

論文内容要旨 (和文)

平成21年度入学 博士後期課程

専攻名 有機デバイス工学専攻

氏 名 後藤 晃哉



論 文 題 目 加熱ドーブ法による導電性ポリアニリンの作製と特性評価

本論文は五章構成とし、第一章では、導電性高分子ポリアニリンと強酸基含有長鎖アルキルとの複合化方法、熱可塑樹脂や熱硬化樹脂への導電性付与を目的としたブレンドに関して過去の報告例を系統的にまとめて報告している。

ポリアニリンは強酸基含有長鎖アルキルと複合化することで導電性と成形加工性を発現する。複合化方法によりポリアニリン/強酸基含有長鎖アルキル複合体の分子・電子状態、物性が大きく異なり、中でも加熱ドーブ法を用いた場合は、特異な電子状態、高次構造となることが報告されている。しかし加熱ドーブ法には数多くの要因が混在しており、系統的理解はなされていない。第二章では、分子量、重合時の残存強酸基量が異なる複数のポリアニリンと強酸基含有長鎖アルキルとの混合物を加熱または加熱とせん断を加えることで複合化した。これら複合体の一次粒子形状や高次構造、電子状態、導電性を観察、測定し、加熱ドーブ法のメカニズムや物性に与える影響に関して詳細に検討した。その結果、加熱温度の上昇に伴ってドーブ率が上昇し、また、数十マイクロメートルほどのポリアニリン凝集体が徐々に分散していく様子が観察された。加熱処理前後でポリアニリンの一次粒子形状に大きな変化はなかった。一方UV-vis-NIRスペクトルにおいて、重合時の残存強酸基量が少ないポリアニリンを加熱ドーブした際にポリアニリンの広がり鎖に由来すると考えられる赤外領域の顕著な吸光が見られた。これらのことから、加熱ドーブではドーパントが熱運動によりポリアニリン凝集体、一次粒子内部に侵入し、ポリアニリン分子鎖の初期状態を維持したままドーブが進行することが示唆された。また、重合時の残存強酸基量が多いポリアニリンではポリアニリンのランダムコイル鎖に由来すると考えられる800nm付近の吸光が見られたことから、重合時の精製過程によってポリアニリンの初期状態が異なることが考えられた。ポリアニリン重合後、強酸基を除く処理を行い、その後加熱ドーブを施すことで導電性が向上することが確認された。

第三章では、加熱ドーブ法を利用したポリアニリン含有熱硬化樹脂を取り上げている。これまで報告されてきたポリアニリン含有熱硬化樹脂の多くは硬化成分としてエポキシ樹脂用いられてきたが、導電性と成形性の両立が困難であった。従来方法ではポリアニリンをエポキシ樹脂に添加後、機械的な分散処理を施した後に成形している。この方法では、導電性向上のために多量のポリアニリンを加えるとチキソトロピーの発現により急激な粘性増加が起こり、成形性が著しく悪化する。また、エポキシ樹脂とポリアニリンでは相溶性に乏しく、均一な導電性を持つ成形物を得ることが難しい。そこで、ポリアニリンとの相溶性を考慮して硬化成分にスチレン誘導体を用いるとともに、加熱ドーブによって複合状態を制御したポリアニリン/強酸基含有長鎖アルキルを熱潜在性触媒として利用することを試みた。ポリアニリン/強酸基含有長鎖アルキルはスチレン誘導体中で良好な分散性を示すとともに、加熱による反応開始、スチレン誘導体の重合の

進行が確認された。さらに分散、成形過程に加熱ドーブを導入することを試みた。成形前の段階において機械的な分散処理を施すことでポリアニリンと強酸基含有長鎖アルキルをある程度ドーブした状態に留めた。ポリアニリン/強酸基含有長鎖アルキル混合物にスチレン誘導体を加えたところ、チキソトロピーに伴う急激な粘度上昇は見られなかった。樹脂成形後に加熱することで、ポリアニリン凝集体が分散し、ドーブが進行するとともに、スチレン誘導体が重合していくのが観察された。これにより、多量のポリアニリンを添加しても良好な成形性、 10^9S/cm オーダーの良好な導電性を有する樹脂を作製することに成功した。

第四章では、ポリアニリン/強酸基含有長鎖アルキルと熱可塑樹脂とを加熱せん断によってブレンドし、分散状態や導電性について検討した。ポリアニリン/強酸基含有長鎖アルキルと熱可塑樹脂の分散状態は樹脂の粘度が大きく影響し、同程度の粘度のときに相互連続網目構造を形成することで良好な導電性を発現した。また、せん断の増加に伴い導電性の急激な低下が見られたが、ポリアニリンの孤立分散、ポリアニリン鎖のランダムコイル化によるものと考えられる。また、ブレンド後の成形物を水や塩酸に浸漬し、過剰量の強酸基含有長鎖アルキルを除去することによる分散状態、導電性への影響についても検討した。水や塩酸に浸漬することで強酸基含有長鎖アルキルが取り除かれており、導電性の劇的な向上が見られた。

第五章では、本論文で紹介したポリアニリン/強酸基含有長鎖アルキル複合体の有用性や熱硬化樹脂、熱可塑樹脂ブレンドへの応用可能性、今後の展望などを総括している。

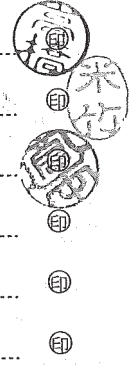
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成26年 2月18日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 高橋 辰宏
副査 米竹 孝一郎
副査 倉本 憲幸
副査
副査
副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 有機デバイス工学 専攻
氏 名 後藤 晃哉

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

..... 加熱ドーピング法による導電性ポリアニリンに関する研究
.....
.....

3. 審査年月日

論文審査 平成26年 1月30日 ~ 平成26年 2月14日
論文公聴会 平成26年 2月14日
場所 工学部10号館4階会議室
最終試験 平成26年 2月14日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	有機デバイス工学専攻	氏名	後藤 晃哉
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、成形性（熱可塑性、熱硬化性）と高導電性を両立した導電性ポリアニリン（PANI）樹脂を作製することを目的としており、PANI/長鎖アルキル含有ドーパント混合系の加熱ドーピングを行うことによる特異的な構造と物性に関する解析、さらに加熱ドーピングを応用した熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂とのブレンドに至るまで系統的に議論している。</p> <p>本論文は五章構成となっており、第一章は序論として本研究の背景と目的を述べている。</p> <p>第二章「加熱ドーピングがポリアニリンの構造・物性へ及ぼす影響」では、分子量、合成時の残存ドーパント量が異なる複数の PANI と長鎖アルキル含有ドーパントに対して、加熱温度、せん断量を変化させて加熱ドーピングを行い、各要素が及ぼす影響について議論している。その中で、閾値以上の温度で PANI 二次粒子が細かく分散するとともにドーピングが急激に進行していくこと、閾値温度は PANI 分子量、凝集体サイズに依存することを明らかにしている。また、合成時の残存ドーパントの有無、せん断量によって PANI のコンフォメーションが大きく異なり、特に残存ドーパントを完全に除去したものに対してせん断を与えずに加熱ドーピングを行った場合、広がり鎖状の PANI によるキャリアの非局在化が起きるといった特異な現象を見出し、その発現メカニズムを解明している。</p> <p>第三章「熱可塑性ポリアニリン/ポリオレフィンの構造と導電性」では、加熱ドーピングにより作製した熱可塑性 PANI とポリエチレンとを熔融混練したブレンド樹脂に対して溶媒浸漬することで、過剰ドーパントが除去されて高導電化することを見出している。さらに、ブレンド樹脂にカーボンナノチューブを添加、溶媒浸漬すると、PANI がカーボンナノチューブの周りに存在して導電路を補間することで、カーボンナノチューブのみ添加した樹脂よりも高い導電性と機械的特性を有した樹脂作製に成功している。</p> <p>第四章「ポリアニリン含有熱硬化樹脂の成形性と導電性」では、新規の熱硬化樹脂成形法として、PANI/長鎖アルキル含有ドーパントをカチオン性ビニルモノマーの熱潜在性触媒として利用すること、成形時に加熱ドーピングによる PANI の良分散化を利用することを提案している。本論文において得られた導電性は、現在国内外で報告されているポリアニリン含有熱硬化樹脂の中で最も高い値を実現した。</p> <p>第五章では研究全体を総括している。本論文は、PANI、長鎖アルキル含有ドーパントの加熱ドーピング時の現象について系統的に議論するとともに、PANI 含有熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂ともに世界最高レベルの導電性を実現し、導電材料デバイスへの新たな応用可能性を提案している。</p> <p>本論文の内容は2報の学術論文と4つの国際会議、5つの特許で発表済みである。投稿論文数は規定を満たしており、研究成果および論文内容ともに工学的貢献が十分に認められ、本論文を学位論文として合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>博士論文公聴会において、申請者の論文に関する試問および議論を通じて、申請者の学識、研究計画能力、研究能力などについて試験を行った。その結果、本申請者の能力は、博士（工学）の称号を得るのに十分であると判断し、よって学位授与に関する最終試験に合格と判定した。</p>			