

# 長鎖分岐アルコキシ置換基を有する ポリ(フェニレンビニレン-アゾメチン) (2)

東邦大理 ○石橋 洋祐、石井 淳一、長谷川 匡俊

## 【緒言】

$\pi$ 共役ポリマーの1つであるポリパラフェニレンビニレン (PPV) は有機発光ダイオード (OLED) 用発光材料として注目されている。一方、芳香族ポリアゾメチン (PAzM) もまた $\pi$ 共役ポリマーであり興味深い特性を示すことが知られている。しかしながら PAzMs の多くは、溶媒溶解性に乏しく高分子量体を得難い上に、PPV のような蛍光特性を示すことが少ない。そこで、本研究では、長鎖アルコキシ置換基を有する発光性フェニレンビニレン基とアゾメチン構造を有する芳香族ポリ(フェニレンビニレン-アゾメチン) (PPV-AzM) の合成を試み、その蛍光特性について検討した。

## 【分子設計】

図1に示した高い蛍光量子収率を有し溶媒可溶性ポリマーである Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) をベースポリマーとして選択して青色発光を実現させるため IPA を共重合し、そして HOMO レベルの変化を期待してイミン基 (-CH=N-) の導入を試みた。

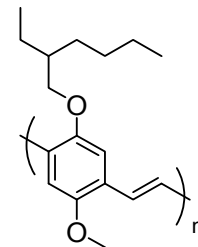


図1 MEH-PPVの化学構造。

## 【実験】

図2に示すスキームでホスホニウム塩モノマーを合成し、FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR、元素分析、及び融点測定より純度の高い目的物が得られたと判断した。そのホスホニウム塩モノマーとイソフタルアルデヒド (IPA) とを Wittig 反応によって MEH-PPV と IPA 構造を含む共重合体 (PPV-IPA) を得た<sup>[1]</sup>。一方、イミン基含有ポリマーは、末端アルデヒドオリゴマーを合成した後、続いてジアミンである TFMB を 10 mol%加えることでイミン基を含む PPV-AzM を重合した。また、MEH-PPV は BBMB をカリウム *tert*-ブトキシドによって脱ハロゲン化し重合した。得られた全てのポリマーは多量のメタノールで繰返し再沈殿して精製した。精製したポリマーは FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR によって同定した。

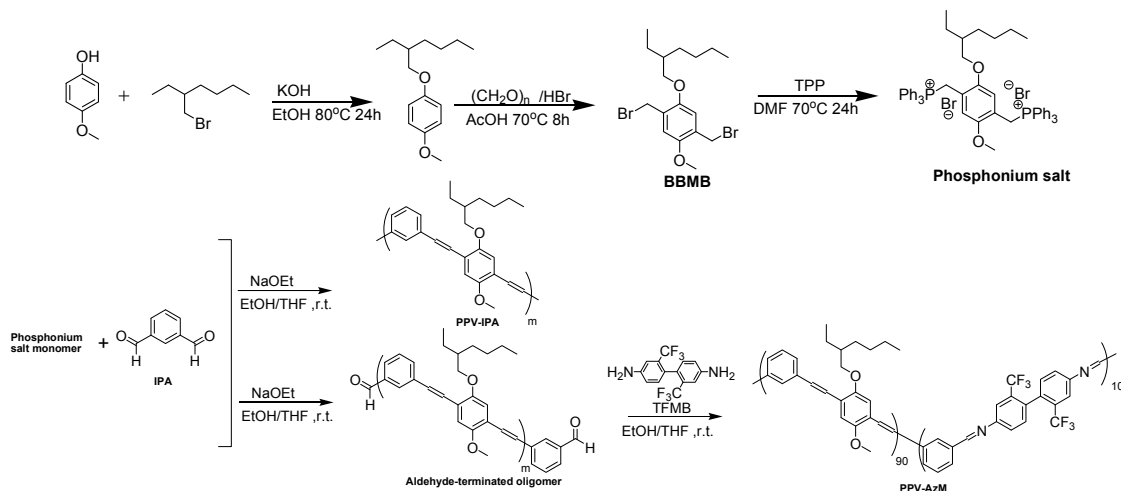


図2 MEH-PPV とイソフタルアルデヒドとの共重合 (PPV-IPA) 系とイミン基含有 PPV-AzM の合成スキーム。

## 【測定】

**溶解性試験**；ポリマー粉末を 1 wt%になるように有機溶媒で溶解させ溶解性を確認した。

**GPC による分子量測定**；THF に可溶性ポリマー粉末は、溶離液を THF とし、Shodex KF-806L カラムを用いて流速 1 mL /s、UV 検出波長 300 nm で標準ポリスチレン換算より数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、分子量分散 ( $M_w / M_n$ ) を決定した。

**溶液・薄膜の紫外可視吸収スペクトル・蛍光スペクトル・CIE 色座標測定**；クロロホルム溶液 ( $1 \times 10^{-6}$  base M) (または薄膜) における蛍光測定は、吸収極大波長  $\lambda_{EX}$  で励起し、励起側と蛍光側のスリット幅をそれぞれ 10 nm、10 nm (薄膜は 5 nm、5 nm) で側面測光 (薄膜は表面測光) によって測定した。蛍光量子収率 ( $\Phi$ ) は、溶液の場合 1N 硫酸キニーネ水溶液 ( $\Phi = 0.55$ ) を標準にして求めた。蛍光発光の発光色を示す CIE 色座標は JIS-Z-8701 に従い計算した。

**熱分析**；DSC (昇温速度 10 °C/min) によってガラス転移温度 ( $T_g$ ) を決定し、熱分解開始温度は窒素雰囲気下 5 %重量減少温度 ( $T_d^5$ ) とし、TG-DTA (昇温速度 10 °C/min) で測定した。

## 【結果と考察】

**1. 重合結果と溶解性**；重合したポリマーの分子量と各有機溶媒に対する溶解性を表 1 にまとめた。MEH-PPV と IPA を共重合した PPV-IPA は重量平均分子量が 10 万以上であり高分子量体が得られた。また、それらのポリマーは、ヘキサン以外の溶媒に可溶であった。これは、2-エチルヘキシル基および IPA の屈曲した構造が溶解性を高めていると考えられる。一方、イミン基を導入した PPV-AzM は、重量平均分子量が 2 万弱であり他のポリマーに比べ低い結果となった。これは、TFMB に置換されているトリフルオロメチル基がアミンの反応性を低下させていることが理由として考えられる。PPV-AzM の溶解性に着目すると、従来の芳香族 PAzM は溶媒にほとんど溶解しないが、PPV-AzM は汎用の有機溶媒に室温で可溶であった。これは、イミン基濃度が低いことや分子量が低いことが理由として挙げられるが、TFMB の嵩高いトリフルオロメチル基によっても溶媒溶解性が向上している可能性がある。

表 1  $\pi$ 共役ポリマーの分子量と有機溶剤に対する溶解性。

Polymer	$M_w$	$M_w/M_n$	Solubility				
			Chloroform	THF	NMP	Toluene	Hexane
MEH-PPV	204,800	8.11	+	+	+	+	-
PPV-IPA	126,700	9.09	+	+	+	+	-
PPV-AzM	17,200	4.39	++	++	++	++	-

(++) soluble at room temperature, (+) soluble upon heating and remained homogeneous after cooling to room temperature, (-) insoluble

## 2. ガラス転移温度 $T_g$ と熱分解温度

重合したポリマー粉末の熱分析結果を図 3 に示す。図 3 (a) に示すように長鎖アルコキシ置換基が導入されている MEH-PPV はガラス転移温度が観測されなかつた。恐らく主鎖を構成するパラフェニレンビニレン骨格の剛直な構造が原因と思われる。MEH-PPV に IPA が組み込まれた PPV-IPA と PPV-AzM は明瞭なガラス転移点が観測された。これは剛直なパラフェニレンビニレン骨格が IPA の屈曲した構造によって分子運動が許容された結果と考えられる。一方、5%熱重量減少温度に関しては、MEH-PPV が最も低く 380°C であった。これは、他のポリマーに比べ 2-エチルヘキシル基の相対量が多いためと考えられる。

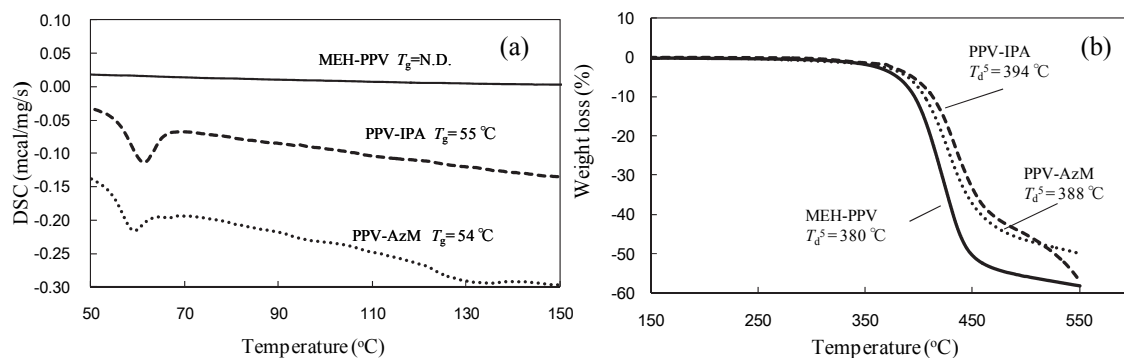


図3 π共役ポリマーのガラス転移温度と熱分解挙動；(a)DSC 曲線, (b)TG-DTA 曲線.

#### 4. 溶液と薄膜の UV-Vis 吸収・蛍光スペクトル

##### ①溶液における蛍光挙動

図4に合成したπ共役ポリマーのクロロホルム溶液 ( $1 \times 10^{-6}$  base M) における UV-Vis 吸収と蛍光スペクトルを示す。表2に示す様に MEH-PPV は 494 nm に吸収極大 ( $\lambda_{\max, \text{abs}}$ ) を示し、蛍光極大波長 ( $\lambda_{\max, \text{FL}}$ ) は 555 nm であった。CIE 座標が(0.46, 0.53)でありオレンジ色の発光であることが分かる。MEH-PPV を含め PPV 誘導体の多くは共役長が長いために赤～緑色の発光色となる。IPA を導入した PPV-IPA は CIE(0.15, 0.15)であり青色を示した。これは IPA によって *m*-位から結合が伸びるためパラフェニレンビニレン構造単位の平面性が立体的な障害によって維持できなくなり適度に共役が弱められ吸収と蛍光が短波長シフトしたと考えられる (図4)。一方、TFMB との共重合によって導入されたイミン基を有する PPV-AzM のスペクトルは、吸収・蛍光共に PPV-IPA とほぼ同様の形状を示し、蛍光量子収率が 0.43 とやや向上した。IPA と TFMB からなる図5

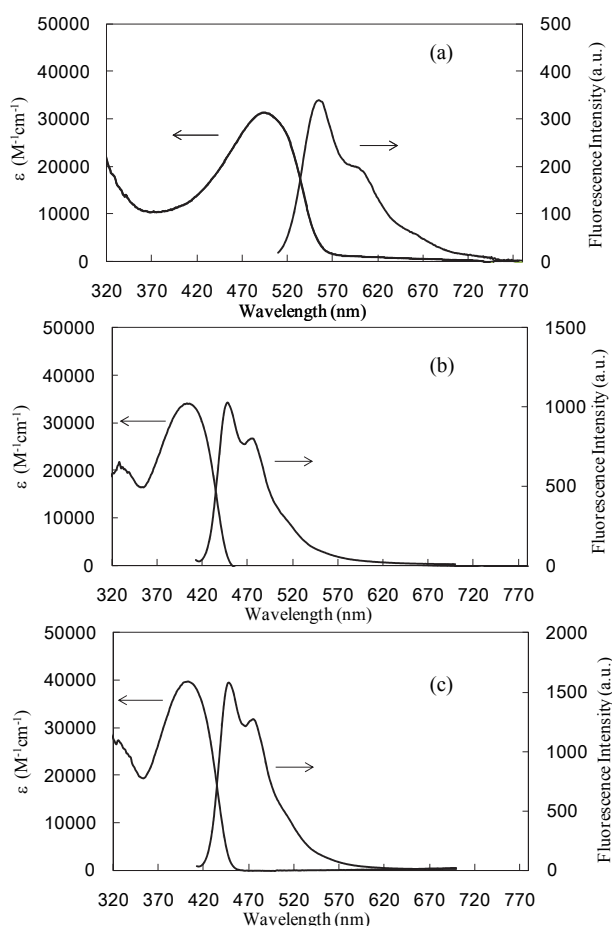


図4 π共役ポリマー溶液における UV-Vis 吸収および蛍光スペクトル；(a)MEH-PPV, (b)PPV-IPA, (c)PPV-AzM.

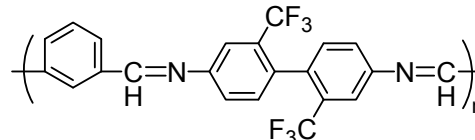


図5 PAzM(IPA/TFMB)の化学構造.

性であるように、通常の芳香族 PAzM は蛍光を示さない。これに対して、PPV-AzM はイミン基が 10 mol%と少ない共重合組成ではあるが、蛍光量子収率が PPV-IPA に比べ高い値を示した。恐らく IPA のねじれた構造によって消光サイトであるイミン基の影響が抑制された結果と考えられるが、PPV-IPA よりも蛍光量子収率が向上した現象については精査する必要がある。

表 2  $\pi$ 共役ポリマーの UV-Vis 吸収および蛍光特性.

Polymer		$\lambda_{\max, \text{Abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{FL}}$ (nm)	$\Phi$	CIE (x, y)
MEH-PPV	溶液	494	555	0.14	(0.46, 0.53)
	薄膜	499	585	–	(0.59, 0.41)
PPV-IPA	溶液	403	448	0.32	(0.15, 0.15)
	薄膜	393	497	–	(0.26, 0.45)
PPV-AzM	溶液	403	448	0.43	(0.15, 0.14)
	薄膜	389	500	–	(0.29, 0.46)

## ②薄膜における蛍光挙動

合成した $\pi$ 共役ポリマーのクロロホルム溶液をスピコーターで石英板に塗布し、熱風乾燥機によって 80°C1 時間乾燥して薄膜を得た。得られた薄膜の吸収・蛍光スペクトルを図 6 に示す。MEH-PPV 以外の二つのポリマーは図 4 に示したクロロホルム中における蛍光スペクトルの形状と大きく異なり、薄膜では振動構造が見られずブロードな形状を示した。また、蛍光強度は極めて低く薄膜では消光されることが分かった。恐らく、濃度消光などの作用によって蛍光が弱くなったと考えられる。

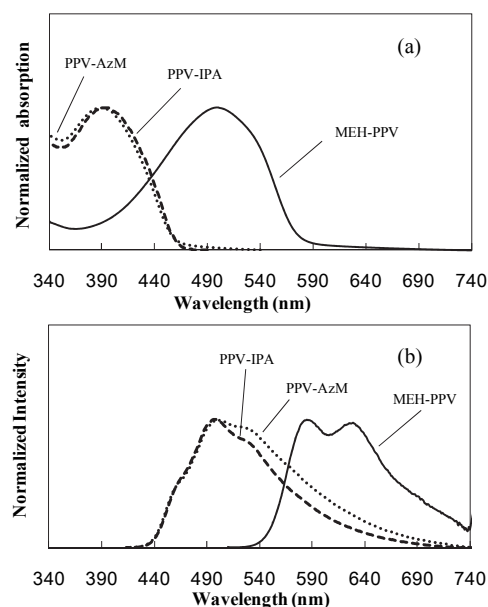


図 6  $\pi$ 共役ポリマー薄膜における (a)UV-Vis 吸収および(b)蛍光スペクトル.

## 【結論】

MEH-PPV はオレンジ色の発光色を示すが、IPA の導入によって共役が弱められ青色蛍光を示し、同様に PPV-AzM でも青色発光を確認できた。PPV-AzM ではイミン基の導入率が TFMB 換算で 10 mol%と少ないため、PPV-IPA と比較すると蛍光特性に大きな変化は見られなかったが、イミン基導入による消光作用が認められないなど、従来のポリアゾメチンとは異なる性質を示した。

## 【謝辞】

本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(2012 年-2016 年)の助成により実施された。

## 【参考文献】

[1] Yi Pang and Juan Li *Macromolecules* **1999**, *32*, 3946-3950.