

## 第五章

# 含三苯基側取代之聚(2,3-雙苯基-1,4-仲 苯基乙烯)之結果與討論

### 5.1 單體之合成與鑑定

本部份所使用的前驅物單體為含雙苯環之化合物 2,3-diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)-1,4-bis(chloro- methyl)benzene(6)，其合成流程圖詳列於 Scheme 2 中。利用化合物 benzil 與 diethyl 1,3-acetonedicarbonylate 在 KOH 的作用下進行 Aldol condensation，之後在濃硫酸與醋酸酐的作用下進行脫水反應得到化合物 2,5-dicarbethoxy-3,4-diphenylcyclopentadienone (1)。另以化合物 1-ethyl-4-iodobenzene 與在-78°C的環境緩慢滴入 1.6 M n-butyllithium 之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5,-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 慢慢滴入進行反應，得到化合物 (6)。在取化合物 4-methoxy-phenol 先溶於 THF 中再加入 imidiazole 之後再將 tert-butyl-chloro-dimethylsilane 加入作用下進行醚化反應，得到化合物(7)。接下來將 7 溶在 chloroform 緩慢加入溴水直接進行溴化反應，得到化合物(8)。接著將 8 以 TBAF 將保護基 tert-butyl-trimethylsilane 去掉形成醇基，得到化合物 2,5-dibromo-4-methoxyphenol(9)。將 9 溶於 CH<sub>3</sub>CN 後再加入 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反應 1 小時後在緩慢滴入 6-chloro-1-pentyne 進行醚化反應，得到化合物 10。另取化合物 10 與 1 溶於 toluene 加熱迴流進行

Diels-Alder 反應 3 小時後，得到化合物 11。再將化合物 11 與 6 進行 Suzuki Coupling[55]，得到化合物 12。取  $\text{LiAlH}_4$  粉末先置於雙頸瓶內，然後再將化合物 12 溶於無水 THF 後，緩慢滴入雙頸瓶內反應會放熱要很小心，得到含醇基的化合物 13。將化合物 13 直接與  $\text{SOCl}_2$  反應得到，得到化合物 M1，各產物經  $^1\text{H-NMR}$  光譜確認結構無誤。

## 5.2 高分子 P4~P6 之合成

其合成流程圖詳列於 Scheme 3 中，本實驗單體的聚合方法是利用 Gilch route 之方式合成(在第一章有詳細介紹)，所使用的聚合試劑為 potassium *t*-butoxide (*t*-BuOK)，其反應優勢在於分子量較大，可在常溫常壓下聚合。聚合物 P4~P6 的產率及分子量以及分子量分布詳列於 Table 5-1，P4~P6 的差別在於側鏈液晶基團的比例不同，隨著液晶基的比例越小，所聚合出來的分子量會越大，由  $M_w=12800$  上升到 62 萬，原因為單體側鏈上接一巨大的液晶基團，立體障礙大，比較不利於聚合反應，所得到的分子量較小，而分子量分布(PDI)隨著液晶基比例越小也越來越大。

Table 5-1 Polymerization results of polymers

Polymer	Yield	Mw	Mn	PDI
P4(x=100%, y=0%)	37%	12800	7800	1.64
P5(x=25%, y=75%)	74%	154700	84600	1.82
P6(x=10%, y=90%)	85%	629300	338100	1.86

## 5.3 主鏈液晶高分子 P4~P6 之性質分析

### 5.3.1 高分子 P4~P6 之熱性質分析

用 TGA 來測量高分子 P4~P6 的熱穩定性質，取重量損失 5% 來計算熱裂解溫度，高分子 P4~P6 熱裂解溫度介於 412-446°C 之間，可看出三種高分子皆具有良好的熱穩定性，比較 P4~P6 (Fig. 5-1)，發現含側鏈液晶基比例越大，其 Td 點越低，推測因為高分子分子量大小不同，導致分子量較小的高分子其，主鏈容易先裂解使得分子量越低的高分子，其熱裂解溫度越低。

用偏光顯微鏡(POM)與微差掃描卡計(DSC)來鑑定 P4~P6 的液晶相種類與相變化溫度，Fig 5-2 為聚合物 P6 的 DSC 熱分析圖譜，在升溫過程中觀測到 Tm 點約為 200°C，當溫度將近到達 300°C 會發現有 T<sub>NI</sub> 點的出現。用偏光顯微鏡(POM)觀測，發現 P6 高分子材料具有向列型液晶相 Fig.5-3，因此導入液晶基團有助於此系列高分子材料具有液晶相，進而可用於偏極化高分子發光元件之製作。

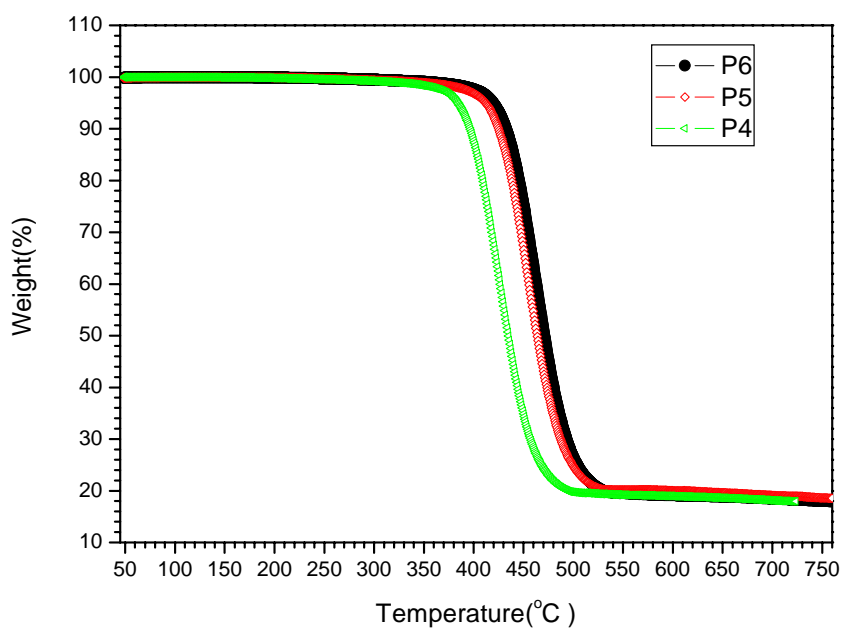


Figure 5-1 TGA Thermogram of copolymer P4~P6

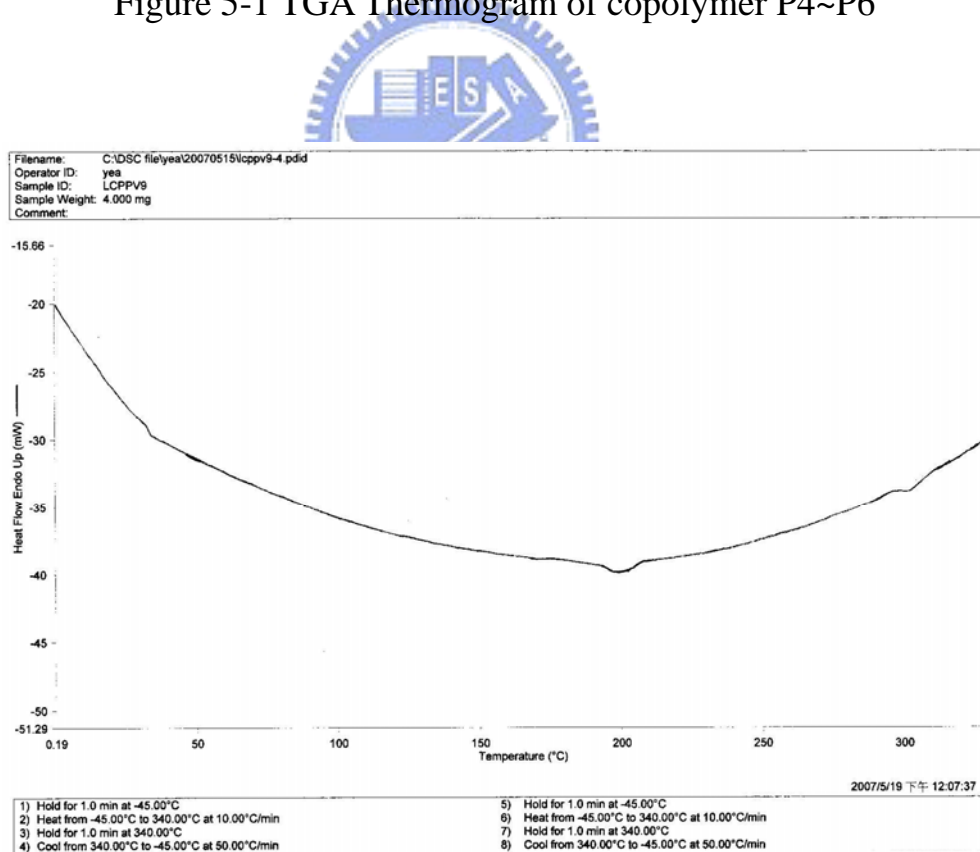


Figure 5-2 DSC thermogram of polymer P6

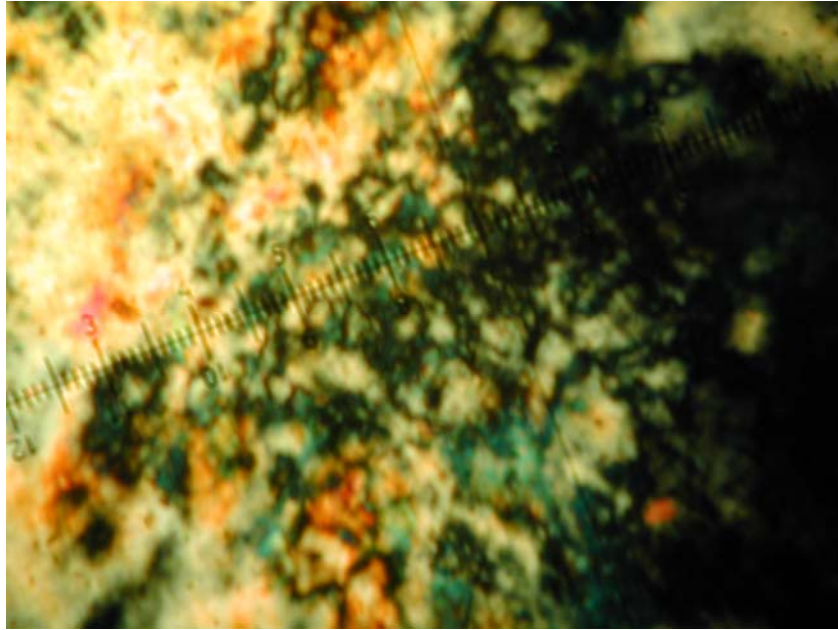


Figure 5-3 Polarizing optical micrograph of polymer P6 at 250°C

### 5.32 高分子 P4~P6 之偏極化光學性質探討

在偏極化光的研究方面，先製作配向膜。先在玻璃片上旋轉塗佈上一層 Polyimide，然後加熱 200°C 約 1 個小時之後將其定向摩擦，然後再將已溶於 THF 的液晶高分子溶液 10~5mg/mL 的濃度旋轉塗佈(1000~2500 rpm, 轉 40 秒)在配向膜上，之後再做一次 annealing 在高於 T<sub>g</sub> 點溫度下(200 °C)約 2~5 小時後，期能造成主鏈規則的排列，產生偏極化光。高分子 P4~P6 的吸收和最大放射波長均詳列於 Table 5-2。在 PL 放射方面，P4 最大放射波峰是 494 nm，P5 最大放射波峰是 502nm，在 535nm 位置有一個 shoulder peak，P5 最大放射波峰是 502nm，在 535nm 位置有一個 shoulder peak，P5、P6 的 shoulder peak 為 PPV 在固態狀態下，堆疊所造成的放射峰。

以螢光光譜儀測量處理過的薄膜，發現吸收和放射較大的光譜曲線是

來自於和摩擦方向平行的方向，意即 annealing 的結果是拉動液晶基的排列，進而帶動主鏈做平行方向的排列，可以發現平行方向的強度比垂直方向強 (Figure 5-4~5-6)。

Table 5-2 The polarized PL Emission of P4~P6

Copolymer	PL Emission (nm)
P4	494
P5	502 , 535
P6	502 , 535

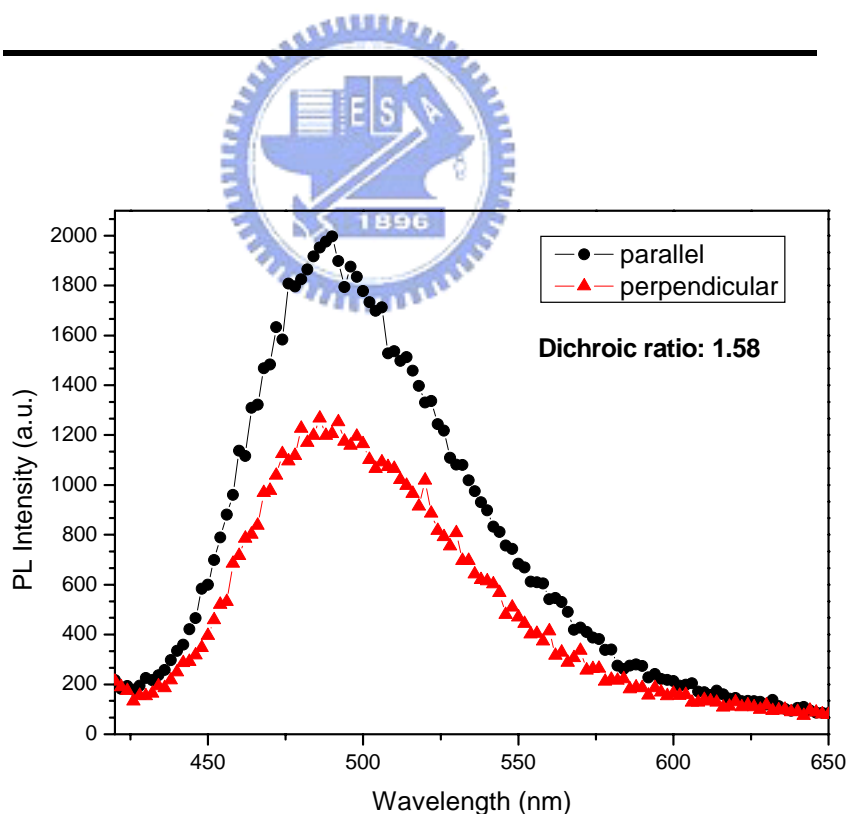


Figure 5-4 Polarized PL emission spectra of P4

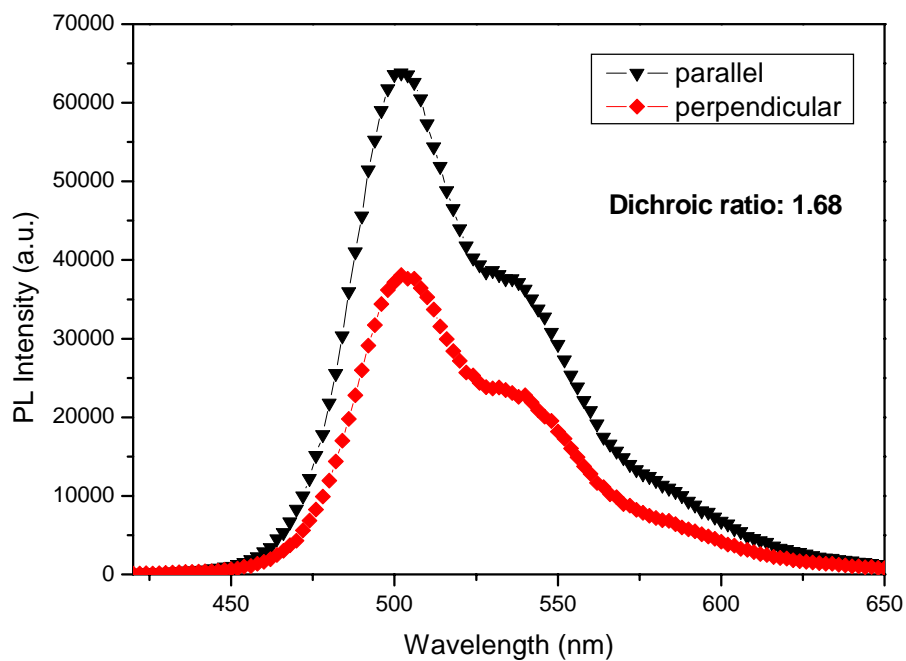


Figure 5-5 Polarized PL emission spectra of P5

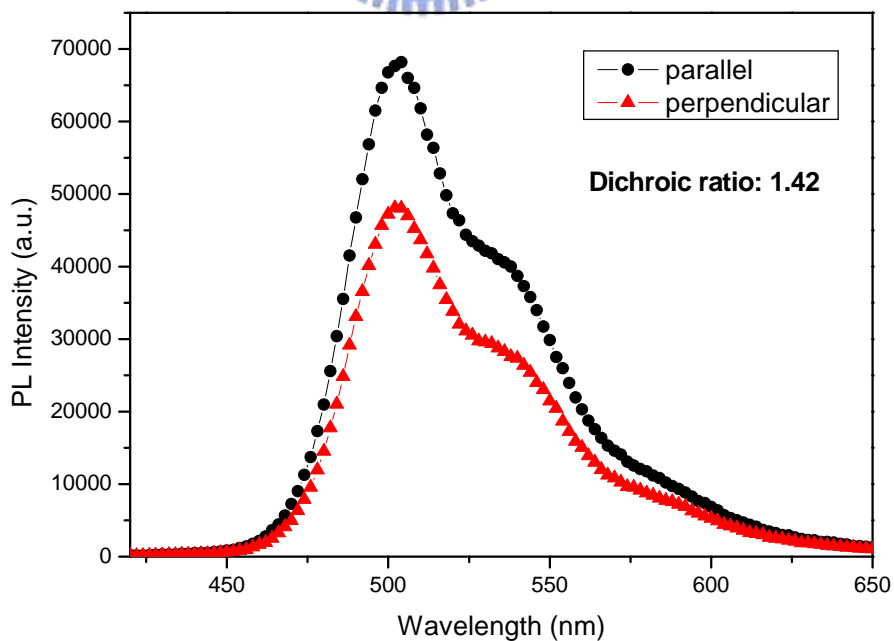


Figure 5-6 Polarized PL emission spectra of P6

## 5.4 結論

本實驗室合成具有液晶基側鏈之 PPV 衍生物研究的結構設計上 [43]從垂直於高分子主鏈到平行於高分子主鏈，我們發現側鏈液晶基團平行於高分子主鏈將可加強液晶基的排列帶動主鏈排列，進而提升偏極化效果。實驗上我們設計 DP-PPV 側鏈液晶基團是垂直於主鏈，DP-PPV 高分子具有很好的發光效率，故我們將設計高分子側鏈接上液晶基團進而來研究其偏極化效果，我們所合成的液晶基團是平行於主鏈，這在分子做偏極化後 PL 有非常明顯的改變，本實驗中液晶基團是平行於主鏈，所得到的放光、吸收強度在平行方向是比較強，故液晶基團是否平行主鏈將會影響偏極化後材料本身的光學性質。

