

2022年6月15日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構

有機溶媒中で導電性高分子ポリアニリンを容易に合成する方法を開発 ～さまざまな物質との複合化が可能に～

ポリアニリンは、低コストで電気伝導性が高く、水中で合成できることから、多方面で研究・応用が行われている導電性ポリマーの一つです。しかし、有機溶媒に溶けにくいために他のプラスチックと複合化することが難しく、また、熱溶解性がなく加工性が低いといった難点があり、工業的応用はあまり進んでいません。

本研究では、微量のヨウ素を添加することにより、ポリアニリンをアルコール中で合成することに成功しました。同様の方法で、トルエンやクロロホルムなどの汎用有機溶媒中でも、ポリアニリンを簡単に合成することができます。

これにより、ポリアニリンと、有機溶媒に溶ける物質との複合化が可能となり、例えば、導電性を持つ柔軟なゴムや半透明材料といった、異なるポリマーの特徴を併せ持つ導電性ポリマーコンポジットを作成することが可能となります。

研究代表者

筑波大学数理物質系

後藤 博正 准教授

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

熊井 玲児 教授

研究の背景

代表的な導電性ポリマーの一つであるポリアニリンは、染料化学で最もよく使われる安価なアニリンを、水中で酸化剤と反応させるだけで簡単に合成できます。そのため、多方面での研究・応用が進んでいます。近年、ポリアニリンには、ガスバリアー性、ウイルス除去性、放射性物質遮断性などがあることや、アンモニアセンサー、太陽電池の電極、防錆剤として応用可能であることも知られてきました。しかし、水中での反応においては、水に溶けない汎用プラスチックとの複合化が難しく、また、熱溶融性もないことから、厚い板など、さまざまな形状に加工することはできませんでした。このことが、ポリアニリンの工業的応用の壁となっています。本研究では、ヨウ素を加えるのみで、アルコールやトルエン、クロロホルムなどの有機溶媒中でポリアニリンを合成できることを見出しました。

研究内容と成果

本研究では、アニリンと有機スルホン酸またはアニリン塩を、エタノール、クロロホルム、トルエンなどの有機溶媒に加え、少量のヨウ素を添加し、攪拌するのみで、ポリアニリン（エメラルジン）を合成することに成功しました。ヨウ素は、重合反応の初期段階でモノマーにラジカルを発生させるため、重合活性が向上し、さらに酸化剤を加えることにより重合が進行します。このポリアニリンの導電キャリアーであるポーラロン^{注1)}の存在を、電子スピン共鳴法（ESR=Electron Spin Resonance）^{注2)}で確認する（図1）とともに、四端子法^{注3)}で電気伝導性を評価しました。さらに有機溶媒にヒドロキシプロピルロース液晶やアクリル樹脂、ポリスチレンなどのプラスチックを溶解し、その溶液中でアニリンの重合を行うと、これらのプラスチックとアニリンが分子レベルで複合化したポリマーコンポジットが作成できることを見いだしました（図2、3）。このようなポリマーコンポジットのマイクロ構造を放射光X線回折装置（高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 フォトンファクトリーのビームライン BL-8B）により評価したところ、コンポジット化に基づく分子レベルでの周期性構造が確認されました（図4）。

今後の展開

本研究で作成した、アクリル樹脂やポリ酢酸ビニルなどとのポリアニリンコンポジットは、有機溶媒を加えて粘性を調節することにより塗料として利用することもできます。さらに、本方法により、導電性ポリマーの工業的応用の道が広がり、例えば、導電性ペイントや防錆プラスチック、導電性梱包材量、さらに、導電性ポリマーコンポジット^{注3)}からなる重厚なインゴットを作成することも可能となりました。また、十分な力学的強度や柔軟性のある導電性エンジニアリングプラスチックの開発にもつながると期待されます。今後、この方法を用いて実際に、導電性ゴムや、導電性合成繊維、導電性梱包材などの作成に取り組む予定です。

参考図

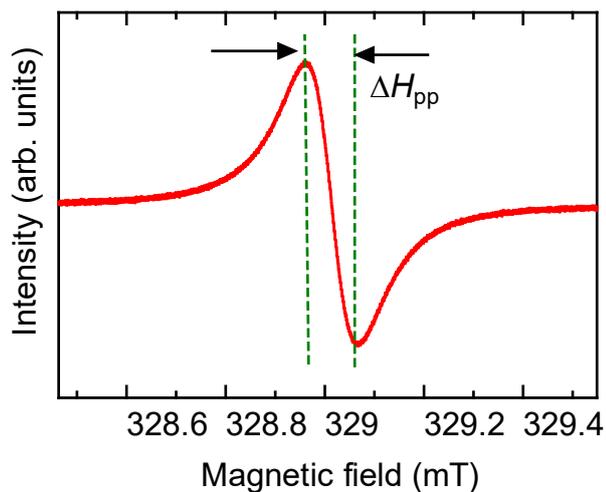


図1 有機溶媒中で合成したポリアニリンの電子スピン共鳴 (ESR) の例。ポーラロン内のラジカルによるシグナル。 ΔH_{pp} : ESR シグナルの線幅。

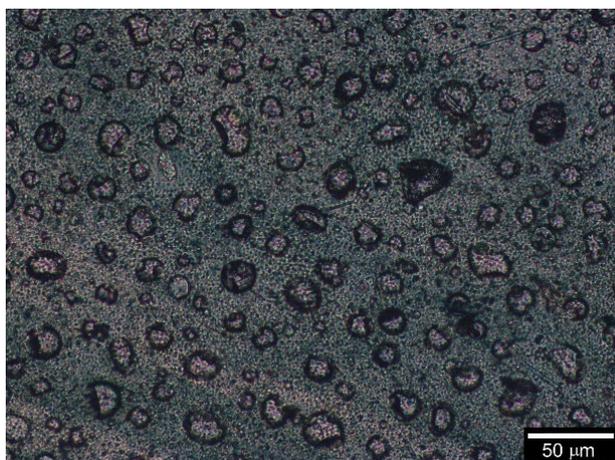


図2 本研究で合成した、アクリル樹脂とポリアニリンのポリマーコンポジット。図中の丸い部分はアクリル樹脂の凝集した部分で、小さな粒子としてポリアニリン中全体に分散したマイクロ相分離構造が観察される。

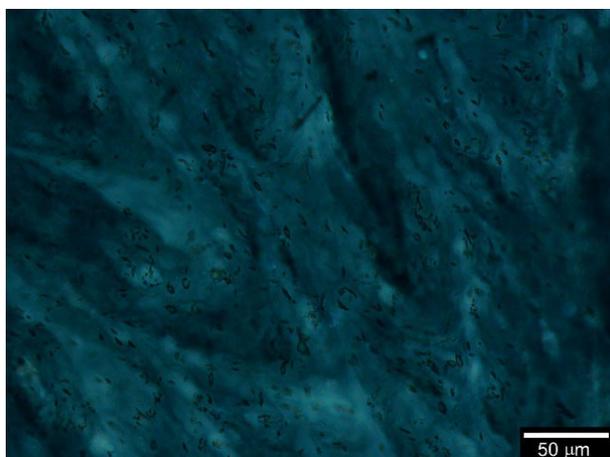


図3 有機溶媒中で合成した、ポリ酢酸ビニルとポリアニリンのポリマーコンポジット。ポリ酢酸ビニルの中に均一にポリアニリンが分散し複合化している。

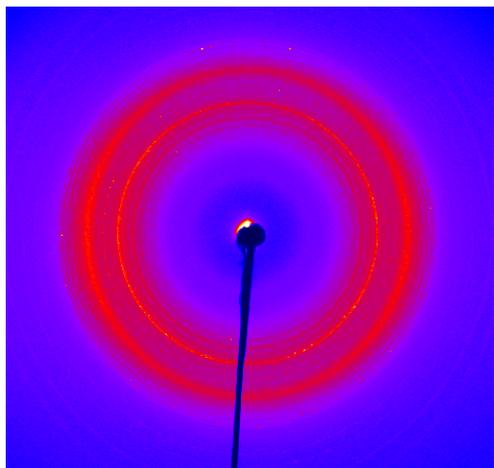


図4 ヨウ素の存在下で合成したポリアニリンの放射光 X 線回折像。ビームをサンプルに照射すると、サンプルの周期性構造に対応した回折が見られる。幾重にも見られるリングは、それぞれ本方法で作成したサンプルが微細な周期性構造を持つことを示す。画像のリングの中心からの距離とビームの入射角度を用いてブラッグの式から数ナノメートル単位での分子の並び方が分かる。合成したコンポジットの種類や構成ポリマーの配合比率により回折パターンが異なる。

用語解説

注1) ポーラロン

特に導電性ポリマーにおいては、孤立ラジカル（電子）とカチオン（陽イオン）のペアを指す。このペアが一体となって導電性ポリマーの中を移動することにより電気伝導を担う。

注2) 電子スピン共鳴法（ESR, Electron Spin Resonance）

外部磁場を印加しながらマイクロ波領域の電波をサンプルに照射し、不対電子を検出する方法。導電性高分子へのドーピングにより発生したポーラロンや、活性ラジカルなどの観察に有効である。

注3) 四端子法

物質の導電性を正確に測定する方法。サンプルの外側に電流を流すとその内側に電圧が発生する。その電流と電圧の関係から電気伝導度を見積もる。

注4) ポリマーコンポジット

異なる種類のポリマーが複数絡み合ってきた複合材料。弾力性、透明性、耐久性など、それぞれの構成成分の特徴を併せ持つ。

研究資金

本研究は、科研費（No. 20K05626）の研究プロジェクトの一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Synthesis of polyaniline in organic solvents

（ポリアニリンの有機溶媒中での合成）

【著者名】 Hiromasa Goto, Kyoka Komaba, Takuya Yonehara, Ryo Miyashita, Reiji Kumai

【掲載誌】 Polymer-Plastics Technology and Materials

【掲載日】 2022年5月24日

【DOI】 10.1080/25740881.2022.2075270