



導電性高分子ゲルと機能性

吉野勝美*

1. はじめに

主鎖に共役系が発達した高分子は、 π 電子が多量に存在し、動き易いので高い導電率を示し、しかもドーピングという手段によってその値が任意に制御できる事から、新素材の一つとして基礎科学的にも実用的にも注目されている。^{1) 2)}

筆者等はこの導電性高分子の絶縁体—金属転移をはじめとする特異な性質の起源について研究を進める一方、これらを用いた様々な機能応用の提案を行ってきた。例えば、絶縁体—金属転移を利用する光スイッチ、色スイッチ素子、ガス、放射線等のセンサー、ダイオード、FETを始めとする各種電子素子、温度によって色が変わるサーモクロミズム素子等である。これらの機能応用は原理的に予想して確認したもの、偶然に見出したもの等様々であるが、それぞれ発案に至る迄には興味深い経緯がある。

最近、導電性高分子の形、大きさ等が種々の条件によって大きく変わるという事実を見出し、導電性高分子をゲル物質として考えて積極的に取り扱える事を提案した。ここでは、この導電性高分子ゲルの特異な性質と、この研究に至った背景について簡単に説明することとする。

2. 導電性高分子ゲル研究の糸口

導電性高分子の作成法としては、触媒を用いる方法、電気化学的方法（電解重合法）を始め様々な方法があるが、試料をフィルム状で得る最も簡便な方法の一つが電解重合法である。これは適当な溶媒の中に電解質とモノマーを溶か

し、挿入した電極に電圧を印加する方法で、多くの場合陽極板上に導電性高分子フィルムが成長する。従って、ポリピロール等に至っては、溶媒に水、電解質に食塩も使えるので、家庭でコップの中で重合が行える程にも容易である。

しかし、実際には良質のフィルムを得ようとするれば重合条件をうまく設定しなければならぬ。ところがうまく条件を選んだにもかかわらず、得られたフィルムの表面がなめらかでなくかなり粗く、時には波打っている場合がある。通常、これを合成の失敗とみなしがちであるが、筆者はこの表面を眺めているうちにいわゆる高分子ゲルの表面パターンに類似しているのではないかと思いついた。もともと高分子ゲルは筆者の専門分野と全く異なるが、かつてどこかでこの方面の第一人者田中豊一氏と同席した折、ゲルの特異なパターンの話題がでた事があった様に思われ、それが頭の隅に残っていたのであろう。尚、従来は絶縁性高分子ゲルに研究は限られていた。

高分子が完全に溶媒に溶けるものであればゲルになりようがないので、適当に架橋している必要がある。一方、導電性高分子は従来、いかなる溶媒にも不溶で、かつ加熱によっても溶融しないと考えられてきたが、溶媒に可溶、しかも比較的低温の加熱で溶融するものさえある事が見い出された。特に、筆者等が開発した $FeCl_3$ 等を触媒として重合するポリ(3-アルキルチオフェン)は基礎科学的にも、また合成が極めて簡単である事から実用的にも極めて注目される所となった。ところが、これら可溶性導電性高分子の作成過程で一部不溶物が得られ通常これが捨てられているという事実を思い出し、もしかすればその不要物が良好なゲル特性を示すのではないかと考え、その性質を調べて見た結果、極めて興味深い特性を示す事を発見し

*吉野勝美(Katsumi YOSHINO), 大阪大学工学部 電子工学科, 教授, 工学博士, 電子工学

た訳である。

3. 導電性分子ゲルの特異な性質

ここで用いたポリ(3-アルキルチオフェン)の分子構造を図1に示す。これは、 $FeCl_3$ を触媒として用いる方法、あるいは電解重合法で作成できるが、いずれの方法で作成したものがゲルとしての特性を示す事が明らかとなった。即ち、重合後クロロホルムに可溶部分を除去したものをメタノールに入れた場合と、クロロホルムに入れた場合では、その体積は大きく変わり、前者中で収縮状態、後者中で膨脹状態となる事が明らかとなった。図2は、クロロホルムとエタノールの組成比を変えた場合の体積の変化を示し、エタノールの割合が多くなると、著しく体積が減少する事がわかる。

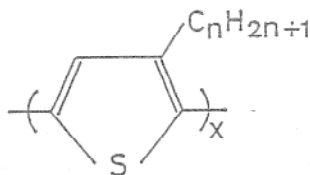


図1 ポリ(3-アルキルチオフェン)の分子構造

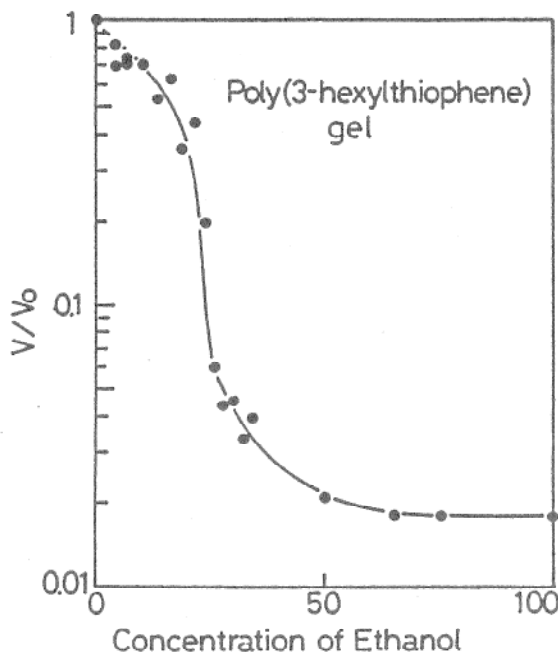


図2 ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ゲルの体積の溶媒組成比(エタノール—クロロホルム)依存性

一方、温度を変えた場合も、図3から明らかのように、低温で著しい体積の減少が見られる。この様な溶媒組成、温度変化による体積の著し

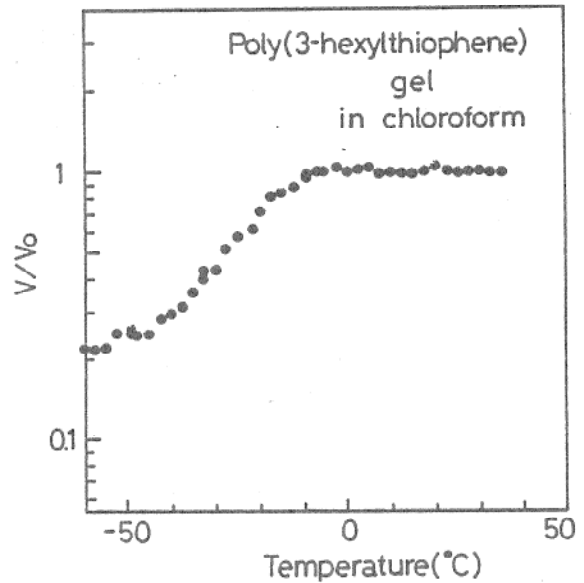


図3 ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ゲルの体積の温度依存性

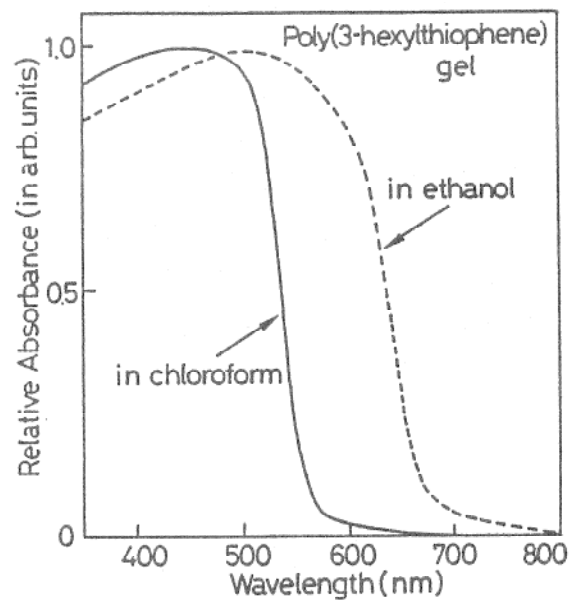


図4 ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ゲルの膨脹状態(クロロホルム中)及び収縮状態(エタノール中)での吸収スペクトル

い変化は、従来絶縁性高分子ゲルで観測されていたものであり、導電性高分子でも全く同様の現象が現れる事が明らかになった訳である。更に、絶縁性高分子ゲルと異って、この導電性高分子ポリ(3-アルキルチオフェン)のゲルでは体積変化に伴ってその色が大きく変化する事が明らかになった。図4は溶媒を変えた場合のスペクトル変化を示すが、膨脹状態で黄色、収縮状態で赤色となっている。即ち、この導電性高分子ゲルは体積の変化のみならず、それに伴っ

て色が変化するという新しい特性を有している。この現象のメカニズムはまだ完全には明らかではないが、溶媒、温度等の変化が側鎖のアルキル基のコンフォーメーション変化を引き起こし、これが引き金となって高分子主鎖の共役系の平面性が変化し、そのため高分子鎖間の一種の物理的な架橋点の数が変化するためと解釈される。共役系の平面性の変化はまた実効的な共役長の増減に対応するので、禁止帯幅が変化し、色が変わる訳である。

また、この導電性高分子ゲルにも著しいドーピング効果が見られる事も明らかとなった。例えば、図5は、クロロホルム中のポリ(3-アルキルチオフェン)にヨウ素を加えた時の体積の変化であり、ヨウ素ドーピングが進むと著しく収縮する事がわかる。更に、このドーピングに伴って、通常の導電性高分子の場合と同様、導電率が著しく上昇する(図6)。これは、ドーパントが高分子鎖の共役系と電子の授受を行うと共に、高分子鎖間に一種の架橋を形成するという効果を持つためと考えられる。勿論、このドーピングによって導電性高分子ゲルの色も変化する。即ち、ドーピングは体積変化のみならず導電率、色の変化をも引き起こす事から、新しい機能応用の可能性をもたらすものと考えている。

更に、適当な処理を行う事によって、単なる体積変化のみならず、適当な方向にのみ伸び縮みする異方性の導電性高分子ゲルも実現でき

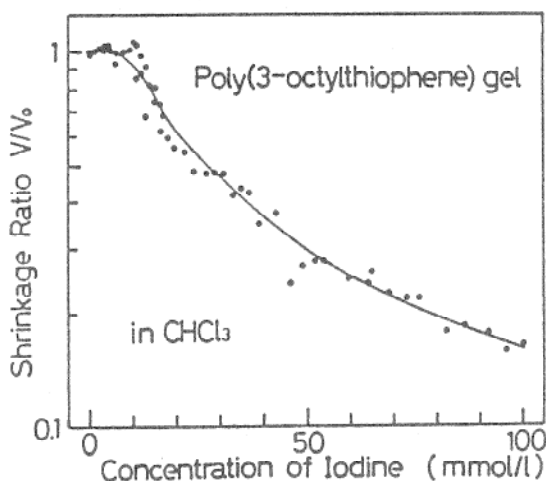


図5 ポリ(3-オクチルチオフェン)ゲルのヨウ素ドーピングによる体積収縮

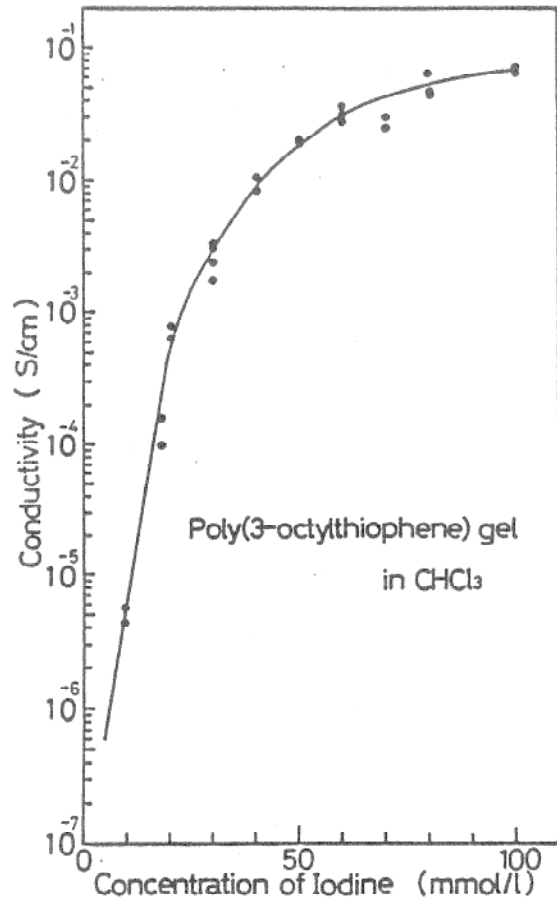


図6 ポリ(3-オクチルチオフェン)ゲルのヨウ素ドーピングによる導電率の上昇

る事を見出した。

4. おわりに

以上、導電性高分子ゲル研究のきっかけと基本的な特性の一部を紹介したが、メカニズムについてはまだまだ不明な点が多い。更に、ここでは詳細を説明しなかったが、電気化学的なドーピング、脱ドーピングによってもゲル転移を誘起する事が可能である等、その他様々な興味深い性質があり、今後の研究が楽しみである。

一方、ここで見出した導電性高分子ゲルの可逆な体積、形状の変化は機能応用という面からも極めて興味深い。例えば、高分子アクチュエーター、人工筋肉、形状記憶高分子を始め、その他スイッチ素子、記録素子、ディスプレイ素子を始め様々な応用が原理的に可能である。

また、筋肉収縮の問題と関連しても興味深い。即ち、既に人間等の筋肉がなぜ伸縮し、力を発揮するかはかなりの所明らかになっていると云

われており、非常識な事であろうが、導電性高分子の電気化学的なドーピング、脱ドーピングによる可逆な体積変化と類似の効果も何らかの役割りを演じていれば面白いと、楽しみながら研究を行っている所である。

いずれにしても本来の筆者の専門とは大きくかけはなれた問題に首を突っこんでしまった訳であるので、化学、高分子、電気化学等のご専

門の方々のご批判、ご協力をお願いできればと思っている。

参 考 文 献

- 1) 吉野勝美, “導電性高分子の基礎と応用”(アイピーシー, 1988, 東京)
- 2) 吉野勝美, “電子光機能性高分子”(講談社サイエンスティフィック, 1989, 東京)

