

Title	STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SOLUBLE POLYDIACETYLENES
Author(s)	Se, Kazunori
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24592
rights	
Note	

## Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

**[ 11 ]** 

氏名・(本籍) 類 和 則

学位の種類 理 学 博 士

学位記番号 第 6240 号

学位授与の日付 昭和 58年 12月 13日

学位授与の要件 理学研究科 高分子学専攻

学位規則第5条第1項該当

学位論文題目 可溶性ポリジアセチレンの構造と電気的性質

(主査) 論文審査委員 教授 小高 忠男

> (副査) 教授藤田 博教授中村 晃教授小林雅通

## 論文内容の要旨

4種類のジアセチレン単量体,R-C=C-C=C-Rをまず合成した。それは4,6-decadiyne-1,10-diol-bis(n-butoxy carbonyl methyl urethane),(3BCMUと略す)と4,6-decadiyne-1,10-diol-bis(ethoxy carbonyl methyl urethane),(3ECMU)と3,5-octadiyne-1,8-diol-bis(n-butoxy carbonyl methyl urethane),(2BCMU)と5,7-dodecadiyne-1,10-diol-bis(n-butoxy-carbonyl methyl urethane),(4BCMU)である。次にこの単量体を放射線固相重合してPoly(3BCMU)と(3ECMU)とPoly(2BCMU)とPoly(4BCMU)を得た。

GPC によるPS換算分子量MnとMwは 0.1 × 10<sup>6</sup>と 1 × 10<sup>6</sup>程度である。良溶媒CHCl<sub>3</sub> 中と貧溶媒CHCl<sub>3</sub> / n-hexane中での[7]の非ニュートン性を比べると、Poly(3BCMU) 鎖はCHCl<sub>3</sub> 中よりもCHCl<sub>3</sub> / n-hexane 中の方がより伸びた平面コンフォメーションを形成していることがわかった。

重合過程を無色から紫色への色変化として目で見ることができた。 Poly(3BCMU) はCHCl<sub>3</sub> 中では黄色を, CHCl<sub>3</sub>/n-hexane 中では紫色を示した。この色変化を示す。臨界混合溶媒組成は分子量と温度のみに依存した。紫外及びラマンスペクトルの結果より、この臨界組成近傍では、隣接側鎖間の分子内水素結合が不安定であることがわかった。

力学的及び電気的性質に対するドーパントの影響について詳しく研究した。DSCとX-ray回折と力学 測定の結果は Poly(nACMU)sのフィルムが低い結晶化度を持つ結晶性高分子であることを示している。ドーパントのョウ素は結晶領域ではなく無定形領域へ導入されており、 $I_{\overline{s}}$  や  $I_{\overline{s}}$  イオンとして存在している。ドーピングにより $T_{\overline{g}}$  は27K 高温測へ移動した。

Poly(nACMU) の導電率  $\sigma$  dcは $10^{-11}$   $\Omega^{-1}$  cm $^{-1}$  であるが、ョウ素ドーピングにより $10^7$  倍増加した。

 $\sigma$  dc はオーム則に従った。  $\sigma$  dc の活性化エネルギーEa はドーピングによって変化せず,一方温度を下げると一定の温度で急激に変化した。その値は高温では 1.07-0.98 ev mol<sup>-1</sup>であり,低温では 0.033-0.008eV mol<sup>-1</sup>であった。置換基の差は導電性に大きな影響を及ぼさなかった。

構造と導電挙動を総合的に判断すると、ョゥ素ドープしたPoly(nACMU)s の導電機構はイオン伝導ではなく電子伝導であると結論できる。ドーパントのョゥ素は主鎖共役系から電子を引き抜いて自らはイオンになる。そのためソリトンやポーラロンの様なホールが主鎖共役系中に形成される。ドーピングによる導電率の異常増加にこのホールが強く寄与していると思われる。 $\sigma_{dc}$ をドーパント濃度 Y と温度 T と分子量Mnで表現できる実験式を得た。

ョゥ素以外はtetrathiafulvalene(TTF) が効果的ドーパントであることがわかった。Poly(3BCMU) の側鎖エステル基をKOH で加水分解して得たPoly(3KAU)の  $\sigma_{\rm dc}$  は  $5 \times 10^{-4}$   $\Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup> であり,この 導電機構はイオン伝導であることがわかった。

ョウ素ドープしたPoly(3BCMU) は光伝導性を示した。オーミックな接触が得られるドータイトと金属アルミニウムを両方の電極とする接合素子は整流特性を示した。Poly(3KAU) は温度及び湿度センサーとして作動することもわかった。

## 論文の審査結果の要旨

有機高分子電導体は一次元伝導体の具体例として物性物理学的研究のみならず、常温超電導体、太陽電池材料などの可能性を持つ物質として応用研究の対象としても興味を持たれている。この分野の研究では、(SN)xポリマーの研究、ハロゲン、5フッ化ひ素などの電子受容体をドープしたポリアセチレンの研究等がよく知られているが、これらの物質は一般に不溶・不融であるため、高分子溶論的なキャラクタリゼーションを行なう事ができず、一次元電導体の伝導機構を解明する上で重要な鎖の長さ、立体化学的な規則性などに関する知見が得られない、また、電導度の異方性を研究するための延伸フィルムが得られないなどの難点を有する。

瀬君はPatelらによって報告された側鎖にn-alkoxy-methylurethaneを持つ一連のジアセチレン誘導体が種々の溶媒に可溶であり、また、熔融可能であることに着目して、これをモデル物質に選び、重合条件の制御によって分子量の異る一連の試料を得た。その分子キャラクタリゼーションを行ない、溶液中での分子形態の変化とそれに伴なう色変化の模様を確定した。また、この物質によう素、tetrathia fulvalene などをドープすることによって、電気電導度を半導体領域まで高めることに成功し、電導度が試料の数平均分子量Mnに正比例すること、その活性化エネルギーがMnに逆比例し、Mn 無限大の極限では0.44 eV に達すること,単結晶・延伸試料などで電導度の異方性  $4\sim6$  に達することなどの新

しい知見を得た。そして、この系の電気伝導がドーパントによる電子の引抜きによって主鎖中に生成したホールによる電子伝導機構によって起り、また、この系は光電導性を示し、金属アルミニュームとの接合素子が整流性を示すことなどを明らかにした。

瀬君の研究は未知の分野であった一次元電導体の伝導機構を分子特性との関連において解明する上で 重要な貢献をしたもので、理学博士の論文として十分価値あるものと認める。