

## 第5章 異方性反応場での垂直配向ポリアセチレン薄膜の合成

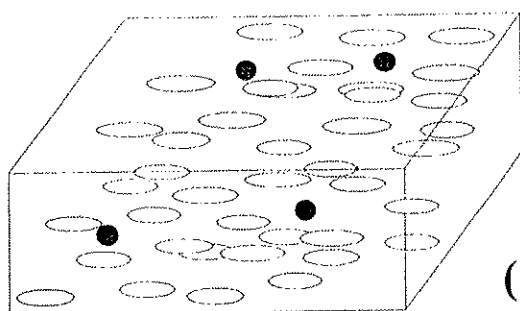
## 5-1 序論

近年、液晶溶媒を用いたアセチレンの重合より、高分子鎖が直接配向したポリアセチレン薄膜が合成されている。この重合で用いられるフェニルシクロヘキサン (phenylcyclohexane, PCH) 系液晶は触媒に対して化学的に安定であり、誘導体の豊富さから最も適した液晶溶媒となっている [1]。典型的な例としては、*p*-(*trans*-4-*n*-propylcyclohexyl)-ethoxybenzene (PCH302) と *p*-(*trans*-4-*n*-propylcyclohexyl)-*n*-butoxybenzene (PCH304) の等モル混合物は室温付近でネマチック (N 相) 相を示し、ポリアセチレンの合成に用いられる [2, 3]。このネマチック混合液晶を重合溶媒として磁場配向させ、異方性反応場を構築する。この反応場で合成したポリアセチレン薄膜はフィブリルが磁場方向と同じ方向に並んでいることが分かる [2, 4, 5]。この液晶重合では、磁場による液晶の配向化以外に、流動法 [1, 6] も用いられる。

これまでネマチック液晶を重合溶媒として異方性反応場で合成した薄膜のモルフォロジーは、フィブリルが膜面に対して平行に配向していた。用いた液晶の分子配列は、分子の長軸の向きが基板に平行に配列したホモジニアス配列 (Homogeneous alignment) である。その反応場のモデル及び薄膜の走査型電子顕微鏡写真 [4] を Figure 5-1 に示す。

一方、反応場に対する磁場の方向によっては高分子鎖を膜面に垂直に配向させることも可能である [7]。また、層構造を有するスメクチック相 (S 相) 液晶を重合溶媒として使った場合、得られた高分子は水平と垂直 2 方向に配向し、即ち、液晶分子の長軸に沿って配向するだけでなく、これに垂直な成長も起きると観察された [8]。

そこで、本研究では、分子の長軸の向きが基板に垂直に配向するホメオトロピック配向( Homeotropic alignment )の液晶、*p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500)誘導体の合成を行った。これを重合溶媒としてポリアセチレン薄膜の合成を試みた。その結果、膜面に対してフィブリルが垂直に配向したポリアセチレン薄膜を合成することができた。その反応場のモデル及び薄膜の走査型電子顕微鏡写真を Figure 5-2 に示す。

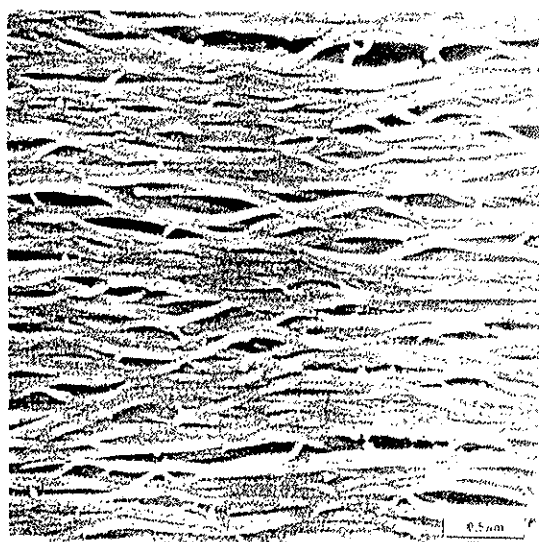
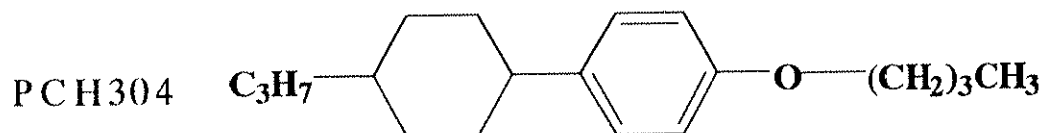
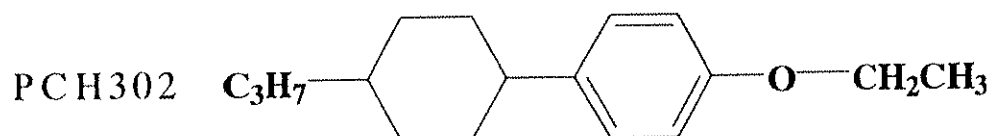


## Horizontal Anisotropic Reaction Field

( Homogeneous Alignment )

● Catalyst :  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$

○ Nematic LC Solvent :



0.5  $\mu\text{m}$

## Horizontally Aligned (CH)<sub>x</sub> Film

( A. Akagi, S. Kataya, H. Shirakawa,  
K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara,  
*Synth. Met.*, 17, 241 (1991). )

Figure 5-1 Horizontally aligned  $(\text{CH})_x$  film synthesized under anisotropic reaction field with homogeneous aligned LC solvent.

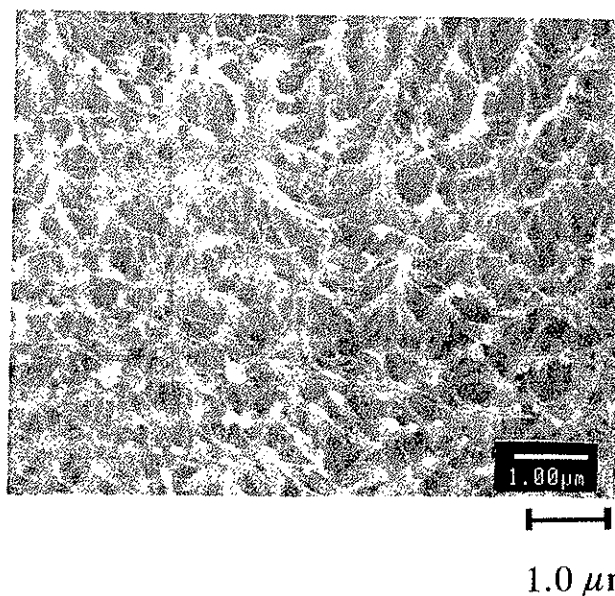
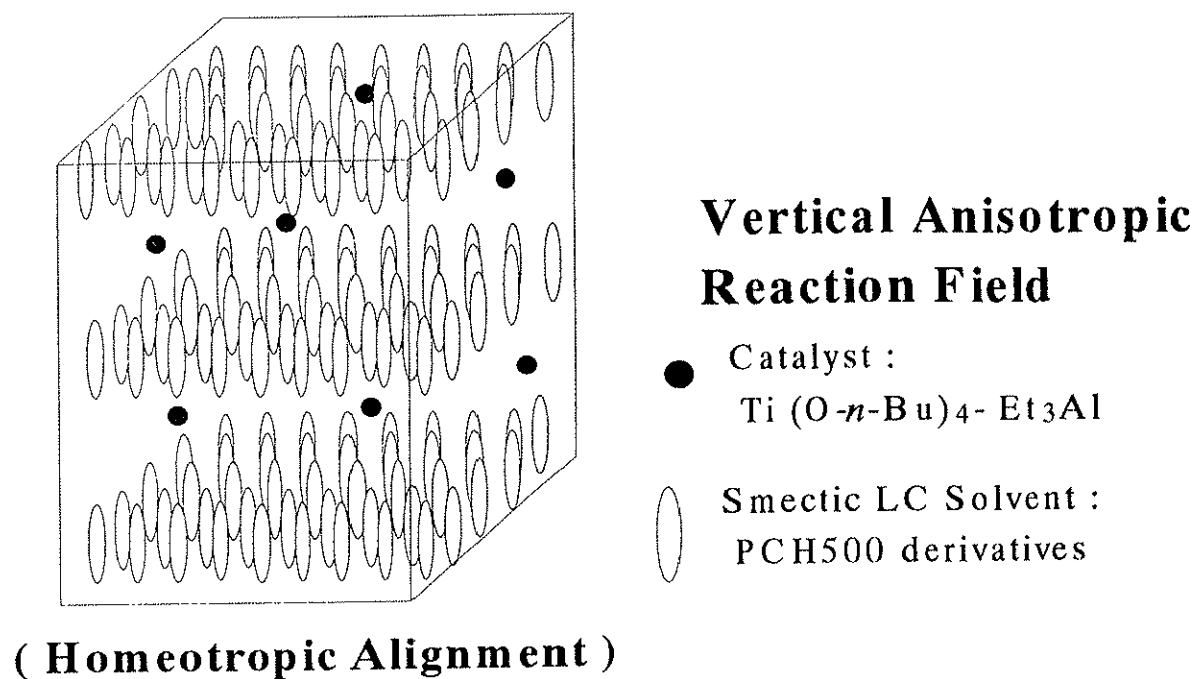
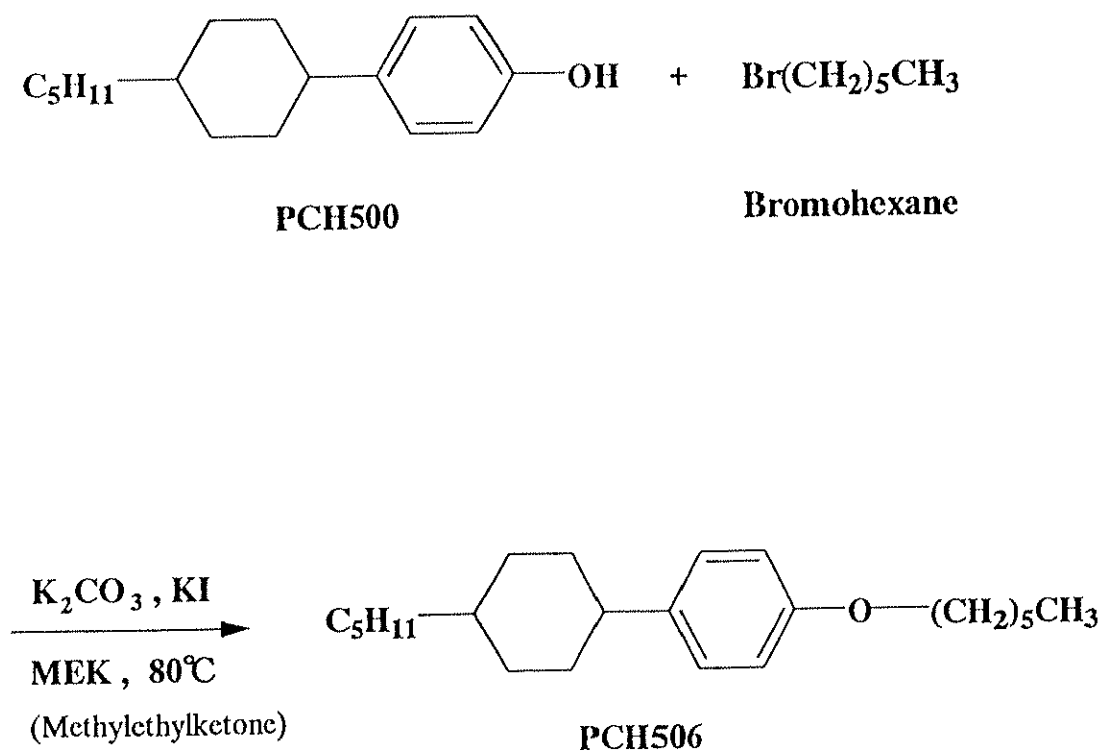


Figure 5-2 Vertically aligned (CH)<sub>x</sub> film synthesized under vertical anisotropic reaction field with homeotropic aligned LC solvent.

## 5-2 反応場を構築する液晶溶媒の合成

## 5-2-1 Phenylcyclohexane (PCH) 系化合物の合成

*p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500) の誘導体である 4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-hexyloxybenzene (PCH506) は下記の Scheme 5-1 により合成した。



Scheme 5-1 Synthesis of PCH506

【 4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-hexyloxybenzene (PCH506) の合成】

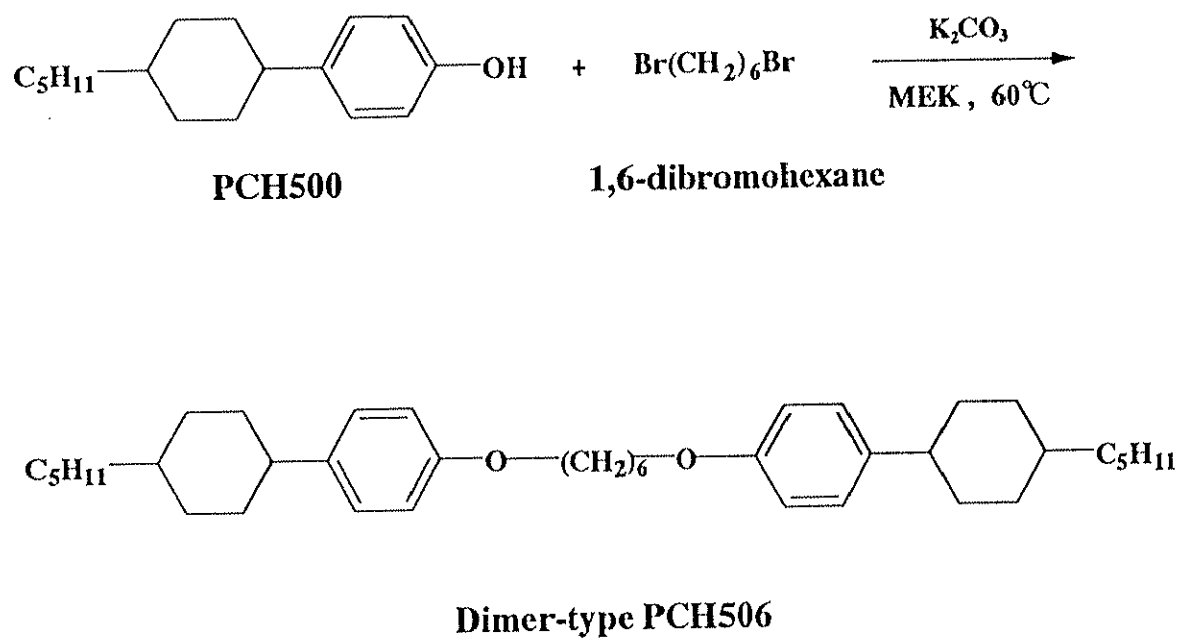
本研究室が次の合成を行った。大量的に合成したものをそのまま使用した

2000 ml の四つ口フラスコに 1000 ml の Methyl Ethyl Ketone (MEK)、約 50 g (0.2 mole) の *p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500)、約 138 g (1 mole) の炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) と微量のヨウ化カリウム (KI) を加え、アルゴン雰囲気、80℃ 攪拌しながら、約 40 g (0.24 mole) の 1-ブロモヘキサンを等圧滴下漏斗にて滴下し加熱還流した (80 時間)。次に濾過して、エバポレータで溶媒を除いた。シリカゲルカラムにて、クロロホルムを移動相として精製した。さらに、エタノールから再結晶させ、真空乾燥して、白色の針状結晶を得た。

Anal. Found ( Calcd. for  $C_{23}H_{38}O$  ) : C 83.07 (83.57) %, H 10.21 (11.59) %, O 6.47 (4.84) %,

5-2-2 Phenylcyclohexane (PCH)系ダイマー型化合物の合成

*p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500) のダイマー型誘導体は下記の Scheme 5-2 により合成した。



Scheme 5-2 Synthesis of dimer-type PCH506

## 【ダイマー型 PCH506 の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 250 ml の Methyl Ethyl Ketone (MEK)、24.6 g (0.1 mole) の *p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500)、41.46 g (0.3 mole) の炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) を加え、アルゴン雰囲気中で 60℃ 攪拌しながら、約 24.40 g (0.1 mole) の 1, 6-ジブロモヘキサンを等圧滴下漏斗にて滴下し加熱還流した (24 時間)。次に濾過して、エバポレータで MEK を除いた。クロロホルムにて抽出して有機相を回収した。硫酸ナトリウムを入れて乾燥した後、濾過して、エバポレータでクロロホルムを除いた。精製は、エタノールから室温で再結晶し、真空乾燥して、白色の結晶を得た。

Yield 2.0 g (3.5 mmole) 3.5%

Anal. Found (Calcd. for  $C_{40}H_{62}O_2$ ): C 83.03 (83.56) %, H 10.81 (10.87) %, O 6.13 (5.57) %,



## 5-3 液晶溶媒の相転移温度の考察

合成した PCH506 は偏光顕微鏡( POM )観察において 40℃ 付近にスメクチック (S 相) 相が見られた。その相転移温度を Table 5-1 (a) に、降温過程における S 相の光学模様を Figure 5-3 に示す。一方、ダイマー型 PCH506 は 120℃ と比較的の高い温度範囲で S 相が観察された。その相転移温度を Table 5-1 (b) に、昇温過程における S 相光学模様を Figure 5-4 に示す。液晶分子の長軸の向きが基板に垂直に配向したホメオトロピック配向のため、暗視野となることがなかった。これにより、PCH506 とダイマー型 PCH506 がホメオトロピック配向していることが確認された。

ダイマー型 PCH506 は液晶相を示す下限の温度が 80℃ と高いため、重合溶媒として用いる場合、アセチレン重合時の安全を配慮しなければならない。そのため、室温液晶溶媒である PCH506 にこれを溶かして液晶重合溶媒とした。PCH506 とダイマー型 PCH506 を 10 対 1 の重量比で混合した混合液は均一系の混合液晶になることを偏光顕微鏡で確認された。その相転移温度と光学模様を Table 5-1 (c) と Figure 5-5 に示す。

Table 5-1 Phase transition temperatures of PCH500 derivatives

Phase transition temperature (°C)	
<div style="text-align: center;"> <math>\xrightarrow{\text{Heating}}</math>  <math>\xleftarrow{\text{Cooling}}</math> </div>	
(a) PCH506	$  \begin{array}{ccccc}  & & 38 & & \\  & & \xrightarrow{\quad} & & \\  C & & & N & \xrightarrow{45} I \\  & \swarrow & & \nwarrow & \\  & 15 & S & 35 & \\  & & \xleftarrow{\quad} & &   \end{array}  $
(b) Dimer-type PCH506	$  C \xrightleftharpoons[85]{105} S_1 \xrightleftharpoons[114]{120} S_2 \xrightleftharpoons[130]{131} N \xrightleftharpoons[140]{143} I  $
(c) LC mixture <sup>1)</sup>	$  \begin{array}{ccccc}  & & 37 & & \\  & & \xrightarrow{\quad} & & \\  C & & & N & \xrightarrow{55} I \\  & \swarrow & & \nwarrow & \\  & 20 & S & 31 & \\  & & \xleftarrow{\quad} & &   \end{array}  $
C: crystal, S: smectic, N: nematic, I: isotropic	
1) PCH506 : Dimer-type PCH506 = 10 : 1 ( weight ratio )	

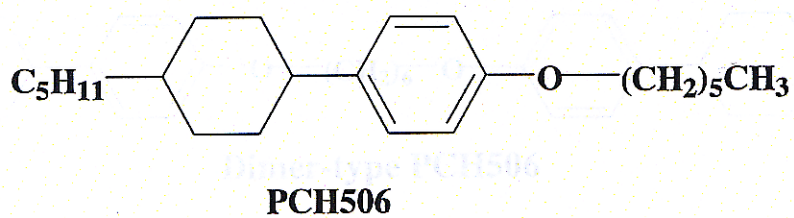
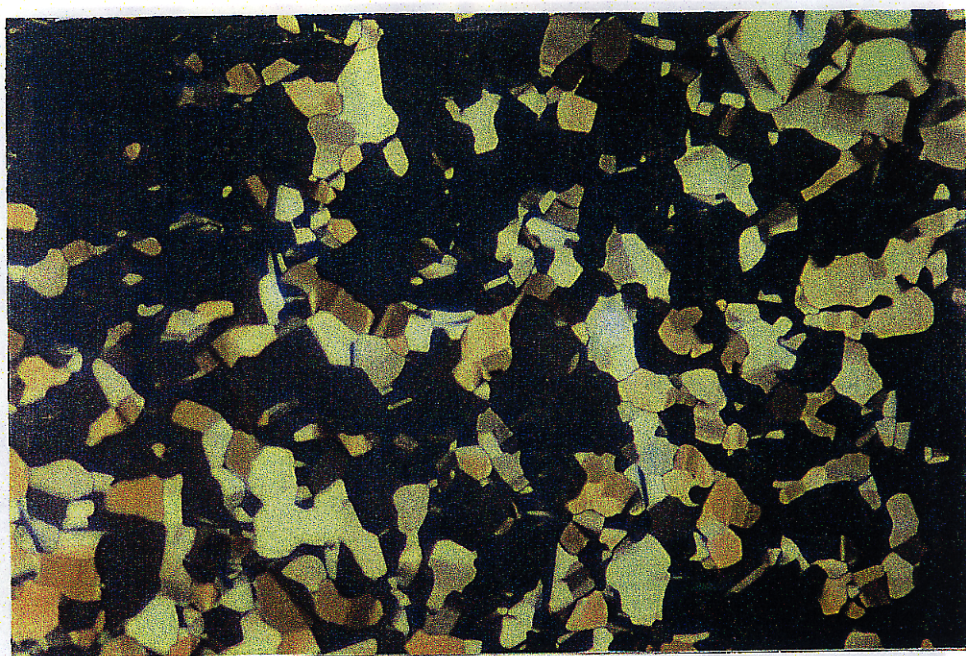


Figure 5-3 Polarizing optical micrograph of PCH506 at 25°C in cooling process.



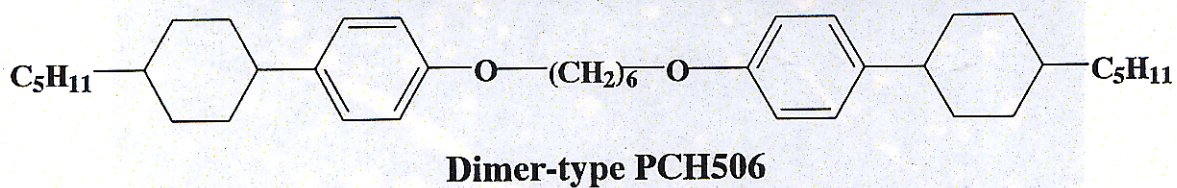
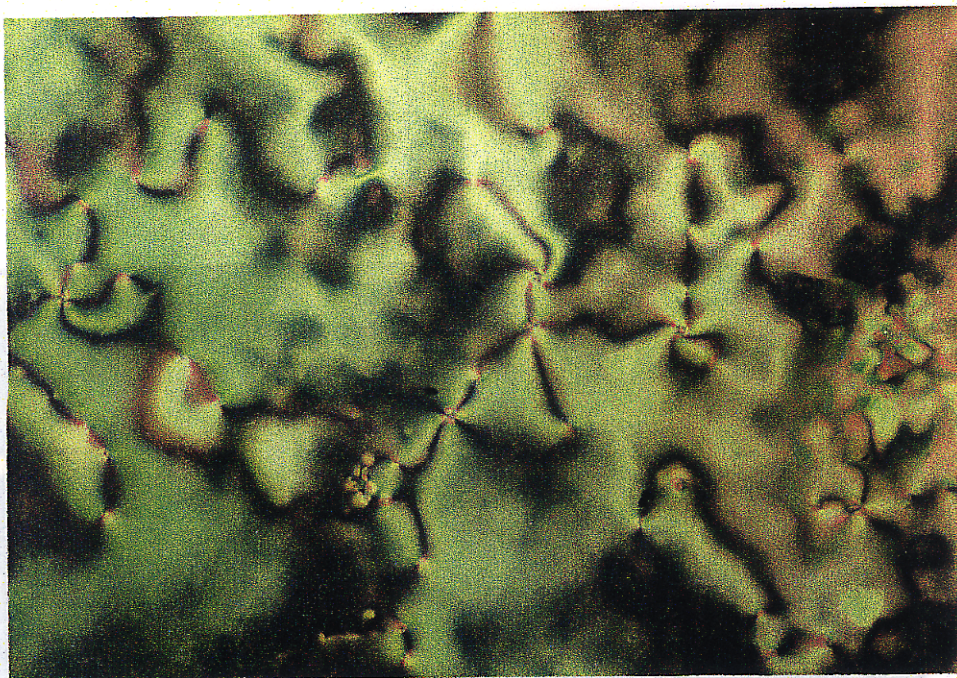
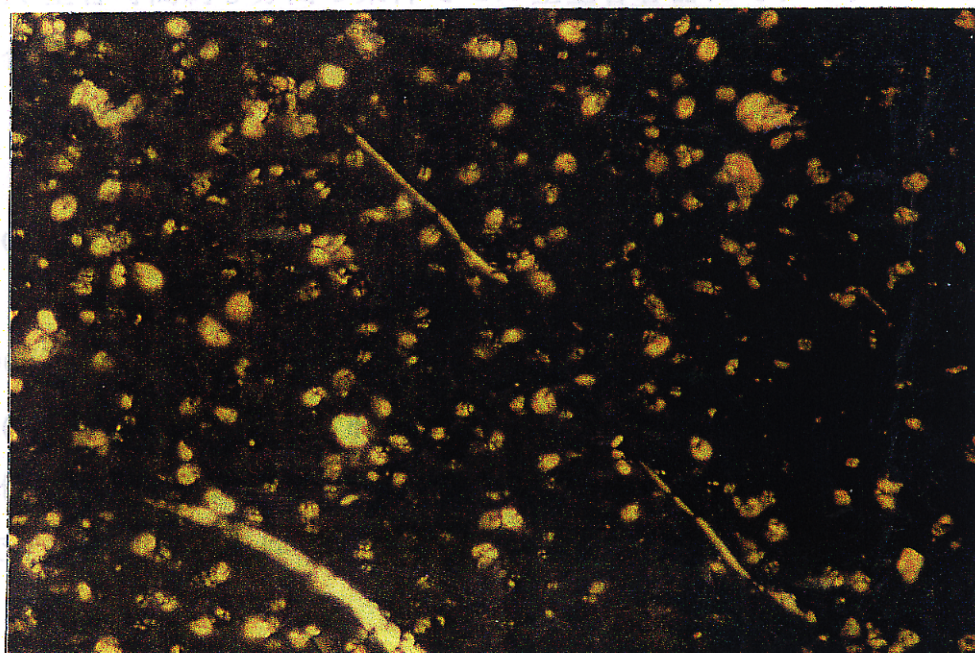


Figure 5-4 Polarizing optical micrograph of dimer-type PCH506 at 135°C in cooling process.





PCH506 : Dimer-typePCH506 = 10 : 1 ( weight ratio )

Figure 5-4 Polarizing optical micrograph of PCH 506 and dimer-type PCH506 mixture (weight ratio = 10 : 1) at 37°C in cooling process.

## 5-4 反応場の構築と薄膜の合成

### 5-4-1 PCH506 液晶溶媒

PCH506 液晶を重合溶媒として用い、これに  $\text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4$ 、 $\text{Et}_3\text{Al}$  の順で加えた。 $[\text{Ti}] = 0.05 \text{ mol/l}$ 、 $[\text{Al}] / [\text{Ti}] = 0.4$  の条件で液晶性触媒溶液を調製し、室温熟成した。薄膜の合成はこの液晶触媒がスメクチック相を示す  $30^\circ\text{C}$  でアセチレン圧約 40 Torr、重合時間約 5 分間の条件でセル型重合容器にてアセチレンの重合を行った。合成した薄膜はトルエン、1N の塩酸-メタノールで洗浄した後、真空乾燥した。

### 5-4-2 PCH506 と PCH 系ダイマー型液晶の混合液晶溶媒

PCH506 に 10 重量%のダイマー型 PCH506 を溶かし、これを重合溶媒として用い、 $\text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4$ - $\text{Et}_3\text{Al}$  を含む液晶性触媒溶液を  $[\text{Ti}] = 0.05 \text{ mol/l}$ 、 $[\text{Al}] / [\text{Ti}] = 0.4$  の条件で調製、室温熟成した。薄膜の合成は液晶触媒がネマチック相を示す  $40^\circ\text{C}$  で上記と同様な条件でアセチレンの重合を行った。

## 5-5 薄膜のモルフォロジーの考察

走査型電子顕微鏡 (SEM) の写真観察より、PCH506 室温液晶を重合溶媒として合成した薄膜は、Figure 5-7 に示すように、膜面に対してフィブリルが垂直に配向した従来にはない特異なモルフォロジーが見られた。さらに、ダイマー型 PCH506 と PCH506 の混合液晶を重合溶媒して合成した薄膜では、Figure 5-8 に示すように、フィブリルの垂直配向性が一層強まっていることを観察した。フィブリルの垂直配向を誘起させる原因としては、本章の序論に述べた液晶がホメオトロピック配向していることが考えられる。

PCH506 の液晶状態では液晶分子が層状に配列することが予想される。そのため、そのスメクチック相を示す温度領域でアセチレンの重合を行うと、アセチレンモノマーが液晶の層間へ拡散することが抑制されると考えられる。したがって、重合時の触媒表面の付近では基板へ垂直に伸びるフィブリルしか生成しない。PCH506 のスメクチック相液異方性反応場と、その反応場でのフィブリル生成からなるモデルを Figure 5-8 にまとめる。

ダイマー型 PCH506 と PCH506 の混合液晶を重合溶媒して重合を行った場合は、Figure 5-9 に示すように、分子長軸の比較的に長いダイマー型 PCH506 が分子長軸の短い PCH506 からなる層状構造を破壊し、層構造のないネマチック相になると考えられる。そのため、重合時にフィブリルの生成を阻害する障壁が解除され、フィブリルの生成が触媒表面のみならず、基板付近まで垂直に伸びることができる。したがって、合成した薄膜は膜面に対してフィブリルが長く伸び、その直径も上記のものより太くなったと考えられる。

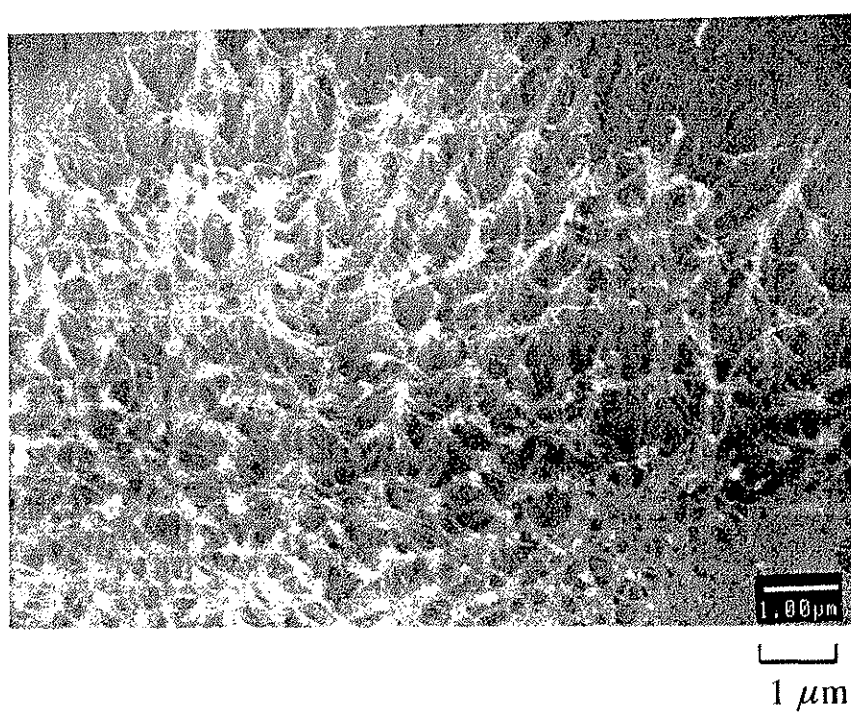


Figure 5-6 Morphology of vertically aligned (CH)<sub>x</sub> film synthesized in the LC PCH506 under homeotropic aligned smectic phase



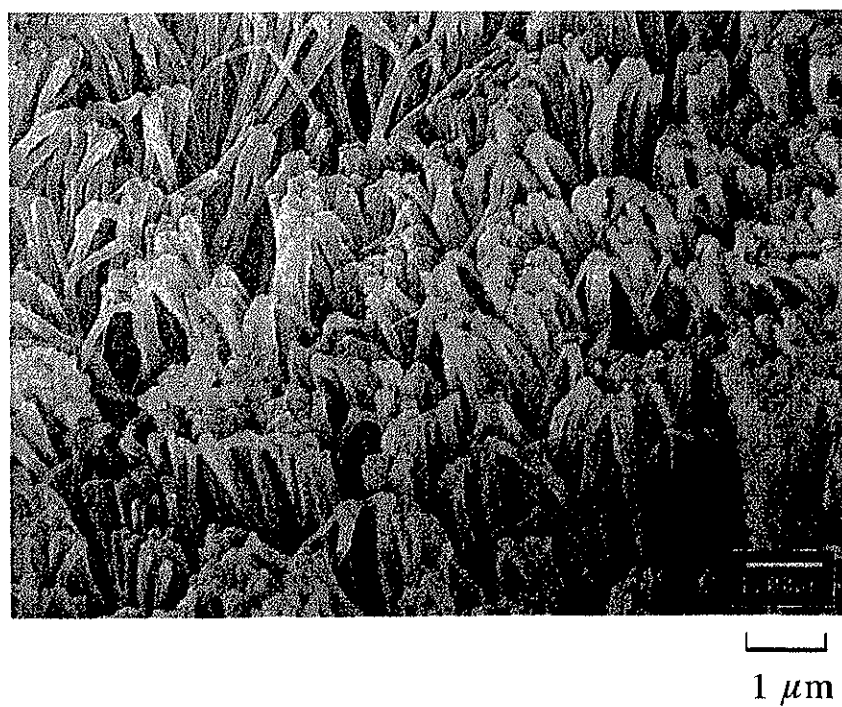
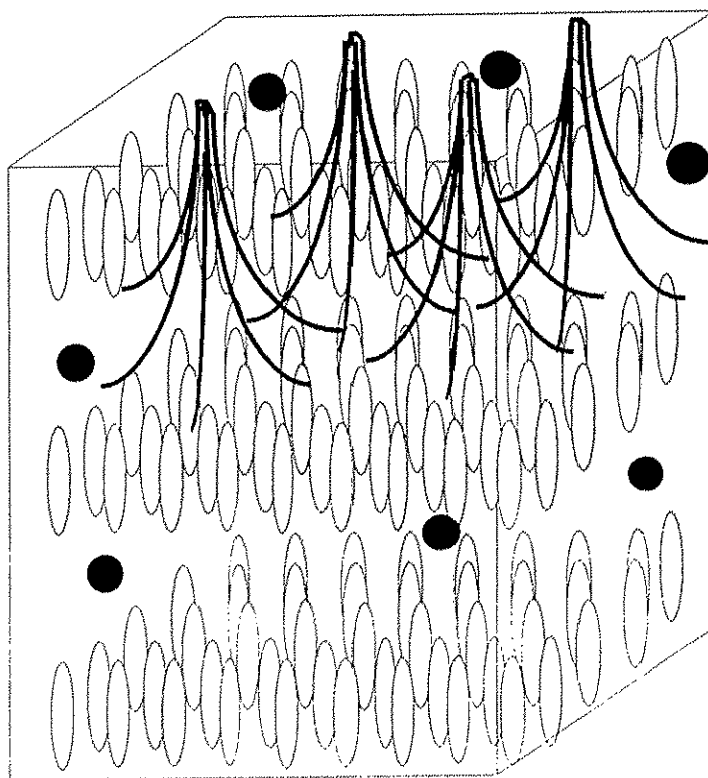


Figure 5-7 Morphology of vertically aligned (CH)<sub>x</sub> film synthesized in the LC mixture of PCH506 and dimer-type PCH506 under nematic phase.



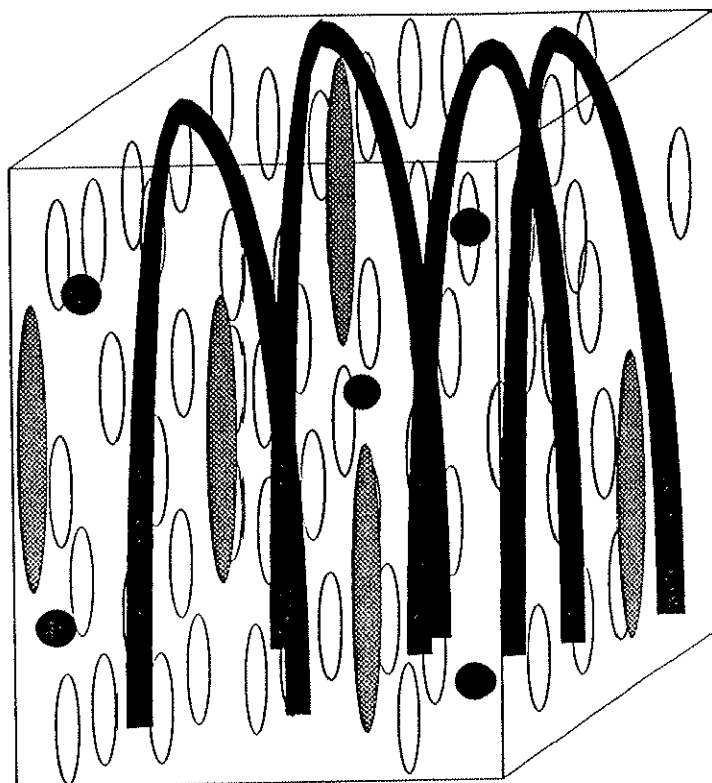
**Homeotropic aligned  
smectic phase**

● Catalyst

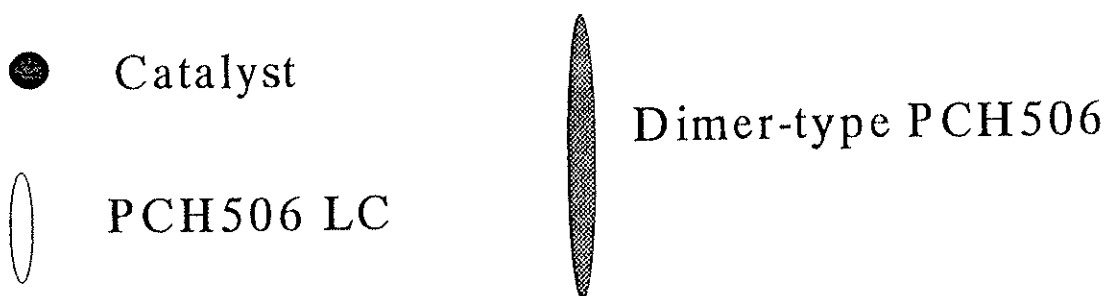
○ PCH506 LC

**Fibril Morphology in Anisotropic Reaction Field**

Figure 5-8 Model of vertically aligned  $(CH)_x$  fibrils synthesizing in anisotropic reaction field constructed with the LC of PCH506 under homeotropic aligned smectic phase.



**Homeotropic aligned  
nematic phase**



### **Fibril Morphology in Anisotropic Reaction Field**

Figure 5-9 Model of vertically aligned  $(CH)_x$  fibrils synthesizing in anisotropic reaction field constructed with the LC mixture of PCH506 and dimer-type PCH506 under homeotropic aligned nematic LC solvent.

References

- [1] K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **14**, 199 (1986).
- [2] K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, K. Akagi, H. Shirakawa,  
*Synth. Met.*, **17**, 247 (1987).
- [3] K. Akagi, K. Katayama, M. Ito, H. Shirakawa, K. Araya,  
*Synth. Met.*, **28**, D51 (1989).
- [4] K. Akagi, K. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, *Synth. Met.*, **17**, 241 (1991).
- [5] H. Shirakawa, K. Akagi, S. Katayama, K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara,  
*J. Macromol. Sci Chem.*, **A25**, 643 (1988)
- [6] K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, *Polym. J.*, **19**,  
185 (1987)
- [7] T. Tsuji, M. Negishi, K. Yao, T. Kubo, H. Takezoe, A. Fukuda, B.S. Scheuble,  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1473 (1989)
- [8] 日本化学会編, 季刊 化学総説 22 ; 液晶の化学, 学会出版センター (1994)
- [9] 岩柳茂夫, “液晶”, 共立出版 (1996)
- [10] 高分子学会編, 小出直之／坂田国輔著, 高分子新素材 one point 10 ;  
共立出版 (1996)
- [11] 佐々木昭夫／苗村省平 編著, K books series 93 ;  
液晶ディスプレイのすべて, 工業調査会 (1997)
- [12] 佐藤進 著, 液晶の世界, 産業図書株式会社 (1997).