

溶剤分離型ポリアニリンの作製

木村和幸*¹ 大西保志*¹ 行木啓記*¹ 菅沼幹裕*¹

Synthesis of Polyaniline and its complex

Kazuyuki KIMURA, Yasushi OHNISHI, Hirofumi NAMEKI and Motohiro SUGANUMA

塩酸アニリン原料に、ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとし、ペルオキソ二硫酸アンモニウムを開始剤としてポリアニリンを化学酸化重合した。この合成ポリアニリンにドデシルベンゼンスルホン酸を添加して、水分散型ポリアニリン（水系ポリアニリン）とし、ポリビニルアルコールとの複合膜を作製した。複合膜中のポリアニリンが55wt%で表面抵抗が 3.0×10^3 (/)という低い値を得た。一方、合成ポリアニリンをm-クレゾールで溶解し、ポリメタクリル酸メチルとの複合膜を作製した場合には、ポリアニリンの割合が55wt%の複合膜で 2.7×10^2 (/)という値で、水系ポリアニリンより低い抵抗値を得た。このことから、水系ポリアニリン、有機溶剤系ポリアニリンともに帯電防止剤として用いるのに十分な性能を有していることがわかった。

1. はじめに

高分子材料は電気を通さない良質の絶縁材料として開発され用いられてきた。そのため、導電性が必要な部分は銅などの金属が使われ、高分子材料は電線の被覆材料や誘電体として高い絶縁性を発揮してきた。

これに対して、共役系のポリアセチレンに導電性が確認されて以来、芳香族系を中心として種々の導電性高分子が開発されてきた¹⁾。最初に開発されたポリアセチレンは、酸化などの点で安定性に問題があり実用化まで至っていないが、その後研究が行われたポリチオフィン、ポリピロール、ポリアニリンは実用化され、一部が市場にでている。そのなかでも特に、ポリアニリンはポリマー電池の正極活性物質²⁾や磁気ディスクの帯電防止材料として実用化されている。ポリアニリンの合成方法としては、酸性溶液中での電解酸化重合、酸化剤を用いる化学酸化重合による方法がよく知られている。しかし、そこで作製されるポリアニリンは不溶、不融性のため加工性に欠け、応用面での制約が非常に大きい。一方、ポリピロールに関しては酸化剤を紫外光によりパターン化し、ポリピロールを気相重合する方法が開発されて実用に向けて研究されている³⁾。ポリアニリンに関しても同様に、より応用範囲を広げ

るために、パターン化や有機溶剤に可溶性ポリアニリンを作製することが必要である。

本研究では、塩酸アニリンから化学酸化重合によりポリアニリンを作製し、水分散型ポリアニリン及び有機溶剤分散型ポリアニリンとポリマーの複合膜について実験を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬及び実験装置

ポリアニリンの合成の主原料であるアニリンは、酸化などにより変質するため、今回の研究では比較的安定である塩酸アニリン（和光純薬工業株式会社製試薬1級）を用いた。

ポリアニリンに導電性を付与するためのドーパントとして使用したドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)は東京化成工業株式会社製試薬1級を用いた。

重合開始剤として、ペルオキソ二硫酸アンモニウム(APS; 和光純薬工業株式会社製試薬1級)を用いた。

水分散型ポリアニリン複合体のマトリックスとして使用したポリビニルアルコールはAldrich Chemical Company, Inc 製(鹼化度 99+%、平均分子量 89,000-98,000)を用いた。

溶媒分散型ポリアニリン複合体のマトリックスとしてAldrich Chemical Company, Inc 製ポリメタクリル酸

*1 材料部

メチル (平均分子量 120,000) を用いた。

塩酸は市販試薬 1 級を用いた。

膜厚はマイクロメータを用いて測定した。

導電率は四探針法による抵抗率計 (三菱化学製 MCP-T410) を用いて評価した。

2.2 ポリアニリンの合成

可溶性ポリアニリンの合成は化学酸化重合により行った。塩酸アニリン(0.08mol)と DBSA(0.08mol)を 1N 塩酸 150ml に溶かし、1N 塩酸 45ml に APS(0.096ml)を溶かしたものを重合開始剤として徐々に加えて重合を行った。

反応終了後、反応液を濾過し、濾紙上に DBSA を含んだポリアニリンを回収する。濾液には、未反応のアニリン、APS、DBSA が含まれる。

回収したポリアニリン組成物にさらに DBSA を加えることにより、水中にポリアニリンを分散させることができる。この水分散型ポリアニリンを水系ポリアニリンと呼ぶ。この水系ポリアニリンは PVA などの水溶性ポリマーと混合し、フィルムを作製することができる。

また、ポリアニリン組成物を m-クレゾールやキシレンに分散させることにより、有機溶剤分散型ポリアニリン (溶剤系ポリアニリン) にできる。この状態で溶剤に可溶性ポリマーと混ぜフィルムを作製することができる。

3 実験結果及び考察

化学酸化重合により作製されたポリアニリン組成物には、ポリアニリンの他に水と未反応の DBSA が含まれている。このポリアニリン組成物の成分を図 1 にしめす。ポリアニリン組成物を 105 °C で乾燥させて質量を測定する乾燥重量法により水分量を測定した。乾燥させたポリアニリン組成物をメチルアルコールで洗浄し、質量の減少分から未反応の DBSA 量を求めた。生成物にしめるドーパントされたポリアニリン複合物は 17.5wt% であり、これをもとに以下のポリマーとの混合割合の計算をする。

複合物 17.5wt%	水 82.5wt%
ポリアニリン 60.5wt%	DBSA 39.5wt%

図 1 合成ポリアニリンの成分

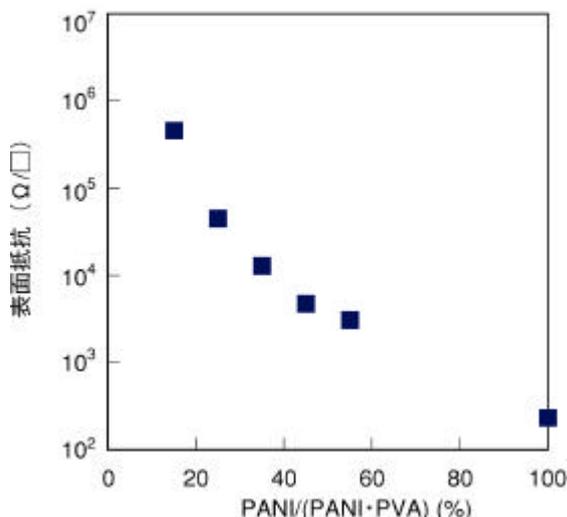


図 2 ポリアニリン・ポリビニルアルコール混合物中のポリアニリンの割合に対する表面抵抗

ポリアニリン組成物に、その中に含まれるポリアニリンと等量の DBSA を添加すると、DBSA の界面活性作用で水に分散する水系ポリアニリンとすることができる。水系ポリアニリンは、各種水系高分子と複合可能で相溶性に優れている。今回の実験では水系ポリアニリンを水溶性ポリマーである PVA と混合して、導電性フィルムを作製した。水系ポリアニリンと PVA の割合による表面抵抗を図 2 に示す。全ポリマーに対するポリアニリンの割合が 15wt% の場合で、 5.5×10^5 [/] と値は帯電防止膜として使用するのに十分な値である。また、水系ポリアニリンと PVA の割合による導電率を図 3 に示す。水系ポリアニリン/PVA 混合物フィルムの膜厚は約 15~20 μm であった。水系ポリアニリンの割合が 15wt% から 55wt% の範囲で 10^{-1} から 10^{-3} [S/cm]

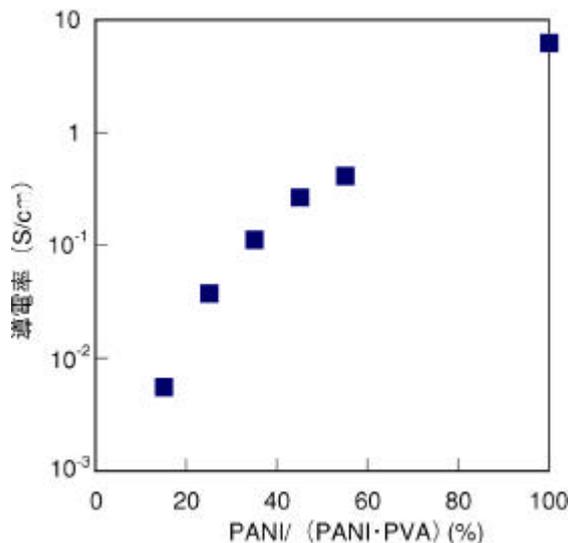


図 3 ポリアニリン・ポリビニルアルコール混合物中のポリアニリンの割合に対する導電率

の導電率を示した。これは半導体領域の導電率であり、導電性高分子の半導体としての利用に期待できる。

ポリアニリン組成物をその中に含まれるポリアニリンと等量の m-クレゾールと混合させることにより溶剤系ポリアニリンを作製した。溶剤系ポリアニリンは PMMA と容易に混合でき、強靱なフィルムを作製することができる。その時の導電率を図4、表面抵抗を図5に示す。ポリアニリン/PMMA フィルムの膜厚は水系ポリアニリン/PVA 混合物フィルムの場合と同様に 15~20 μm であった。溶剤系ポリアニリンが 15wt% の場合で $1.7 \times 10^{-3} [\text{S}/\text{cm}]$ と水系ポリアニリンよりも高い導電率を示す膜を作製することができた。水系ポリアニリンより溶剤系ポリアニリンの方が高い導電性を示すのは、複合するポリマーによる影響と考えられるが、これは今後の検討課題である。

PMMA との複合膜でポリアニリンが 55wt% の場合は導電率が $4 [\text{S}/\text{cm}]$ であり、これは気相重合で得られたポリピロール膜^{3), 4)}と同程度の値である。

4. まとめ

化学酸化重合により DBSA をドーピングしたポリアニリンを作製した。作製したポリアニリン組成物を DBSA により水系ポリマーと混合させ、導電性フィルムを作製した場合、導電性フィルムは比較的高い導電率を示した。

一方、ポリアニリン組成物を m-クレゾールにより PMMA と混合した、導電性フィルムを作製した。この場合、水系ポリアニリンより高い導電性を示すことを確認した。

この結果から、今回作製したポリアニリンは、水分散と有機溶剤分散の両方に利用可能であり、幅広い活用ができる。

付記

この研究の遂行にあたり、ご指導していただいた山形大学大学院理工学研究科倉本憲幸教授、同大学院生蘇仕健氏に感謝いたします。

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
- 2) 吉村進：導電性ポリマー、共立出版
- 3) 大西保志ほか：日本化学会誌, 601(1999)
- 4) 大西保志ほか：愛知県工業技術センター報告, 29, 25(1993)
- 5) 大西保志ほか：愛知県工業技術センター報告, 30, 107(1994)

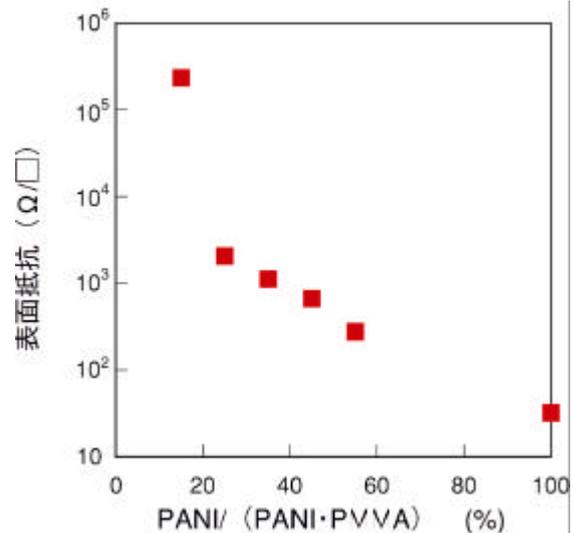


図4 ポリアニリン・ポリメタクリル酸メチル混合物中のポリアニリンの割合に対する表面抵抗

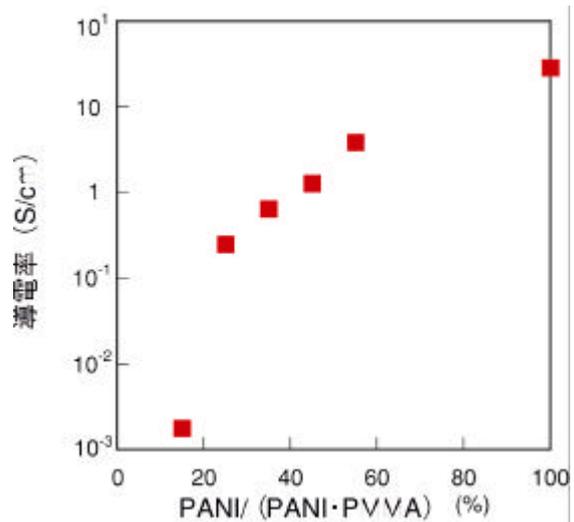


図5 ポリアニリン・ポリメタクリル酸メチル混合物中のポリアニリンの割合に対する導電率