導電性液晶高分子

Liquid Crystalline Conducting Polymers

赤木 和夫
Kazuo Akagi

長鎖アルキル基など置換基を有する導電性高分子は、溶媒に可溶である反面、導電性は低く、そのため導電性の向上には分子配向などの高次構造の改良が必要となる。そこで、導電性高分子の側鎖に液晶を導入することができれば、液晶側鎖の自発配向により主鎖も配向し、さらには、電場、磁場、あるいはせん断応力などの外力により、配向領域（ドメイン）の巨視的単一配向（モノドメイン）が実現でき、導電性の向上のみならず外力のオン・オフによる分子配向の制御も可能となる。われわれは、メソゲン基として、フェニルシクロヘキシル系あるいはビフェニル系液晶基で置換したアセチレンモノマーを合成し、これらをチグラマー・ナツタ触媒 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ 、あるいはメタセシス触媒 $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ を用いて重合することにより、共役系側鎖型液晶高分子、ポリ（一置換アセチレン）を合成した^{1)~4)}。

PPCHR03A: R = C₃, C₅ ~ C₈ PBP503A: R = C₅

(スキーム 1)

GPC 測定 (Gel Permeation Chromatography) による分子量の評価をはじめ、分光学的キャラクタリゼーションを行った後、示差走査熱量計の測定および偏光顕微鏡観察 (図 1) により、合成したポリマーはすべてエナンチオトロピックなスメクティック液晶相 (Sm A) を示すことが明らかとなった。次に、液晶状態で磁場配向したサンプルについて、ヨウ素ドーピングを行い、分子配向による電気伝導度の上昇および伝導度の異方性を確認した。すなわち、ポリマーの未ドーピングの伝導度は $10^{-11}\text{--}10^{-9}\text{S/cm}$ のオーダーであり、ドーピングにより伝導度は 2~3 桁上昇して無配向の状態 $10^{-8}\text{--}10^{-7}\text{S/cm}$ と半導体領域の導電性を示した。磁場配向 (磁場強度 0.7 Tesla) により、共役主鎖の分子配向に伴う平面性の向上とあいまって電気伝導度 $\sigma_{\parallel}$ はさらに 1~2 桁上

100 μm

等方相から 130°C まで降温した際のスメクティック液晶相の扇状模様

図 1 Fe 系触媒による PPCH 803 A ポリマーの偏光顕微鏡写真 (倍率 100 倍)

昇し 10^{-6}S/cm を示した。引き続き、溶融 ^{13}C -NMR 法を用いて、液晶状態の異方性ケミカルシフトを測定し、磁場配向挙動と配向秩序度を明らかにした⁵⁾。

本研究で用いた、共役系ポリマーに液晶基を導入するという分子設計は、ポリアセチレンなどの縮退系ポリマーに限らず、ポリチオフェンなどの非縮退系複素環共役ポリマーにも容易に適用可能であり、現在研究を進めている⁶⁾。液晶性と導電性をあわせもつ新しい高分子化合物は、電気的、光学的、および力学的見地から今後さまざまな応用が期待される。

文 献

- 1) S.-Y. Ch, R. Ezaki, K. Akagi, H. Shirakawa: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2977 (1993)
- 2) S.-Y. Oh, K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya: *Macromolecules*, **26**, 6203 (1993)
- 3) K. Akagi, S.-Y. Oh, H. Goto, Y. Kadokura, H. Shirakawa: *Proceedings of The 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, Symposium Q*, (1993), in press
- 4) 赤木和夫, 白川英樹: 表面, **32**, [6] 32 (1994)
- 5) K. Akagi, S.-Y. Oh, H. Shirakawa, T. Nishizawa: *Polym. Prep. Jap.*, **42**, 698 (1993)
- 6) K. Akagi, H. Tanaka, R. Toyoshima, H. Shirakawa: *Proceedings of The 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, Symposium EE*, (1993), in press

(筑波大学物質工学系・助教授, 工博, 専門=導電性高分子, 物質化学)