絶縁性であるという高分子化合物の基本的性質に反して電気を流すことのできる“導電性高分子”は、新しい機能性高分子として大きな注目を集めている。しかしながら、これまで検討されてきた導電性高分子は①大気中で不安定であり、②不溶・不融性で成形性に乏しいため、実用的な応用面が制限されてきた。

①の大気中での安定性に関しては、ポリアニリンが優れた安定性を有することが明らかになってきている。②の導電性高分子の成形性向上は、最近の技術開発の重要な方向となっており、可溶性中間体を利用する方法、あるいは置換基を導入して溶剤可溶性にする方法など、種々の提案がなされている。

一方、ポリアニリンも脱ドーピング状態では可溶性になるという報告があり^{1)~3)}、自立性フィルムも作られているが、低分子量のためもろくすぐに割れてしまうという。われわれはアニリンの化学酸化重合の条件を検討することにより、溶剤に可溶性で、しかも非常に高分子量のポリアニリンを得ることができたので、ここにその特徴を紹介する⁴⁾。

可溶性ポリアニリンは、酸性条件下にてアニリンの化学酸化重合を行い、アンモニア水で脱ドーピングすることにより得た。低温で重合したポリアニリンほど分子量は高く、 -3°C で重合したポリアニリンは脱ドーピング状態で極限粘度 $[\eta]=1.23$ という高い値を示した。図1に GPC の結果を示す。重量平均分子量はポリスチレン換算で16万であった。この可溶性ポリアニリンは *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) と濃硫酸にのみ可溶性で、ポリマーの98%以上が溶解する。

この高分子量の可溶性ポリアニリンの NMP 溶液から、キャストイングにより膜厚数十 μm の自立性フィルムが得られる。溶剤の加熱乾燥工程でポリアニリンが架橋するため、得られたフィルムはもはや完全に不溶性になってしまう。このポリアニリンフィルムをプロトン酸水溶液中に浸漬しプロトン酸ドーピングすることにより、電導度 $10^{-4}\sim 30\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の導電性ポリアニリンフィルムが得られる。大気中での安定性は非常に良好で、1年以上にわたって電導度はほとんど変化していない。これらの自立性ポリアニリンフィルムの機械的強度を図2に示す。高分子量化しているため、 $500\sim 900\text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ という汎用ポリマーなみの高い引張強度を有している。

可溶性ポリアニリンの希薄 NMP 溶液をポリエステルフィルム上にコーティングしプロトン酸ドーピン

(ポリスチレン標準, 溶離液: $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{LiBr/NMP}$)

図1 可溶性ポリアニリンの分子量分布曲線 (GPC)

図2 ポリアニリン自立性フィルムの引張応力-ひずみ曲線

グすれば、フィルムの表面抵抗を $10^4\sim 10^8\ \Omega/\square$ 程度に下げることができる。

このように溶剤可溶性でしかも高分子量のポリアニリンが得られたことにより、導電性高分子の用途は今後大きく展開していくものと思われる。

文 献

- 1) M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein: *Synth. Met.*, **21**, 21 (1987)
- 2) Jin-Song Tang, Xia-Bin Jing, Bao-Chen Wang, Fo-Song Wang: *Synth. Met.*, **24**, 231 (1988)
- 3) Rong-Zhong Jiang, Shao-Jun Dong: *Synth. Met.*, **24**, 255 (1988)
- 4) M. Abe, A. Ohtani, Y. Umemoto, S. Akizuki, M. Ezoe, H. Higuchi, K. Nakamoto, A. Okuno, Y. Noda: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1736

阿部 正男 Masao Abe (日東電工(株)中央研究所・副主任研究員, 専門=高分子合成)