オリゴマの流れによる導電性高分子のパターンの変化

正員 藤井 雅治 (愛媛大)

准員 井澤 武紀 (愛媛大)

正員 有井 清益 (愛媛大)

正員 吉野 勝美 (大阪大)

Pattern of Conducting Polymer Dependent on Oligomer Flow

Masaharu Fujii, Member, Takenori Izawa, Associate, Kiyomitsu Arie, Member (Ehime University), Katsumi Yoshino, Member (Osaka University)

キーワード：導電性高分子，ポリピロール，電解重合法，オリゴマ，フラクタル

導電性高分子はドーピングにより導電率が絶縁体領域から半導体領域，金属領域へ大幅に変化するだけでなく，光学的，磁氣的性質も変化するため，基礎面だけでなく，応用面からも広く研究されている⁽¹⁾。電池やコンデンサとして商品化されてきた。重合法の一つに電気化学的重合法(電解重合法)がある。この重合法は，導電性高分子が任意の厚さのフィルムとして得られるだけでなく，ドーブ，脱ドーブも容易にできる，また装置が簡単であるなどの利点からよく用いられている。この方法で得られる導電性高分子の性質は重合条件に依存することが知られている。しかも，その条件は導電性高分子の種類によっても異なるため，それぞれについて調べられている。著者らは，重合条件依存性を調べているとき，導電性高分子がフラクタルパターンを示すことを見いだした⁽²⁾。このような枝分かれパターンのモデルの一つに，拡散に支配された凝集体 (DLA ; Diffusion-Limited Aggregation) がある。電解重合法の反応過程は全く同じものではないが，このフラクタルパターンの生成過程は類似なモデルでコンピュータシミュレーションできる⁽³⁾。DLA モデルでは，更に場の流れやこう配を考慮したものが研究されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

導電性高分子の重合過程で，すべてのモノマはポリマとなってフィルムを形成するのではなくて，一部はオリゴマとして溶液中に存在する。オリゴマは電極で再び重合されフィルムを形成していくといわれているが，実際にどのような働きをするか調べられたことはなかった。今回，フラクタルパターンが得られる重合条件でオリゴマの比重を利用して流れの場を作り，オ

リゴマの働きをパターンの変化として観測することができたので報告する。

使用した電解重合液はモノマ，電解質，溶媒からなり，それらはそれぞれピロール (0.15 M)，p-トルエンスルホン酸塩 (5 mM)，アセトニトリルからなる。実験装置を図 1 に示す。セルとして直径 7 cm のシャーレを用い，白金針 (0.5 mm ϕ) を陽極，平板ニッケルを直径 7 cm のリングにして陰電極とした。セルを重合液で満たし，ふたをした後，5° 傾けたガラス板上に置き，セル底面から成長過程を観測した。印加電圧を 15 V とした。なお重合は大気中で行った。

図 2 にポリピロールの成長写真を示す。写真上側が傾きの高い方である。上方向には一様な広がりを見せているが，下方向には明らかに流れの効果が現れている。これは各成長先端で作られたオリゴマが傾きに沿って流れ，下側の成長先端でポリマとして重合したた

図 1 実験装置

Fig. 1. The experimental configuration.

図 2 ポリピロールの成長パターン
Fig. 2. The photograph of growth pattern of polypyrrole.

図 3 成長距離の時間的变化
Fig. 3. The time dependence of the length from the needle electrode to the edge of the branch.

めと考えられる。図 3 に上側と下側の枝先端の成長の時間的变化を示す。成長距離は針電極から直線距離とした。下側の成長(○)は、約 7 分後から傾きの効果が現れ始め、上側成長(●)より速く成長し始めた。各先端で作られたオリゴマはラジカルイオンを含んでいるため反応過程が一つ省かれ、下側の成長が速いと考えられる。

得られたパターンの多くで、下側で広がる枝の幅が上側に比べ細くなっていた。これは、電解重合法で得られるフラクタルパターンの枝幅はモノマ濃度が高くなるにつれて細くなる傾向があるので、オリゴマの出現により見掛け上のモノマ濃度が増加したためと考えられる。なお、この流れにより成長パターンが変化するという事実は流れを制御することにより導電性高分子の高次構造、物性の制御が可能であることを示している。(平成 4 年 3 月 30 日受付)

文 献

- (1) 吉野：導電性高分子の基礎と応用 (昭 63) アイビーシー
- (2) M. Fujii, et al.: *J. Phys.:Condens. Matter*, **2**, 6109 (1990)
- (3) M. Fujii, et al.: *Proc. 3rd ICPADM*, p. 1246 (1991)
- (4) P. Meakin, et al.: *Phys. Rev. B*, **28**, 5221 (1983)
- (5) P. Meakin, et al.: *Phys. Rev. A*, **43**, 1952 (1991)

藤井 雅治 (正員)

昭和 29 年 12 月 23 日生。54 年 3 月広島大学大学院工学研究科博士課程前期修了。同年愛媛大学工学部電気工学科助手。主として、導電性高分子に関する研究に従事。

井澤 武紀 (准員)

昭和 44 年 4 月 13 日生。平成 4 年 3 月愛媛大学工学部卒業。現在、同大学大学院工学研究科在学中。

有井 清益 (正員)

昭和 12 年 9 月 28 日生。44 年 3 月大阪大学大学院工学研究科博士課程単位修得。59 年愛媛大学工学部電気工学科教授。工学博士。主として、固体および液体誘電体の高電界電導と破壊に関する研究、電界分布の光学的測定、放電路のフラクタル解析などの研究に従事。平成元年度電気学会四国支部長。

吉野 勝美 (正員)

昭和 16 年 12 月 10 日生。44 年 3 月大阪大学大学院工学研究科博士課程修了。63 年大阪大学工学部電子工学科教授。工学博士。主として、導電性高分子、絶縁性高分子、光機能性高分子、強誘電性液晶などの有機機能材料に関する研究に従事。59 年応用物理学会賞(論文賞)、平成 2 年大阪科学賞受賞。