

第6章 LC-PPP 及び LC-PPV の磁場配向化とその電気的・光学的異方性の評価

6.1 序論

共役系高分子の主鎖を巨視的に配向させようという試みは、薄膜状のポリアセチレンが合成された当初から行われてきた。

1987年に当研究室で、トルエンなどの等方性溶媒の代わりに、ネマティック液晶を重合溶媒として用い、流動落下や外部磁場の印加により触媒を含む液晶溶媒を巨視的に配向させることで異方性反応場を構築し、アセチレンの重合を行う方法が開発された。これにより直接配向フィルムが得られ、その電気伝導度はこれまでのものより2桁向上し、初めて 10^4 S/cm を越えた^{1)~3)}。

1987年にはNarrmannとTheophilouによって、高温熟成した触媒を用いた高延伸フィルムの合成も行われた。このフィルムは5~7の延伸が可能であり、延伸後の電気伝導度はヨウ素ドーピングによって $7 \sim 8 \times 10^4$ S/cmを示した。その後これを改良した方法で 1.7×10^5 S/cmという銅に匹敵する電気伝導度が報告された⁴⁾が、再現性は乏しいものであった。

その後、1989年に当研究室で高温熟成した触媒溶液から溶媒を真空脱気し、高濃度の触媒溶液中でポリアセチレンの重合を行う方法(脱溶媒法)が開発された。合成したフィルムは7~8倍の高延伸性があり、延伸フィルムのヨウ素ドーピング後の電気伝導度は 2.2×10^4 S/cmであり、再現性も高いものであった⁵⁾。さらに1992年には触媒の調製から重合に至るまで、全く溶媒を用いずにポリアセチレンフィルムを合成する方法(無溶媒法)が開発された。この方法で合成されたフィルムは脱溶媒法によるものよりも優れた力学的強度を有しており、ドーピング後の電気伝導度も最大で 4.3×10^4 S/cmを示した⁶⁾。

1990年にはTsukamotoらが、高温熟成を行った触媒溶液にアセチレンをアルゴンガスで希釈する低圧重合を行うことにより、延伸およびドーピング後の電気伝導度が 10^5 S/cmを上回る高導電性フィルムを合成した⁷⁾。

本研究で用いたPPVでは、ジアルコキシ置換の前駆体ポリマーを力学的に延伸して熱処理することにより、得られたポリマーにおいて最大 10^3 S/cmの電気伝導度が達成されている⁸⁾。近年では基板上に紙や布などを用いて物理的な傷を付ける、あるいはポリイミドなどの配向膜を作成することによるラビング配向法^{9~16)}や、ポリマーの高濃度溶液に基板を浸し、一方向に引き上げることによって配向させる方法¹⁷⁾が用いられている。また、液晶性を示すポリマーであれば液晶状態で剪断応力をかけることによっても配向させ

ることが可能である¹⁸⁾。

当研究室ではこれまでに述べた「主鎖を一方向にそろえる」といった方法から一步踏み込み、「主鎖の配向を制御する」という観点から、液晶性共役系高分子を合成した。これまでの研究で、液晶性ポリアセチレン誘導体の磁場配向、液晶性ポリチオフェン誘導体のラビング配向により、電氣的および光学的性質において異方性が発現している¹⁹⁻²³⁾。筆者らも先に合成した LC-PPV について、剪断応力による配向を行うことによって発光二色性を確認している²⁴⁾。

本研究では、異方性を制御可能な導電性および光学的材料の開発を目指して、これまで合成した LC-PPP および LC-PPV を液晶状態で 10 Tesla の強磁場を印加することにより、側鎖および主鎖の巨視的配向を行った。加えて、得られた配向フィルムについて、主鎖および側鎖の配向挙動、配向秩序、光学特性、導電性の諸性質について評価した。

6.2 磁場配向処理

本研究で用いた配向処理装置の概略を Fig. 6.2.1 に、配向実験の手順を Fig. 6.2.2 に示す。まず、サンプルを半円形のアルミプレート上に耐熱テープで固定する。これに熱電対を取り付け、ガラス管の中に入れる。続いて、ガラス管をマントルヒーターでくるみ、超伝導マグネットに挿入する。最後に、マントルヒーターと熱電対を温度可変コントローラーに接続する。

次に、マグネットの電源を入れ、10 Tesla まで励磁する。磁場が 10 Tesla で安定したのを確認後、温度可変コントローラーで透明点より 10 ~ 20°C 高い温度まで昇温する。その温度を 1 時間保持し、その後ゆっくりと温度を下げる。

系内の温度が等方相 - 液晶相転移温度まで下がったら一時冷却を止め、30 分間その温度を維持する。さらに液晶温度範囲で 1 時間かけてゆっくり冷却することにより、配向処理を行った。

温度がガラス転移温度まで下がったら、室温まで自然冷却する。系内がポリマーのガラス転移温度より十分下がったのを確認後、磁場の印加を停止した。各種測定はガラス転移したポリマーについて行った。

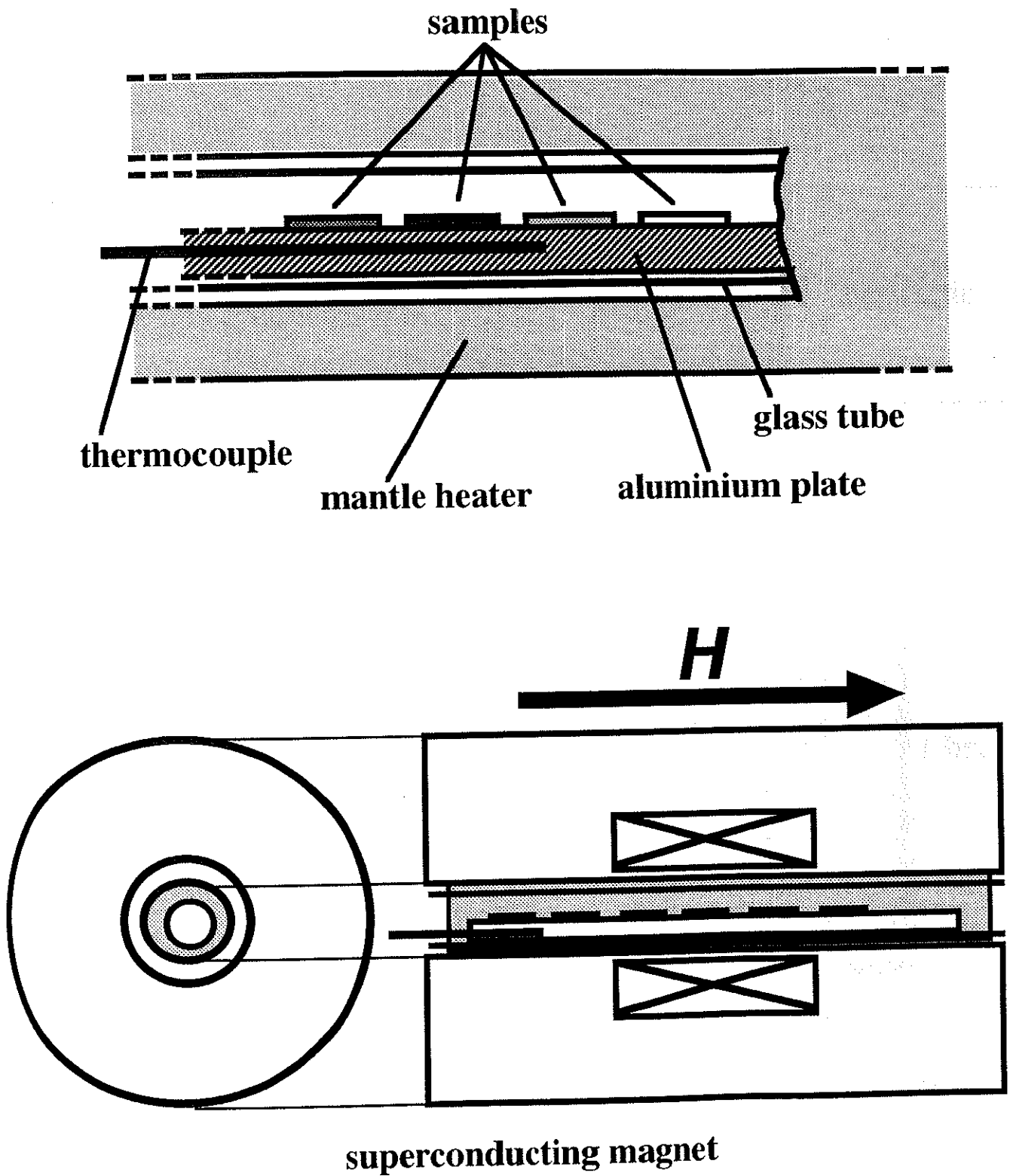


Fig. 6.2.1 Apparatus for magnetically forced alignment

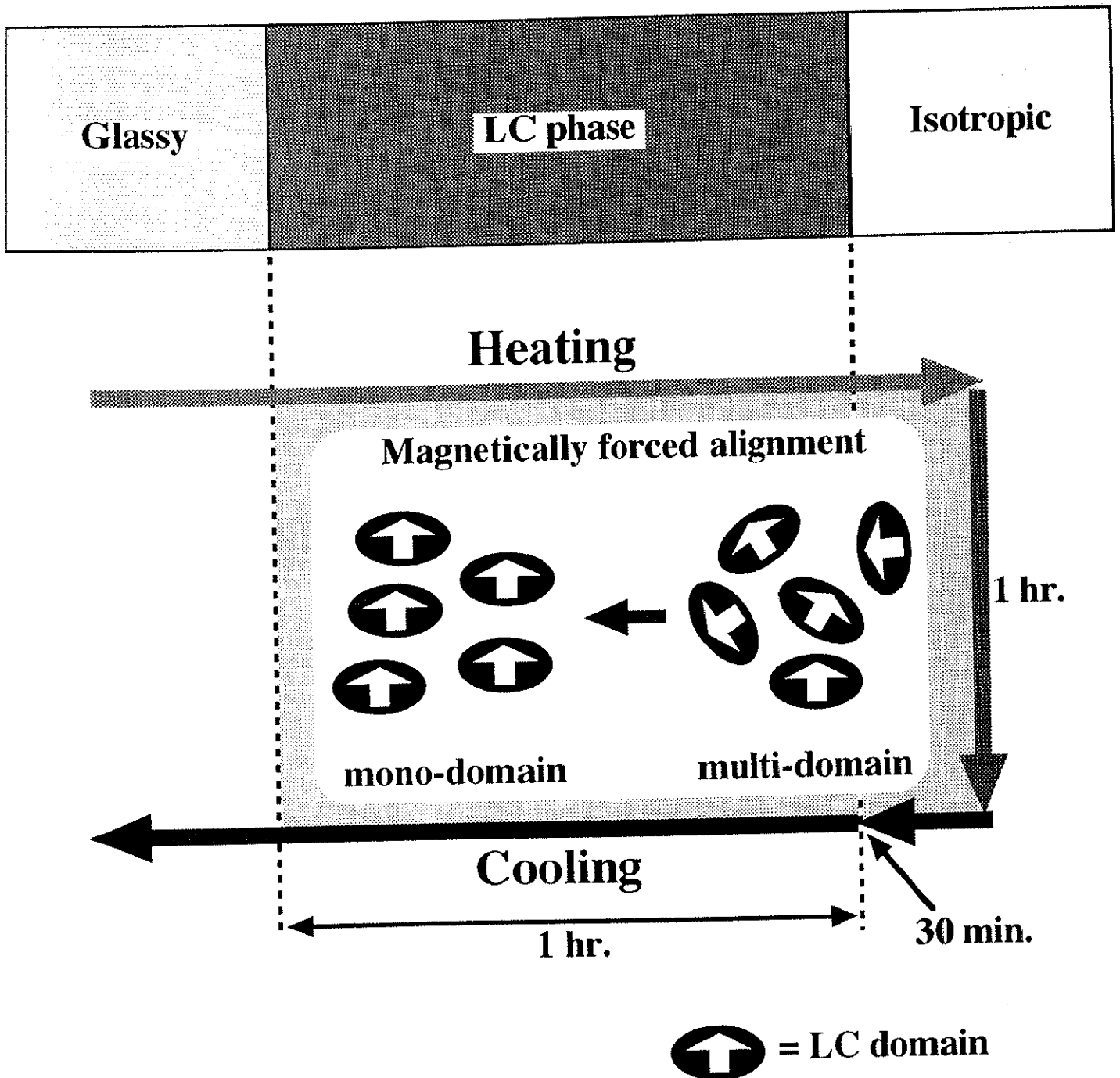


Fig. 6.2.2 Procedure of magnetically forced alignment

6.3 偏光顕微鏡観察

ネマティック液晶相を示す一置換 LC-PPV (P5) の磁場配向後の偏光顕微鏡写真を Fig. 6.3.1 に示す。ランダム配向の場合、Fig.3.2.1 のようなシュリーレン模様が観察されるが、配向処理を行なうことによって、光学模様は観察されなくなった。これは、液晶分子が巨視的に一方向に配向する、いわゆるモノドメイン構造が発現したためであると考えられる。一方、スメクティック液晶相を示すポリマーでは、液晶ドメインが磁場の印加方向と平行に配向している様子が観察された。P14 および P25 の配向後の偏光顕微鏡写真を Fig. 6.3.2 に示す。P26 では磁場と垂直方向に、細い筋状の光学模様が観察された。

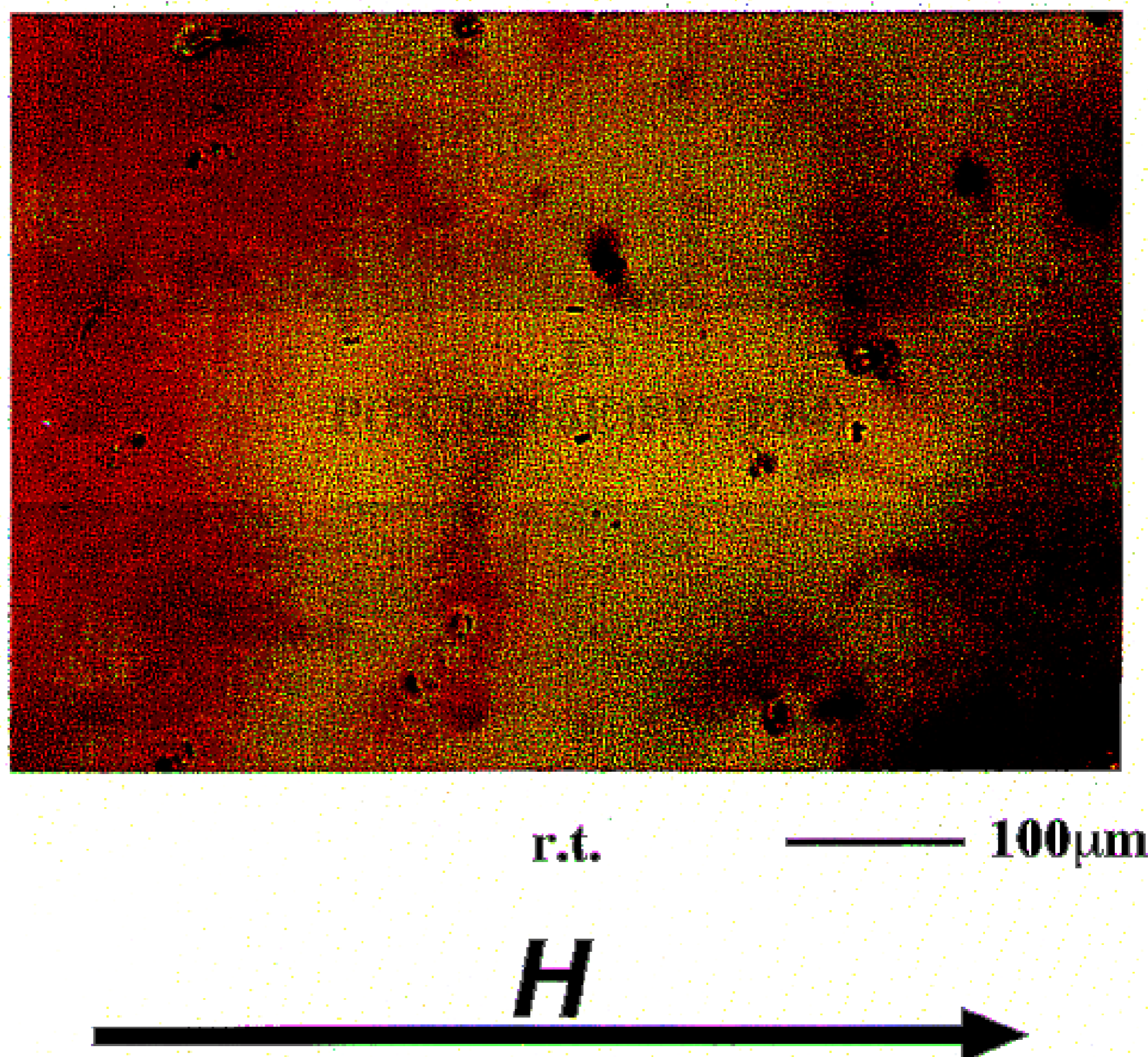
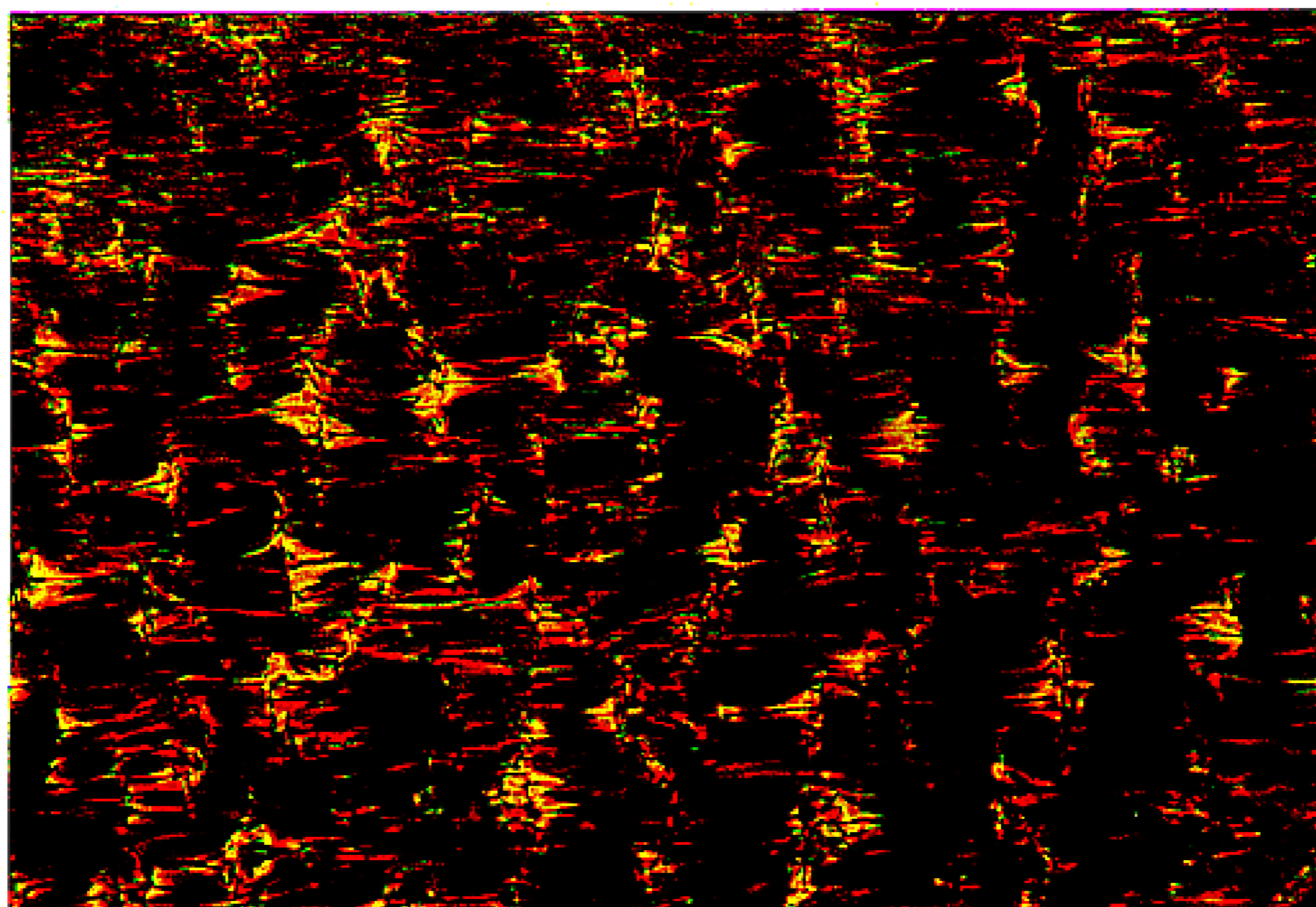
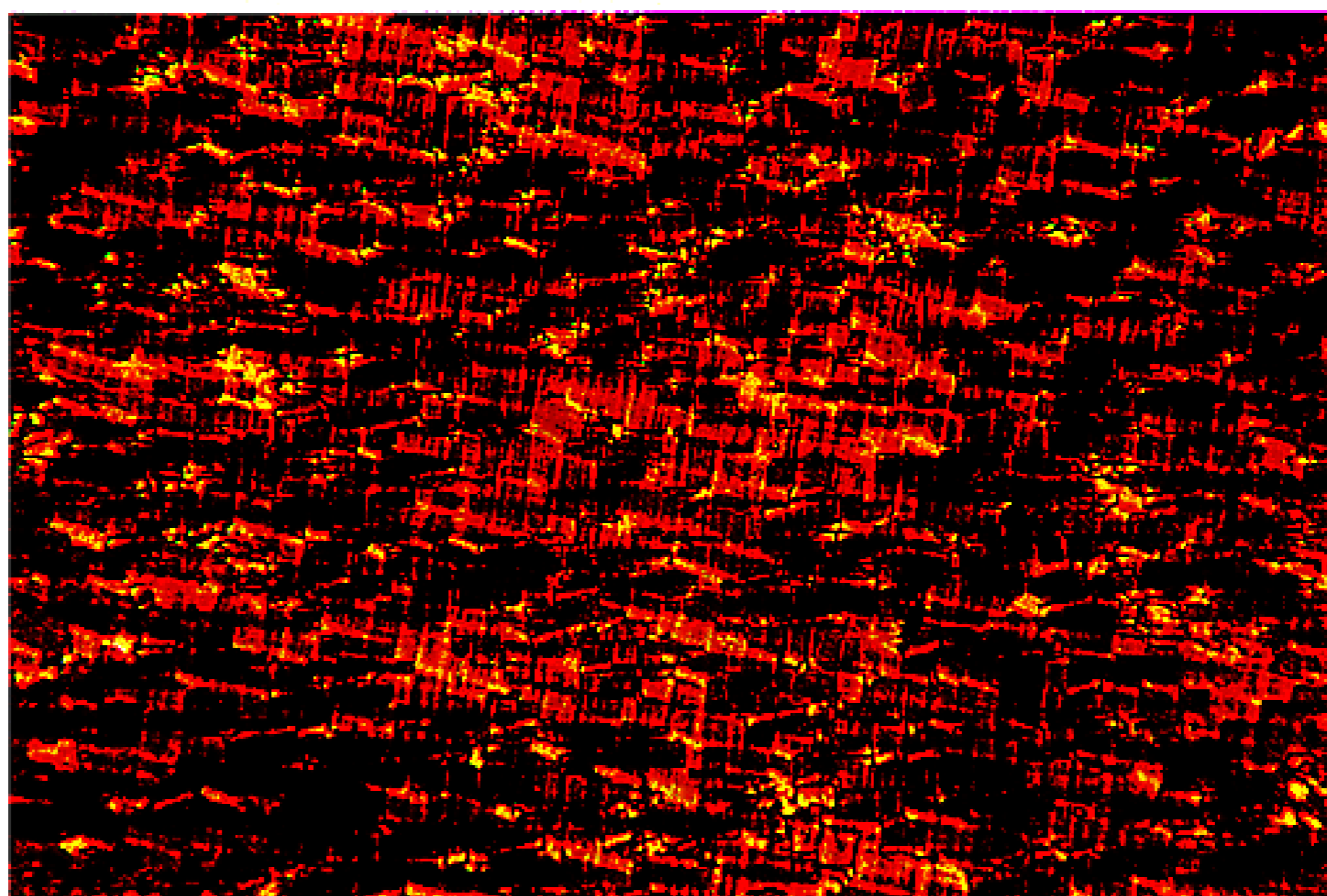


Fig. 6.3.1 Polarizing optical micrograph of P(PCH506E)PP (P5) after magnetically forced alignment



r.t. ——— 100 μ m

P(PCH506E)PV (P14)



r.t. ——— 100 μ m

P(CB080)₂PV (P25)

H



Fig. 6.3.2 Polarizing optical micrographs of LC-PPVs after magnetically forced alignment

6.4 X線回折測定

配向処理を行ったポリマーの X 線回折測定の結果を述べる前に、巨視的配向処理を行った液晶の典型的な X 線回折のパターンについて述べる。

X 線回折の Laue イメージから、ネマティック相は広角側にブロードなハロー、スメクティック相は小角側の鋭いピークと広角側のブロードなハローが観察される。通常の液晶はドメイン内では一方向に配向しているが、ドメインの配向方向が各々異なるため、結果として X 線の焦点を中心とした同心円状のイメージ（デバイ・シェラーリング）となる。しかしながら磁場配向によって液晶分子が磁場方向にモノドメインを形成すると、これまでドメインの中でのみであった配向秩序が、そのままラウエイイメージとして現れる。すなわち、ネマティック相では磁場と平行方向に液晶分子が配向するが、層構造などの短距離秩序はないため、平行方向には回折パターンは現れない。また、液晶分子間の短距離秩序は磁場と垂直方向にのみ観察されることになり、結果として垂直方向にのみ、広角側にブロードなハローが見られる。一方、スメクティック相では磁場と平行方向にのみ、層構造に由来する鋭いピークが小角側に観察され、広角側はネマティック相と同様、ブロードなハローが垂直方向にのみ観察されることになる。**Fig. 6.4.1** にネマティック相およびスメクティック A 相の配向処理後の X 線回折パターンを示す。

以上の点をふまえた上で、本研究で得られたポリマーの X 線回折測定の結果について述べる。まず、ネマティック相を示す一置換 LC-PPP (**P6**) のラウエイイメージおよび X 線回折パターンを **Fig. 6.4.2** に示す。磁場を印加した方向と垂直方向に、広角側のブロードなハローが観察された。

同じネマティック相を示す二置換 LC-PPP (**P12**) の結果を **Fig. 6.4.3** に示す。こちらもちょうどやはり垂直方向に広角側のブロードなハローが観察されたが、平行方向に小角側の小さなピークが観察された。これは、高次に配向したネマティック相に特有なピークであり、スメクティック相に近い配向度を示していると考えられる。

続いて、スメクティック相を示す一置換 LC-PPV (**P15**) の結果を **Fig. 6.4.4** に示す。磁場と平行方向にスメクティック相の層間距離に対応する小角側のピークが見られ、垂直方向には広角側にブロードなハローが観察された。しかしながら小角側のピークはかなり小さく、配向の秩序度は低いと考えられる。

最後に、スメクティック相を示す二置換 LC-PPV (**P20**) の結果を **Fig. 6.4.5** に示す。これは典型的な配向後のスメクティック相のパターンを示しており、平行方向に小角側のピーク、垂直方向に広角側のハローがはっきりと観察されている。これから、同じスメクティック相を示す一置換 LC-PPV よりも、配向度は高いと考えられる。また、小角側に液晶側鎖に由来するピークが複数見られることから、結晶に近い秩序度を持っていると考え

られる。

X線回折測定の結果をまとめると、以下のことが言える。

・本研究で得られたポリマーは、磁場によって巨視的配向（モノドメイン）が達成された。

・液晶基は磁場に対して平行に配向している。

・一置換体よりも、二置換体の方が配高度は高い。これは、主鎖のユニットあたりの液晶基の数が多いためであると考えられる。

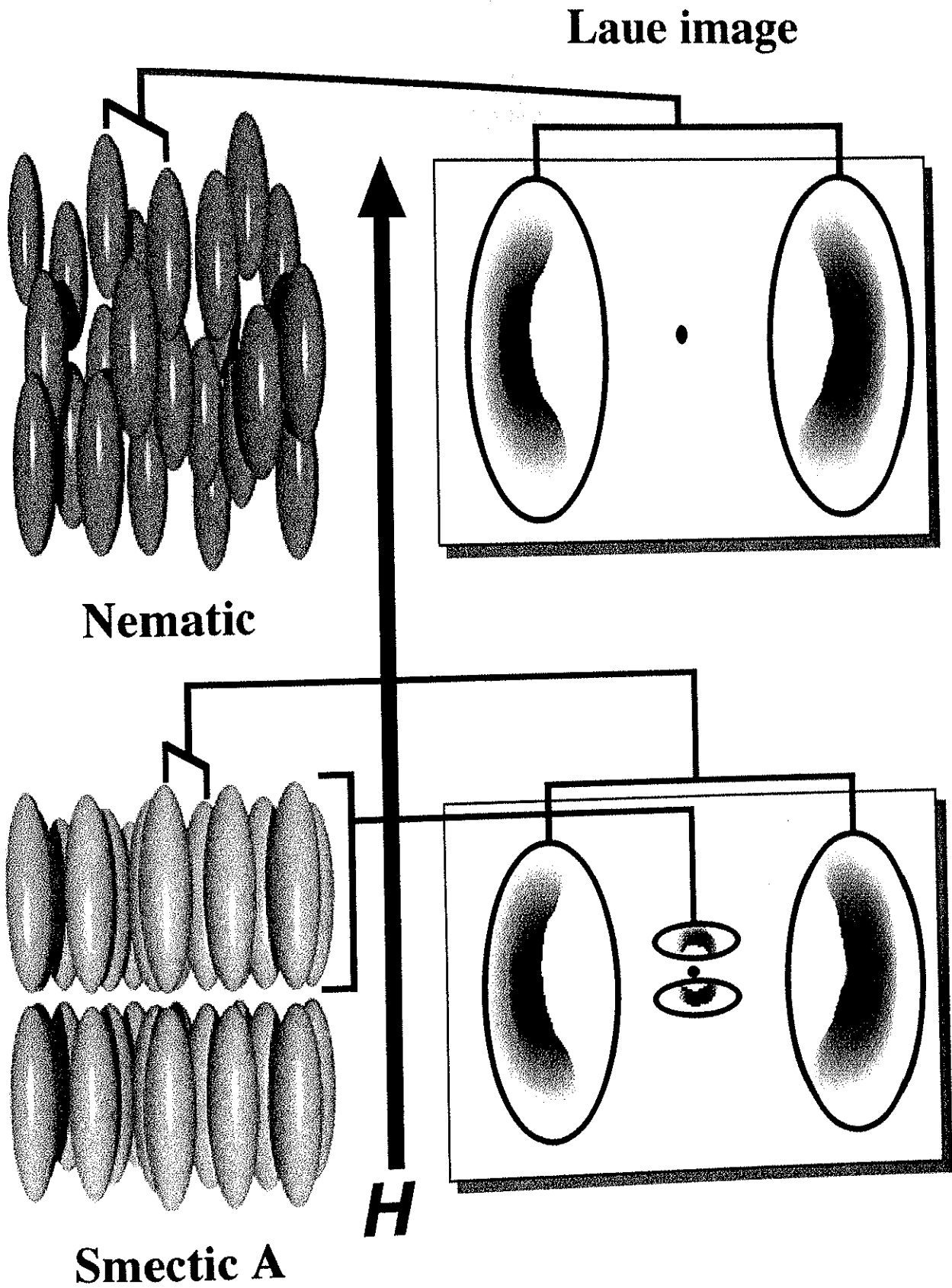


Fig. 6.4.1 XRD patterns of macroscopically aligned liquid crystal

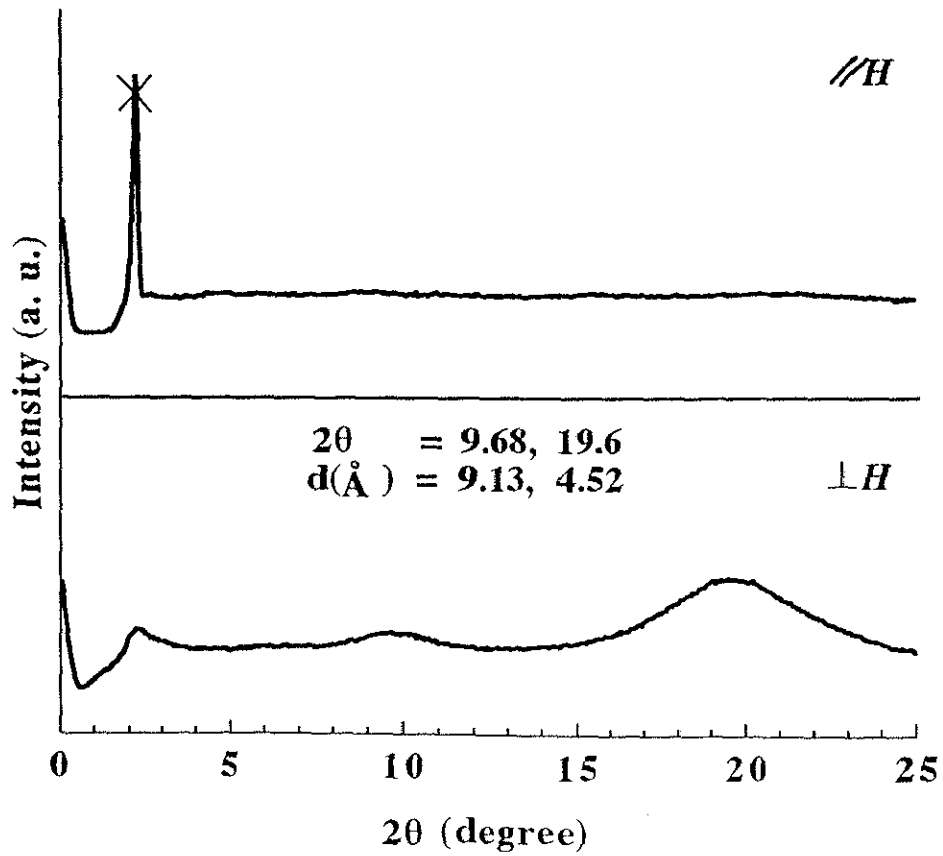
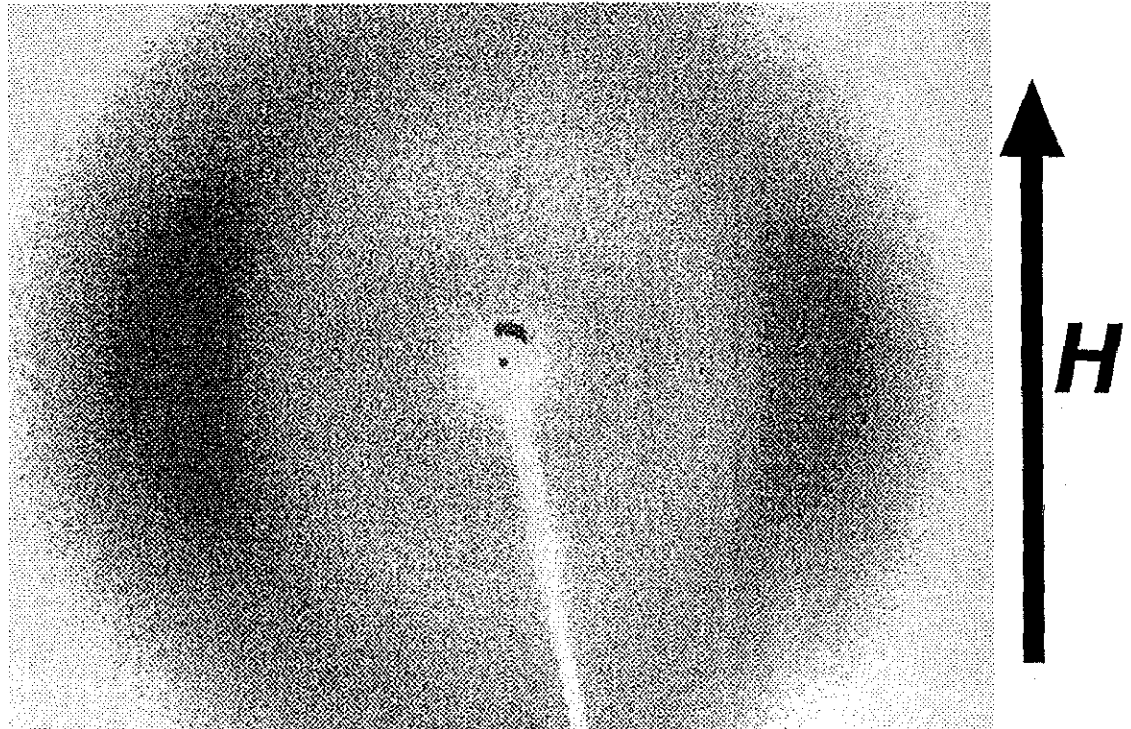


Fig. 6.4.2 XRD of P(PCH508E)PP (P6)

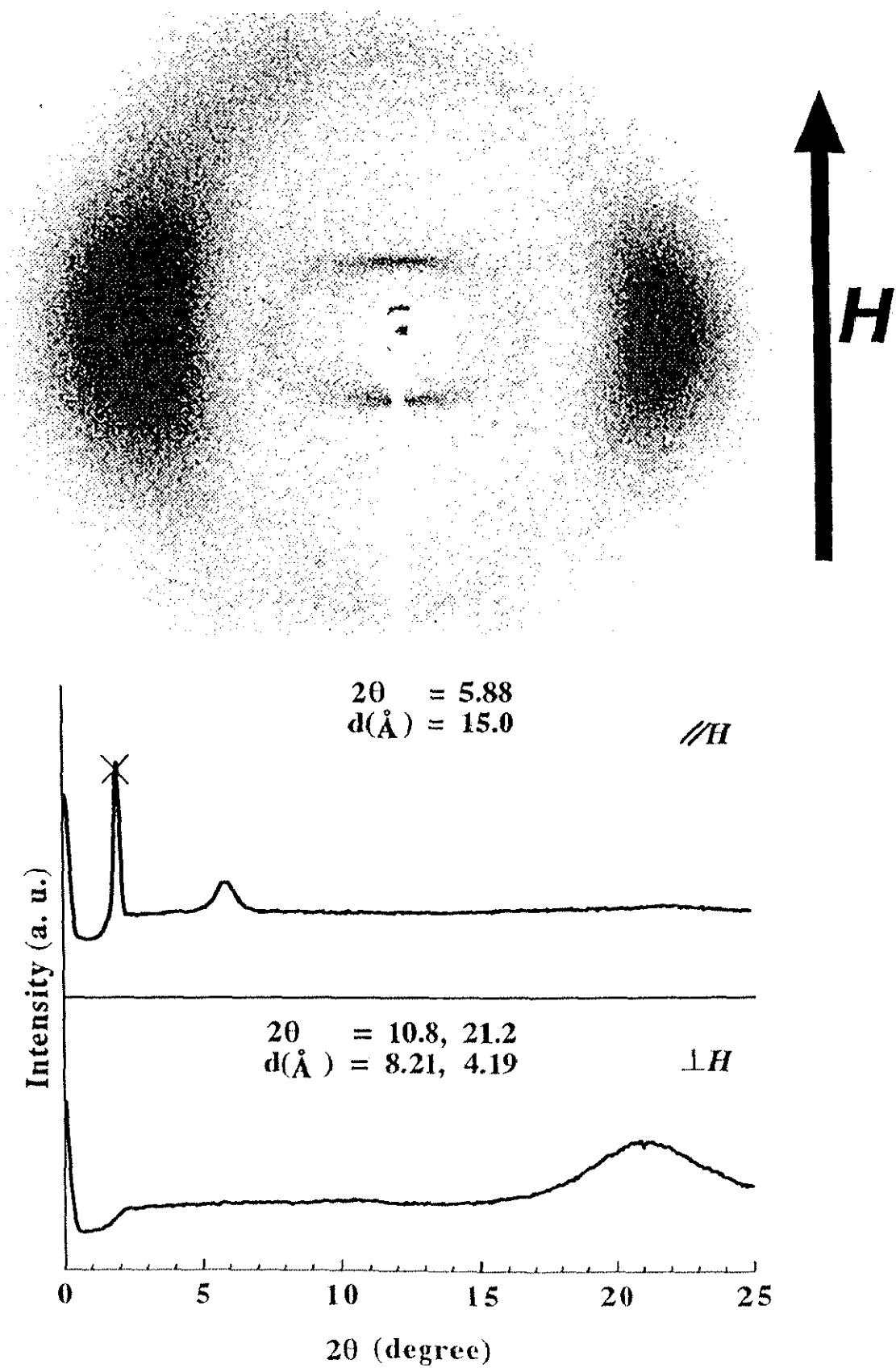


Fig. 6.4.3 XRD of P(CB080)₂PP (P11)

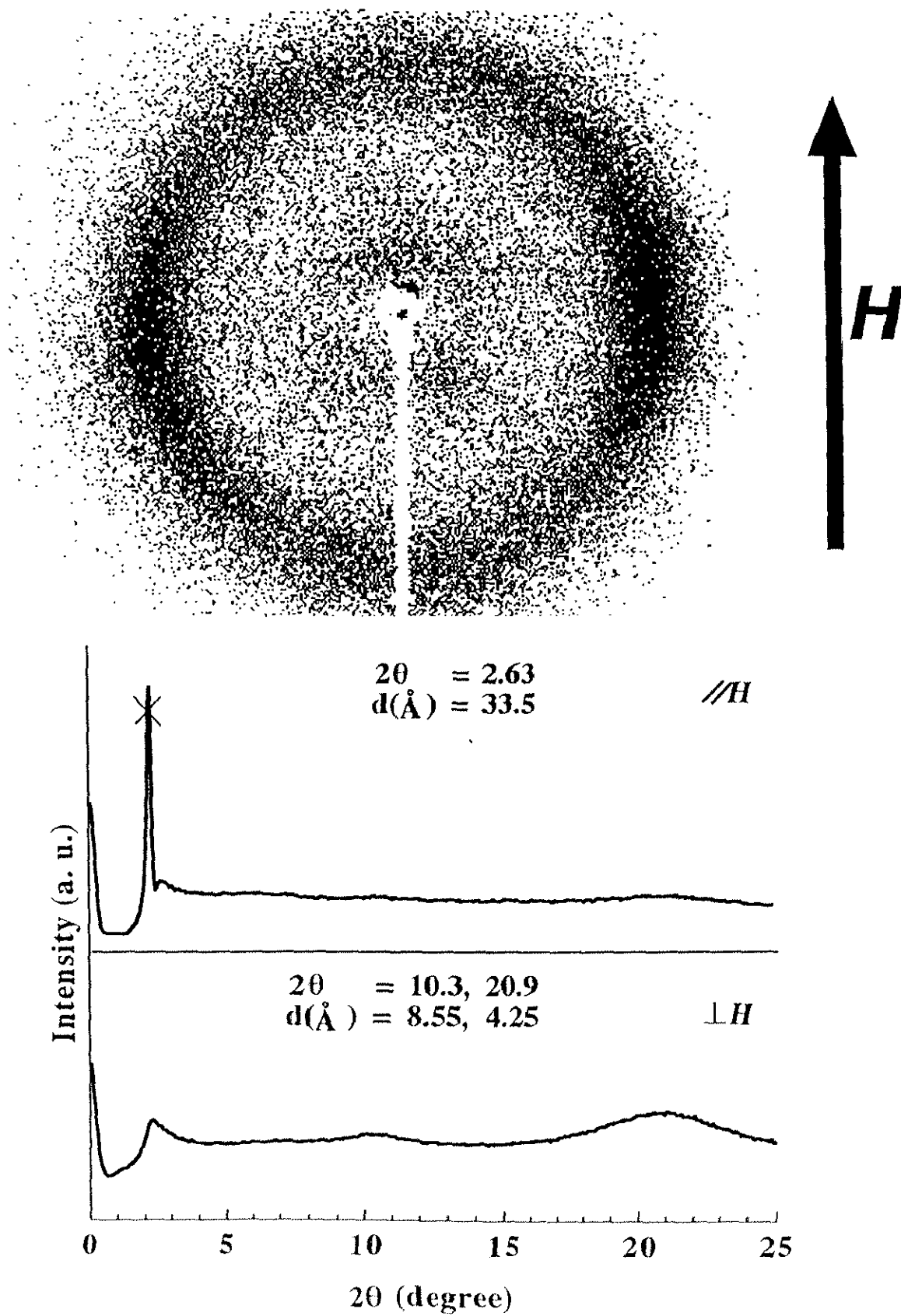


Fig. 6.4.4 XRD of P(CB08E)PV (P15)

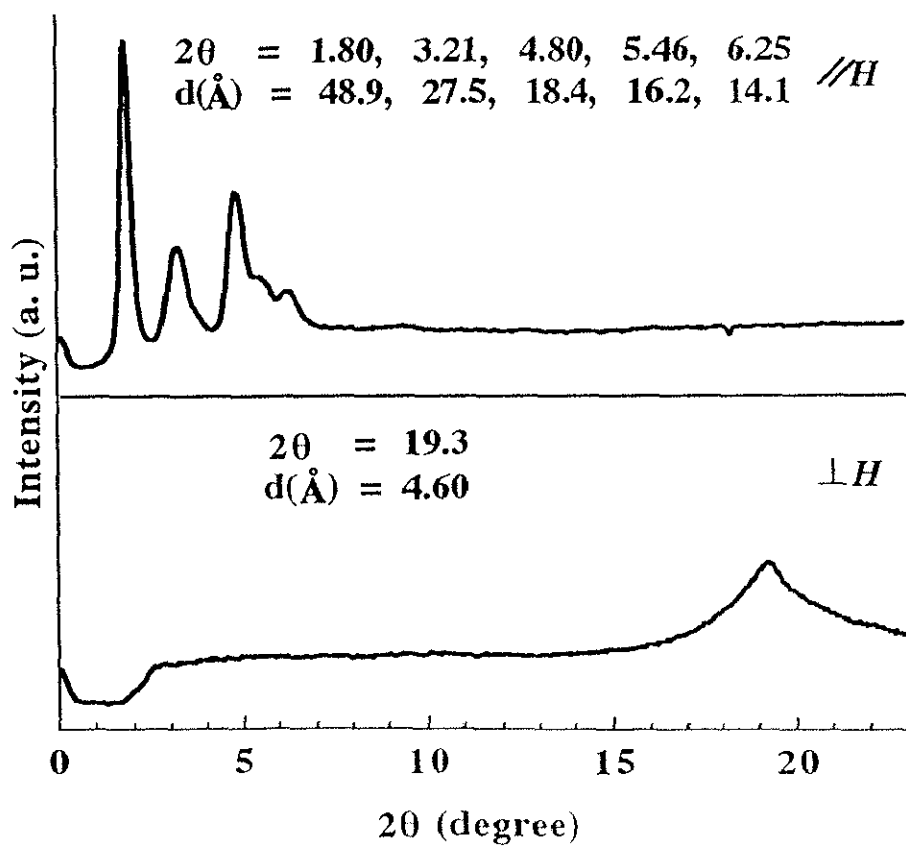
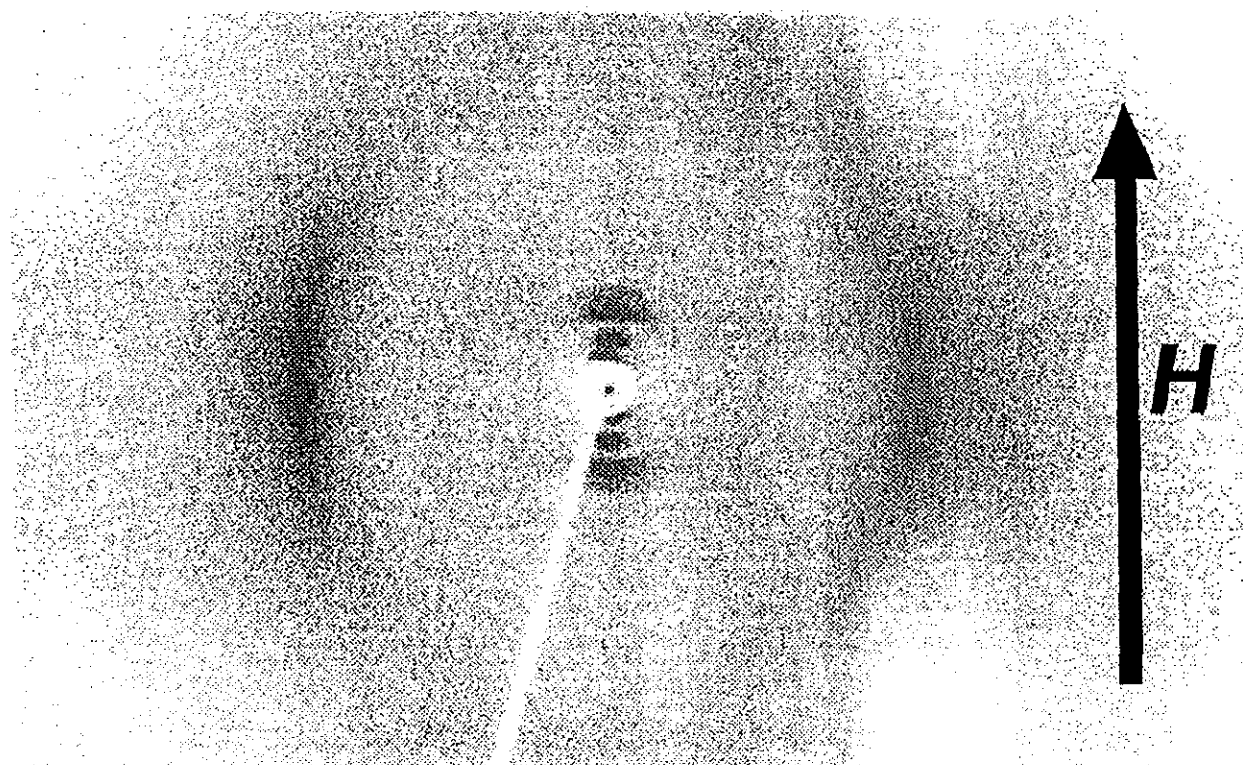


Fig. 6.4.5 XRD of P(PCH5080)₂PV (P20)

6.5 光学的異方性

6.5.1 赤外二色性

ポリマーが巨視的に配向すれば、磁場と平行、垂直方向における光学的性質が異なる、すなわち光学的異方性が発現する。本節では赤外 (IR) 吸収スペクトルに着目し、配向処理後のフィルムに対して磁場と平行あるいは垂直に偏光した赤外光を照射することにより、吸収強度の二色性を評価した。

分子が一方向に配向した場合、偏光吸収スペクトル測定による異方性は、配向方向に平行および垂直な方向における吸収強度の比 R で表される。

$$R = A_{//} / A_{\perp} \quad (A_{//} > A_{\perp} \text{ の場合})$$

ここで、 $A_{//}$ および A_{\perp} は各々平行方向および垂直方向の吸収強度である。液晶の場合、 R から次式で与えられる配向秩序度 (order parameter) S が求められる²⁵⁾。

$$S = \frac{R-1}{R+1}$$

液晶分子の場合、 S はネマティック液晶相では 0.4 程度、スメクティック液晶相では 0.6~0.7 程度である。

LC-PPP および LC-PPV の場合、側鎖の液晶基もベンゼン環を有しており、ピークが重なってしまうため、主鎖のベンゼン環、あるいはビニレン基の吸収を特定するのは困難である。そこで、本研究では CB 系液晶の末端シアノ基の伸縮振動 (2200 cm^{-1} 前後) から R および S を求め、配向度を評価した。各ポリマーの R および S の値を、Table 6.5.1.1 に示す。

一置換 LC-PPP (**P8** ~ **P10**) では、メチレンスペーサー長が 6, 8, 10 のものについて、二色比は各々 2.1, 2.8, 5.8 であり、配向秩序度 S は 各々 0.35, 0.49, 0.71 であった。この S はメチレンスペーサー長によって大きく変化したが、これはポリマーの重合度が大幅に低下した (メチレンスペーサー長が 6, 8, 10 のポリマーについて、重合度は各々 30, 18, 10) ため、液晶基の自由度がかえって増大したことによると考えられる。**P10** はネマティック液晶相でありながら、磁場配向によって非常に高い配向秩序度を示した。これは重合度が低いことに加えて、流動性の高い液晶相であったため、配向が容易であったと考えられる。

P12 の偏光 IR スペクトルを Fig. 6.5.1.1 に示す。磁場に対して平行および垂直方向におけるシアノ基の吸収強度には、大きな差が見られた。その二色比 R は 7.3、配向秩序度 S は 0.76 であり、これまで得られたポリマーの中で最も大きな値を示した。

Table 6.5.1.1 Dichroic ratios (R) and order parameters (S) in polarized IR spectra of LC-PPPs and LC-PPVs

m	P(CB0m0)PP P8 ~ P10	P(CB0m0) ₂ PP P11 ~ P13	P(CB0mE)PV P15, P16	P(CB0m0) ₂ PV P24 ~ P26
6	2.1 (0.36) ^{a)}	2.7 (0.45)	————	3.0 (0.50)
8	2.9 (0.48)	7.3 (0.76)	1.3 (0.13)	3.2 (0.53)
10	5.9 (0.71)	————	1.6 (0.23)	————

a) $R = A_{\parallel} / A_{\perp}$

一置換 LC-PPP と同様にメチレンスペーサー長が長くなると S が大きくなる傾向が見られた。この系のポリマーはいずれも重合度がほとんど同じであることを考えると、この変化はメチレンスペーサーが長くなったことにより、液晶基が配向しやすくなったためであると考えられる。また、同じスペーサー長の一置換 LC-PPP よりも S は高い値を示した。これは単位主鎖ユニットあたりの置換基数が多いためと考えられる。

スメクティック相を示す一置換 LC-PPV では、シアノ基から求めた配向秩序度 S は 0.13 ~ 0.22 と、大変低いものであった。これはスメクティック相の粘性の高さに加え、液晶温度範囲が 20℃ 程度と狭いことから配向処理が不十分であったことが考えられる。さらに、ガラス転移点が室温付近であることから、配向緩和により秩序が乱れたためであると考えられる。この系のポリマーでも先の場合と同様、メチレンスペーサーが長くなるにつれて配向秩序度が大きくなる傾向が見られた。これは液晶基の自由度の向上と、重合度の低下に伴う粘性の低さによるものと考えられる。

同じスメクティック相を示す二置換 LC-PPV では、エナンチオトロピックな液晶性を示し、またその温度範囲も非常に広く、かつガラス転移点も高いことを考えると、高い配向秩序度が期待される。にもかかわらず、S は 0.50 および 0.53 とスメクティック相としてはあまり高い値ではなかった。この原因としては、液晶基の自由度が主鎖によって制限されてしまうため、期待された高い配向が達成されなかったと考えられる。

偏光 IR スペクトル測定の結果をまとめると、次のことが言える。

- ・液晶側鎖は磁場に対して平行に配向していることが確認された。
- ・ネマティック液晶を示すポリマーの方が粘性が低いため、結果として、スメクティック相を示すポリマーよりも高い配向秩序度を示す。
- ・メチレンスペーサーが長くなるにつれて、配向秩序度は大きくなる。
- ・一置換体よりも二置換体の方が配向度は高い。これは先の X 線回折測定の結果と一致している。

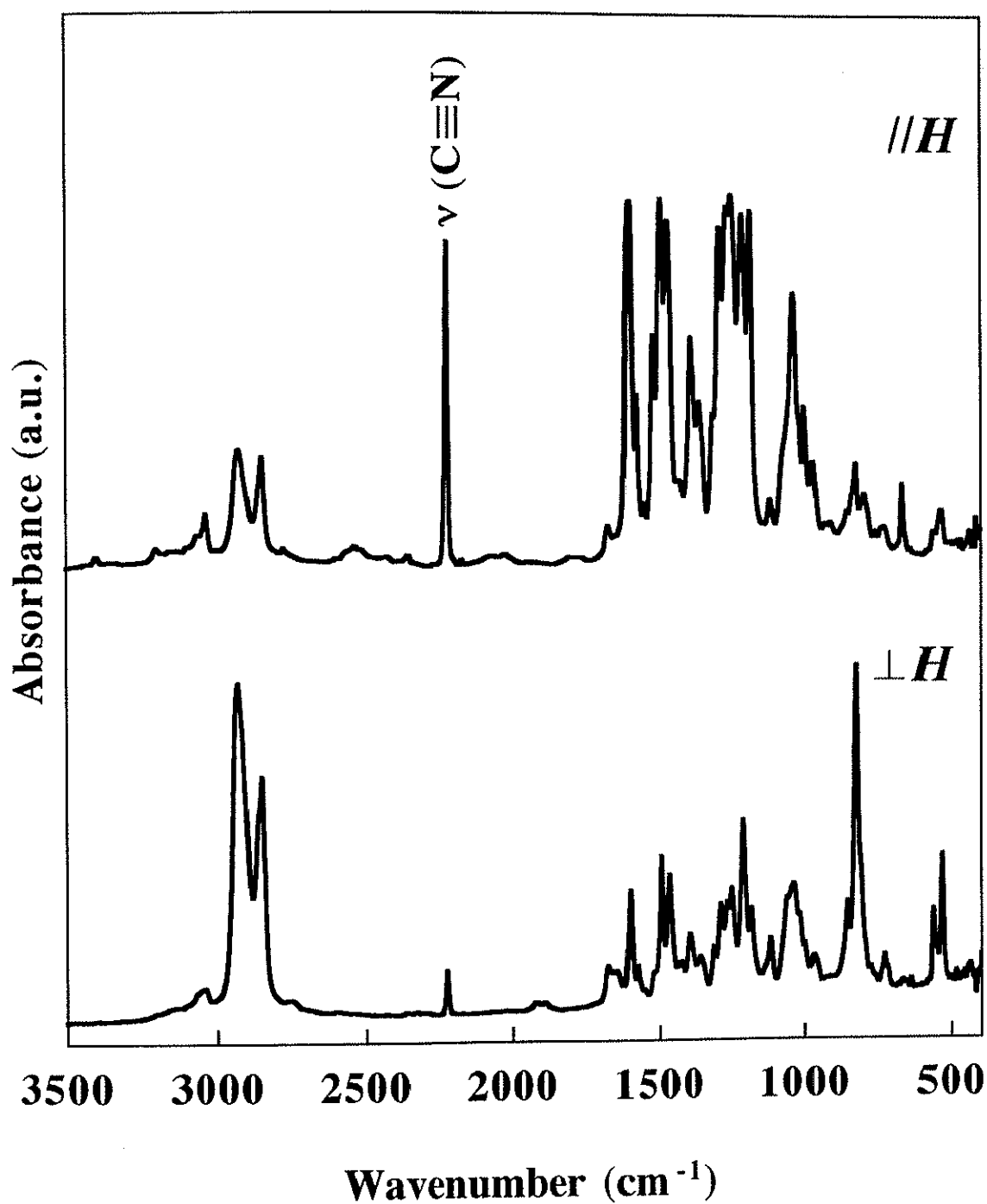


Fig. 6.5.1.1 Polarized IR spectra of $\text{P}(\text{CB080})_2\text{PP}$ (P12)

6.5.2 紫外可視吸収 (UV-Vis.) スペクトルにおける二色性

これまでの測定結果より、液晶基は磁場に対して平行に配向していることが示された。また、液晶相の種類やメチレンスペーサー長によって、様々な配向秩序度を示すことが分かった。しかし、主鎖の配向方向についての情報は得られていなかった。ところで、これまで合成したポリマーは紫外可視吸収スペクトル測定で、主鎖の $\pi - \pi^*$ 遷移に由来する吸収ピーク、あるいはショルダーが観察された。本節ではこの点に着目し、配向処理したフィルムに偏光した紫外・可視光を照射し、吸収スペクトル測定を行った。そして、主鎖の吸収ピークについて配向方向および二色比について評価した。得られた二色比を Table 6.5.2.1 に示す。

Table 6.5.2.1 Dichroic ratios in polarized UV-Vis. spectra of LC-PPPs and LC-PPVs

polymer	m			
	5	6	8	10
PPP P(CH50mE)PP P5 ~ P7		3.4 ^{a)}	2.1 ^{a)}	2.5 ^{a)}
PPP P(CB0m0)PP P8 ~ P10		3.6 ^{a)}	3.1 ^{a)}	2.7 ^{a)}
PPP P(CB0m0) ₂ PP P11 ~ P13		—	—	—
PPV P(CH50mE)PV P14		—		
PPV P(CB0mE)PV P15, P16			2.6 ^{a)}	—
PPV P(CH50m0) ₂ PV P19 ~ P18	1.9 ^{b)}	—	2.7 ^{b)}	—
PPV P(CB0m0) ₂ PV P24 ~ P26		—	—	—

a) $R = A_{//} / A_{\perp}$

b) $R = A_{\perp} / A_{//}$

まず、一置換 LC-PPP (**P8**) の偏光 UV-Vis. スペクトルを **Fig. 6.5.2.1** に示す。この系のポリマーはいずれも磁場に対して平行方向の吸収強度が垂直方向の強度に対して大きいという結果が得られた。このことからポリマー主鎖は磁場に対して平行に配向していると考えられる。得られた二色比 $R(A_{//}/A_{\perp})$ は 2.07~3.59 であった。

続いて、一置換 LC-PPV (**P15**) の偏光 UV-Vis. スペクトルを **Fig. 6.5.2.2** に示す。先に述べた一置換 LC-PPP の場合と同様に、磁場と平行方向の吸収強度が垂直方向の強度と比較して大きいという結果が得られた。このことから、この系のポリマーは主鎖が磁場に対して平行に配向しているという結果が得られた。

最後に、二置換 LC-PPV (**P20**) の偏光 UV-Vis. スペクトルを **Fig. 6.5.2.3** に示す。この系のポリマーは、磁場に対して垂直方向の吸収強度が平行方向より大きいという結果が得られた。これは、これまで述べてきたポリマーとは逆の結果であり、二置換 LC-PPV では、主鎖は磁場に対して垂直に配向していると考えられる。また、得られた二色比は 2.7 であった。

偏光 UV-Vis. スペクトル測定で用いるフィルムは膜厚を薄くすることが条件である。しかしながら、磁場中で熔融させるため、均質な薄膜の作成が困難であることや、薄膜の場合、基板との相互作用によって磁場配向されにくいといった問題点がある。そのため、得られたデータは少ないが、それらをまとめると、次のようなことが言える。

- ・一置換 LC-PPP および LC-PPV では、主鎖は磁場と平行に配向している。
- ・二置換 LC-PPV では、主鎖は磁場と垂直に配向している。

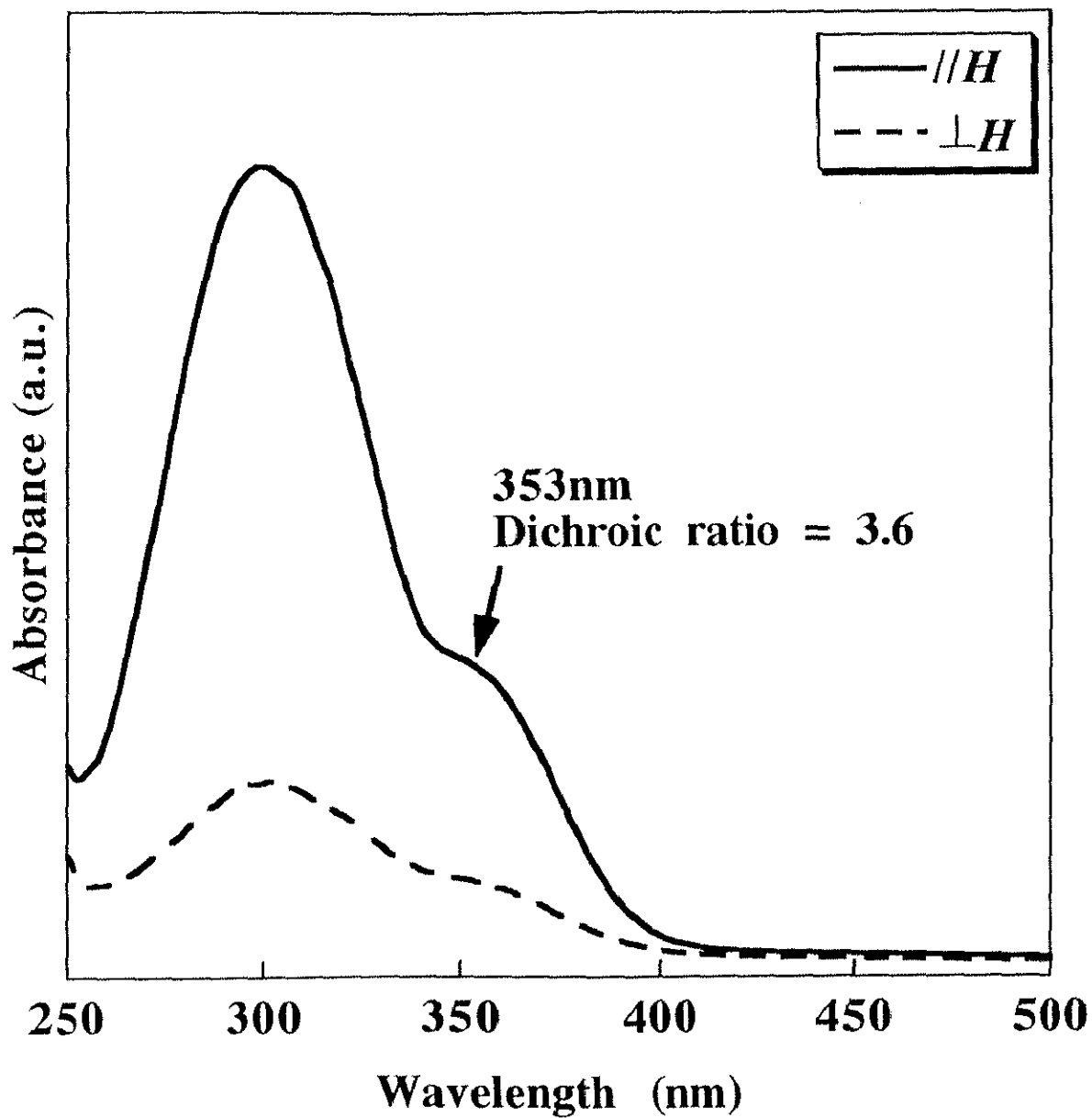


Fig. 6.5.2.1 Polarized UV-Vis. spectra of P(CB060)PP (P8)

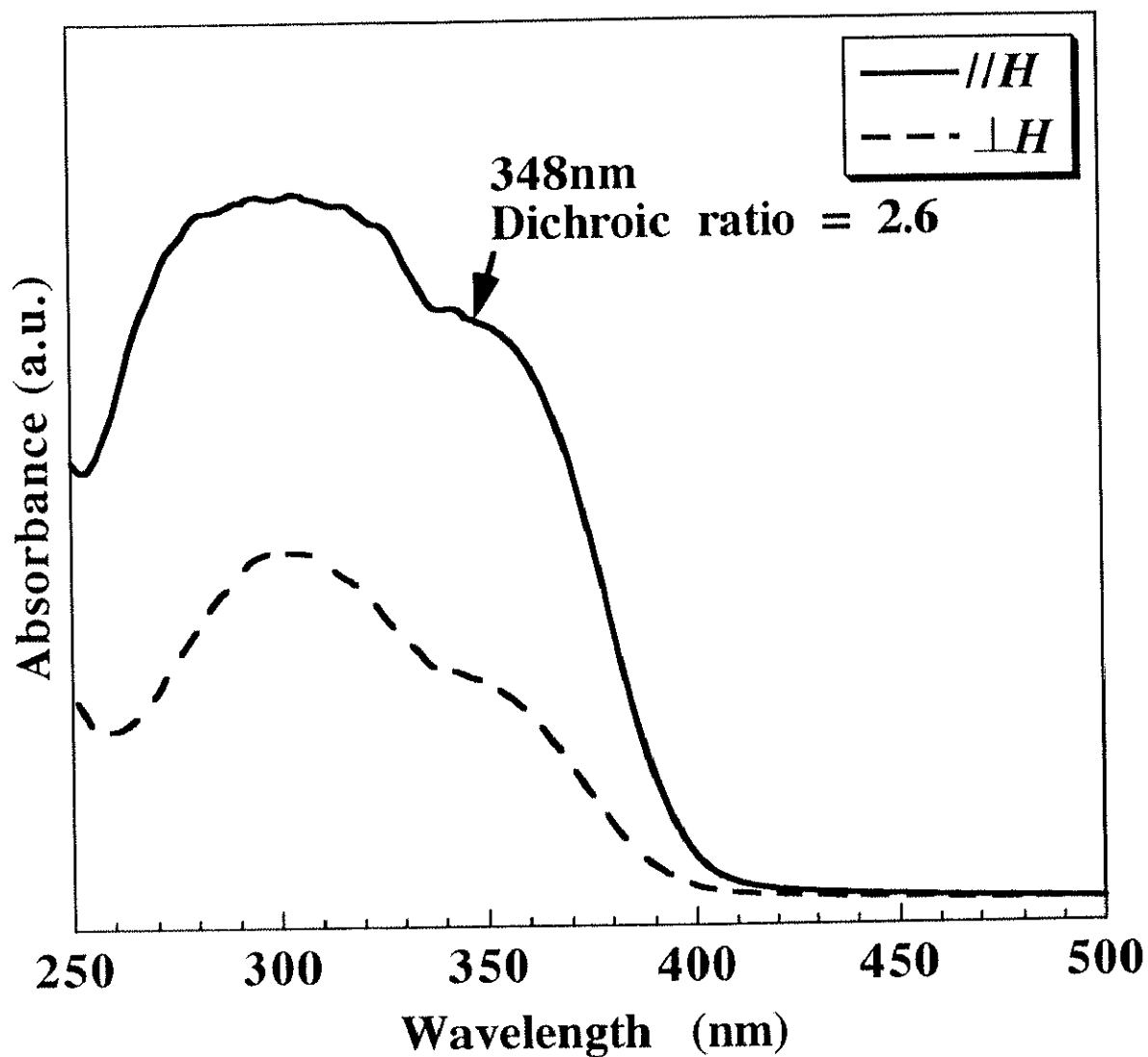


Fig. 6.5.2.2 Polarized UV-Vis. spectra of P(CB08E)PV (P15)

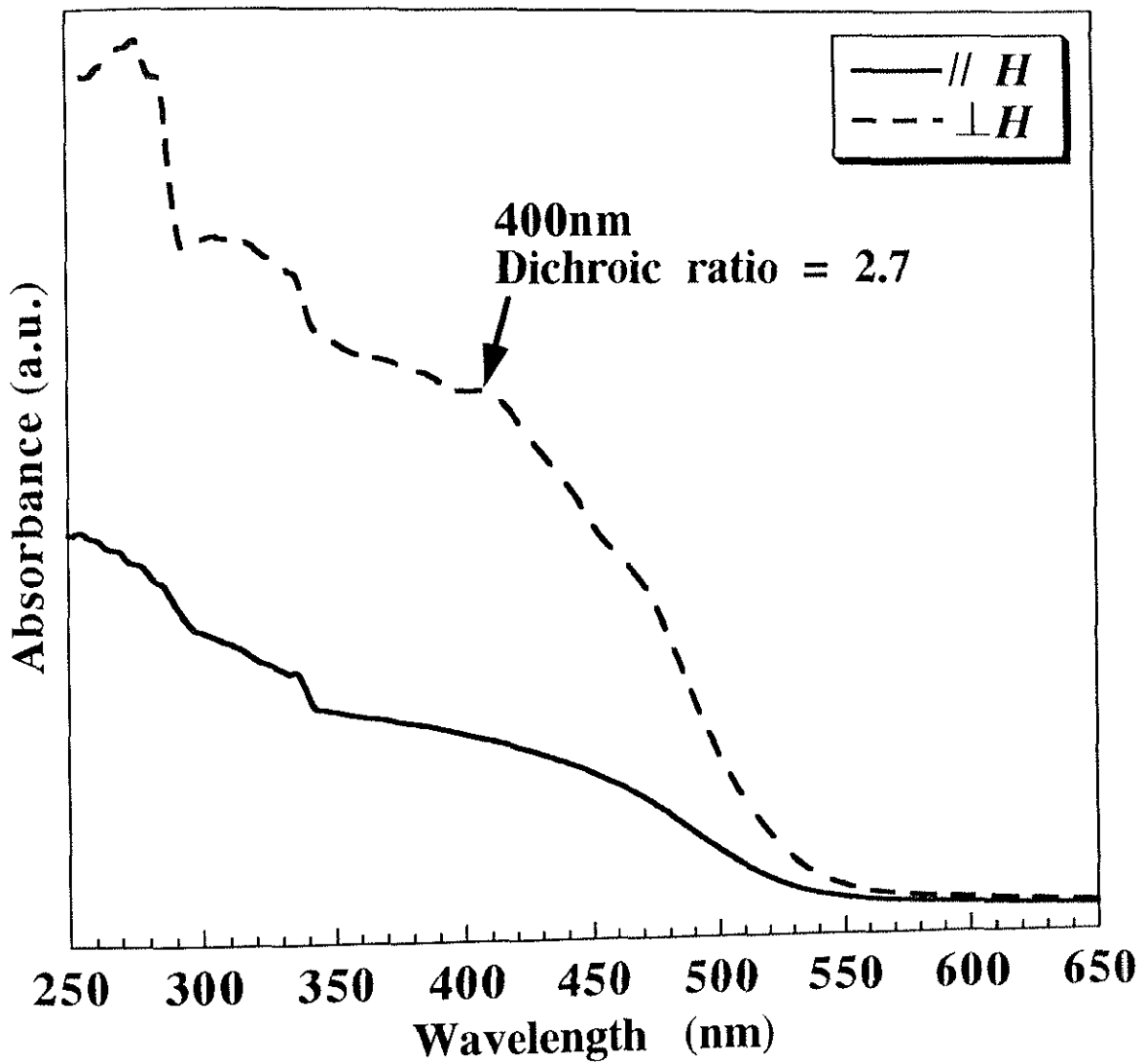


Fig. 6.5.2.3 Polarized UV-vis. spectra of P(PCH5080)₂PV (P20)

6.5.3 蛍光二色性

本研究で得られたポリマーは、溶液およびフィルム状態で蛍光性を示す。このため、磁場配向によって蛍光二色性が発現すれば、新規の光学材料としての応用が期待できる。また、蛍光二色性は主鎖の配向方向を反映することから、その発光強度差から主鎖の配向方向を知ることができる。蛍光は励起光をフィルムに照射し、その発光を測定するため、フィルム表面の配向状態によって二色性が決定される。このため膜厚等の制限がなく、測定が容易である。本節では偏光蛍光スペクトル測定を行ない、得られた二色性から主鎖の配向方向および配向度を評価した。測定方法は、配向フィルムに非偏光の励起光を照射し、得られた発光を偏光子を通して検知することにより行った。

得られた二色比を Table 6.5.3.1 に示す。一置換 LC-PPP では、偏光 UV-Vis. スペクトル測定の結果と同様、磁場に対して平行な方向の発光強度が、垂直方向よりも大きいとい

Table 6.5.3.1 Dichroic ratios in polarizing fluorescence spectra of LC-PPPs and LC-PPVs

polymer	m				
	5	6	8	10	
PPP	P(PCH50mE)PP P5 ~ P7		5.4 ^{a)}	4.5 ^{a)}	3.7 ^{a)}
	P(CB0m0)PP P8 ~ P10		3.4 ^{a)}	5.1 ^{a)}	3.3 ^{a)}
	P(CB0m0) ₂ PP P11 ~ P13		————	1.5 ^{b)}	————
PPV	P(PCH50mE)PV P14		1.7 ^{a)}		
	P(CB0mE)PV P15, P16			3.9 ^{a)}	2.0 ^{a)}
	P(PCH50m0) ₂ PV P19 ~ P18	1.6 ^{b)}	1.2 ^{b)}	2.0 ^{b)}	1.3 ^{b)}
	P(CB0m0) ₂ PV P24 ~ P26		1.2 ^{b)}	1.4 ^{b)}	————

a) $R = I_{\parallel} / I_{\perp}$

b) $R = I_{\perp} / I_{\parallel}$

う結果が得られた。この結果は、この系のポリマーが主鎖は磁場に対して平行に配向しているという偏光 UV-Vis. スペクトル測定の結果を支持している。またその二色比は約 3~5 倍と、大きな値を示した。これは流動性の高いネマティック相のためであると考えられる。P9 の偏光蛍光スペクトルを Fig. 6.5.3.1 に示す。

二置換 LC-PPP では、磁場に対して垂直方向の発光が、平行方向よりも大きいという結果が得られた。このことからこの系のポリマーは、主鎖が磁場に対して垂直に配向していると考えられる。またその二色比は 1.4 と、ネマティック相でありながら小さい値であった。これは主鎖も側鎖と同様に磁場に対して平行に配向しようとするため、主鎖の配向が乱れることが原因であると考えられる。P12 の偏光蛍光スペクトルを Fig. 6.5.3.2 に示す。このスペクトルでは磁場と平行方向の測定において、481nm に新たなピークが観察された。

一置換 LC-PPV では、一置換 LC-PPP と同様、磁場と平行方向の発光強度が、垂直方向と比較して大きいという結果が得られ、主鎖が磁場に対して平行方向に配向していることが分かった。二色比は 2~4 倍程度であった。P15 の偏光蛍光スペクトルを Fig. 6.5.3.3 に示す。

二置換 LC-PPV では、磁場に対して垂直方向の吸収強度が、平行方向よりも大きいという結果が得られた。このことから主鎖は磁場と垂直方向に配向していると考えられる。二色比は 1.2 ~ 2.0 とかなり低いものであった。これは粘性の高いスメクティック相であることと、二置換 LC-PPP の場合と同様、主鎖の配向が側鎖によって制限されるためであると考えられる。P20 の偏光蛍光スペクトルを Fig. 6.5.3.4 に示す。

偏光蛍光スペクトル測定の結果から、得られたポリマーは発光二色性を示し、新規の光学材料として有用であることが示された。結果をまとめると、以下のことが言える。

- ・一置換ポリマーでは、側鎖と主鎖は共に磁場に対して平行に配向している。
- ・二置換ポリマーでは、側鎖は磁場に平行に配向し、主鎖は垂直方向に配向している。
- ・二置換ポリマーより一置換ポリマーの方が、大きな発光二色性を示す。

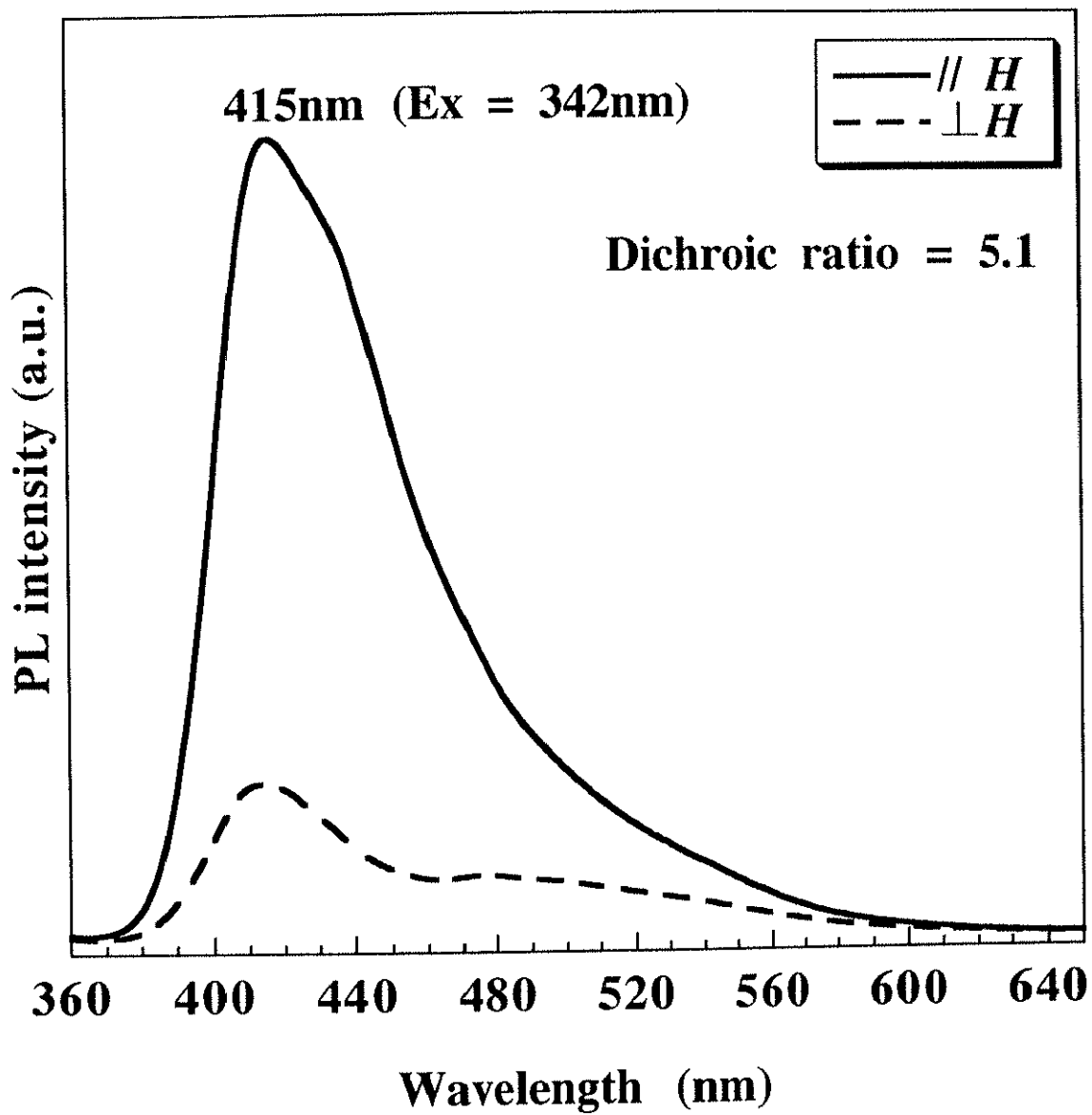


Fig. 6.5.3.1 Polarizing fluorescence spectra of P(CB080)PP (P9)

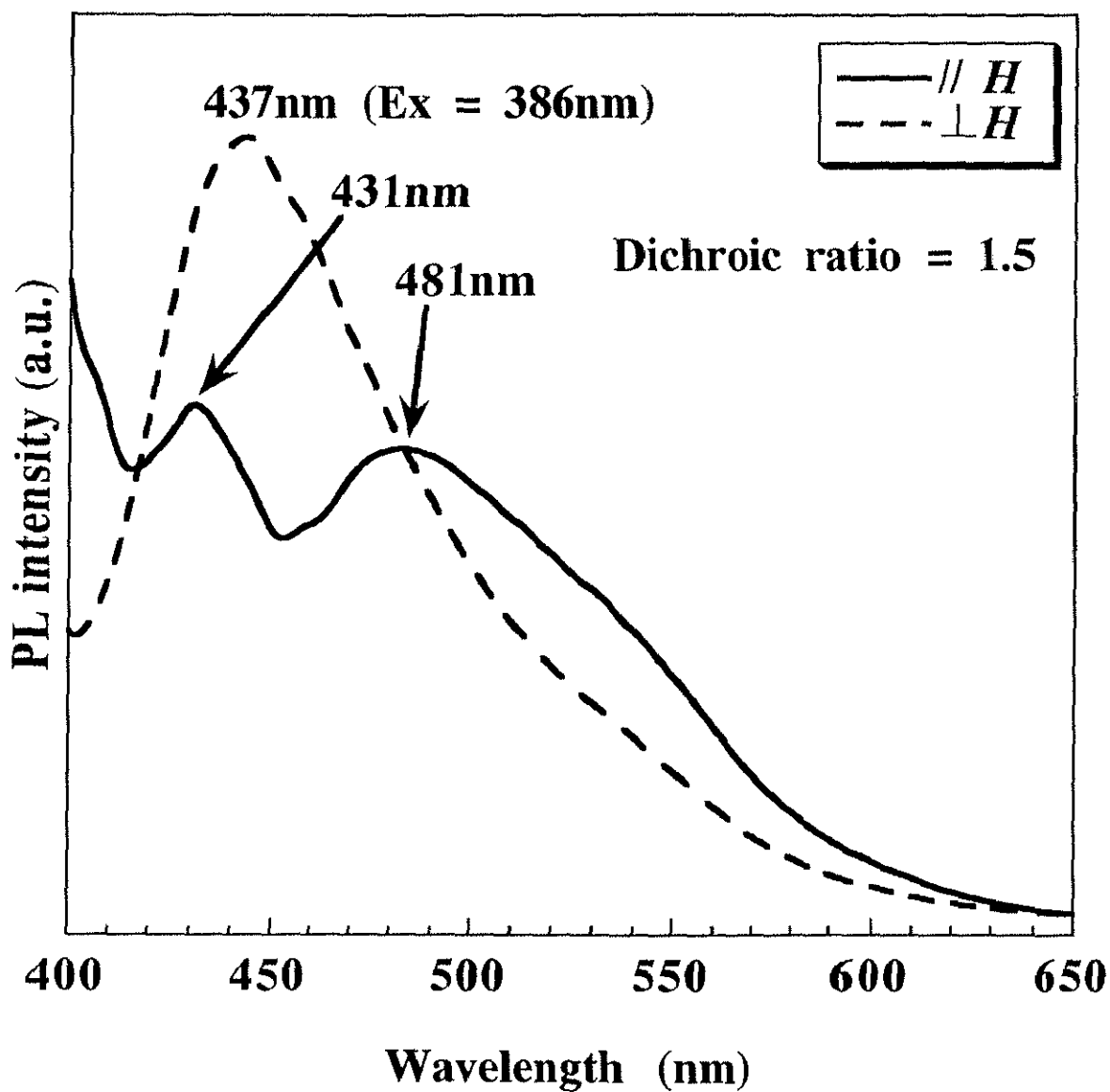


Fig. 6.5.3.2 Polarizing fluorescence spectra of P(CB080)₂PP (P12)

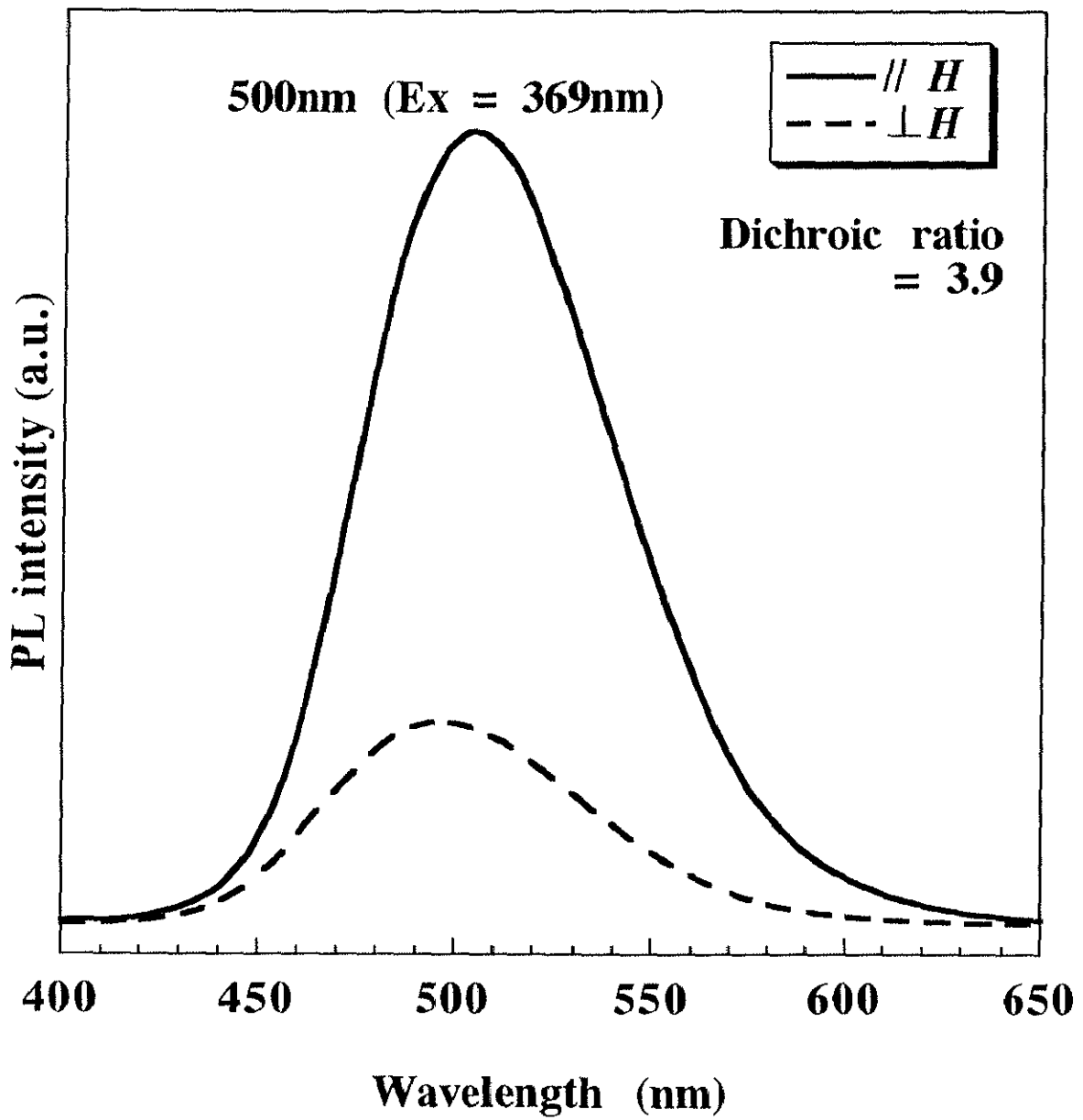


Fig. 6.5.3.3 Polarizing fluorescence spectra of P(CB08E)PV (P15)

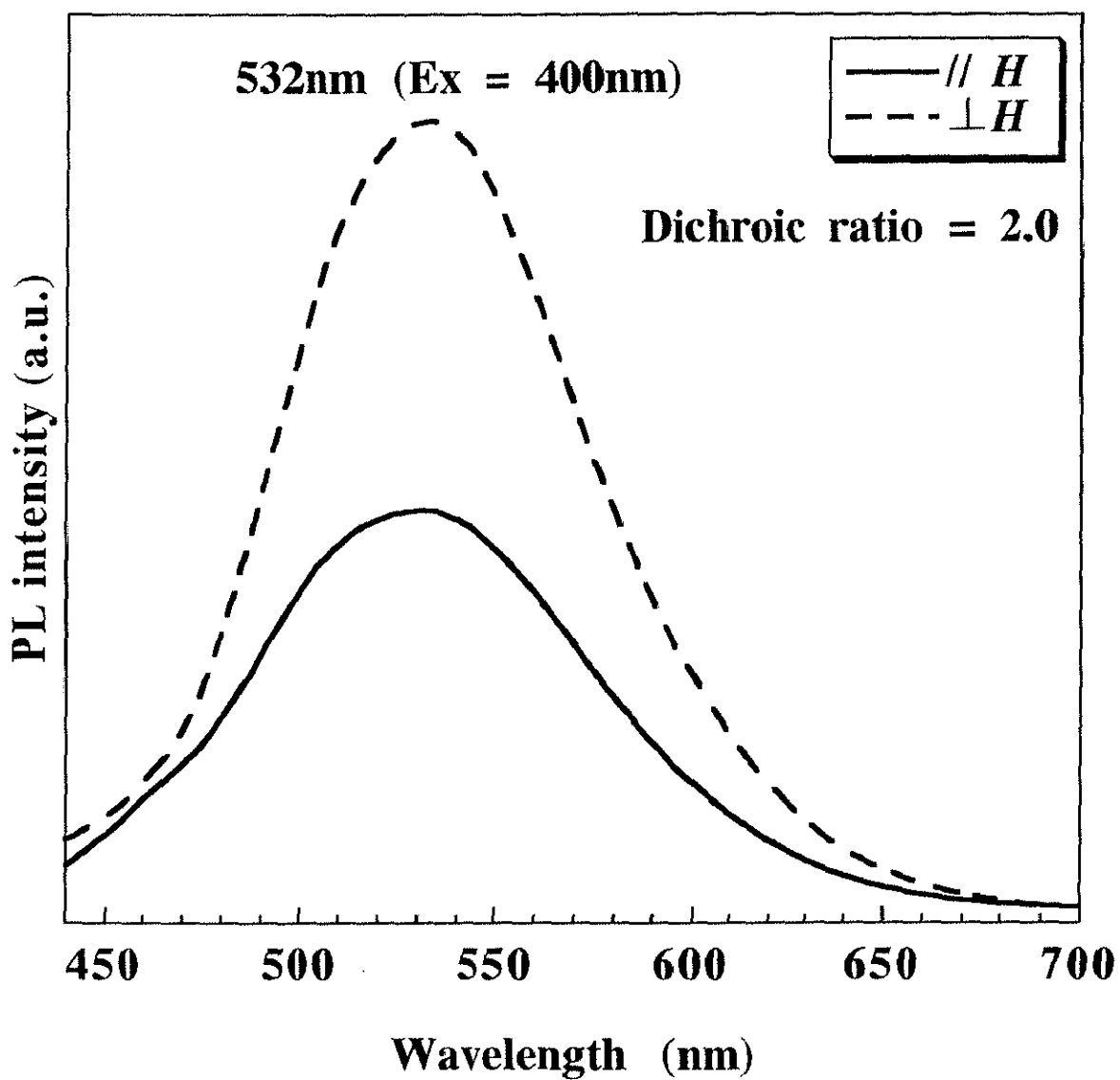


Fig. 6.5.3.4 Polarizing fluorescence spectra of P(PCH5080)₂PV (P20)

6.6 電気的異方性

P20 の配向フィルムの電気伝導度測定の結果を Table 6.6.1 に示す。磁場と垂直方向の電導度が平行方向の伝導度よりも高い値を示し、その異方性は約 20 倍であった。このことから、主鎖は磁場と垂直方向に配向しているという、これまでの結果が証明された。

Table 6.6.1 Electrical anisotropy of P(PCH5080)₂PV (P20)

polymer	conductivity (S / cm)			anisotropy $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel}$
	pristine	I ₂ doped		
		σ_{\parallel}	σ_{\perp}	
P20	5.0×10^{-8}	2.49×10^{-7}	4.96×10^{-6}	20

6.7 配向挙動のまとめ

ベンゼン環などの環状基を持つ分子が磁場に対して平行方向に配向することは、1.4.6.1で述べた。このため、液晶分子は磁場に対して平行に配向する。一方、芳香族共役系高分子はベンゼン環を主鎖ユニットとして含むため、主鎖も磁場に対して平行に配向することが考えられる。しかしながら、液晶基が磁場に対して優先的に配向すれば、主鎖は磁場に対して垂直に近い方向に配向することも考えられる。これまで、液晶性共役系高分子を磁場によって配向させた例は数例を除いてなく、側鎖および主鎖の配向方向についての定義ははっきりしていない。

本研究で得られたポリマーは一置換体、二置換体で主鎖の配向方向に違いが見られるという、興味深い結果が得られた。本節ではこれまでの各種測定の結果から、得られたポリマーの磁場に対する配向挙動をまとめる。

6.7.1 磁場による配向挙動

液晶基はメソゲンコアを持ち、その反磁性磁化率の異方性 $\Delta\chi_s$ によって、磁場と平行に配向する。一方、主鎖も同様に磁化率異方性 $\Delta\chi_m$ を持つため、磁場に対して平行に配向しようとする。このため、側鎖および主鎖の配向挙動は $\Delta\chi_s$ と $\Delta\chi_m$ の大小によって決定される。

本研究で得られた一置換ポリマーは、主鎖1ユニットあたりの液晶側鎖のメソゲンコアは1個である (Fig. 6.7.1.1 a)。そのため側鎖と主鎖の磁化率異方性はほとんど同じ ($\Delta\chi_m \approx \Delta\chi_s$) であるため、側鎖と主鎖は共に磁場に対して平行方向に配向する。

これに対し、二置換ポリマーでは単位主鎖ユニットあたりの側鎖のメソゲンコアは2個である。さらに、二置換した液晶基は、主鎖をも含めた三環型の液晶分子として振る舞うことが考えられる (Fig. 6.7.1.1 b)。この場合、 $\Delta\chi_s$ は $\Delta\chi_m$ と比較して倍以上となる。さらに二置換ポリマーは重合度が低く主鎖のユニット数が少ないことから、 $\Delta\chi_s \gg \Delta\chi_m$ となり、結果として側鎖が磁場に対して優先的に配向し、主鎖は垂直に配向することになる。

以下の節で、ポリマーごとの配向挙動についてまとめる。

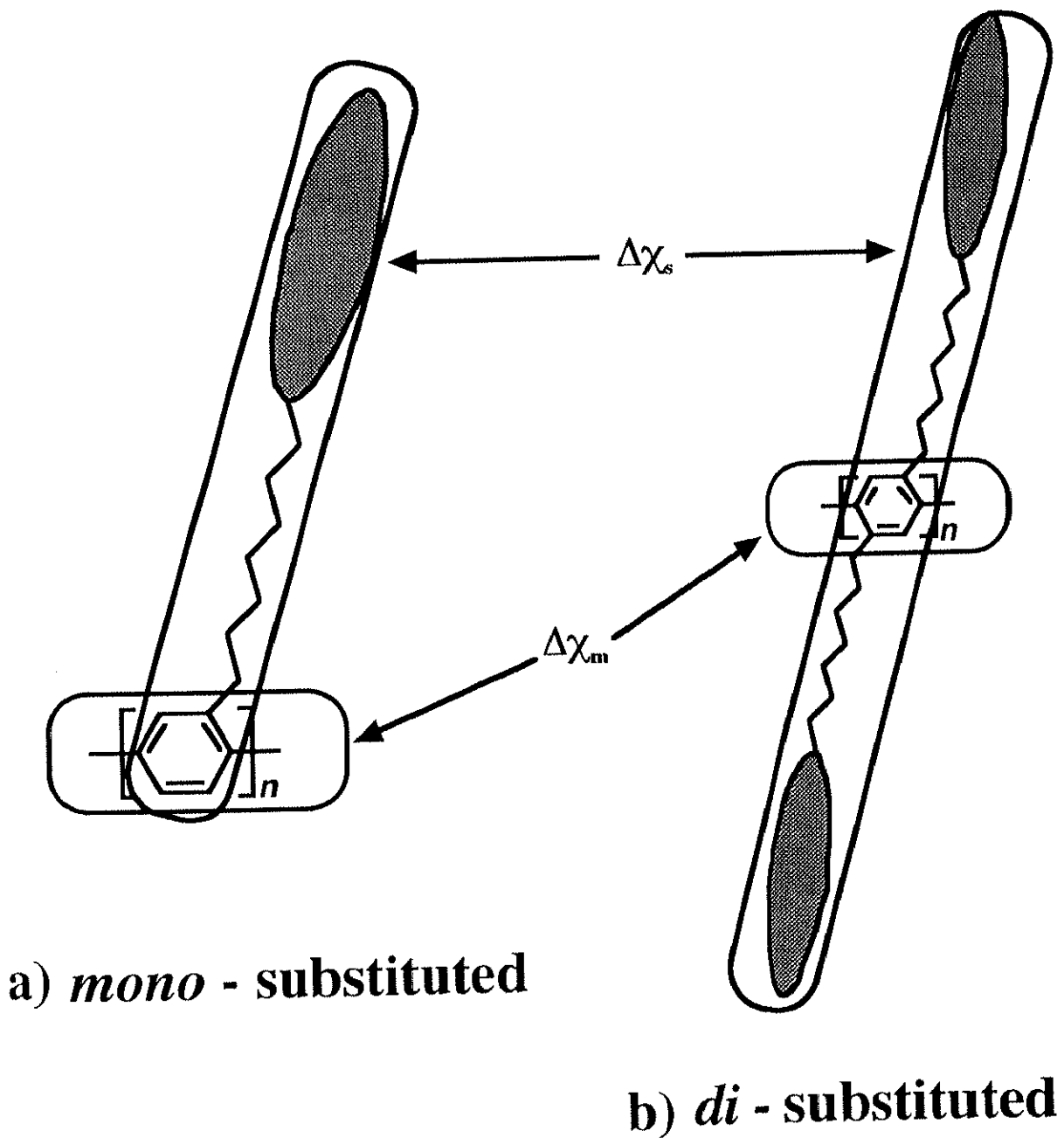
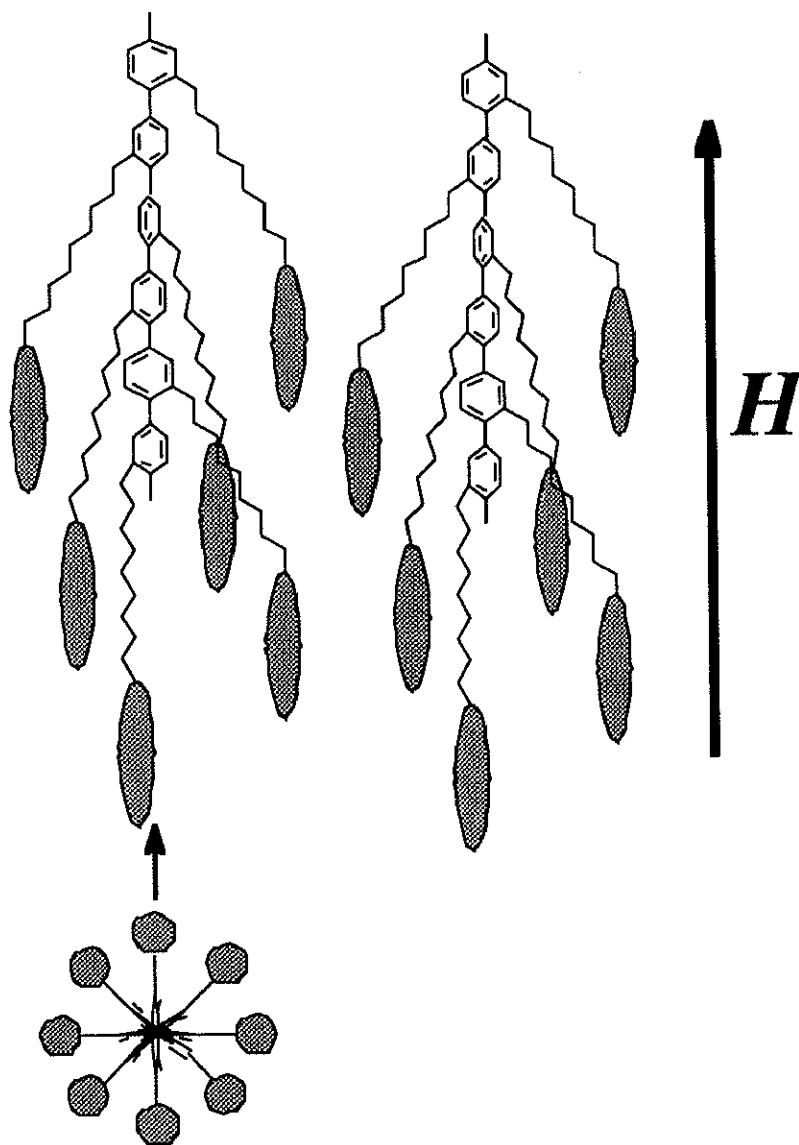


Fig. 6.7.1.1 Magnetic anisotropies of *mono*- and *di*-substituted polymers

6.7.2 一置換 LC-PPP

この系のポリマーは、液晶側鎖と主鎖が共に磁場に対して平行方向に配向している。ネマティック液晶を示す高分子液晶については、近年 Warner らが理論的モデルを提唱しており (26~28)、この系のポリマーはこの中の N_{II} 相のモデルと一致している。流動性が高く、結果として磁場に対して配向性が高い。また液晶側鎖と主鎖との配向においてスメクティック液晶のような層構造がないことも、高い光学的異方性を示す原因であると考えられる。ポリマーの磁場配向による配向後の構造を Scheme 6.7.2.1 に示す。

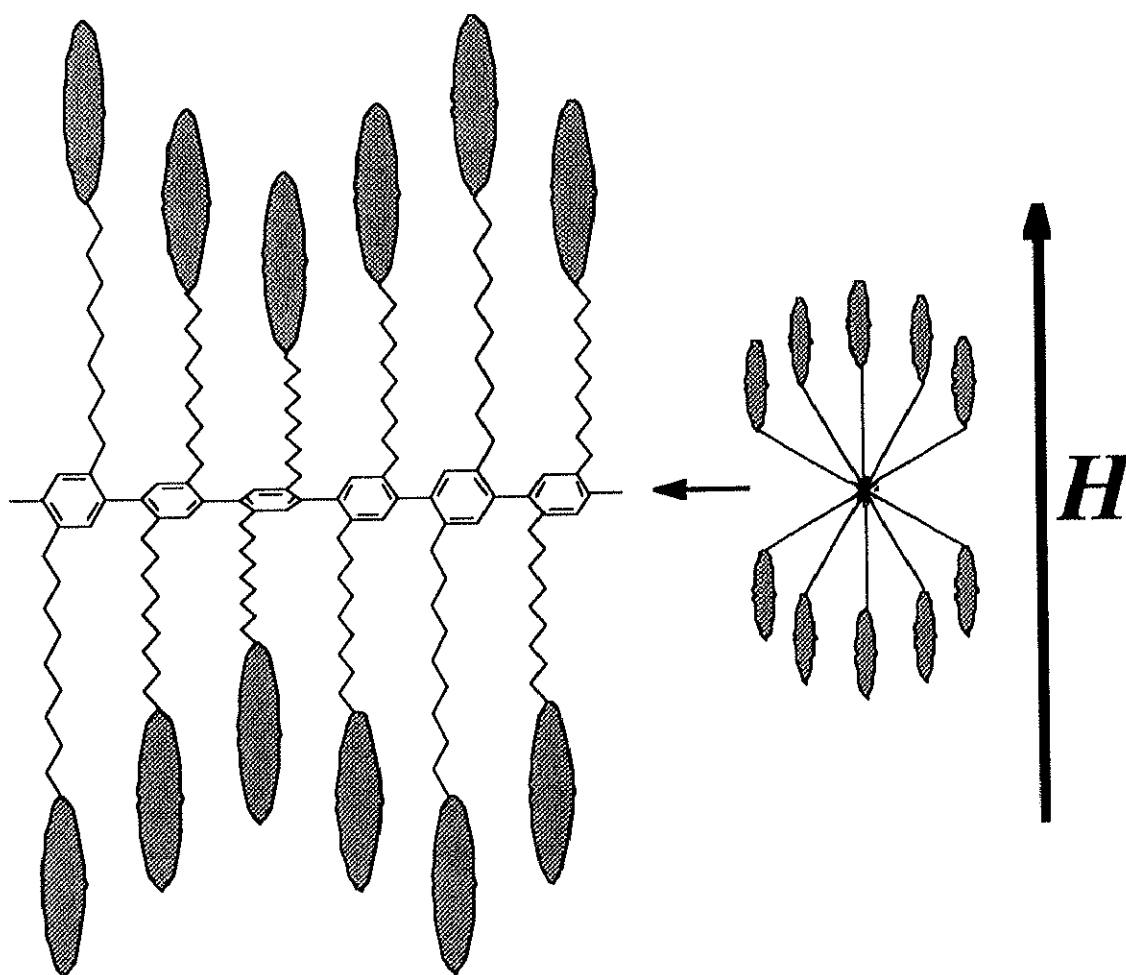


Nematic

Scheme 6.7.2.1

6.7.3 二置換 LC-PPP

この系のポリマーもネマティック液晶を示すが、二置換体であるため側鎖が磁場に対して平行に配向し、主鎖は磁場に対して垂直に配向する。主鎖が剛直であるとスメクティック相のような層構造を示すと考えられるが、PPP の主鎖はねじれているため互いに隣接する液晶基の共平面性は低く、主鎖の周りを液晶基が取り囲むような構造をとると考えられる。また、その結果として三次元的な意味で、互いの主鎖間隔が大きくなり、主鎖間の相互作用も低くなることから、ネマティック相をとると考えられる。磁場配向後の構造を Scheme 6.7.3.1 に示す。

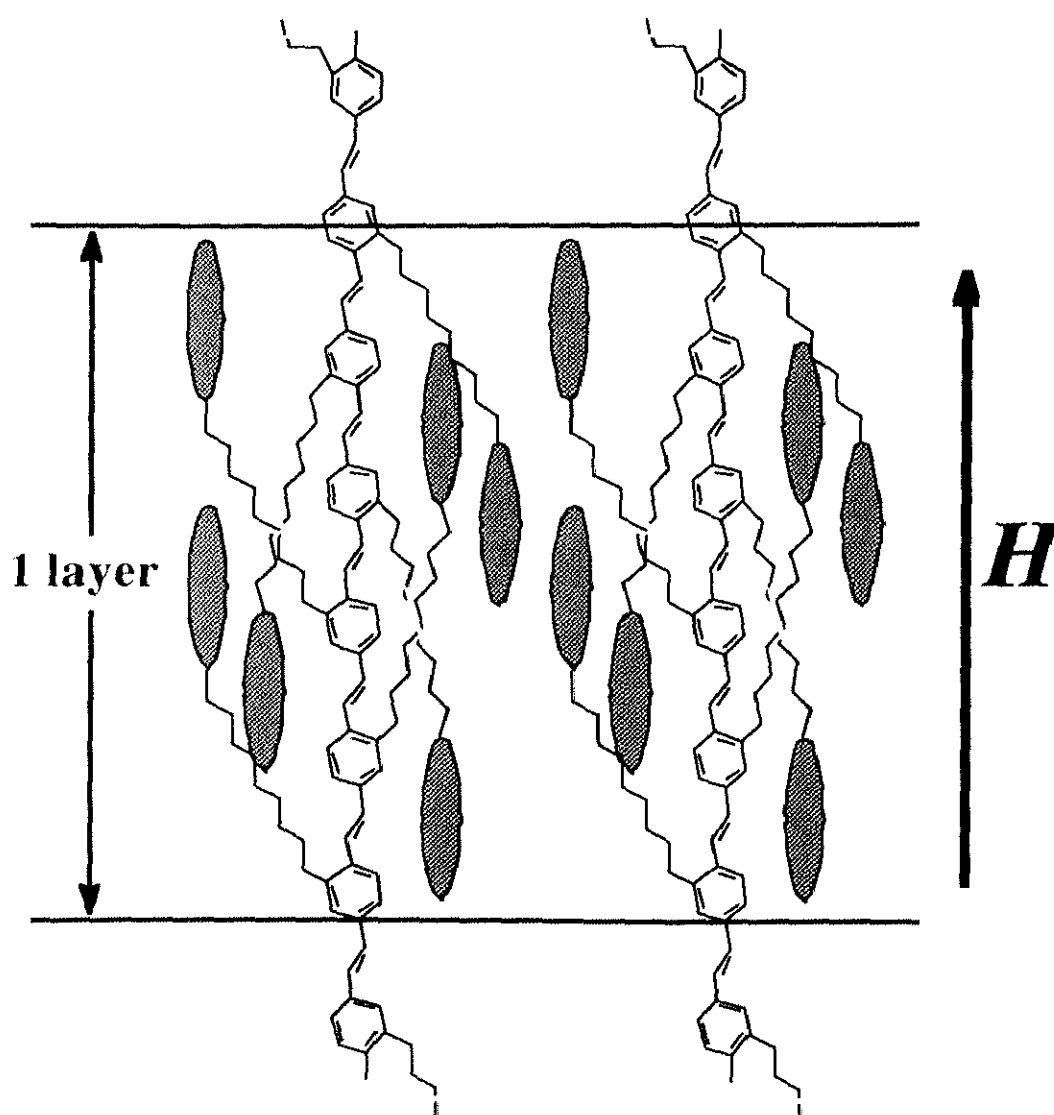


Nematic

Scheme 6.7.3.1

6.7.4 一置換 LC-PPV

この系のポリマーは一置換 LC-PPV と同様に、側鎖と主鎖が共に磁場に対して平行に配向する。この場合、スメクティック相の層構造がどのように実現しているのか想像することは難しい。X 線回折測定における小角側のピークから、層構造の長さは液晶基 2 個分に相当することから、Scheme 6.7.4.1 に示すような構造が考えられる。また、ポリマーの主鎖の長さがほぼこのピークと対応していることから、主鎖が層構造を決定しているとも考えられる。いずれの場合でも X 線回折像の小角側のピークは小さく、スメクティック相であってもかなり乱れた構造をとっていると考えられる。

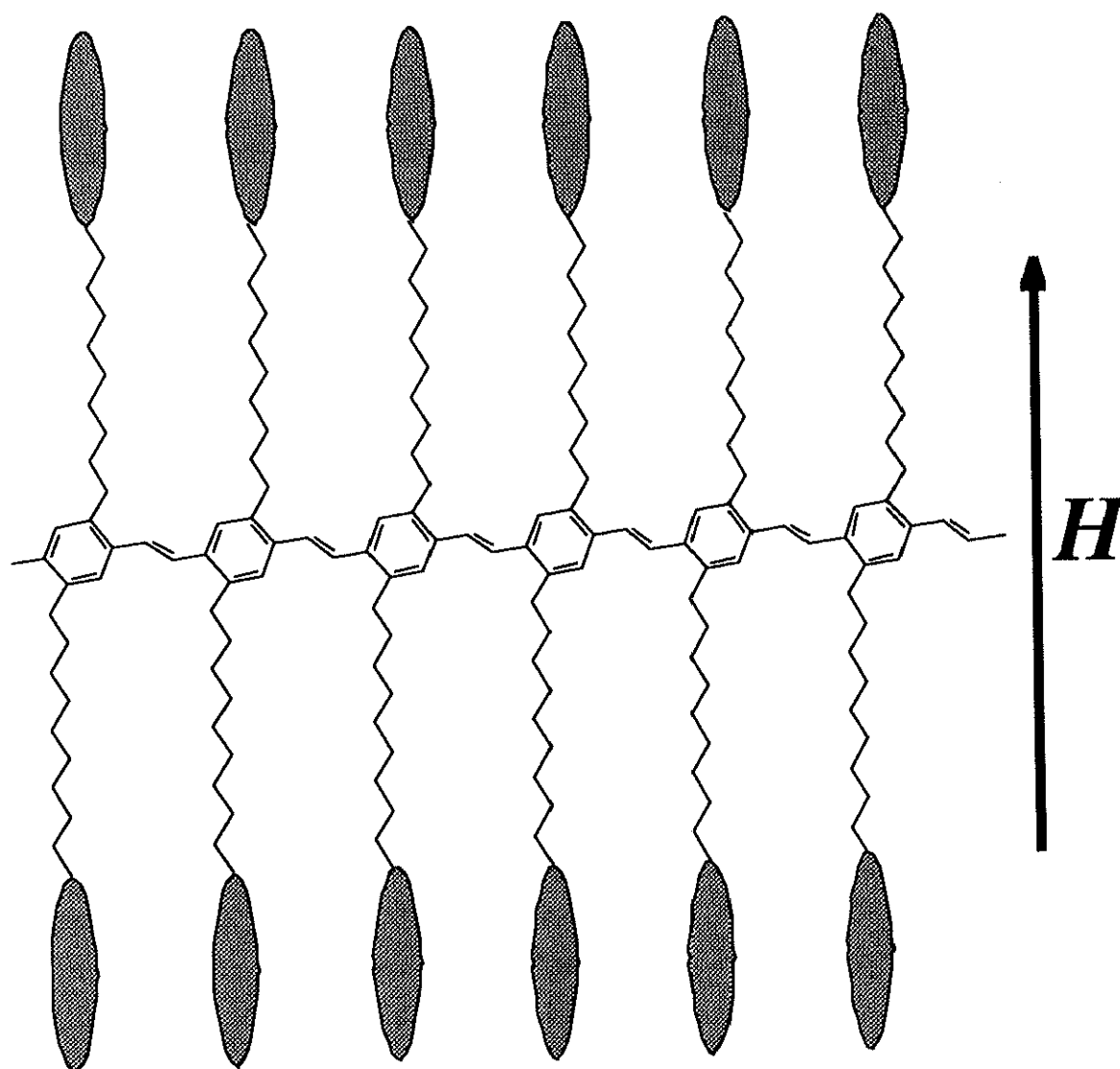


Smectic

Scheme 6.7.4.1

6.7.5 二置換 LC-PPV

この系のポリマーは液晶基が磁場に対して平行に配向し、主鎖は垂直に配向している。粘性の高いスメクティック相を示すため異方性は小さいが、側鎖および主鎖の位置が規則正しい。そのため側鎖に機能性を持つ液晶基を導入することができれば、配向処理によって、配向方向とそれに垂直な方向との機能性が全く異なる材料を開発することが可能となり興味深い。ポリマーの配向後の構造を **Scheme 6.7.5.1** に示す。



Smectic

Scheme 6.7.5.1

6.8 まとめ

LC-PPP および LC-PPV を液晶状態で磁場を印加することによって巨視的に配向させることに成功した。一置換体ポリマーでは側鎖の液晶基と主鎖が共に磁場に対して平行に配向するという結果が得られた。一方、二置換ポリマーでは側鎖は磁場と平行に配向するが、主鎖は磁場と垂直に配向するという結果が得られた。また、配向処理後のポリマーにおいて、その電気的および光学的性質に異方性が見られた。

参考文献

- 1) K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, and T. Narahara, *Polym. J.*, **19**, 185 (1987)
- 2) K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, and T. Narahara, *Synth. Met.*, **17**, 241 (1987)
- 3) K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **17**, 247 (1987)
- 4) H. Naarmann and N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1 (1987)
- 5) K. Akagi, M. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimomura, and Y. Tanabe, *Synth. Met.*, **28**, D1 (1987)
- 6) K. Akagi, K. Sakamaki, and H. Shirakawa, *Macromol.*, **25**, 6725 (1992)
- 7) J. Tsukamoto, A. Takahashi, and K. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 125 (1990)
- 8) 吉野勝美、導電性高分子の基礎と応用、アイピーシー (1988)
- 9) M. Hamaguchi and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L712 (1995)
- 10) J.S. Patel, T.M. Leslie, and J.W. Goodby, *Ferroelectrics*, **59**, 137 (1984)
- 11) K. Flatischler, K. Sarp, S.T. Lagerwall, and B. Stabler, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **131**, 21 (1985)
- 12) T. Hatano, K. Yamamoto, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 1762 (1986)
- 13) J.M. Geary, J.W. Goodby, A.R. Kmetz, and J.S. Patel, *J. Appl. Phys.*, **62**, 4100 (1987)
- 14) N.A.J.M. van Aerle, M. Barmantlo, and R.W.J. Hollering, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3111 (1993)
- 15) K. Sakamoto, R. Arafune, N. Ito, S. Ushida, Y. Suzuki, and S. Morokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L1323 (1994)
- 16) K. Sawa, K. Sumiyoshi, Y. Hirai, K. Tateishi, and T. Kamejima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 6273 (1994)
- 17) J.G. Hagting, E.J. Vorenkamp, and A.J. Schouten, *Macromol.*, **32**, 6619 (1999)
- 18) M. Hamaguchi and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L1689 (1994)
- 19) S.-Y. Oh, K. Akagi, H. Shirakawa, and K. Araya, *Macromol.*, **26**, 6203 (1993)

- 20) K. Akagi, H. Goto, Y. Kadokura, H. Shirakawa, S.-Y. Oh, and K. Araya, *Synth. Met.*, **69**, 13 (1995)
- 21) K. Akagi and H. Shirakawa, *Macromol. Symp.*, **104**, 137 (1996)
- 22) K. Akagi and H. Shirakawa, in D.L. Wise, et al (eds.), *Electrical and Optical Polymer Synthesis: Fundamentals, Methods, and Application*, Marcel Dekker, **28**, 983 (1998)
- 23) 豊島良一、筑波大学工学研究科博士学位論文 (1998)
- 24) J. Oguma, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **101**, 86 (1999)
- 25) 日本化学会編、季刊化学総説No.22 ; 液晶の化学、学会出版センター (1994)
- 26) M. Warner, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, McArdle, C.B., Ed., Chapman and Hall, p7 (1989)
- 27) M. Warner, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, **344**, 403 (1993)
- 28) V. Parcec, A.D. Asandei, D.H. Hill, and D. Crawford, *Macromol.*, **32**, 2597 (1999)