

Title	Thermoreversible Gelation and Electrical Properties of Polydiacetylene/Solvent Systems
Author(s)	陳, 平凡
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/38860
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	陳 平 凡
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 0 9 4 2 号
学位授与年月日	平成 5 年 9 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科 高分子学専攻
学位論文名	Thermoreversible Gelation and Electrical Properties of Polydiacetylene/Solvent Systems (ポリジアセチレン/溶媒系の熱可逆ゾルーゲル転移と電気伝導性)
論文審査委員	(主査) 教授 小高 忠男 (副査) 教授 小林 雅通 教授 蒲池 幹治 助教授 足立桂一郎

論 文 内 容 の 要 旨

目的

ポリジアセチレン PDA は共役系の主鎖構造 $[=RC-C\equiv C-CR=]$, (R は各種の側鎖) を有する高分子であり, 瀬ら及び山尾らによって, PDA 固体フィルム, 単結晶の電子状態や電気伝導性及びドーピング挙動等の詳しい研究が行われている。PDA の中で, $R=(CH_2)_3OCONHCH_2COOC_4H_9$ である P(3 BCMU), 及び $R=(CH_2)_4OCONHCH_2COOC_4H_9$ の P(4 BCMU) は他の導電性高分子と異なり, 種々の有機溶媒に可溶で, 分子特性を溶液論的手法で決定できる。Heeger らは P(4 BCMU) のトルエン溶液が熱可逆的なゾルーゲル転移が起こることを報告した。しかし, ゲル構造及びゲル化のメカニズムについては明らかにされていない。本研究では, P(3 BCMU)及び P(4 BCMU)ゲルを一次元電導体の興味深いモデルと考え, PDA/溶媒系ゲルの構造, 相転移挙動, 電子状態の変化, 及びこれらの性質と電気伝導性の関係について研究した。

結果

1. P(3 BCMU)/ジクロロベンゼン及び P(4 BCMU)/トルエンはそれぞれ可逆的なゾルーゲル転移を 387K, 349K に示し, 転移に伴い電気伝導度, 可視スペクトルが変化した。力学的, 電氣的, 光学的, 及び熱力学的方法で決めた転移点 T_g は ± 2 K の範囲で一致した。又, P(4 BCMU)/トルエン系では, 転移点 T_g が弱い分子量 M_w 依存性を示し, $dT_g/d\log M_w = 4.2$ の関係が見出された。

2. P(3 BCMU)/トルエン系ではゲル→ゾル転移に伴って, 電気伝導度が著しく低下した。従って, P(4 BCMU) ゲルの電気伝導はイオンによるものではなく, 電子あるいはホールがゲルのネットワークを通じて移動するためと考えられる。P(4 BCMU) ゲルの光電流スペクトルは固体単結晶とよく似た傾向を示し, P(4 BCMU) ゲルの導電機構が電子伝導であることを示す。一方, P(3 BCMU) ゲルの場合はイオン伝導の寄与も多く含まれ, 電子伝導とイオン伝導の寄与を分離して評価した。

3. 電子伝導と弾性率の温度変化がよく対応していることが明らかとなった。この結果はパーコレーションモデルで説明できる。又, コンホメーションの変化により共役系が長くなると電子伝導度が大きくなることが明らかとなった。

4. P(4 BCMU)/トルエン系ではヨウ素の添加によって、伝導度が10倍増加し、P(3 BCMU)/ジクロロベンゼン系では伝導度は 10^2 倍も上昇した。又、どの系でもヨウ素濃度 I_3^- とモノマー単位 (DA=3 BCMU, 4 BCMU) のモル比 $[I_3^-]/[DA] > 0.13$ で伝導度が飽和した。しかし、ドナー Tetrathiafulvalene (TTF) をゲルに加わえた場合には伝導度の増加は3倍となった。以上のようなドーピング挙動も電子伝導性を支持した。P(3 BCMU), P(4 BCMU) はヨウ素等のアクセプターと電荷移動錯体を形成し、電気伝導度が著しく増加すると考えられ、ESR測定の結果はイオンラジカルの存在が確認された。又、ラジカルの濃度はヨウ素の添加量と共に増加することが分かった。

5. ポリジアセチレンゲルではフェノールの添加によって、ゾルーゲル転移温度が下がり、弾性率、伝導度も減少する。ゲル化は水素結合によるものであり、主鎖のコンホメーション変化と密接に関連する。又、P(3 BCMU), P(4 BCMU) 混合ゲルでは、伝導度が増加し、可視スペクトルから P(3 BCMU)/P(4 BCMU) コンプレックスが形成されることが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

陳君は、側鎖に置換基 $R = -(CH_2)_3OCONHCH_2COOC_4H_9$ または $-(CH_2)_4OCONHCH_2COOC_4H_9$ を有する P(3 BCMU), P(4 BCMU) と呼ばれるポリジアセチレン (PDA) 誘導体 $[=RC-C=C-CR=]_n$ が適当な溶媒中で熱可逆的なゾルーゲル転移を示すことに着目し、この相転移に伴う力学的性質・電気伝導性の変化を調べ、ゲルの伝導性がゲル網目を伝わって電子・ホールが移動する電子伝導機構によることを明らかにし、ゲルの伝導性と弾性率がパーコレーションモデルで説明できることを示した。また、ゾルーゲル転移挙動に対する水素結合禁止剤であるフェノール添加効果を調べ、吸収スペクトル変化の知見と併せて、水素結合の PDA 鎖のコンホメーション変化とゲル形成機構の関連を明らかにした。P(3 BCMU)/P(4 BCMU) 混合ゲルのコンプレックス形成を発見した。従って、同君の研究論文は“博士(理学)”の学位論文として十分に価値あるものと認める。