<総説>

(受理：平成 21 年 5 月 11 日)

高導電率で可溶性ポリアニリンの合成 Preparation of Highly Conductive Soluble Polyaniline

倉本 憲幸*
Noriyuki KURAMOTO

1. 導電性高分子の発展

2000 年度の白川先生のノーベル化学賞をきっかけとして導電性高分子は、基礎研究の段階から実用段階に入ってきた。導電性高分子は電気を導く性質を有する高分子として知られるが、それ以外にも多種多様な性質機能を持つ機能性高分子でもある。実用的にも魅力ある材料であり、最初に二次電池の正極材料として実用化され、現在では有機 EL 素子からプラスチックトランジスターまで多くの実用可能性が指摘されている。

導電性高分子の実用化に関しては、ポリアセチレンを中心として早くから種々の応用が提案されてきたが、ポリアセチレンの場合は共役二重結合が空気酸化を受けやすく不安定であるため実用化までに至っていない。これに対して芳香族系の導電性高分子、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどは、空気酸化に対する安定性に優れており、導電性の経時変化が少ないことから、より実用化に適した材料として既に実用化されて市場に供されている。

空気安定性に優れたポリピロールを用いた帯電防止材が市販され、またアルミコンデンサーの固体電解質として用いてチップ型固体電解コンデンサーが開発されている。この技術は電気化学協会賞を受賞しており、電解液を用いるコンデンサーに比べて大容量でかつ高周波数領域において良好な特性を示す固体コンデンサーを作成することが出来て、全固体型であるのでコンパクトとなる。

同様に最近ではポリチオフェン誘導体がコンデンサー用途に開発されており、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)がバイエルによってバイトロンという商品名で販売されている。このポリマーを固体電解質に用いたコンデ

ンサーへの用途が広がっている。水系で酸化重合により合成が行われており、特にコンデンサー用途に用いられている。

多くの導電性高分子の中でポリアニリンは最も実用化に近い位置にある導電性高分子である。ポリアニリンはブリヂストンによりポリマーバッテリーとして最初に二次電池の正極材料として実用化された歴史を持ち、また既に現在帯電防止材料や防錆塗料として実用化され市販されている導電性高分子である。実用にとって大きなファクターであるコストの点で安価であり、大量合成が容易であって空気安定性にも優れており、現在では加工性と導電性も良好となって、実用化にとって必要な条件を有している。ポリアニリンはポリチオフェンやポリピロールなどと異なり、プロトン付加によってその導電性が大きく変化する特異な性質を有している。その特異な電気化学特性と安定した導電

倉本 憲幸

略歴：1982年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了，工学博士，山形大学工学部助手，講師，助教授を経て，1999年より現職。（その間1988年スイス連邦共和国ローザンヌスイス連邦工科大学化学科客員研究員，1994年フランス共和国グルノーブル原子核研究センター客員研究員）

専門：高分子合成，機能性材料，導電性高分子，生体模倣化学

受賞歴：IEEEアメリカ電気電子学会論文賞（2000年），FCFP（International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers）学会賞，繊維学会学会賞（2001年），成形加工学会論文賞（2004年），マテリアルライフ学会総説賞（2005年）

著書：「はじめての導電性高分子」工業調査会（2002年）

* 山形大学大学院理工学研究科 生体センシング機能工学専攻
山形県米沢市城南 4-3-16 〒992-8510
Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University
4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510 Japan

性により、二次電池の正極材料、エレクトロクロミック材料、各種センサー材料、帯電防止塗料、電磁波シールド材料、光記録素子、人工筋肉材料、防錆塗料、エレクトロオロジー流体用分散剤など電気・電子・機械の幅広い分野において応用が検討されている¹⁾。

導電性高分子の欠点は剛直であるため不溶不融で加工性に欠けている点であり、ポリアニリンについても応用面が限られてきた。しかしポリアニリンを塩基処理した状態ではN-メチルピロリドンに可溶となり、絶縁状態ながらポリアニリン膜を形成出来ることが日東電工において見出されている。この塩基状態のポリアニリンの膜は酸処理によって導電状態に変化し、ポリアニリンの塩基性絶縁膜を形成した後で酸処理を施すことで、導電性ポリアニリン膜を形成した。

ついで Cao と Heeger らによってポリアニリンの加工性と導電性を大きく向上させる合成法が開発され、導電性を保ったまま各種有機溶媒に溶解するポリアニリンが合成された。無機酸中で合成したポリアニリンから、塩基処理により塩基状態のポリアニリンを合成し、ついで機能性ドーパントと呼ばれる CSA (カンファースルホン酸) や DBSA (ドデシルベンゼンスルホン酸) を加えて取り込ませることで、m-クレゾールやキシレンに可溶となる有機溶媒可溶型ポリアニリンが得られる。彼らはポリアニリンを有機 EL 素子のホール輸送材として陽極側に用いて有機 EL 素子を作成している。溶液からキャスト法によりポリアニリン導電性膜を PET 基盤上に作製し、ついでポリアニリン膜上にポリパラフェニレンビニレン誘導体を溶液からキャストして発光層とし、その上に金属電極を蒸着して、有機 EL 素子を作製している。このプラスチック EL 素子は折り曲げ可能でフレキシブルな発光素子として Nature の表紙を飾った²⁾。Heeger らは、この有機 EL 素子を取り扱う会社として Uniax を設立し、またこのポリアニリンの合成技術を用いてフィンランドの Neste Oy 社が出資して、ベンチャー企業の Panipol 社が設立されている。

オランダのフィリップ社において、この有機溶媒可溶型ポリアニリンをゲート電極にしたオールプラスチックのフレキシブルなプラスチック電界効果型トランジスターが開発されている。用いられているポリアニリンは CSA でドーパされたポリアニリンであって導電率も高く、ゲート・ソース・ドレイン電極部分をこのポリアニリン膜で形成している。電極の形成を光パターン形成で行っており、ドーパ型ポリアニリンを光塩基発生剤と組み合わせて膜状とし、紫外光露光によって塩基を発生させて露光部分の導電率を10桁減少させて絶縁状態とし、ついで導電性部分にある塩基発生剤を除去して電極パターンを形成している。ポリアニリンのトランジスター素子への応用として注目される。

またドイツではポリアニリンを実用化した企業として

Ormecon 社があり、早くから溶媒分散型のポリアニリンを企業化し、有機酸をドーパントに用いて有機溶媒に高度に分散するポリアニリンを合成し、この溶媒分散型ポリアニリンを主として防錆塗料として市場に供してきた。金属表面にポリアニリンを塗布することで、金属とポリアニリンとの間の酸化還元反応によって、金属表面に酸化保護膜が形成され防錆効果を発現する。既に錆を生じている場合の防錆塗料用には Correpair として商品化されており、1. 錆落とし、2. 錆止め、3. 表面コート材の3点セットで販売しており、ポリアニリンは2の錆止め塗料の中に含まれている。また金属表面を保護して用いる防錆塗料用に Coppasive という商品名でポリアニリンを販売している。さらに各種の導電材料として Ormecon という商品名で販売しており、プリント配線基板用や帯電防止用など各種の導電性用途に用いられるポリアニリン製品を販売している。現在はこの分散型ポリアニリンを導電性材料として応用範囲を拡大し、プリント基板形成における工程を省略出来ることからプリント基板形成への応用を見込んでいる。また日本においても提携会社と結んでポリアニリンを用いた事業の展開を図っている¹⁾。

このようにポリアニリンを初めとして導電性高分子は初期における電解重合を中心とした特性評価の段階から、今日では実用化されて実際に電気電子の分野で用いられる段階に入っており、ますます厳しい評価のもとに競争を迫られる段階に達してきた。したがって少しでも優位性のある導電性高分子が実用上有利となる。

2. ポリアニリンの構造と機能について

ポリアニリンはポリチオフェンやポリピロールなどと異なり、プロトン付加によってその導電性が大きく変化する特異な性質を有している。図1にアニリンの酸化カップリングからポリアニリンの形成までを示したが、酸化反応である電子の引き抜き反応は、化学酸化試薬や電気的に正電極を用いて行われる。最初にアニリンの窒素原子にある非共有電子対から電子が引き抜かれて、ラジカルカチオンが形成される。この窒素上のラジカルカチオンはベンゼン環中にあるパイ電子と共鳴しており三種の共鳴混成体が得られる。この中でパラ位にラジカルを有する共鳴構造体と窒素ラジカルとでカップリングして頭尾結合が形成され、脱プロトン化して、二量体が形成される。さらに同様にカップリングを繰り返して、アニリンの三量体、四量体、五量体、オリゴマーとなって重合が進んで行き、最終的にポリアニリンが形成されると考えられている。

図2にはポリアニリンの構造を示したが、四量体で一つの構造単位として考えられている。酸化重合により合成直後のポリアニリンには酸成分がドーパントとして入り込んで静電的に結合し、ハーフ酸化状態の導電体が得られる。

図 1

図 2 導電性高分子「ポリアニリン」

この状態のポリアニリンは緑色のエメラルド色をしており、エメラルジン塩と呼ばれて導電性を示す。このエメラルジン塩をアルカリ溶液中で処理すると、無機酸の塩から無機酸が外れて脱ドーブ状態となり、色も緑色から青色となり、エメラルジン塩基と呼ばれる絶縁性のポリアニリンとなる。また電子状態を変化することも出来て、エメラルジン塩のハーフ酸化状態から還元すると、完全還元状態のポリアニリンとなる。無色であるため無色を意味するロイコ体の名前がついており、ロイコエメラルジンと呼ばれている。この完全還元状態のポリアニリンのロイコエメラルジンは、空気中では不安定であり、空気中の酸素によって容易に酸化されて、ハーフ酸化状態のエメラルジンとなる。またハーフ酸化状態のエメラルジンは、さらに酸化を押し進めることも出来て、完全酸化状態のペルニグラニリンが得られる。この完全酸化状態のペルニグラニリンは構造中に発色団であるイミノジキノン構造を多く含んでおり、色は黒色となって黒色顔料のアニリンブラックの色に近くなる。このペルニグラニリンも絶縁体であって、ポリアニリンにおいては、ハーフ酸化状態で酸性塩となっているエメラルジン塩のみが導電性を示す¹⁾。

ポリアニリンに限らないが、導電性高分子の実用上の問題点は、どんな溶媒にも溶解しない（不溶）し、熱を加えても溶融しない（不融）という性質であり、他の高分子と同様に塗布してフィルムとして用いることや、成形加工して用いることが出来ないため、用途が大幅に制限されてきた。一般に化学酸化重合で得られるポリアニリンは粉末状であり、フィルムとして得ることが難しいため、電極上にフィルム状で得られる電気化学装置を用いた電解重合を主体にした研究が行われてきた。アニリンの電解重合系において、アニオン性高分子やアニオン性界面活性剤を加えると、電解重合速度が加速されて表面構造も大きく変わってくる。アニオン性高分子としてポリビニル硫酸ナトリウム

を用い、アニオン性界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウムやドデシルベンゼンスルホン酸を用いて重合を行った場合において、重合速度が加速されて構造も違った形態になることが分かっている³⁾。

モノマーであるアニリンの酸化電位は 780mV 付近 (基準電極が飽和カロメル電極の時) にあるのに対して、アニオン性物質を加えた系では 650mV といった低電位に移行する。アニオン性物質を加えることで、塩基であるアニリンと結合してアニオン性物質とアニリンの塩が形成されて、結果的にアニリンの酸化重合電位が下がることが分かった。

3. ポリアニリンのドーパントとしてのアニオン性界面活性剤

我々は界面活性剤とアニリンの組み合わせによる化学酸化重合によって、有機溶媒に高分散して可溶状態となるポリアニリンの合成法を見出した⁴⁾。アニオン性、中性、カチオン性のそれぞれの界面活性剤を用いたが、アニオン性界面活性剤を重合系に用いた系だけが、均一で水溶液状の重合液を得ることが出来た。この重合はミセル化学酸化重合法であるが、ラジカル重合における高分子の合成方法である乳化重合と同様である。界面活性剤などを乳化剤に用いて油溶性のモノマーを水中に乳化させて行うラジカル重合があるが、ポリアニリンの重合系もこのラジカル乳化重合に似ており、用いる界面活性剤の濃度が高くなると、得られるポリアニリンの粒子径も小さくなるという結果となる。また得られたポリアニリンは pH 変化に対しても安定であり、通常無機酸の存在下で得られるポリアニリンに比較して、高 pH の領域までエメラルジン塩の状態を保っており、pH 安定性が高いということが分かった。これはアニオン性界面活性剤がポリアニリンにドーパントとして取り込まれて疎水性相互作用によりポリアニリンとの結合が

強固になっており、脱ドーパントが起こり難くなって、結果的に高 pH 領域まで導電性のあるポリアニリン塩の状態が保たれる。図 3 に示すように、アニリンは塩基であり、アニオン性物質と 1:1 で反応させるとアニリンの塩を形成する。この時にアニオン性界面活性剤を用いると、アニリンのアニオン性界面活性剤の塩が形成されるが、このアニリン塩に過硫酸アンモニウムなどの酸化剤を加えて重合を行うことで、水と有機溶媒の両方に親和性を有する両親媒性に優れたポリアニリンを得ることが出来る⁵⁻⁹⁾。

アニオン性界面活性剤はドーパントとして取り込まれるが、物理的にポリアニリンに吸着するものも含まれる。得られる重合溶液は均一であって水を加えると希釈され、無機酸存在下の重合溶液に見られるような沈殿とはならない。ただし、重合液には未反応アニリンや酸化剤を含むため、そのまま用いても導電性の高いポリアニリンは得られないが、メタノールやアセトンで精製することで、導電率の高いポリアニリンが得られる。この界面活性剤を取り込んだポリアニリンは、有機溶媒系で各種汎用高分子と、また水系で各種水溶性高分子と複合可能で相溶性に優れており、含有量が少量でも高い導電性を示す材料となる。このアニオン性界面活性剤をドーパントに取り込んだポリアニリンは有機溶媒系では溶液状となり、また水系においてもさらに界面活性剤を加えることで水にも再分散させることが出来る。有機系と水系で各種高分子と複合化可能であり、ポリアニリンの重量分率において 1% 混合割合で、10–20 μm の薄膜が形成され、 $10^{-3}\sim 10^{-5}\text{S/cm}$ の導電率を有し、 $10^{-5}\sim 10^7\Omega/\square$ の表面抵抗率を有する膜が得られる。この導電率と表面抵抗率は帯電防止効果に必要とされる $10^{12}\Omega/\square$ よりも低い抵抗値であり、帯電防止剤として用いる場合に十分な性能を有している。また 10%–30% 混合することで数ジューメンスの導電率を示す膜となる。

図3 ポリアニリンとアニオン性界面活性剤複合体の合成

この重合系の特徴として、

1. 1段階の重合で簡単に合成できること
2. 水系における水溶性高分子との複合化も可能であること
3. 10%-30%で数ジーメンズの導電率を示す
4. 1%以下の混合比率において数マイクロメートルの薄膜で、静電気を防止する帯電防止機能に必要な表面抵抗率をみだすことがあげられる。

静電気障害は減少するどころかますます増加しており、新しい産業が生まれ、新しい製造プロセスが開発されると、そこにまた新しい静電気障害が発生する。技術の高密度化、軽薄短小化、高スピード化は、ますます静電気の発生源を増大させることとなり、静電気に対して敏感な製品が生み出される結果となっている。特に高集積度 IC デバイスの静電気破壊は今日的な問題であり、静電気を野放しにすると多大な損害が発生する場合もある。静電気破壊は静電気による回路の破壊で気がつかない内に破壊が進む現象である。静電気放電は IC などの電子部品にとって、とても恐ろしい存在である。

このような静電気による障害を防ぐ上で、導電性物質としてカーボンブラックを分散させた帯電防止材や、界面活性剤を含有して表面を親水性とした帯電防止材が用いられているが、カーボンブラックの場合は黒色で透明性が失われ、さらに脱離して電子部品を汚染するなどの問題、また界面活性剤の場合は長期間使用すると表面から失われていくブリードアウトの問題が指摘されている。

アニオン性界面活性剤でドーブされたポリアニリンは、他の高分子との複合化により、低いポリアニリン含有量において透明で帯電防止機能を備えた導電性を示す材料となる。アニオン性界面活性剤の技術を用いたポリアニリンを導電性インクにして PET 表面に印刷して成形したトレイは、山梨にある株式会社マルアイより SCS-NEO の商品名で市場に出されており、帯電防止材として評価されて用いられている。特にポリアニリンを用いる大きな特徴は、薄膜状に出来て透明性が良いこと、塗布後に成形するが成形時における追随性が良いこと、表面抵抗値が安定していること、アウトガスの発生がないこと、優れた表面の耐磨耗性があることなどがあげられている。

4. 高導電率で可溶性ポリアニリンの合成

最近、我々はアニオン性界面活性剤を種々検討した結果、特に疎水性の高いアニオン性界面活性剤をポリアニリンのドーバントに用いると、トルエン、ベンゼン、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶性となるポリアニリンが合成出来る事を見出した¹⁰⁾。しかも、この疎水性アニオン性界面活性剤を含むポリアニリンは、溶解性が高いという特徴の他に、さらに二次ドーバントを加える事で数百倍もの導電

率の変化、向上を引き起こす。

この疎水性アニオン性界面活性剤を含んだポリアニリンは、二次ドーバントを後添加する事でポリアニリンの主鎖とドーバント間で相互作用して、ポリアニリンの著しい電子状態の変化をもたらすことが判明した。顕著に現れる特徴はポリアニリンの導電率の変化と上昇であるが、同時に吸収波長が長波長側へシフトして色変化としても現れる。

ポリアニリンの吸収においては、特徴的なポーラロン状態に起因するポーラロンバンド吸収帯が 80nm 付近に現れるが、二次ドーバントを加える事で吸収帯のシフト変化がもたらされる。ポリアニリンの共役鎖長の拡大に伴って起こる長波長側へのシフトであって、900nm から 2000nm にかけての近赤外領域の吸収帯にシフトする。この色変化を伴って導電率の著しい上昇が起こることから、共役鎖長の拡大と導電性に関連性が認められる。

ポリアニリンの共役鎖長は Compact Coil 状態から Extended Coil 状態へと拡張して、導電率の向上をもたらす。二次ドーバントとして有効なのは m-クレゾールであるが、m-クレゾールは以前よりポリアニリンの良溶媒として知られており、m-クレゾール中でのポリアニリンは鎖長が拡大して、より広がった状態となる。m-クレゾールが二次ドーバントとして有効なのは、良溶媒としての働きと、さらには固体化した時の結晶化の核となってポリアニリンのより結晶化を促進する効果があるものと思われる。

このようなポリアニリンを合成する上で用いたアニオン性界面活性剤は、コハク酸のジエチルヘキシル誘導体である商品名 AOT (アエロゾル OT) である。AOT を用いて、溶媒として水及び有機溶媒中において開始剤として過硫酸アンモニウムを酸化剤にしてアニリンを重合すると、有機溶媒に可溶性のポリアニリンを得る事が出来る。

このポリアニリンはベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルムなどの疎水性有機溶媒に可溶状態となって濃厚溶液状態となり、さらにこの系に二次ドーバントとして m-クレゾールを添加する事で、300S/cm 以上の導電率を示す高導電率ポリアニリンを合成することが出来る。

従来から市販されているポリアニリンは Ormecon 社製や Panipol 社製のものが知られているが、Ormecon 社のポリアニリンは導電性高分子は不溶、不融であるという概念が基本にあることから、分散させることで作成されており粒子分散型である。また Panipol 社のポリアニリンは 1 段階でエメラルジン塩を無機酸性溶液媒体中で合成し、次いで塩基によって脱ドーブしエメラルジン塩基とする。次に得られたエメラルジン塩基にカンファースルホン酸などの有機酸を加えて、後ドーブの形で合成される。後ドーブして得られる有機酸をドーブしたエメラルジン塩は、Ormecon 社の分散型とは異なっており、有機溶媒に可溶

① 有機溶剤可溶性(トルエン、キシレン等均一溶液) ② 高導電性(〜300 S/cm)可能。既存最高レベル ③ 自己造膜性あり。(自己自立性フィルム作成可能) ④ 安定した導電性 ⑤ 塗料化容易(各種コーティング剤、ハードコート剤適用可能) ⑥ 安価化可能(アニリンモノマーを原料)

スキーム1 高導電性ポリアニリンの特性

となっている。しかしながら、二段階を経て合成されており、また後添加する有機酸であるドーパントも特殊なカンファスルホン酸が最も導電率が高く、また m-クレゾール溶媒から作成される。

今回我々が見出した系は、一般的なアニオン性界面活性剤を用いて、一段階で合成出来るため、さらに簡便に量産が可能となって実用上大きな利点を有する事となる。

この手法によって得られた可溶性高導電性ポリアニリンの特徴を示すとスキーム1のようになり、有機溶媒への可溶性と高導電率を併せ持った導電性高分子を得る事が出来る。しかも二次ドーパントを加えた膜は吸収波長が長波長側へシフトして、近赤外領域の吸収へと変化するため、赤外線波長のカットフィルターにも使用が可能である。また二次ドーパントは主鎖の鎖長間に入り込んで橋掛け剂的な役割をするため、自己造膜能があって形成された膜は強固な膜となり機械的強度に優れた膜となる。導電性は通常の大気下の使用条件では十分安定であり、長期間安定した導電率を示す膜となる。このため、有機溶媒を用いての導電性塗料を作成する事も可能であって、高導電率のインクを作成可能である。

また使用される合成試薬はアニリンを初めとして、種々の化学薬品の中間体として良く使用される安価な試薬であって、コスト的にも実用的な有利さを備えている。したがって、従来にない導電性と溶解性を生かした新規な用途が見込まれる事が期待される。導電性を生かした用途から予想される市場としてクリーンな静電気防止材があり、想定されるユーザーは電子部品製造メーカーの加工工場やクリーンルームを有する研究所等が予想される。また、想定される市場として静電気防止材料や電磁波シールド材料等の透明導電性材料や電極材料として、また導電性繊維や人工筋肉材料、及び防錆塗料や活性酸素発生材料などの利用が想定される。

参 考 文 献

- 1) 倉本憲幸, 「はじめての導電性高分子」, 工業調査会, 2002年.
- 2) G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavette, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
- 3) N. Kuramoto, J. C. Michaelson, A. J. McEvoy, and M. Gratzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1990**, 1478 (1990).
- 4) N. Kuramoto, and E. M. Genies., *Synthetic Metals*, **68**, 191 (1994).
- 5) N. Kuramoto, and A. Tomita., *Polymer*, **38**, 3055 (1997).
- 6) N. Kuramoto, and A. Tomita., *Synthetic Metals*, **88**, 147 (1997).
- 7) N. Kuramoto, and K. Teramae, *Polym. Adv. Tech*, **9**, 222 (1998).
- 8) N. Kuramoto, and Y.. Takahashi, *React. Funct. Polym.*, **37**, 33 (1998).
- 9) 倉本憲幸, 工業材料, **47**, 57 (1999).
- 10) Lee K. S., T. Hino T and Kuramoto N., *Chem. Lett.*, **2007**, 340 (2007).