

ポリ(2,5-フランジイルビニレン)フィルムの合成

村田, 英幸
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

筒井, 哲夫
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

斎藤, 省吾
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17148>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 11 (2), pp.187-193, 1989-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

ポリ(2,5-チエニレンビニレン)フィルムの合成

村田 英幸**・筒井 哲夫*・斎藤 省吾*

(平成元年5月31日 受理)

Preparation of Poly (2,5-thienylenevinylene) Films

Hideyuki MURATA, Tetsuo TSUTSUI and Shogo SAITO

Preparation of high quality poly (2,5-thienylenevinylene) (PTV) films via organic solvent-soluble precursor polymer was investigated. The polymerization conditions for the preparation of stable and processable PTV precursor polymers were described. The perfect conversion from precursor polymer to PTV was realized by use of acid catalyst. The conversion temperature was reduced down to 80°C and no side reaction occurred, when a small amount of hydrochloric acid was supplied in vapor phase. CP/MAS ¹³C-NMR spectra showed that the fully converted PTV had no chemical defect originating from sp³-hybridized carbon. The structural defect in fully converted PTV was analyzed from UV-Vis and infrared absorption spectra. Those spectra suggested that the cis-vinylene linkage was produced for reducing chain strain.

1. 緒 言

主鎖π共役系高分子は高い三次の非線形感受率やサブピコ秒オーダーの高速非線形応答性を持ち光破壊に対するしきい値も高いため、三次の非線形光学材料の有力な候補として精力的に研究が行われている^{1),2)}。非線形光学材料として主鎖π共役系高分子を用いる場合、緻密で均一な薄膜が得られることが必要不可欠であるが、一般に不溶不融な主鎖π共役系高分子は加工性を持たず薄膜化は容易ではない。主鎖π共役系高分子に加工性を賦与する方法として、大きく分けて二つの方法がある。第一は、共役系高分子の主鎖に長鎖アルキル基などの置換基を導入して共役系高分子自身に加工性を持たせる方法であり、第二の方法としては成形可能な前駆体高分子を経由して成形加工を加え、その後求める共役系高分子に変換する、いわゆる“前駆体高分子経由の方法”である。第一の方法では加工性を賦与するために導入した置換基のために、膜中の機能基の密度低下や機械的強度の低下は避けられない。また置換基に由来する熱振動の増加によるπ共役連鎖長の減少も考えられる。これに対して前駆体高分子経由の方法の場合、得られる主鎖π共役系高分子は長鎖

置換基を持たず、これらの欠点を完全に回避することができる。しかし、前駆体高分子経由の方法には、この方法に固有な問題も存在する。第一は、後に化学反応により共役系高分子へ変換しなければならない中間体高分子であるが故の化学的安定性に関する問題であり、第二は成型加工済みの前駆体高分子を固相反応により主鎖π共役系高分子へ転換することに関連する問題である。

我々は有機溶媒に可溶な前駆体高分子からポリ(2,5-チエニレンビニレン) (PTV) を得ることに成功し、得られた PTV フィルムの示す電子伝導性³⁾や、金属的反射特性⁴⁾および非線形光学効果⁵⁾について報告してきた。前駆体高分子を熱処理して得られる PTV フィルムは前駆体高分子フィルムの形状を維持したまま生成するため、前駆体高分子の膜質が PTV の膜質を直接決定する。したがって、良質な PTV フィルムを得るためには安定で加工性に富む前駆体高分子が必要である。また前駆体高分子から PTV への変換反応が不完全な場合や副反応が生じる場合、飽和メチレン鎖に由来する sp³炭素が生じπ共役系の発達が抑制される。その結果、分子鎖上での電子の非局在化が制限され PTV の光学的、電子的物性に悪影響を及ぼすと考えられる。すなわち前駆体高分子から PTV への変換反応を完全に進行させる必要がある。

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻博士課程

本研究では、重合条件が前駆体高分子の成膜性及び安定性に与える影響について詳細に検討し、良質な前駆体高分子を得るための重合条件を確立した。また前駆体高分子から PTV への変換反応に関して、この反応が酸触媒の使用により完全に進行することを見だし、変換が不完全な場合に生じる化学的欠陥を検出、分類した。さらに完全に変換を進行させても避けることのできない構造的欠陥についても議論できることがわかった。

2. 実験

2.1 前駆体高分子の合成

PTV の合成スキームを Fig. 1 に示す。有機溶媒に可溶性前駆体高分子 II はモノマーの重合によって得られる水溶性のスルホニウム塩高分子電解質 I とメタノールを反応させることによって合成した。実験操作を以下に示す。

モノマー、2,5-ビス(メチレンジメチルスルホニウムクロライド)チオフェン、を任意の混合比の水-メタノール混合溶媒に溶解させ、所定の濃度のモノマー溶液を調製した。モノマー溶液を、冷媒(ドライアイス-メタノール)で求める温度まで冷却し、系内を窒素置換した。モノマー溶液を攪拌しつつ、塩基溶液(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド; $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ のメタノール溶液)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、6時間攪拌し重合反応を完了させた。過剰に塩基を加えて反応を行った場合は、希塩酸によって過剰の塩基を中和した。得られたスルホニウム塩高

分子電解質溶液を室温まで2時間かけて昇温した。淡黄色~橙色に着色した析出物として粗生成物を得た。精製は粗生成物を THF に溶解させ大過剰の貧溶媒(メタノールあるいはエーテル)で再沈することによって行った。本実験では、重合反応において1)重合温度2)モノマー濃度および塩基濃度3)モノマーと塩基のモル比4)溶媒(水-メタノールの混合比)を考え、これらを独立に変化させたとき、前駆体高分子の収率と成膜性に与える影響を検討した。

各条件で得られた前駆体高分子のキャラクタリゼーションは ^{13}C 、 ^1H -NMR, IR, 元素分析, DSC, GPC によって行った。

2.2 前駆体高分子から PTV への変換

精製した前駆体高分子 II の THF 溶液(0.1wt%)を室温、空气中でキャストし1~30 μm のフリースタANDINGフィルムを作製した。また0.1 μm 以下の薄膜は石英基板上にスピコーティング(室温、空气中、4000r.p.m.)することによって作製した。得られたフィルムは減圧下60~80 $^\circ\text{C}$ で12時間以上乾燥した。前駆体高分子から PTV への変換は窒素中あるいは酸性雰囲気下において前駆体高分子のメトキシ基を熱的に脱離させることによって行った。窒素雰囲気下での脱離反応は系内を窒素置換した後、所定の温度(80~300 $^\circ\text{C}$)で2時間加熱することによって行った。酸性雰囲気下での反応は窒素を濃塩酸、濃硫酸、塩化カルシウムの順に通過させて得られる窒素と塩化水素の混合ガス中で行った。各条件下で得られた PTV フィルムは IR, UV-Vis スペクトル、元素分析および

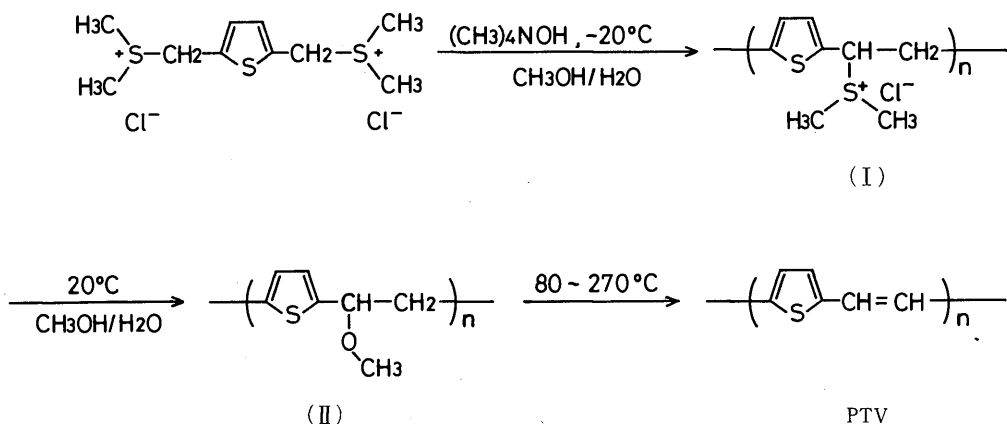


Fig. 1 Synthetic route of poly(2,5-thienylenevinylene).

CP/MAS ^{13}C -NMR により分析した。

3. 結果と考察

3.1 重合条件の決定

各種の反応条件で得られた前駆体高分子 II の収率および成膜性に関する結果を **Table 1** に、また ^1H -NMR

と IR の結果を **Fig. 2** 及び **Fig. 3** に示す。なお図中、各スペクトルに付けられた **A, B, C** の記号は **Table 1** の成膜性の表示に用いた記号と対応している。安定で成膜性に優れた前駆体高分子 (記号 **A** で表示) は 4 および 5 の条件で重合を行った場合に得られた。

条件 1 と 2 および条件 3 と 4 の結果を比較すると前

Table 1 Conditions and products for the polymerization reactions of the bis-sulfonium salt monomers.

| Run | Concentration (M) | | Molar ratio base/monomer | Temperature (°C) | Solvent MeOH/H ₂ O | Color | Processibility | Yield (%) |
|-----|-------------------|------|-----------------------------|---------------------|----------------------------------|--------|----------------|--------------|
| | monomer | base | | | | | | |
| 1 | 0.1 | 0.2 | 1.5 | -10 | 2 | red | C | 16.1 |
| 2 | 0.1 | 0.2 | 1.5 | -20 | 2 | orange | B | 10.0 |
| 3 | 0.5 | 0.2 | 1.5 | -20 | 2 | 〃 | B | 30.2 |
| 4 | 0.5 | 0.2 | 1.0 | -20 | 2 | yellow | A | 30.5 |
| 5 | 0.5 | 0.9 | 1.0 | -20 | 2 | 〃 | A | 44.3 |
| 6 | 0.5 | 0.9 | 1.0 | -20 | 0.5 | 〃 | D | 59.7 |

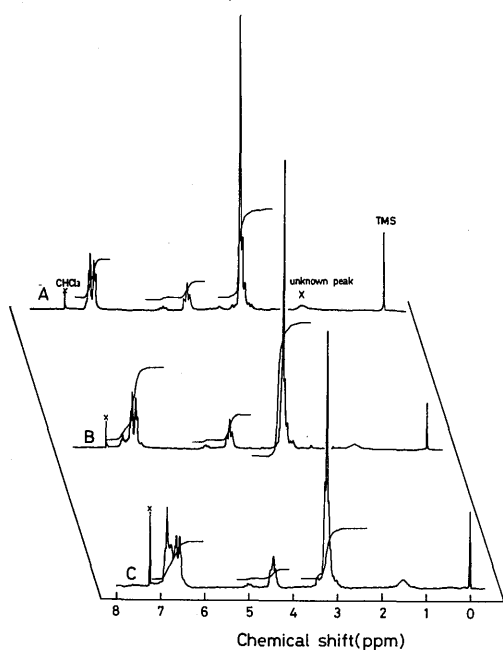


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of precursor polymers obtained from various reaction conditions.

A: run 5 in Table 1

B: run 3 in Table 1

C: run 1 in Table 1

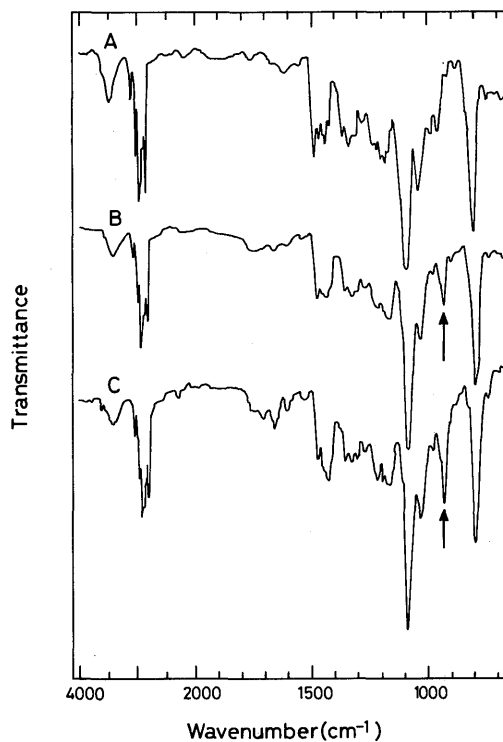


Fig. 3 Infrared spectra of precursor polymer films obtained from various reaction conditions.

A: run 5 in Table 1

B: run 3 in Table 1

C: run 1 in Table 1

駆体高分子の成膜性は重合温度およびモノマーと塩基のモル比に対して敏感であることがわかる。ここで前駆体高分子の成膜性と着色度の関係に注目すると、着色度の低いものほど成膜性に優れる傾向がある。凝集して均一な膜を形成しない前駆体高分子の¹H-NMR スペクトル (Fig. 2, B および C) には 6.84ppm にオレフィンのプロトンによる吸収が現れており、この吸収の増大 (A→B→C) にともなってメトキシ基のメチルプロトンの積分比が減少した。さらに IR スペクトル (Fig. 3, B および C) にはトランス-ビニレンの C-H 面外変角振動に帰属される吸収が 927cm⁻¹ に見られることから、着色の原因は、前駆体高分子中に存在する部分的に生成したチエニレンビニレンセグメントによるものと考察した。

Fig. 1 のスキームに示したように重合反応によって生成するのはスルホニウム塩高分子電解質 I である。この場合、脱離基であるスルホニウム基は安定性に乏しく⁶⁾熱や過剰の塩基によって容易に脱離反応を起こす。このため比較的高い温度や過剰の塩基を用いた条件下で重合すると、重合反応中に脱離反応を起こす確率が高くなり、重合終了時にはチエニレンビニレンセグメントを多く含むスルホニウム塩高分子電解質が生成する。重合中に生成したチエニレンビニレンセグメントは高分子鎖を剛直にするため水-メタノール混合溶媒に対する溶解度の低下を招く。その結果、引続き起こるスルホニウム塩の置換反応が完結する以前に析出が起こり有機溶媒可溶な前駆体高分子中にもスルホニウム基が比較的多量に存在する。このように着色した前駆体高分子の場合、剛直なチエニレンビニレン部分を持つため成膜性が低下し、しかも不安定なスルホニウム基も存在するため安定性が低下する。

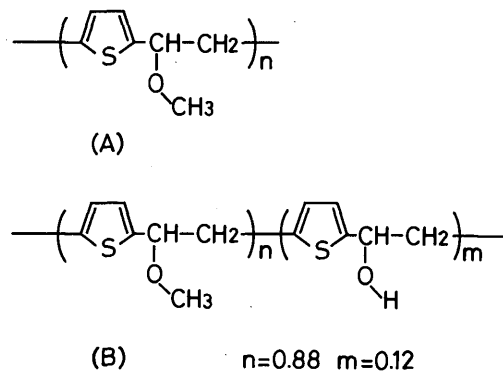
一方 6 の条件すなわち、水の比率が高い溶媒を用いて反応を行った場合、得られた前駆体高分子は着色度が低いにもかかわらず有機溶媒に対する溶解度は極端に低下した。この場合重合反応中におけるスルホニウム基の脱離による難溶化は考え難い。後に述べるが前駆体高分子は脱離基としてメトキシ基以外に水酸基を持つ共重合体である。溶媒として水を過剰に用いた条件下で得られた前駆体高分子は IR スペクトルに大きな水酸基の吸収を示した。したがって水の比率が高い溶媒で反応させたときに得られた前駆体高分子の成膜性の低下は、前駆体高分子中に存在する水酸基の比率が高くなり有機溶媒に対する溶解性を低下させた結果と

考えられる。

3.2 前駆体高分子のキャラクタリゼーション

成膜性に優れた前駆体高分子の IR スペクトル (Fig. 3, A) には 1,092cm⁻¹ にエーテル結合の C-O-C 伸縮振動に帰属される吸収があり、前駆体高分子が脱離基としてメトキシ基を有していることを確認した。しかし、3,440cm⁻¹ には水酸基の伸縮振動と思われる吸収が現れており、メトキシ基以外に水酸基も脱離基として存在していることを示唆していた。この前駆体高分子の¹H-NMR スペクトル (Fig. 2, A) には、4.44ppm のメチンプロトンの他に 5.00ppm に強く脱遮蔽されたメチンプロトンが観察された。ケミカルシフトおよび IR の結果から、5.00ppm の共鳴を α 位に水酸基を持つメチンプロトンに帰属した。¹H-NMR の積分比から求めた繰り返し単位の構成比は m=0.88, n=0.12 であり、元素分析結果と一致した。

以上の結果から前駆体高分子の化学構造は Fig. 4 B に示したような共重合体であると考察した。この事は DSC の結果からも支持された。Fig. 5 は前駆体高分子の示す DSC サーモグラムである。T_g と思われる吸熱が 40°C 付近に見られ、脱離に起因すると思



| Precursor | C% | H% |
|-----------|-------|------|
| calcd. A | 59.97 | 5.75 |
| calcd. B | 59.57 | 5.62 |
| found | 59.41 | 5.60 |

Fig. 4 Chemical structures of precursor polymers and the result of elemental analysis.

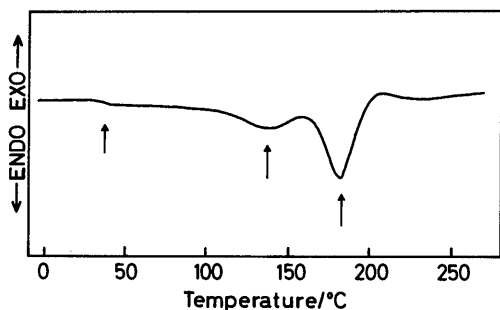


Fig. 5 DSC thermogram of the precursor polymer.

われる二つの吸熱ピークが140°Cと180°Cに観察された。これらの吸熱ピークは、それぞれ水酸基の脱離とメトキシ基の脱離によるものと考えられる。

THFを溶媒に用いたGPC測定の結果、前駆体高分子の平均分子量はポリスチレン換算で $M_w=2.2 \times 10^5$ 、 $M_n=1.4 \times 10^4$ であった。

3.3 前駆体高分子から PTV への変換

高真空下および酸性雰囲気下200°Cで得られた PTV 薄膜の紫外-可視および赤外吸収スペクトルを Fig. 6, 7 に示す。酸性雰囲気下で得られた PTV の吸収スペクトルは可視域に大きな吸収を示し前駆体高分子で見られるような 255nm の非共役チオフェンの吸収が完全に消失した。これに対して高真空下で得られた PTV は反応時間が12時間と長いにもかかわらず非共役チオフェンの残留が認められ、可視域のスペクトルからも共役系の発達が抑制されていることが分かった。このスペクトルを以前 Kossmehel らによって求められた PTV オリゴマー試料のスペクトル⁷⁾と比較すると、およそ4個のチエニレンピニレン単位が共役しているに過ぎない。

高真空下で得られた試料の IR スペクトルには、 $1,090\text{cm}^{-1}$ に脱離基の示すエーテルの吸収や $2,900\text{cm}^{-1}$ に飽和メチレンの吸収が残留していた。さらに $1,660\text{cm}^{-1}$ には α, β -不飽和ケトンに帰属される吸収が観察された。これらの事は、脱離の不完全さに加えて副反応の進行によりカルボニル基が生成していることを示唆している。しかし酸性雰囲気下で得られた PTV には脱離基やカルボニル基の吸収は全く認められず完全な PTV 構造へ変換されていることは明らかである。

このことは固体高分解能 ^{13}C -NMR の結果からも確

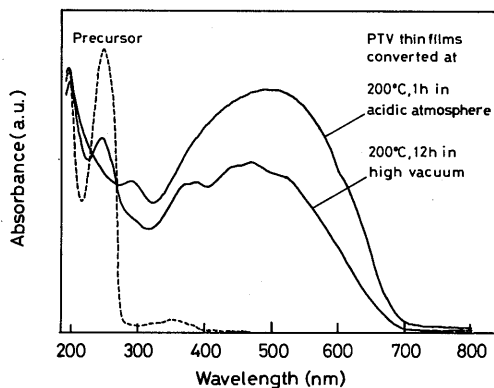


Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of PTV thin films.

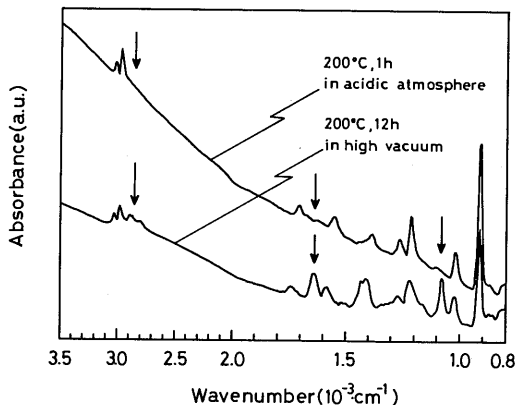


Fig. 7 Infrared spectra of PTV thin films.

認することができた。Fig. 8 は変換条件を調整して故意にカルボニル基を生成させた試料とカルボニル基を全く含まない試料の固体高分解能 ^{13}C -NMR スペクトルである。赤外吸収スペクトルからは完全に PTV へ変換されたと言われる試料の NMR スペクトルには、それぞれチオフェン環の2,5-位の炭素 (142.5ppm)、3,4-位の炭素 (128.8ppm)、およびピニレンの炭素 (122.7ppm) に帰属される共鳴が観察された。さらに sp^3 炭素の共鳴がみられる領域にはスピニングサイドバンド以外のピークは見られなかった。これに対して IR スペクトルにカルボニルの吸収を示す試料の場合、ピニレン炭素の共鳴が相対的に小さく現れ、またサイドバンドピークに重なって sp^3 炭素の存在が示されたこの sp^3 炭素の共鳴はカルボニル基に隣接したメチレン基によるものと考えられる。

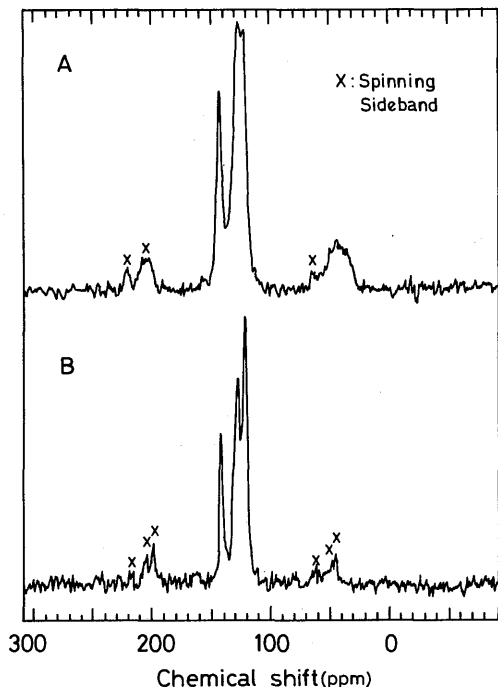


Fig. 8 CP/MAS ^{13}C -NMR spectra of PTV films. Chemical shifts are given in comparison with TMS.
A: PTV film containing carbonyl groups
B: Fully converted PTV film

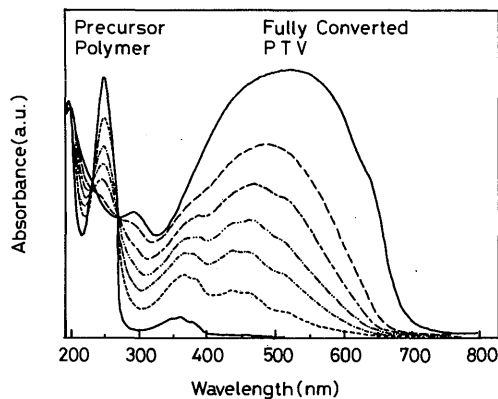


Fig. 9 Change of UV-Vis absorption spectra during conversion from precursor polymer to PTV.

以上のように、前駆体高分子の変換を酸触媒存在下で行うことにより、 sp^3 炭素に起因する化学的欠陥の全く無い PTV を得ることが可能になった。また酸触媒を使用することによって80℃前後の低い温度でさえ PTV への変換が可能であることも確認した。次に、PTV 薄膜中に存在すると思われる構造的欠陥について検討する。

前駆体から PTV への変換過程でみられる紫外—可視吸収スペクトルの変化を **Fig. 9** に示す。変換の初期には非共役チオフェンの吸収が減少するにしたがって可視域の吸収は、その形状を変化させながら最大吸収波長を長波長側へと移動させた。等吸収点は268nm に現れた。しかし、さらに変換が進行すると可視域の微細構造は見られなくなり、最終的に非共役

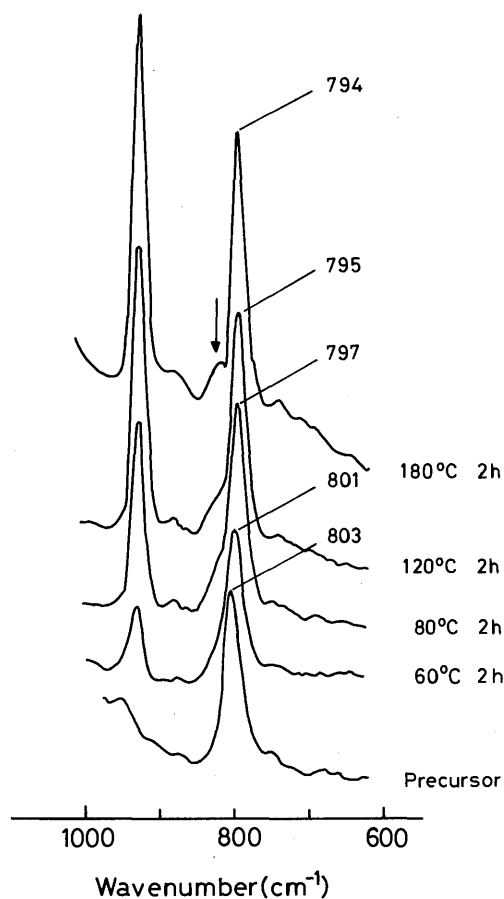


Fig. 10 Change of infrared spectra during conversion from precursor polymer to PTV.

チオフェンの吸収は消失した。非共役チオフェンの吸収が消失すると同時に新しい吸収が 290nm に現れた。

PTV のモデル化合物である 1,2-ビス (2-チエニル) エテンにはシス-トランスの幾何異性体が存在する。シス異性体の吸収は 300nm 付近に最大吸収をもつ幅広いスペクトルを与える⁸⁾。さきに述べた変換の最終段階で現れる新たな吸収が、その吸収位置および形状においてシス異性体の吸収スペクトルと一致したことから、この吸収はシス-ビニレン基に起因する吸収であると考えられる。

一方、変換過程の IR スペクトル (Fig. 10) には、変換にともなってトランス-ビニレン基の面外変角振動が増大すると共に、チオフェン環の面外変角振動が低波数側へとシフトする現象が観察された。さらに、先に示した光吸収スペクトルに新たなピークが現れ始める試料には、この吸収の高波数側にショルダーが現れ始め、その後、変換の進行にともなって明かな吸収を示した。この吸収位置は前駆体高分子の示す非共役チオフェンの面外変角振動の吸収位置と一致する。したがって、この吸収を共役面と同一平面上にないチオフェン環の C-H 面外変角振動に帰属した。

以上のスペクトルデータから前駆体高分子から PTV への変換過程における挙動を考察してみる (Fig. 11)。変換の初期に生成するのは主にトランス構造を持つ伸びきったチエニレンビニレン単位であるが前駆体高分子はランダムコイルであるため、屈曲部や絡ま

り合いのある部分ではトランス構造は生成しにくい。この場合、トランス構造が生成しようとするコンホメーションの大幅な変化が伴わなければならない。しかし変換の進行と共に分子鎖は剛直になっており分子鎖が運動するためには大きなエネルギーが必要である。そこでこれらの部分ではシス-ビニレン構造が生成し分子鎖の歪を解消していると考えられる。もちろんトランス-ビニレン基で結合した場合でもビニレン基とチオフェン環の間の単結合まわりの回転によってある程度の歪は解消できるが、三次元的な歪はシス-ビニレン基でなければ解消できない。

分子モデルによればシス-ビニレン基で結合したチオフェン環は構造的に平面構造を取ることが困難である。したがって π 共役面の平面性が低下し、この部分が構造的欠陥として電子的な非局在化を抑制する一因となると考えられる。

4. ま と め

重合条件が前駆体高分子に与える影響を明らかにすることによって、良質な前駆体高分子を得るための重合条件を確立した。得られた前駆体高分子を分析し前駆体高分子の化学構造、平均分子量、熱安定性 (ガラス転移温度、脱離基の脱離温度) など基礎的な性質を明らかにした。また、前駆体高分子から PTV への変換反応が酸触媒の使用によって完全に進行することを見いだした。酸触媒を用いた変換反応によって sp^3 混成炭素に起因する化学的欠陥を除去できることが分かった。さらに、PTV 中に存在する構造的欠陥の一つとしてシス-ビニレン基の存在を指摘した。

参 考 文 献

- 1) G. M. Cater, M. K. Thakur, Y. J. Chen and J. V. Hryniewicz Appl. Phys. Lett., **47**, 457 (1985).
- 2) T. Hattori and T. Kobayashi, Chem. Phys., **133**, 230 (1987).
- 3) S. Yamada, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1987**, 1448.
- 4) S. Tokito, H. Murata, T. Tsutsui and S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., **27** (9), L1726 (1988).
- 5) T. Kaino, K. Kubodera, H. Kobayashi, T. Kimura, S. Saito, T. Tsutsui, S. Tokito and H. Murata, Appl. Phys. Lett., **53** (21), 2002 (1988).
- 6) D. D. C. Bradley, J. Phys. D; Appl. Phys. **20**, 1389 (1987).
- 7) G. Kossmehl, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., **83**, 417 (1979).
- 8) A. A. Zimmerman, C. M. Orlando, Jr., M. H. Gianni and K. Weiss, J. Org. Chem., **34** (1), 73 (1969).

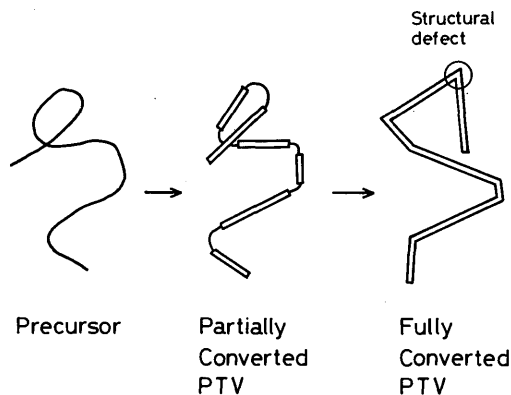


Fig. 11 Schematic representation of the change of polymer chains during conversion from precursor polymer to fully conjugated structure.