

ポリアニリン - モンモリロナイト複合化材料の合成と物性

吉元昭二*¹

Synthesis and characterization of polyaniline-montmorillonite composite material

Shoji YOSHIMOTO

Research and Development Division, AITEC*¹

天然の無機系層状化合物であるモンモリロナイトを用いて、そのナノスケールの微細層間内で導電性高分子であるポリアニリンの合成を行った。水溶液中に分散させたモンモリロナイトとアニリニウムクロライド水溶液を十分反応させた後、酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いて重合を行った。その結果、赤外分光分析及び粉末X線回折よりモンモリロナイトの層間内でポリアニリンが合成されていることが明らかとなった。この得られた合成物質は濃緑色の粉末状で、ペレットを作製し導電率を測定したところ 10^{-5} S/cm 程度であった。

1. はじめに

無機物質と有機物質のナノオーダーの微細構造を有するナノコンポジット材料は、新規な物性発現の可能性を秘めた材料として注目されている。層状構造を有する無機化合物の層間はナノオーダーの二次元的に制限された微細空間であり、この空間内にインターカレーション反応を用いて有機物を挿入することにより、ナノレベルで設計された有機-無機ハイブリッド材料の創製が可能となる¹⁾²⁾。

本研究では天然の無機層状化合物であるモンモリロナイトを用いて、その微細空間にアニリニウムカチオンを取り入れ、この空間を反応場とした立体特異的重合により導電性高分子であるポリアニリンの合成を行うことを試みた。二次元的に制約されたナノレベルの空間を反応の場として用いることにより、平面状に広がったポリマーの合成が期待できる。合成されたポリアニリン - モンモリロナイト複合体を赤外分光分析、粉末X線回折を用いてその構造について検討し、またペレット状にした複合体の導電率の測定も行った。

2. 実験方法

2.1 試薬および実験装置

ホスト化合物である無機層状化合物はクニミネ工業製モンモリロナイト(クニピアF:陽イオン交換容量(CEC)115mmol/100g)を用いた。この無機層状化合物は、**図1**に示す構造を持ち、 SiO_4 の四面体と Al_2O_3 の八面体2:1がおよそ9.6でひとつの層構造を形成し、この層が

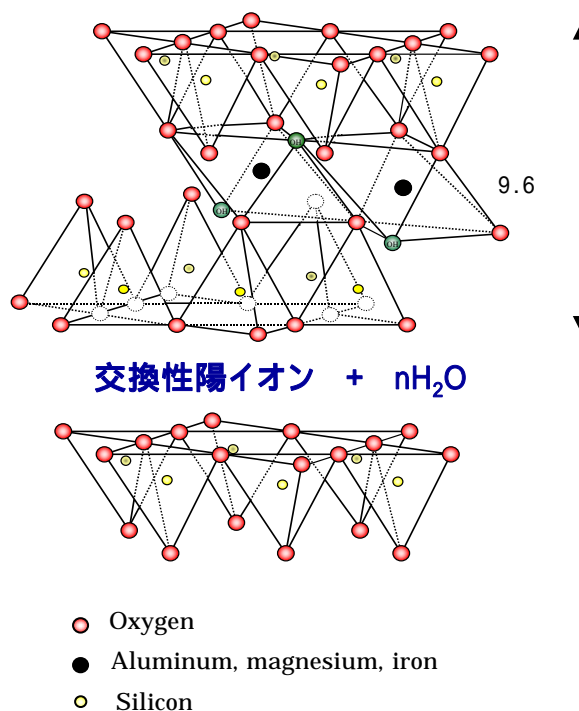


図1 モンモリロナイトの構造

繰り返し存在している。この層と層の間には同形置換によりAlがMgやFeに置き換わった際の電荷バランスを保つため、交換性の陽イオンである Na^+ とその周りに配位している水分子が存在している。ゲスト化合物であるアニリニウムクロライド($[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]\text{Cl}^-$)及び酸化重合剤として用いた過硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)は和光

*1 基盤技術部

純薬工業製試薬を用いた。

粉末X線回折はCuK α 線を用いた理学電機製粉末X線回折装置 RINT2200/PC により測定した。赤外分光分析は日本分光製 FT/IR480Plus により KBr 錠剤法で測定した。合成物の導電率は三菱化学製 LorestaHP MCP-T410 を用いて測定した。

2.2 アニリニウム - モンモリロナイト複合体の合成方法

モンモリロナイト 1g を蒸留水 100ml 中に十分に分散させた後、0.575mmol から 11.5mmol まで変化させたアニリニウムクロライドを加え、室温下で 4 時間反応させた。反応後、固形物を遠心分離により単離し蒸留水で数回洗浄した後、凍結乾燥を行い赤色粉末を得た。図 2 に合成方法の概略図を示す。

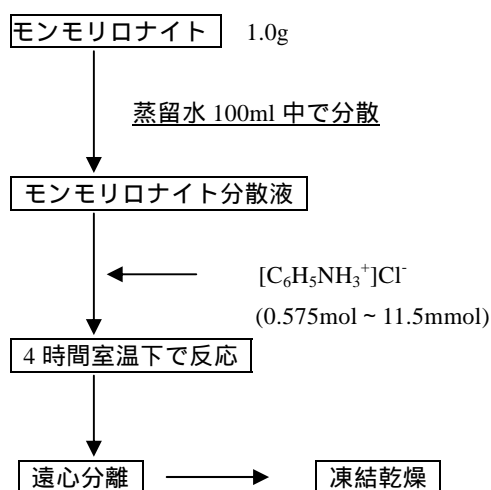


図 2 アニリニウム - モンモリロナイト複合体の合成法

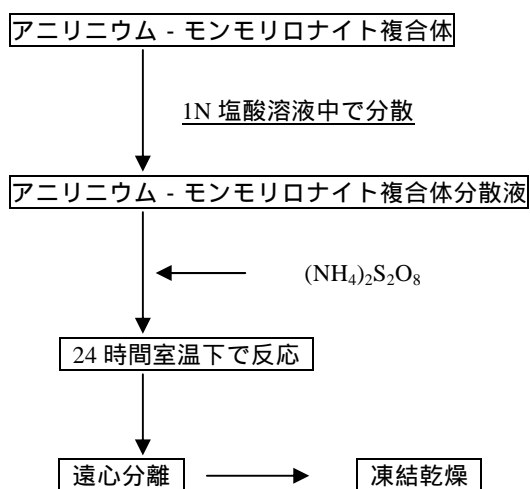


図 3 ポリアニリン - モンモリロナイト複合体の合成法

2.3 ポリアニリン - モンモリロナイト複合体の合成方法

2.2 で合成したアニリニウム - モンモリロナイト複合体を 1N 塩酸溶液中に十分に分散させた後、酸化重合剤として過硫酸アンモニウムを重合に必要な化学量論量の 1.5 倍量加え、およそ 24 時間室温下において重合反応を行った。反応後、固形物を遠心分離により単離し蒸留水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行うことで濃緑色粉末を得た。図 3 に合成方法の概略図を示す。

3 . 実験結果及び考察

3.1 インターカレーション反応におけるアニリニウムクロライド量の層間距離に及ぼす影響

インターカレーション反応において、アニリニウムクロライドの量を変化させたときのモンモリロナイトの層間距離に及ぼす影響を調べた。アニリニウムクロライドの量を変化させたときの合成物の粉末X線回折による結果を図 4 に示す。また、そのときのアニリニウムクロライドの量と層間距離との関係を図 5 に示した。

図 4 より反応に用いるアニリニウムクロライドの量が増加するに従って、モンモリロナイトの層間距離を表す 001 面のピークが徐々に低角側にシフトしていくことが分かる。そのピークは添加量が 1.15mmol でほぼ一定の $2\theta = 6.1^\circ$ となり、それ以上はどれだけアニリニウムクロライドの量を増やしてもほとんど変化しないことが分かった。また、このときの層間距離 d は図 5 よりおよそ 14.5 となり、モンモリロナイトの基本骨格である 9.6 を差し引いた層間距離の拡がり $d' (d' = d - 9.6)$ の値はおよそ 4.9 であった。この d' の値からアニリニウムカチオンはインターカレーション反応によりモンモ

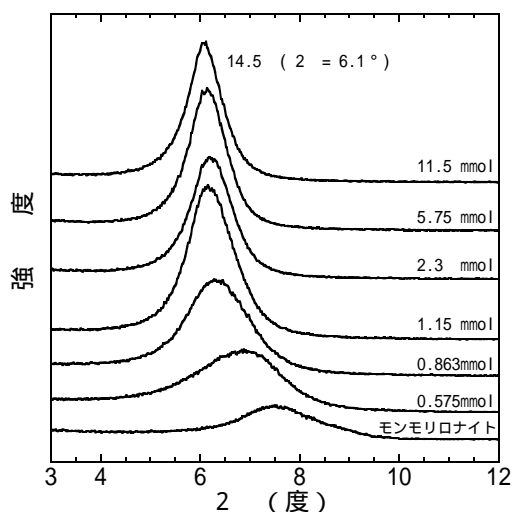


図 4 アニリニウム - モンモリロナイト複合体の粉末X線回折

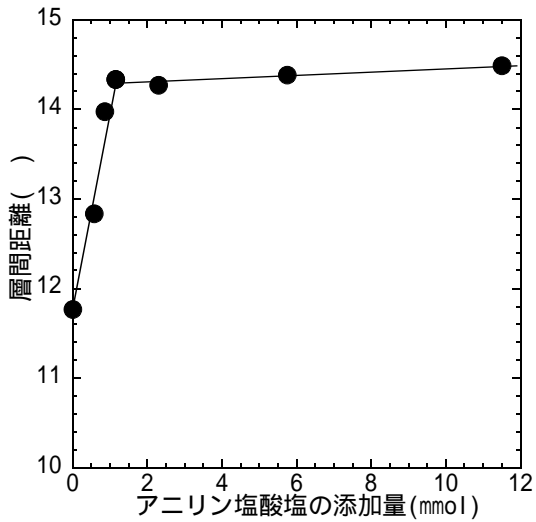


図5 アニリン塩酸塩の添加量と層間距離との関係

リロナイトの層間内に取り込まれ、さらにそれらは直立した状態で層間に存在していることが推測された。モンモリロナイト層間へのアニリニウムクロライドのインターカレーション反応では、図5の層間距離から示されるように、アニリニウムクロライドの添加量が少なきときは、その層間距離の大きさから層間内に取り込まれたアニリニウムカチオンは水平に横たわった状態(図6(a))であるが、層間に存在するアニリニウムカチオンが増えるに従って次第に立ち上がり(図6(b))、モンモ

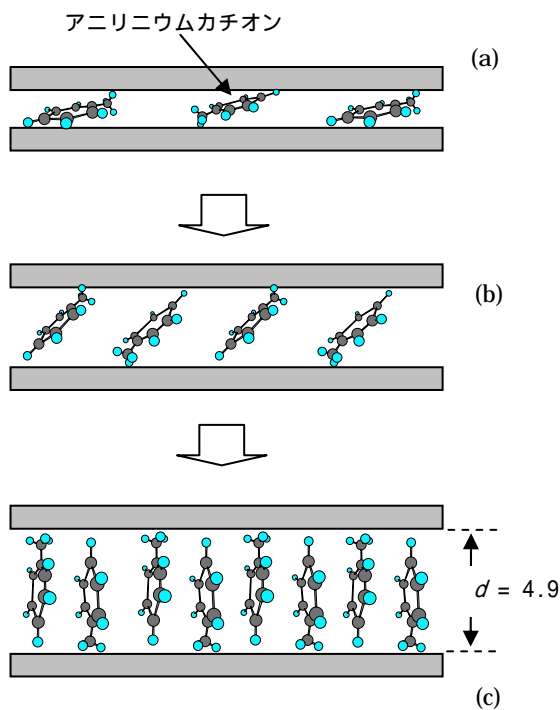


図6 アニリニウム - モンモリロナイト複合体のモデル

リロナイトの陽イオン交換量と同量のアニリニウムクロライドを加えることによりほぼ直立した状態(図6(c))となり、これ以上はどれだけアニリニウムクロライドの量を増やしても層間内には取り込まれないことが推察された。

3.2 ポリアニリン - モンモリロナイト複合体の合成と物性

インターカレーション反応により合成したアニリニウム - モンモリロナイト複合体を塩酸溶液中に分散させた後過硫酸アンモニウムを加え重合反応を行うことにより、アニリニウム層状化合物の層間内においてポリアニリンの合成を試みた。アニリニウム - モンモリロナイト複合体を十分に分散させた赤色の溶液は過硫酸アンモニウムを加えることにより、数分後には濃青色に変化し始め、その後は濃緑色へと変化し重合が進行したことが示唆された。

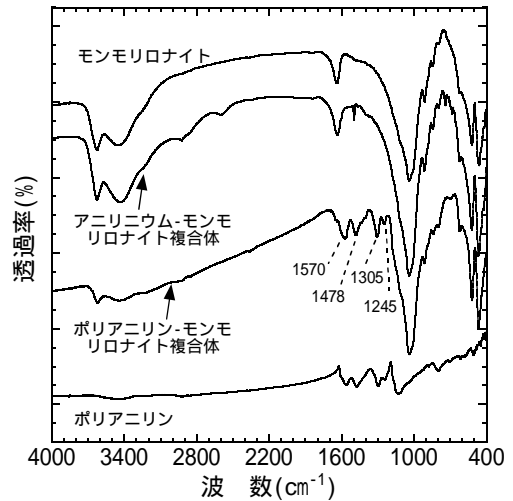


図7 赤外吸収スペクトル

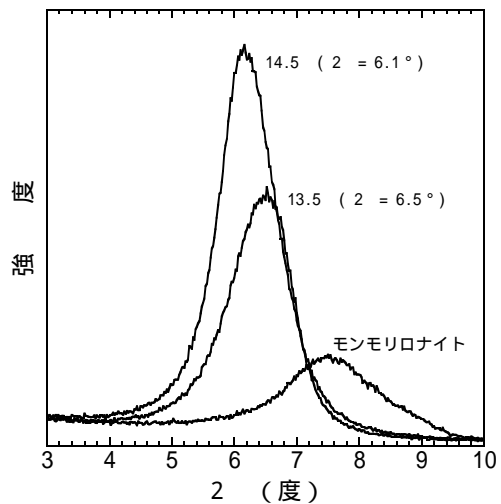


図8 ポリアニリン - モンモリロナイト複合体の粉末X線回折

重合後単離した濃緑色の合成粉末の赤外分光分析による結果を図7に示す。モンモリロナイト、重合前のアニリニウム-モンモリロナイト複合体及び一般的なポリアニリンの赤外分光分析の結果も比較のため示した。赤外分析の結果より、アニリニウム-モンモリロナイト複合体のスペクトルは重合反応により大きく変化し 1245、1305、1478、1570 cm^{-1} のポリアニリンの構造に起因する特徴的な吸収が見られることからポリアニリン-モンモリロナイト複合体が合成されていることが確認された。

さらに、この重合後の濃緑色のポリアニリン-モンモリロナイト複合体の粉末X線回折による分析を行った結果を図8に示す。この結果から、アニリニウム-モンモリロナイト複合体の層間距離を示す $2\theta = 6.1^\circ$ のピークが $2\theta = 6.5^\circ$ にシフトし、その d の値は 4.9 からおよそ 3.9 に縮小していることが分かった。これは直立して存在していたアニリニウムカチオンが隣接するカチオン同士が結合し、重合反応によりポリアニリンを形成することで直立状態からやや水平な状態となったため層間距離も縮小したものと考えられる。すなわち、重合反応がナノレベルの層間内で起こり、図9に示すような構造のポリアニリン-モンモリロナイト複合体が合成されたことを示唆している。

また、合成したポリアニリン-モンモリロナイト複合体粉末のペレットを作製し導電率を測定したところ、その値は 10^{-5} S/cm 程度でポリアニリン単体に比べてかなり低い値であった。

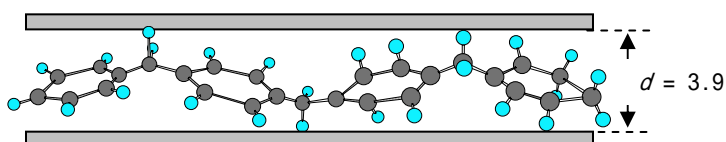


図9 ポリアニリン-モンモリロナイト複合体のモデル

4. 結び

無機層状化合物であるモンモリロナイトの層間内にイオン交換反応を用いてアニリニウムカチオンを挿入し、そのナノオーダーの層間内で立体特異的重合によりポリアニリンの合成を試みた。赤外分光分析による結果から、ポリアニリン-モンモリロナイト複合体の合成が確認され、さらには粉末X線回折よりポリアニリンはモンモリロナイトのナノスケールの層間内において合成されていることが示唆された。このポリアニリン-モンモリロナイト複合体の導電率は 10^{-5} S/cm 程度であった。

ポリアニリンは導電性をもつ有機系の機能性材料であり、無機物である層状化合物とナノレベルで複合化することにより、より一層の機能の向上・発現の可能性がある。しかし、本研究の結果では複合体中のポリアニリンの含有率が小さく、その導電率も低い結果となった。今後、機能の向上や発現を目指す上で層間内に合成できるポリアニリンの含有率を大きくすることは必要不可欠であることが予想されるため、ポリアニリンの含有率の高い材料の合成が今後の課題となる。

文献

- 1) 小森佳彦, 黒田一幸: 「無機層状物質と有機物の相互作用」, P33 ~ 44, 季刊化学総説「無機有機ナノ複合物質」
- 2) 粘土ハンドブック第二版, P281 ~ 290 (1987), 技報堂出版