

氏名(本籍)	萩原恒夫(群馬県)		
学位の種類	理学博士		
学位記番号	博乙第594号		
学位授与年月日	平成2年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
審査研究科	化学研究科		
学位論文題目	Studies on the Conducting Polymers Containing Heteroatoms in the Main Chain. (主鎖なヘテロ原子を含む導電性高分子の研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	安藤 亘
副査	筑波大学教授	理学博士	徳丸 克己
副査	筑波大学教授	理学博士	柿沢 寛
副査	筑波大学教授	工学博士	古川 尚道
副査	筑波大学助教授	理学博士	古沢 邦夫

論 文 の 要 旨

一般に高分子化合物は絶縁性を示すことがよく知られているが、その主鎖にヘテロ原子を含むポリピロール、ポリチオフェンおよびポリアニリンなどは安定性に優れ、導電性高分子として実用上から、期待されている。

本論文は、材料としての期待からこれら高導電性ポリマーの合成、構造および物性、特に導電性を中心に研究を行っている。

第一章は、ポリピロールの延伸による電導度の向上における低温重合について検討している。

過塩素酸テトラエチルアンモニアを電解質とし、水を1容量%含むプロピレンカーボネード中で、ピロールを定電流電解重合して得たポリピロールフィルム (PPY・ClO₄) は、低温で重合するほど電導度が向上することが分かった。

このフィルムは機械的強度が改善され、延伸が可能となり電導度は $1.0 \times 10^3 \text{ s/cm}$ (延伸倍率: 2.0倍) に達している。

第二章はポリピロールの延伸による電導度の向上における対イオン効果について検討している。分子間の電導性の向上を目的として、ドーパントである対イオンの効果について、極性効果、立体的効果などのポリピロールフィルムの電導性、構造に及ぼす影響について検討しており、サイズの小さい対イオンを有するポリピロールフィルムほど高い電導度を与えることをあきらかにしている。

第三章は、ポリピロールの延伸による電導度の向上における重合条件の影響について検討している。

PF⁻イオンを含むポリピロールフィルムにおいて、定電流電解法では-30℃で重合したときに伸度、延伸後の電導度とも極大値を与えてる。また、定電位電解法では、低温で重合するほど延伸性に優れ、延伸後の電導度も高い。その結果、低温で重合して得たフィルムは共役系の発達が大きいこと、ポリマー分子鎖がフィルムの膜厚方向へ配向していることがあきらかにされた。

第四章はポリ(3,4-ジメトキシ)の合成と物性について検討している。チオフェンの3,4-ジメトキシ基を導入した3,4-ジメトキシチオフェンを合成し、その電解酸化重合により、ポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)を新規に合成し、その構造と物性について検討している。過塩素酸イオンを対イオンとしたポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)は、延伸後電導度 $1.0 \times 10^2 \text{ s/cm}$ (延伸倍率:1.2倍)を示し、そのUV-Vis, ラマンスペクトルより規制性に優れた構造を有することが明らかにされている。

第五章は、電導性ポリアニリンの構造と性質について検討している。ポリアニリンの導電性と構造の関係を明らかにしている。

IR, ラマン, XPS, UV-Vis, ESR スペクトルにより、中和型のポリアニリン(絶縁型)はアミン構造とキノイド構造の1:1共重合体であり、酸付加型のポリアニリン(導電型)は、セミキノラジカル構造からなることがあきらかにされた。酸化の進んだキノイド型構造は、中性或はアルカリ性条件下では安定であるが、酸化条件下では不安定で、一部塩素イオンが芳香核を攻撃して塩素核置換体が生成している。

第六章は、中和型ポリアニリンの¹³C-固体NMRにより構造解析を行っている。中和型ポリアニリンの構造は、モデル物質およびN,N'-ジメチルインドアニリンを用いて¹³C-固体NMRにより解析し、その結果、アミン構造とキノイド構造からなる構造を確認している。

第七章はポリアニリンの熱安定性について検討している。塩酸付加してポリアニリン[P(A)·HCl]の空気中での熱劣化促進試験を行い、その安定性を評価し、その熱劣化機構を調べている。その結果、ポリアニリンの熱劣化促進試験における電導度の低下は可逆的な塩素の脱離ではなく、空気中の酸素の関与した酸化反応と、塩素イオンの芳香核への攻撃による共有結合生成に基づく非可逆的な反応による構造変化が主な原因であることが明らかにされた。

第八章は、芳香族アミン類の化学酸化重合体を検討している。各種芳香族アミンの化学酸化重合、重合体の構造および導電性について検討し、2N塩酸中、過硫酸アンモニウムを用いて化学酸化重合して得られた重合体は、二つのタイプに分類される。タイプIの重合体は基本的にアニリン重合体と同じ構造からなっており、タイプIIの重合体はN-Cカップリングに基づくN-フェニルアニリン-N, 4-ジイルおよびC-Cカップリングに基づくジフェニルアミン-4, 4'-ジイルとからなる共重合体である、前者の比較的高い電導度($10^{-1} \sim 10^1 \text{ s/cm}$)を示して、スピン濃度が高いことと、電子が動きやすいことがESRスペクトルから示唆された。

審 査 の 要 旨

本論文は高電導性のポリピロールフィルムを得るために一次および高次構造制御という観点から研究を行い、また規則性の優れたポリチオフェンを得るために、新規なポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)の合成を行い、構造、物性について検討している。ポリアニリンは1世紀以上も前からアニリンブラックとしてよく知られていたが、その構造については、ほとんど理解されていなかった。最近二次電池への応用に関する発表があってから導電性高分子として、にわかに注目を浴びている。本論文はポリアニリンの構造についてモデル物質を用いて明らかにし、その生成機構を推定している。さらに一連の芳香族アミンの化学酸化重合で得られるポリマーの構造と生成機構について考察している。

これらの研究は新規導電性高分子の分野で大きな評価を得ており、今後この分野での研究開発に大きく寄与するのみならず、有機電導性の理論的研究の発展に大きく貢献したものと高く評価できる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。