

# ポリアニリンナノコンポジットのメカノケミカル合成と熱分解挙動

吉元昭二<sup>\*1</sup>、行木啓記<sup>\*1</sup>

## Mechanochemical Synthesis and Thermolytic Behaviors of Polyaniline Nanocomposites

Shoji YOSHIMOTO<sup>\*1</sup> and Hirofumi NAMEKI<sup>\*1</sup>

Industrial Technology Division, AITEC<sup>\*1</sup>

天然の無機系層状化合物であるモンモリロナイトと導電性高分子であるポリアニリンからなる有機 - 無機ナノコンポジット材料をメカノケミカル反応により合成し、ナノコンポジット中に含まれるポリアニリンの熱分解挙動について検討した。その結果、ナノコンポジット中に含まれるポリアニリンの量が少ないほど、その熱安定性は単独のポリアニリンと比べて向上されることが確認された。また、ナノコンポジットの電子顕微鏡写真から、その外観はポリアニリンの含有量によって大きく異なることが分かった。本論文では、ナノコンポジット中のポリアニリンの熱的挙動について熱分析および電子顕微鏡写真から考察するとともに、熱安定性に優れた有機 - 無機ナノコンポジット材料の設計方法についても検討した。

### 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。

本研究では耐熱性に優れた有機 - 無機ナノコンポジット材料の開発を目的に、機能性高分子材料である導電性高分子と無機物からなるナノコンポジット材料の合成条件と得られたナノコンポジット材料中の導電性高分子の熱安定性について検討した。

### 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（MMT、クニピアF：陽イオン交換容量（CEC） $1.15 \times 10^{-3} \text{ mol / 100g}$ ）を用いた。この無機層状化合物は、 $\text{SiO}_4$ 四面体 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 八面体 -  $\text{SiO}_4$ 四面体がおよそ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<sup>1)</sup>。モンモリロナイトの層間内は交換性の陽イオンである $\text{Na}^+$ 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（PANI）のモノマーであるアニリン（比重1.02）及び酸化重合剤として用いた過硫酸アンモニウ

ム、ドーパントとして用いたトルエンスルホン酸は和光純薬工業製試薬を用いた。

X線回折（XRD）はCuK $\alpha$ 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（FT-IR）は日本分光製FT/IR480PlusによりKBr錠剤法で測定した。熱分析（TG-DTA）は島津製作所製DTG-50Hを用いて測定した。電子顕微鏡（SEM）写真は日立製S-4500で撮影した。

#### 2.2 ポリアニリンナノコンポジットの合成方法

ナノコンポジット材料はメカノケミカル反応を用いて合成した。メカノケミカル反応とは固体物質に衝撃、圧縮、粉碎、混合などの機械的なエネルギーが加えられて、物質自身の構造が変化し、これに伴って物質の熱力学的性質、化学的性質や結晶学的性質などが変化することをいう。この現象は古くから無機物質だけではなく有機物質についても経験的に知られた現象である<sup>2)</sup>。

MMTとアニリンモノマーを乳鉢中で混合後、重合酸化剤として過硫酸アンモニウム、ドーパントとしてトルエンスルホン酸を加え、さらに室温下において十分混合した。72時間静置後、固形物を遠心分離により分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。アニリン添加量は、MMT 0.5gに対して0.25~2.0mLと変化させ、過硫酸アンモニウム及びトルエンスルホン酸は理論的に必要な化学量論量の1.5倍量加えた。

\*1 工業技術部 材料技術室

### 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、極性基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<sup>3)</sup>。本研究ではアニリンを吸着反応によって MMT 層間内にインターカレートし、その後重合することによってナノコンポジットを合成した。また、本実験では通常液相系で行われるインターカレーション反応を低環境負荷型でかつ工業的にも利用しやすいメカノケミカル反応で行った。

MMT に吸着させるアニリンの量を変化させたときの MMT の層間距離を調べた。アニリンを MMT の層間内にインターカレートした生成物の XRD パターンのピーク位置と Bragg の式 ( $2d\sin\theta=n$ ) から層間距離を計算した結果を図 1 に示す。図 1 中の層間距離は MMT 層分 (0.96nm) が含まれた距離である。アニリンの添加量が増えるにつれて、MMT の層間距離は増加する傾向が見られた。アニリン添加量が 0.25ml でほぼ一定の 1.5nm となり、それ以上はどれだけアニリンの量を増やしてもほとんど変化しないことが分かった。アニリンをインターカレートした生成物を過硫酸アンモニウムを用いて重合しナノコンポジットを合成した。得られたナノコンポジットの XRD パターンから算出した層間距離を図 1 に示す。図 1 から合成したナノコンポジットの層間距離は、アニリンの量にかかわらず全ての合成物において重合前の層間距離よりも減少していることが分かる。これはアニリンモノマーが MMT の層間内で重合しアニリンのベンゼン環が MMT 層に対して平行になったため層間距離が減少したものと考えられる。

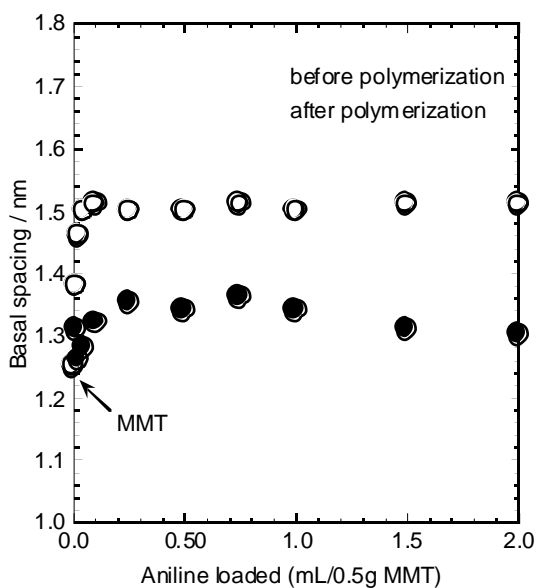


図 1 MMT の層間距離 (重合前、重合後)

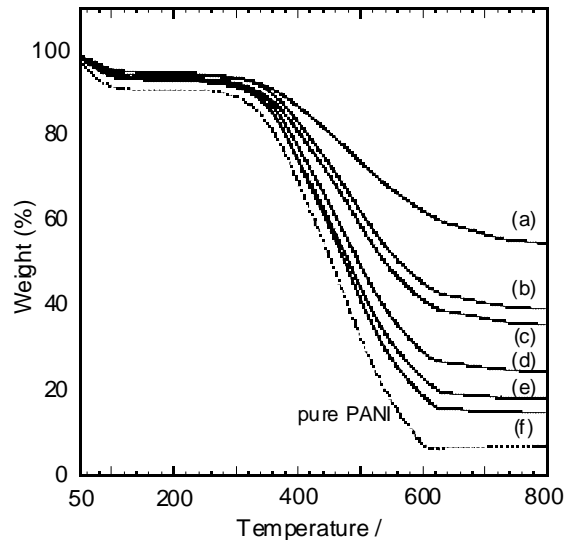


図 2 ナノコンポジットの TG (重合前のアニリン添加量 : (a) 0.25, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 1.5, (f) 2.0 mL)

ナノコンポジットの FT-IR の結果からは 1245、1305、1478、1570  $\text{cm}^{-1}$  において PANI の構造に起因する特徴的な吸収が見られ、ナノコンポジット中に PANI が合成されていることが確認された。

次にナノコンポジット中に含まれる PANI の熱分解挙動について詳しく調べた。ナノコンポジットと単独の PANI の熱重量 (TG) 分析による結果を図 2 に示す。図 2 において 300 ~ 640 間での重量減少は PANI の熱分解によるものと推測される。図 2 から重合前に加えたアニリンモノマーの量が多いほどナノコンポジットの重量減少は大きくなっていることが分かる。PANI の熱分解温

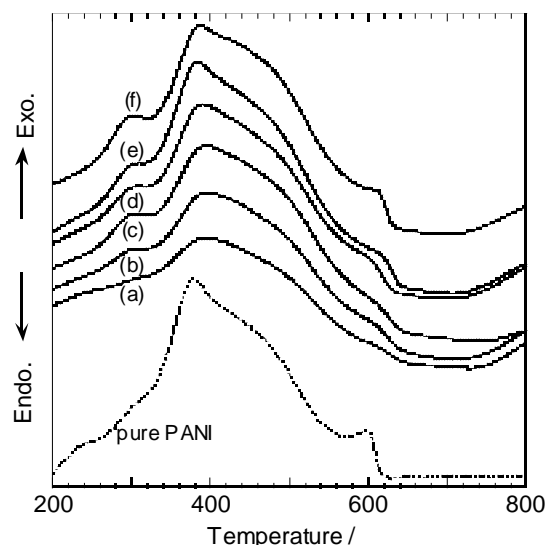


図 3 ナノコンポジットの DTA (重合前のアニリン添加量 : (a) 0.25, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 1.5, (f) 2.0 mL)

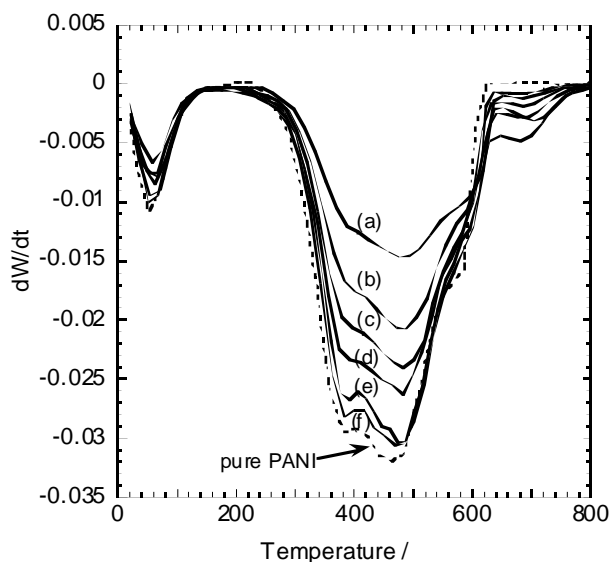


図4 ナノコンポジットのDTG (重合前のアニリン添加量: (a) 0.25, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 1.5, (f) 2.0 mL)

度は示差熱分析 (DTA) 及び微分熱重量 (DTG) 分析により測定した。その結果を図3及び図4に示す。

また、DTA 及び DTG 曲線から求めた PANI の熱分解温度を表1に示す。ここで熱分解温度とは DTA また DTG 曲線において最大値また最小値を与える温度とし、表中で  $T_1$ 、 $T_2$  と表している。また  $t_1$  及び  $t_2$  は、 $T_1$ 、 $T_2$  と単独の PANI の熱分解温度の差を表したものである。

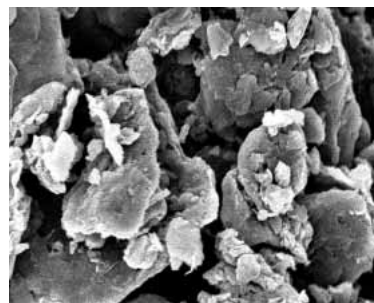
単独の PANI の熱分解に伴う発熱ピークは DTA 曲線からはおよそ 378 に、また DTG 曲線から推定される熱分解温度は 458 であった。ナノコンポジットのそれらは DTA 曲線でおおよそ 5-20、DTG 曲線でおおよそ 10-30 単独の PANI に比べて上昇していることが表1から分かる。これらの結果からナノコンポジット中に含まれている PANI は単独の PANI に比べて熱安定性が向上しており、さらには、この熱安定性はナノコンポジット中の PANI 量が少ないほど顕著に向上されることが分かる。

ナノコンポジット中の PANI の熱安定性について詳細に検討するためにナノコンポジットの SEM 写真を撮影しその外観を調べた。その結果を図5に示す。ナノコンポジット中に含まれる PANI 量が少ない (アニリン添加量が 0.25ml) 場合はその外観には無機層である MMT がはっきりと確認できる。これは生成した PANI が MMT 層のナノレベルの層間内にあることを示している。PANI 量が増加すると (アニリン添加量が 0.75ml) MMT 層の表面に PANI の粒子がかなり付着し、含まれる PANI 量が多量 (アニリン添加量が 2.0ml) の場合は MMT 層のほとんどすべてが PANI の粒子に覆われていることが観察できる。

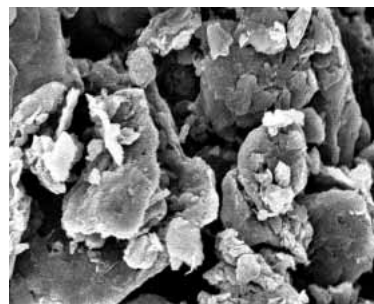
表1 ナノコンポジットの DTA 及び DTG 結果

	DTA		DTG	
	$T_1$ (°C)	$t_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$t_2$ (°C)
(a)	398	20	490	32
(b)	395	17	486	28
(c)	393	15	483	25
(d)	389	11	481	23
(e)	383	5	475	17
(f)	387	9	470	12
PANI	378	-	458	-

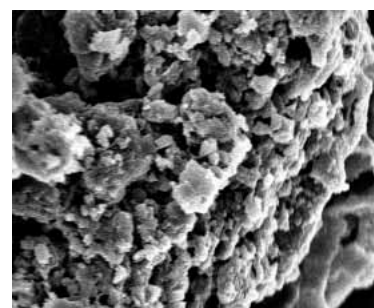
熱分析と SEM 写真の結果から、ナノコンポジット中の PANI が MMT 層間内に存在している状態 (図5 (a)) では PANI は無機層によって保護されているので、熱安定性は単独の PANI よりもかなり向上する。



(a) アニリン添加量 0.25ml



(b) アニリン添加量 0.75ml



(c) アニリン添加量 2.0ml

3µm

図5 ナノコンポジットの SEM 写真

層間外で生成される PANIが増えると(図5 (b))、図5 (a)のナノコンポジット中の PANIのように保護層が存在しないため、熱安定性は低下していくものと推察される。PANI 含量がさらに増加し無機層のほとんどすべてが PANI によって覆われると(図5 (c))、単独の PANIの外観にかなり近くなり熱安定性も PANI そのものに近づいていくものと予想される。熱分析及び SEM 写真の結果から有機材料の熱安定性を向上させるためには無機層状化合物の層間内に有機材料が存在するような材料設計をする必要があることが分かる。

#### 4 . 結び

本研究では低環境負荷型のプロセスであるとともに工業的にも有用な方法であるメカノケミカル法により無機層状化合物のナノオーダーの層間内に導電性ポリアニリンを合成することができた。合成したナノコンポジット中のポリアニリンは単独のポリアニリンに比べて熱安定

性に優れた性質を有することが確認された。本研究を通じて、無機物とナノレベルで複合化することにより、有機材料の熱安定性を向上させるための材料設計が確立できた。

耐熱性に優れた有機無機複合材料は高温領域で使用可能な材料となり自動車部品などその用途は広く、また機能性を持った導電性高分子との複合材料は自動車部品等のエレクトロニクス部品での用途にもつながる可能性がある。今後はその応用方面についての探索が必要である。

#### 文献

- 1) 粘土ハンドブック第二版, P9~ 15(1987), 技報堂出版
- 2) 粘土ハンドブック第二版, P312(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