

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

Synthesis and Characterization of Polyaniline-montmorillonite Composite Material

Shoji YOSHIMOTO

Industrial Technology Division, AITEC

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。モンモリロナイトの層間内にポリアニリンのモノマーをイオン交換反応と吸着反応の両方により挿入して赤色粉末を得た後、これに酸化重合剤として過硫酸アンモニウムを加えて室温下で重合を行った。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で、ペレットを作製し導電率を測定したところ 10^{-2} 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、この空間に有機物を挿入（インターカレーション）することにより、ナノレベルで設計された有機 - 無機コンポジット材料の創製が可能となる。

本研究ではこの層状化合物が有する微細空間に重合可能な有機モノマーを取り入れ、この空間を反応場とした立体特異的重合により高分子の合成を行うことを試みた。先に、ナノ材料の設計を目的にホスト材料（層状化合物）として天然のモンモリロナイトを、また層間内に合成するゲスト材料（高分子化合物）として導電性を有する機能性有機材料のひとつであるポリアニリンを選定し、その複合化について検討したところ無機層状化合物のもつナノオーダーの層間内で導電性ポリアニリンを合成可能なことが分かった¹⁾。しかし、合成された複合材料の導電性ポリアニリンの含有率は低く、ナノ機能の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。そこで、本研究ではポリアニリン含有率の高いナノコンポジット材料の合成を目指した。

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、 SiO_4 の四面体と Al_2O_3 の八面体2:1がおよそ0.96nmでひとつの層構造を形成し、この層が繰り返して存在している²⁾。モンモリロナイトの層間内は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。ポリアニリンのモノマーであるアニリン塩酸塩（ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]\text{Cl}^-$ ）及び酸化重合剤として用いた過硫酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）は和光純薬工業製試薬を用いた。粉末X線回折（XRD）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。合成物の導電率は得られた粉末のペレットを作製して三菱化学製LorestaHP MCP-T410を用いて測定した。

2.2 ポリアニリン - 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 とアニリン塩酸塩 0.596g を蒸留水 100ml 中で混合後、水を室温下で蒸発させた。その後、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（1.574g）加え、およそ72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。

3. 実験結果及び考察

インターカレーション反応はイオン交換反応によって行われることが一般的であるが、この場合層間内に取り込めるゲスト化合物の量はそのホスト化合物のもつ陽イ

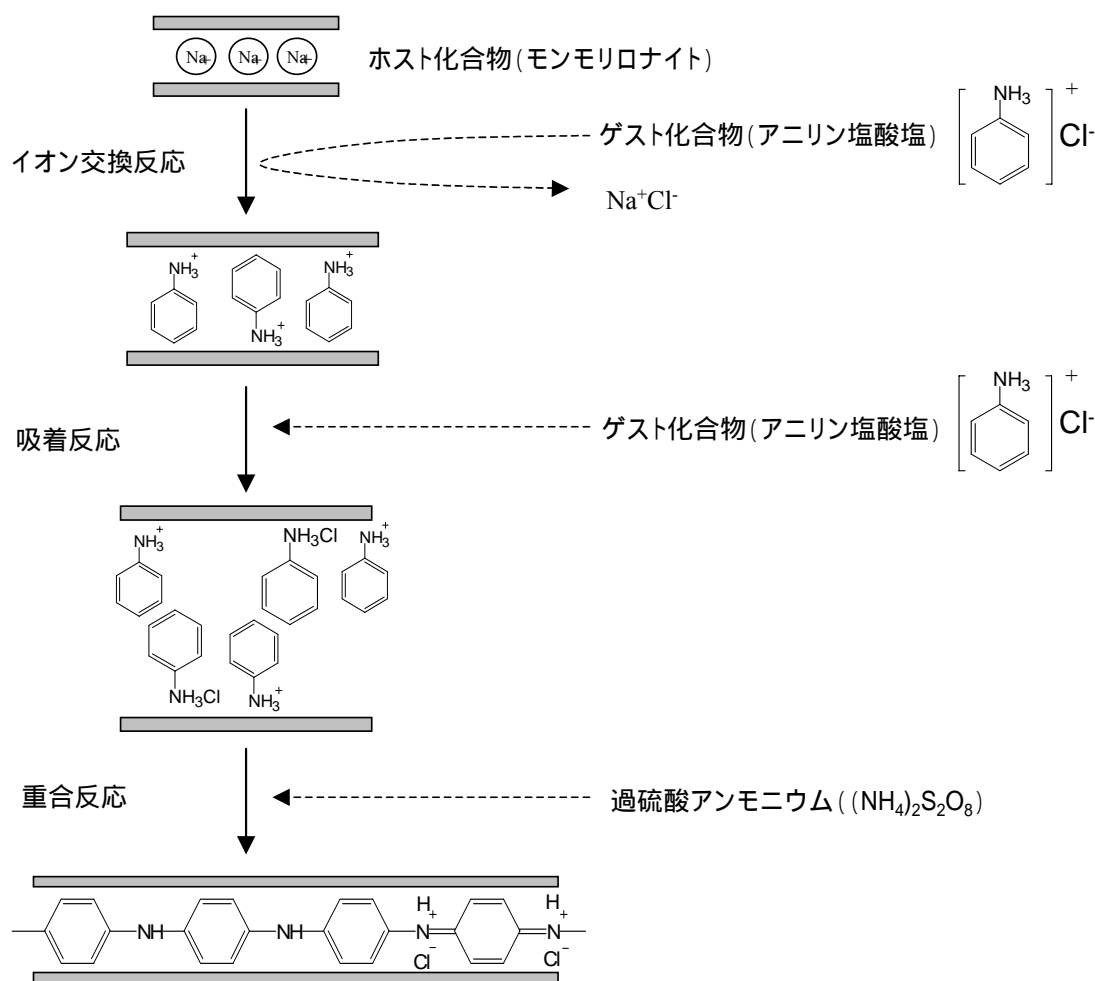


図1 合成経路図

オン交換容量 (CEC) に依存する。しかし、イオン交換反応以外にも極性を有する化合物は吸着反応によっても層間内に取り込まれることが知られている³⁾。本研究ではイオン交換反応に吸着反応を付加することにより層間内に取り込めるゲスト化合物の量を増加させ、有機物含有率の高いナノコンポジット化合物の合成を試みた。本実験の合成経路を図1に示す。まず通常のイオン交換反応によりゲスト化合物のカチオンを層間内に挿入し、続いて挿入されたゲストカチオンとの親和性を利用して過剰のゲスト化合物の挿入を試みた。挿入されたゲストカチオン及びゲスト化合物は酸化重合剤を用いて重合した。

ゲスト化合物をインターカレートした後の XRD による分析結果を図2に示す。XRD パターンのピーク位置と Bragg の式 ($2d\sin\theta = n\lambda$) からホスト化合物の層間距離が分かる。原料であるモンモリロナイトの層間距離は XRD パターンからおよそ 1.2nm であるが、これはシリケート層 1 枚あたりの厚み (およそ 0.96nm) に水和したナトリウムイオンを層間内に含んでいるためである。図2(b)

の XRD パターンからイオン交換後の合成物はモンモリロナイトの層間距離を示すおよそ $2\theta = 7.5^\circ$ のピークが低角側の $2\theta = 6.1^\circ$ にシフトしていることが分かる。その層間距離は Bragg の式からおよそ 1.45nm となり、このときの層間距離の拡がり Δd は層間距離から層状化合物のシリケート層の厚み 0.96nm を差し引いたおよそ 0.49nm である。この結果はアニリニウムイオンがホスト化合物の層間内に取り込まれたことを示している。イオン交換反応により層間内にアニリニウムイオンを取り込ませた化合物にさらに吸着反応によりアニリン塩酸塩を取り込ませた。その XRD パターンを図2(c)に示す。図2(c)の XRD パターンのピーク位置は $2\theta = 3.6^\circ$ でその層間距離は 2.45nm となる。アニリン塩酸塩をさらに吸着させることによりその層間距離の拡がり Δd は 1.49nm ($2.45 - 0.96 = 1.49\text{nm}$) にも及び、イオン交換反応のみによるインターカレーションよりも3倍以上も層間距離が拡張された。また、インターカレーションにより生成したこれらの化合物は赤色に呈色した。インターカレーショ

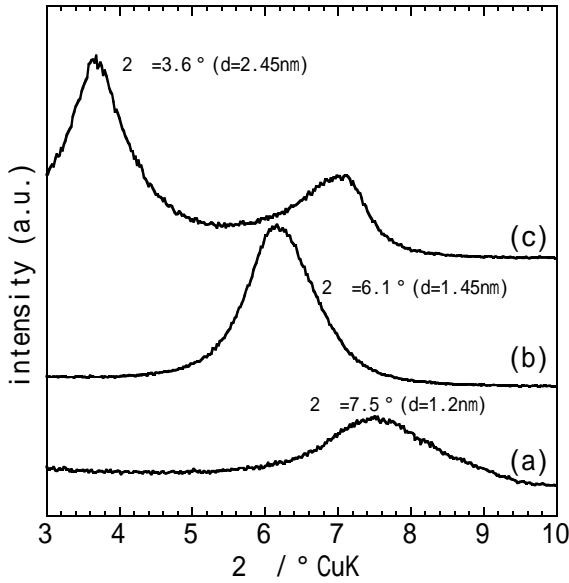


図2 粉末X線回折 (XRD) パターン

(a)モンモリロナイト、(b)イオン交換反応のみによるインターカレーション合成物、(c)イオン交換反応と吸着反応の両方によるインターカレーション合成物

後の生成物の熱分析の結果からイオン交換反応のみで得られた合成物はおおよそ8%の有機物質を含有していることが分かった。一方で、イオン交換反応に吸着反応を付加して合成した生成物中にはおおよそ31%の有機物質の存在が確認された。これらの結果からイオン交換反応に吸着反応を付加して合成した生成物はイオン交換反応のみで得られた合成物よりもおおよそ4倍量のゲスト化合物を含んでいることが分かった。イオン交換反応により層間に取り込まれたアニリニウムイオンはシリケート層との強い相互作用によりその熱分解温度が非常に高く、一方でイオン交換反応に吸着反応を付加して合成した生成物は、アニリン塩酸塩の蒸発による重量減少温度に極めてよく一致する温度での重量減少が確認され、吸着反応ではアニリン塩酸塩が分子の状態では層間内に取り込まれていることが推察された。これら層間内に取り込まれたゲスト化合物(アニリニウムイオン、アニリン塩酸塩)に酸化重合剤を加えて層間内において重合反応を試みたところ、赤色を呈していた化合物は次第にポリアニリンの濃緑色へと変化し重合が進行したことが示唆された。重合後のXRDパターンを図3に示す。重合前の層間距離を示す $2\theta = 6.1^\circ$ (イオン交換反応のみによるインターカレーション合成物)または $2\theta = 3.6^\circ$ (イオン交換反応と吸着反応の両方によるインターカレーション合成物)のピークはそれぞれ $2\theta = 7.1^\circ$ と $2\theta = 6.7^\circ$ にシフトしたこ

とから、その層間距離の拡がり Δd の値は0.49nm及び1.49nmからおおよそ0.28nm、0.36nmに縮小されたナノオーダーの層間内においてポリアニリンが合成されたことが推察された。両者の重合後の層間距離の違いは層間内に生成したポリアニリンの量によるものと考えられる。すなわちイオン交換反応と吸着反応の両方による方法から合成した複合物中にはイオン交換反応のみによる合成物よりも多くのポリアニリンを層間内を含んでいることを示している。

図4にそれぞれの合成物の赤外吸収スペクトルを示す。図4の(c)、(d)より重合後の赤外吸収スペクトルは共に1245、1305、1478、1570 cm^{-1} のポリアニリンの構造に起因する吸収が見られることからポリアニリンが合成されていることが確認された。また、ポリアニリンに起因するそれぞれの吸収の強度からイオン交換反応と吸着反応の両方によって合成した複合物ではポリアニリンの含有率が上がっていることが示されており、これはXRDによる層間距離の結果とよく一致している。

合成した複合物はペレット状にして導電率を測定した。イオン交換反応のみから合成した複合物の導電率は 10^{-5} S/cm程度であったのに対して、イオン交換反応と吸着反応の両方によって合成した複合物の導電率は 10^{-2} S/cmとおおよそ 10^3 倍の増加が確認された。

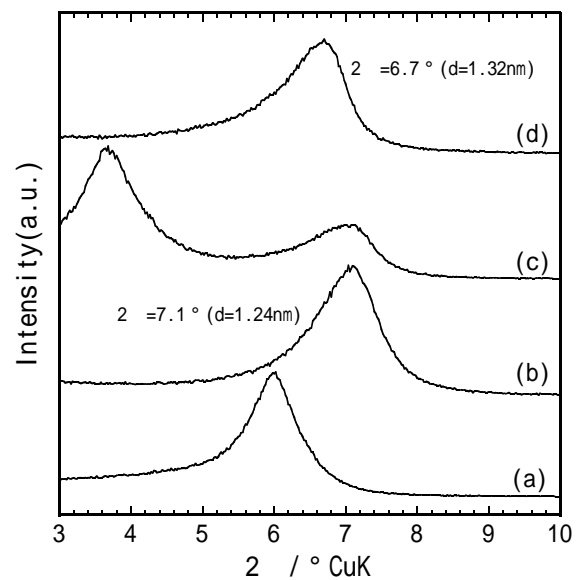


図3 粉末X線回折 (XRD) パターン

(a)イオン交換反応のみによるインターカレーション合成物、(b)(a)の重合物、(c)イオン交換反応と吸着反応の両方によるインターカレーション合成物、(d)(c)の重合物

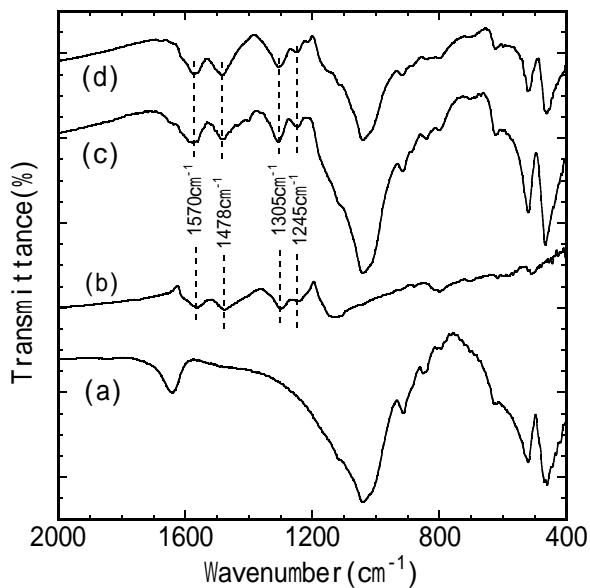


図4 赤外吸収スペクトル

(a)モンモリロナイト、(b)ポリアニリン、(c)イオン交換反応のみによるインターカレーション合成物の重合体、(d)イオン交換反応と吸着反応の両方によるインターカレーション合成物の重合体

4. 結び

本研究では導電性高分子材料であるポリアニリンと無機層状化合物のモンモリロナイトとの複合体の合成においてポリアニリンの含有量を高めることを目的に、層間内へのゲスト化合物の挿入方法を従来のイオン交換反応のみによる方法に吸着反応を付加することを試みた。その結果、吸着反応を付加することにより、イオン交換反応のみによって合成したインターカレーション合成物よりも約4倍量のゲスト化合物を挿入できることが分かった。さらに酸化重合剤を用いてインターカレーション合成物を重合したところ、ナノオーダーの層間内において従来よりも多量のポリアニリンを合成できることが確認できた。また、その複合体の導電率を測定したところ、吸着反応を付加して合成した複合体はおよそ 10^{-2}S/cm の導電性を有し、この値はイオン交換反応のみによる複合体の 10^3 倍の値であった。

今後は本研究で合成された複合化材料の耐熱性について検討を行う予定である。

文献

- 1) 吉元昭二：愛知県産業技術研究所研究報告，3，6(2004)
- 2) 粘土ハンドブック第二版，P9～15(1987)，技報堂出版
- 3) 粘土ハンドブック第二版，P281～290(1987)，技報堂出版