導電性高分子の特徴と用途

倉 本 憲 幸*

Characteristic Feature and Applications of Conducting Polymers

Noriyuki KURAMOTO (Graduate Program of Human Sensing and Functional Sensor Engineering, Graduate School of Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University, Jonan 4-3-16, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

Characteristic feature and applications of conducting polymers such as polyaniline, polypyrrole and polythiophene derivatives are described. Especially polyaniline is the most promising conducting polymer due to its environmental stability and adequate level of conductivity. The latest progress on the fabrication of polyaniline and its blends has attracted an enormous industrial interests. Composites and blends of polyaniline with several conventional plastics for use in plastic battery, antistatic coating, electromagnetic shielding, artificial muscle, corrosion protection, microwave absorption, aerospace and related purposes have been produced and displayed by various industries.

Key Words : Characteristic Feature, Conducting Polymers, Polyaniline, Applications

1. プラスチック材料と導電性

従来、有機の物質は電気を通さないというのが常識であった。物質に電気が流れるためには、物質中に電気を運ぶ担い手としてキャリアが存在し、しかも動ける状態にあることが必要である。キャリアとなるのはエレクトロン(電子)やホール(電子の抜け殻であって(正孔)と呼ばれる。)であって、流れる電流値はキャリアがいかに多く存在するかというキャリア密度と、そのキャリアがいかにすばやく動けるかというキャリア移動速度の積で表現される。電気を良く通す材料として金属があるが、金属は金属結合から成っており、原子配置は変わらないが、電子は自由に原子と原子の周りを動いていて、原子に束縛されない自由電子があって、これが電気を運ぶキャリアとなって自由に動くため電気が流れる。一方有機物質は原子と原子の結合において互いの電子を共有して結合している共有結合から成り立っており、電子は結合に使われて自由に動ける状態にないため、電気を運ぶキャリアが存在しなくて電気を通すことはない材料であった¹⁾。

したがって、有機物質の一つである高分子材料も当然ながら電気を通さない材料であり、逆に良好な絶縁性材料として評価されて用いられてきた。電気・電子の分野では、電線被覆材料、誘電体、配線基板材料として高い絶縁性を

要求される部分に使われて真価を発揮してきた。これらの高分子は飽和結合から成る原子間に共有された電子を有しており、電子をお互いに分配しあって原子間に束縛され、電子は固定されている構造となっており絶縁材料としての性質を示す。

ポリマーであることは、絶縁物質であるとの観点から、ポリマー材料に導電性を手取り早く付与させるには、導電性を有する金属やカーボンなどを加えて導電性ポリマー材料として用いる方法が従来から取られてきた。ポリマー

*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 教授。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)。専門は、高分子合成、機能性材料、導電性高分子、生体模倣化学。IEEEアメリカ電気電子学会論文賞受賞(1996年)、FCFP(International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers)学会賞受賞(2000年)、繊維学会学会賞受賞(2001年)、成形加工学会論文賞受賞(2004年)、マテリアルライフ学会総説賞受賞(2005年)、著書：「はじめての導電性高分子」工業調査会(2002年)。

材料は種々の形状に成形加工可能であり、柔軟性に優れて取り扱いも容易であることから、ポリマー材料と導電性物質を組み合わせ、成形加工の容易な導電性ポリマー材料を得ようとする試みが従来から取られている。しかしながら、導電性物質の金属やカーボンとポリマー材料は本質的に異なる物質であって、容易に混和して導電性を発現するものではない。したがって、金属やカーボンなどの細かい粒子としてポリマー中に混和して導電性物質とする場合には、粒子が互いに接触する必要があつて、混入する導電性物質の量が多くを占めてしまつて、柔軟性が劣り、しかも一定の割合で均一に混和する事が困難であつて、ポリマー材料の柔軟性が失われるなどの欠点を有している。

いままでに金属やカーボンブラック等の導電性付与物質をゴム・樹脂・塗料・インクなどのポリマー材料に含有させて導電性を付与することが行われており、中には導電塗料・インクといった導電性組成物が、電子精密機器の発展に伴い、電子部品の帯電防止用フィルムや包装紙等の導電材料の製造に用いられている。また最近では、これらの導電性組成物を使って導電回路を形成することも試みられている。しかしながら、これらの導電性組成物における課題は、電子部品の高性能化・高機能化に伴って要求される更なる導電性の付与が難しい点である。導電性付与物質として、カーボンブラックの代わりに高導電性の金属系導電繊維、例えば黄銅、ステンレススチール、アルミニウムなどの繊維を用いることや、カーボンブラックの含有率を高めることが考えられる。しかしながら、金属系導電繊維は、塗膜から脱離しやすいので、導電性の持続性が小さく、しかも粉じんも発生し、また導電繊維が電子部品に接触するなどして電氣的障害が発生する恐れもあるので、電子部品用途には適さない。さらには、金属系導電繊維は有害物質であることが多く、産業廃棄物として処分するには相当のコストがかかるなどの問題がある。カーボンブラックにはこのような問題はなく、分散性・塗膜の安定性・安全性等に優れているが、導電性付与効果が小さいので、それをカーボンブラックの充てん量を増やして補おうとすると、導電性組成物が高粘ちゅう化して塗布等の取り扱いが悪くなったり、凝集して貯蔵安定性が悪くなる等、新たに解決しなければならない問題が生じる。

2. 電気を導く導電性高分子

これに対して、ポリマーそのものの性質として電気を通す導電性高分子の場合は、同じポリマー材料であるため、相溶性に優れており混和しやすく容易に絶縁性高分子と一体化するため、少量でも導電性を示す材料が得られる。固有の導電率も高くなってきており、少量の添加量で高導電性を示すポリマー複合材料も可能となつてきている。

導電性高分子の代表格であるポリアセチレンは、ノーベ

ル化学賞の対象となつて古くから研究が行われて最も有名な導電性高分子である。2000年のノーベル化学賞はポリアセチレンの研究に対して、白川、A.J.Heeger, MacDiarmidの3教授の共同受賞として贈られている。白川先生の業績は分子量の高い膜形成能のあるポリアセチレンを合成した業績である。

ベンゼン環のπ電子のように原子間に局在化することなく主鎖上を自由に動き回れる電子を有する高分子は、電流を運ぶ担い手が存在することによって導電性を示すことになる。このような導電性を示す高分子については芳香族系を中心にさまざまな導電性高分子が合成されてきた。ただしアミド結合やイミド結合などでπ電子を隔ててしまえば、動きがベンゼン環の中だけに限定されてしまい、自由な電子の動きが封殺されてしまつて導電性を示さなくなる。同じ理由でポリアセチレンも電子が共有結合に使われている状態そのままでは、電気を運ぶキャリアーとなりうる電子や正孔が存在しないため絶縁体である。ただし、ポリアセチレンにはπ電子が存在しているため、このπ電子同士の結合を切つて、自由に動ける状態を作り出すと電気を導くようになる。白川先生が合成されたポリアセチレンは、合成直後は絶縁状態であるが、電子を奪う酸化試薬としてヨウ素を加えてπ電子同士の結合を切ることによって、キャリアーとなる正孔が生成し、しかも動ける状態になって、導電性を発揮するようになる。これがドーピングであるが絶縁状態から一気に10けた導電率が上昇する。このドーピングの手段によって、ポリアセチレンや導電性高分子は従来の絶縁材料から導電材料として認識されるようになったのである。

ポリアセチレンの合成は、チーグラー・ナツタ触媒を用いて行われる。すなわち、トリエチルアルミニウム-テトラブトキシチタンをトルエンなどに溶かし、アセチレンガスを接触させると、瞬時に、あらかじめ触媒溶液でぬらしたガラス表面などにフィルムが得られる(白川法)。実験では、触媒量のm(ミリ)の単位を間違えて1000倍量を加えたために偶然フィルム状のポリアセチレンができたという。この方法によるフィルムはフィブリルが複雑に絡み合った構造をしており、しなやかで黒色光沢を有する。さらにポリアセチレンに I_2 と AsF_5 をドーピングすると、それぞれ500 S/cm, 1,200 S/cmの電導度が得られる。また、3倍までの延伸により、電導度は3,000 S/cmまで上昇した。最近になり、白川法の重合で触媒を溶媒の沸点近くで熟成してから使用すると、10倍近い延伸が可能なプラスチックが合成されており、その結果、 I_2 のドーピングで、20,000 S/cmを超す電導度が得られている(ナールマン法)。また、最近の報告では電導度が170,000 S/cmまで向上している。これは金属の電導度に迫るものであるが、ポリアセチレンでは空気中における酸素酸化による化学的な安定

性が問題として残されており、実用には供されていない。

導電性高分子を安定に得ようとする試みの中で、ピロールやチオフェン、アニリンなどの芳香族系モノマーを原料とする芳香族系導電性高分子が主として電解重合により合成されて、導電性が空気中で安定な導電性高分子が得られるようになった。電解重合反応による重合反応で得られる導電性高分子は電極上に膜状で得られるため、芳香族系モノマーを酸化重合することで数多くの導電性高分子が得られている。ピロール、チオフェン、アニリンといった芳香族系モノマーを出発原料として、正電極で起こる酸化反応により電極に析出する形で導電性高分子が得られるのが特徴である。芳香族であるためポリアセチレンの不安定さに比べて、酸素酸化の影響が少なく空気中で安定な導電性を示す。良く研究されているのはポリピロールであるが、ポリピロールの分子自体がポリアセチレンよりも酸化に強い上に、ドーピングが電解と同時に進行するため、導電性プラスチックとしてはより安定である。酸化重合と同時に支持電解質である BF_4^- 、 ClO_4^- などのアニオンのドーピングが行われる。電導度は、最初50～100 S/cm程度であったが、重合法の改良により、1,000 S/cmまで上昇している。この値は-20℃で重合し、2.2倍の延伸を加えて得られたものである。

またポリチオフェン系ではバイエルが開発したポリエチレンジオキシチオフェンが実用上有用であって、実際にコンデンサーの固体電解質などに用いられている。モノマーは数段階を経て合成され、水系において化学酸化重合により水分散液が得られている。例えば、水溶液中の重合で、支持電解質としてパラトルエンスルホン酸ナトリウムなどが登場し、鉄塩を酸化剤として重合して水溶液系から機械的強度、安定性の優れたポリチオフェン膜が調製されるようになっている。熱的な安定性にも優れており、コンデンサーの固体電解質として使用されている。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できて、全固体型であるのでコンパクトになる。

3. 導電性高分子ポリアニリンの実用化

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グ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もち、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、エレクトロレ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²⁻¹⁰⁾。

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でき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得ることが検討された。

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で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基盤上に作成し、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、有機エレクトロルミネッセント(有機EL)素子を作成している。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。Heegerらはこの有機EL素子を取り扱う会社としてUniaxという企業を設立している。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。ポリアニリンの合成技術はHeegerらが開発した技術であるが、ポリアニリン塩酸塩から脱ドーブして塩基型ポリアニリンとし、その後機能性スルホン酸を再ドーブすることで溶媒可溶性のポリアニリンを合成しており、Panipolの商品名で市場に出されている。

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でドーブ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・ドレー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、ドープ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けた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素子への応用として注目される。

またドイツにおける高分子複合材料の会社である Zipperling 社は、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。既にさび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.さび落とし、2.さび止め、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のさび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、ベンチャー企業の Ormecon 社を設立している。ポリアニリンを用いることで、プリント基板形成における工程を省略でき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。

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。

4. ポリアニリンの基礎

ブリヂストンではポリアニリンを二次電池の正極材料として実用化してボタン電池として商品化しているが、導電性高分子を二次電池の正極材料として用いてプラスチックバッテリーを構成する用途については、一般的な導電性高分子の応用可能性としてポリアセチレンについて考えられていた。しかしながらポリアセチレンは先に述べたように実用的には不向きであるため、二次電池材料として安定な導電性高分子が求められていた。またポリアセチレンが触媒による化学重合により合成されるのに対し、芳香族系の

導電性高分子が、電解重合により検討されていた。芳香族系のモノマーを成分とする導電性高分子は、芳香族安定化エネルギーにより空気中においても安定であり、長期間の使用安定性を求められる実用化においても有利であった。特に検討されたのはポリピロールとポリアニリンであったが、コストの点で安価なポリアニリンが世界最初のポリマーバッテリーに使用された。この時の対極はリチウムとアルミ合金であり、すべてがポリマーではなかったが、導電性高分子の実用化として画期的であった。

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、酸化である電子の引き抜きは化学酸化試薬や電気的に正電極を用いて行われる。初め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。この窒素のラジカルカチオンはベンゼン環中にあるパイ電

図1 アニリンの重合過程

子と共鳴して三種の共鳴混成体を得られる。

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。しかしながら、カップリングの位置はパラ位だけでなくメタ位も考えられ、頭頭結合もまた考えられるため、反応を制御しないで重合を行うと、いろいろな副反応生成物が副成してくる。

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を得られる。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パ状態となり、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できて、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できて、完全酸化状態のペルニグラニンが得られる。この完全酸化状態のペルニグラニ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。

5. 両親媒性ポリアニリンの合成

我々は塩基としてのアニリンとアニオン性界面活性剤と

のアニリン塩が形成されることを見出した。このアニリン塩を酸化重合することで、界面活性剤をドーパントとして含んで水と有機溶媒の両方に親和性を示す、加工性の高いポリアニリンを合成できることを見出した¹¹⁾。この方法で合成したポリアニリンは、有機溶媒や水への分散性に優れており、高度に分散して溶液状態となり、各種の汎用性高分子と組み合わせると、汎用性高分子に導電性を付与することができる。こ

の界面活性剤をドーパントに含むポリアニリンを、汎用性高分子と複合化して導電性材料として実用化している。

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の合成を行うことができる。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性高分子と、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、特にメタクレゾールに良く分散して溶液状となり、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できる。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

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

が形成され、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 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(図4)。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ーメンズの導電率を示す膜となる。

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満たすことがあげられる。

6. ポリアニリンの帯電防止材料としての実用化

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うちに破壊が進む現象である。ICは絶縁性の高い酸化シリコンなどの薄い膜に覆われている。

ところが、静電気の放電によって、一時的に高い電圧の電気が流れると、酸化シリコンの絶縁層が破られ、中の回路に障害が発生する。これが静電破壊として知られる現象であるが、破壊というと、見た目では壊れてしまった気がするが、実際は0.1 mmにも満たない小さな回路が動かなく

なったり、機能が低下したりする現象である。外見では全くわからなくて、MOS型半導体は、約80~100 Vの電圧がかかるだけで、半導体としての機能を失ってしまう。人がチクリと痛みを感じる程度の電圧は、およそ3 kVの電圧なので、約80~100 Vという数値が、いかに小さなものであるかが想像できる。実際には、酸化膜が不完全だったりすると、もっと低い電圧で破壊されてしまうこともある。このように、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た。このような帯電防止材料の問題点がある中で、アキレスで開発されたST-ポリの商品名で知られる帯電防止材料は、ポリビニルを表面に重合と同時にコートした材料であり、透明性に優れた帯電防止材料として評価されて用いられていた。

同様に透明性の高い帯電防止材をポリアニリンでできないかということが始まりであった。アニオン性界面活性剤でドーピング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りうる。

ポリアニリンを用いた帯電防止剤を開発したのは、冠婚葬祭用の封筒に加えて工業用包装資材も手がけている会社であった。カーボンブラックや界面活性剤を用いた帯電防止用の包装資材を販売していた。しかしながら、カーボンブラック及び界面活性剤において問題点を抱えており、導電性高分子を利用してこれらの欠点を克服したいということで、ポリアニリンを用いて検討を始めた。

有機系で使用するということで当初はメタクレゾールを用いて検討を始めたが、メタクレゾールが高沸点溶媒であって塗料用には不向きであることから、他の有機溶媒への転換を余儀なくされた。しかし、キシレンやトルエンなどの塗料溶媒への置き換えはうまく運ばなくて、最初はDMFなどの極性溶媒を用いて行っていた。DMFは塩基性溶媒であり、乾燥の過程で塩基成分が残存して、ポリアニリンの導電体のエマルゲン塩の状態からエマルゲン塩基に変わって緑色から青色に変化して導電性が低下し、更には光による導電性の劣化を招いた。その後、溶媒の問題はバインダーの選択で解決されたが、電子部品を保護するということから、イオンの流出が厳しく制限されており、硫酸イオンを取り除くための洗浄工程を加えて対処を行ったりした。商品化するまでには、多くの障壁が現れてきた。その一つ一つを解決して商品化にこぎつけた¹⁰⁻²⁴⁾。現在

図4 ポリアニリンの複合割合と表面抵抗率及び透過率との関係 (PMMAとの複合系)

図5 新規帯電防止材(SCS-NEO)の外観

ポリアニリンを導電性インクとしてPET表面にコートした新規帯電防止材は、電子部品を静電気障害から守る包装材料として商品化されている(図5)。

新規帯電防止材の特徴

CLEAR性 …高度な技術でこれまでにない透明性を実現。
SOFT性 ……成形時の追随性が良いので表面抵抗値が安定。

CLEAN性 …アウトガスの発生がなく電子部品を強力ガード。

REUSE性 …優れた表面の耐摩耗性で再使用可能。省資源に貢献。

用途●ICトレ―●液晶トレ―●電子部品トレ―

●FPCトレ―●キャリアテープ

材質●PVC/PS/A-PET/他

規格●表面抵抗値… $10^6 \Omega$ 以下●厚み…0.2～1 mm

●幅…640 mm

このようにポリアニリンを用いる大きな特徴は、薄膜状にでき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、優れた表面の耐摩耗性があることなどがあげられており、評価されて用いられている。

7. 導電性高分子の将来

導電性高分子には従来の高分子がもっていない領域において、電気電子機械といった広範囲な領域において応用が期待されている。有機EL素子から全プラスチックトランジスターまで導電性高分子を用いたエレクトロニクス素子としての実用化が間近である。さらには新規な性質が発見される潜在的な可能性も有しており、活用分野についても拡大していく可能性があって、これから思いがけない展開が開ける可能性もある¹²⁻¹⁹⁾。導電性が向上し金属並になれば、金属の代替材料として利用分野が大きく広がることになる²⁰⁾。非接触で使えるRFIDタグのアンテナ材料利用もその一つである。非接触ICタグは、別名RFID

(Radio-Frequency IDentification)タグとして無線通信による認識技術として知られており、身近な例ではJR東日本の定期券で使われているスイカカードがRFIDタグである。我々は「非接触ICタグ製造を目的とした新規有機導電材料の研究開発」とした研究開発を行って、ポリアニリンの導電性向上に関して取り組んで、アンテナとして機能する事を明らかにした²¹⁻²³⁾。

またポリアニリンの人工筋肉材料への応用が進んでおり、B.Mattesはポリアニリンの強力繊維を合成しており、それを用いてポリアニリンの酸化還元に伴って伸縮する性質を用いて人工筋肉材料としての実用化を行っている。日本においても九州工業大学の金藤教授が、ポリアニリンの電解による伸縮挙動を研究されているが、その成果は大阪にあるEAMEX社においてポリアニリンの人工筋肉材料への実用化が図られている。世界的にもアメリカ、オーストラリアを中心に、導電性高分子を用いた人工筋肉としての応用に関心が集まっており、今後人工筋肉材料としての実用化が期待される。

References

- 1) Kuramoto, N.: "Hajimete no Doudensei Koubunshi", Kougyo Chousakai, Tokyo, (2002)
- 2) Yatsuzuka, K.; Miura, K.; Kuramoto, N.; Asano, K.: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **31**, 457 (1995)
- 3) Kuramoto, N.; Michaelson, J. C.; McEvoy, A. J.; Gratzel, M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1478 (1990)
- 4) Kuramoto, N.; Genies, E. M.: *Synth. Met.*, **68**, 191 (1994)
- 5) Kuramoto, N.; Tomita, A.: *Polymer*, **38**, 3055 (1997)
- 6) Kuramoto, N.; Tomita, A.: *Synth. Met.*, **88**, 147 (1997)
- 7) Kuramoto, N.; Teramae, K.: *Polym. Adv. Tech.*, **9**, 222 (1998)
- 8) Kuramoto, N.; Takahashi, Y.: *React. Funct. Polym.*, **37**, 33 (1998)
- 9) Hori, T.; Kuramoto, N.; Tagaya, H.; Karasu, M.; Kadokawa, J.; Chiba, K.: *J. Mater. Res.*, **14**, 5 (1999)
- 10) Kuramoto, N.: *Kougyo Zairyo*, **47**(11), 57 (1999)
- 11) Kuramoto, N.: *M & E*, **27**(8), 182 (2000)
- 12) Su, S.; Kuramoto, N.: *Chem. Lett.*, **2001**, 504 (2001)
- 13) Su, S.; Kuramoto, N.: *Macromolecules*, **35**, 5752 (2002)
- 14) Yuan, G.; Kuramoto, N.: *Chem. Lett.*, **2002**, 544 (2002)
- 15) Yuan, G.; Kuramoto, N.: *Macromolecules*, **35**, 9773 (2002)
- 16) Yuan, G.; Takeishi, M.; Kuramoto, N.: *Polym. Adv. Tech.*, **14**, 428 (2003)
- 17) Yuan, G.; Kuramoto, N.: *Polymer*, **44**, 5501 (2003)
- 18) Yuan, G.; Kuramoto, N.: *Macromolecules*, **36**, 7939 (2003)
- 19) Sai, A.; Orihara, K.; Kuramoto, N.; Nomura, T.: *Seikeikakou*, **15**, 429 (2003)
- 20) Kuramoto, N.: *Mirai Zairyo*, **3**, 35 (2003)
- 21) Kuramoto, N.: *Shikizai Kyoukaishi*, **76**, 352 (2003)
- 22) Kuramoto, N.: *Material Life Gakkaishi*, **16**, 107 (2004)
- 23) Kuramoto, N.: *Seikei Kakou*, **17**, 790 (2005)
- 24) <http://www.maruai.co.jp/>

日本語表記参考文献

- 1) 倉本憲幸：はじめての導電性高分子，工業調査会，東京（2002）
- 10) 倉本憲幸：工業材料，**47**(11)，57（1999）
- 11) 倉本憲幸：M & E，**27**(8)，182（2000）
- 19) 載重輝，折原勝男，倉本憲幸，野村隆：成形加工，**15**，429（2003）
- 20) 倉本憲幸：未来材料，**3**，35（2003）
- 21) 倉本憲幸：色材協会誌，**76**，352（2003）
- 22) 倉本憲幸：マテリアルライフ学会誌，**16**，107（2004）
- 23) 倉本憲幸：成形加工，**17**，790（2005）