

第7章 強誘電液晶性を有する PPV 誘導体の合成と性質

7.1 序論

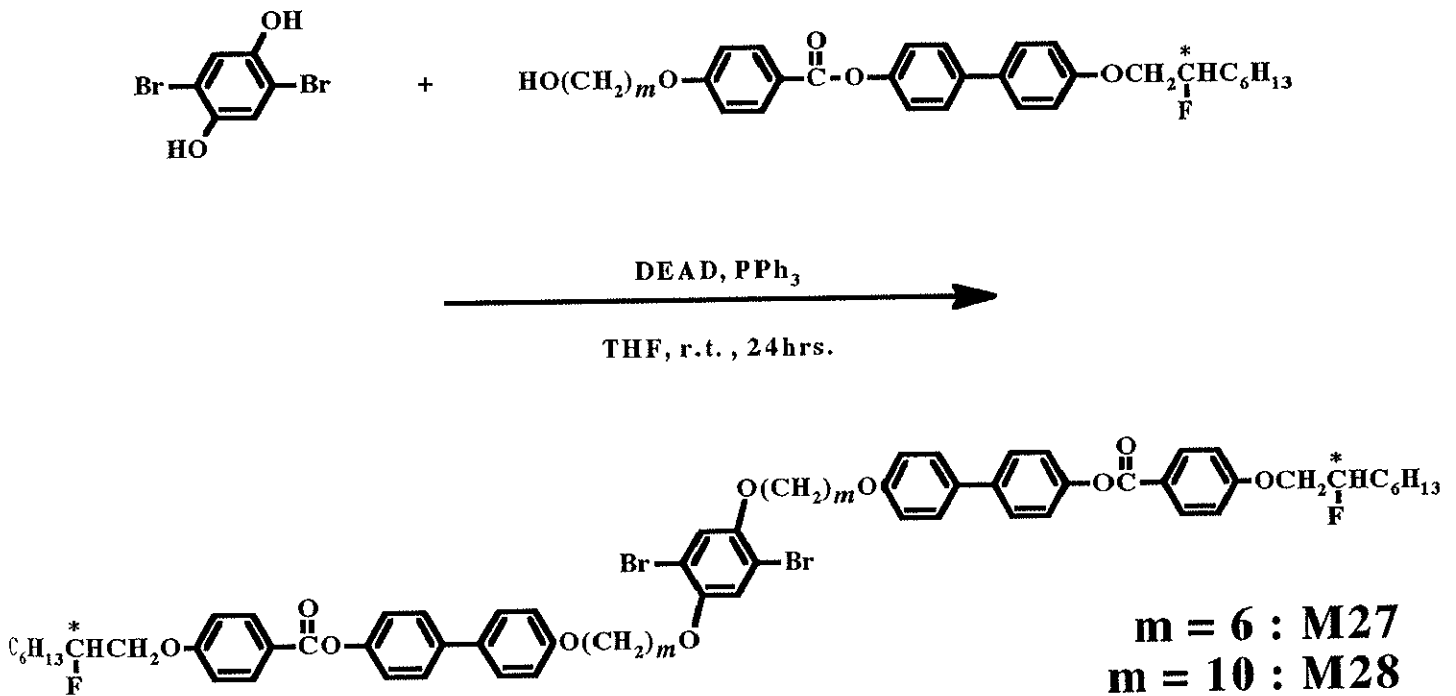
これまでの研究で、側鎖に液晶基を導入した LC-PPP および LC-PPV を合成し、磁場によって巨視的に配向させることで、電気的および光学的異方性を発現することに成功した。しかしながら、これまでのポリマーを配向させる場合、強磁場中で 30 分から 1 時間、液晶温度を一定に保持する必要がある。これは芳香族共役系高分子の剛直な主鎖構造に由来する高い粘性と、導入した液晶基の磁場に対する配向応答性の遅さに起因する。また、ポリマーの透明点はほとんど 100°C 以上であるが、強磁場を発生する超伝導マグネットは液体ヘリウムなどを冷媒として用いており、試料室内を高温に保つのが困難である。また、磁場のため配向挙動を直接観察することができない。このため、磁場よりも取り扱いが容易な外力を用い、かつその外力に対して高い応答性を有する液晶基を導入することができれば、配向処理をより簡便に行うことができると期待される。

本研究ではこのような観点から、強誘電性液晶に着目した。強誘電性液晶は不斉中心を持ち、分子軸に直交する双極子モーメントが、集合状態でそろうことにより自発分極を生じる。この自発分極により、従来の液晶と比較して、電場に対して最大で数千倍速い応答速度を持つ。また、特有な液晶相として、キラルスメクティック C (Sc*) 相を示す。当研究室ではこのような液晶基として、末端アルキル鎖上に不斉中心を持ち、大きな双極子モーメントを発現させるためフッ素を導入した、いわゆる含フッ素不斉液晶基を導入したポリアセチレンおよびポリチオフェン誘導体が合成されており、安定な Sc* 相を示すことが確認されている。

本研究ではこれらの例に倣い、電場によって高速な配向制御が可能な導電・光学材料の開発を目的として、強誘電液晶性を示す PPV 誘導体 (FLC-PPV) を合成した。先に述べた含フッ素不斉液晶基を二置換した前駆体モノマーを合成し、重合はこれまでと同様の方法を用いた。

7.2 前駆体モノマーの合成

前駆体モノマーはこれまでと同様、末端に水酸基を持つ液晶基と 2,5-ジプロモヒドロキノンとを光延反応を用いてカップリングすることにより、目的とするモノマー **M27**、**M28** を合成した。合成スキームを **Scheme 7.2.1** に、収率および元素分析結果を **Table 7.2.1** に示す。



Scheme 7.2.1

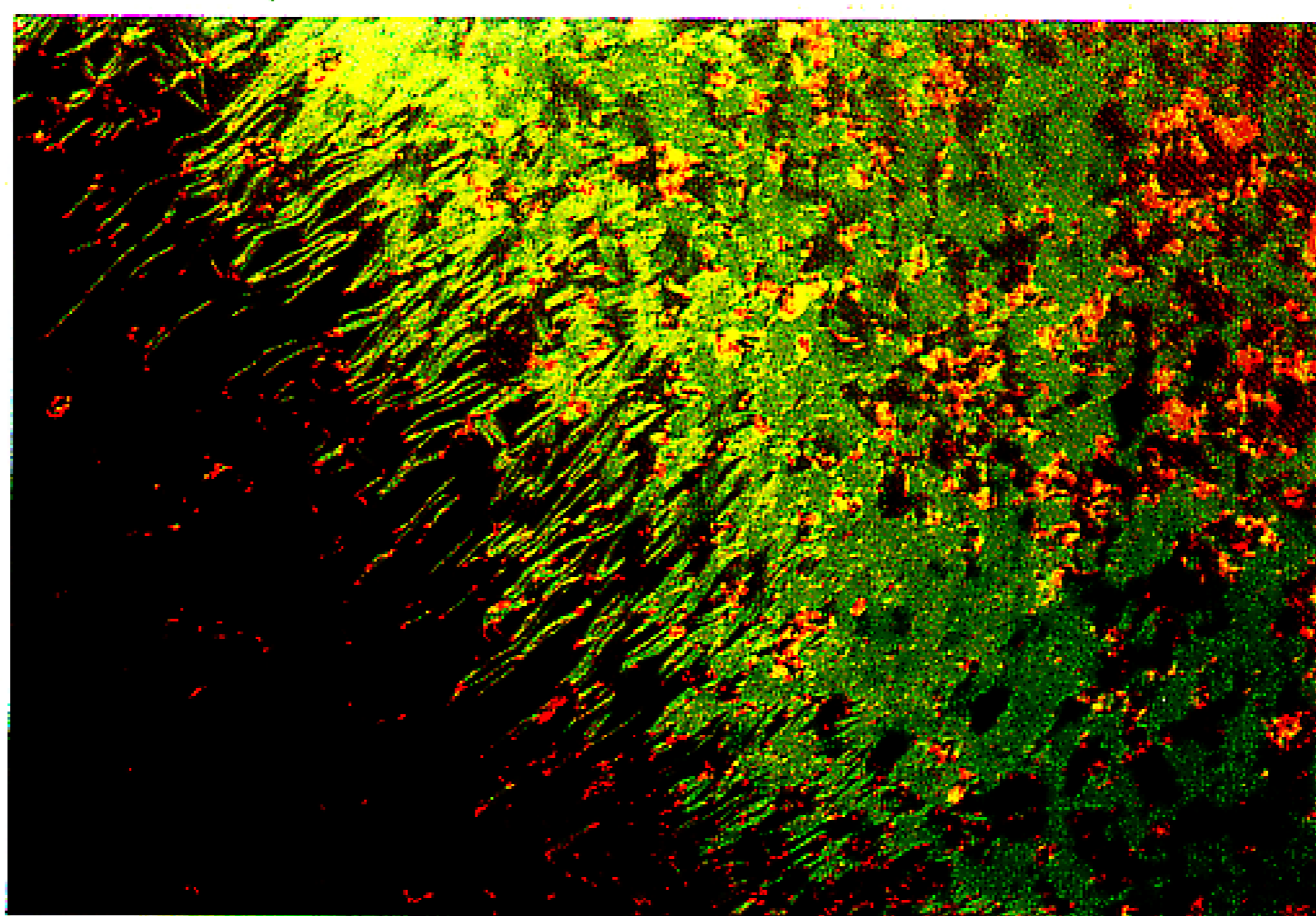
Table 7.2.1 Yield and elemental analysis of M27 and M28

monomer	yield (%)	elemental analysis (%)
M27	88.6	Calcd C 66.3, H 6.30, Br 12.2
		Found C 66.5, H 6.71, Br 11.5
M28	82.3	Calcd C 67.8, H 7.00, Br 11.3
		Found C 65.2, H 6.99, Br 13.1

前駆体モノマーの相転移温度を **Table 7.2.2** に示す。モノマーはいずれも Sc* 相を含む様々な液晶相を示した。**M28** の偏光顕微鏡観察では、150℃ でわずかな温度範囲ながら Twisted grain boundary A (TGB_A) 相が観察された (**Fig. 7.2.1 a**)。TGB_A 相はキラルネマティック相のようならせん構造をとるが、その層内では S_A 相と同じ分子配列をとっている。通常の偏光顕微鏡観察では Sc* 相は暗視野であり、光学模様は観察されなかった。そこでモノマーを二枚の ITO ガラスで挟んで電場を印加することにより、Sc* 相に特有な筋付きの光学模様が観察された (**Fig. 7.2.1 b**)。また、いずれのモノマーも Sc* 相の低温側により高次のスメクティック相が観察された。

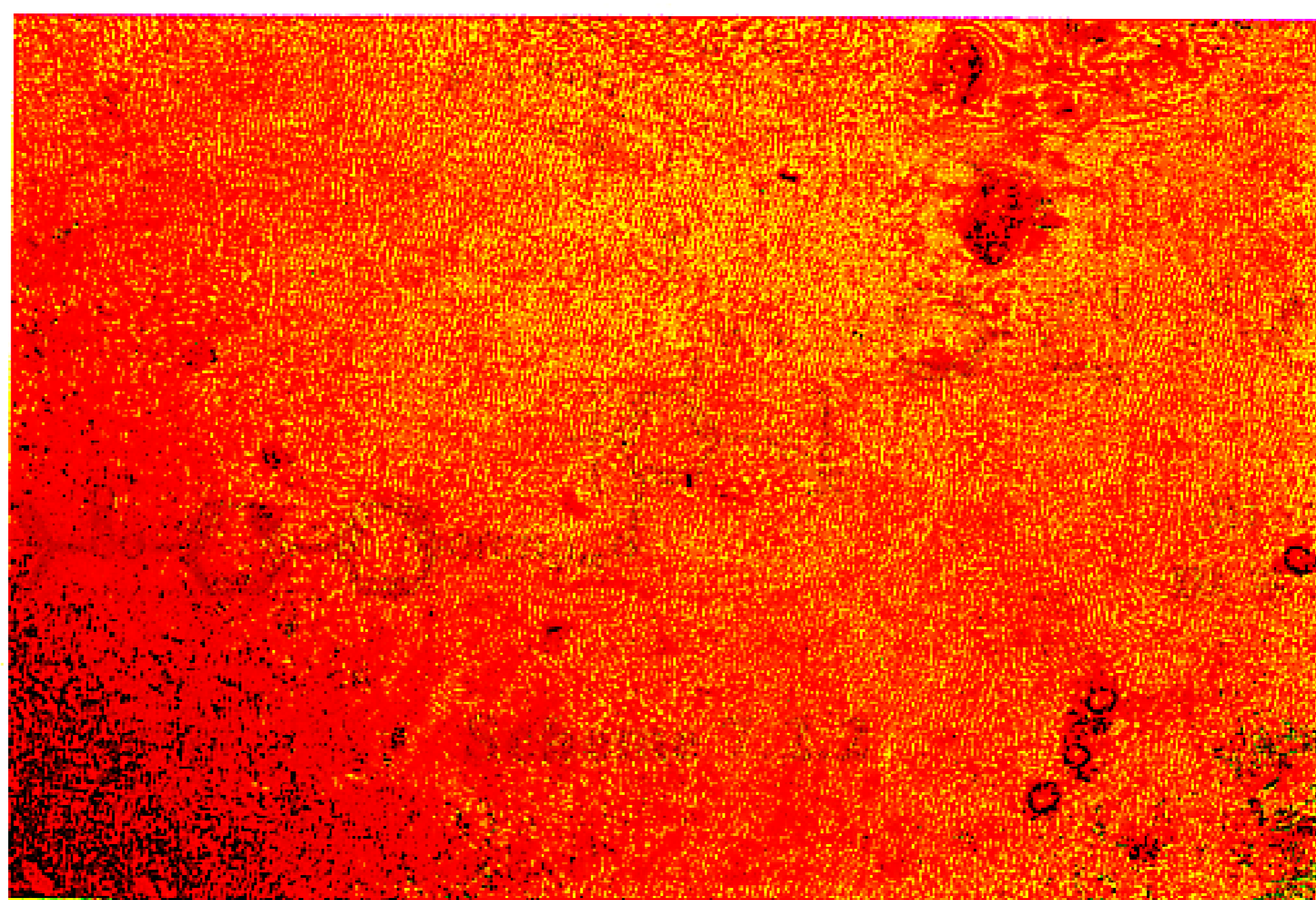
Table 7.2.2 Thermal properties of M27 and M28

monomer	phase transition temperatures (°C)	
	heating	
	cooling	
M27	K (--) Sx ₁ (130) Sc* (---) TGB _A (160) N* (180) I	
	K (--) Sx ₂ (101) Sx ₁ (130) Sc* (---) TGB _A (160) N* (180) I	
M28	K (--) Sx ₁ (96) Sc* (--) TGB _A (146) N* (160) I	
	K (75) Sx ₂ (94) Sx ₁ (96) Sc* (--) TGB _A (146) N* (160) I	



a) 150 °C

— 100μm



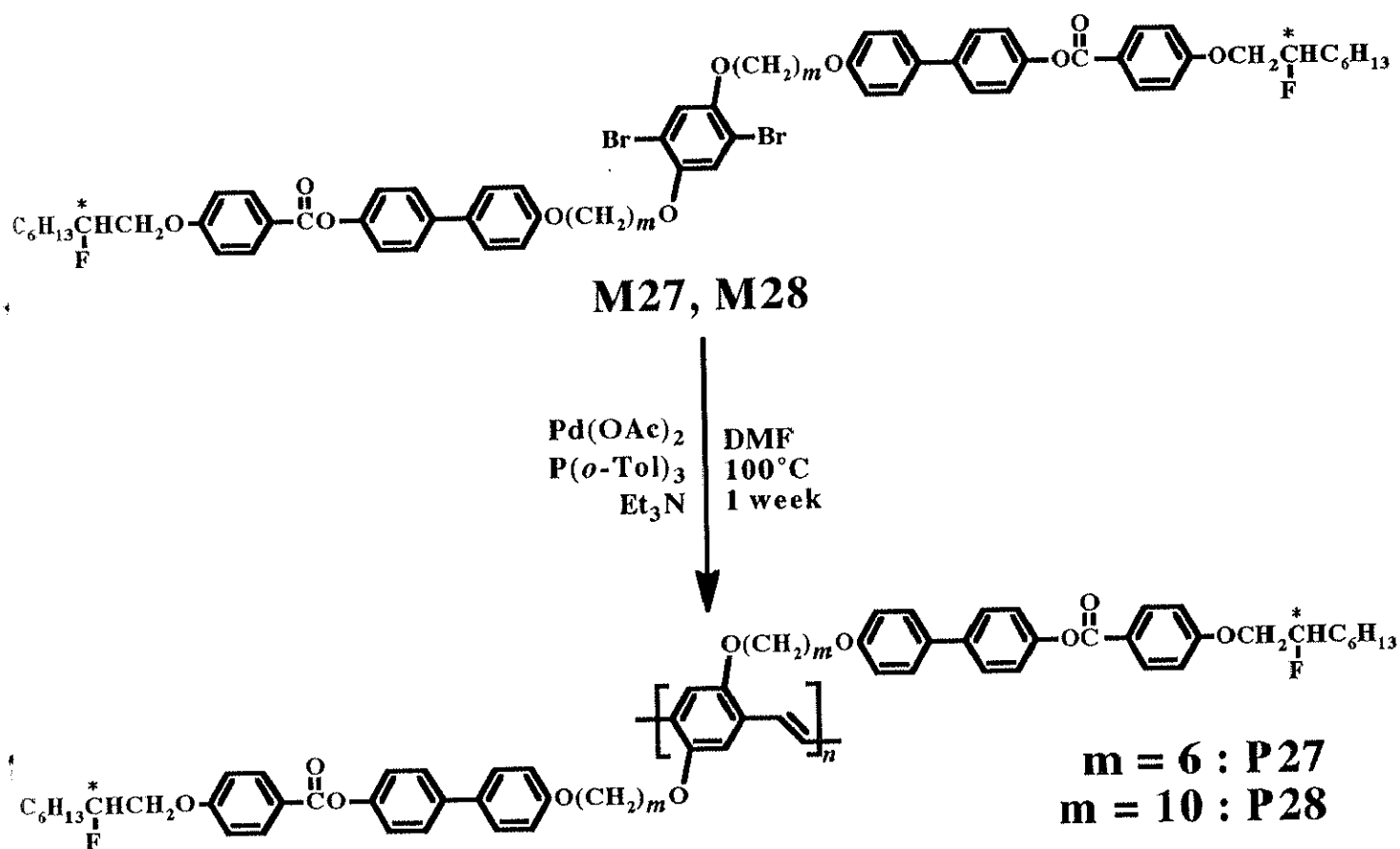
b) 111 °C

— 100μm

Fig. 7.2.1 Polarizing optical micrographs of monomer (M28)

7.3 重合

重合はこれまでの PPV 誘導体と同様、Stille 反応と Heck 反応をワンポットで行う重合法を用いることにより、目的とするポリマー P27、P28 を得た。合成スキームを Scheme 7.3.1 に示す。



Scheme 7.2.2

7.4 結果

●重合結果

重合結果を Table 7.4.1 に示す。数平均分子量はともに 6000 程度であり、それから求めた重合度は 5 程度であった。

Table 7.4.1 GPC results of M27 and M28

polymer	Mn	Mw	d	D.P.
M27	6400	13000	2.0	5
M28	6100	11000	1.8	5

●液晶性

ポリマーの相転移温度を Table 7.4.2 に示す。いずれのポリマーもエナンチオトロピックな Sc* 相を示した。P27 では、光学模様から Sc* であると判断するのは困難であった。しかしながら ITO 透明電極にポリマーを挟み、液晶状態で電場を印加すると、Sc* 相に特有な高速応答が見られたことから、Sc* 相であると判定した。P28 の偏光顕微鏡写真を Fig. 7.4.1 に示す。Sc* 相に特有な筋付きの光学模様が観察され、その筋の間隔から計算したらせんピッチ長は 4.5 μm であった。またモノマーと同様、Sc* 相の低温側により高次のスメクティック相が観察された。

Table 7.4.2 Thermal properties of P27 and P28

Polymer	Phase transition temperatures ($^{\circ}\text{C}$)	
	Heating	
	Cooling	
P27	G (100) S _x (145) Sc* (160) I	
	G (----) S _x (139) Sc* (158) I	
P28	G (65) S _x (87) Sc* (116) I	
	G (65) S _x (87) Sc* (116) I	

●光学的性質

・吸収スペクトル測定

P28のクロロホルム溶液および熔融キャストフィルムの紫外可視吸収スペクトルを **Fig. 7.4.2** に示す。溶液状態ではいずれのポリマーも 267nm に λ_{\max} を示した。これは側鎖の吸収に由来するものであり、主鎖の吸収ピークは観察されなかった。これは液晶基が二置換であるためと、重合度が低いことから主鎖の共役があまり発達していないためであると考えられる。一方、**P28** の液晶状態を経由して、ガラス転移させた熔融フィルムについては 310nm に λ_{\max} を示し、800nm までテールが観察された。このことより、液晶状態を経由することによって、主鎖の共平面性が向上したと考えられる。

・蛍光スペクトル測定

P27 のクロロホルム溶液は励起光 321nm で、385nm に蛍光を示した。一方、**P28** の溶液は励起光 387nm で 480nm に蛍光を示した。また、熔融キャストフィルムについては励起光 396nm で 485nm に蛍光を示した。**P28** の蛍光スペクトルを **Fig. 7.4.3** に示し、光学的性質を **Table 7.4.3** に示す。

Table 7.4.3 Optical properties of P27 and P28 (Chloroform sol.)

polymer	λ_{\max}^a (nm)	$\log \epsilon^a$	Em (nm)	Ex (nm)
P27	268	-----	385	321
P28	267	-----	480	387

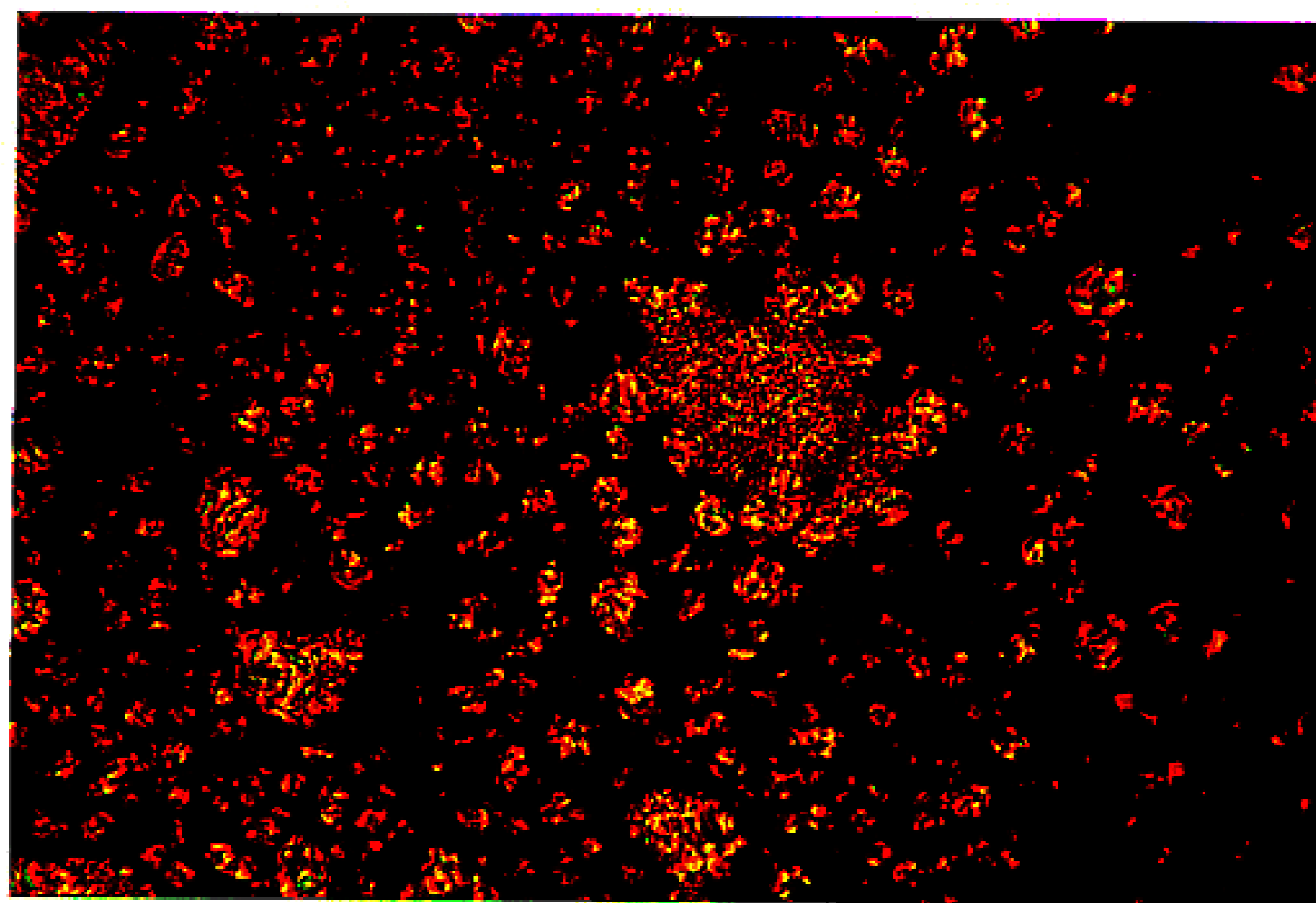
a) corresponding to LC side chains

7.5 まとめ

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 を合成した。合成し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示した。また、これらのポリマーは PPV に特有な蛍光性を示すことも明らかとなった。

参考文献

- 1) 戴小満、筑波大学工学研究科博士学位論文 (1999)



107 °C

— 100 μ m

Fig. 7.4.1 Polarizing optical micrograph of FLC-PPV (P28)

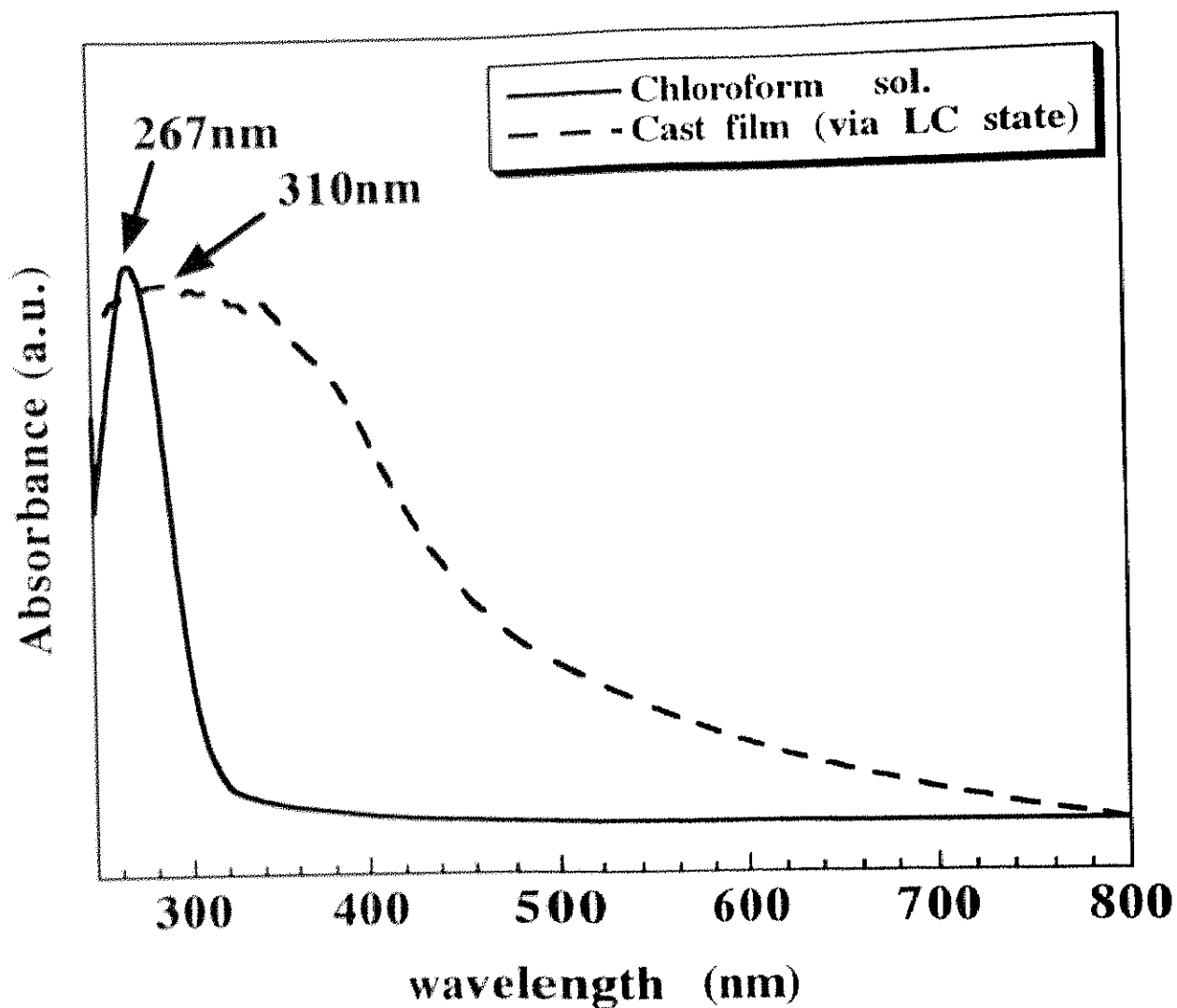


Fig. 7.4.2 UV-Vis. spectra of FLC-PPV (P28)

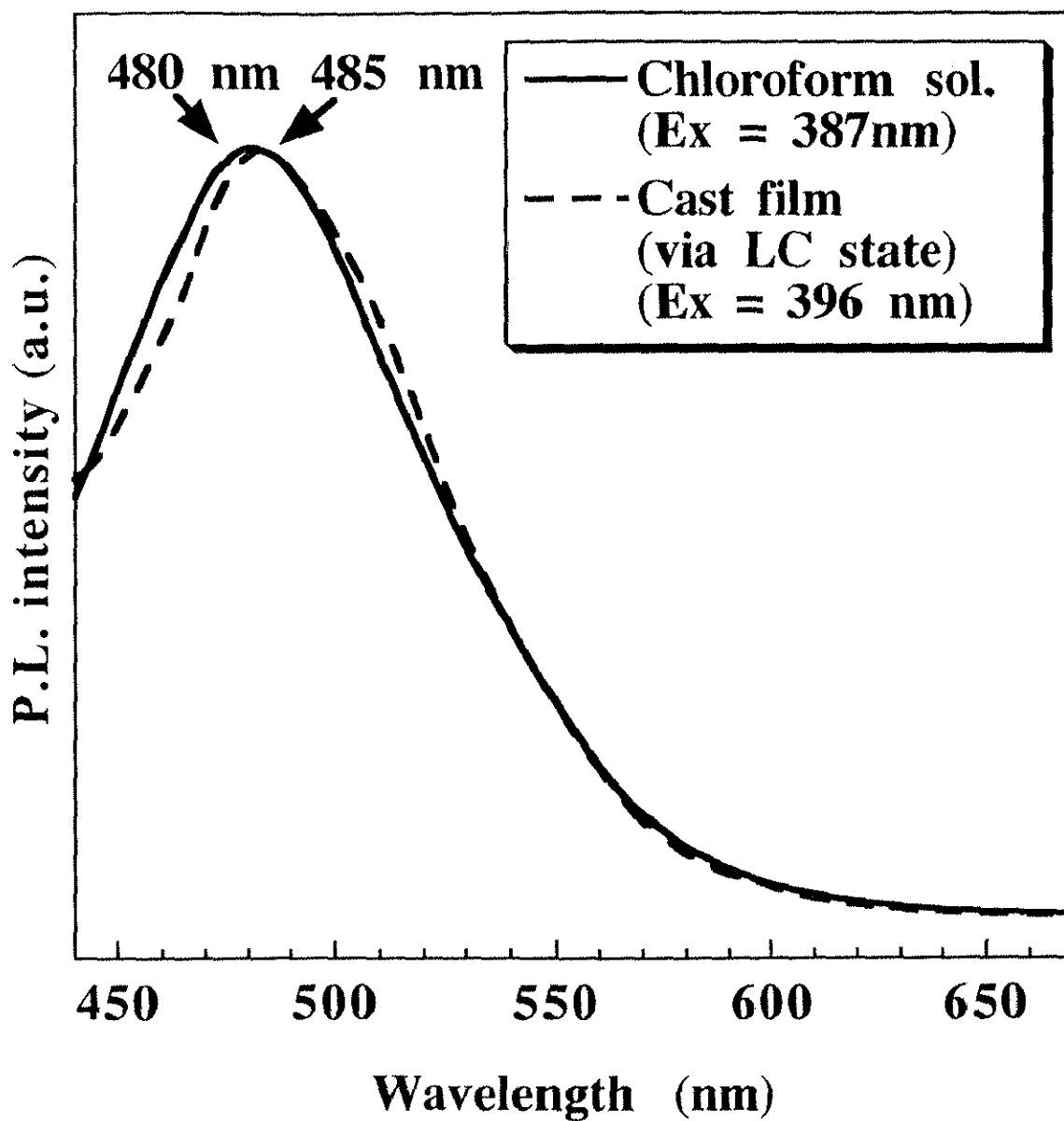


Fig. 7.4.3 Fluorescence spectra of FLC-PPV (P28)