速 報

各種有機スルホン酸イオンに対する導電性ポリマー
コロイドのイオン交換特性中尾 秀信*, 長岡 勉[®]*, 小倉興太郎*Properties of conducting polymer colloid as ion exchanger of
aromatic sulfonates

Hidenobu NAKAO, Tsutomu NAGAOKA and Kotaro OGURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamaguchi University,
2557, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755

(Received 6 November 1995, Accepted 22 November 1995)

We studied the ion exchange properties of a conducting-polymer composite colloid consisting of polyaniline(PA) and polyvinyl alcohol(PVA). The colloid was soluble in aqueous solution as well as organic solvents such as dimethyl sulfoxide. The solution was stable for more than one week. It was shown that dispersions of PAPVA colloid are active electrochemically and exchange anions in the solution with anions in the PAPVA colloid. Furthermore, the PAPVA colloid can exchange organic anions, showing effective extractability for anions.

Keywords : conducting polymer; polymer colloid; soluble polymer; ion exchange.

1 緒 言

ポリアニリン、ポリピロール等の導電性ポリマーは、既存の金属、無機半導体にはない興味ある性質を有するため、様々な分野への応用が期待される新素材である。最近著者らはこれら導電性ポリマーを分離分析分野へ応用を試みてきた^{1)~5)}。一般的に導電性ポリマーは溶媒に不溶であるため、その加工性向上が大きな課題となっている。しかし、導電性ポリマーもコロイド粒子とすることで溶液中に分散させることができる^{6)~12)}。このようなコロイドは溶液中のイオンを電気化学的にドーブ・脱ドーブすることができると考えられるので、機能性分離剤への応用が期待できる。又、ドラッグデリバリー、

マイクロカプセル等の微少環境の構築も容易である。そこで、著者らはポリアニリン(PA)とポリビニルアルコール(PVA)からなる複合体コロイド(PAPVAコロイド)を調製し、様々な無機陰イオンとのイオン交換特性を評価した¹³⁾。PAは親水性ポリマーであるPVAと複合化しながら重合され、比較的親水性となり水溶液中に分散できると考えられる。このコロイドは比較的小さな無機陰イオンに関しては可逆的に交換が起こるが、大きな有機陰イオンとの交換はほとんど起こらなかった。この論文では新たに有機陰イオンとの交換能を高めたコロイドを調製し、各種有機スルホン酸との交換特性を評価した。又、このコロイドの分離担体としての応用性についても報告する。

* 山口大学工学部応用化学工学科: 755 山口県宇部市常盤台 2557

2 実 験

2・1 試薬及びコロイドの調製

有機スルホン酸イオンの試料としてナトリウム塩を使用した。用いた試薬はすべて特級であり、水はイオン交換したもの一度蒸留してから用いた。

PVA コロイドの調製法について以下に述べる。過硫酸アンモニウム (0.35 g) と PVA (0.85 g, 和光純薬, 重合度約 1500) を含む 0.2 M ベンゼンスルホン酸水溶液 (100 ml) にアニリン (0.5 ml) を加え, 12 時間かき混ぜた。これを超遠心分離 (50000g, 30 min) することで深緑色のたい積物を得た。この上澄みを静かに注ぎ, たい積物を数回水で洗浄した。これに水 30 ml を加え, コロイド濃縮液とした。

調製された PAPVA コロイドの粒径は $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の間であった。又, 調製したこの濃縮液は 1 週間以上安定で, ジメチルスルホキシド (DMSO) などの有機溶媒にも可溶であった。

2・2 実験方法

試料は過塩素酸で pH を調整した有機陰イオン水溶液に, コロイド濃縮液を $100 \mu\text{l}$ 加え再分散させた。PVA コロイドと各種有機陰イオンとの交換特性は電気化学測定より評価した。測定は作用極としてグラッシーカーボン, 対極に白金棒, 参照極として Ag/AgCl (sat. KCl) を用いた。

コロイド表面へのクロモトロブ酸の吸着挙動の評価は以下の手順で行った。 1.0×10^{-4} M のクロモトロブ酸水溶液にそれぞれ異なる量のコロイド濃縮液を加えた 20 ml 水溶液を 5 分間振り混ぜた。更にプレフィルター (ミリポア製, サンプルレップ LCR13-LG, 孔径 $0.2 \mu\text{m}$) によりコロイドを取り除き, そのときのクロモトロブ酸水溶液の紫外-可視吸収スペクトル変化を測定した。

調製した PAPVA コロイドの粒径は顕微鏡写真より計測した。

3 結果及び考察

PA は酸化還元されることにより, 溶液中の陰イオンをドーブ・脱ドーブする。コロイドは酸化状態で調製されるので, このとき用いたベンゼンスルホン酸イオン BS^- を既にドーブしているものと思われ, その酸化還元平衡は以下のように表せる。

酸化状態の PA の局所構造は窒素原子が正に帯電した状

Fig. 1 Cyclic voltammograms of BS-doped PAPVA colloid in 90 mM SS^- (---) and in 90 mM BS^- (—), and ClO_4^- -doped PAPVA in 90 mM BS^- (.....)

The pH was adjusted to 2.0 with HClO_4 . Scan rate: 200 mV/s

態にある¹⁴⁾¹⁵⁾。PA は還元状態で陰イオンを溶液中に排出するため, 還元型コロイドにおいて陰イオンとの相互作用は小さいと思われる¹⁴⁾¹⁵⁾。酸化型コロイドが異なる陰イオン溶液 (A^-) と接するとき, その平衡定数 K_c に応じてイオン交換が起こる。

$$K_c = \frac{[\text{PAPVA}^{n+} \cdot (\text{A}^-)_n][\text{BS}^-]^n}{[\text{PAPVA}^{n+} \cdot (\text{BS}^-)_n][\text{A}^-]^n} \quad (3)$$

又, 溶液の電位によりこの交換平衡を制御できる。

コロイドと有機陰イオンとの間の相互作用をサイクリックボルタンメトリーにより検討した (Fig. 1)。この図の第一酸化ピークは式 (1) + (2) の反応に相当する。このピークがより低い電位にあるほど, 式 (2) のイオン交換は起こりやすいと思われる。コロイド調製時のドーパント陰イオンとして過塩素酸イオンよりも BS^- を用いた場合, コロイドの酸化電位はより低電位にあり, 溶液中の BS^- に対する交換の平衡定数は大きいと思われる。これはコロイド表面に存在するポリマー鎖の網状構造が調製時のドーパント陰イオンの大きさによりある程度固定されてしまい, 分子ふるい的作用が働くためと考えられる¹⁶⁾。従って調製時のドーパント陰イオンとし

Table 1 Ion exchange properties for organic anions

Anion	$E_{1/2}/V$
1,5-Naphthalenedisulfonic acid	0.050
4,5-Dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid	0.052
1,2-Dihydroxybenzene-3,5-disulfonic acid	0.065
6-Hydroxy-3-sulfobenzoic acid	0.076
Benzenesulfonic acid	0.091

Concentrations of sodium sulfonates were 90 mM.

てより大きな陰イオンを用いるほうが、大きなイオンの交換が容易であり、以上のことが低い電位の原因となっていると推測される。又、 BS^- に比べ、スルホサリチル酸イオン (6-オキシ-3-スルホ安息香酸, SS^-) との交換がより起こりやすくなっていることが分かる。

このコロイドと各種有機スルホン酸イオン溶液中で得られた半波電位 $E_{1/2}$ を Table 1 に示す。ここで半波電位 $E_{1/2}$ はサイクリックボルタモグラムの酸化ピークと還元ピークの平均電位と定義される。1,5-ナフタレンジスルホン酸やクロモトロブ酸 (4,5-ジオキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸) の $E_{1/2}$ は他の有機陰イオンよりも低い。この結果から、ナフタレン環と又スルホン基を複数有する有機陰イオンのほうがコロイドとの相互作用が強いと思われる。

又、このコロイドを用い、水溶液中からのクロモトロブ酸の抽出を試みた。Fig. 2 に一定量のクロモトロブ酸に対して、添加コロイド量を変化させたときの紫外-可視吸収スペクトルを示す。図において示されるように 348 nm のクロモトロブ酸の吸収は、コロイド添加量の増大とともに減少し、コロイド内部へクロモトロブ酸が抽出されていることが分かる。又、 $1.0 \times 10^{-4} M$ のクロモトロブ酸を完全に抽出するには、およそ 500 μl のコロイド濃縮液が必要であった。このコロイドによるクロモトロブ酸の抽出は大変速く、ほぼ 1 分以内で達成された。これはこのコロイド微粒子が大きな有効表面積を持つためと思われる。

この PAPVA コロイドを用いれば溶液中の種々の陰イオンの抽出が可能であることが分かった。又、汙過捕集したコロイドを溶液中で還元すれば、吸着させたイオンの脱離が起こるので、分離濃縮も可能であると思われる。この方法は通常の有機溶媒を用いる抽出法とは異なり、環境を汚染しない分離濃縮法として期待できる。

Fig. 2 Effect of colloidal concentration on absorption spectra of chromotropic acid

An aqueous solution (20 ml) containing $1.0 \times 10^{-4} M$ chromotropic acid and PAPVA colloid was shaken for 5 min. The amounts of the colloid solution added were (1) 0 μl , (2) 50 μl , (3) 100 μl , (4) 200 μl and (5) 400 μl . The pH was adjusted to 2.0 with $HClO_4$. The colloid was removed by filtration before spectrum measurements.

文 献

- 1) T. Nagaoka, M. Fujimoto, H. Nakao, K. Kakuno, J. Yano, K. Ogura: *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **350**, 337 (1993).
- 2) 中尾秀信, 長岡 勉, 藤本倫生, 角野浩二, 矢野潤, 小倉興太郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 787 (1993).
- 3) T. Nagaoka, M. Fujimoto, H. Nakao, K. Kakuno, J. Yano, K. Ogura: *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **364**, 179 (1994).
- 4) T. Nagaoka, K. Kakuno, M. Fujimoto, H. Nakao, J. Yano, K. Ogura: *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **368**, 315 (1994).
- 5) T. Nagaoka, H. Nakao, K. Tabusa, J. Yano, K. Ogura: *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **371**, 283 (1994).
- 6) H. Eisazadeh, G. Spinks, G. G. Wallace: *Materials Forms*, **16**, 341 (1992).
- 7) K. Tzou, R. V. Gregory: *Synth. Met.*, **53**, 365 (1993).
- 8) M. Gill, F. L. Baines, S. P. Armes: *Synth. Met.*, **55**, 1029 (1993).
- 9) J. Stejiskal, P. Kratochvíl: *Synth. Met.*, **61**, 225 (1993).
- 10) S. Maeda, S. P. Armes: *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 257 (1993).
- 11) C.-F. Liu, D. K. Moon, T. Maruyama, T. Yamamoto: *Polym. J.*, **25**, 775 (1993).
- 12) C.-L. Huang, R. E. Partch, E. Matijevic: *J. Col-*

- loid Interface Sci.*, **170**, 275 (1995).
- 13) T. Nagaoka, H. Nakao, K. Ogura: *Anal. Sci.*, **12**, 119 (1996).
- 14) 山下和男, 木谷 皓: “導電性有機薄膜の機能と設計”, p. 98 (1991), (共立出版).
- 15) 伊豆津公佑: “非水溶液の電気化学”, p. 230 (1995), (培風館).
- 16) S. Cosnier, A. Deronzier, J.-F. Roland: *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **310**, 71 (1991).
-