

石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期末報告

導電高分子之應用研究

含液晶基側鏈之導電性高分子之合成與應用

計畫編號：NSC88-CPC-E009-013

執行期間：88年4月1日至89年2月29日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：許千樹

共同主持人：

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

中華民國89年2月28日

摘要

本研究主要是合成含液晶側取代之聚-(1,4-仲苯基乙烯)。首先是合成具有反式環己烷或雙苯環液晶基之單體，再利用脫氯化氫聚合方法，合成出具有液晶單取代之聚-(1,4-仲苯基乙烯)。本研究同時亦合成出兩個聚-(1,4-仲苯基乙烯)之共聚合物。實驗結果發現含反式環己烷和雙苯環液晶基側鏈之聚合物於塗佈成膜後，其紫外-可見光吸收峰均為 381nm，螢光放射峰分別為 497nm 和 503nm。共聚物的紫外-可見光吸收峰分別為 350nm 和 405nm，螢光放射峰分別為 508 和 503nm。以此兩種聚合物製成有機發光二極體元件，含反式環己烷液晶基側鏈聚合物之驅動電壓為 15 伏特，發出綠色光；含雙苯環液晶基側鏈聚合物之驅動電壓為 13 伏特，發出白紫色光。本研究亦發現高分子薄膜經定向摩擦後，具有發出偏極化光之能力。

關鍵字：導電高分子，液晶基，聚(1,4 仲苯基乙烯)，有機發光二極體

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
流程目錄.....	V
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
第二章 實驗部份.....	10
2.1 試藥.....	10
2.2 測試方法.....	10
2.3 發光二極體元件製作.....	12
2.4 合成部份.....	13
2.4.1 含環己烷之液晶基側取代 PPV 單體之合成.....	13
2.4.2 含反式環己烷之液晶側取代 PPV 聚合物之合成.....	15
2.4.3 含雙苯環液晶基側鏈 PPV 之合成.....	16
2.4.4 含雙苯環液晶基側鏈單體之聚合.....	18
第三章 結果與討論.....	20
3.1 含反式環己烷之液晶基單體 1M 與聚合物 1P 之合成與鑑定	20

3.1.1 含反式環己烷之液晶基單體 1M 的合成與鑑定.....	20
3.1.2 含反式環己烷之液晶側取代聚合物 1P 之合成與鑑定	20
3.1.3 光電性質之量測.....	23
3.2 含雙苯環液晶基側鏈 PPV 之合成.....	25
3.2.1 單體 2M 之合成與鑑定.....	25
3.2.2 聚合反應之探討.....	26
3.2.3 聚合物 2P 之鑑定.....	27
3.2.4 光電性質之量測.....	28
3.2.5 共聚物 co-2P 之合成.....	30
3.2.6 共聚物 co-2P 之性質測試.....	30
第四章 結論.....	32
參考文獻.....	93

流程目錄

Scheme. I : 單體 1M 之合成.....	33
Scheme. II : 聚合物 1P 之合成.....	34
Scheme. III : 共聚物 co-1P 之合成.....	35
Scheme. IV : 單體 2M 之合成.....	36
Scheme. V : 聚合物 2P 之合成.....	37
Scheme. VI : 共聚物 co-2P 之合成.....	38

表目錄

Table.1 含反式環己烷液晶基側鏈聚合物 1P 之溶解度測試.....	21
Table.2 含反式環己烷液晶基側鏈單體 1M 之 ¹ H-NMR 光譜鑑定.....	39
Table.3 聚合物 1P 及 co-1P 之分子量與分子量分佈.....	40
Table.4 含雙苯環液晶基側鏈聚合物 2P 之溶解度測試.....	28
Table.5 含雙苯環液晶基側鏈單體 2M 之 ¹ H-NMR 光譜鑑定.....	41
Table.6 含雙苯環液晶基側鏈聚合物 2P 之 IR 光譜鑑定.....	43
Table.7 改變 <i>t</i> -BuOK 用量對聚合結果鑑定表;Runs 4~6.....	44

圖目錄

Fig.1 單層 OEL 元件結構及發光示意圖.....	3
Fig.2 常見之 OLED 用小分子材料.....	4
Fig.3 常見之 OLED 用共軛高分子材料.....	4
Fig.4 The Universal Calibration Curve of GPC.....	45
Fig.5 The ¹ H-NMR Spectrum of 2M	46
Fig.6 The ¹ H-NMR Spectrum of 2P (Run 4).....	47
Fig.7 The ¹ H-NMR Spectrum of 2P (Run 5).....	48
Fig.8 The ¹ H-NMR Spectrum of 2P (Run 6).....	49
Fig.9 The TGA Curve of 1P (Run 1).....	50
Fig.10 The TGA Curve of co-1P	51
Fig.11 The TGA Curve of 2P (Run 4).....	52
Fig.12 The TGA Curve of 2P (Run 5).....	53
Fig.13 The TGA Curve of 2P (Run 6).....	54
Fig.14 The Infrared Spectrum of 1M	55
Fig.15 The Infrared Spectrum of 1P (Run 1).....	56
Fig.16 The Infrared Spectrum of 2P (Run 4).....	57
Fig.17 The Infrared Spectrum of 2P (Run 5).....	58
Fig.18 The Infrared Spectrum of 2P (Run 6).....	59
Fig.19 The GPC Report of 2P (Run 4).....	60
Fig.20 The GPC Report of 2P (Run 5).....	61
Fig.21 The GPC Report of 2P (Run 6).....	62
Fig.22 The GPC Report of co-2P	63
Fig.23 The UV-Vis Absorption Spectrum of 1P (film).....	64
Fig.24 The UV-Vis Absorption Spectrum of 1P in CHCl ₃ Solution.....	65
Fig.25 The UV-Vis Absorption Spectrum of co-1P (film).....	66
Fig.26 The UV-Vis Absorption Spectrum of co-1P in CHCl ₃ Solution.....	67
Fig.27 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P (film).....	68
Fig.28 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P in CHCl ₃ Solution.....	69
Fig.29 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P in THF Solution.....	70
Fig.30 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P in Toluene Solution.....	71
Fig.31 The UV-Vis Absorption Spectra of 2P	72
Fig.32 The UV-Vis Absorption Spectrum of co-2P (film).....	73

Fig.33	The UV-Vis Absorption Spectrum of co-2P in CHCl ₃ Solution.....	74
Fig.34	The UV-Vis Absorption Spectra of 2P and co-2P (film).....	75
Fig.35	The UV-Vis Absorption Spectra of 2P after Rubbing.....	76
Fig.36	The Photoluminescent Spectrum of 1P (film).....	77
Fig.37	The Photoluminescent Spectrum of 1P in CHCl ₃ Solution.....	78
Fig.38	The Photoluminescent Spectrum of co-1P (film).....	79
Fig.39	The Photoluminescent Spectrum of 1P in CHCl ₃ Solution.....	80
Fig.40	The Photoluminescent Spectrum of 2P (film).....	81
Fig.41	The Photoluminescent Spectrum of 2P in CHCl ₃ Solution.....	82
Fig.42	The Photoluminescent Spectrum of 2P in THF Solution.....	83
Fig.43	The Photoluminescent Spectrum of 2P in Toluene Solution.....	84
Fig.44	The Photoluminescent Spectra of 2P	85
Fig.45	The Photoluminescent Spectrum of co-2P (film).....	86
Fig.46	The Photoluminescent Spectrum of co-2P in CHCl ₃ Solution.....	87
Fig.47	The Photoluminescent Spectra of 2P and co-2P	88
Fig.48	The Photoluminescent Spectra of 2P after Rubbing.....	89
Fig.49	The Optical Polarizing Micrograph of 1P	90
Fig.50	The Optical Polarizing Micrograph of 2P	91
Fig.51	The Picture of OLED Device of 1P	92

第一章 緒論

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 的研究肇始於 1950 年早期，Bernanose 等人於 1953 年對分佈於高分子中的有機染料施以交流電壓觀察到了發光現象^[1]，當時他們解釋此發光原理應類似於傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (thin-film electroluminescence panel, TFEL)，如 ZnS。其後於 1963 年 Pope 等人利用 anthrance 晶體兩端跨接 400 伏以上之高電壓，觀察到發光現象，不過其發光強度仍低^[2]；至 1965 年，Helfrich 和 Schneider 利用含有 AlCl₃-anthrance (陰極) 和 Na-anthrance (陽極) 的電解質溶液成功的製備出高亮度的 EL 元件^[3]^[4]，他們的研究對於日後有機電激發光的現象及其基本原理的探討有不可磨滅的貢獻。但事實上單晶體的有機材料是無法用來做 EL 元件的，所以其後的二十年間雖然有人陸續利用 anthrance 單晶製作元件，並繼續做相關發光機制、電核轉移、注入電流及量子效率 (quantum efficiency) 的研究，但距離實用階段仍有很大的差距。直至 1987 年美國 Eastman Kodak 公司的 Tang 和 Van Slyke 等人利用真空蒸鍍非晶系 (amorphous) 有機薄膜的技術以及創新的異質界面 (heterojunction) 多層有機薄膜之元件結構^[5]，發表了高亮度的薄型有機 EL 元件，他們大幅地改善了有機電激發光元件的特性 (<10V 的操作電壓，> 1% 的量子效率) 及穩定性，這也是第一個接近實用的小分子真空蒸鍍

OEL 元件，也因此激起了世人對 OEL 的興趣，並積極投入研究。從 Pope 等人至柯達公司所用的材料仍係以小分子為主（見 Fig.2）。在有機高分子 OEL 元件的發展方面，1982 年 Patridge 等已利用溶液塗佈方式 (spin coating) 製作出第一個大分子的 OEL 元件 [6]，當時所利用的材料是一種 poly(vinylcarbazole) (PVK) 的有機光導高分子，但真正讓有機高分子用於 OEL 受到重視的則是 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室 (Calvendish Lab.) 所發表的利用 poly(p-phenylene vinylene) (PPV) 所製造的 OEL 元件 [7]，他們利用所謂的前驅物方法 (precursor route) 將前驅物高分子塗佈於導電玻璃表面，再經過熱脫去反應製成了第一個共軛聚合物 OEL 元件，引發了第二波的 OEL 元件的研究熱潮。

OEL 元件本質上為一固態半導體元件，其所使用的半導體是有機半導體而非傳統的無機半導體，傳統發光二極體是利用無機材料 III-V A 族或 II-VI A 族化合物半導體所製成，其以原子為基本單位，而大部分的有機半導體則是由所謂的“共軛分子”或“共軛高分子”所構成，由於分子間的交互作用遠較原子間之交互作用為弱，因此有機半導體通常帶著強烈的分子本身的色彩。共軛高分子在聚合物主鏈上含有大量的 π 電子，在主鏈中形成不定形位移 (delocalization)，此不定形位移被認為是影響共軛高分子能間差 (bandgap) 之主要因素，也進而影響了其光電性質。在共軛高分子中又以 PPV 系統最常用作有機發光二極體的發光材料，其基本結構如下

頁 Fig.1 所示，將 PPV 薄膜夾於上金屬陰極和下金屬陽極之間，整個元件製作在透明基板如玻璃或 PET（塑膠基板）^[8]上，透明陽極通常是由 ITO（摻雜錫（Tin）之氧化銦（Indium Oxide））所構成，當一順向偏壓加諸於陽極和陰極之間時，電子和電洞分別自陽極和陰極注入有機半導體，二者在有機薄膜中傳導而相遇，經由輻射性複合（radiative recombination）的方式而產生光子（photon），透過透明基板而發光。

PPV 是一種最簡單也最便宜的 OEL 用共軛高分子材料(見 Fig.3)，其能間差（bandgap）大約是 2.5eV，最大放射波長為 551nm（2.25eV）和 520nm（2.4eV），在可見光譜中是屬於黃綠色光。由於其結構具不溶性（insoluble）、難處理（intractable）和難熔性（infusible）等特點，因此直接經由單體合成出的 PPV 在製備元件上有很大的困難，無法利用傳統高分子塗佈方式製作 OEL 元件所需之薄膜。為解決這種加工上的困難，最常用的方法可歸為以下三類：（1）側取代法（side chain derivatization）、（2）前驅物法（precursor approach）、及（3）in situ polymerization，其共通目的就

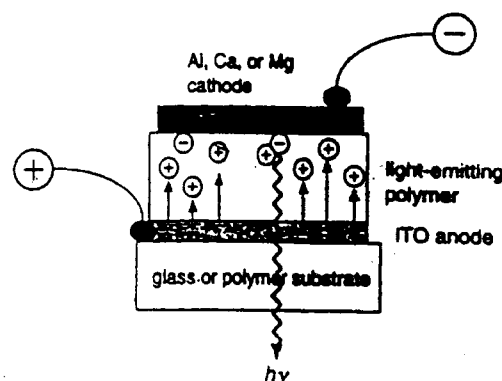


Fig.1 單層 OEL 元件結構及發光示意圖

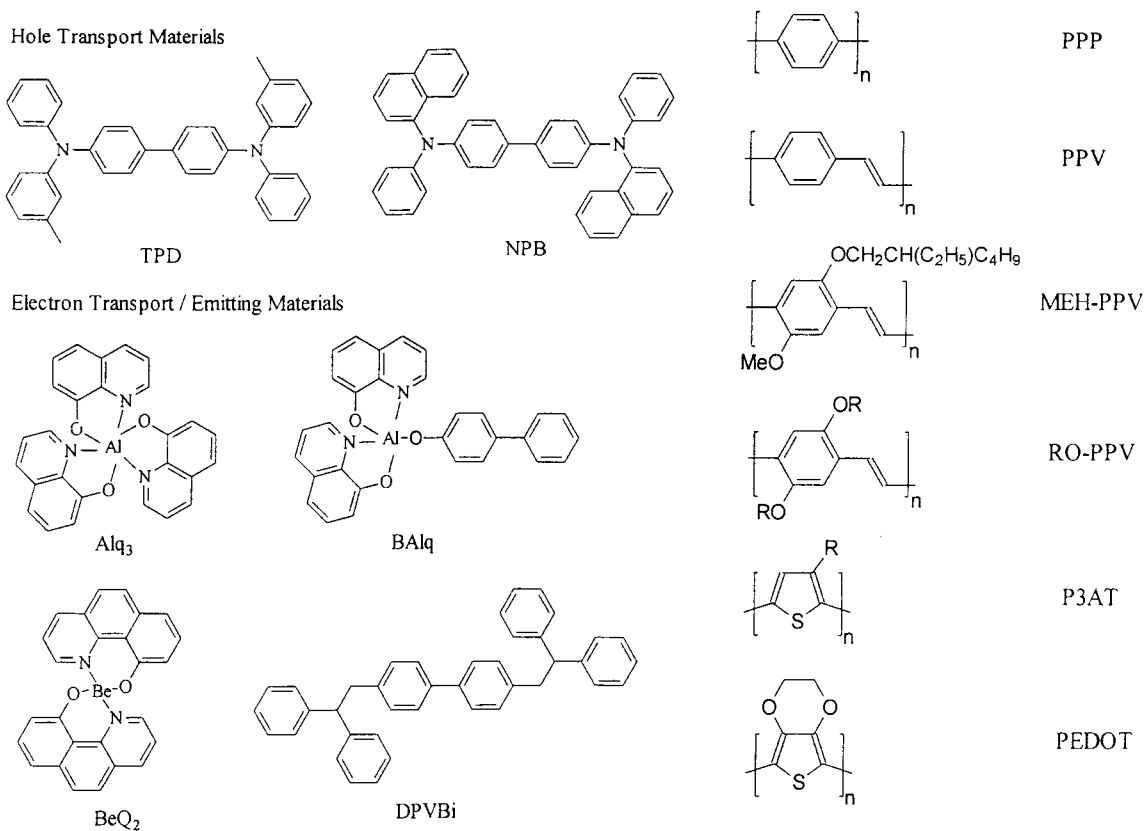


Fig.2 常見之 OLED 用小分子材料

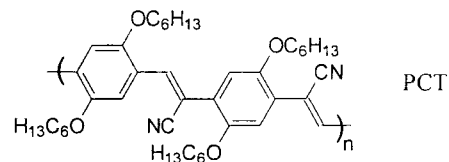
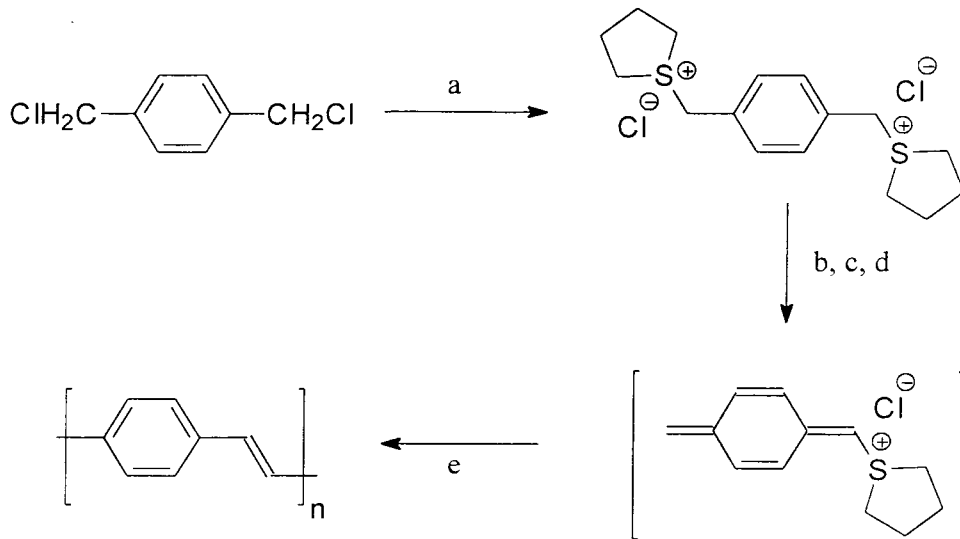


Fig.3 常見之 OLED 用共軛高分子材料

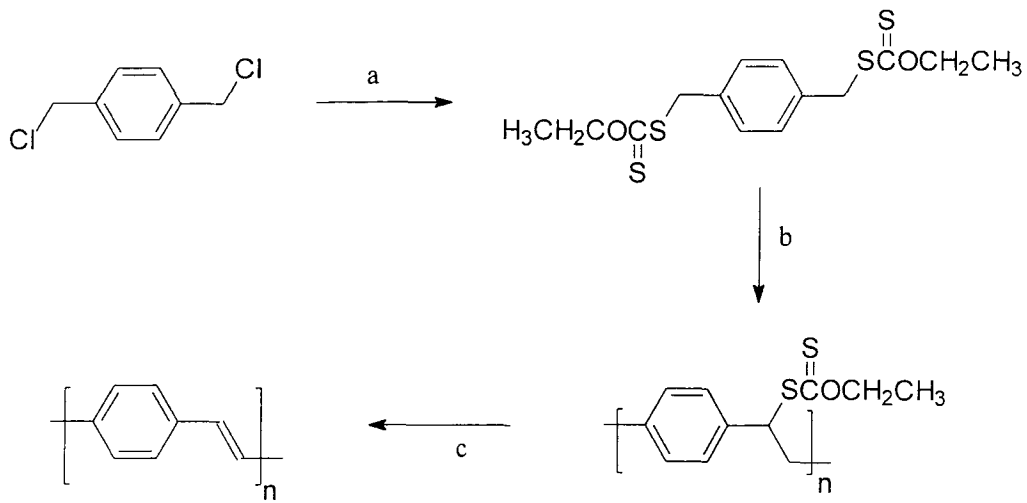
是為解決 PPV 難溶性的問題。第 (1) (2) 項通常是伴隨著使用，側取代法主要是在 PPV 芳香環或側鏈加上一些較大之側取代基，造成高分子主鏈因不易堆積而溶解度增加，便於塗佈，然而這些側取代通常為電子之施體 (donor) 或受體 (acceptor)，也因此間接改變了共軛高分子的能間差，進而影響元件之光電性質。前驅物法則是先將單體製成可溶性前驅物高分子 (precursor polymer)，經由塗佈到基板上後，再經過熱脫去反應得到我們

所需之共軛高分子材料，此方法也為目前製作 OEL 元件所廣泛應用的方法。1990 年劍橋大學 Burroughes 等人所製成的第一個 OEL 元件即是利用 Wessling 和 Zimmerman 於 1963 所發表的 SPR (Sulfonium precursor route) [9] 方法合成出來，如下所示：



- a) tetrahydrothiophene , MeOH, 65 °C
- b) NaOH, MeOH/H₂O or Bu₄NOH, NaOH, 0 °C
- c) neutralization(HCl)
- d) dialysis(water)
- e) 180 - 300°C , vacuum, 12 Hr

其它類似的前驅物方法也不斷發展出來，如 Vanderzande 和 Galvin 等人利用所謂的黃原酸酯前驅物法 (Xanthate precursor route, XPR) [10] 製作出了較高發光效率的 PPV 薄膜：

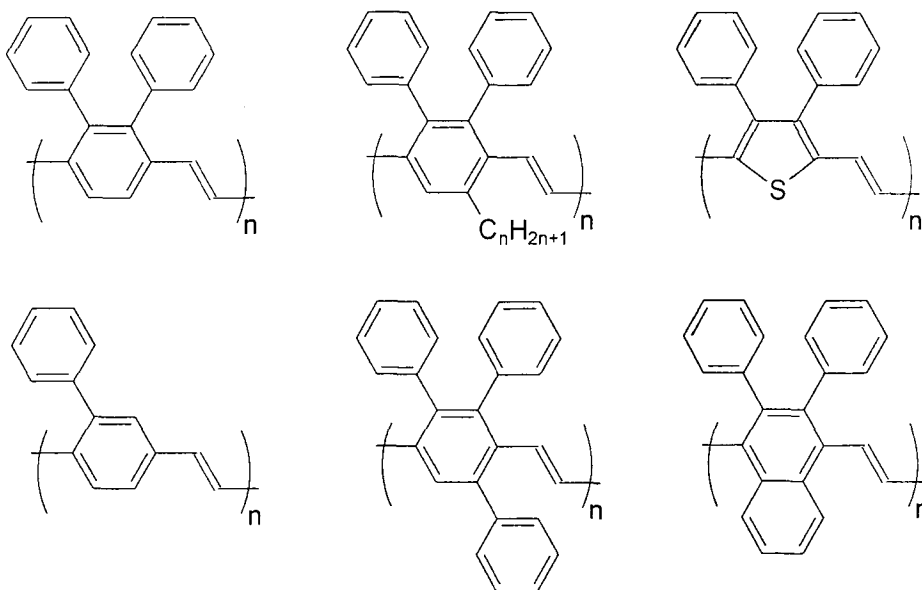


a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}_2^- \text{K}^+$, CH_2Cl_2 , PTC

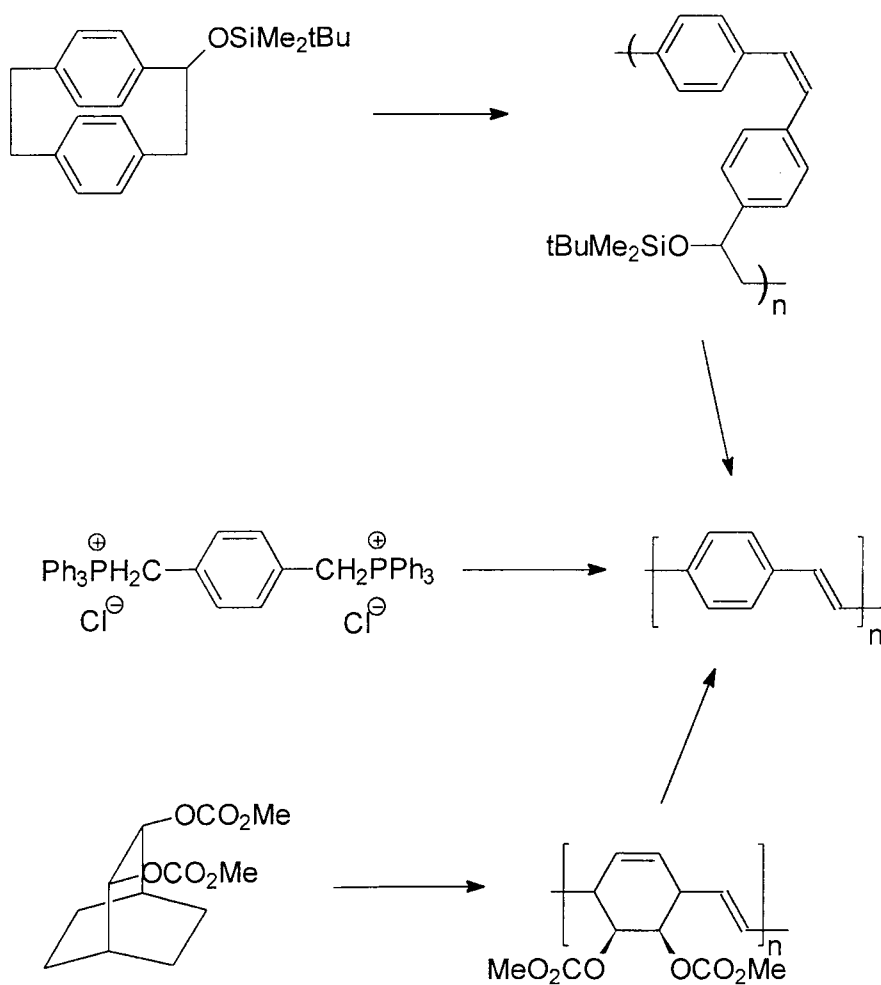
b) $t\text{-BuO}^- \text{K}^+$, THF, 0°C

c) $160 - 250^\circ\text{C}$, Ar

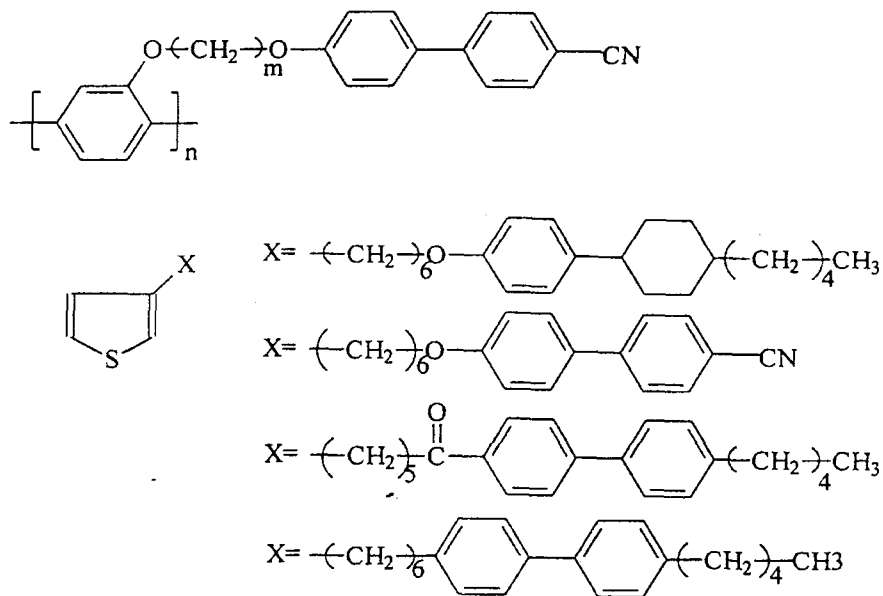
但由於黃原酸酯基團過於龐大，因此這種前驅物法只適用於一些較小側取代基（甲基或甲氧基）之 PPV 系統上。1997 年 Xerox 公司 Bing Hsieh 等人利用 CPR (chlorine precursor route) [11] 方法成功地製備出一系列具有較大取代基團的 PPV 衍生物，其結構如下：



其他製備 PPV 薄膜的方法也相繼發展出來，如用電化學聚合 (electropolymerization) [12]、開環聚合 (ring opening) [13] [14] 等方法，但都尚未到達應用階段。

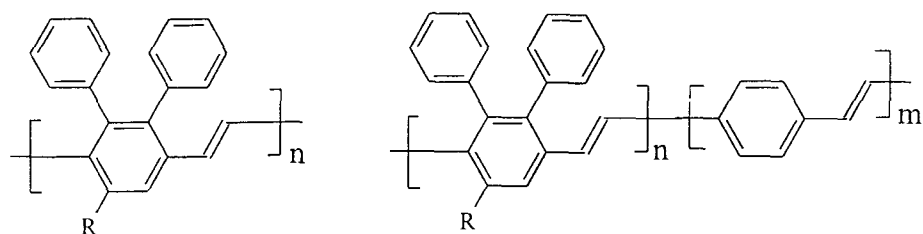


近年來有許多研究將液晶側鏈導入導電性高分子主鏈的報導，日本 Shirakawa 等人合成一系列含側鏈液晶基之乙炔及噻吩乙炔 [1-2]，如圖：



日本 Koide 等人合成具有側鏈液晶基之 Poly(thienyl vinylene)^[4]，Thobie Gautier 等人合成具有側鏈液晶基之 Poly(thiophene) [5]，Gabaston 則合成含側鏈液晶基之 Poly(aniline) [6]，Wendroff 等人[7-9]和 Davey 等人[10]則合成具液晶相之導電性高分子作為發偏極光之電激發光材料。

本研究主要的目的是要合成具有液晶基側鏈之 PPV，其化學結構如下：



探討化學結構以液晶相形成之關係及側鏈液晶基對於溶解度、電激發光之影響，並研究這些高分子材料產生電激偏極光及應用在 LCD 背光源之可能性。

第二章 實驗部份

2.1 試藥

所有藥品均採購自 Merck、Aldrich、Lancaster 或東京化成公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水四氫呋喃(THF)以金屬鈉乾燥，並加入 Benzophenone 為指示劑。

2.2 測試方法

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體和聚合物特性，採用下列測試儀器：

(1)核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer；NMR)：

係使用 Varian 300MHz 核磁共振光譜儀。使用 CDCl_3 為溶劑，化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz，並以四甲基矽烷(TMS)做為內部基準 ($\delta = 0.00\text{ppm}$)。符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，q 表示四重峰(quartet)，m 表示多重峰(multiplet)。

(2)紅外線光譜儀(Infrared Spectrometer；IR)：

係使用 Nicolet 520 型紅外線光譜儀。固體樣品與溴化鉀粉末混合壓片；液體樣品使用氯化鈉鹽片夾成薄片。光譜單位為 cm^{-1} 。

(3)微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter；DSC)：

係使用 SEIKO SSC5200 DSC 以及 Computer/Thermal Analyzer，另

使用 liquid nitrogen cooling accessory 冷卻系統。溫度以 In 做校正，取樣 5 至 10 毫克，加熱或冷卻掃描速率為 10°C/min。測試樣品之相轉移(phase transition)溫度取其極值，聚合物取其最大反曲點(infection point)為玻璃轉移溫度(glass transition temperature)。

(4)熱重分析儀(Thermogravimetric Analysis ; TGA) :

係使用 SEIKO TG/DTA 200 型，樣品取 5 至 10 毫克，加熱或冷卻掃描速率為 10°C/min。加熱中記錄樣品之重量變化。

(5)偏光顯微鏡(Optical Polarizing Microscope ; POM) :

係使用 Ziess Axiophot 型光學顯微鏡，放大倍率為 40 至 800 倍。

另使用 Mettler FP82 型加熱器和 Mettler FP80 型控溫器。

(6)薄層色層分析(Thin Layer Chromatography ; TLC) :

係使用 Merck 5735 DC Silica gel 60 F-254 型鋁背薄片，並以 UV 燈(UVGL-25 型)檢定之。

(7)凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography ; GPC) :

係使用 Series III Pump 型高效能管柱層析幫浦。偵測器為 Viscotek T50A Differential Viscometer 和 Viscotek LR125 Laser Refractometer，管柱係 American Polymer Standards Corporation 所生產。樣品濃度取 1.0mg/ml，以聚苯乙烯(polystyrene)當基準，沖提液為 THF，流速為 1.0 ml/min。

(8)紫外-可見光吸收光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer) :

係使用 UV-1601 型吸收光譜儀。溶液吸收測量方面，係將樣品溶於各種不同的溶劑中，配製成稀薄溶液並測量之。薄膜吸收測量方面，係將樣品溶於 THF 中，配製成 1%(w/v)溶液，再以旋轉塗佈方式，將樣品塗佈成膜於石英片上並測量之。光譜單位為 nm。

(9) 螢光光譜儀(Spectrofluorophotometer ; PL) :

係使用 RF-5301PC 型螢光光譜儀。樣品的配製與處理如上所述。光譜單位為 nm。

2.3 發光二極體元件製作

係將樣品溶於 CHCl_3 或 THF 中，配製成 1%(w/v)溶液，再以旋轉塗佈方式，將樣品塗佈成膜於電阻值為 $20 \Omega\text{-cm}$ 的 ITO 玻璃上。轉速及時間設定為：第一段轉速 1000rpm，時間 10 秒；第二段轉速 4000rpm，轉速 20 秒。接著再以真空蒸鍍方式，在聚合物薄膜表面鍍上鋁做為電極。在真空度為 6×10^{-6} torr 下，鍍上的鋁電極厚度約為 150nm。

2.4 合成部份

2.4.1 含環己烷之液晶基 PPV 單體之合成

合成流程詳見於 Scheme I 中。

2,5-Dicarbethoxy-3,4-diphenylcyclopentadienone (1a)

取 benzil 15 克 (71 毫莫耳) 與 diethyl 1,3-acetonedicarboxylate 17.3 克 (86 毫莫耳) 溶於 300 毫升乙醇中，攪拌至固體完全溶解。另取氫氧化鉀 4 克溶於 20 毫升乙醇中，緩慢滴入上述溶液中，於室溫下攪拌 24 小時。抽氣過濾得黃色固體，以真空泵抽乾溶劑。將此固體溶於 80 毫升醋酸酐中，緩慢滴入濃硫酸並攪拌之，直到溶液完全變為橘色。繼續攪拌 30 分鐘後，緩慢加入 50 克冰塊，並倒入 500 毫升蒸餾水。抽氣過濾收集產物，以甲醇再結晶，得黃色固體，產率 85%。

4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl (4-pentynyl) ether (2a)

取 3.5 克 (15 毫莫耳) 4-*trans*-pentyl-cyclohexyl 溶於 60 毫升乙烷，加入 1.68 克 (30 毫莫耳) 氫氧化鉀、少量碘化鉀，迴流 1 小時。再加入 5-chloro-1-pentyne 1.83 克 (18 毫莫耳)，迴流兩天。冷卻後過濾掉固體，以旋轉濃縮機抽乾溶劑，以乙醚萃取三次。有機層以飽和食鹽水洗之，無水硫酸鎂除水，濃縮。以凝膠管柱層析分離產物 (正己烷：乙酸乙酯 = 10：1)。得白色固體 3.8 克，產率 81%。

Ethyl 3-3-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy]propyl-

4-propionylbenzoate

(3a)

取化合物 1a 3.81 克 (10.1 毫莫耳), 化合物 2a 3.63 克 (8.42 毫莫耳), 在 120°C 下加熱融化, 攪拌 48 小時。以凝膠管柱層析分離產物 (正己烷: 乙酸乙酯 = 10:1)。得淡紅棕色固體, 產率 90%。

(4-(hydroxymethyl)-2-3-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy]propylphenyl)-

methanol

(4a)

取 1.14 克 (1.51 毫莫耳) LiAlH_4 至於雙瓶頸中, 吹氮氣五分鐘, 加入 40 毫升無水四氫呋喃。另取 1.0 克 (1.51 毫莫耳) 化合物 2c 溶於 20 毫升無水四氫呋喃, 緩慢滴入雙頸瓶中。加熱迴流 48 小時。冷卻後緩慢滴加飽和硫酸鈉水溶液 quench 未反應完之 LiAlH_4 , 直到 LiAlH_4 完全變為白色固體。抽氣過濾掉白色固體, 以乙酸乙酯洗之。濾液以飽和食鹽水洗之, 以無水硫酸鎂除水, 濃縮。用凝膠管柱層析分離產物 (正己烷: 乙酸乙酯 = 3:1)。得白色固體 787 毫克, 產率 90.5 %。

1,4-bis(chloromethyl)-2,3-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy]-

propylbenzene

(1M)

取化合物 4a 2.263 克 (3.92 毫莫耳), 置於雙頸瓶中, 通氮氣, 加入 5 毫升 thionyl chloride, 室溫下攪拌 2 小時。以真空泵抽掉未反應之 thionyl chloride, 加入 30 毫升水, 以乙醚萃取。有機層以飽和食鹽水洗之, 以無

水硫酸鎂除水，濃縮。用凝膠管柱層析分離產物（正己烷：乙酸乙酯 = 10：1）。得略帶黃色之透明黏稠液體，產率 84 %

2.4.2 含反式環己烷之液晶側取代 PPV 聚合物之合成

合成流程詳見於 scheme III 與 scheme IV 中。

Poly(2,3-(4,-(4-pentylcyclohexyl)penoxy)phenylene vinylene (1P)

取化合物 1M 481 毫克 (0.736 毫莫耳) 溶於 13 毫升無水四氫呋喃中。將 1 M 的 Potassium *t*-butoxide 溶液 11.78 毫升 (11.78 毫莫耳)，注入上述溶液中，於室溫下攪拌 1 小時，溶液漸漸轉為鮮豔黃色。將溶液逐滴滴入 500 毫升甲醇中再沈澱，快速攪拌 12 小時。再沈澱 2 次後過濾抽乾，得鮮黃色固體。再以分子量 6000 到 8000 的透析膜進行透析。分別以水透析 4 次，甲醇 2 次，每次各 6 小時。

Copolymer (Co-1P)

取單體 1M 523 毫克 (0.855 毫莫耳) 與 α, α' -dichloro-*p*-xylene 74 毫克 (0.427 毫莫耳) 溶於 10 毫升無水四氫呋喃中，滴入 1 M 的 Potassium *t*-butoxide 溶液 6.84 毫升 (6.84 毫莫耳)。於室溫下攪拌 25 分鐘。得鮮黃色固體。將溶液逐滴滴入 1000 毫升甲醇中再沈澱，快速攪拌 12 小時。再沈澱後過濾抽乾。再以分子量 6000 到 8000 的透析膜進行透析。分別以水透析 4 次，甲醇 2 次，每次各 6 小時。

2.4.3 含雙苯環液晶基側鏈 PPV 之合成

含雙苯環液晶基側鏈單體之合成流程圖詳列於 Scheme. IV 中。

2,5-Dicarbethoxy-3,4-diphenylcyclopentadienone (3b)

將 Benzil(15 克, 0.071 莫耳)與 Diethyl 1,3-acetonedicarboxylate (17.3 克, 0.086 莫耳)置於 500 毫升圓底瓶中, 加入 300 毫升乙醇(95%), 攪拌至固體完全溶解。另取氫氧化鉀(4 克, 0.071 莫耳)溶於 20 毫升乙醇中, 將此溶液慢慢滴入上述圓底瓶中, 於室溫下攪拌 24 小時。過濾, 將黃色固體收集並乾燥之。另取 500 毫升圓底瓶將上述固體置入, 於冰浴下加入 80 毫升醋酸酐, 並緩慢滴入濃硫酸(98%)直至溶液完全變成橘色。繼續攪拌 30 分鐘後, 慢慢加入蒸餾水, 過濾收集固體, 並以甲醇做再結晶來純化, 得橘色固體產物 22.8 克, 產率 85%。

4-(n-heptyloxy)-4'-hydroxydiphenyl (5b)

於 500 毫升雙頸瓶中置入 4,4'-Dihydroxydiphenyl(12 克, 0.065 莫耳)、碳酸鉀(18 克, 0.13 莫耳)、少量碘化鉀與 300 毫升氬甲烷, 加熱迴流一小時後, 由側頸加液漏斗慢慢滴入 1-Bromoheptane(4 克, 0.022 莫耳), 加熱迴流 16 小時。之後將溶液濃縮, 把所得固體置入 500 毫升飽和碳酸鉀水溶液中, 加熱攪拌 10 分鐘後趁熱過濾, 並重複此步驟兩次。固體以醋酸乙酯溶解, 再以 5%氯化氫水溶液清洗兩次, 飽和食鹽水

清洗一次。將有機層濃縮，所得固體再以凝膠管柱層析(正己烷/醋酸乙酯=3/1)來純化，得白色固體產物 4.06 克，產率 64%。

4-(n-heptyloxy)-4'-(4-pentyloxy)diphenyl (6b)

將化合物 **5b**(4 克，0.014 莫耳)、氫氧化鉀(1.58 克，0.028 莫耳)、少量碘化鉀與 150 毫升氯甲烷置入 250 毫升雙頸瓶中，加熱迴流一小時後，由側頸慢慢滴入 5-Chloro-1-pentyne(1.73 克，0.017 莫耳)，加熱迴流 72 小時。之後將溶液濃縮，將固體以醋酸乙酯溶解，以 5% 氯化氫水溶液清洗兩次，飽和食鹽水清洗一次。將有機層濃縮，並以凝膠管柱層析(正己烷/醋酸乙酯=4/1)來純化，得白色固體產物 4.54 克，產率 92%。

Diethyl 2,3-diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)terephthalate (7b)

將化合物 **3b**(1.5 克，0.004 莫耳)、化合物 **6b**(1.2 克，0.0034 莫耳)置入 150 毫升雙頸瓶中，加熱至 120°C 下迴流 24 小時。冷卻後粗產物以凝膠管柱層析(正己烷/醋酸乙酯=6/1)來純化，得白色固體產物 2.25 克，產率 94%。

2,3-Diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)-1,4-bis(hydroxymethyl)benzene (8b)

將 Lithium aluminum hydride(2.18 克，0.057 莫耳)置入 250 毫升三頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 60 毫升無水四氫呋喃並攪拌之。另取化

合物 **7b**(2 克, 0.0029 莫耳)以 5 毫升無水四氫呋喃溶解, 將此溶液以針筒打入側頸加液漏斗中, 緩慢滴入反應瓶中, 加熱迴流 72 小時。之後在冰浴下慢慢滴入飽和硫酸鈉水溶液, 直到溶液顏色變成白色。過濾掉白色黏稠體, 將濾液以醋酸乙酯萃取, 有機層濃縮後的粗產物再以正己烷與醋酸乙酯的混合溶液(體積比為 2:1)做再結晶來純化, 得白色固體產物 1.53 克, 產率 87%。

2,3-Diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)-
1,4-bis(chloromethyl)benzene (2M)

將化合物 **8b**(1.5 克, 0.0024 莫耳)置入 100 毫升三頸瓶中, 加入 2 毫升 Thionyl chloride, 攪拌反應 1 小時。之後移除多餘的 Thionyl Chloride, 粗產物以凝膠管柱層析(正己烷/醋酸乙酯=15/1)來純化得白色固體產物 1.27 克, 產率 80%。

2.4.4 含雙苯環液晶基側鏈單體之聚合

單體聚合之流程圖詳列於 Scheme. V 中。共聚物之合成流程圖詳列於 Scheme. VI 中。

Poly(2,3-diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)
phenylene vinylene) (2P)

將化合物 **9b**(0.5 克, 0.00077 莫耳)置入 50 毫升雙頸瓶中, 於氮氣下以針筒打入 10 毫升無水四氫呋喃溶解之。另取 Potassium

t-butoxide(1.38 克，0.012 莫耳)溶於 10 毫升無水四氫呋喃中，將此溶液以針筒緩慢打入反應瓶中，於室溫下攪拌反應一小時。之後將溶液慢慢滴入 200 毫升甲醇中，並以磁石攪拌 24 小時。將固體收集，利用分子量 8000 的半滲透膜在蒸餾水、70% 甲醇水溶液、甲醇中依序進行透析，每次各 24 小時。取出半滲透膜內的固體並乾燥之，得黃綠色固體產物 0.35 克，產率 70%。

Copolymer

(co-2P)

將化合物 **2M**(0.394 克，0.00061 莫耳)置入 100 毫升三頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 10 毫升無水四氫呋喃溶解之。另取化合物 **9b**(0.106 克，0.00061 莫耳)和 Potassium *t*-butoxide(1.38 克，0.012 莫耳)，分別以 10 毫升無水四氫呋喃溶解，再以針筒打入左右兩側頸之加液漏斗中。以相同速率緩慢將兩側加液漏斗中的溶液滴入反應瓶中，於室溫下攪拌反應一小時。之後將溶液慢慢滴入 500 毫升甲醇中，並以磁石攪拌 24 小時。收集固體再進行透析，處理程序和前者相同。取出固體並乾燥之，得黃色固體產物 0.27 克，產率 54%。

第三章 結果與討論

本研究係合成兩個具不同液晶取代基的 DP-PPV 共軛高分子，用於有機發光二極體，分別詳述於 3.1、3.2 兩小節中。

3.1 含反式環己烷之液晶基單體 **1M** 與聚合物 **1P** 之合成與鑑定

3.1.1 含反式環己烷之液晶基單體 **1M** 的合成與鑑定

本部份研究所使用的單體 **1M**，其合成的流程詳細列於 scheme I 中。利用 benzil 與 diethyl 1,3-acetonedicarboxylate 在乙醇中進行醛醇縮合反應 (Aldol condensation)，形成五元環，然後在醋酸酐中，濃硫酸的催化下脫去兩分子水成為 **1a**。再由 4-(4-pentylcyclohexyl)phenol 與 5-chloro-1-pentyne 在氰甲烷 (acetonitrile) 中進行醚化反應得到 **2a**。將 **1a** 與 **2a** 加熱至 120°C 使其融化進行二加四環化加成反應 (Diels-Alder reaction)，產生具芳香環的 **3a**。以過量的 LiAlH_4 將 **3a** 還原成雙醇 **4a**。最後在 thionyl chloride 中將雙醇 **4a** 氯化，得到具雙亞甲基氯的單體 **1M**。單體呈淡黃色的黏稠液體。經核磁共振光譜鑑定確認結構無誤。

3.1.2 含反式環己烷之液晶側取代聚合物 **1P** 之合成與鑑定

我們採用直接聚合的方式，而不經過前驅物聚合法。單體 **1M** 的聚合反應係在無水的四氫呋喃溶液中加入過量的 *t*-BuOK 溶液，在室溫下攪

拌 1 小時後，將反應液逐滴滴入大量的甲醇中以終止反應並沈澱出聚合物。反應溶液隨 *t*-BuOK 溶液逐漸滴入而有無色透明變為深黃色，且反應的愈久，溶液的黏稠度愈高。經 2 次甲醇再沈澱之後，以分子量 6,000 到 8,000 的纖維素透析膜進行透析。先在純水中透析 4 次，每次各 6 小時，以除去聚合物中殘留的鹼。接著在甲醇中透析 2 次，以除去小分子量的寡聚合物。透析完成的聚合物顏色較原先鮮豔。所得的聚合物可溶於氯仿、四氫呋喃，部份溶解於二氯甲烷、二氯乙烷與甲苯。因此選擇以氯仿作為之後光譜鑑定及旋轉塗佈的溶劑。對不同溶劑的溶解度如 Table.1 所示。

Table.1 對不同溶劑的溶解度

溶解度測試			
溶劑	溶解度良好	部份溶解	只溶小分子
CHCl ₃	○		
CHCl ₂		○	
Dichloroethane		○	
THF	○		
1,4-Dioxane		○	
Toulene			○

聚合物的分子量以具光散射計與黏度計偵測器的凝膠滲透層析儀測量其分子量。以分子量 35000、50,000、110,000、200,000、470,000、

1,200,000 及 2,700,000 的 polystyrene 為 standard。其檢量線如圖 1。所使用的溶劑為四氫呋喃。我們分別以 8 和 16 當量的 *t*-BuOK 在室溫下聚合。其結果列於表二中。Run 1 為以 16 當量 *t*-BuOK 在室溫下反應 1 小時所聚出的結果。分子量 M_w 為 2,414,00，分子量分佈 P_d 為 19.73，而 Run 2 使用 8 當量則聚合物分子量 \overline{M}_w 則為 164,100， P_d 為 2.13（透析後）。Run 3 中同樣加入 16 當量的 *t*-BuOK，加長時間為反應 3 小時，所得的分子量為 5,947,000， P_d 為 25.06。可見所用的 *t*-BuOK 量越大，則分子量愈大，分子量分佈愈廣。另外，反應時間愈長，分子量亦隨之增大。

另外，我們將單體 1M 與 α, α' -dichloro-*p*-xylene 做成共聚合物 co-1P，來探討加入純 PPV 主鏈結構來稀釋液晶基對於其溶解度與發光波長的影響。取單體 1M 與 α, α' -dichloro-*p*-xylene 比例為 2:1，將他們溶於無水四氫呋喃中，加入 16 當量的 *t*-BuOK，在室溫下攪拌。原本預計反應時間與之前相同，但在反應 25 分鐘後發現其黏稠度已相當大，故提早終止反應。再沉澱後固體呈綿絮狀，部份溶解於四氫呋喃，我們取可溶部份測其分子量為 4,657,000， P_d 為 7.91。co-1P 分子量比 1P 的 Run 2、Run 3 要大的多，可能是由於 α, α' -dichloro-*p*-xylene 的反應性太好，尤其在室溫條件下。

聚合物 1P Run 1 與 Run 2 的核磁共振氫光譜相同。在 δ 0.76 到 2.94

為柔軟基和六元環飽和的氫， δ 2.28 到 2.48 為苯環旁的亞甲基的氫。
 δ 3.60 到 3.82 為氧旁邊的亞甲基。 δ 5.98 到 6.12 為 PPV 上順式雙鍵的氫， δ 6.37 到 6.56 有一個被苯環峰重疊的峰，為反式的雙鍵上的氫。
 δ 6.60 到 7.45 為主鏈上苯環的氫。由於雙鍵峰與苯環有部份重疊，而苯環峰又與溶劑峰重疊，我們無法由此來判斷順式及反式雙鍵的比例。值得一提的是，氧旁邊的氫峰比單體往高磁場位移約 0.3 ppm，而其他峰與單體的位置都差不多。共聚物 co-1P 的氫光譜也與 1P 相同，差別只在積分值的不同。

熱重分析結果，聚合物 1P 在 Run 1 的條件下，其熱分解溫度為 413 °C，Run 2 與 Run 3 都是 426°C，而 co-1P 為 406°C，熱穩定度相當高。在此溫度之前 150 到 250°C 並未有其他熱解。可確定聚合物中已沒有未脫去的亞甲基—氯。微差掃描卡計圖先以液態氮急速冷凍，再以每分鐘 5°C 的升溫速率掃描，顯示在第一次升溫過程中觀察到一個晶形轉換的放熱峰。我們將聚合物 1P 溫度升至 200°C，可看到聚合物有液晶相產生，鑑定為向列型液晶相。

在聚合物 1P 的紅外光譜在 ν 969 cm^{-1} 有一共軛的反式雙鍵 out of plan blending 吸收。1P 與 1M 的光譜非常相似，1P 在 ν 1638 cm^{-1} 有一個小峰與 ν 1609 cm^{-1} 重疊，此為長共軛雙鍵的 stretching 共振頻率。而 1M 的光譜則只有 ν 1607 cm^{-1} 的吸收峰。

3.1.3 光電性質之量測

我們將聚合物 1P 旋轉塗佈在石英片上測其紫外光譜及螢光光譜。紫外光最大吸收波峰在 381 nm，以此波長激發去測螢光光譜，得到最大放射波峰在 497 nm。溶在氯仿中，則紫外光最大吸收波峰在 357 nm，以此波長激發去測螢光光譜，得到最大放射波峰在 476 nm。分別比薄膜藍位移 24 及 21nm。

共聚合物 co-1P 薄膜的紫外光最大吸收波峰在 325 到 380 nm，以 381nm 激發去測螢光光譜，得到最大放射波峰在 508 nm。與 1P 相近。而在氯仿中紫外光最大吸收波峰在 380 nm，以此波長激發去測螢光光譜，得到最大放射波峰在 478、498 nm。

在製造元件上，我們選擇以電阻為 20 歐姆的 ITO 玻璃為陽極，鍍鋁作為陰極。配製濃度 1% 的聚合物氯仿溶液，以 0.45 μm 的篩子過濾後，旋轉塗佈在洗淨的 ITO 玻璃上。抽真空 1 小時後再利用真空蒸鍍設備鍍上鋁電極。元件通電後發出綠光，驅動電壓 15 伏特。惟其在空氣中不穩定，衰退的速度太快，僅能維持幾秒鐘。

3.2 含雙苯環液晶基側鏈 PPV 之合成

3.2.1 單體 **2M** 之合成與鑑定

本部份所使用的前驅物單體為含雙苯環液晶基側鏈之化合物 2,3-Diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)-1,4-bis(chloromethyl)benzene(**2M**)，其合成流程圖詳列於 Scheme. IV 中。利用化合物 Benzil(**1b**)與 Diethyl 1,3-acetonedicarbonylate(**2b**)在 KOH 的作用下進行 Aldol condensation，之後在濃硫酸與醋酸酐的作用下脫去 H₂O 得到化合物 2,5-Dicarbethoxy-3,4-diphenylcyclopentadienone(**3b**)。另以化合物 4,4'-Dihydroxydiphenyl(**4b**)與 1-Bromoheptane 在 K₂CO₃/KI 作用下進行醚化反應，得到化合物 4-(n-heptyloxy)-4'-hydroxydiphenyl(**5b**)。之後將 **5b** 與 5-Chloro-1-pentyne 在 KOH/KI 作用下進行醚化反應，得到化合物 4-(n-heptyloxy)-4'-(4-pentynyloxy)diphenyl(**6b**)。接下來將 **3b** 與 **6b** 直接加熱溶解進行 Diels-Alder reaction，得到化合物 Diethyl 2,3-diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)terephthalate(**7b**)。接著將 **7b** 以 LiAlH₄ 還原酯基形成醇基，得到化合物 2,3-Diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzene(**8b**)。最後將 **8b** 與 SOCl₂ 反應，將醇基轉變為氯亞甲基，即得最後前驅物單體 **2M**。各產物經 ¹H-NMR 光譜確認結構無誤，光譜資料及產率詳列於 Table. 5 中。

3.2.2 聚合反應之探討

本實驗單體的聚合是利用溶液聚合，所使用的聚合試劑為 Potassium *t*-butoxide(*t*-BuOK)。由於單體具有液晶側取代基，能增加溶解度，我們預測聚合出來的高分子應具有可溶性，因此不採取先聚合成非共軛前驅物高分子，再經由加熱脫去 HCl 形成共軛高分子的途徑；而是利用絕對大量的 *t*-BuOK 直接脫去 HCl 形成共軛高分子。

為了找出聚合試劑的最佳使用量，我們控制聚合時間為 1 小時，反應溫度為室溫，在此相同條件下，使用不同量的 *t*-BuOK 來進行聚合反應，分別為單體莫耳數的 8、12、16 倍(依序為 Run 4~6),再分別利用 ¹H-NMR、IR、TGA 鑑定聚合出來的高分子產物，並利用 GPC 測定其分子量，詳細結果列於 Table. 7 中。經由 ¹H-NMR 的鑑定，發現 Run 4 的圖譜在 δ 4.3~4.4ppm 有吸收峰，意即仍有未脫去的 HCl；而 Run 5 的圖譜在相同位置亦有吸收，但強度已經減小很多；而 Run 6 的圖譜已經看不見該吸收峰，表示 HCl 已脫去完全。經由 TGA 也可以發現，Run 4 在 190°C 開始有重量損失，表示開始脫去 HCl；Run 5 在 195°C 亦發現有重量損失；而 Run 6 沒有上述的情形，表示 HCl 脫去完全，只有在 437°C 開始產生大量的重量損失，應為主鏈的斷裂。經由 GPC 測量，顯示 Run 4~6 的 \overline{M}_w 均達二十萬以上。因此我們決定以 16 倍的 *t*-BuOK 來聚合，再以此聚合之高分子產物進行之後的性質測試。另外我們利用 IR 光譜，

想分析是否仍有 C-Cl 鍵的存在(約在 690cm^{-1})，但由於 finger region 的吸收峰鑑定不易，看不出是否仍有 C-Cl 鍵。

3.2.3 聚合物 2P 之鑑定

我們以 16 倍的 *t*-BuOK 聚合得到的共軛高分子來進行以下的鑑定在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜發現，在 $\delta 6.06\text{ppm}$ 有順式雙鍵的吸收，在 $\delta 6.46\text{ppm}$ 有反式雙鍵的吸收。在 IR 光譜中發現在 $\nu 968\text{cm}^{-1}$ 及 $\nu 840\text{cm}^{-1}$ 均有吸收峰，分別為反式雙鍵及順式雙鍵的 C-H out-of-plane banding 吸收，表示我們所聚合出來的高分子產物，其結構中反式雙鍵及順式雙鍵均有存在。對於這樣的結果，其形成原因推測是因為單體的取代基都非常大，具有很大的立體阻礙，而聚合時又以大量的 *t*-BuOK 來脫氯以直接形成共軛 PPV，因此最後形成的雙鍵究竟是順式或反式，就必須看聚合時單體互相靠近的位向所決定。

雖然反式雙鍵的共軛程度較順式雙鍵為佳，但根據 1995 年 Son 等人的研究文獻中指出，結構中同時含有順式與反式雙鍵的 PPV，可以提高其發光強度，得到較佳的發光效果。這是由於順式雙鍵的存在，降低了主鏈的共軛以及高分子鏈之間的堆積，進而形成非晶態的 PPV。因此我們不刻意將產物結構中的順式雙鍵轉變成反式雙鍵。

在分子量測量方面，經由 GPC 測量得到產物的數量平均分子量為 147900，重量平均分子量為 226300，分子量分佈為 1.53。在溶解度測試

方面，嘗試 11 種不同的有機溶劑，測試結果製表如下：

Table. 4 溶解度測試

THF	○
Chloroform	○
CH ₂ Cl ₂	○
NMP	○
Toluene	○
1,2-Dichloroethane	○
DMF	△
DMSO	△
Acetone	×
EA	×
Methanol	×

○：溶解度良好

△：部份溶解

×：完全不溶

可以發現所合成出來的 PPV 其溶解度相當不錯，可溶於其中 6 種有機溶劑中。以往的文獻報導指出 PPV 的溶解度很差，是因為主鏈太過鋼硬，而本系列的 PPV 溶解度頗佳，乃是結構中導入液晶基的結果，可說是對共軛 PPV 研究的一大改善。

3.2.4 光電性質之量測

經由偏光顯微鏡的觀察，發現合成出來的共軛高分子具有向列型液晶相。液晶相紋理圖如 Fig. 50 所示。

在紫外-可見光吸收的測量方面，薄膜的吸收峰在 381nm。溶液的吸

收峰則視使用的溶劑中而有所不同，在 CHCl_3 中為 339nm，在 THF 中則為 348nm，與薄膜吸收比較起來均呈現藍位移現象；比較特別是溶在甲苯中的吸收在 378nm，與薄膜吸收相近(見 Fig. 31)。

在光激發光(PL)的測量方面，薄膜的發光波長在 503nm。溶液的發光則視使用的溶劑中而有所不同，在 CHCl_3 中為 475nm，在 THF 中則為 473nm，與薄膜吸收比較起來均呈現藍位移現象；而在甲苯中的發光在 502nm，與薄膜的發光波長相近(見 Fig. 44)。

在偏極化光的研究方面，以定向摩擦方式處理高分子薄膜，希望能拉動側鏈液晶基，進而造成主鏈規則的排列，產生偏極化光。經定向摩擦 10 次後，以紫外-可見光吸收光譜儀和螢光光譜儀測量處理過的薄膜，發現吸收光譜有較大的差異(見 Fig. 35)，螢光光譜則差異不大(見 Fig.48)。再深入探討發現，吸收和放射較大的光譜曲線是來自於摩擦方向和檢光片偏極方向平行的結果，意即摩擦的結果是拉動主鏈的排列，並沒有利用到側鏈的液晶基。雖然結果不甚令人滿意，但若有辦法在液晶相溫度下做定向摩擦，因為液晶基在此時可以自由擾動，預期可以因此拉動液晶基排列，進而使主鏈規則排列，達到極佳的偏極化效果。

在電激發光(EL)的應用方面，製得的 LED 元件驅動電壓為 13 伏特，發出的光色近似白紫光，唯生命期太短，無法測得電激發光光譜與 I-V curve。因此如何延長元件壽命，是日後研究的主要目標

3.2.5 共聚物 **co-2P** 之合成

在共聚物的合成方面，取之前合成出來的 **2M**，以及無任何特殊取代基的 α, α' -Dichloro-p-xylene(**9b**)做為此部份的單體，莫耳數比為 1:1。聚合試劑用量則取莫耳數 16 倍於 **2M** 的 *t*-BuOK 來進行聚合反應，以求能脫氯完全。過程中利用兩個不同的加液漏斗分別將 **2M** / THF 溶液與 *t*-BuOK / THF 溶液滴入反應瓶中，是為避免反應物之一的 **9b** 太快聚合，導至溶液產生凝膠化(Gelation)現象。

3.2.6 共聚物 **co-2P** 之性質測試

在分子量測量方面，利用 GPC 測得的數量平均分子量為 130000，重量平均分子量為 299300，分子量分佈為 2.30。這是因為另一個反應物 **9b** 無特殊取代基，其聚合速率較我們所合成的含液晶基單體 **2M** 要快，因此共聚物 **co-2P** 的分子量較單一聚合物 **2P** 為大，但是分子量分佈也變寬了。

在紫外-可見光吸收的測量方面，薄膜的吸收峰在 405nm，與之前的 **2P** 比較呈現紅位移現象，吸收峰也比較寬(見 Fig. 34)。這是因為共聚物的結構中含有無取代基的 PPV 存在，使共軛變佳，吸收波長往長波長方向偏移；但無取代基的 PPV 在共聚物中的分佈並不均勻，因此吸收峰變寬。溶液吸收方面，在 CHCl₃ 中的吸收峰在 383nm，與薄膜吸收比較起來呈現藍位移現象。

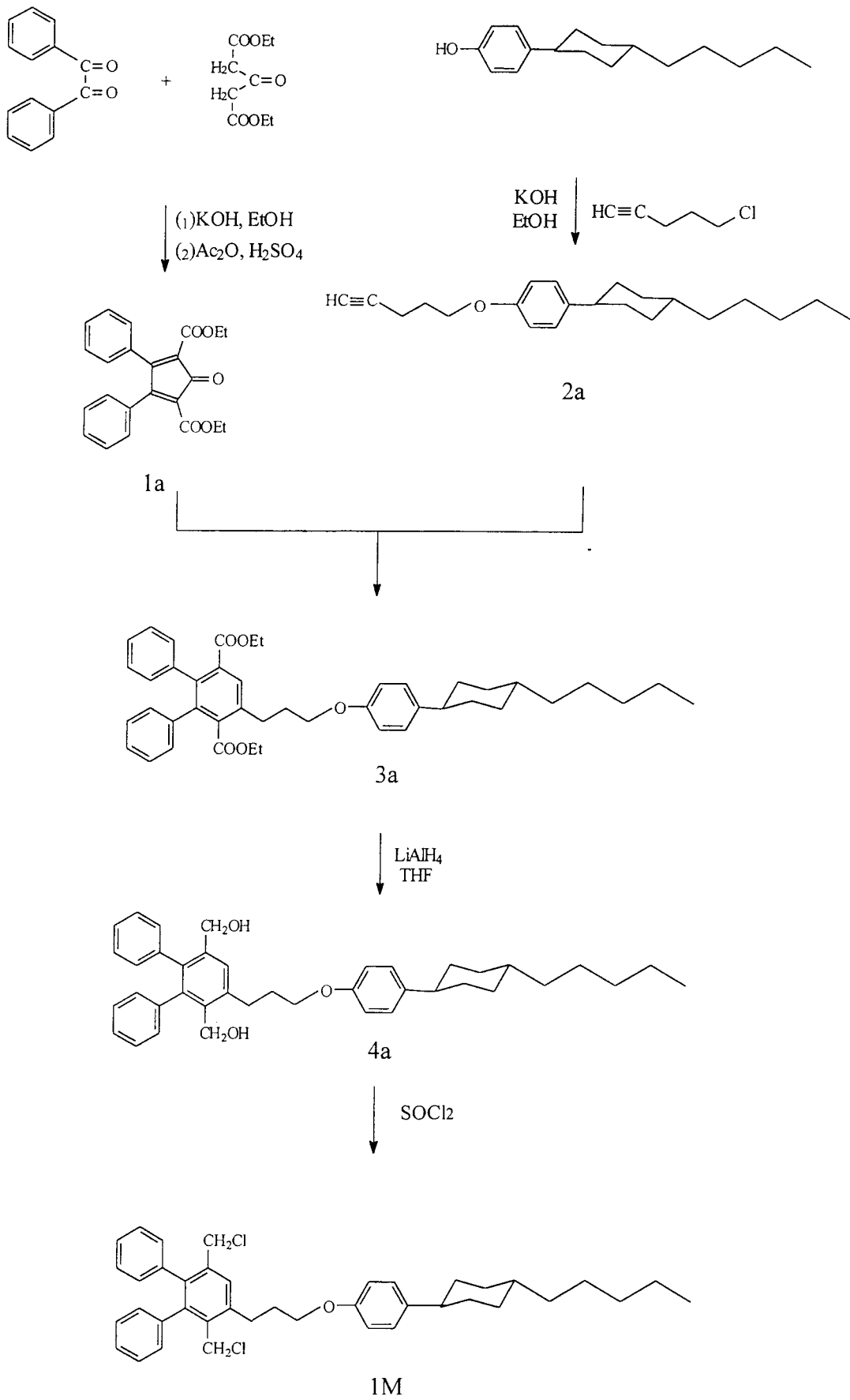
在光激發光的測量方面，薄膜的發光波長有兩個，分別在 503nm 與 536nm，前者是含液晶基的 PPV 發光，後者是無取代基的 PPV 發光，與 **2P** 的光譜有所不同(見 Fig. 47)。溶液的發光波長則更明顯，在 CHCl_3 中分別為 476nm 與 498nm，與薄膜吸收比較起來均呈現藍位移現象。根據測得的紫外-可見光吸收光譜與光激發光的光譜可知，兩個單體應該有共聚合起來，但是為不規則的 block 結構。

第四章 結論

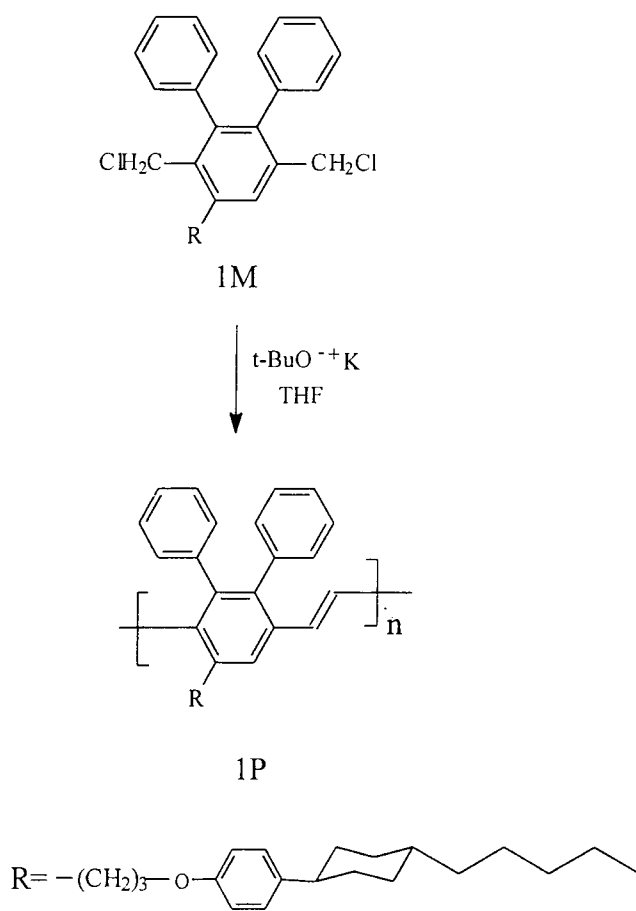
本研究成功地以 CPR 方法合成出兩個含液晶基側鏈的 PPV 衍生物。單體在室溫下以 16 倍的 *t*-BuOK 聚合，可直接得到具可溶性的共軛高分子，毋須利用以往前驅物法的途徑。得到的聚合物 **1P** 與 **2P** 分子量相當大，且溶解度均甚佳，適合以旋轉塗佈方式成膜。利用熱分析測量其分解溫度，可得知聚合物的穩定性高於 400°C。以核磁共振光譜儀和紅外線光譜儀鑑定其結構，發現 **1P** 的雙鍵幾乎全是反式結構，而 **2P** 的結構中則是順、反式雙鍵均存在。以偏光顯微鏡觀察，得知聚合物具有向列型液晶相。實驗發現直接定向摩擦高分子薄膜，能達到初步偏極化效果；若能在液晶相溫度下以定向摩擦方式處理高分子薄膜，預期可以使之產生更高度方向性，具有產生偏極光的應用潛力。

在紫外-可見光吸收光譜方面，溶液的吸收峰波長和薄膜比較起來呈現藍位移，共聚物的吸收峰和單一聚合物比較起來則呈現紅位移。在光激發光的測量方面，溶液的放射峰波長和薄膜比較起來呈現藍位移，共聚物的放射峰和單一聚合物相近，但多出了純 PPV 的放射峰。

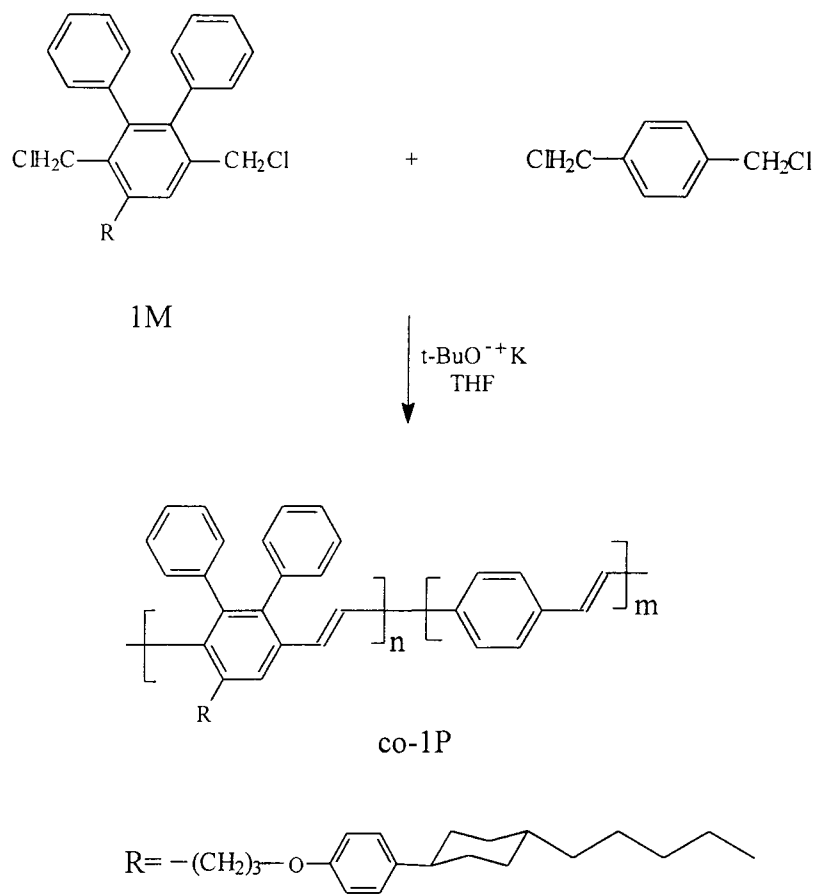
在有機發光二極體元件的應用上，**1P** 製得的元件生命期較長，驅動後發出綠色光，**2P** 製得的元件生命期短，驅動後仍可看見發出白紫色光。如何使元件的生命期延長，將是日後研究的重點與目標。



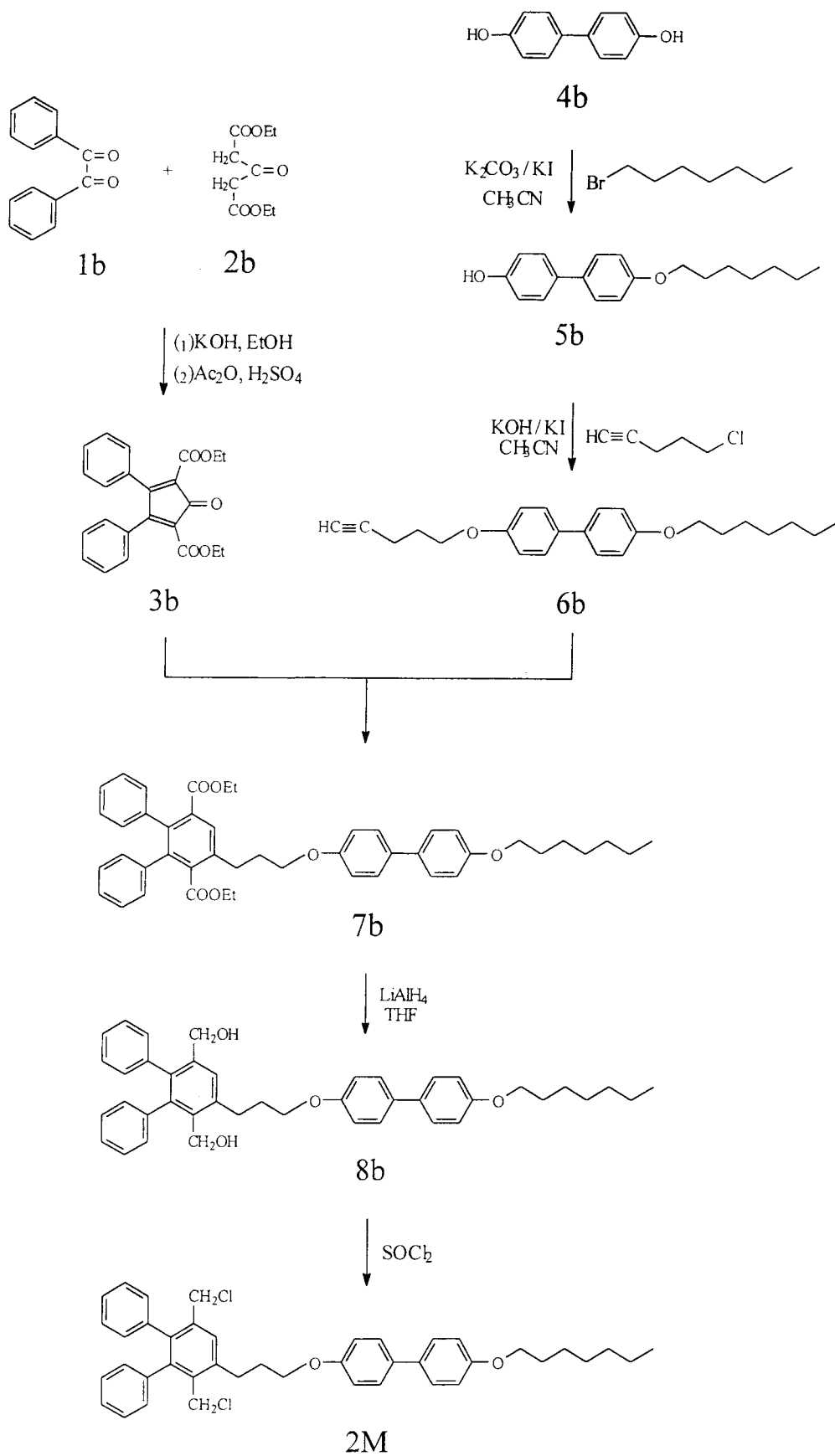
Scheme. I



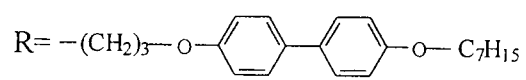
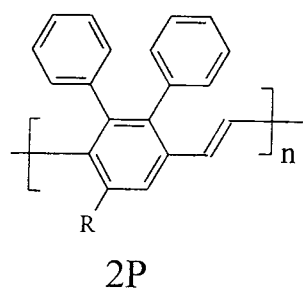
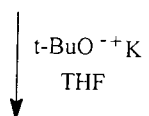
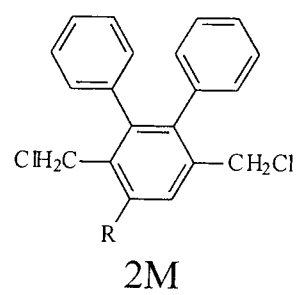
Scheme. II



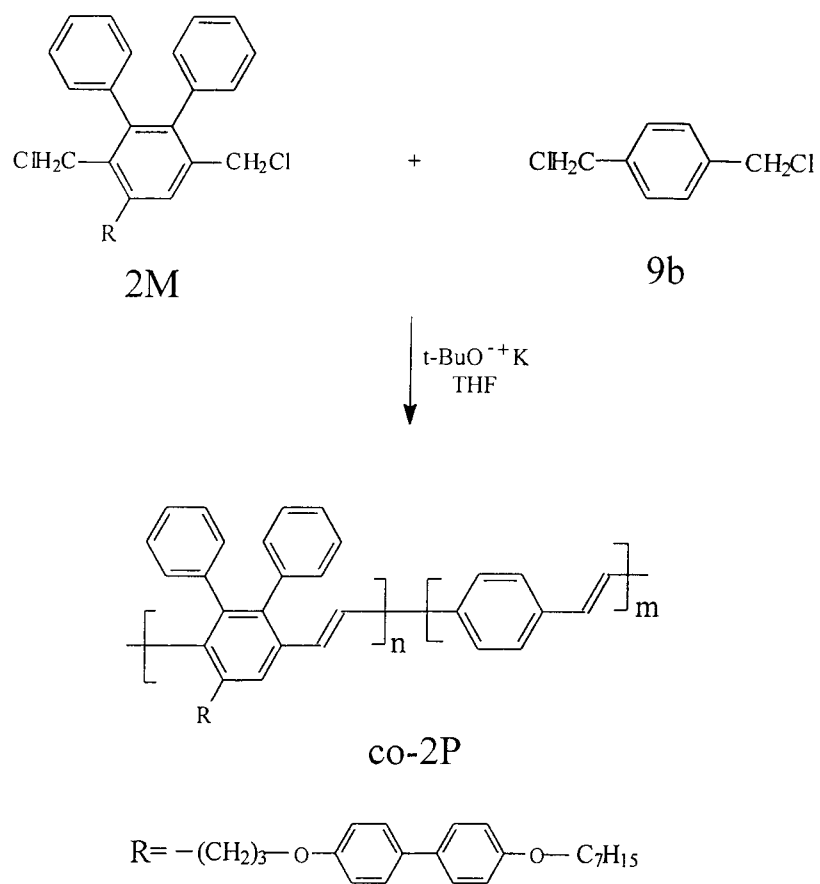
Scheme. III



Scheme. IV



Scheme. V



Scheme. VI

Table 2 含反式環己烷液晶基單體 1M 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

Monomer	Yield(%)	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, \text{ppm})$
1a	85	1.14 (t, 6H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 4.18 (q, 4H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 6.99-7.33 (m, 10H, $-\text{C}_6\text{H}_5$)
2a	81	0.83-1.98 (m, 24H, $\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCH}$) 2.35-2.40 (M, 2H, $\text{Ph-CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{CH}$, HCC-CH_2) 4.00-4.04 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O-Ph}$) 6.79-7.23 (dd, 4H, aromatic protons)
3a	90	0.79-2.02 (m, 26H, $\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $(\text{O}=\text{CO-CH}_2-\text{CH}_3)$) 2.12-2.17 (q, 2H, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$) 2.38-2.42 (m, 1H, $\text{Ph-CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{CH}$) 2.85-2.90 (t, 2H, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$) 3.84-4.04 (m, 8H, $(\text{O}=\text{CO-CH}_2-\text{CH}_3)_2$, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_3$) 6.80-7.11 (m, 14H, aromatic protons) 7.67 (s, 1H, aromatic proton)
4a	90.5	0.85-1.98 (m, 20H, $\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}$) 2.19-2.24 (q, 2H, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$) 2.35-2.39 (m, 1H, $\text{Ph-CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{CH}$) 3.03-3.08 (t, 2H, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$) 4.00-4.07 (m, 2H, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$) 4.36-4.46 (dd, 4H, $\text{Ph-CH}_2-\text{OH}$) 6.79-7.15 (14H, aromatic protons) 7.44 (s, 1H, aromatic proton)
1M	84	0.79-2.02 (m, 20H, $\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}$) 2.18-2.26 (q, 2H, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$) 2.35-2.42 (m, 1H, $\text{Ph-CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{CH}$) 3.96-4.08 (m, 2H, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$) 4.27-4.29 (d, 2H, $\text{Ph-CH}_2-\text{Cl}$) 4.37-4.38 (d, 2H, $\text{Ph-CH}_2-\text{Cl}$) 6.79-7.19 (14H, aromatic protons) 7.49 (s, 1H, aromatic proton)

Table 3. 聚合物 1P 及 co-1P 之分子量與分子量分佈

Polymer	Run	<i>t</i> -BuOK 當量	反應時間 (分鐘)	\bar{M}_w	Pd
1P	Run1	16	60	925,100	7.69
	Run2	8	60	177,300	*1.43
	Run3	16	180	2,384,000	9.84
co-1P		$^1\text{H-NMR}$ 6	25	1,735,000	3.95

*為透析後所測，其餘為透析前所測得

Table. 5 含雙苯環液晶基側鏈單體 2M 之鑑定

Compound	Yield(%)	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS, δ ppm)
3b	85	1.146(t,6H,-CO ₂ CH ₂ CH ₃) 4.185(q,4H,-CO ₂ CH ₂ CH ₃) 6.990-7.336(m,10H,-C ₆ H ₅)
5b	64	0.879(t,3H,-CH ₂ CH ₃) 1.335-1.229(m,8H,-OCH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₄) 1.782(m,2H,-OCH ₂ CH ₂) 3.968(t,2H,-OCH ₂) 4.861(s,1H,-OH) 6.844-7.443(m,8H,-C ₆ H ₄)
6b	92	0.884(t,3H,-CH ₂ CH ₃) 1.304-1.328(m,8H,-OCH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₄) 1.786(m,2H,-OCH ₂ CH ₂) 1.960(t,1H,C≡C-H) 2.006(m,2H,≡C-CH ₂ CH ₂) 2.408(m,2H,≡C-CH ₂) 3.969(t,2H,-OCH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃) 4.086(t,2H,-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ -C≡) 6.931-7.463(dd,4H,-C ₆ H ₄)
7b	94	0.817(t,9H,-CO ₂ CH ₂ CH ₃ ,-O(CH ₂) ₆ CH ₃) 1.301-1.486(m,8H,-OCH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₄) 1.784(m,2H,-OCH ₂ CH ₂) 2.201(m,2H,C ₆ H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-) 2.911(m,2H,C ₆ H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-) 3.863-3.990(m,6H,-CO ₂ CH ₂ CH ₃ ,-C ₆ H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-) 6.911-7.463(m,18H,-C ₆ H ₅ ,-C ₆ H ₄) 7.693(s,1H,-C ₆ H)

Table. 5(續)

Compound	Yield(%)	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS, δ ppm)
8b	87	0.887(t,3H,-O(CH ₂) ₆ CH ₃) 1.247-1.546(m,8H,-OCH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₄) 1.796(m,2H,-OCH ₂ CH ₂) 2.225(m,2H,C ₆ H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-) 3.106(m,2H,C ₆ H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-) 3.972(t,2H,-(C ₆ H ₄) ₂ -O-CH ₂ -(CH ₂) ₅ CH ₃) 4.116(t,2H,-C ₆ H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-) 4.388, 4.477(s,4H,-CH ₂ OH) 6.916-7.479(m,19H,-C ₆ H ₅ ,-C ₆ H ₄)
2M	80	0.877(t,3H,-O(CH ₂) ₆ CH ₃) 1.225-1.526(m,8H,-OCH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₄) 1.796(m,2H,-OCH ₂ CH ₂) 2.225(m,2H,C ₆ H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-) 3.106(m,2H,C ₆ H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-) 3.968(t,2H,-(C ₆ H ₄) ₂ -O-CH ₂ -(CH ₂) ₅ CH ₃) 4.129(t,2H,-C ₆ H-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-) 4.305, 4.402(s,4H,-CH ₂ OH) 6.913-7.486(m,19H,-C ₆ H ₅ ,-C ₆ H ₄)

Table. 6 含雙苯環液晶基側鏈聚合物 **2P** 之 IR 鑑定

IR (cm ⁻¹)			Assignment
Run 1	Run 2	Run 3	
3027.03	3022.48	3037.27	aromatic C-H stretching
2919.49	2927.88	2924.61	C-H stretching
2842.67	2849.05	2852.92	
1606.25	1603.5	1606.74	aromatic C=C stretching
1495.87	1493.14	1497.92	
1465.15	1465.15	1467.98	
1388.34	1388.34	1388.34	C-H bending
1239.27	1240.88	1244.95	C-O stretching (Ar-O-CH ₂)
1171.5	1172.55	1165.38	
1045.23	1045.23	1045.23	C-O stretching (-CH ₂ -O-)
968.42	968.42	968.42	trans C=C-H
840.4	841.46	840.4	cis C=C-H
819.8	820.44	820.37	disubstituted benzene ring
763.58	753.34	763.58	out-of-plane C=C bending
698.98	699.56	699.68	out-of-plane C-H bending

Table. 7 改變 *t*-BuOK 用量對聚合結果鑑定表；Run 4~6

Run	4	5	6
t-BuO ⁺ K 相對 於單體莫耳數比	8	12	16
¹ H-NMR	few Cl	few Cl	no Cl
	trans C=C-H δ6.46ppm cis C=C-H δ6.06ppm	trans C=C-H δ6.46ppm cis C=C-H δ6.04ppm	X (註一) cis C=C-H δ6.06ppm
IR	trans C=C-H ν968 cm ⁻¹ cis C=C-H ν840 cm ⁻¹	trans C=C-H ν968 cm ⁻¹ cis C=C-H ν841 cm ⁻¹	trans C=C-H ν968 cm ⁻¹ cis C=C-H ν840 cm ⁻¹
TGA	190.1°C 414.8°C	195.7°C 416.4°C	X (註二) 437°C
GPC	Mn 74300 Mw 280200 Pd 3.77	Mn 139700 Mw 270400 Pd 1.94	Mn 147900 Mw 226300 Pd 1.53

註一：和苯環的吸收重疊，無法分辨

註二：無重量損失

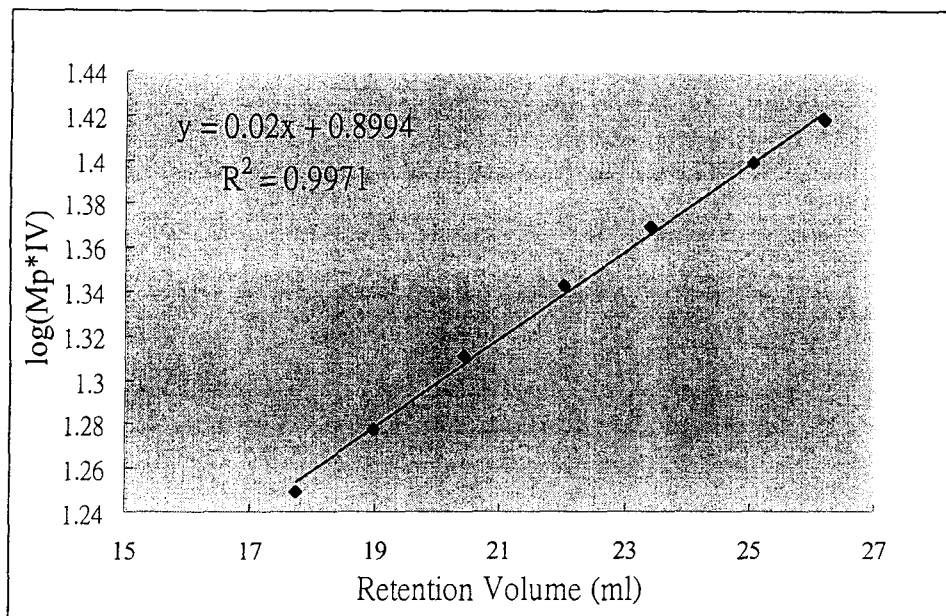


Fig.4 GPC 校正曲線

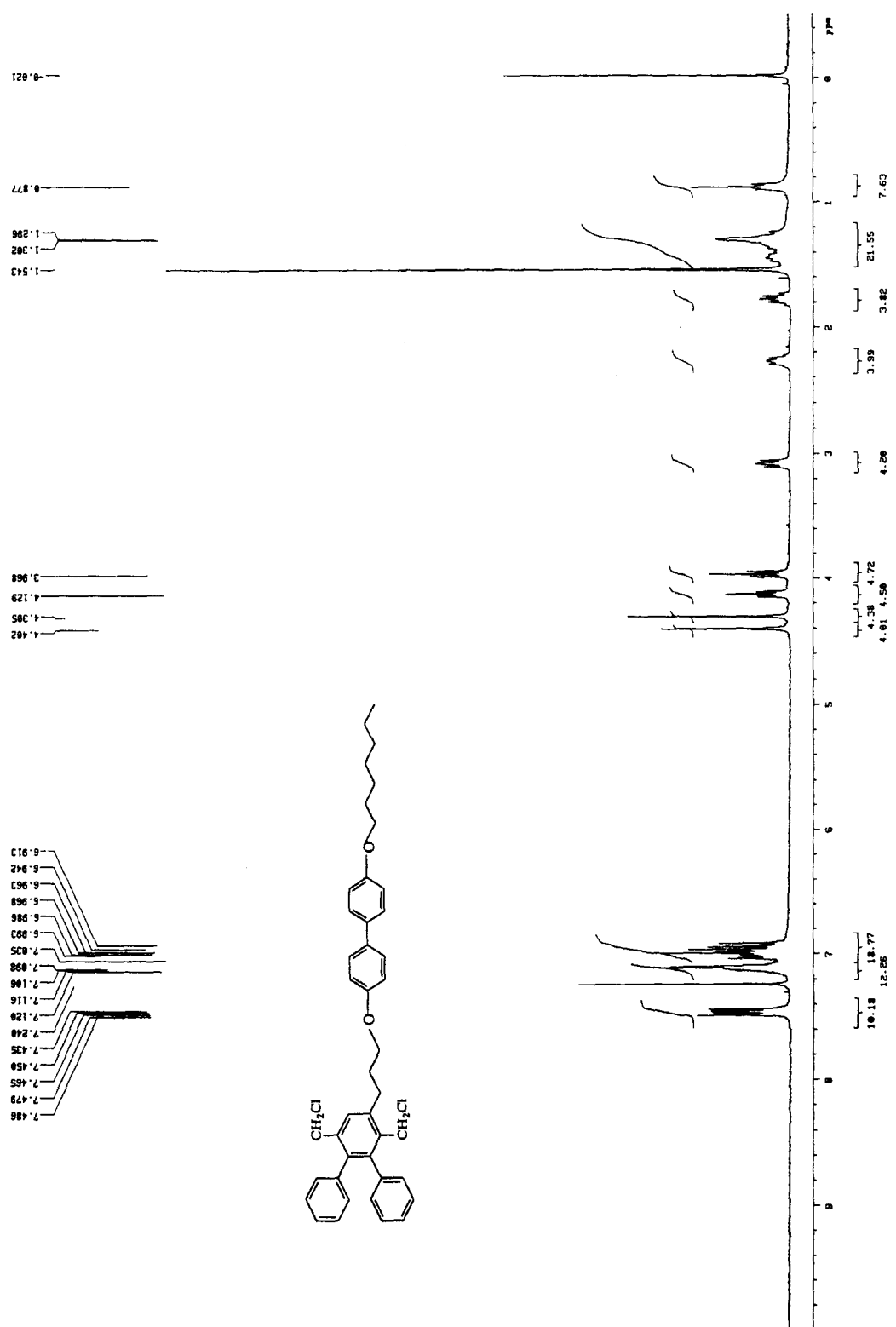


Fig.5 The ¹H-NMR Spectrum of 2M

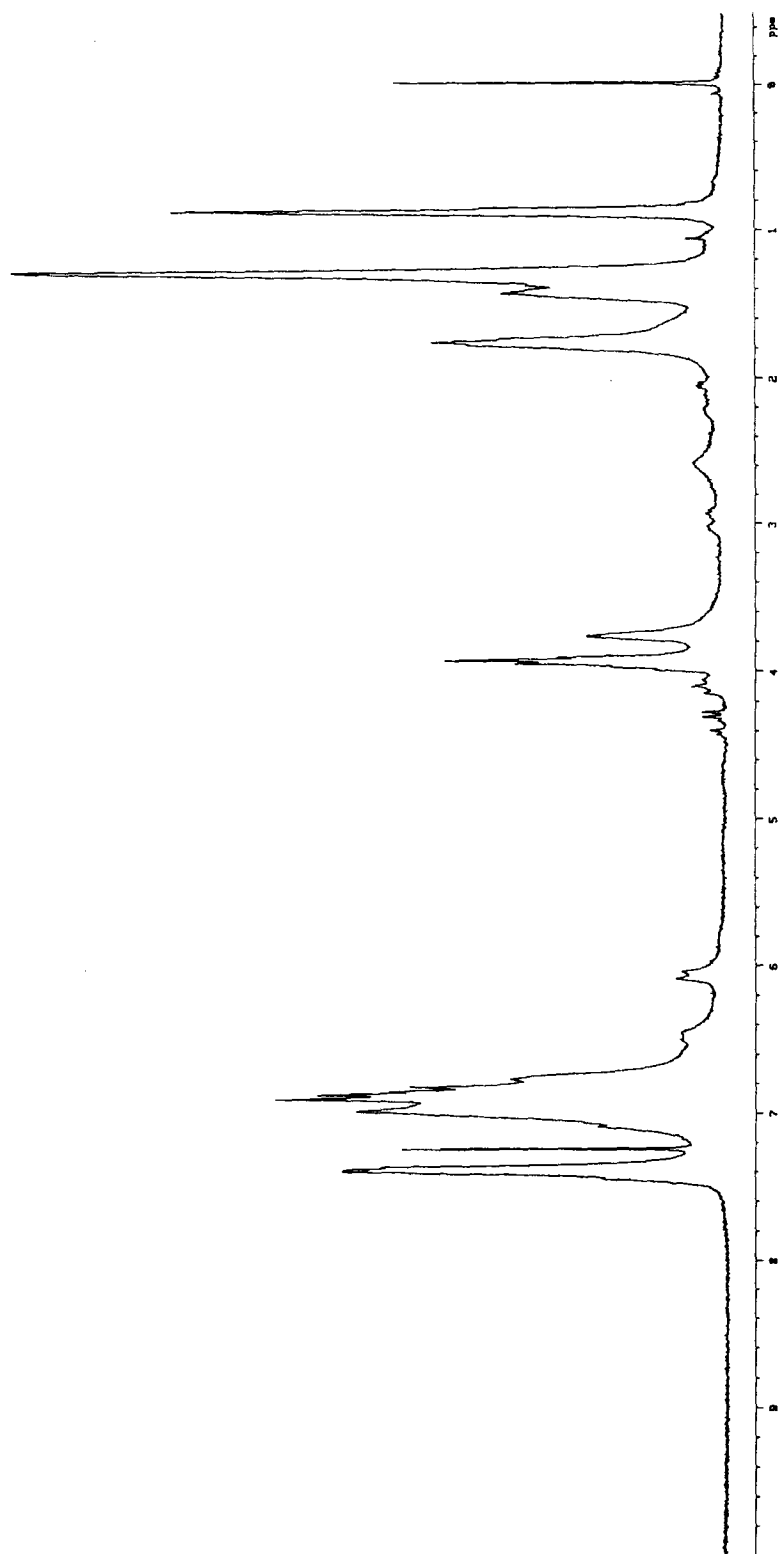


Fig.6 The ¹H-NMR Spectrum of **2P** (Run 4)

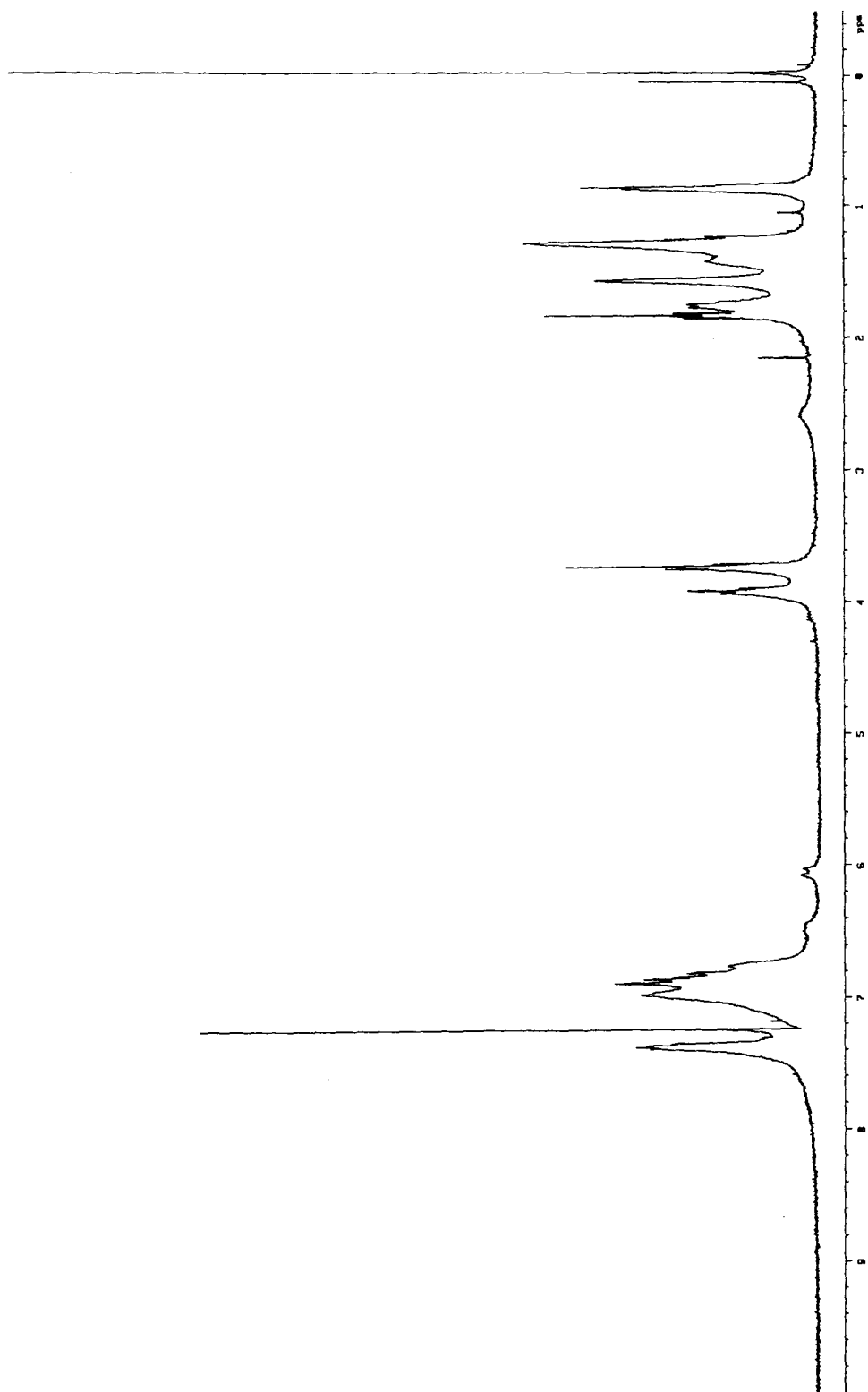


Fig.7 The ¹H-NMR Spectrum of **2P** (Run 5)

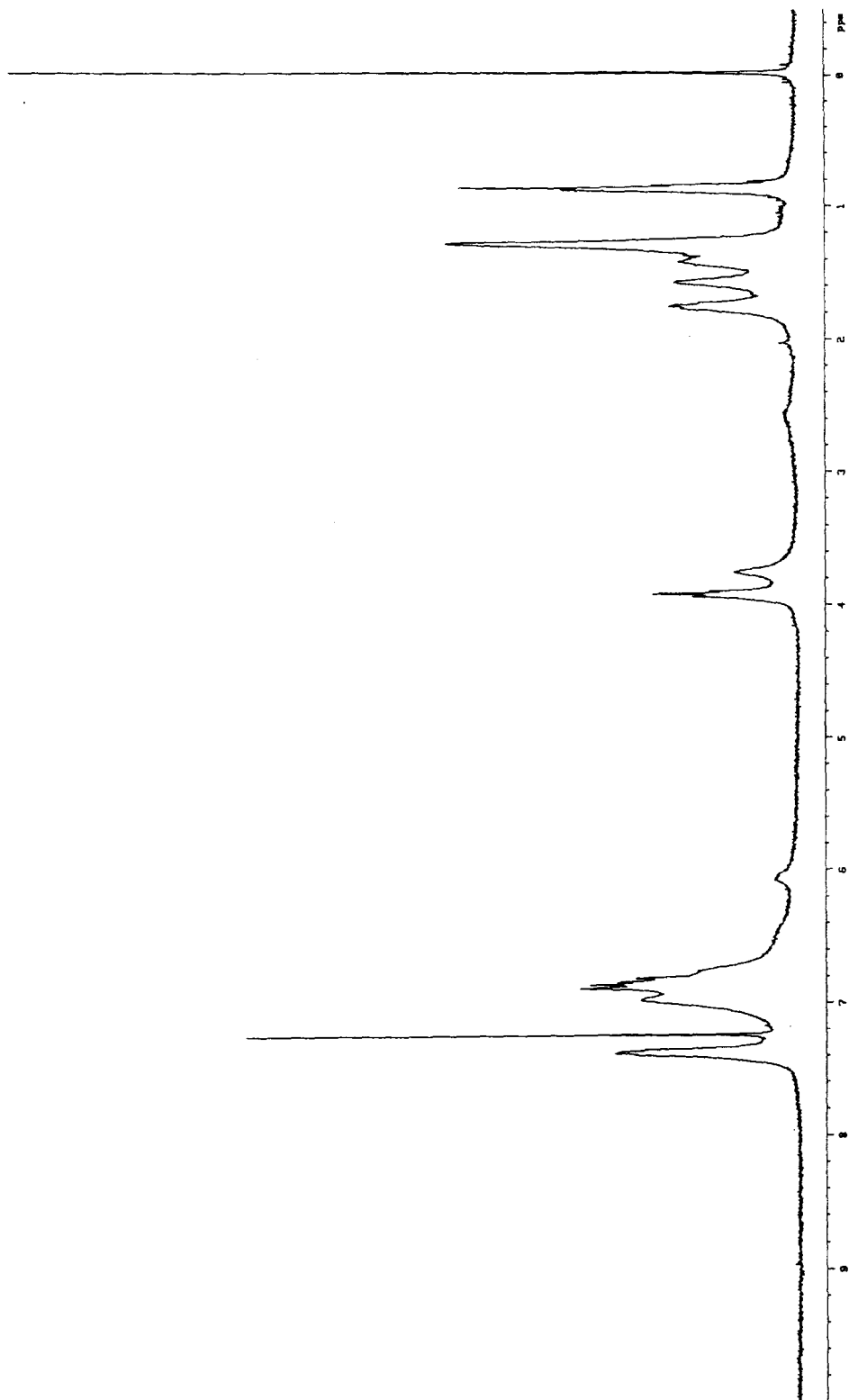
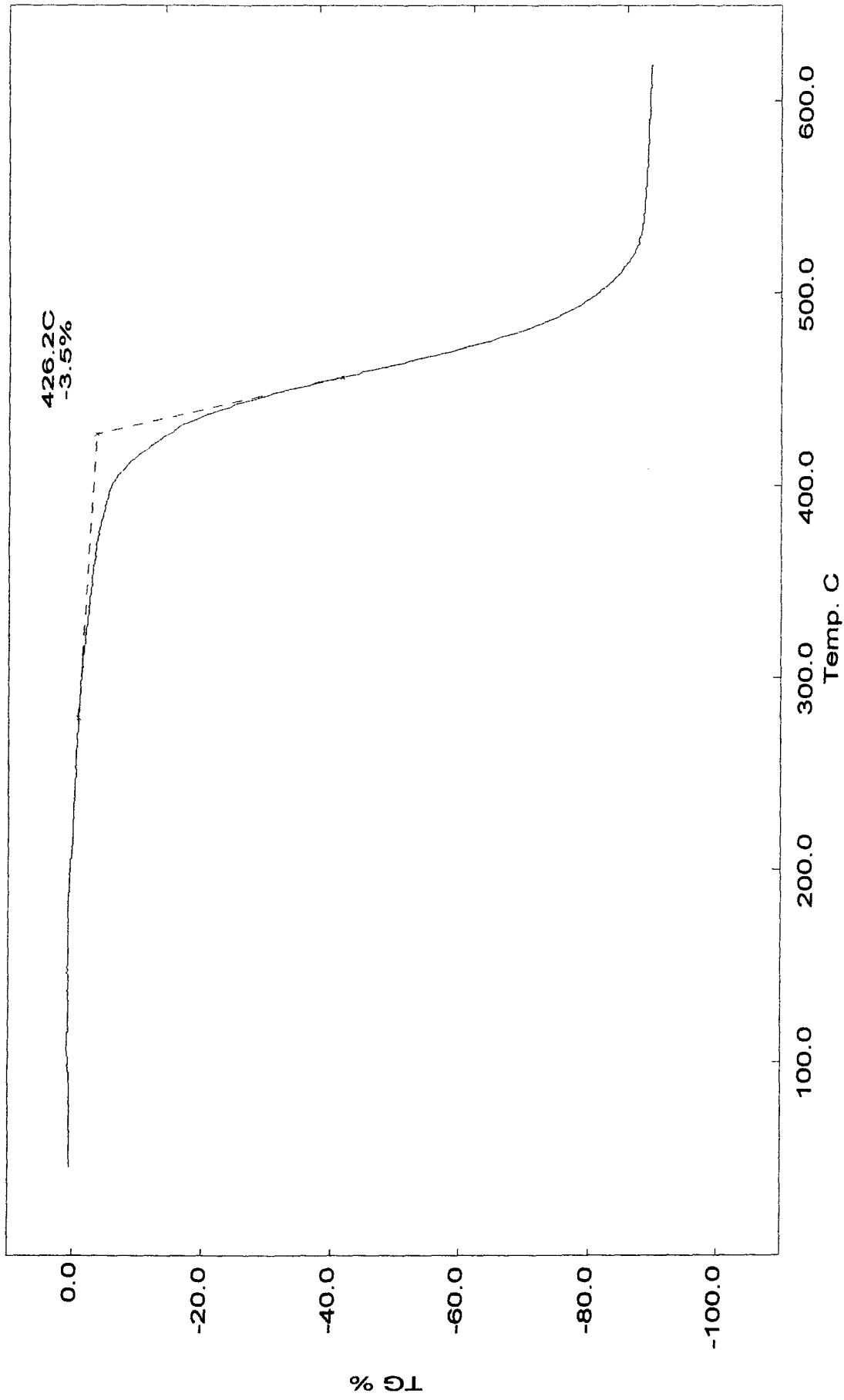
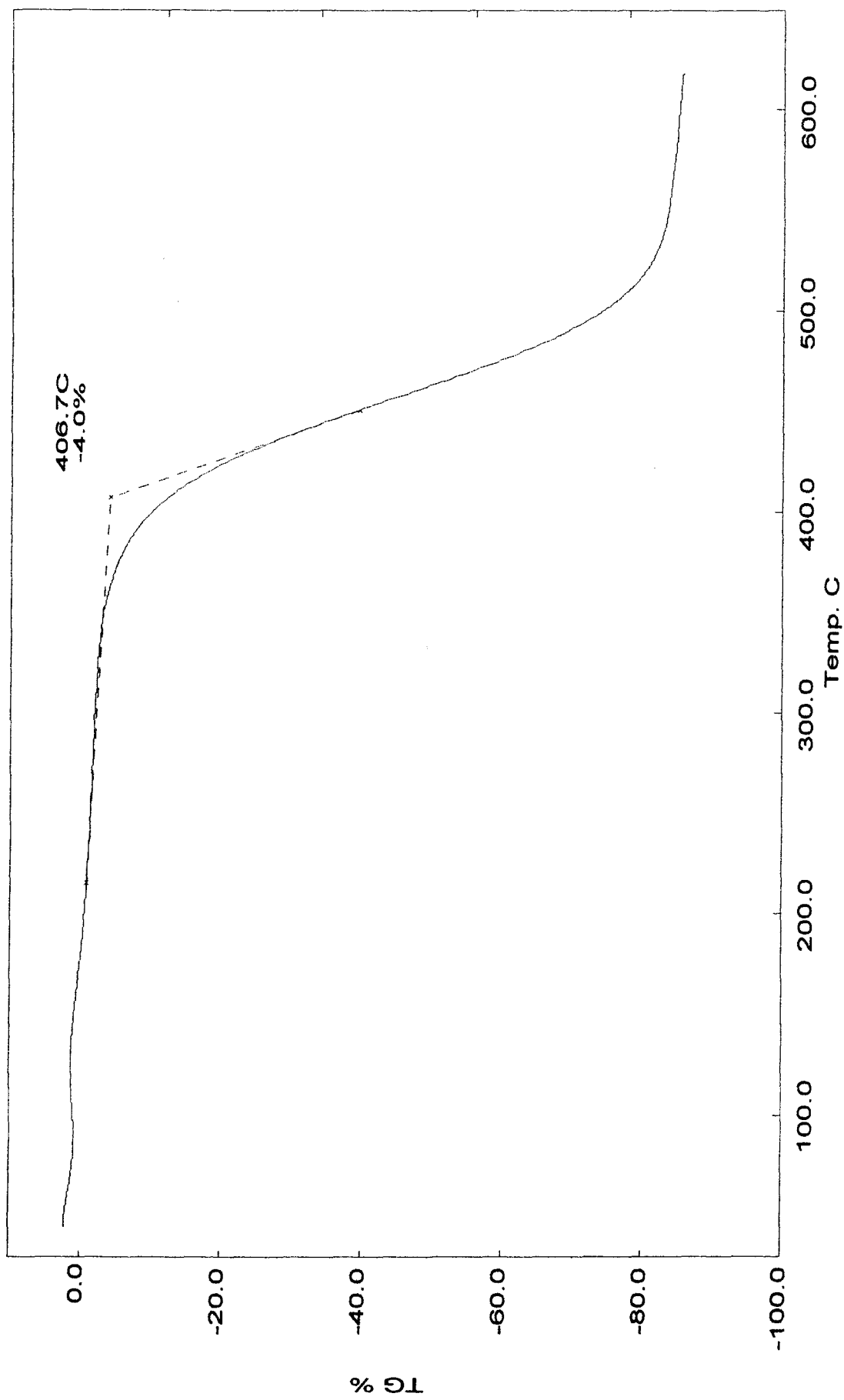


Fig.8 The ¹H-NMR Spectrum of 2P (Run 6)



The TGA Curve of IP (Run1)



The TGA Curve of co-IP

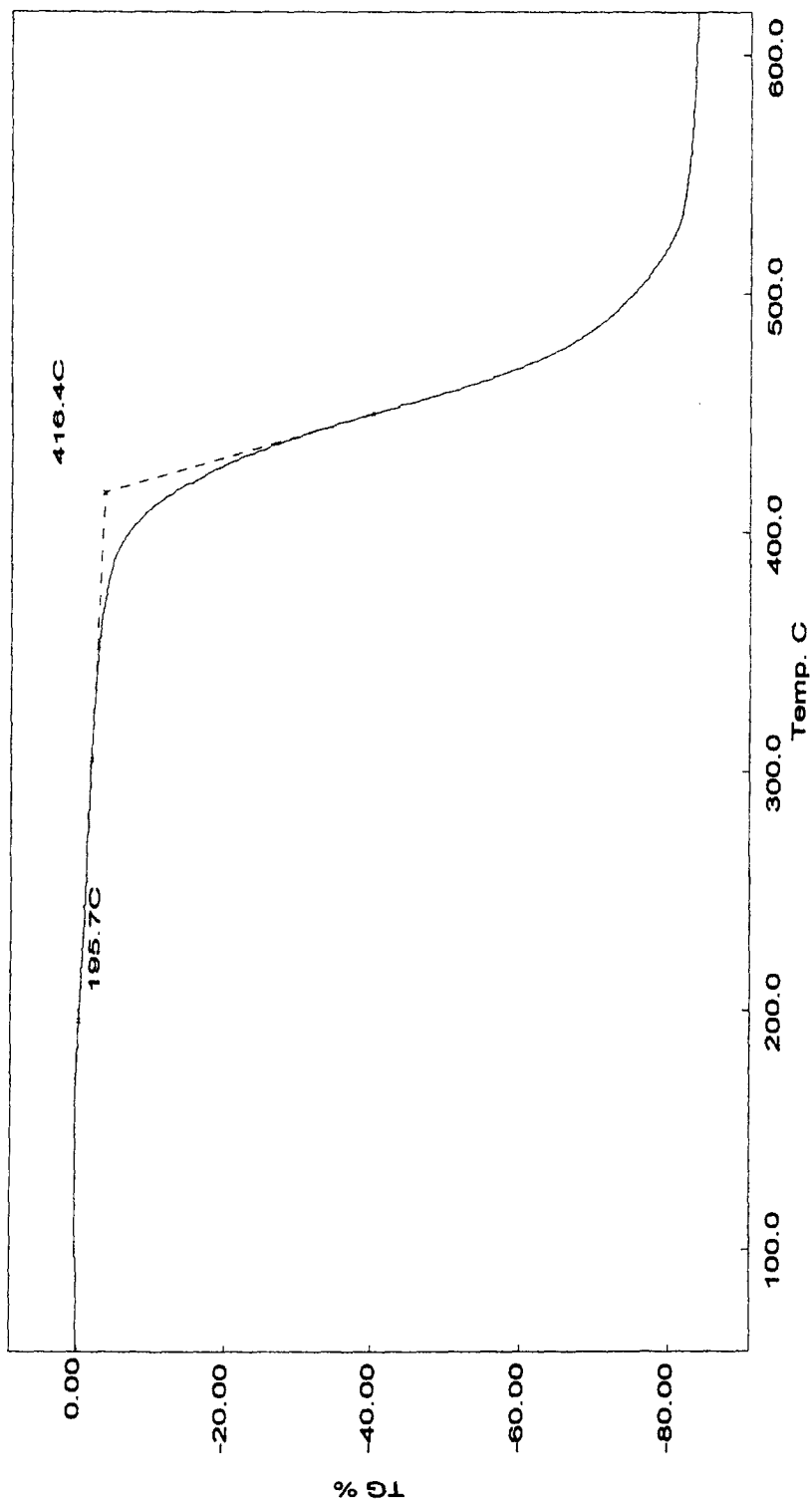


Fig.12 The TGA Curve of 2P (Run 5)

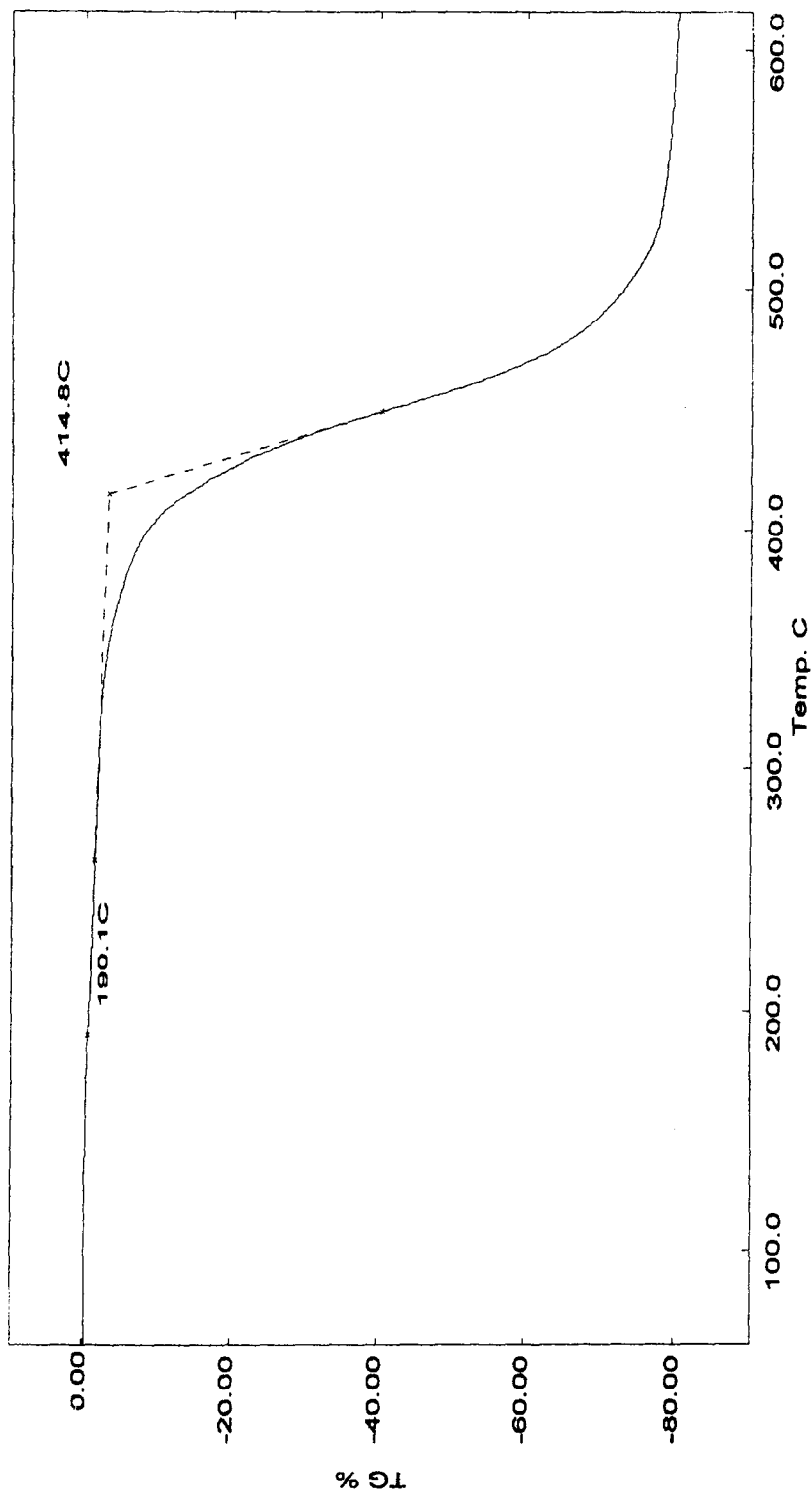


Fig.12 The TGA Curve of 2P (Run 5)

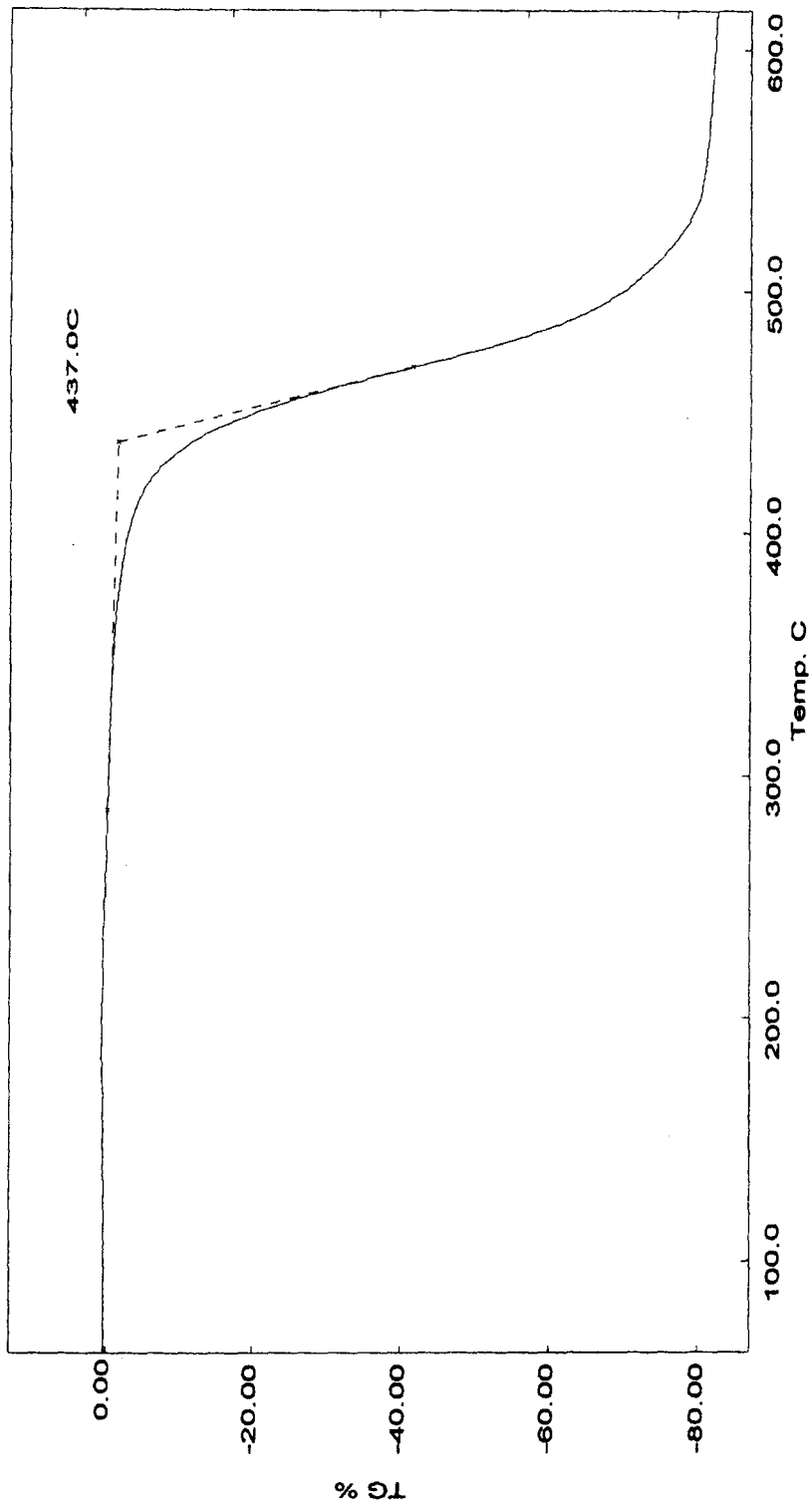


Fig.13 The TGA Curve of 2P (Run 6)

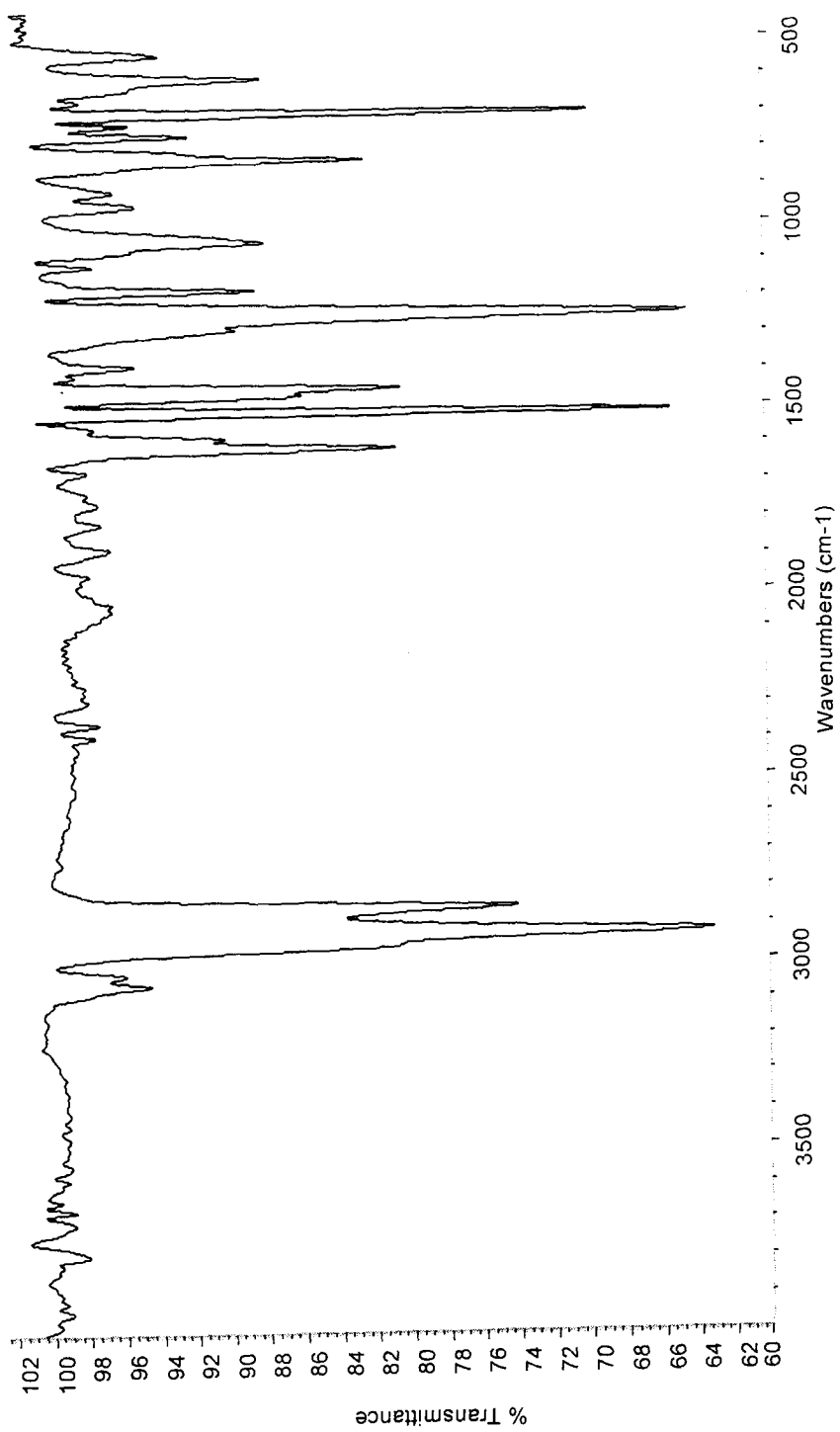


Fig.14 Infrared Spectrum of 1M

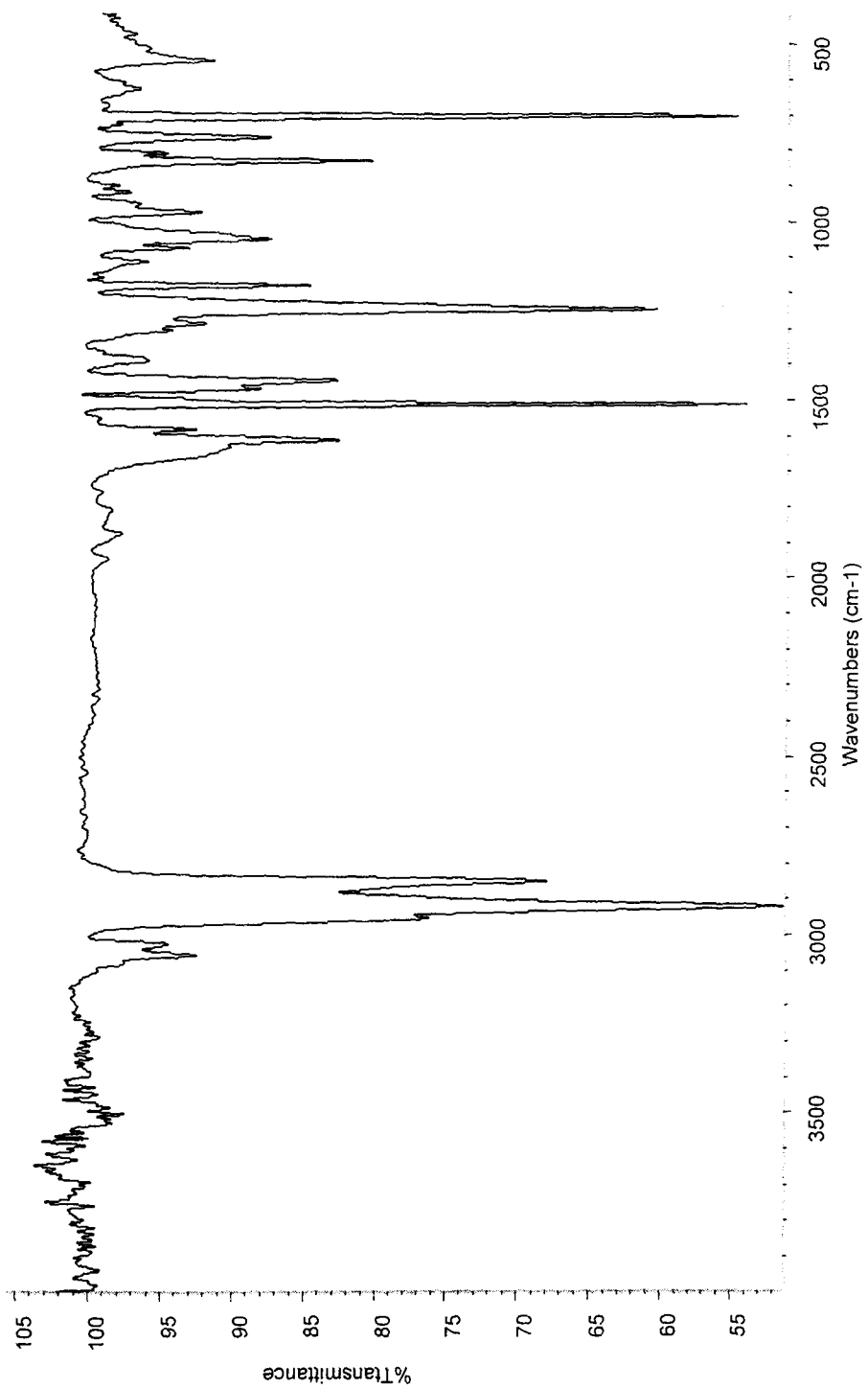


Fig.15 Infrared Spectrum of 1P run 1

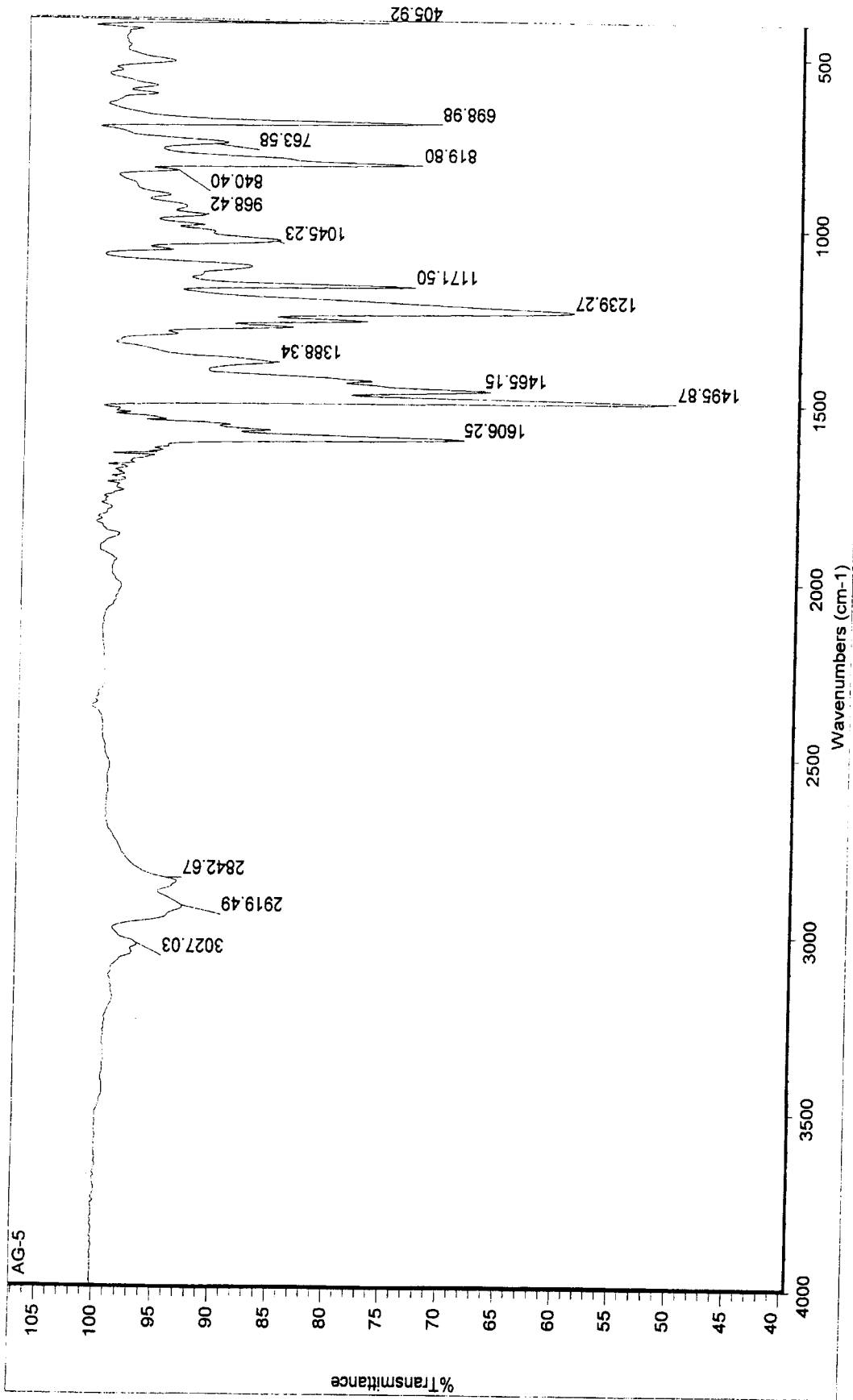


Fig.16 The Infrared Spectrum of 2P (Run 4)

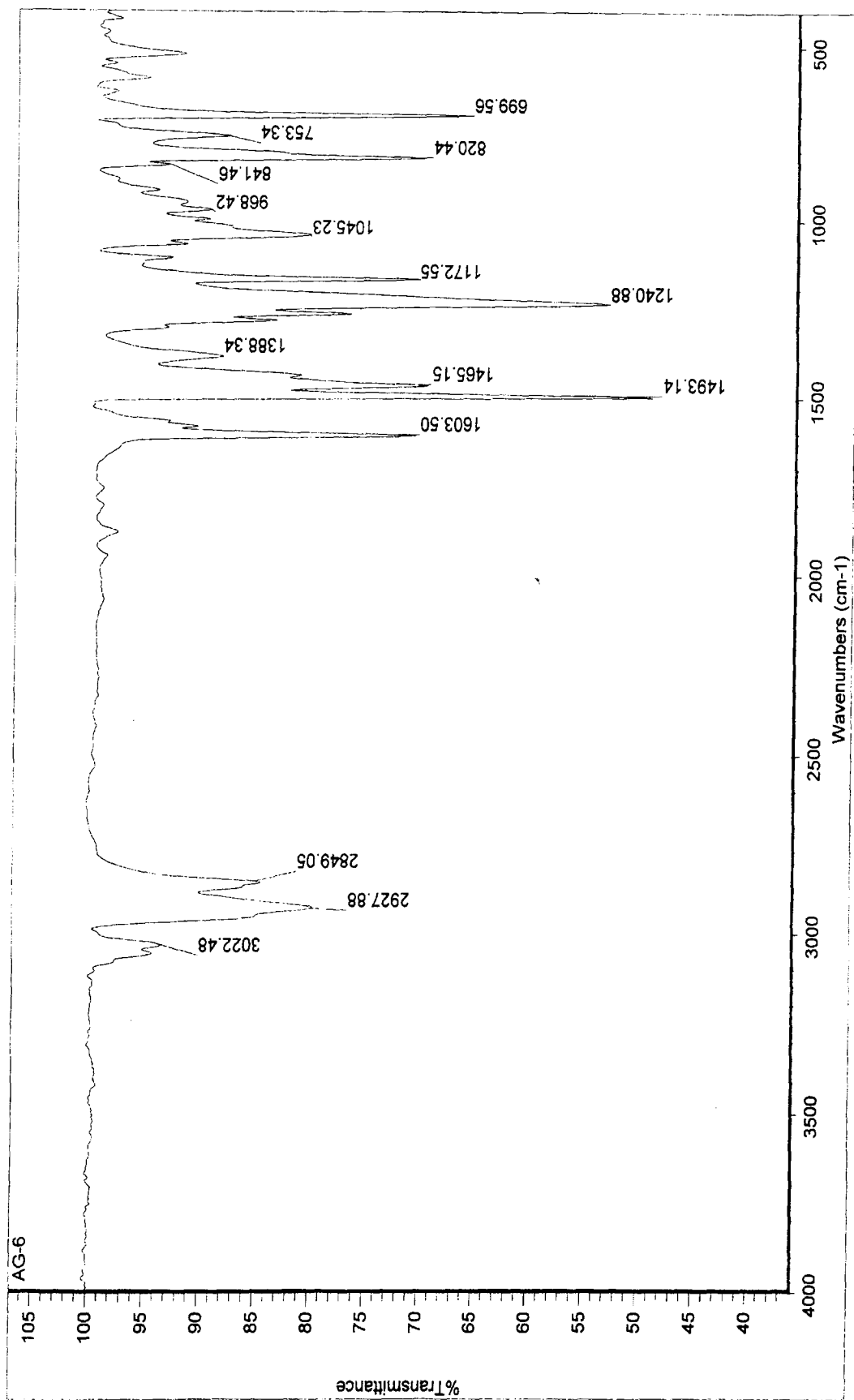


Fig.17 The Infrared Spectrum of 2P (Run 5)

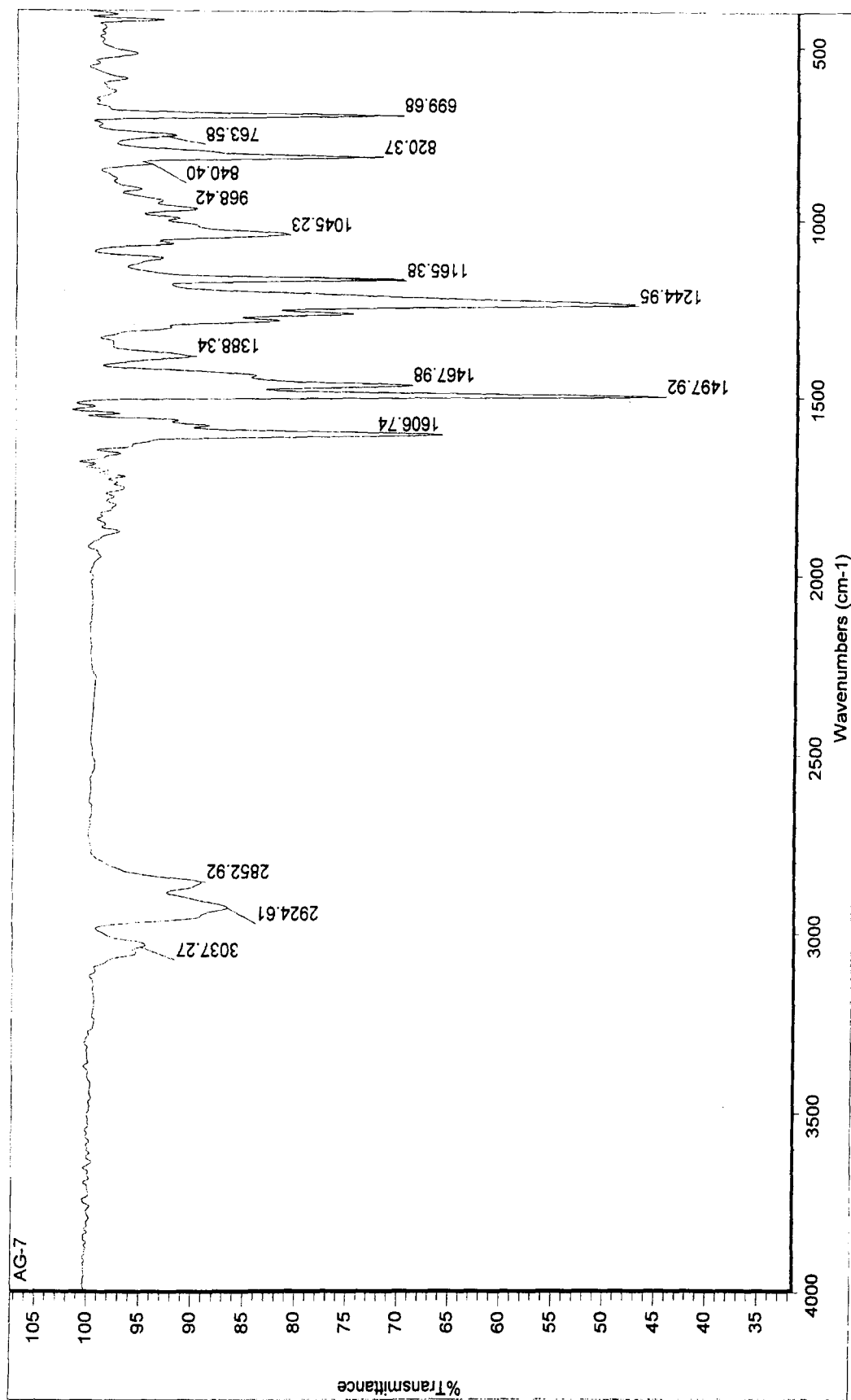


Fig.18 The Infrared Spectrum of 2P (Run 6)

Hsu-Lab, NCTU, Taiwan

Filename: AG-5

TriSEC Version 3.00

GPC Characterization

Identification: 8B-1Hr

Mon Jan 10 2000

Run Conditions

Run Date: Tue Jan 04 2000

11:41:13

T50 + External RI

Analyst: Jiun Tai Chen

Solvent: THF

Universal Calibration Summary Report

Columns: tsk-gel column

Inj. Vol.: 100.0 μ L

Mn: 74,300 IVn: 0.952 dL/g Rgn: 15.73 nm Mark-Houwink

Concentration: 1.006 mg/mL

Mw: 280,200 IVw: 0.956 dL/g Rgw: 18.98 nm a: 0.044

Flowrate: 1.000 mL/min

Mz: 584,600 IVz: 0.960 dL/g Rgz: 22.02 nm log k: -0.251

Pd: 3.77 dn/dc=0.1936

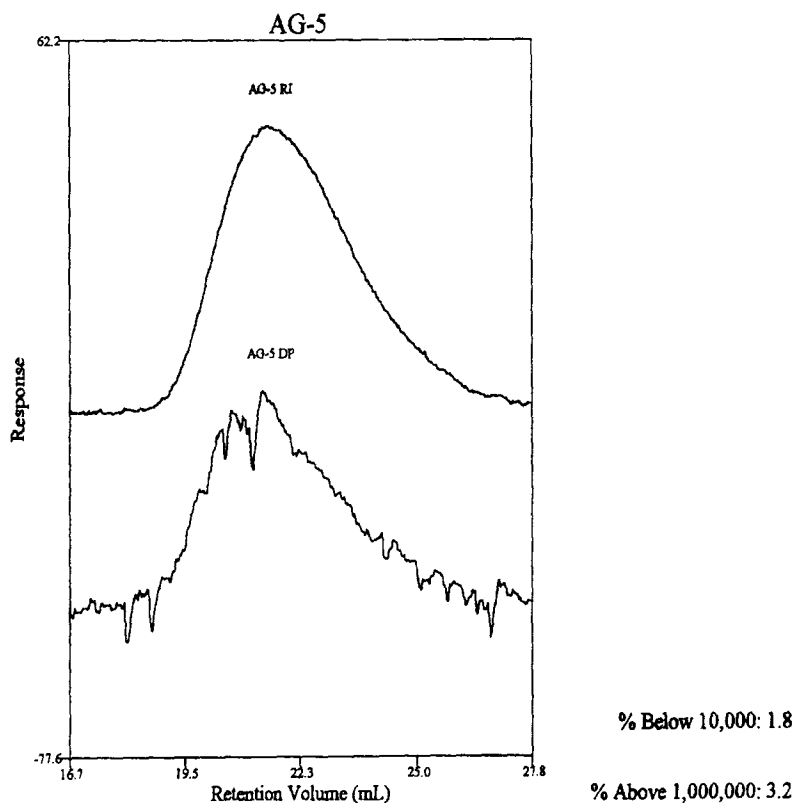


Fig.19 The GPC Report of 2P (Run 4)

Hsu-Lab, NCTU, Taiwan

Filename: AG-6

TriSEC Version 3.00

GPC Characterization

Identification: 12B-1Hr

Mon Jan 10 2000

Run Conditions

Run Date: Tue Jan 04 2000

11:47:10

T50 + External RI

Analyst: Jiun Tai Chen

Solvent: THF

Universal Calibration Summary Report

Columns: tsk-gel column

Inj. Vol.: 100.0 uL

Mn: 139,700 IVn: 0.423 dL/g Rgn: 13.45 nm Mark-Houwink

Concentration: 1.080 mg/mL

Mw: 270,400 IVw: 0.429 dL/g Rgw: 15.07 nm a: 0.086

Flowrate: 1.000 mL/min

Mz: 421,000 IVz: 0.434 dL/g Rgz: 16.59 nm log k: -0.823

Pd: 1.94 dn/dc=0.1176

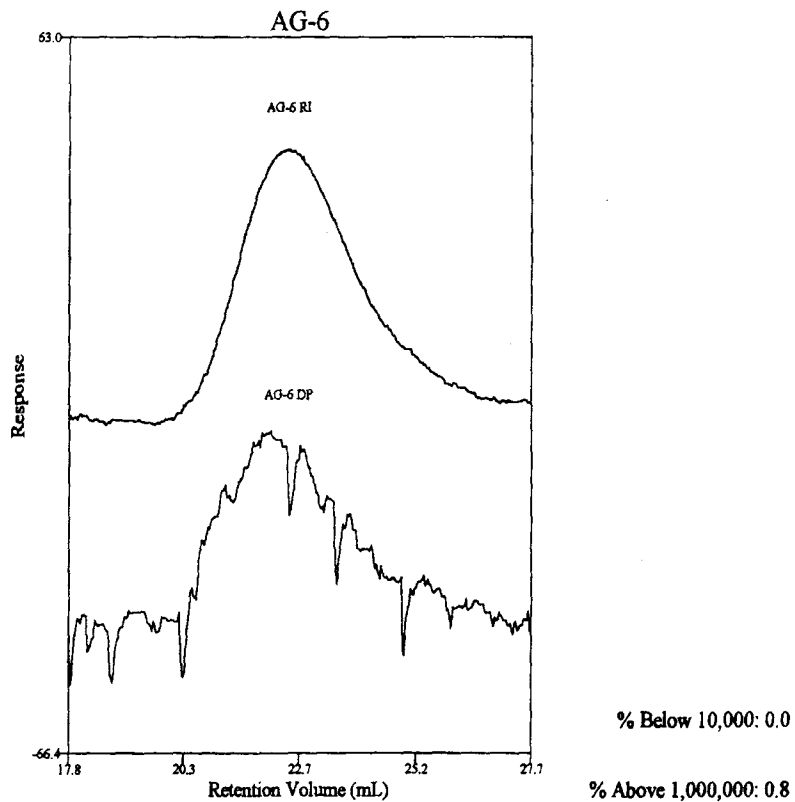


Fig.20 The GPC Report of 2P (Run 5)

Hsu-Lab, NCTU, Taiwan

Filename: AG-7

TriSEC Version 3.00

GPC Characterization

Identification: 16B-1Hr

Mon Jan 10 2000

Run Conditions

Run Date: Thu Jan 06 2000

11:53:21

T50 + External RI

Analyst: Jiun Tai Chen

Solvent: THF

Universal Calibration Summary Report

Columns: tsb-gel column

Inj. Vol.: 100.0 uL

Mn: 147,900 IVn: 0.569 dL/g Rgn: 14.73 nm Mark-Houwink

Concentration: 1.036 mg/mL

Mw: 226,300 IVw: 0.575 dL/g Rgw: 15.97 nm a: 0.135

Flowrate: 1.000 mL/min

Mz: 317,400 IVz: 0.582 dL/g Rgz: 17.19 nm log k: -0.954

Pd: 1.53 dn/dc=0.1531

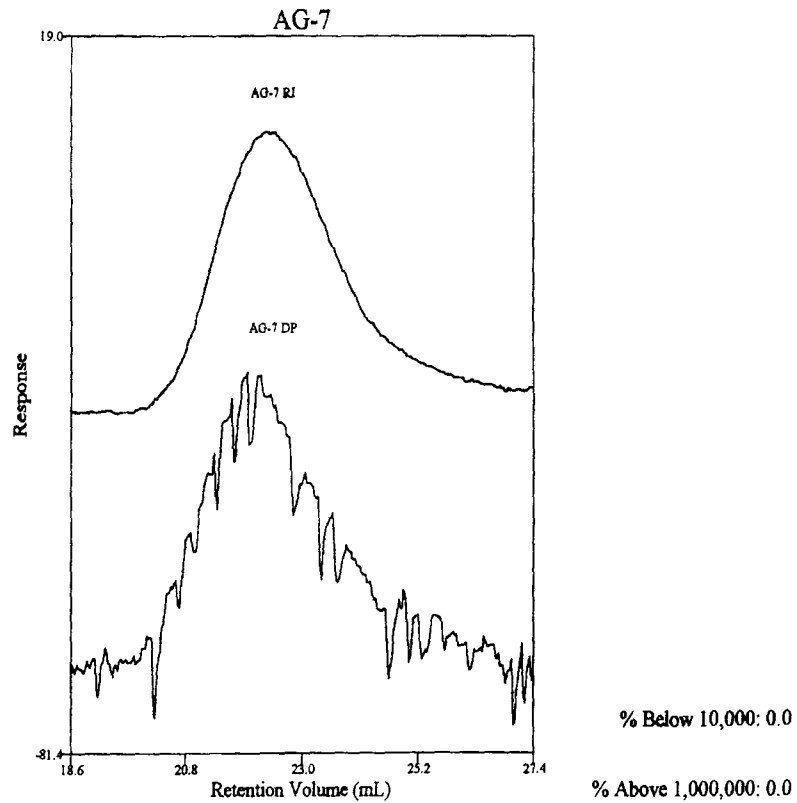


Fig.21 The GPC Report of 2P (Run 6)

Hsu-Lab, NCTU, Taiwan

Filename: AH-2

TriSEC Version 3.00

GPC Characterization

Identification: 16B-1Hr

Fri Feb 18 2000

Run Conditions

Run Date: Wed Jan 26 2000

12:59:42

T50 + External RI

Analyst: Jiun Tai Chen

Solvent: THF

Universal Calibration Summary Report

Column: tsk-gel column

Inj. Vol.: 100.0 μ L

Mn: 130,000 IVn: 0.356 dL/g Rgn: 12.63 nm Mark-Houwink

Concentration: 1.020 mg/mL

Mw: 299,300 IVw: 0.365 dL/g Rgw: 14.65 nm a: 0.156

Flowrate: 1.000 mL/min

Mz: 508,300 IVz: 0.374 dL/g Rgz: 16.58 nm log k: -1.269

Pd: 2.30 dn/dc: 0.0695

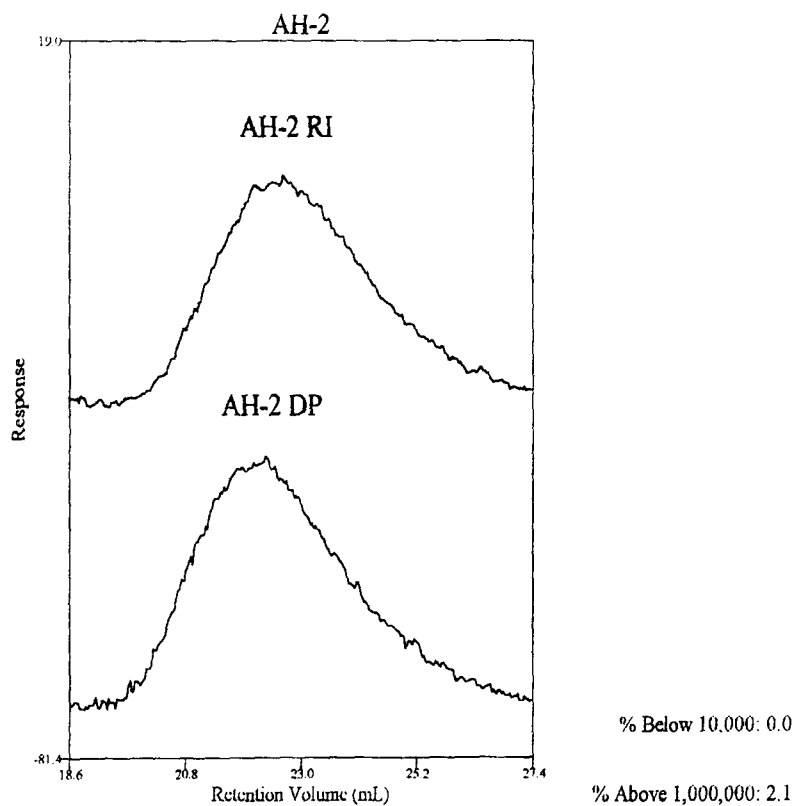


Fig.22 The GPC Report of co-2P

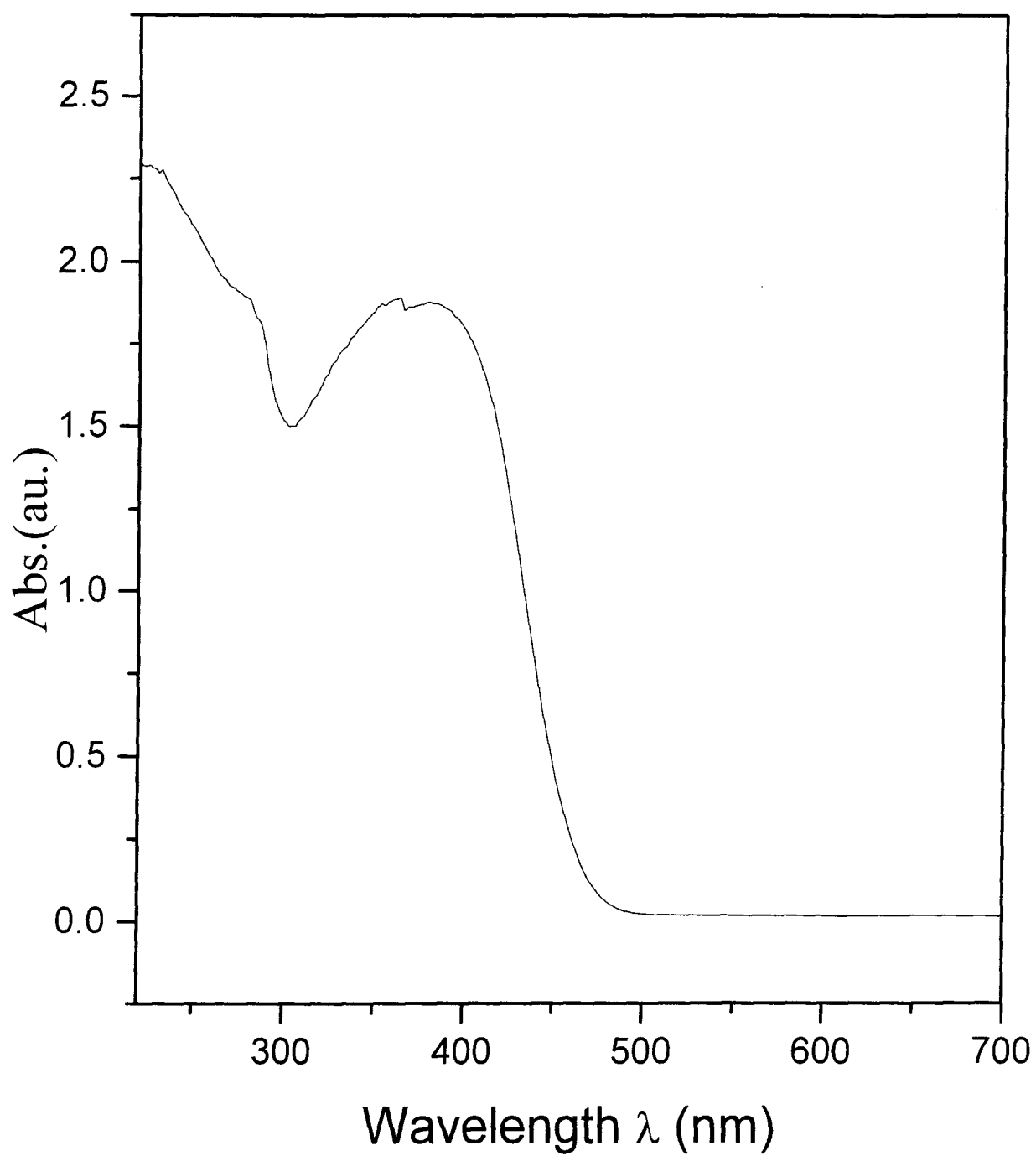
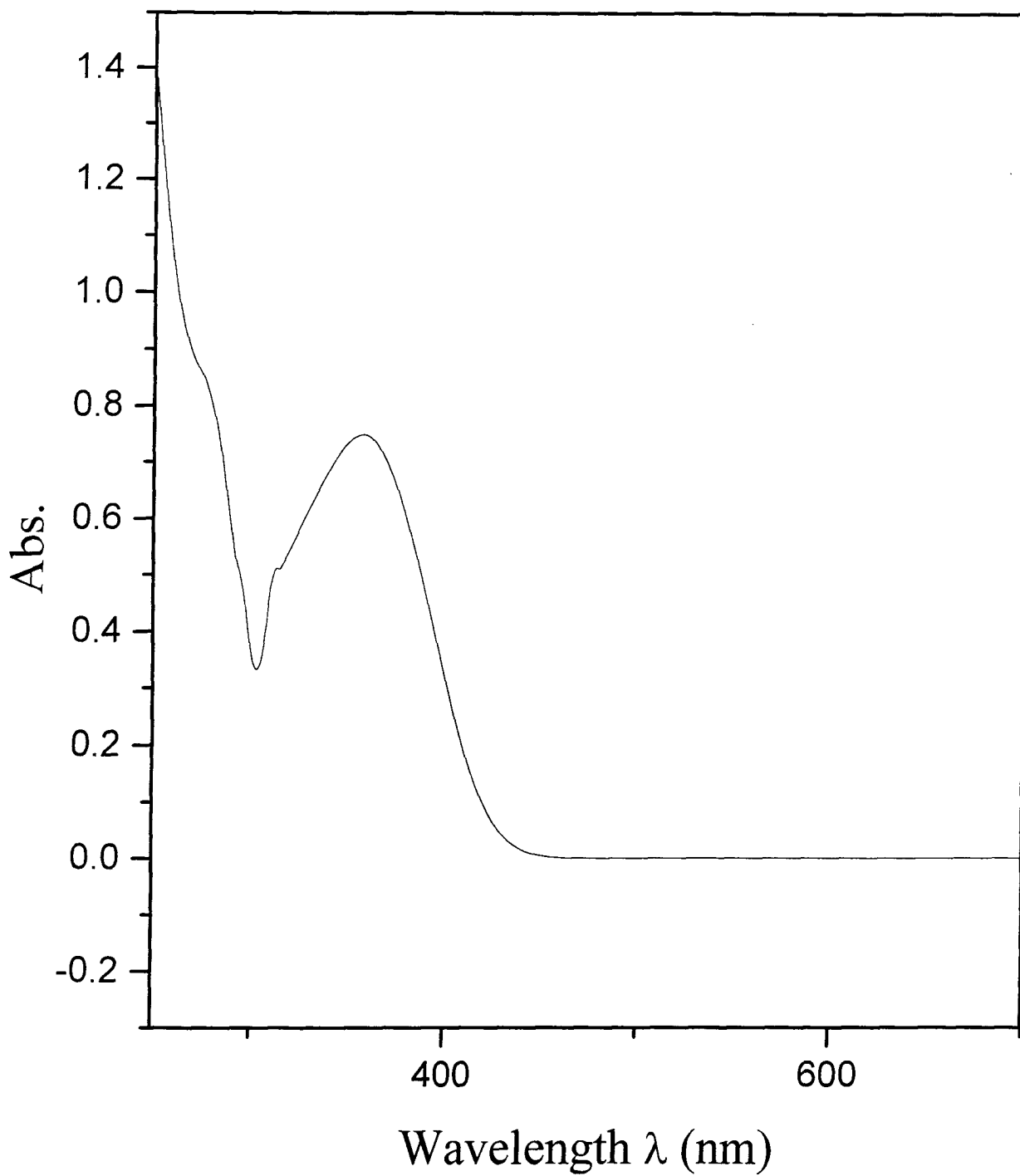


Fig.23 The UV-Vis Absorption Spectra of 1P (film)



**Fig.24 The UV-Vis Absorption Spectra of 1P
in CH₃Cl Solution**

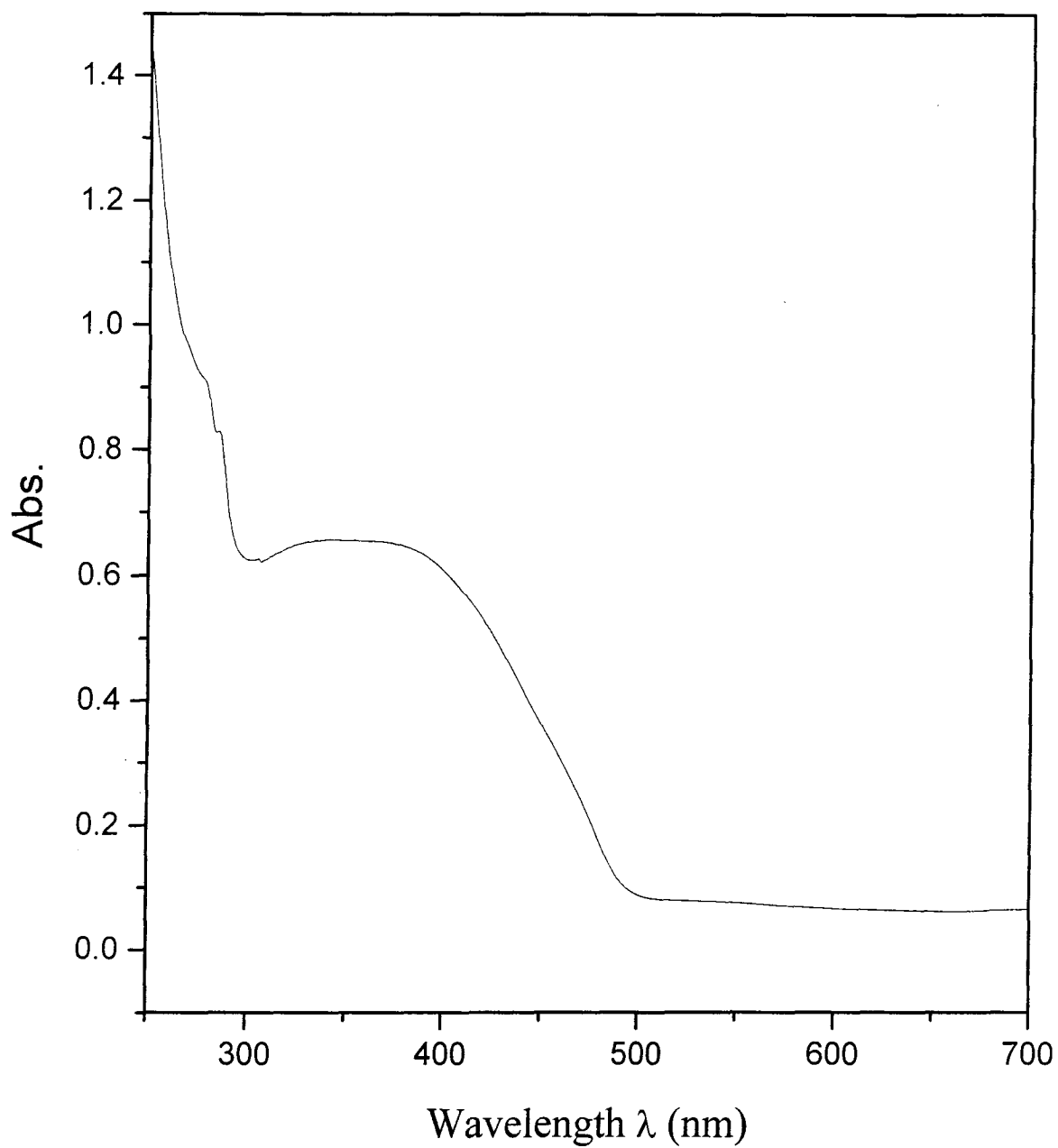
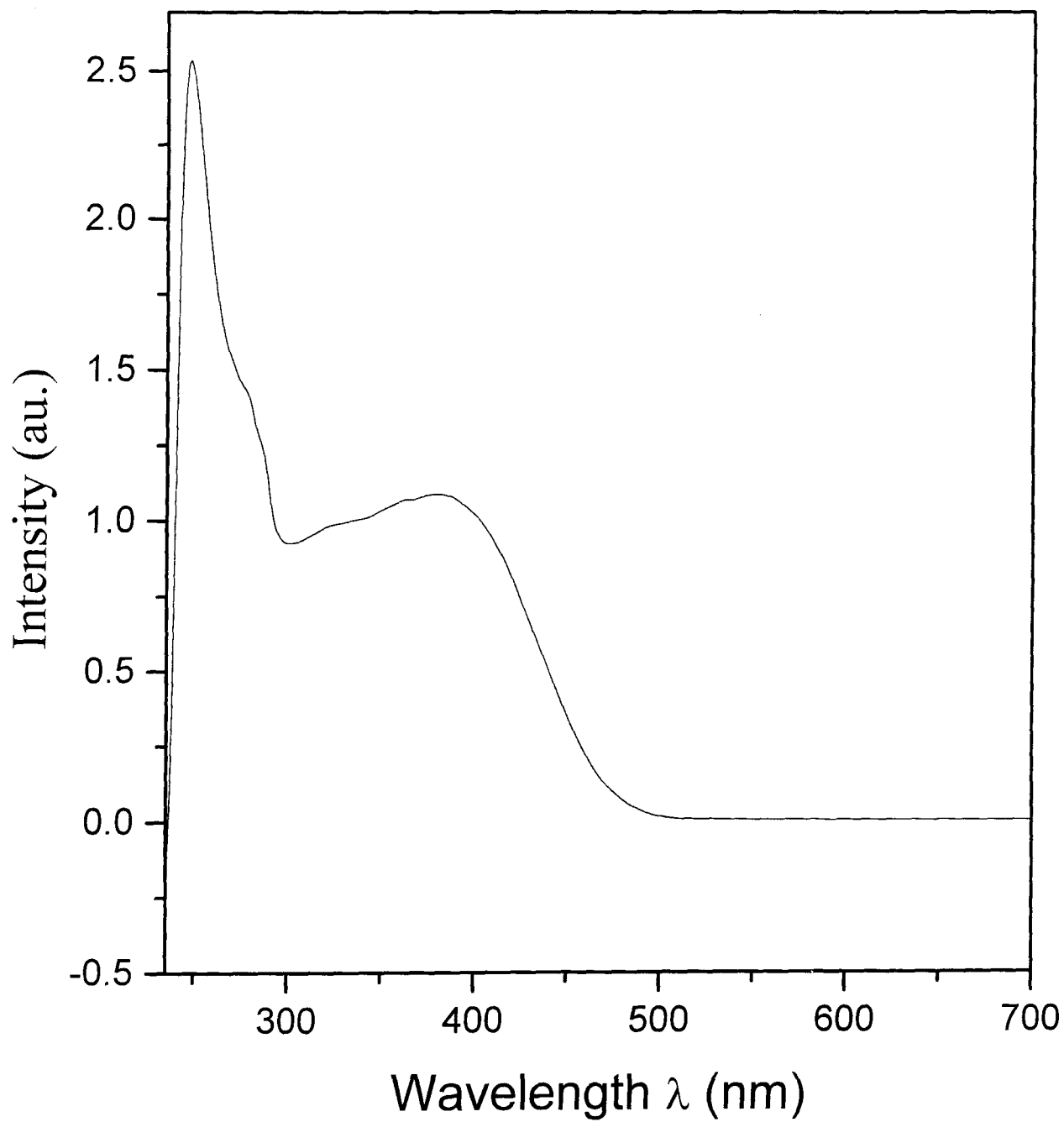


Fig.25 The UV-Vis Absorption Spectra of co-1P (film)



**Fig.26 The UV-Vis Absorption Spectra of
co-1P in CH₃Cl Solution**

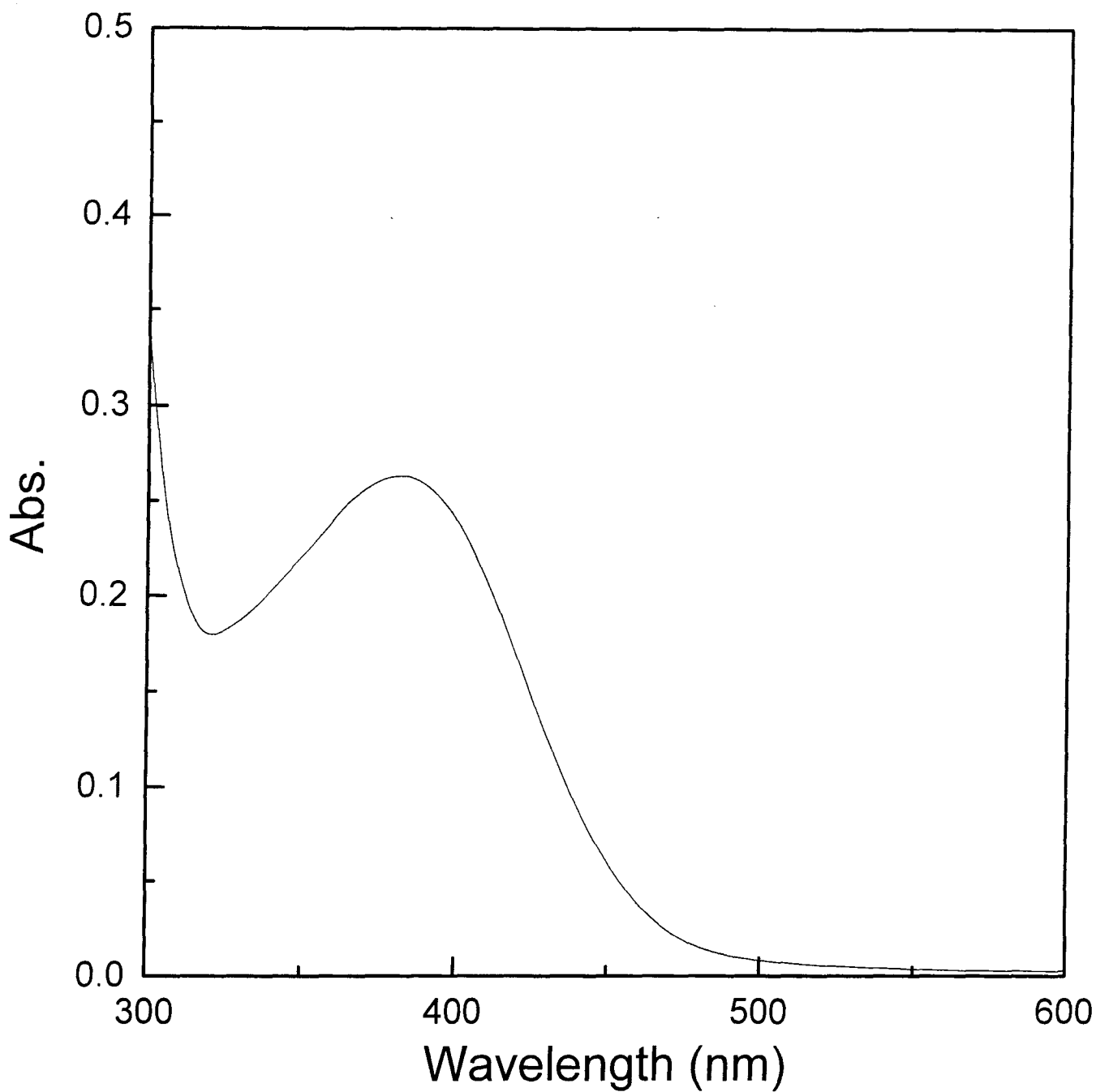
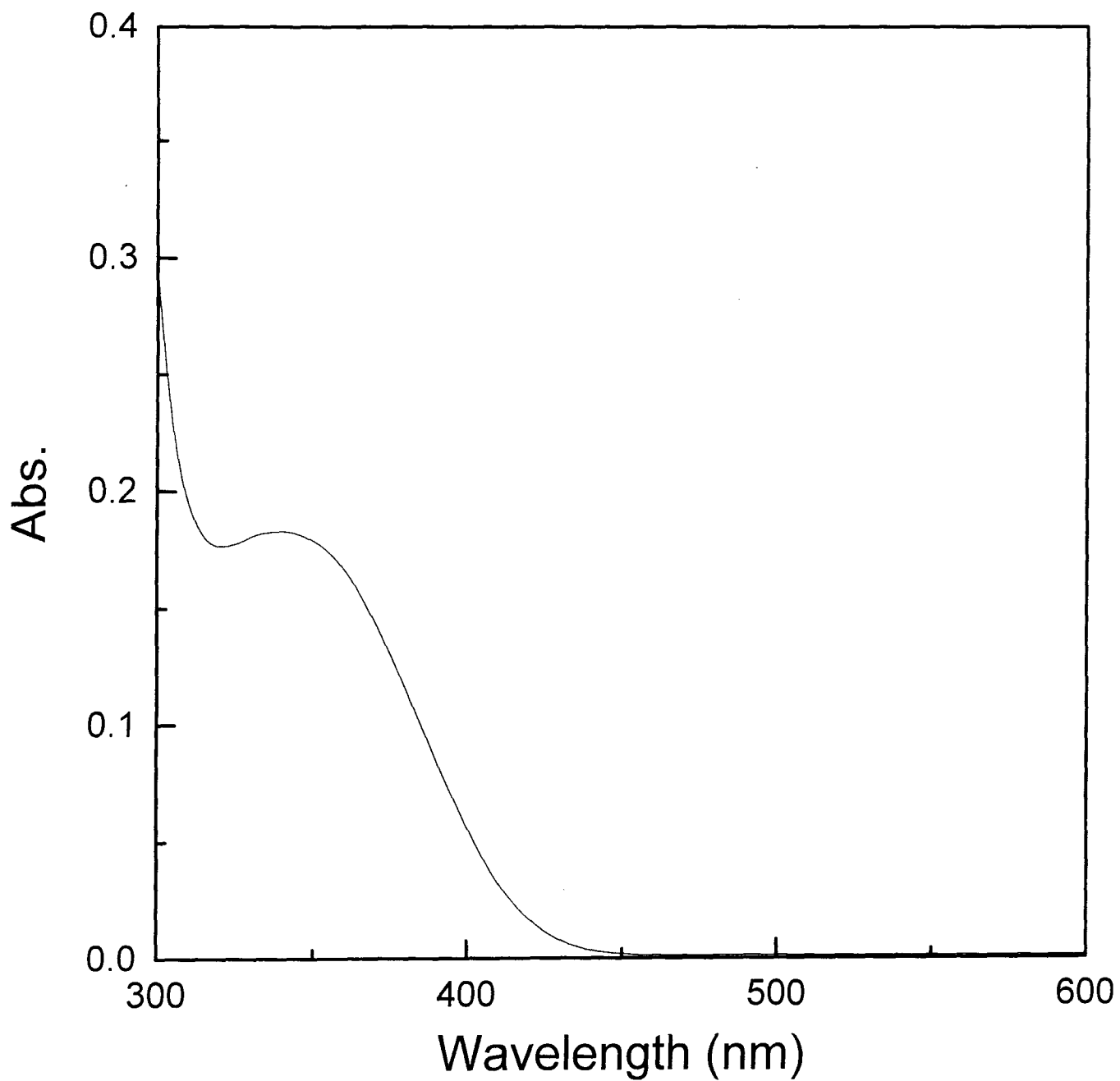
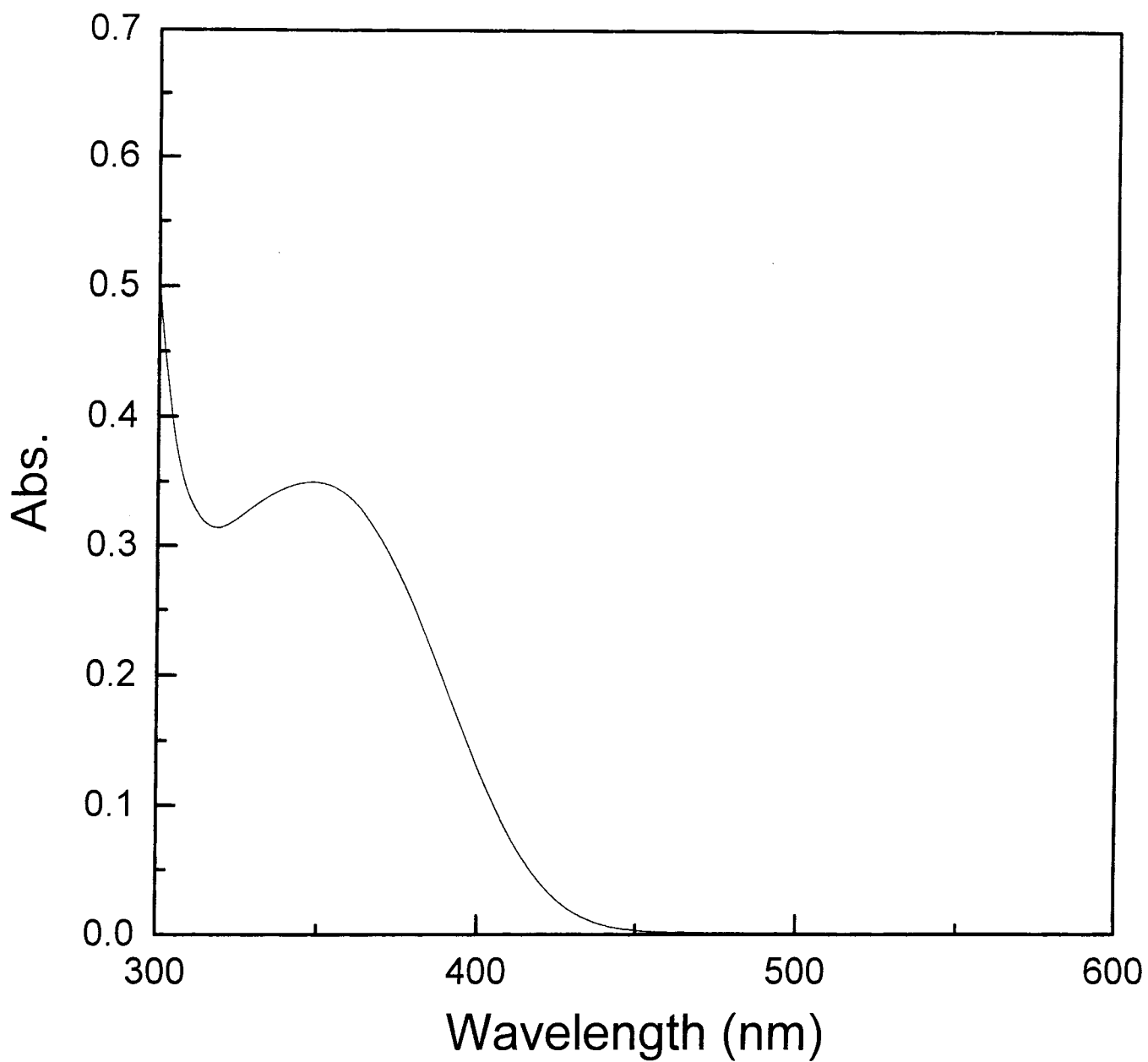


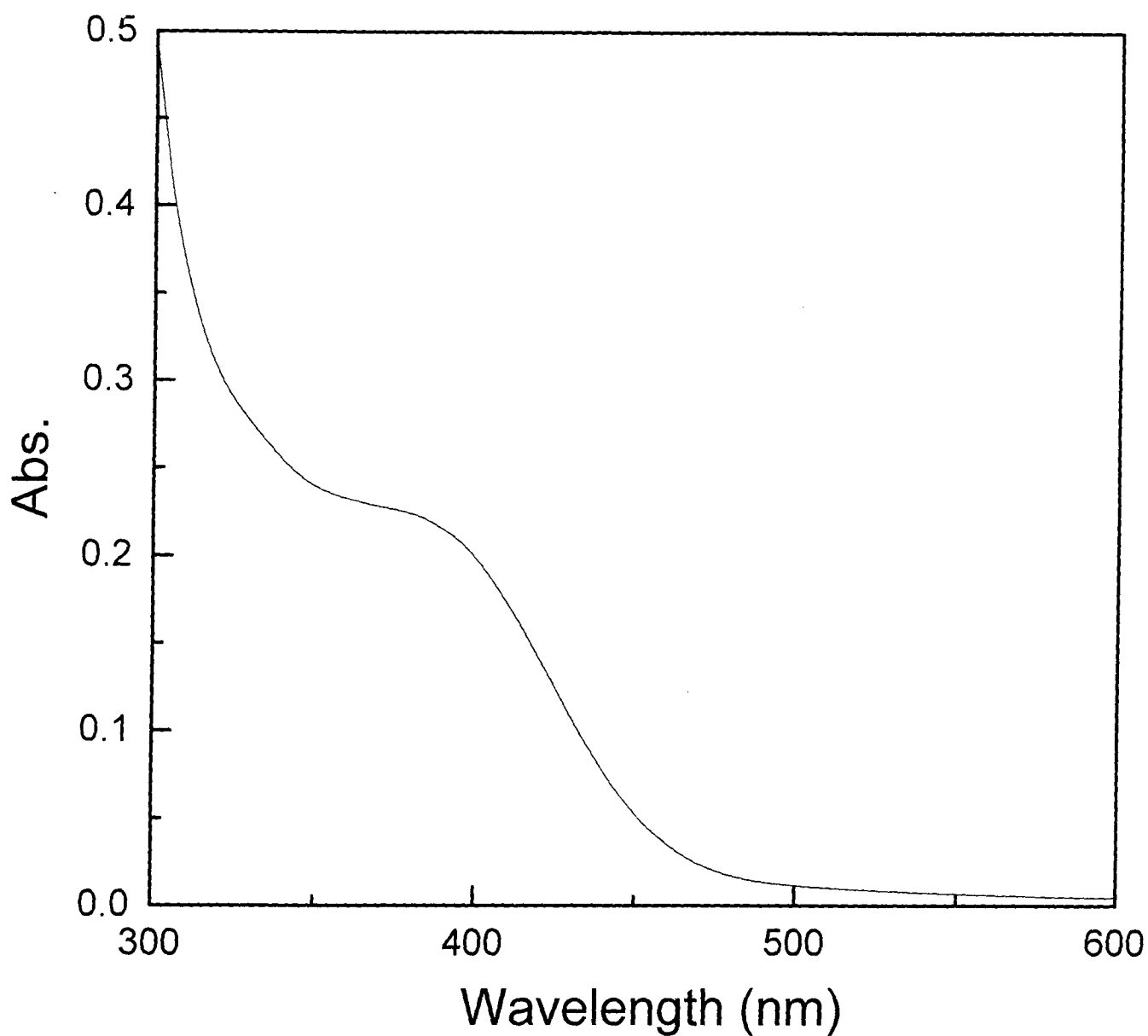
Fig.27 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P (film)



**Fig.28 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P
in CHCl₃ Solution**



**Fig.29 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P
in THF Solution**



**Fig.30 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P
in Toluene Solution**

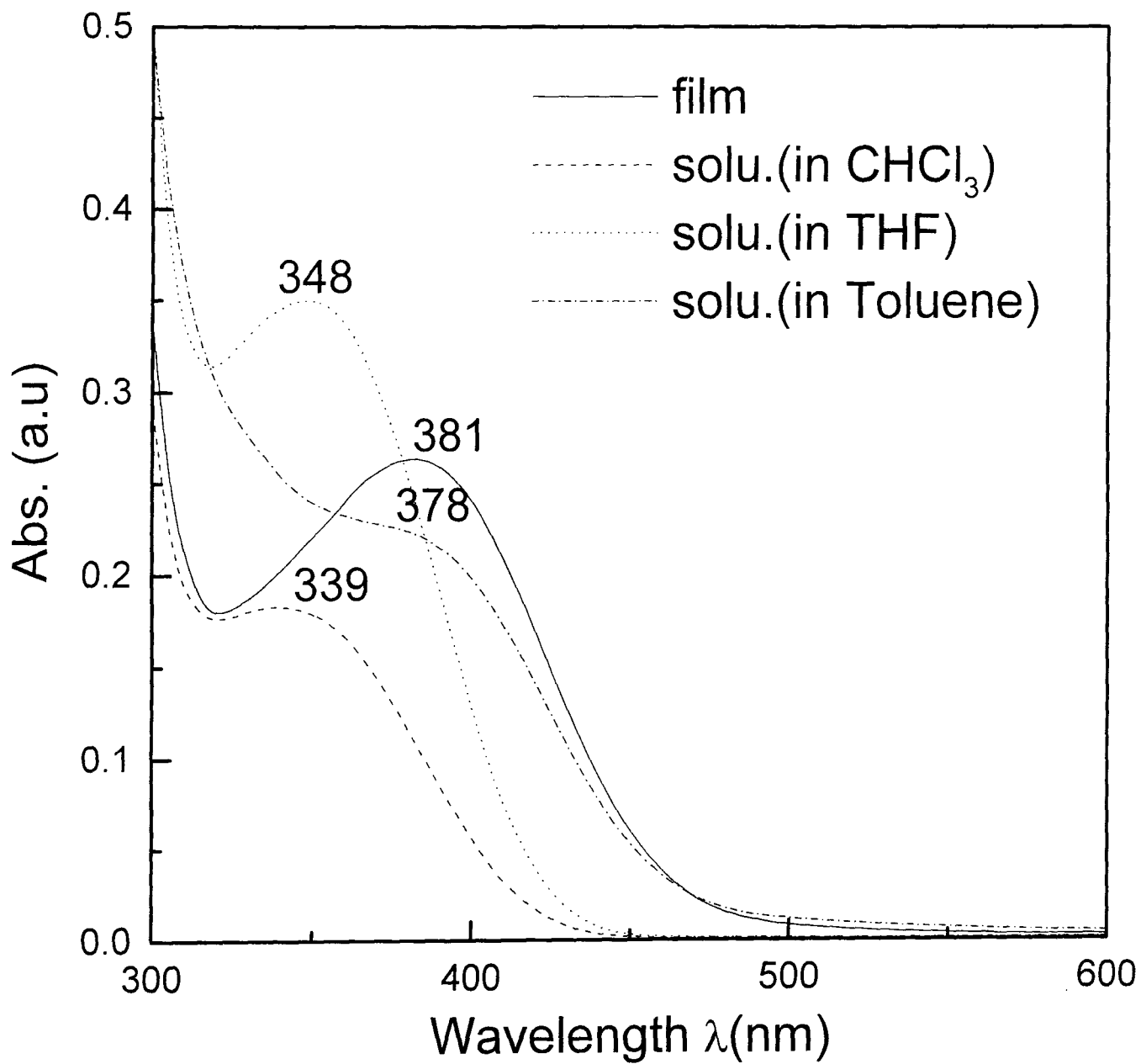


Fig.31 The UV-Vis Absorption Spectra of 2P

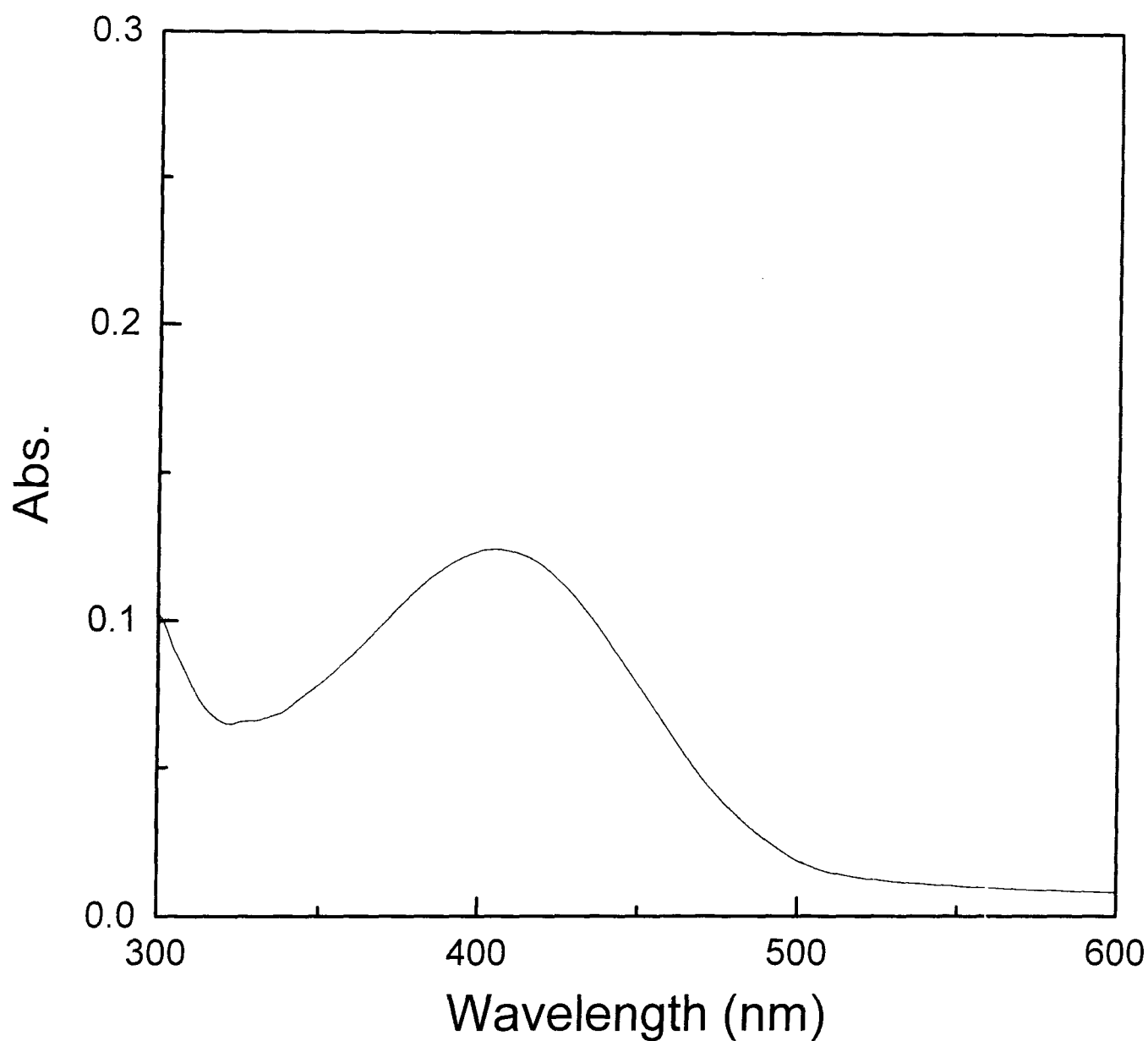
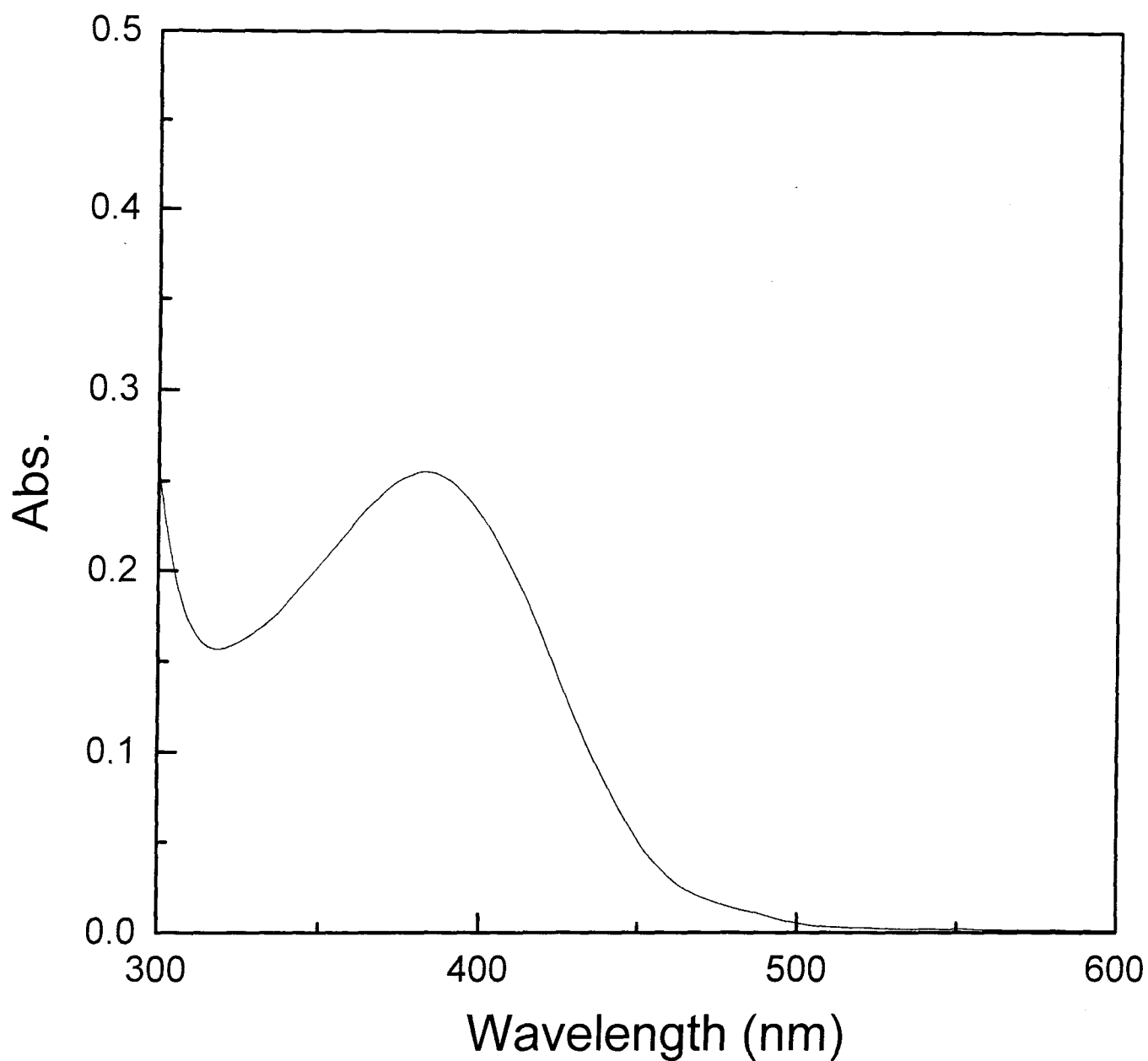


Fig.32 The UV-Vis Absorption Spectrum of co-2P (film)



**Fig.33 The UV-Vis Absorption Spectrum of co-2P
in CHCl₃ Solution**

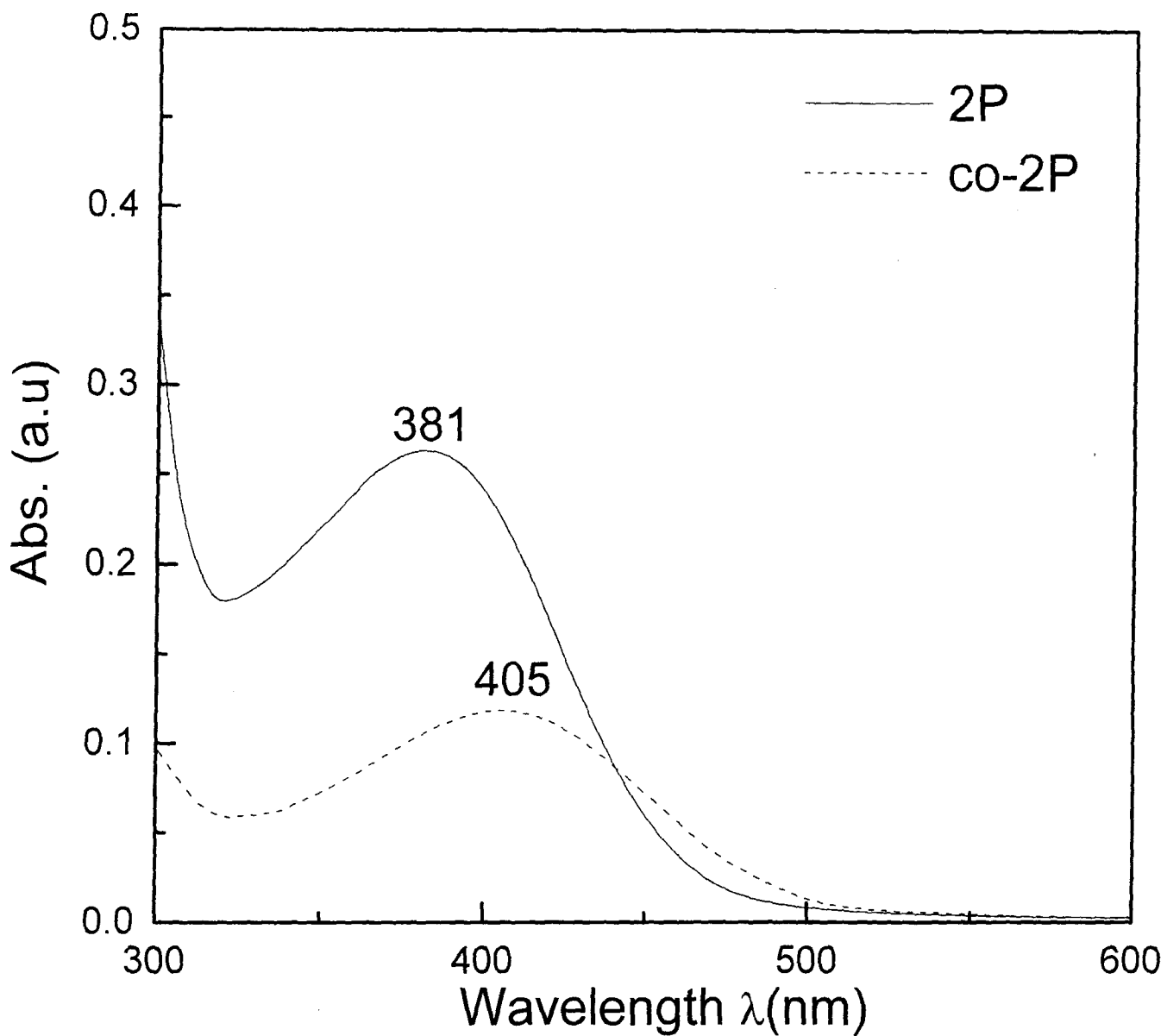
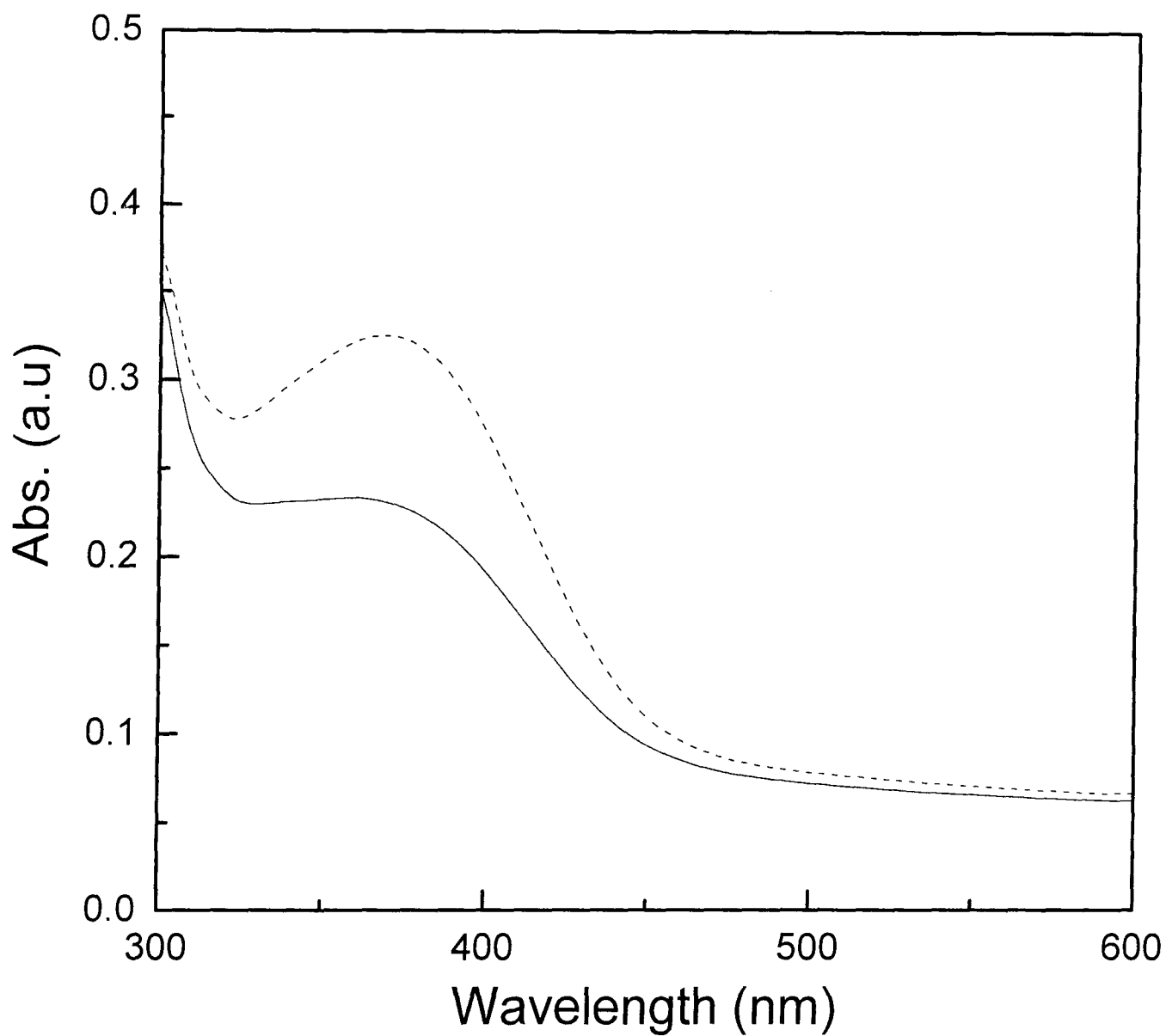


Fig.34 The UV-Vis Absorption Spectra of 2P and co-2P (film)



**Fig.35 The UV-Vis Absorption Spectra of 2P
after Rubbing**

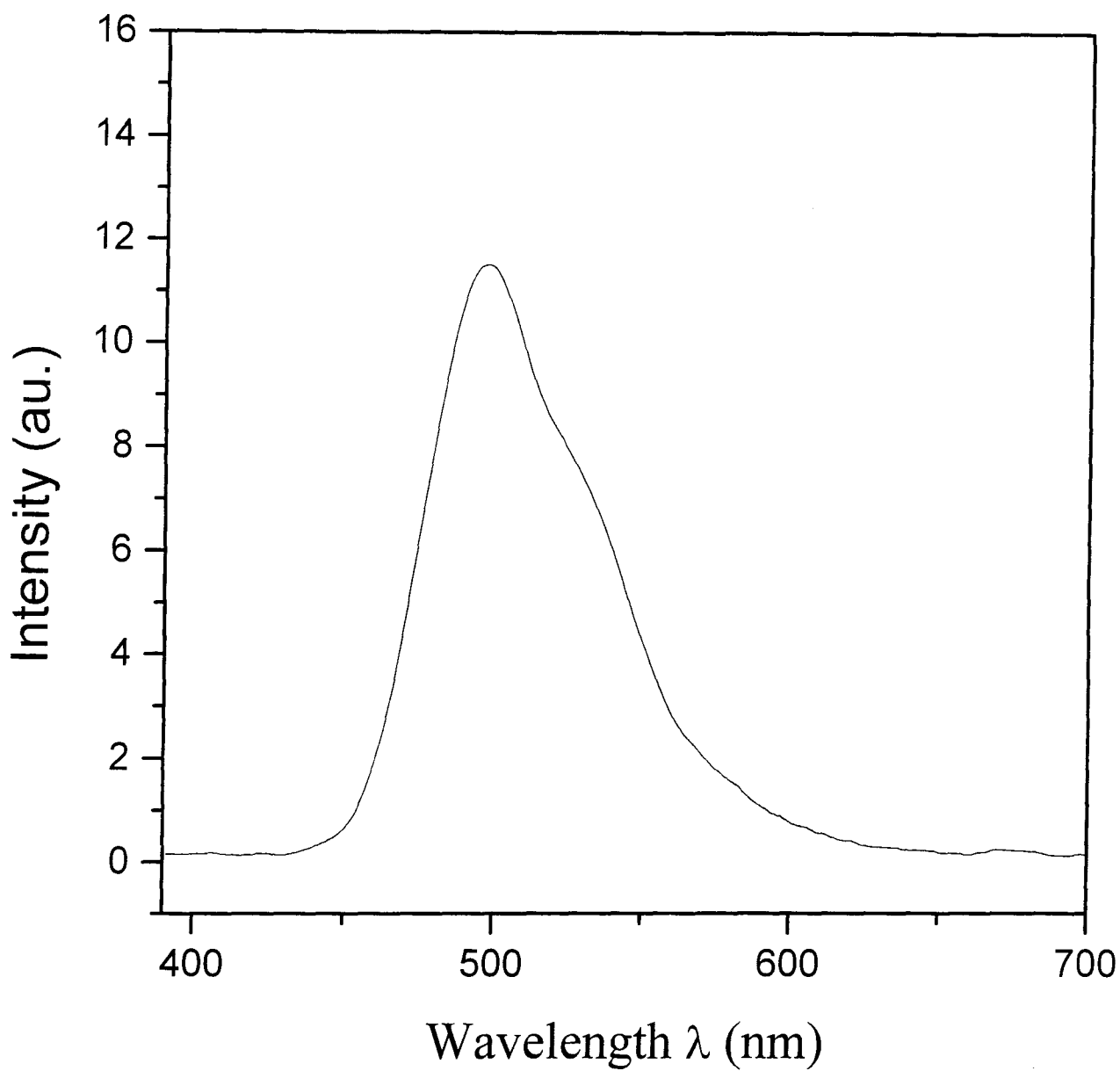
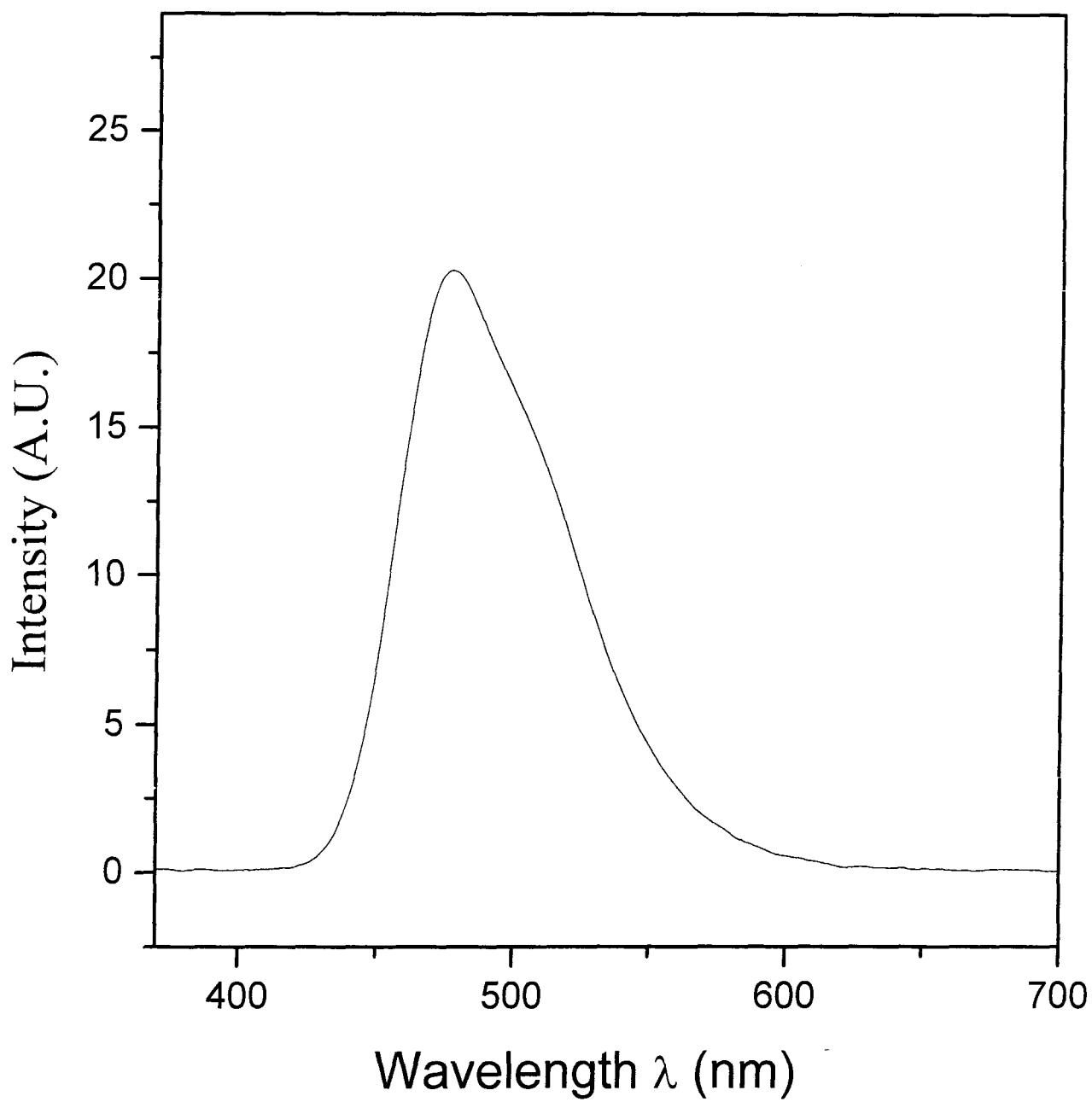
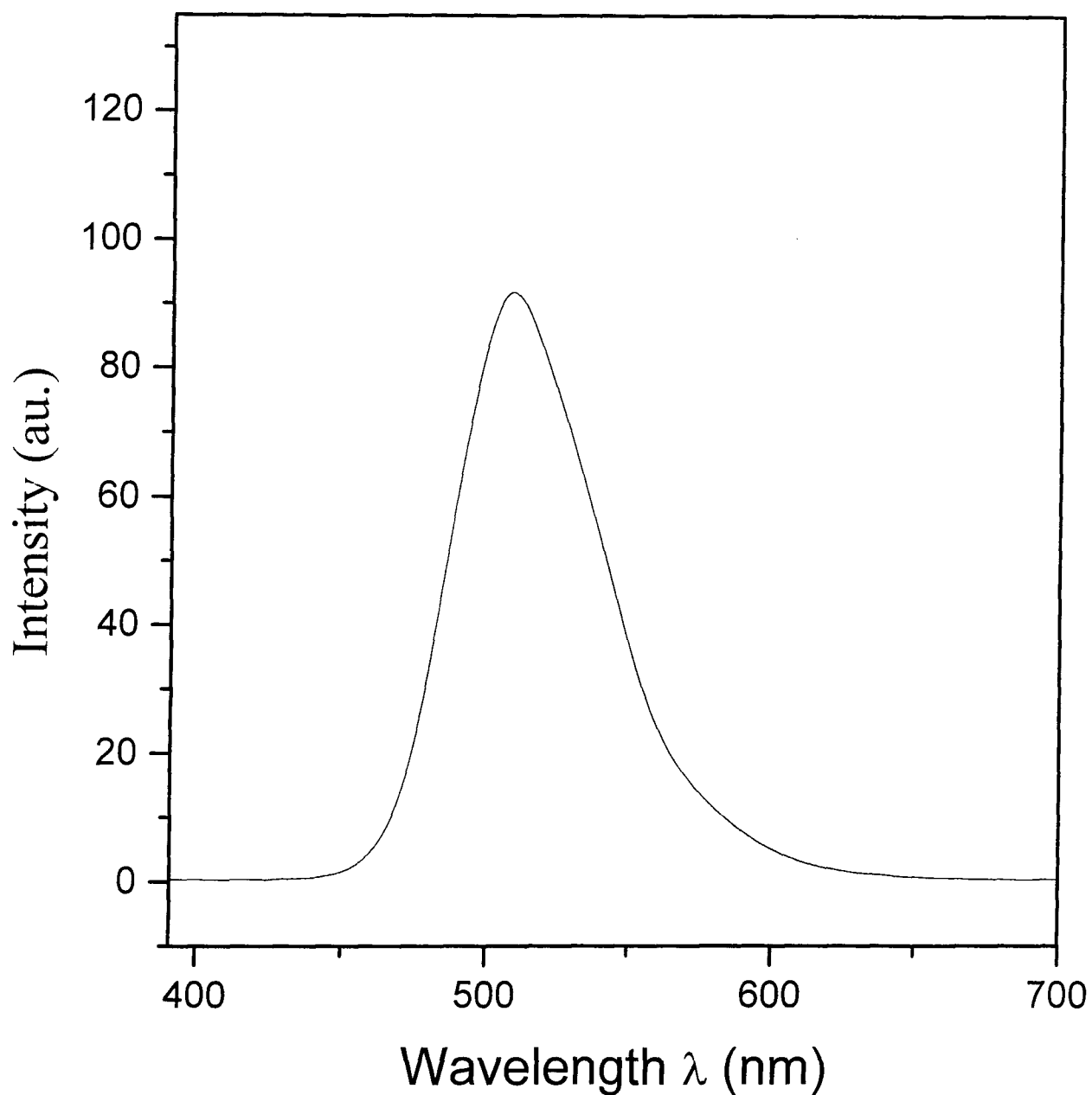


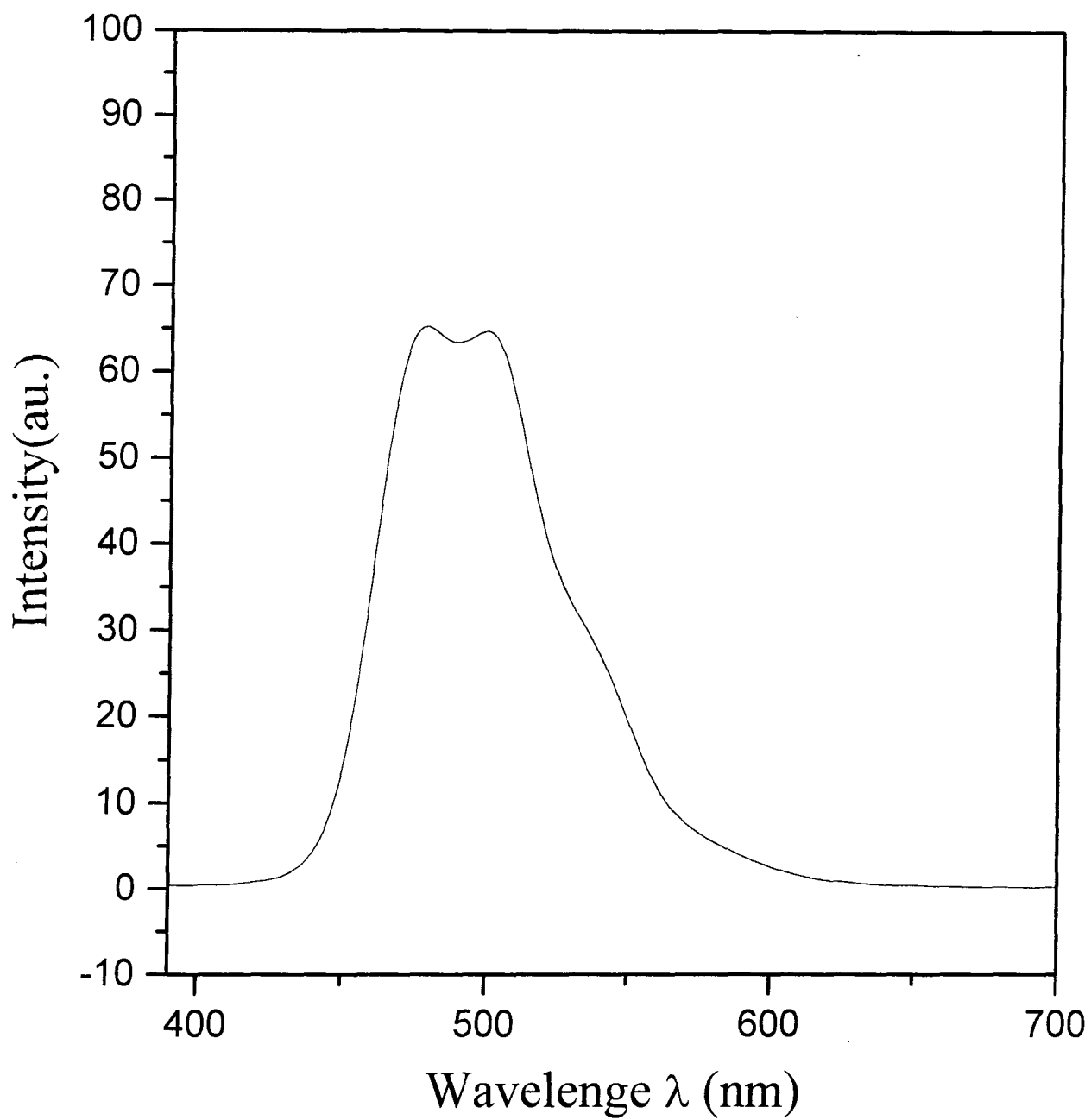
Fig.36 Photoluminescent Spectrum of 1P (film)



**Fig.37 Photoluminescent Spectrum of 1P
in CHCl₃ Solution**



**Fig.38 Photoluminescent Spectrum of
co-1P in CH₃Cl Solution**



**Fig.39 Photoluminescent Spectrum of
co-1P in CH₃Cl Solution**

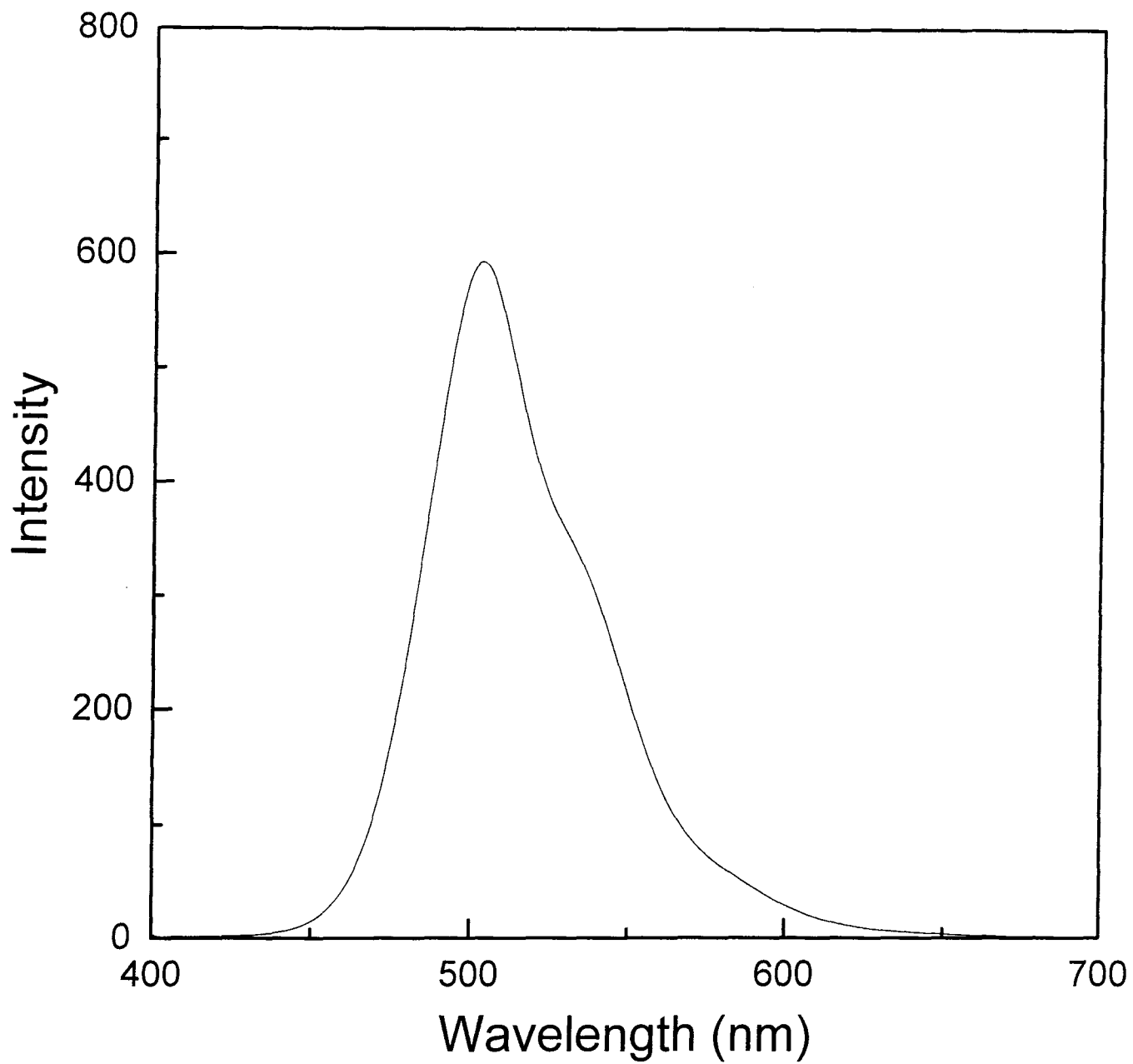
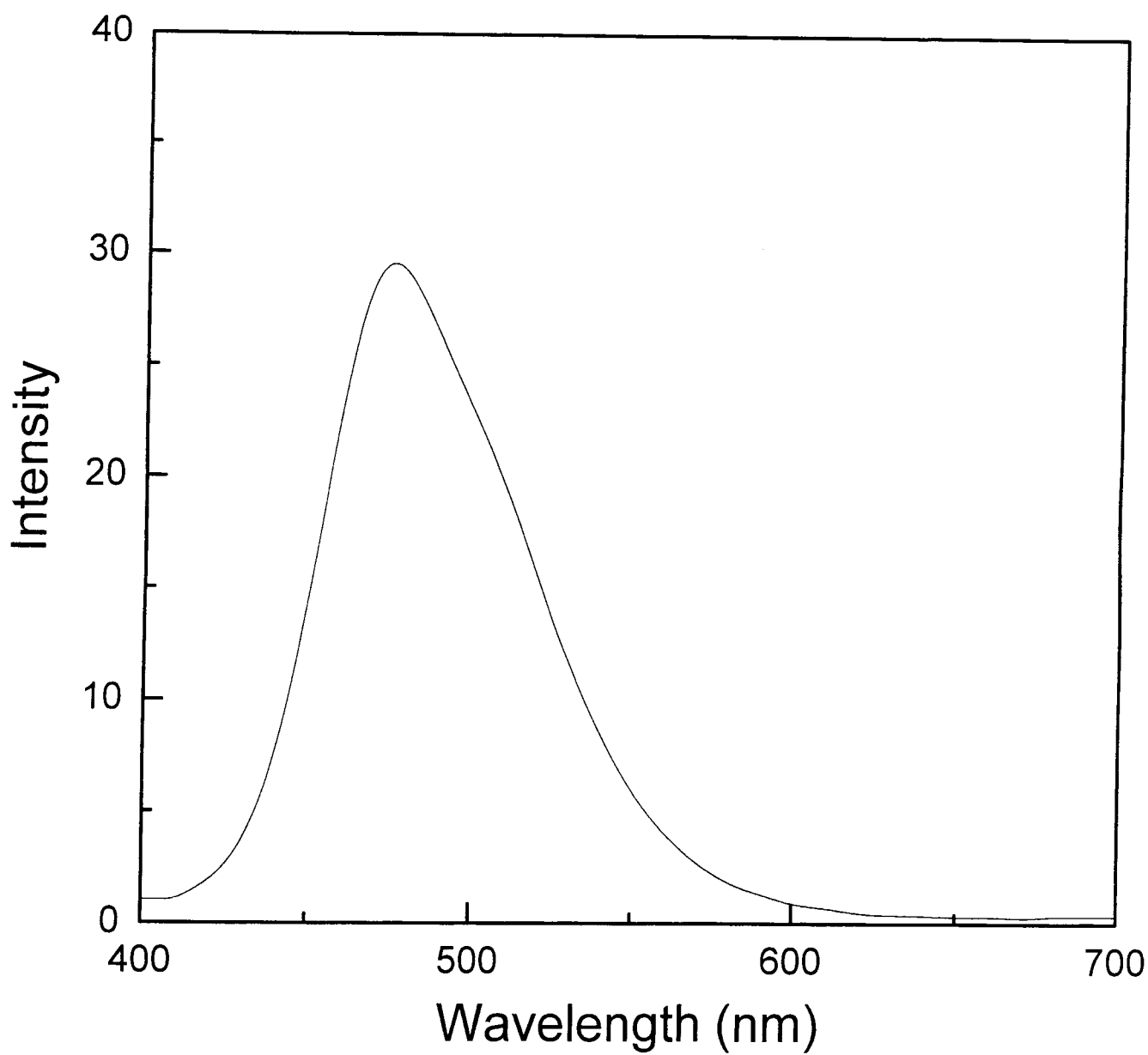
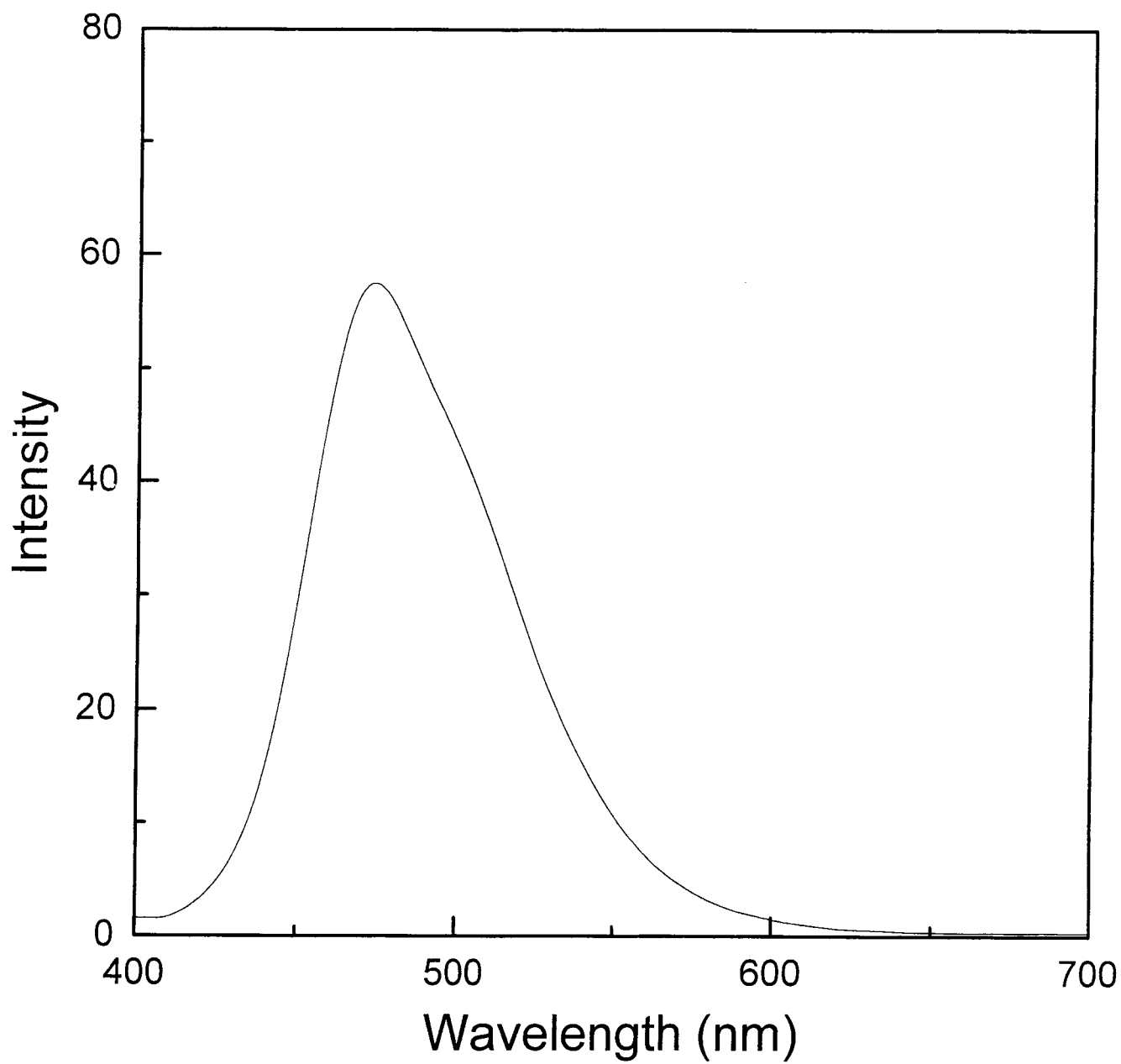


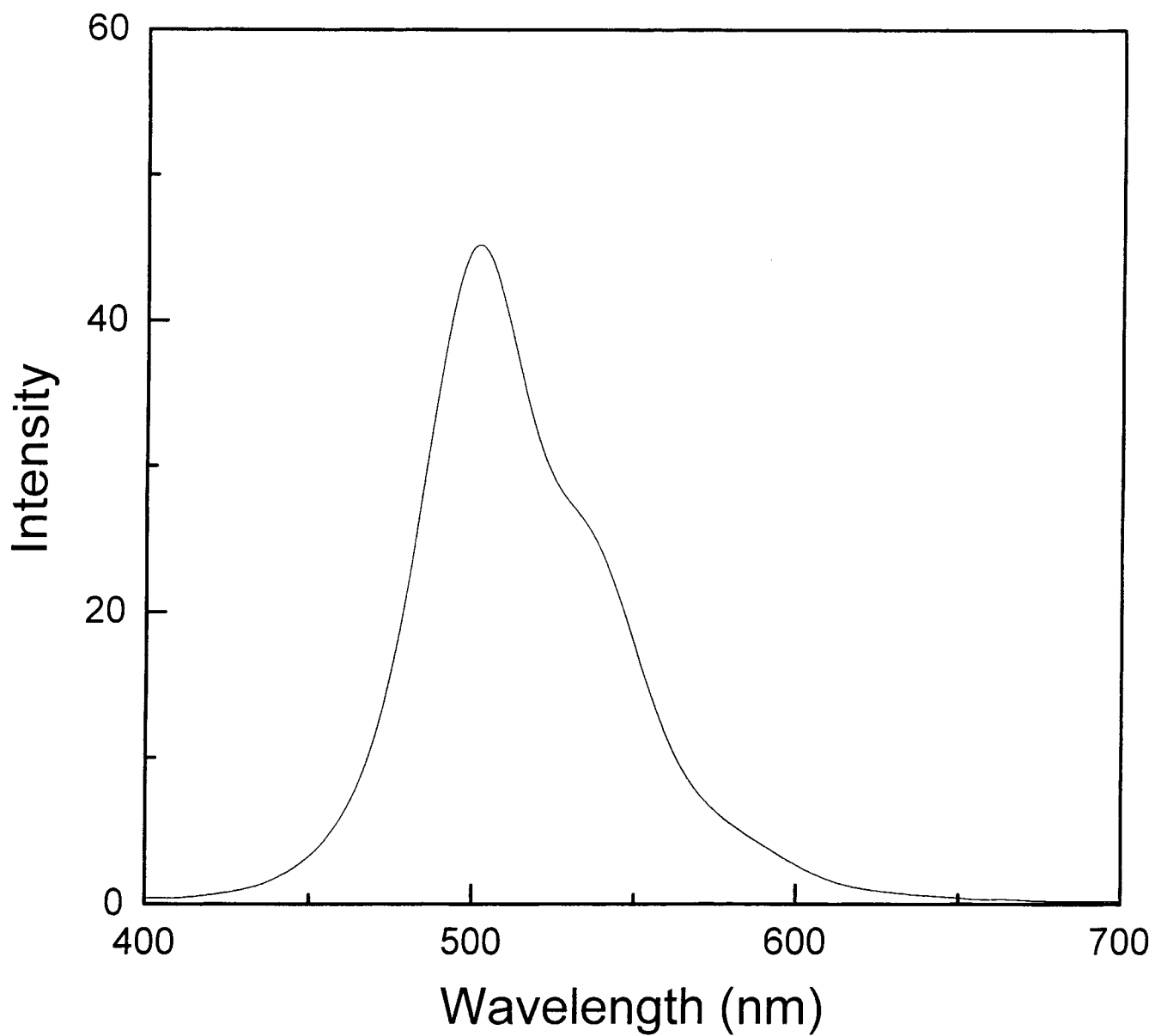
Fig.40 The Photoluminescent Spectrum of 2P (film)



**Fig.41 The Photoluminescent Spectrum of 2P
in CHCl₃ Solution**



**Fig.42 The Photoluminescent Spectrum of 2P
in THF Solution**



**Fig.43 The Photoluminescent Spectrum of 2P
in Toluene Solution**

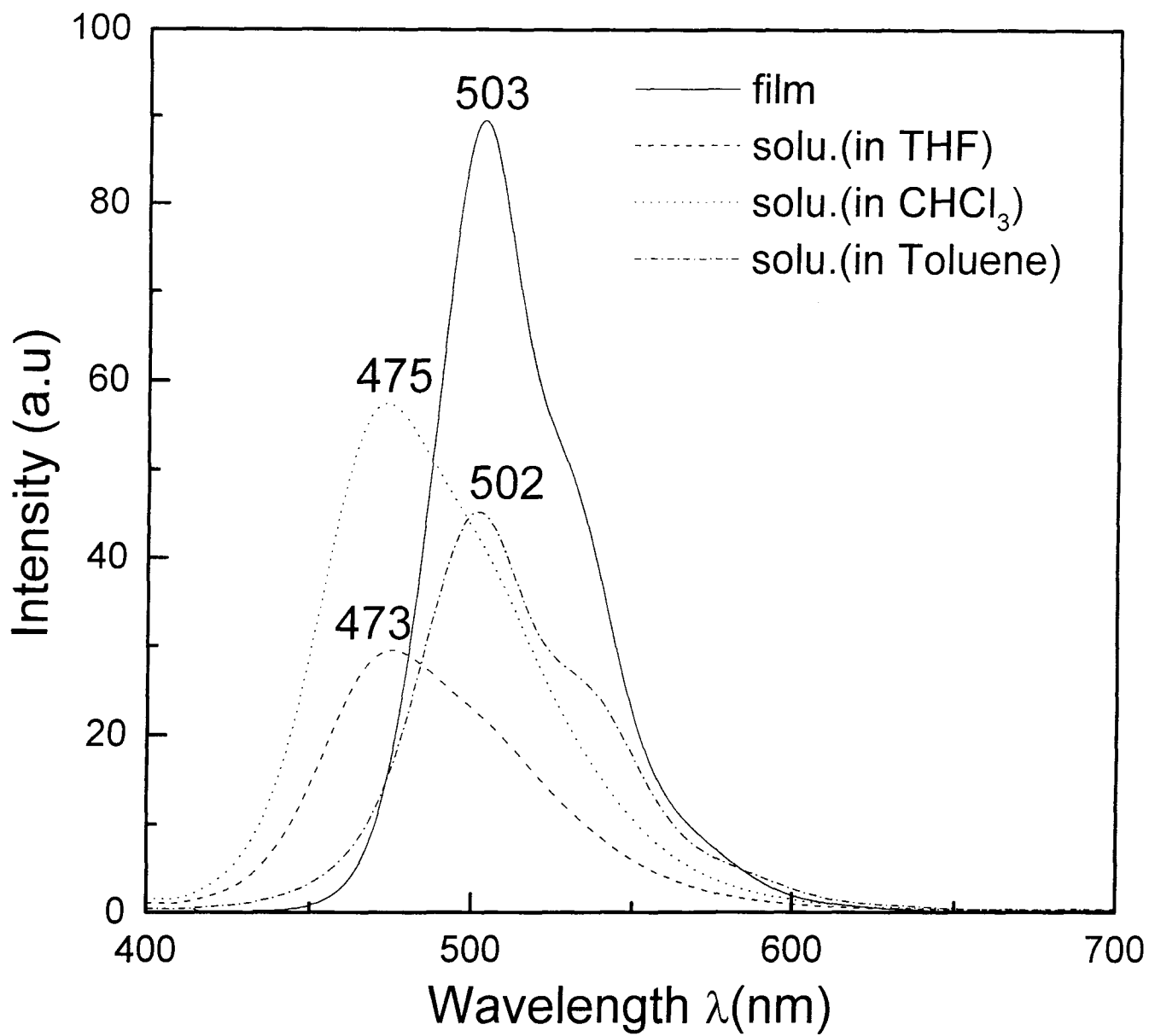


Fig.44 The Photoluminescent Spectra of 2P

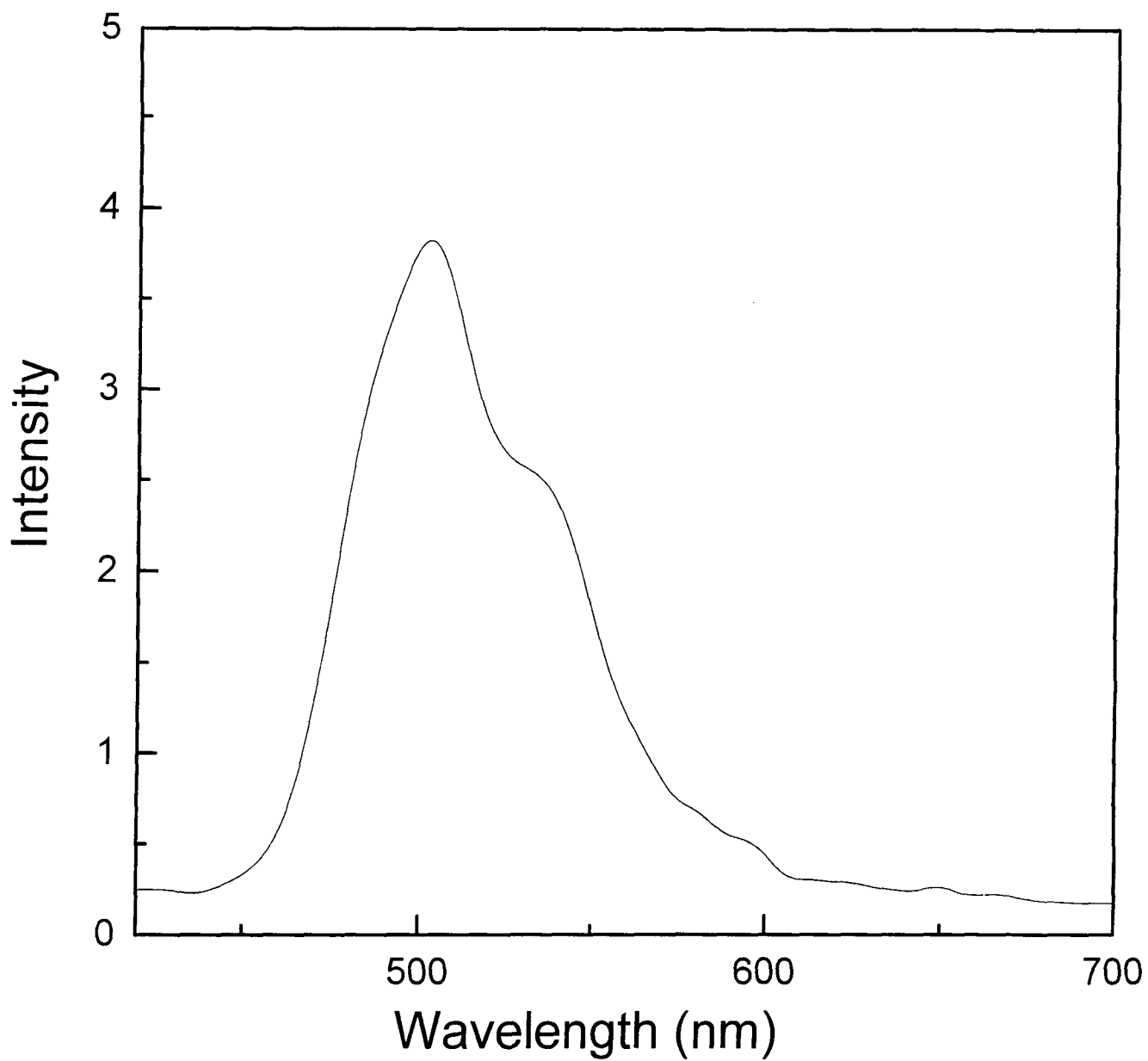
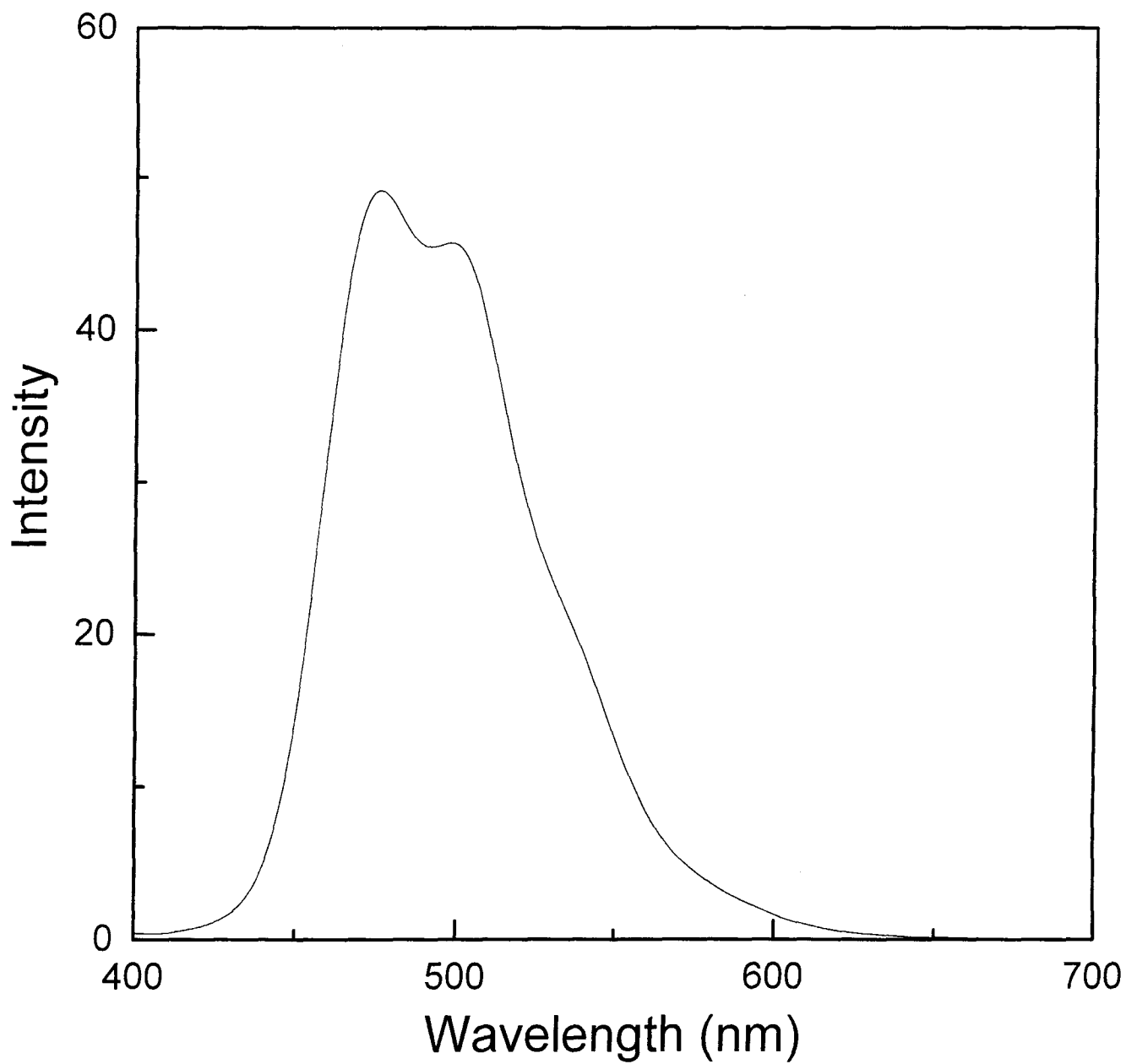


Fig.45 The Photoluminescent Spectrum of co-2P (film)



**Fig.46 The Photoluminescent Spectrum of co-2P
in CHCl₃ Solution**

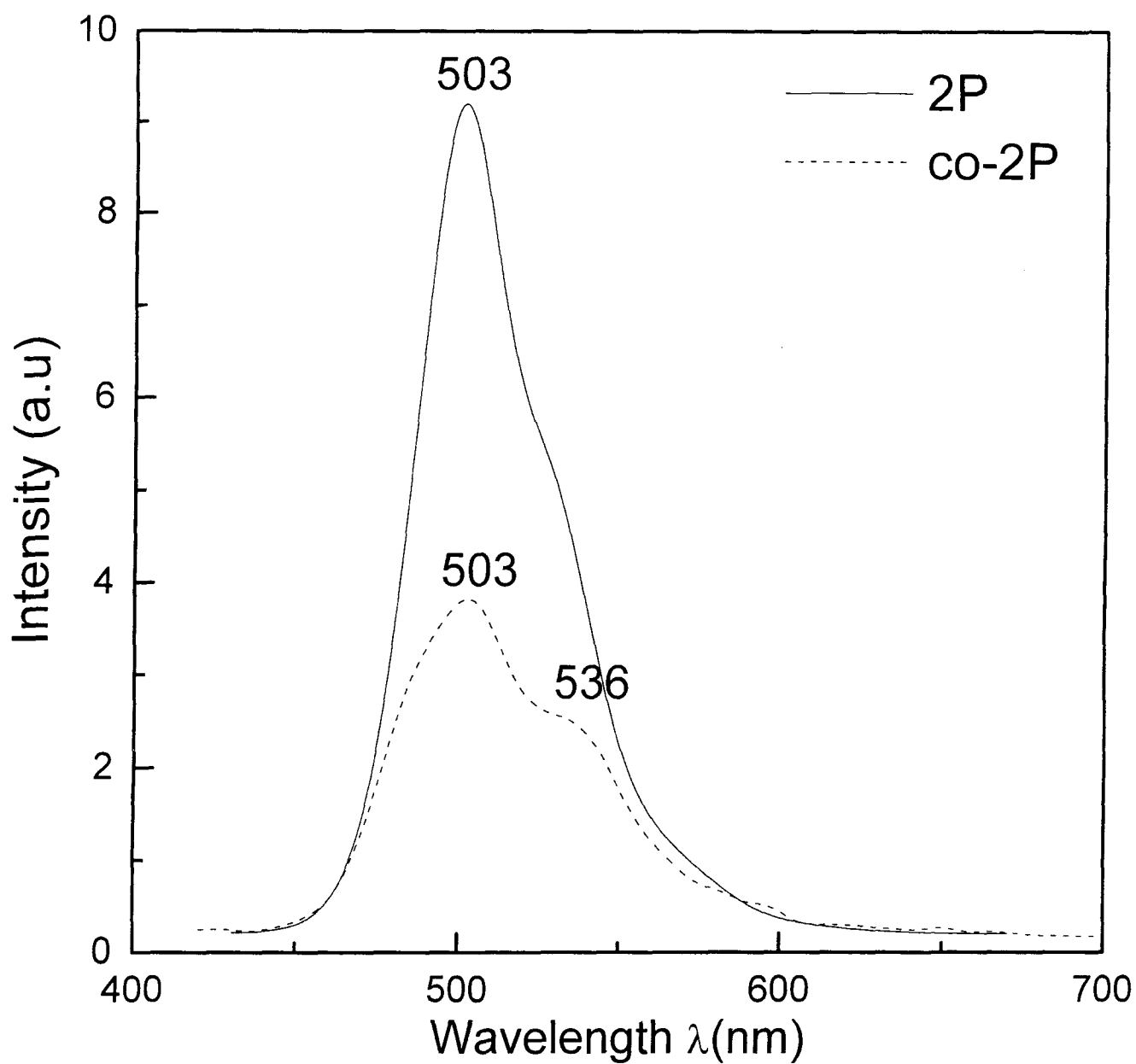
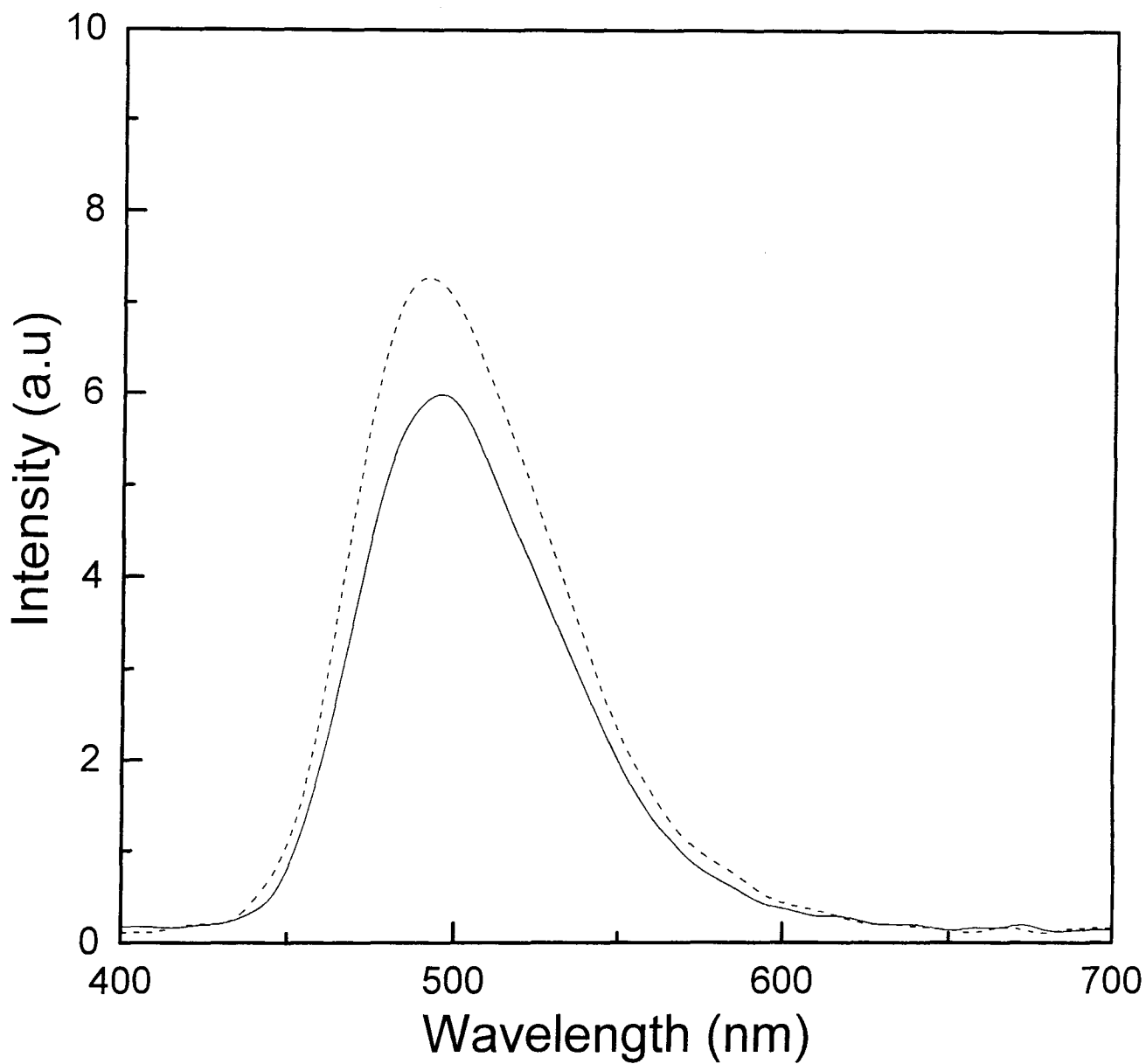


Fig.47 The Photoluminescent Spectra of 2P and co-2P (film)



**Fig.48 The Photoluminescent Spectra of 2P
after Rubbing**

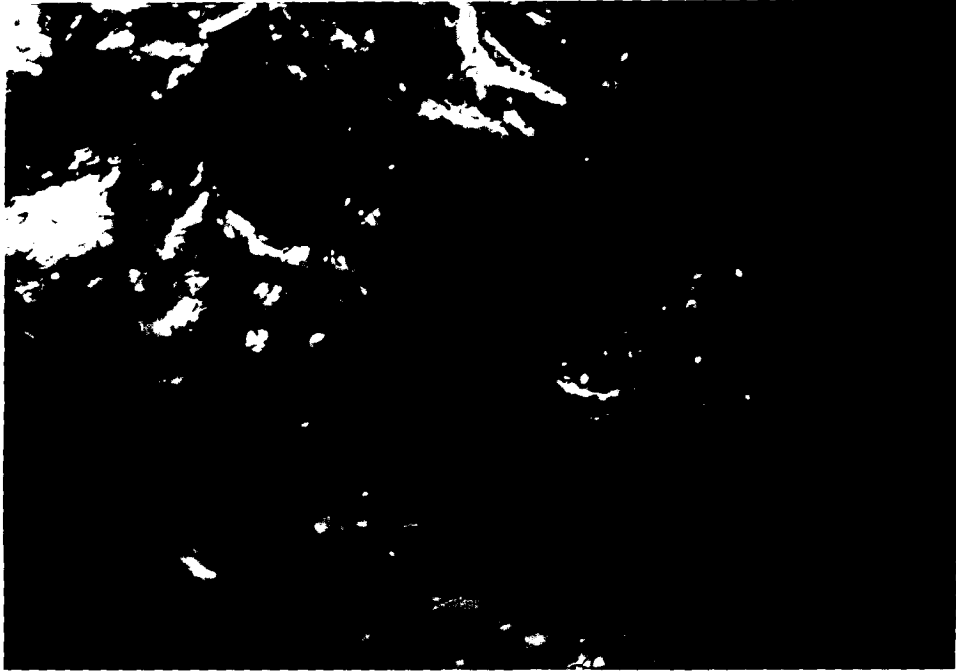


Fig.49 The Optical Polarizing Micrographs of 1P

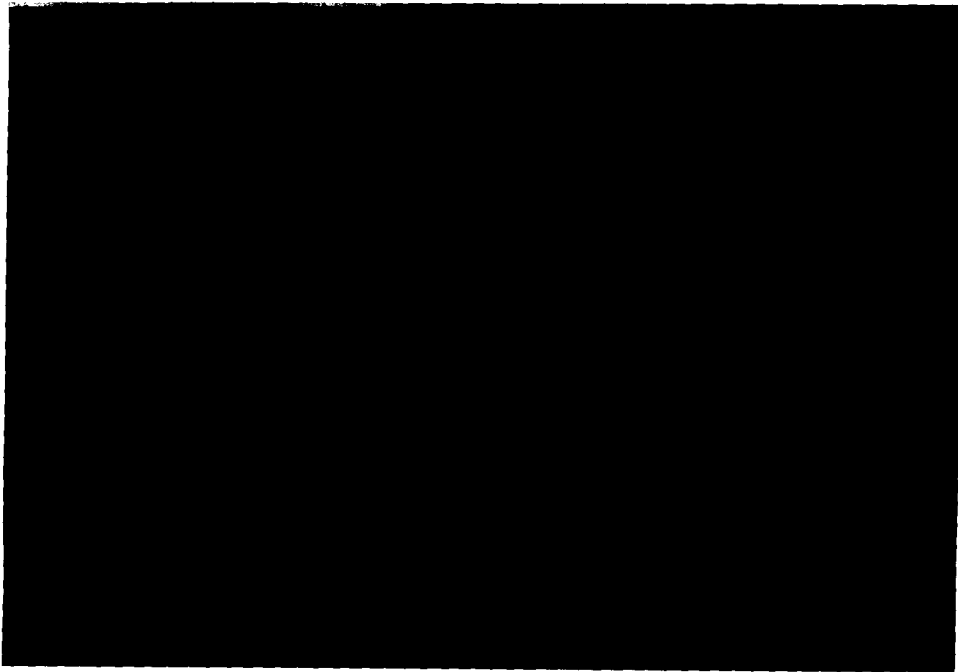


Fig.50 The Optical Polarizing Micrographs of 2P

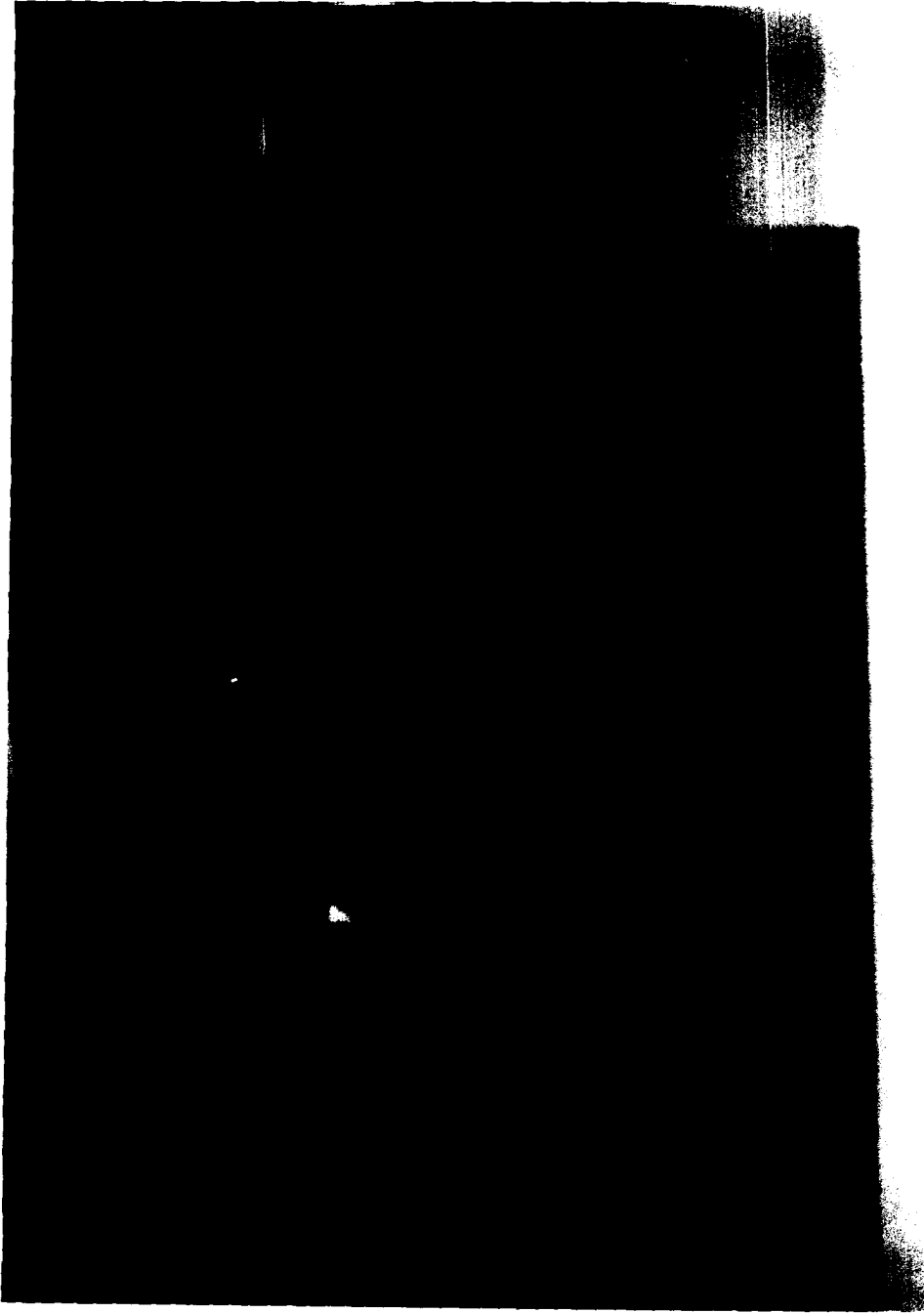


Fig.51 The Picture of OLED Device of 1P

參考文獻

- [1] A. Bernanose, M. Conet, P. Vouauzx, *J. Chem. Phys.*, 1953, 50, 64.
- [2] M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2042.
- [3] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, 14, 229.
- [4] W. Helfrich, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 2902.
- [5] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913.
- [6] R. H. Patridge, *Polymer*, 1983, 24, 733-762.
- [7] J. H. Borroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539.
- [8] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, 1992, 357,
- [9] R. A. Wessling, R. G. Zimmerman (Dow Chemical), US-B 3 401 152, 1968.[*Chem. Abstr.*, 1968, 69, 87735]
- [10] S. Son, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, M. E. Galvin, *Science*, 1995, 269, 376.
- [11] Wai Chou Wan, Homer Antoniadis, V. E. Choong, H. Razafitrimo, Y. Gao, William A. Feld, Bing R. Hsieh, *Macromolecules*, 1997, 30, 6567-6574.
- [12] W. P. Chang, W. T. Whang, P. W. Lin, *Polymer*, 1996, 37, 1513-1518.
- [13] Y. J. Miao, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 9379-9380.
- [14] V. P. Conticello, D. L. Gin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 9708-9710.
- [15] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci.*, 1966, 4, 3027.
- [16] M. Kubo, S. Iwatsuki, H. Yamashita, *Kobunshi Ronbunshu*, 1989, 46, 241.
- [17] S. W. Chow, W. E. Loeb, C. E. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13, 2325.
- [18] Y. Takahashi, M. Iijima, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, 1991, 24, 3534.
- [19] M. Iijima, Y. Takahashi, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci. Chem.*, 1991, 29, 1717.
- [20] M. Iijima, Y. Takahashi, K. Inagawa, A. Itoh, *J. Voc. Sci. Jpa.*, 1985, 28, 437.
- [21] M. Iijima, Y. Takahashi, *Macromolecules*, 1989, 22, 2944.
- [22] Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, 1988, 21, 547.
- [23] Y. Oishi, M. Padmanaban, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1987, 25, 3387.
- [24] M. Szwarc, *Nature*, 1947, 160, 403.
- [25] T. Tsuji, T. Nichisa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 284.
- [26] T. Tsuji, T. Shibata, Y. Hienuki, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 1806.
- [27] Shouji Iwatsuki, Masataka Kubo, Toshiyuki Kumeuchi, *Chem. Lett.*, 1991,

1071-1074.

- [28] L. You, G. -R. Yang, C. -I. Lang, P. Wu, J. A. Morre, J. F. McDonald, T. -M. Lu, *Mater. Soc. Symp. Proc.*, 1992, 282, 593.
- [29] E. G. J. Staring, D. Braun, G. L. J. A. Rikken, R. J. C. E. Demandt, Y. A. R. R. Kessener, M. Bouwmans, D. Broer, *Synth. Mater.*, 1994, 67, 71-75.
- [30] O. Schafer, A. Greiner, J. Pommerehne, W. Guss, H. Vestweber, H. Y. Tak, H. Bassler, C. Schmidt, G. Lussem, B. Schartel, V. Stumpflen, J. H. Wendorff, S. Spiegel, C. Moller, H. W. Spiess, *Synth. Mater.*, 1996, 82, 1-9.
- [31] Kathleen M. Vaeth, Klavs F. Jensen, *Adv. Mater.*, 1997, 9, No. 6, 490.
- [32] Kathleen M. Vaeth, Klavs F. Jensen, *Macromolecules*, 1998, 31, 6789-6793.
- [33] Y. H. Lu, C. S. Hsu, *Macromolecules*, 1996, 29, No.17, 5546.