



# ポリジアセチレンの合成と電気伝導性

大 沼 宏\*

## 1. はじめに

電気絶縁材料と考えられていた高分子物質が、不純物（ドーパント）を添加（ドーピング）することによって、金属的電導性を示すようになるというポリアセチレンでの発見<sup>1)</sup>以来、いくつかの電導性高分子が見い出され、基礎・応用両面からの活発な研究が行われている。代表的なポリアセチレンをはじめとして、その多くは溶媒に不溶であるために、分子キャラクタリゼーションが困難であり、電導性に及ぼす分子量や分子量分布の影響は、殆んど知られていない。最近、Patel らは、主鎖にポリアセチレンと同様な  $\pi$  電子共役系を有し、かつ有機溶媒に可溶性ポリジアセチレンの合成を報告した<sup>2)</sup>。我々は、一次元電導体のモデル物質として、これらのポリジアセチレンを用いた一連の研究を行っている。ここでは、その結果について述べる。

## 2. ジアセチレンモノマーの重合

一般に、ジアセチレンモノマー、 $RC\equiv C-C\equiv CR$  は、紫外線や  $Co^{60-\gamma}$  線などの高エネルギー線、熱などによって固相重合し、アセチレン構造  $(RC-C\equiv C-CR)_n$  とブタトリエン構造  $(RC=C=C=CR)_n$  の共鳴混合体の主鎖構造を有するポリジアセチレンを与える。今までに、種々の置換基 R を有するジアセチレンの重合が研究され、これらのモノマーは、溶液中や熔融状態では全く重合せず、モノマーの結晶中での配列が適切な位置関係になる置換基のものだけが固相重合すること、ある種の置換基のものは、重合がほぼ完全に進行し、モノマー単

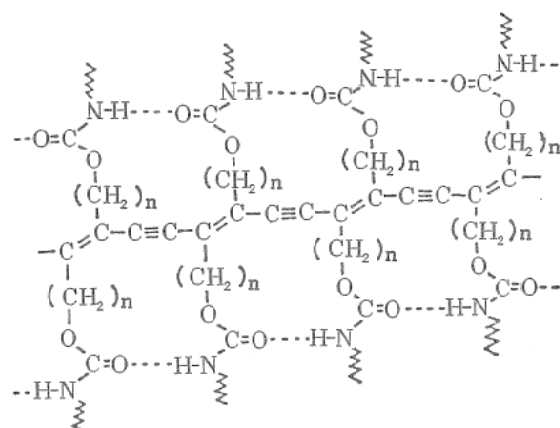


図1 可溶性ポリジアセチレンの構造

結晶から完全に伸び切った鎖よりなるポリマー単結晶が得られることなどの特徴が知られている<sup>3)</sup>。しかし、これらは、主鎖骨格の  $\pi$  電子共役系のために剛直な棒状分子であり、溶媒には不溶であると思われていたが、置換基が  $R = -(CH_2)_nOCONHCH_2COO(CH_2)_mCH_3$  ( $n = 1 \sim 4$ ,  $m = 1$  or  $3$ ) のものは、クロロホルムなどの通常の有機溶媒に可溶であることが、Patel らによって見い出された<sup>2)</sup>。これらのモノマーは、 $n$  と置換基の alkoxy carbonyl methyl urethane の頭文字を用いて  $nACMU$  と略称される。例えば、 $n = 3$ ,  $m = 3$  のものは  $3BCMU$ ,  $n = 4$ ,  $m = 3$  のものは  $4BCMU$  である。

$nACMU$  は、その重合過程や、生成したポリマー  $Poly(nACMU)$  の融解・結晶や溶液中でのコンホメーション変化に伴う主鎖の有効共役鎖長の変化によって、劇的な色変化を示すことが知られている<sup>4)5)</sup>。また、 $Poly(nBCMU)$  は、固体中では、図1に示したように、隣り合った置換基のウレタン結合の  $C=O$  と  $N-H$  基の間で水素結合を形成し、平面的な主鎖構造をとっている。溶液中でのコンホメーション変化は、この水素結合の切断・形成と密接に関係している。

\*大沼 宏 (Hiroshi OHNUMA), 大阪大学, 理学部, 高分子学科, 小高研究室, 講師, 工学博士, 高分子化学及び高分子物性

表1 種々の照射量で得られた Poly (3 BCMU) の重合収率と分子量および分子量分布

照射量 (Mrad)	重合収率 (%)	ポリスチレン換算分子量		
		$10^{-6}M_n$	$10^{-6}M_w$	Mw/Mn
0.09	20.9	1.33	3.90	2.93
0.28	28.8	0.810	2.46	3.04
0.50	34.1	0.734	2.49	3.39
0.80	34.5	0.509	2.57	5.06
0.88	32.6	0.648	2.32	3.59
2.60	35.6	0.465	1.99	4.28
4.50	36.8	0.466	2.25	4.82
15.0	49.0	0.179	2.31	12.8
45.0	57.5	0.0802	3.18	39.7

表1に、粉末状 3BCMU モノマーを、照射速度 1Mrad/hr で  $Co^{60}$ - $\gamma$  線を照射して得た Poly (3BCMU) の照射量と GPC より決定したポリスチレン換算分子量および分子量分布との関係を示した。照射量の増加とともに、重合収率は増加するが、数平均分子量  $M_n$  は低下し、重量平均分子量  $M_w$  は余り変化しないので、分子量分布 ( $M_w/M_n$  で示されている) は広がる<sup>9)</sup>。これは、重合初期には、モノマー結晶のランダムな位置で重合が起こるが、重合の進行とともに、モノマー・ポリマーの固溶体が形成され、残存モノマーの重合が起こるこの種のジアセチレンの固相重合に特有のものである。また、高エネルギー線の長時間の照射による生成したポリマーの分解も、分子量分布を広げる一因となっていると考えられる。

3BCMU では、45Mrad 以上の  $\gamma$  線照射を行っても重合収率は60%以上にならないが、4BCM-U では、同じ照射量で100%近くの重合収率が達成される。従って、モノマー単結晶より、Poly (4BCM-U) のポリマー単結晶を作ることが可能である。

### 3. ポリジアセチレンの電気伝導性

重合した粉末状 Poly (3BCM-U) をアセトン抽出により残存モノマーを除き、クロロホルムに溶解して、シャーレ中で溶媒を蒸発させると、金属光沢をもつ黒紫色のフィルムが得られる。このフィルムを真空中でヨウ素蒸気にさらすことによりドーピングを行った。図2に、 $\gamma$

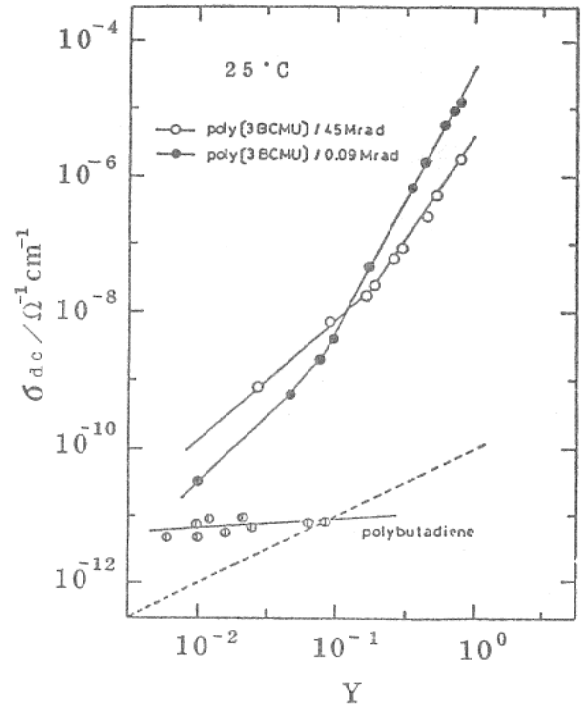


図2 Poly (3 BCMU) フィルムの電気伝導度  $\sigma_{dc}$  とドーパント濃度 Y との関係

線量45 Mrad と0.09 Mrad で重合した Poly (3BCM-U) 試料について、25°Cでの直流電気伝導度とドーピング量との関係を示した<sup>6)</sup>。ヨウ素は、Poly (3BCM-U) フィルム中で、 $I_3^-$  や  $I_2$  イオンとして存在することがラマン散乱などの実験でわかっているため、ドーパント濃度 Y は、モノマー単位当りの  $I_3^-$  のモル数として示した。ドーピングしていないもとの Poly (3BCM-U) フィルムは、 $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  程度の直流電気伝導度  $\sigma_{dc}$  を示す絶縁体であるが、ヨウ素ドーピングにより、その  $\sigma_{dc}$  は  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  の半導体領域の値に達している。この  $10^7$  倍の電導度の増加は、ポリ-trans-アセチレンの電導度がヨウ素ドーピングにより  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  から  $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  へ  $10^7$  倍増加することに匹敵するものである。

図2より、ドーパント濃度 Y の低いところでは、電導度  $\sigma_{dc}$  は両試料とも  $Y^{2.0}$  に比例するが、ドーパント濃度の高いところでは、 $\sigma_{dc}$  は分子量分布の広い45 Mrad 試料 (表1参照) で  $Y^{3.0}$  に、比較的分子量分布の狭い0.09 Mrad 試料で  $Y^{3.9}$  に比例することがわかる。図には、比較のためにポリブタジエンのデータをも示した。共役結合のないポリブタジエンでは、 $\sigma_{dc}$

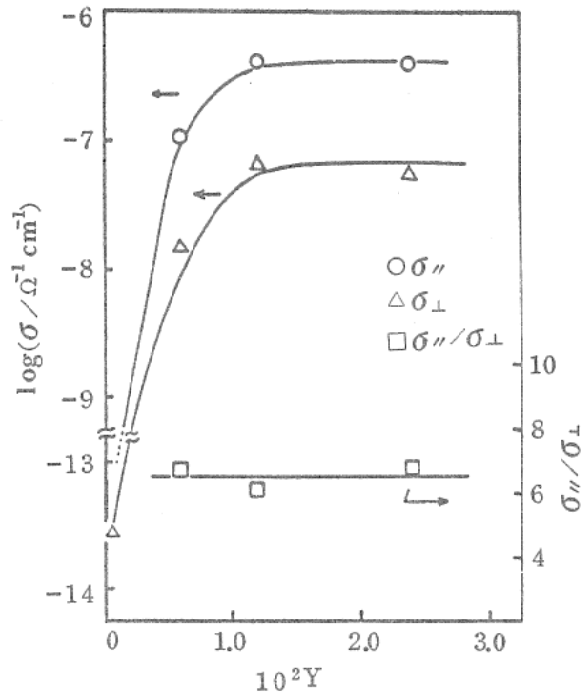


図3 Poly(4BCMU)単結晶の電気伝導度とその異方性のドーパント濃度依存性

は  $Y$  に殆んど依存しない。もし、ドーパントの  $I_3^-$  イオンがキャリアとして、電気伝導度に寄与するとすれば、 $\sigma_{dc}$  は  $Y$  に比例する(図中に点線で示した)はずであるから、Poly(3BCMU) フィルムの  $\sigma_{dc}$  の  $Y$  依存性は、ドーパントと共役主鎖との強い相互作用による電子伝導機構が、電気伝導度の増大の主な原因であることを示唆している。ドーパント濃度の低い領域では、低分子量不純物の影響が大きく  $\sigma_{dc}$  は、45 Mrad 試料の方が大きい。高ドーパント濃度では分子量分布の狭い 0.09 Mrad の試料の  $\sigma_{dc}$  の方が大きい。さらに、 $\sigma_{dc}$  vs  $Y$  の  $Y$  の指数も 0.09 Mrad 試料の方が大きい。我々の最近の研究では、 $\sigma_{dc}$  は同じドーパント濃度で、試料の  $M_w$  よりもむしろ  $M_n$  に依存し、 $M_n$  の大きいもの程  $\sigma_{dc}$  が大きいことがわかっている。即ち、高分子鎖末端が、電気伝導に対する障壁として作用しているようである。

図3には、Poly(4BCMU)単結晶の主鎖方向の電気伝導度  $\sigma_{//}$  と主鎖に垂直でかつ側鎖に垂直な方向の電気伝導度  $\sigma_{\perp}$ 、およびその異方性  $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$  とドーパント濃度  $Y$  との関係を示した<sup>7)</sup>。  $\sigma_{//}$  と  $\sigma_{\perp}$  は、 $Y$  の低いところで急速

に増大するが、 $Y \approx 0.012$  以上で  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  オーダーの一定値に収束する。Poly(4BCMU)のフィルム試料では、単結晶の100倍の濃度のドーピングが可能であり、Poly(3BCMU)フィルムの場合と同程度の電導度の増加が観察された。従って、Poly(4BCMU)単結晶の低い電導性は、結晶化度が非常に高いために、高濃度の有効なドーピングが極めて困難であることに起因していると思われる。例えば、Poly(4BCMU)のフィルム試料を5時間ヨウ素蒸気にさらせば、 $Y = 0.13$ までドーピングできるが、単結晶では、50時間のドーピングでも、 $Y = 0.026$ であった。Poly(4BCMU)単結晶の電導度の異方性は、ドーパント濃度に拘らず、ほぼ一定値  $6.5 \pm 0.4$  であり、主鎖方向の電気伝導が優勢であることを示している。

#### 4. おわりに

Poly(3BCMU)やPoly(4BCMU)のフィルムは、半結晶性であるが、その結晶化度は非常に低く、ガラス転移温度は  $0^\circ\text{C}$  附近で、常温では皮革状のしなやかさを持っている<sup>8)</sup>。またドーピングによりガラス転移温度は高温側に移動するが、フィルムの形状や力学的性質などは殆んど変化しない。ヨウ素ドーピングした試料でも、空气中で比較的安定である等の特徴をもっている。将来、これらの電気伝導機構に関する基礎的な研究の成果をもとにして、半導体材料やセンサーなどの特殊用途への応用の道が開けることを期待している。

#### 文 献

- 1) 白川英樹, 化学, **37**, 181 (1982).
- 2) G.N. Patel, ACS Polymer Preprints **19**(2), 154, 160 (1978).
- 3) R.H. Baughman and K.C. Yee, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., **13**, 219 (1978).
- 4) 小高忠男, 瀬 和則, 大沼 宏, G.N. Patel, 化学, **36**, 811 (1981).
- 5) K. Se, H. Ohnuma, and T. Kotaka, Polymer J., **14**, 895 (1982).
- 6) K. Se, H. Ohnuma, and T. Kotaka, Macromolecules, **16** (1983) 印刷中.
- 7) H. Ohnuma, K. Inoue, K. Se, and T. Kotaka, Rept. Progr. Polym. Phys., Japan, **25**, 427 (1982).