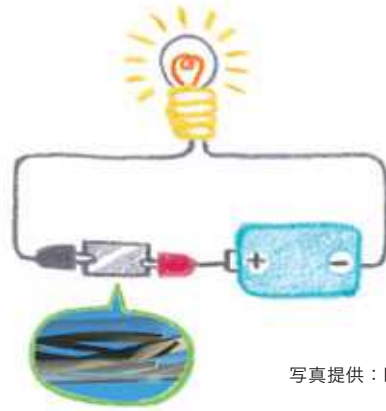


## 覆されたプラスチックの常識 導電性プラスチック

〔直接関連する項目〕 科学と人間生活「物質の科学」「熱や光の科学」  
「これからの科学と人間生活」  
化学基礎「物質の構成」  
化学「高分子化合物」

プラスチックなどの高分子は通常、電気を通しません。しかし、白川英樹博士はこの常識を覆し、プラスチックでも電気を通ることをポリアセチレンの化合物で示し、2000年にノーベル化学賞を授与されました。白川博士らの研究以来、導電性プラスチックの研究は大きく発展し、身のまわりの製品にも応用されています。これはまさに「化学のちから」です。



写真提供：K. Ishikawa

### 導電性(電気伝導性)とは?

物質が電気を伝える性質を導電性または電気伝導性と呼びます。導電性を数値で表現するために「導電率」が用いられます。これは「伝えにくさ(抵抗率)」の逆数で表され、各種材料の導電率をその対数で表示したのが図1です。対数表示では数値が1つ増えると導

電率は10倍になります。この図に示すように、物質は大まかに金属のような電気を通す「導体」、プラスチックのような電気を通さない「絶縁体(不導体)」、両者の中間の「半導体」に分類されます。

金属は、その原子のイオン化エネルギーが小さく、価電子を放出しやすい性質があります。金属原子が集まった金属の単体では、放出された価電子はもとの原子から離れて金属

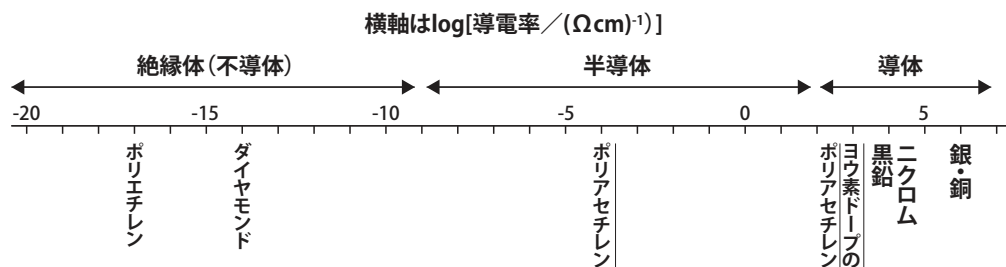


図1. 種々の物質の導電率( $\sigma$ ) (対数表示). 注: ポリアセチレンはトランス型

全体を自由に移動でき（自由電子）、高い導電率を示します。この自由電子は一方で、イオン化した金属の原子どうしを結びつける働きも担っており、このような結合を「金属結合」と呼びます。

さて、物質が高い導電率を持つか否かは、原子同士を結び付けている電子がどれだけ自由に移動できるかがポイントとなります。この視点から、まずプラスチックをかたち作っている主な元素である炭素のみから構成されて導電性のないダイヤモンドと、導電性のある黒鉛とを比較してみましょう。そして、プラスチックについて、導電性のないものとなるものについて考えてみましょう。

### ダイヤモンドと黒鉛の比較

炭素原子のみからなるダイヤモンドでは、正四面体の中心にある原子はその各頂点にある4つの原子と結合し、それがつながったかたちをしています（図2）。この4という数は炭素原子の価電子数と同じです。その結果、ダイヤモンドではすべての価電子が共有結合に使われています。しかも、この結合に使われる電子は、炭素原子の間に強く捕捉されており、金属における自由電子のように自由に移動することはできません。その結果、導電性はなく、 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ を単位とする導電率の対数表示では-14程度で、絶縁体に属します。

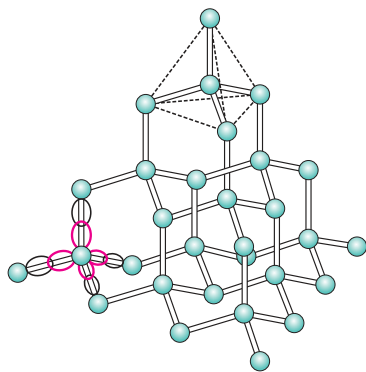


図2.ダイヤモンドの構造と結合

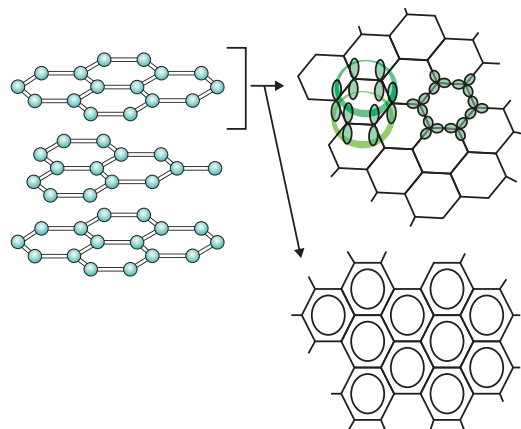


図3.黒鉛の構造と結合(左図の最上層の面を取り上げて結合を示し(右上図)、その構造式をその下に記載)

一方、黒鉛のかたちは図3に示すように、ベンゼン環と同様な正六角形が基本形となつてつながり、平面内に広がっています。それは上下にも重なっていますが、層状にはがれやすい性質があり、上下の結合は弱いものです。黒鉛の平面内で、ひとつの炭素原子に隣接する炭素原子の数は3つで、 $120^\circ$ ずつずれた3方向に共有結合を形成します。炭素原子の4つの価電子のうち、1個が残りますが、これは個々の炭素原子に束縛されることなく、平面内を自由に移動することができます。これを「広がった結合」といい、これが導電性をもたらします。その導電率は $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ を単位とする対数表示で+4程度で、金属並の高い値です。

黒鉛の面内における炭素原子間の結合距離は、ベンゼン環のようにすべて同一でそろっており、単結合と二重結合の間(0.142nm)です。それを表すため、図3の下では、広がった結合を○で示しています。

### ポリエチレンとポリアセチレンの比較

一般のプラスチックの代表としてポリエチレン、導電性高分子の代表としてポリアセチレン(トランス型)を取り上げ、両者を比較してみましょう。

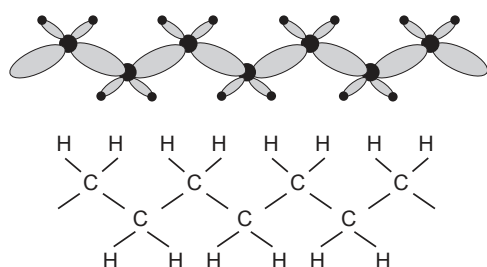


図4. ポリエチレンの結合と構造式

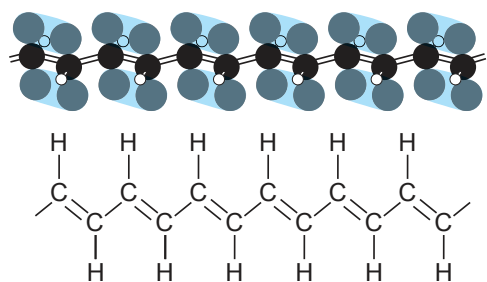


図5. ポリアセチレン(トランス型)の結合と構造式

図4と図5に、それぞれポリエチレンとポリアセチレンの結合と構造式を示しています。一次元で炭素骨格が伸びている点では似ていますが、ポリエチレンは単結合の連鎖です。ダイヤモンドと同様にひとつの炭素原子は、隣接する4つの原子（2つの炭素原子と2つの水素原子）と結合するために、4つの価電子の全てが共有結合に使われています。その結果として導電性がなく、 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ を単位とする導電率の対数表示では-16から-19程度となり、絶縁体に属します。

一方、ポリアセチレンでは、一次元で伸びる炭素骨格は単結合と二重結合とのくり返しとなっています。ひとつの炭素原子は隣接する3つの原子（2つの炭素原子とひとつの水素原子）と共有結合しています。これらの結合は、注目する炭素原子に由来する4つのうちの3つの価電子と、結合相手原子に由来する電子1個ずつとで形成され、それらの電子は隣接する原子間に強く束縛されています。そして、炭素原子当たり、価電子1個が残りますが、これは隣接する炭素原子間に弱く束

縛された結合を作り、上記の強い束縛による結合と合わせて二重結合を形成しています。この弱い束縛の電子が存在するため、ポリエチレンよりも導電率は高くなり、 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ を単位とする導電率の対数表示では-4程度で半導体の範囲です。

この値は、ポリエチレンに比べて、 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ を単位として12桁以上大きいですが、黒鉛とはなお8桁の差があります。この違いについて考えてみましょう。黒鉛と違ってポリアセチレンは、単結合と二重結合の結合距離が異なっており（単結合で長く、二重結合で短い）、この結合距離の異なる単結合と二重結合の繰り返しが安定であるために、黒鉛の場合のように、分子内全体を自由に動くことができる「広がった結合」の電子は存在しないのです。このことが、黒鉛の場合のような高い導電率を与えない原因と考えられます。

### ポリアセチレンの導電性改善

ポリアセチレンの導電率を黒鉛に近づけるためには、黒鉛のように電子が自由に動けるようにする必要があります。このために白川博士が行なったことは、臭素の添加で、「化学ドーピング」といわれるもののひとつです。臭素はハロゲン元素であり、電子親和力が大きいため、ポリアセチレンから電子を引き抜く性質があります。この引き抜きによって電子の抜け跡ができます。この抜け跡は構造の欠陥としてかなり活性化された状態にあるために、電圧が加えられた時に隣の結合から容易に電子が移動してその抜け跡に入ります。その電子の抜け跡にはさらに隣の電子が移動し……ということが順次起こり、高い導電性が生まれます。これにより、導電率は一気に1千万倍となり、黒鉛や金属に匹敵する値が得られたと考えられます。

## 社会への貢献

ポリアセチレンの研究をきっかけに、種々の研究・開発が進みました。そして、大気中で長期間安定な芳香族を用いた導電性高分子が実用化されるに至りました。たとえば、ポリピロール (図6 左) はコンデンサの電解液の代わりに用いられ、電話、ノートパソコン、小型ゲーム機、携帯オーディオプレーヤーなどの電化製品の小型化・軽量化・高性能化・省電力化に大きく貢献してきました。また原料が安価で合成過程も比較的簡単なポリアニリン (図6 右) は、帯電防止フィルムやコピー機の除電装置に使われ、タッチパネル用としても応用に向けた研究がされています。導電性プラスチックは、みなさんの生活を支える、なくてはならないものなのです。

ここまで、ダイヤモンド、黒鉛、ポリエチ

レン、そしてポリアセチレンを取り上げて導電性について解説しました。しかし、その導電性の原因については、まだ十分にわかっていないこともたくさんあります。たとえば、多数の分子鎖から成り立つ、化学ドーピングしたトランス型ポリアセチレンの分子鎖間の伝導などです。さらによりよい世の中を創造するためには、これからも化学分野での研究の発展が必要不可欠です。ぜひ、興味をもたれた方は、第二の白川博士として後に続いてほしいと思います。

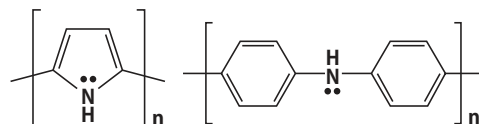


図6. ポリピロール(左)とポリアニリン(右)

## 問題

発展問題として、結合に関する用語の理解にチャレンジしてみてください。  
 下記の問題文の(ア)から(カ)に入る適切な言葉を考えてください。  
 炭素原子の4個の価電子は(ア)軌道に2個、(イ)軌道に2個入っているが、他の原子と結合を作るときは4個の価電子が等価な(ウ)軌道に1個ずつ入る。エタンC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分子の炭素原子同士の共有結合(単結合)は(エ)結合と呼ばれ、エチレンC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>分子の炭素原子同士の共有結合(二重結合)は(オ)結合と比較的弱い(カ)結合とから成る。

『化学』(東京書籍、2013年2月1日発行) p.319 第2章 炭化水素「共有結合の種類」をもとに作成

答え (ア) 2s (イ) 2p (ウ) sp<sup>3</sup>混成 (エ) σ (オ) σ (カ) π

- 【参考文献】
- 1) 日本化学会編 化学便覧基礎編 改訂3版(丸善、1984年)
  - 2) 赤木和夫・田中一義 編「白川英樹博士と導電性高分子」pp.32-37 (Q&A基礎講座「ポリアセチレンになぜ電気が流れるか」構成：田中一義)(化学同人、2002年)
  - 3) 白川英樹・廣木一光 SIGMA-ALDRICH「材料科学の基礎 第8号 導電性高分子の基礎」(2012)  
[http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/countries/japan/materialscience/documents/saj1482\\_mskiso8.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/countries/japan/materialscience/documents/saj1482_mskiso8.pdf)
  - 4) 白川英樹・山邊時雄 編「合成金属—ポリアセチレンからグラファイトまで—」(化学増刊87)(化学同人、1980年)



企画・編集 公益社団法人新化学技術推進協会 GSCN普及・啓発グループ 教材ワーキンググループ  
 〒102-0075 東京都千代田区三番町2 三番町KSビル2階 TEL: 03-6272-6880 FAX: 03-5211-5920  
 E-mail: info@jaci.or.jp URL: http://www.jaci.or.jp  
 原稿案作成 三浦恒正(UACI) 協力 株式会社リバネス



2014年4月 発行