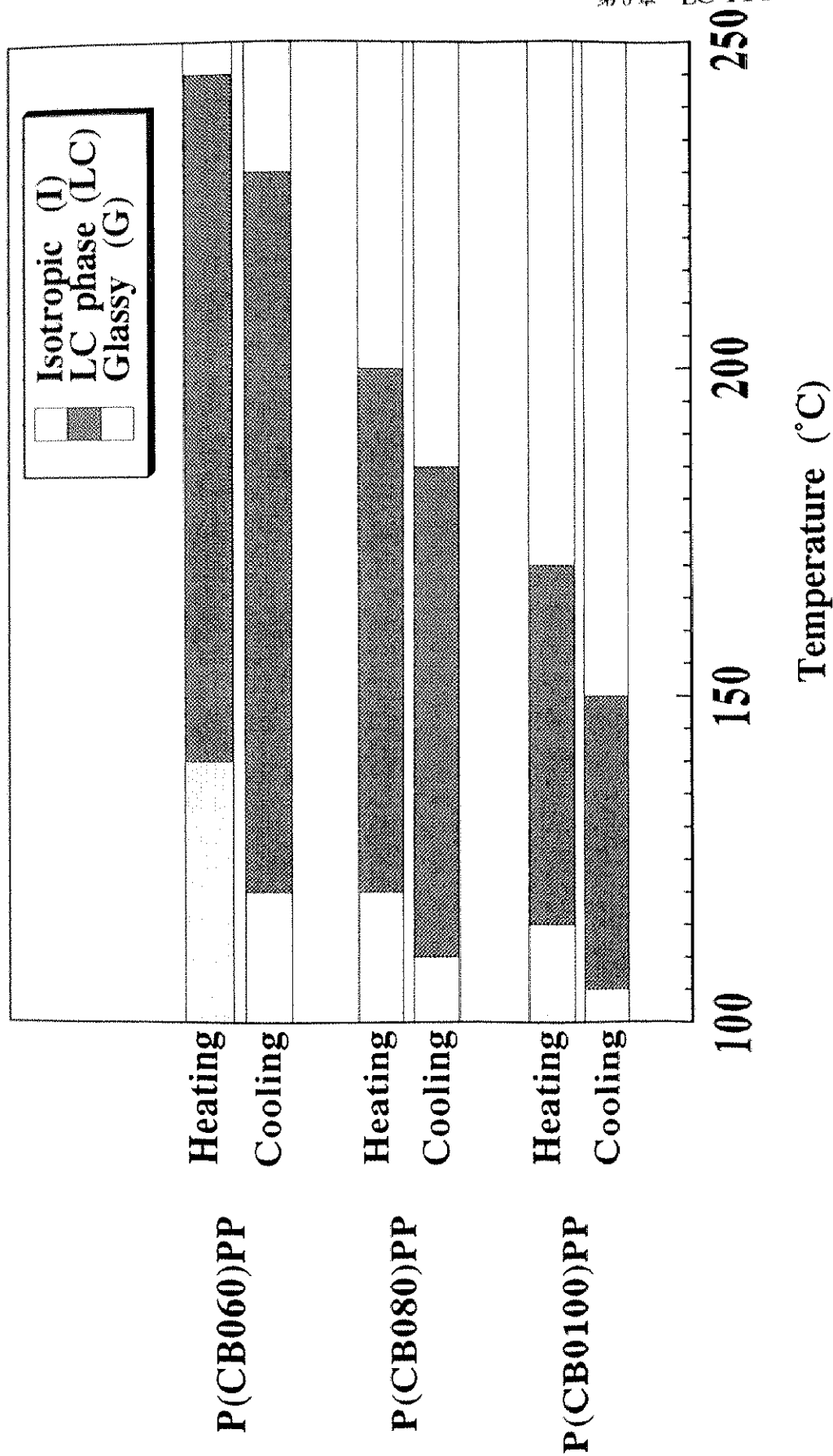


Fig. 5.3.3 Phase transition temperature of P(CB0m0)PP

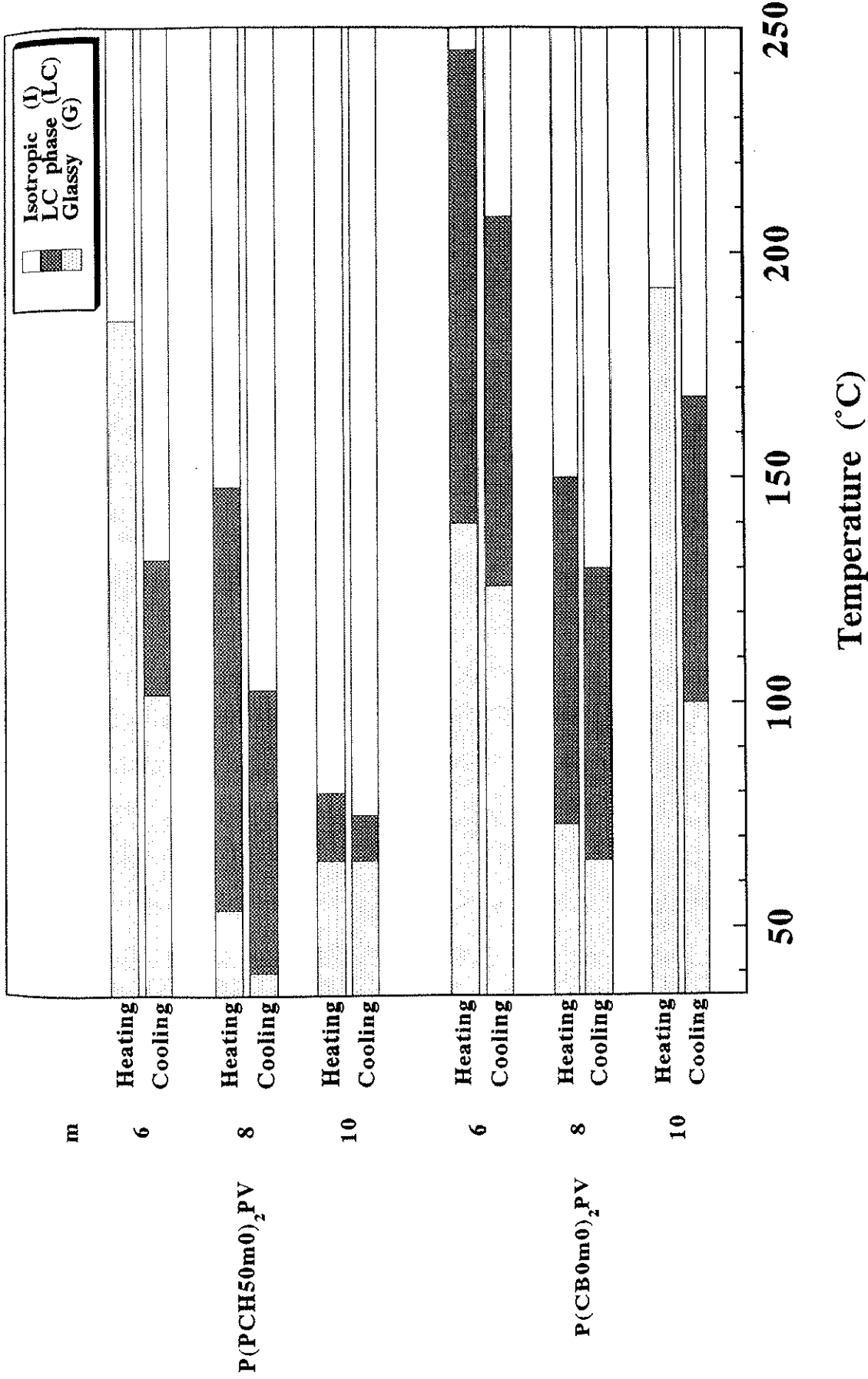


Fig. 5.3.4 Phase transition temperature of *di*-substituted LC-PPVs

5.4 光学的性質

・吸収スペクトル

吸収スペクトル測定における主鎖の λ_{\max} は、共役の度合いを知るのに最も一般的に用いられる値である。すなわち、重合度の増加、共平面性の向上などによって主鎖の有効共役鎖長が伸びると、 λ_{\max} は長波長側にシフトする。

液晶性を示すポリマーの λ_{\max} をメチレンスペーサー長に対してプロットしたものを Fig. 5.4.1 に示す。LC-PPP ではメチレンスペーサー長の変化に対して、 λ_{\max} はほとんど変化しなかった。グリニャール反応を利用した脱ハロゲン化縮合重合によって得られた無置換の PPP の λ_{\max} は 320 ~ 360 nm 程度であり¹⁻³⁾、本系のポリマーは重合度が最大で 30 と、高分子として十分なものであることから、液晶基を導入した PPP では主鎖の共平面性は十分発達していると考えられる。一方、LC-PPV では一置換体ではほとんど変化が見られなかったが、二置換体ではスペーサー長の増加に伴い λ_{\max} が長波長シフトする傾向が見られ、スペーサーのメチレン数が 8 のとき最も長波長側に吸収ピークが見られた。これは、柔軟なアルキルスペーサーが長くなることにより、剛直なメソゲンコア同士の立体障害の主鎖への影響が軽減されたためであると考えられる。また、スペーサー長が 10 のポリマーが 8 のものと比較して λ_{\max} が短波長シフトしているのは、重合度が 6 程度と低いため、主鎖の有効共役鎖長が十分発達しないためであると考えられる。

メチレンスペーサー長を同じにした場合、PCH 液晶を導入したポリマーより、CB 系液晶を導入したポリマーの方が、 λ_{\max} は長波長シフトする傾向が見られた。これは末端シノ基の静電引力によって液晶基同士が相互作用し、結果として主鎖の共平面性が向上したためであると考えられる。

一置換体と二置換体では、二置換体の方が λ_{\max} は長波長シフトしている。一置換体では主鎖の 1 ユニットあたりの置換基の数が少ないため、より共平面性が発達すると考えられるが、ここでは逆の結果が得られた。これは、一置換体では重合の際に Head-to-Head、Tail-to-Tail 構造などが生じやすく、立体規則性が低下するため、有効共役鎖長が短くなったためであると考えられる。これに対し、二置換体では液晶置換基のかさ高さのために重合度は低下するが、立体規則性が高く、有効共役鎖長が発達したポリマーが優先的に生成したためと考えられる (Fig. 5.4.2)。

ポリマーのモル吸光係数 ($\log \epsilon$) をメチレンスペーサーに対してプロットした図を Fig.

5.4.3 に示す。

PPP と PPV では、PPV の方が長波長側に λ_{\max} を示した。これは PPV 本来の共平面性の高さ、液晶置換基の間隔が十分であるためと考えられる。また、アルコキシ基を二置換した PPV の λ_{\max} は 400~500nm である^{1,4-9)}ことから、かさ高い液晶置換基を導入しても、主鎖の共平面性の低下は小さいと考えられる。

・蛍光性

蛍光性を含む photoluminescence (PL) 特性は、芳香族共役系高分子における特徴的な性質である。蛍光性は光吸収特性と関連があり、一般的に共役が発達するにつれ、蛍光波長も長波長シフトする傾向を示す。

本研究で得られたポリマーの極大蛍光波長をメチレンスペーサーに対してプロットした図を Fig. 5.4.4 に示す。LC-PPP および一置換 LC-PPV では、蛍光波長に対するメチレンスペーサーの影響はほとんど見られなかった。これは先に述べた λ_{\max} の場合と同様である。これは一般的に蛍光測定を行う場合、主鎖の λ_{\max} を励起光として測定を行うためであると考えられる。これに対し、二置換 LC-PPV では、メチレンスペーサーが長くなるにつれて蛍光波長が長波長シフトする傾向が見られた。これは主鎖の共役が発達しているためであると考えられる。これはメチレンスペーサーが同じものを用いた一置換体と二置換体の比較でも同じことが言える。また、メソゲンコアの違いによる蛍光波長への影響は見られなかった。

溶液状態では LC-PPP は青色、LC-PPV は黄緑色の蛍光を示した。また、紫外光を溶融キャストしたフィルムに照射することにより、LC-PPP では青紫 ~ 青色、LC-PPV では青緑色 ~ オレンジ色の発光が観察された。

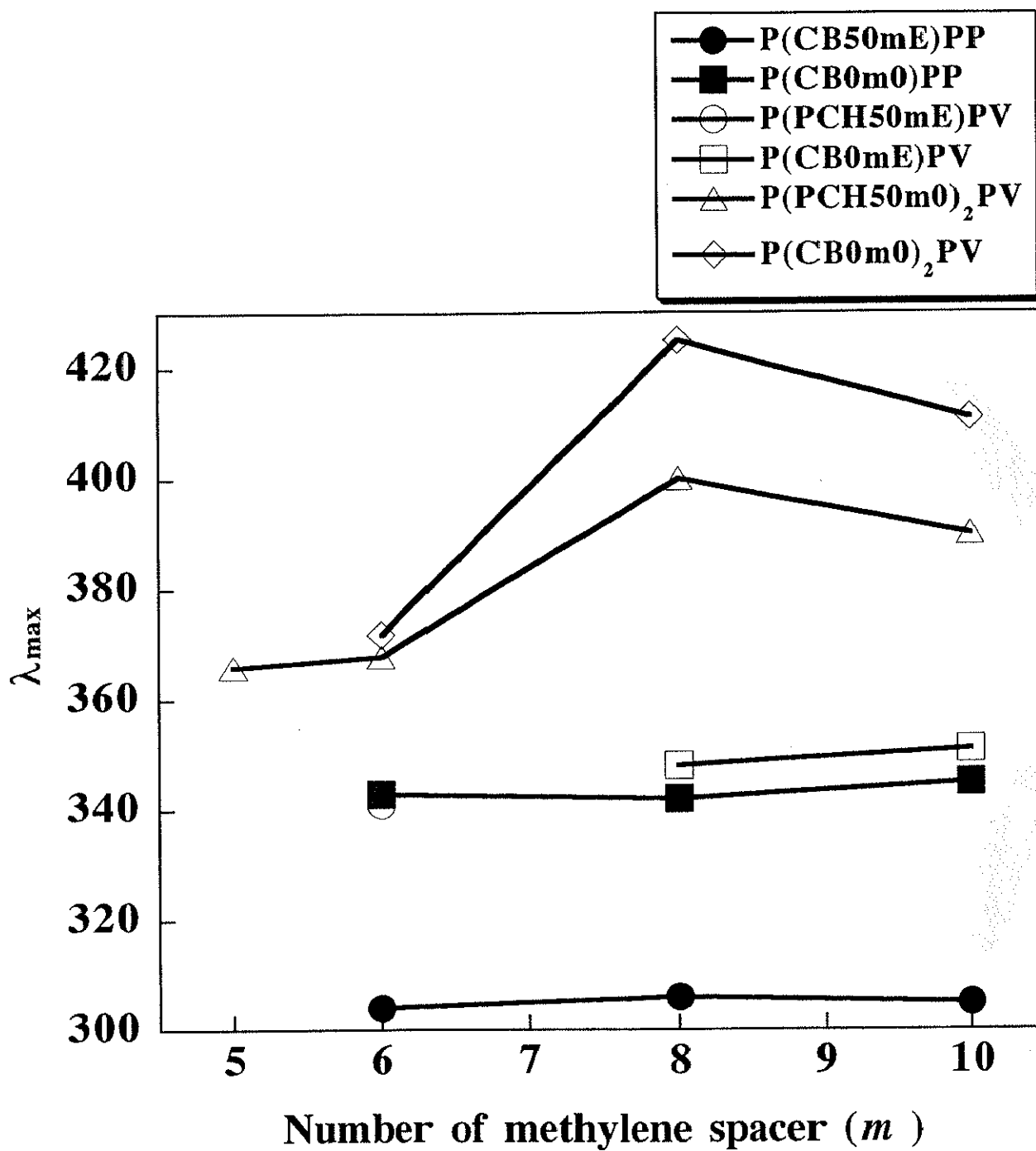
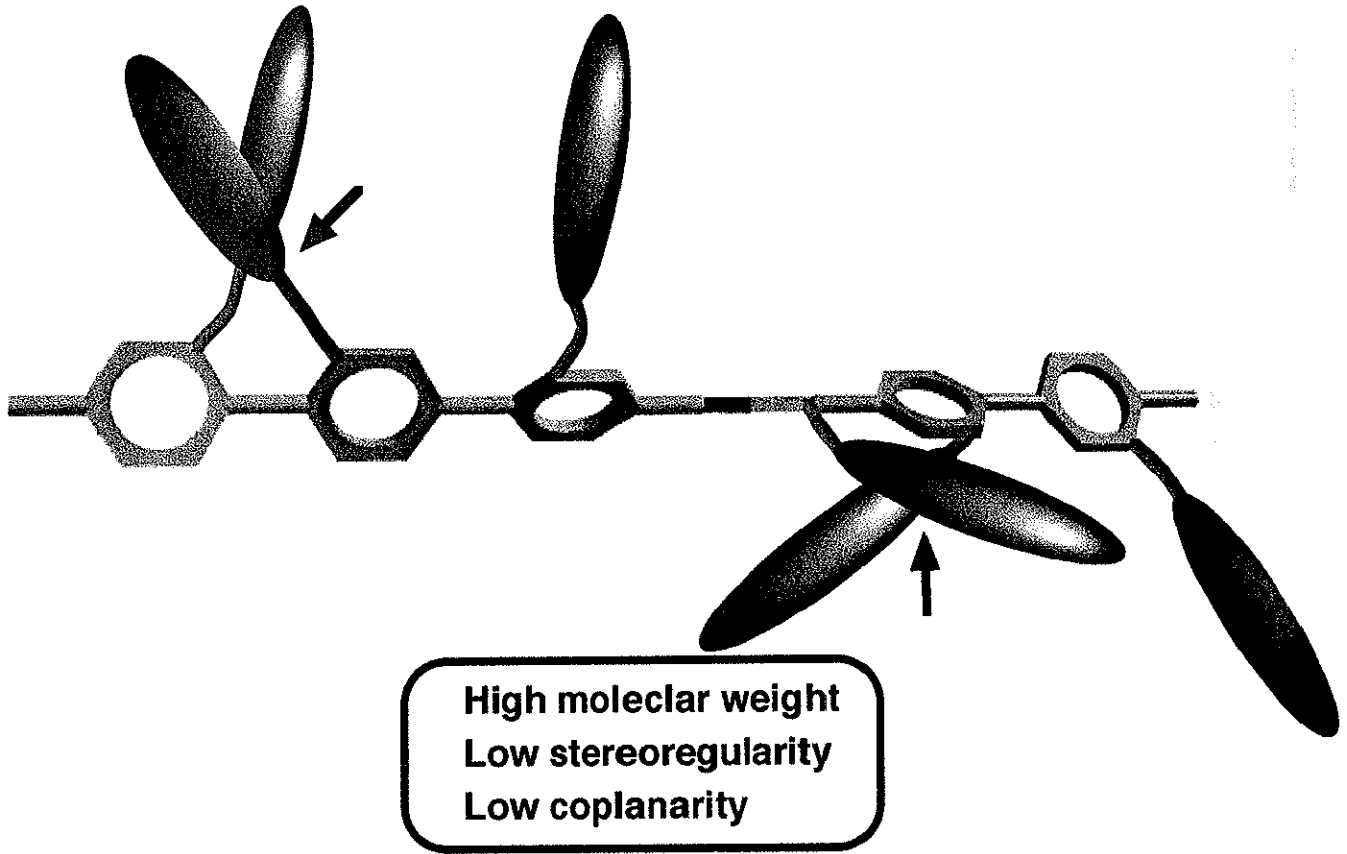


Fig. 5.4.1 λ_{\max} of LC-PPPs and LC-PPVs

Mono-substituted polymers (LC-PPPs)



Di-substituted polymers (LC-PPVs)

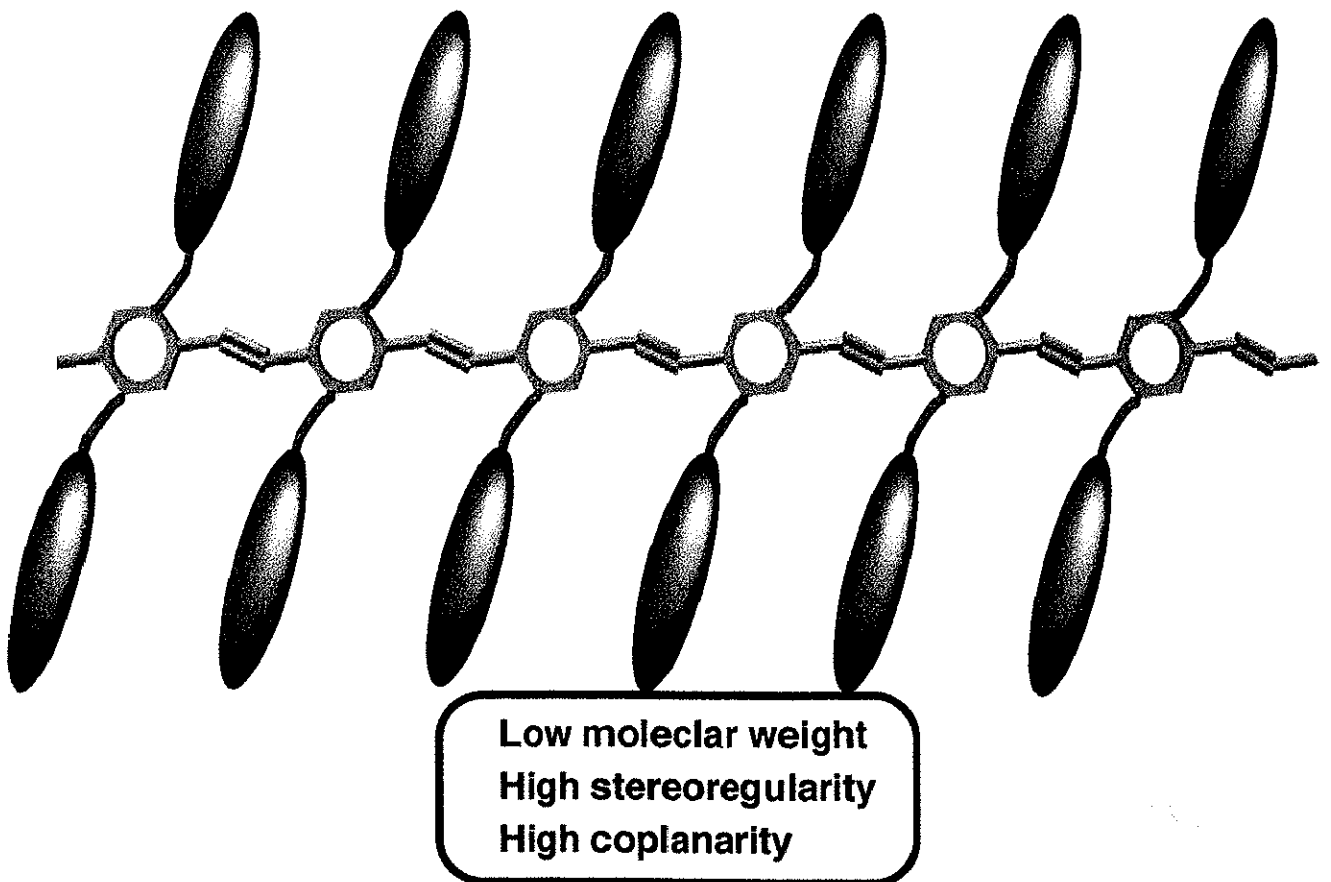


Fig. 5.4.2 *Mono- and di-substituted polymers*

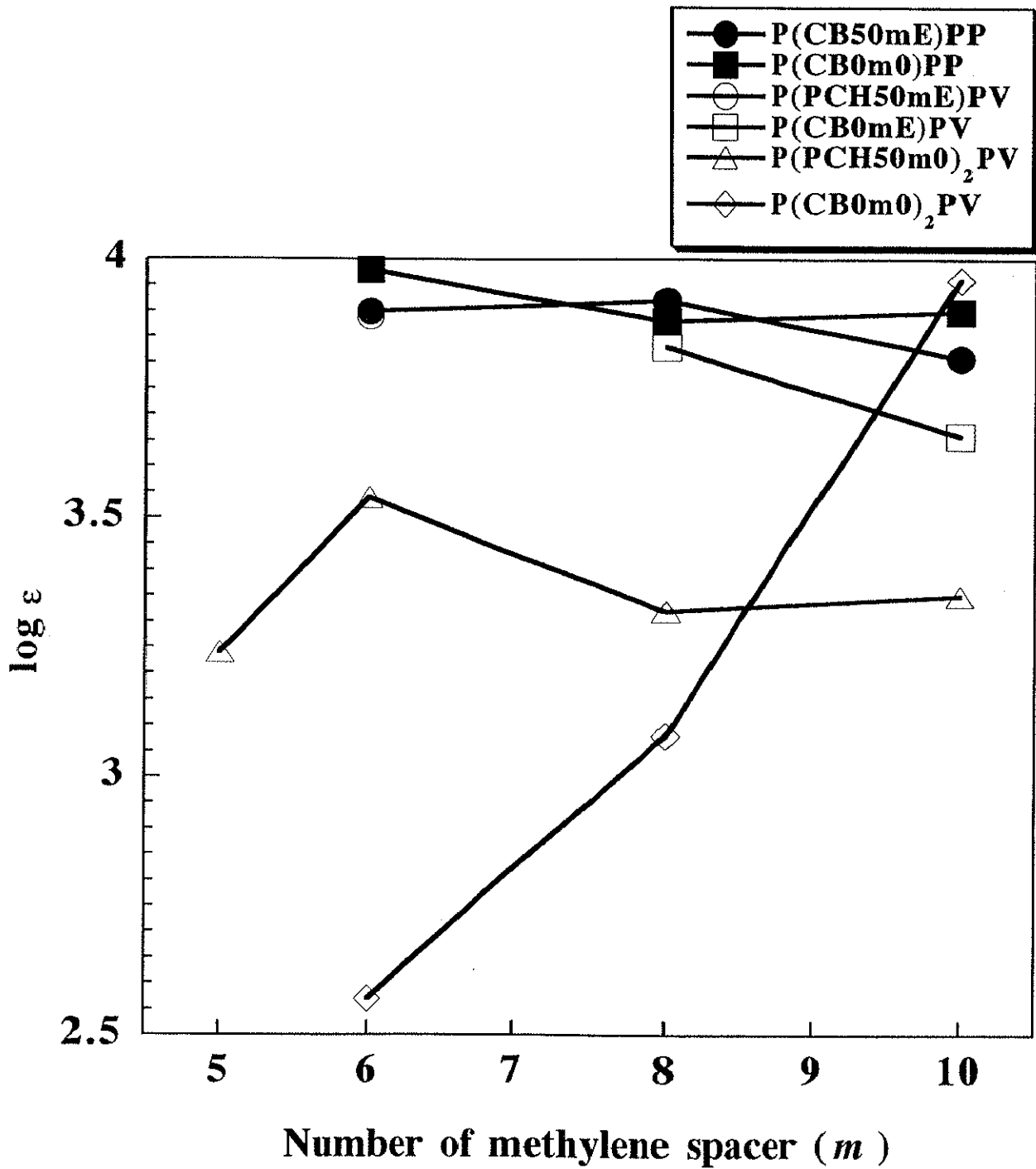


Fig. 5.4.3 Log ϵ of LC-PPPs and LC-PPVs

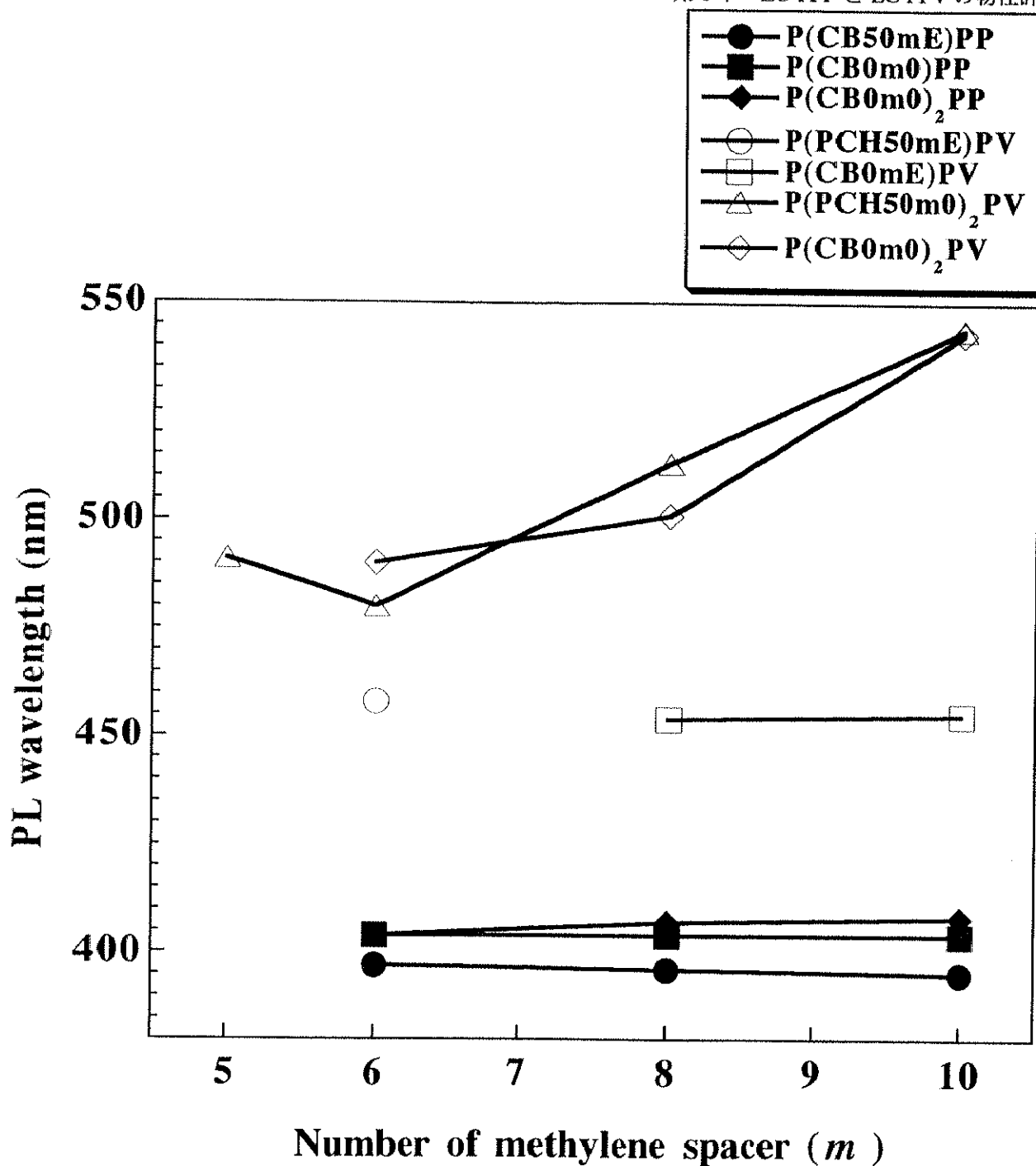


Fig. 5.4.4 PL wavelengths of LC-PPPs and LC-PPVs

5.5 電気的性質

未配向フィルムについて、ヨウ素でドーピングした後に測定した電気伝導度は、LC-PPP では $10^{-8} \sim 10^{-6}$ S/cm であり、LC-PPV では $10^{-8} \sim 10^{-3}$ S/cm であった。LC-PPP より LC-PPV の方が高い電気伝導度を示す理由としては、PPV 本来の主鎖の共平面性の高さが原因であると考えられる。

また、吸収スペクトル測定からは、スペーサーが長くなるにつれて主鎖の有効共役鎖長が伸びる、という結果が得られているが、電気伝導度は低下する傾向が見られた。これは、有効共役鎖長が伸びたことによってキャリアの濃度は増加するものの、重合度の低下によってキャリアの移動度が減少したことと、液晶置換基のかさ高さが増すことによって隣接主鎖間隔が広くなり、ポリマー主鎖間のホッピング伝導が起こり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長および置換基の数が同じ場合、PCH系液晶を導入したポリマーと比較して、CB系液晶を導入したポリマーは低い電気伝導度を示した。重合度および主鎖の有効共役鎖長は、CB系液晶を導入したポリマーの方が発達している。それにも関わらず電気伝導度が低い理由としては、ドーパントのヨウ素が一部側鎖のビフェニルとの電荷移動錯体形成に消費されるためドーピングが効果的に進行しないことがあげられる。

5.5 まとめ

これらのポリマーを導電性材料としての応用を考えた場合、

- ・主鎖は PPV を用いる
- ・メチレンスペーサー長はできるだけ短く、かつ、液晶性を発現させるのに十分な長さ ($m = 6$) のものを用いる。
- ・メソゲンコアとしては、PCH 系液晶を用いる

ことなどが推奨される。しかしながら、LC-PPP は流動性の高いネマティック液晶相を示す。そのため、外力による配向が容易であり、秩序度の高い巨視的配向が可能であると考えられ、配向処理後の電気伝導度の向上が期待される。

一方、光学材料としての応用を想定した場合、主鎖の有効共役鎖長が 8 ~ 12 程度あれば、そのポリマーの光学的性質が決定される^{10~12)}ことから、本研究で合成されたポリマーはほとんどその独自の光学特性を示すと考えられる。LC-PPP は青色の発光体であるが、先に述べたように巨視的配向が容易な液晶相を示すことから、高い発光二色性を示すことが期待される。一方 LC-PPV は青緑色から黄緑、オレンジ色まで様々な発光を示すことから、用途に合わせた応用が可能である。

参考文献

- 1) H. Eckhart, L.W. Shacklette, K.Y. Jen, and R.L. Elsenbaumer, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1303 (1989)
- 2) P.B. Balanda and J.R. Reynolds, *ACS. Polym. Prepr.*, 528 (1996)
- 3) T. Okada, T. Ogata, and M. Ueda, *Macromol.*, **29**, 7645 (1996)
- 4) S. Klingelhofer, C. Schellenberg, J. Pommerehne, H. Bassler, A. Greiner, and W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1511 (1997)
- 5) W.-K. Chan and L. Yu, *Macromol.*, **28**, 6410 (1995)
- 6) R.O. Garay, B. Mayer, F.E. Karasz, and R.W. Lenz, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **33**, 525 (1995)
- 7) C.L. Gettinger, A.J. Heeger, J.M. Drake, and D.J. Pine, *J. Chem. Phys.*, **101**, 1673 (1994)
- 8) M. Hamaguchi and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L1478 (1994)
- 9) Z. Bao, W.-K. Chan, and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12426 (1995)
- 10) F. Meghdadi, G. Leising, W. Fischer, and F. Stelzer, *Synth. Met.*, **76**, 113 (1996)
- 11) M. Herold, J. Gmeiner, W. Rieß, and M. Schwoerer, *Synth. Met.*, **76**, 109 (1996)
- 12) D. Beljonne, J. Cornil, J.L. Bredas, and R.H. Friend, *Synth. Met.*, **76**, 61 (1996)