

平成 11 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)

氏 名 蘇 仕 健 (Shi-Jian SU)

論文題目 **Studies on Functional Processable Polyaniline and Its Complexes**

和訳題目 機能性で加工可能なポリアニリンとその複合体に関する研究

- **Abstract**

Polyaniline (PANI) is one of the most promising inherently conducting polymers (ICPs) because of its straightforward polymerization, environmental stability, relatively high conductivity, and potential use in a wide range of applications, including electrochromic devices, light-emitting diodes, electrostatic discharge protection, secondary batteries, electrorheological fluid, and corrosion protecting paint. However, PANI has been generally categorized as an intractable polymer because of the difficulty in either thermal or solution processing that limits its industrial application. This dissertation describes several new processes for the preparation of processable polyanilines, which also concomitantly afford the resulting polyanilines unique physical properties, such as optical and chiroptical properties, besides electrical conductivity. The dissertation contains 7 chapters, as shown in the following.

1. The backgrounds and the purposes of this research work are described. A review of the previous relevant researches is also given here.
2. Processable PANI doped and complexed with 4-dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) was synthesized by one-step micellar chemically oxidative polymerization of aniline in the presence of DBSA. Resultant PANI/DBSA complex at appropriate DBSA content is well dispersible in water and in organic solvents, enabling preparation of conducting blends with conventional polymers in either aqueous or organic media. Increase of DBSA/PANI molar ratio can improve the conductivity of PANI composite prepared from the aqueous system owing to the increase of dispersity of PANI in the presence of excess DBSA that acts as an anionic surfactant.
3. Two processes were investigated to prepare PANI/TiO₂ nanocomposite with macroscopic processability, involving γ in situ γ deposition polymerization of aniline in the presence of TiO₂ nanoclusters and combination of sulfonic acid-doped PANI solution with anionic surfactant-coated TiO₂ suspension in chloroform. Compared with the former method, the TiO₂ content of composite film can be easily controlled by changing PANI/TiO₂ ratio. The nanocomposite film shows suitable conductivity (1–10 S/cm), and it increases after thermal treatment at 80 °C for 1 h at suitable TiO₂ content. Unique physical properties are expected owing to combination of conductivity of PANI with UV-sensitivity of TiO₂.
4. A novel process was developed to synthesize optically active PANIs in organic media by using 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ) as the oxidizer and either enantiomer of camphorsulfonic acid (CSA) as the chiral inductor. It readily dispels the potential influence of water involved in the classical

aqueous media on their chirality. Either thin films of PANIs/(+)-CSA and PANIs/(-)-CSA or their solutions exhibit mirror-imaged circular dichroism (CD) spectra in the UV/visible region, indicating diastereoselection in the electron-transfer polymerization. The films were confirmed to retain their chiral conformations during reversible dedoping/redoping sequences in the solid state. Unique chiroptical properties of PANIs/(+)- or (-)-CSA dissolved in various organic solvents indicate that a solvent effect exists on their chain conformations and subsequent chiroptical properties, and the solvent effect is strongly dependent upon the structure of parent monomers and the nature of organic solvents.

5. An effective facile route was developed to prepare (+)- or (-)-CSA-induced optically active poly(*o*-ethoxyaniline) (PEOA) in organic media although the presence of a large ring substituent. Mirror-imaged CD spectra found for thin films of PEOA/(+)- and (-)-CSA or their solutions in the UV/visible region indicate the enantiomeric nature of the resultant PEOA, which arises from the macroasymmetry of the polymer backbone and not the CSA dopant because of the γ memory γ of chiral conformation in the absence of any counter ions in the solid state. The presence of the flexible ethoxy group induces better organic solubility than its parent PANI/CSA salt to enable solution processability of PEOA, and there is also a strong solvent effect on the polymer's chain conformation and subsequent chiroptical property. Such optically active PANIs may have potential applications, such as electrochemical asymmetric synthesis, chiral chromatography, and chiral electrocatalysis. Solvent dependence of their chiroptical properties is of particular importance toward their applications in organic media.

6. Several optically active copolyanilines that form different helix structures from those of corresponding homopolymers were obtained by chemically oxidative polymerization with (+)-CSA as the chiral inductor. Formation of the genuine copolymers rather than mixtures of the homopolymers was confirmed by cyclic voltammograms, UV/visible and CD spectra. The CD spectra of PANI and poly(aniline-*o*-*o*-toluidine) at suitable copolymer composition revealed that their helical windings induced by the same chiral acid are reversed to each other. Similar phenomenon was also observed for poly(aniline-*o*-*o*-anisidine). This stereocontrolled polymerization of aniline derivatives affords a method to tailor-make electrically conductive materials with specific electrochemical and chiroptical properties. As a proof-of-concept, extension of this approach to other optically active polymers will be also expected.

7. General conclusions are given.

「和文要旨」

ポリアニリン (PANI) は空気安定性に優れており、合成が容易で材料が安価であるなど実用性において最も近い位置にある高導電性高分子である。一部ではすでに実用化されており、帯電防止材料、電磁波シールド材、防錆塗料、LED、二次電池の正極材料、エレクトロレオロジー流体用分散剤などの幅広い応用分野を持っている。しかし芳香族導電性高分子として剛直な主鎖を持ち、一般に不溶、不融であって加工性に劣ることにより使用分野が制限されてきた。

本研究では加工性に劣るポリアニリンの加工性向上技術について種々の観点から研究を行っており、同時に導電性の他に光学活性のような特別な物性を与えるポリアニリンの研究を行った。この論文は7章で

構成してある。

1. 導電性ポリアニリンの加工性向上技術と光学活性共役系高分子に関する研究について概説し、本研究の背景と意義について述べる。
2. 4-ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)をドーパントとして加工性の良好なポリアニリンをDBSAの存在下でアニリンを一段階ミセル化学酸化重合することにより合成した。適当なDBSA含量で得られたPANI/DBSA複合体は水中あるいは有機溶媒中に高分散できるので、水中あるいは有機溶媒中で一般的なポリマーと導電性ブレンドが合成できる。過剰なDBSAの存在下においてPANIは水中で分散性が高くなるので、DBSA/PANIモル比の増加は水系で作ったPANI複合体の導電率を上昇させる。この加工性の良好なポリアニリンの合成と性質について述べた。
3. 加工性の良好なポリアニリンと二酸化チタンナノ複合体(PANI/TiO₂)の合成を二つの方法により研究した。一つはTiO₂ナノクラスタの存在下によるアニリンの沈殿重合であり、もう一つはスルホン酸でドーブしたPANI溶液とアニオン性界面活性剤でコートしたTiO₂サスペンションをクロロホルム中で組み合わせる方法である。前の方法と比較すると、PANI/TiO₂比を変えることによって複合体フィルムのTiO₂含量を容易に制御できる。ナノ複合体フィルムは適当な導電率を示し(1-10S/cm)、適当なTiO₂含量で80-100℃1時間加熱処理によってその導電率が上昇する。PANIとTiO₂光触媒を組み合わせることによって、導電性などの性質を改善することを見出した。
4. 酸化剤とキラル誘導体として、それぞれ2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)とカンファースルホン酸(CSA)を使って有機溶媒中で光学活性ポリアニリンの合成について研究した。従来の水中に限られていた重合による、水からのPANIの螺旋特性に与えた影響を排除出来る。PANI/(+)-CSAとPANI/(-)-CSAのフィルムと溶液どちらでも紫外・可視光範囲内において鏡像関係にあるCDスペクトルを示し、この電子移動重合の立体選択性を明らかにした。固体フィルムは可逆脱ドーブ/再ドーブ循環中におけるキラル立体配置を保持することを証明した。得られたPANIのいろいろな有機溶媒中での特有な光学活性はPANIの主鎖立体配置、さらに光学活性における溶媒効果が存在することを示した。その溶媒効果はモノマーの構造と溶媒の本質に強く依存している事を明らかにした。
5. 有機溶媒中で、容易に光学活性ポリエトキシアニリン(PEOA)を合成する方法を開発した。PEOA/(+)-CSA・PEOA/(-)-CSAフィルムとその溶液のCDスペクトルは光学活性PEOAの立体構造を示す。そのキラル立体配置は固体状態においてアニオンが存在しなくても保持している。得られたキラル立体配置はカンファースルホン酸ドーパントによるものではなく、ポリマーの不斉構造の結果であることを証明した。エトキシ基の存在はPEOAにPANI塩より高い有機溶媒溶解性、さらに加工性を与える。PEOAの主鎖立体配置、さらに光学活性における溶媒効果も存在する。得られた光学活性ポリアニリン誘導体は電気化学不斉合成、キラルクロマトグラフィ、キラル電気触媒などの幅広い応用分野が期待できる。
6. カンファースルホン酸をキラル誘導体として、ホモポリマーと全然違ったヘリックス構造を持つ光学活性ポリアニリン共重合体を合成した。ホモポリマーとの混合物ではなく共重合体であることをCV、UV/visible、CDスペクトルにより証明した。アニリンとトルイジンの共重合体とPANIのCDスペクトルは全く逆の立体配置を示した。同様な結果はアニリンとアニシジンの共重合体においても見出された。このポリアニリン誘導体による立体構造制御可能な重合は特異的な電気化学と光学活性を持つ導電性材料の新しい合成方法を提供する。
7. 結論について述べた。