

# 非対称 a-ODPA を用いた 可溶性ポリイミド/ポリアニリン混合物の作製

(日大院理工) ○木村優介, 青柳隆夫

(宇宙機構航空部門) 石田雄一, 横田力男 (東大院工) 横関智弘

## [要旨]

極性溶媒への可溶性を持つ全芳香族の非対称ポリイミド ISAS-TPI-2 と、導電性を有する芳香族高分子であるポリアニリン(PANI) との混合物フィルムを作製することで、耐熱性高分子ポリイミド(PI) の導電性高分子への展開を試みた。 PANI 分散 PI 溶液を調製しキャスト製膜・熱処理を行うことでフィルムを作製し、評価を行った。 その結果、残存溶媒を含むものの、導電性を有する PI/PANI 混合フィルムの作製が可能であることが分かった。 しかし 214°C を越える温度領域では PANI が導電性を失うため、より低い温度での成形法を見出すことが課題として残った。

## [1.緒言]

PANI は安価で入手性が高く、空気中で安定であるため、実用に近い導電性高分子として注目される芳香族系の高分子である。酸化還元状態によって4種の異なる構造を取り、特に、有機酸などでプロトン付加を行うことで得られる半酸化状態のエメラルジン塩(ES)(Figure 1)構造が導電性を示すことが知られている<sup>1)</sup>。ES は共役構造により分子鎖が剛直となるため不溶・不融で成形性に乏しいという性質を持つ。そこで一般には Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) や Camphorsulfonic acid (CSA) といった機能性ドーパントを付加することで、擬似的な可塑性や分散性を発現させ、成形性を持った樹脂をバインダとして複合化をおこなうことで、帯電防止フィルムや電磁波シールド材料としての利用がなされている。

PANI の樹脂バインダとの複合化における先行研究として、これまでに汎用高分子であるポリスチレン(PS) やポリエステル(PET) との混合系が作製されているが<sup>2)</sup>、PI などの耐熱性高分子を用いた例はない。そこで本研究では、非対称 a-ODPA の導入により極性溶媒への可溶性と熔融流動性を発現した、(a-ODPA/1,3,4-APB)を主骨格とした全芳香族ポリイミド ISAS-TPI-2 をバインダとして用いることで、導電性を有する PI/PANI 混合物の作製が可能であるかについて検討を行った。

## [2.実験]

PANI について、ドーパントとして Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) 、*p*-Toluenesulfonic acid (PTSA) を任意の比率で付加したペーストを用いた。また、バインダ樹脂として、Acetic anhydride と Triethylamine を用いて化学イミド化をおこない、重合度を  $n=26$  に調整した PI(a-ODPA/1,3,4-APB/PA) (以下  $PI_{n=26}$ ) (Scheme 1)、または同一な主骨格を持つ PI(以下  $PI_{上海}$ ) を上海樹脂合成研究所より入手し、これを用いた。  
① PANIペースト(PANI:59wt%, DBSA:41wt%)を溶媒 N,N-Dimethylacetamide (DMAc) へ投入し、超音波洗浄機を用いて60min の攪拌・分散を行った。次にこの溶液に  $PI_{n=26}$  を加えて終夜攪拌を行い、PANI分散PI溶液を作製した。 ②PANI ペースト

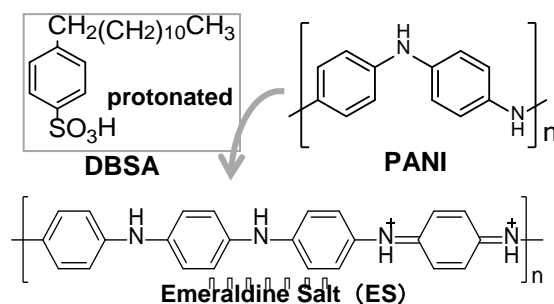
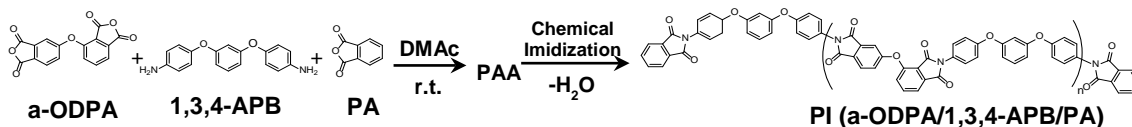


Figure 1 Electrically conductive polyaniline (ES)



**Scheme 1 Synthetic scheme of PI(a-ODPA/1,3,4-APB/PA)**

(PANI:30wt%, DBSA:70wt%、PANI:30wt%, DBSA:35wt%, PTSA:35wt%)、PI<sub>上海</sub>をDMACへ投入し終夜攪拌を行いPANI分散PI溶液を作製した。①、②で作製した溶液を、ガラス板上に貼り付けたUPILEX-75S®フィルム上に流涎し、空气中で60°C/90min, 150°C/30min、真空中で200°C/30min, 250°C/30minの乾燥・熱処理を行いPI/PANI混合フィルムを作製した。作製したフィルムについて、抵抗計(HIOKI製, RM3544)を用いて、四端子法によって導電性を測定した。

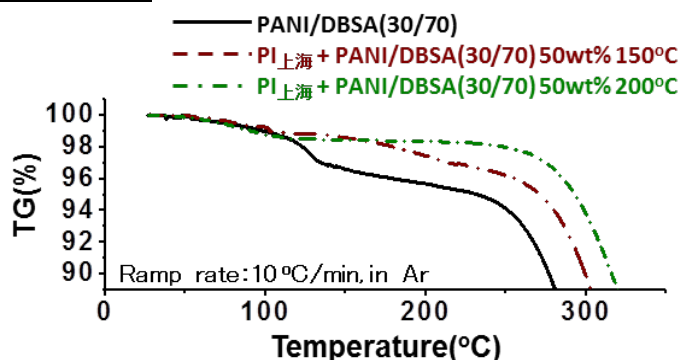
### [3.結果と考察]

#### 3.1 PI/PANI 混合物フィルムの作製条件と導電性

PI に対して PANI ペーストを 50wt% と高い割合で混合した場合においても、自己支持性のあるフィルムが作成できることが分かった(Figure 3)。

作製したフィルムの導電性測定の結果を Table 1 に示す。最終熱処理温度が 250°C のフィルムは導電性を示さず、200°C のフィルムでは一部のフィルムが導電性を示した。また、最終熱処理温度が 150°C

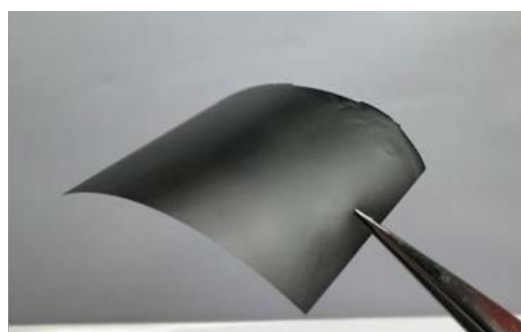
のフィルムは残存溶媒によると考えられる重量減少を示すものの全てのフィルムで導電性を示し、PANI 混合比が 15% を越えるフィルムは特に良好な導電性を示した。また、熱重量分析 TGA により PANI ペーストの熱安定性を確認したところ、200 °C 付近からドーパントの揮散によるものと考えられる重量減少が起きていることがわかった(Figure 2)。



**Figure 2 TGA thermograms of doped PANI and PI/PANI blends**



PI<sub>n=26</sub> + PANI/DBSA(41/59) 10wt% 150°C



PI<sub>上海</sub> + PANI/DBSA(30/70) 50wt% 150°C

**Figure 3 Photographs of PI/PANI blends**

#### 3.2 ドーパントの検討

高い温度領域での耐酸化性の向上を目的として、ドーパント DBSA を長鎖アルキルを

持たない PTSA に置き換えた PANI ペーストの使用について検討を行った。各 PANI ペーストについて、TGA を測定したところ、各ドーパントの沸点 (DBSA:201.5 °C, PTSA:140 °C) から、ドーパントの揮散によると考えられる重量減少が開始していることが分かった (Figure 4)。また、最終熱処理温度が 150°C の、PANI 混合比が 15% を越えるフィルムでは、PTSA を含むドーパントがより良好な導電性を示すことが分かった。

これについては、PANI へのドーパント仕込みを重量比で合わせたことで、DBSA70wt% に対し DBSA35wt%PTSA35wt% では、モル比で 1.3 倍多くドーパントが仕込まれていたことや、DBSA に対して PTSA はアルキル鎖による立体障害が少ないため、PANI との塩形成がより容易であったためではないかと予想している。

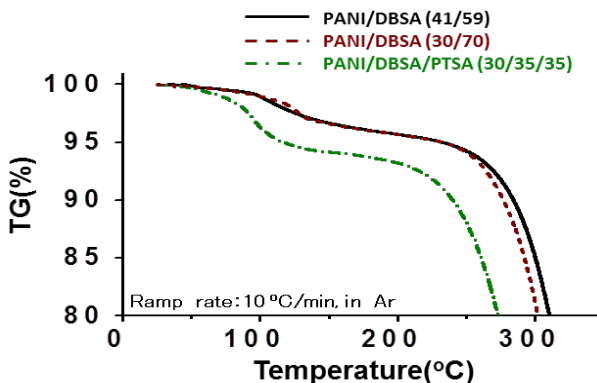


Figure 4 TGA thermograms of doped PANI

Table 1 Electrical conductivity of PI/PANI blends

PI	Type of dopant	PI /PANI paste content (wt%)	PANI content (wt%)	Conductivity (S/m)		
				250°C	200°C	150°C
PI <sub>n=26</sub>	DBSA 41wt%	90/10	5.9	-a)	-a)	0.10
	DBSA 41wt%	70/30	18	-a)	2.8	19
PI <sub>上海</sub>	DBSA 70wt%	70/30	9.0	-a)	-a)	0.78
	DBSA 70wt%	50/50	15	-a)	2.2	20
PI <sub>上海</sub>	DBSA35wt% PTSA35wt%	70/30	9.0	-a)	-a)	0.71
	DBSA35wt% PTSA35wt%	50/50	15	-a)	2.3	44

a) The electric resistance exceeds a measuring limit (>0.03 S/m)

### 3.3 フィルム作成 (乾燥) 条件の検討

残存溶媒の除去を目的として、導電性を保ちつつ脱溶媒を行う方法について検討を行った。150°C/30min まで熱処理したフィルムについて、次に真空中 200°C/30min の熱処理を行う代わりに、真空中で 150°C/20h または 22h の熱処理を行い、フィルムを作成した。結果を Table 2 に示す。真空中 150°C で長時間熱処理を行ったフィルムは、200 °C まで熱処理を行ったものと比較して、導電性を保ちながら、150~200 °C 程度の低温領域で脱溶媒と考えられる重量減少の現れないフィルムを作成できた (Figure 5)。

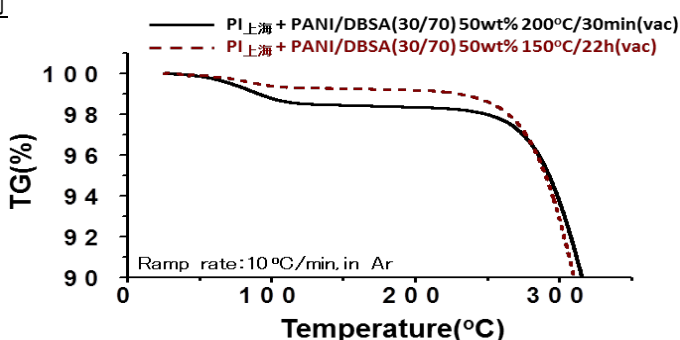


Figure 5 TGA thermograms of PI/ PANI blends

Table 2 Effect of drying conditions on electrical conductivity of PI/ PANI blends

PI	Type of dopant	PI /PANI paste content (wt%)	PANI content (wt%)	Conductivity (S/m)		
				150°C /30min	150°C(vac) /20~22h	200°C /30min
PI <sub>n=26</sub>	DBSA 41wt%	70/30	18	19	9.3	2.8
PI <sub>上海</sub>	DBSA 70wt%	50/50	15	44	6.4	2.3

### 3.4 PI/PANI 混合物の溶融成形性の検討

作製した PANI / PI フィルムを用いて、バインダ樹脂の溶融温度での成形が可能かについて検討を行った。まず、ドーパントに DBSA を 41wt% 含む PANI ペーストを混合した、240°C 熱処理の各 PI/PANI フィルムについて、動的粘弾性測定 DMA を測定した結果(Figure 6)、PANI 量が増加するにつれて樹脂の流動性が制限されることが分かり、混合比が 10wt% 程度でも樹脂の流動性が大きく損なわれることが分かった。

また、異なるドーパントを 70wt% 含む PANI ペーストを、フィルム中に 50wt% 添加した 150°C 熱処理の各フィルムについて DMA を測定した結果(Figure 7)、PI 固有の 220°C 程度の  $T_g$  に対して、それぞれのフィルムで残存溶媒の影響と考えられるブロードな弾性率の低下が見られた。また、214°C 程度からドーパントの種類によらず急激な弾性率の上昇が見られ、流動性が損なわれていることが分かった。これについて先行研究によると、PANI 単体における温度-弾性率プロットにおいても、210°C 以上から分子鎖間の架橋によって説明される弾性率の急激な上昇が見られる<sup>3,4)</sup> ことから、この PI/PANI フィルムにおいても同様に、混合物中で PANI 分子鎖の架橋が発生したためであると考えられる。

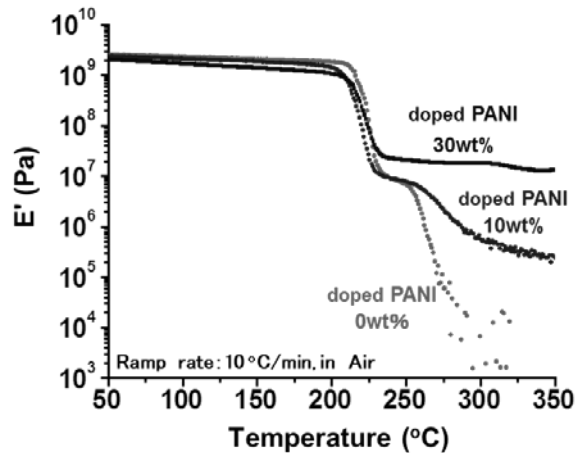


Figure 6 DMA curves of PI and PI/PANI blends

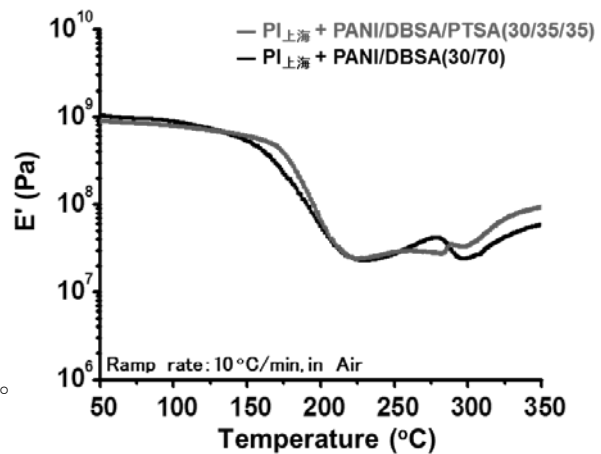


Figure 7 DMA curves of PI/PANI blends

### [4.結言]

可溶性を持つ非対称熱可塑性 ISAS-TPI2 : PI (a-ODPA/1,3,4-APB/PA) と導電性 PANI ペーストを用いて、導電性を有する PI/PANI フィルムが作成できた。特に 150°C 熱処理フィルムは、残存溶媒を含むが高い導電性を示すことが分かった。しかし 214°C を越える温度領域では、PANI がドーパントの揮散や PANI 分子鎖の変性によって導電性を失うため、バインダ樹脂の溶融温度での成形・加工が難しく、より低い温度領域での成形法を見出すことが課題として残った。

### [5.参考文献]

- 1) 倉本憲幸, 色材協会誌 Vol. 76 (2003), 9, 352-359
- 2) 細田 正和, 倉本 憲幸, 色材協会誌 Vol. 81 (2008) 6, 198-206
- 3) 椿原啓, 櫻井伸一郎, 藤澤勢起, 高分子論文集 (1998), 55, 430
- 4) 井出孝, 上田憲司, 椿原啓, 高分子論文集 (2001), 58, 130