


論文内容要旨 (和文)

平成16年度入学 大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻機能センサー工学講座

学生番号 04522402

氏名 吉川 均 

論文題目 ポリアニリン誘導体/ウレタンエラストマーブレンド物の相溶性と電気特性の安定性に関する研究

第一章 緒言

近年のエラストマー部品に対する市場ニーズは多様化しており、エラストマーへの要求(弾性、強度、減衰性、リサイクル性、導電性、等)も増加している。これに対し、充填剤やポリマーブレンド、架橋、等の手法により機能を付与する検討を行っている。その中でもエラストマー部品への電気特性制御は、今後のIT技術の進歩と共に必要性が増すと考えられ、重点的な開発を進めている。

第二章 導電機構と電気特性

エラストマーを導電化するための手法には、エラストマーに電解質を溶解させる方法(イオン導電)、カーボンブラック等の導電剤を分散する方法(分散導電)がある。イオン導電では、エラストマー中に溶解した電解質が電圧印加により解離し移動するため、ばらつきが少ない長所の反面、導電性が環境によって変動するという短所がある。一方、分散導電は、電子がエラストマー中の導電剤間をジャンプして移動するため、環境による導電性の変動は少ない長所があるものの、導電剤の分散状態に導電性が大きく依存されバラツキが大きいという短所がある。この分散導電の長所のみを発現させるために、導電剤の分散を微細にする検討を行ったが、大きく改良することは困難であった。

これらの長所、「イオン導電のもつ均一性」と「分散導電の持つ電子導電性」を併せ持たせるには、イオン導電並みの均一性(ナノオーダーの相溶性)を持った連続的な電子導電経路を作ることと考えた。このコンセプトを実現するためには、(案1)導電性ポリマーをエラストマー中に相溶化し電子導電経路とする、(案2)ナノオーダーサイズの繊維状の導電材料(例えば、単層カーボンナノチューブ)を微細に分散することが挙げられる。本論文では、(案1)について行った検討を重点的に報告する。

第三章 ポリアニリンとエラストマーのブレンドによる電気特性制御

通常の場合、導電性ポリマーが不溶不融であるために、導電性ポリマーがエラストマーに相溶化した導電経路(案1)を形成することは困難である。そこでポリアニリンの可溶化のために各種界面活性剤を検討した結果、長鎖のアルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとして用いることにより、溶剤への溶解性、ウレタンエラストマーとの相溶性を向上でき、その結果イオン導電と分散導電の長所を併せ持つ導電経路となることを突き止めた。

しかし、このブレンド物の環境安定性を促進的に評価するために、高温・高湿の環境下で導電性評価を行ったところ、導電性が時間と共に大きく低下する(以下、湿熱劣化と呼ぶ)ことが判明した。

本研究では、相溶性が良好なポリアニリン誘導体/ウレタンエラストマーブレンド物の湿熱劣化の抑制に関し、集中的な検討を行った。

第四章 湿熱環境での電気特性変化のメカニズム解明

本報のブレンド物が湿熱劣化する原因を、相溶性と電気特性の関係からメカニズム的に解析した。分散導電、イオン導電、導電性ポリマーのブレンド物を比較し、形態観察・UV-VIS スペクトルの解析、湿熱劣化品の再溶解現象を解析することによって、「ドーピングに関与していない界面活性剤ドーパントが湿熱環境下で水分に引き寄せられ、導電性ポリマーの分散機能が失われた結果、エラストマー中で導電性ポリマーが凝集し、導電経路が断絶した」との仮説メカニズムを検証した。そして、湿熱劣化抑制のためには、「エラストマー中のポリアニリン誘導体(導電経路)を凝集させないこと」が必要であると考えた。

第五章 電気特性の安定化

(1) 湿熱劣化抑制のための方策

エラストマー中で「ポリアニリン誘導体を凝集させない」ために、A.反応に関与していない界面活性剤の除去、B.スルホン酸基を付与したエラストマー(エラストマードーパント)と導電性ポリマーのイオン結合、C.ポリアニリンの芳香環平面の結晶化抑制(アルキル基置換ポリアニリン)、の方策を検討した。

中でも手法 B により、相溶性を維持しながら湿熱劣化を抑制でき、四章のメカニズムを裏付けることができた。

(2) 合成法と複合化手法

手法 B を行うためのポリアニリンの重合法は、従来の方法である界面活性剤ドーパントを用いた乳化重合と異なり、疎水性の強いエラストマーを用いているために、水系での重合が不均一となり、収率・相溶性が顕著に悪化する。そこで、導電性ポリマーの重合を行った後にエラストマーでドーピングする方法「エラストマードーパント法」を検討した。この方法で作製したエラストマーとポリアニリンの複合体は、パーコレーション閾値が小さく相溶性が優れ、湿熱劣化が改善することが判明した。また、ポリアニリンのみでなく置換基のあるトルイジン、エチルアニリンでも同様の湿熱劣化抑制効果が確認できた。これらの現象を UV-VIS スペクトル、TEM による形態観察により考察した。

第六章 総括


本論文で得られた結果は、導電性ポリマーをスルホン酸変性した疎水性のエラストマードーパントで複合化することによって電気特性のみならず、加工性(溶液、熔融)を改良でき、長期的に安定な導電体を提案するものであり、これまで限られていた用法を大きく広げることが可能である。

以上

論文内容要旨 (英文)

平成16年度入学 大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻機能センサー工学講座

学生番号 04522402

氏名 吉川 均 

論文題目 Studies on electrical property and miscibility of polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends

It is very important to combine electrical conductivity with elasticity and other mechanical properties for the development of soft electronic devices and its components. Each type of conventional electrically conductive elastomer has its disadvantage. The "ionic conduction" type elastomer, which employs the conduction of ionic electrolyte in polar elastomer, shows excellent conductivity uniformity but its electrical conductivity exhibits poor environmental stability. While the "dispersed electronic conduction" type, which are distributed with conductive fillers in the insulating elastomer matrix, exhibits excellent environmental stability but its electrical conductivity is hampered by high percolation thresholds and poor conductivity uniformity.

The aim of this work is to fabricate a hybrid material of polyaniline/polyurethane (PANI/PU) with good electrical conductivity uniformity and environmental stability. PANI was chosen due to its environmental and electrical conductivity stability and processability. We propose the concept of continuous conductive pathways by PANI within the elastomer matrix in the hybrid material.

Our miscible blend of PANI/PU showed preferable electrical conductivity at lower percolation threshold compared to immiscible PANI/polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene copolymer (SIS) blend and carbon black (CB)/PU composite. The electrical conductivity of PANI/PU decreased and the morphology changed with aging time under high moisture and temperature condition. By re-dissolving and re-casting of treated PANI/PU film, the electrical conductivity and morphology were found to recover to the original state of the untreated film. The recovery mechanism of the conductivity and morphology was also proposed here.

To further improve the electrical conductivity stability of PANI/PU in such condition, polymeric dopant of polyurethane with sulfonic acid functional group (SA-PU) was used. The doping effect of the polymeric dopant and its mechanism were also discussed in this study.

Concluding remarks and the scope for future are given at the end of this study.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成19年2月8日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

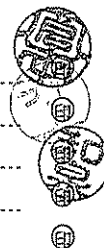
主査 倉本 憲幸

副査 井上 隆

副査 和泉 義信

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 生体センシング機能工学 専攻

氏名 吉川 均

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

「ポリアニリン誘導体/ウレタンエラストマーブレンド物の相溶性と電気特性の安定性に関する研究

3. 学位論文公聴会

開催日 平成19年2月7日

場所 9-300-2号室

4. 審査年月日

論文審査 平成19年1月24日 ~ 平成19年2月6日

最終試験 平成19年2月7日 ~ 平成19年2月7日

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

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	生体センシング機能工学	氏名	吉川 均
学位論文の審査結果の要旨			
<p>第一章では、エラストマー機能化のための研究経緯と導電性付与のための従来技術、そして導電性ポリマーとエラストマーとの複合化による導電化の目的と本研究の属する技術分野を概説した。</p> <p>第二章では、イオン導電と分散導電の電気特性の長所・短所をモルフォロジー的に考察した。それらの長所を併せ持つための材料コンセプトの構築を行い、その方策として、導電性ポリマーとエラストマーの複合体の提案した。</p> <p>第三章では、第二章のコンセプトの可能性を確かめるために、エラストマーとの複合化の予備検討を行った。その中で疎水性のドーパントによるポリアニリンとエラストマーの複合化によってコンセプトの可能性を確認した。その検討経緯と湿熱環境での安定性（湿熱劣化）の課題について報告した。</p> <p>第四章では、湿熱環境で電気特性が顕著に変化するメカニズムを、モルフォロジーと電気特性の相関性を見つけ出すことにより解明し、さらに安定化のための材料設計を提言した。</p> <p>第五章では、提言した材料設計を実現するための方策の可能性を実験によって確認した。導電性ポリマーの合成法や複合化手法の中で、湿熱劣化の抑制の可能性が高い手法を見つけ考察した。</p> <p>第六章では、第五章で得られた湿熱劣化改善の手法を、さらに発展させエラストマーのドーパント化の検討を行うことにより二、三章で提案した複合化コンセプトも同時に達成した。この結果を定量的な考察を加えながら追究した。</p> <p>第七章では、本研究で得られた成果のまとめと今後の研究への展望について述べた。これらの成果は、相溶性が良好な導電性ポリマーとエラストマーの複合体の電気的特性を長期に安定化させる場合に広く応用できると考えられる。また、電気特性のみならず、加工性（溶液、熔融）を改良できることから、これまで限られていた導電性ポリマーの用法を大きく広げソフトな機能が要求される電子機器の分野へ広げることが可能である。</p>			
【論文】			
<p>Hitoshi Yoshikawa, Tetsuo Hino, Noriyuki Kuramoto; "Effect of temperature and moisture on electrical conductivity in polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends" <i>Synthetic Metals</i> 156 (2006) 1187-1193 (accepted 19 August 2006)</p>			
【特許】			
<p>吉川均、倉本憲幸 “導電性ポリアニリン溶液およびその製法” 特開 2003-277500 吉川均、倉本憲幸 “導電性ポリマー溶液の製法” 特開 2005-290042 吉川均、倉本憲幸 “導電性ポリマー溶液の製法” 特願 2005-238775 吉川均、倉本憲幸 “導電性ポリマー溶液の製法” 特開 2006-176753 吉川均、倉本憲幸 “導電性ポリマーの製法およびそれによって得られた導電性ポリマー” 未公開 特願 2006-143261</p>			
<p>この研究成果は、工業的利用価値が高く、既にレフリーつき英語投稿論文としてアクセプトされ国内特許として 5 件出願されている。よって上記の研究を博士論文に値すると認め、合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、最終試験を口頭により本論文およびそれに関連する分野に対して行った。本学位申請者は、基礎学力を有するだけでなく、研究課題について独自の視点から実験計画を立案し、考察する問題解決力、洞察力を有すると審査委員一同が認めた。よって博士（工学）の学位授与に関する最終試験に合格と判定した。</p>			