

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

氏名・(本籍)	瀬 和 則
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 2 4 0 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
論文審査委員	(主査) 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, $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ 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 M_n と M_w は 0.1×10^6 と 1×10^6 程度である。良溶媒 $CHCl_3$ 中と貧溶媒 $CHCl_3/n$ -hexane中での $[\eta]$ の非ニュートン性を比べると, Poly(3BCMU)鎖は $CHCl_3$ 中よりも $CHCl_3/n$ -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変色として目で見ることができた。Poly(3BCMU)は $CHCl_3$ 中では黄色を, $CHCl_3/n$ -hexane中では紫色を示した。この変色を示す。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。ドーパントのヨ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_3^- や I_5^- イオンとして存在している。ドーピングにより T_g は27K高温側へ移動した。

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

σ_{dc} はオーム則に従った。 σ_{dc} の活性化エネルギー E_a 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 $1.07 - 0.98 \text{ eV mol}^{-1}$ であり、低温では $0.033 - 0.008 \text{ eV mol}^{-1}$ 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。

Mn の増加に従い σ_{dc} は増加し、 E_a は逆に減少した。分子量が無限大の場合、 E_a は 0.44 eV mol^{-1} に漸近する。単結晶 Poly(4BCMU) の主鎖方向の導電率 σ_{\parallel} と主鎖に垂直方向のそれ σ_{\perp} の比 $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$ は 6.5 であった。Poly(3BCMU) の延伸フィルムの導電率の異方性 $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$ は 4.2 であった。

構造と導電挙動を総合的に判断すると、ヨウ素ドーピングした 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。ドーパントのヨウ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。 σ_{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。

ヨウ素以外は 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 σ_{dc} は $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 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。

ヨウ素ドーピングした 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フッ化ヒ素などの電子受容体をドーピング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な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う色変化の模様を確定した。また、この物質にヨウ素、tetrathiafulvalene などをドーピングすることによって、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 ~ 6 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、金属アルミニウ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。