

導電性高分子皮膜の形成法に関する研究

芦澤 里樹・尾形 正岐

Formation of Conducting Polymer Coating on Metals for Corrosion Protection

Satoki ASHIZAWA and Masaki OGATA

要 約

導電性高分子の防食皮膜への応用を目的に、鉄素材への導電性高分子の成膜について検討した。ポリピロールの電解重合、ポリアニリンおよびポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の塗装により、鉄素材へ導電性高分子皮膜の形成を行った。抵抗測定の結果から、導電性高分子皮膜の表面抵抗率は $10^2 \sim 10^5 \Omega/\square$ であることが分かった。自然電位・分極電位の測定の結果から、鉄板に導電性高分子を成膜することで耐食性を付与できることが分かった。

1. 緒 言

導電性高分子は電子機器など様々な分野で応用展開がなされており、導電性だけでなく、防食性にも優れるという特長が報告されている¹⁾。金属材料は優れた機械的強度を持ち加工性に富むため、自動車、機械、電気・電子などの各種産業をはじめ日用品に至るまであらゆる分野で使用されている。金属材料を製品として使用する際には、その耐食性が重要な要素となるが、鉄など一般に用いられている金属材料は耐食性に優れているとは言えず、腐食により強度の大幅な低下や変形が起きてしまう。そこでめっきや塗装などの処理を施すことで防食性を付与している。ところが、近年では材料コストの高騰・煩雑な廃水処理・有害物質の規制などにより、従来通りの方法を用いることができなくなるという問題が起きている。また、最近では電子機器等の携帯性向上の理由から製品の軽量化に対する要求が高まっており、金属に比べて比重の小さい高分子材料で防食処理を行うことで、製品の大幅な軽量化が期待できる。そこで本研究では、金属材料に導電性高分子を成膜し防食性を付与することを検討する。

2. 実験方法

2-1 ポリピロールの成膜

鉄板へのポリピロールの成膜は、電解重合法により行った。純水にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（関東化学㈱）を溶解した後、ピロール（関東化学㈱、鹿特級）を溶解することにより重合溶液を調製した。重合溶液をガラス容器に入れ、鉄板（67×100×0.3mm、㈱山本鍍金試験器、ハルセル陰極板）を電極として電解重合することで、鉄板上にポリピロール膜を成膜した。電

解重合装置を図1に示す。



図1 電解重合装置

2-2 ポリアニリンの成膜

2-2-1 ポリアニリンの合成

ポリアニリンは化学酸化重合により合成した。1Nに調製した塩酸（和光純薬工業㈱、試薬特級）にアニリン（和光純薬工業㈱、試薬特級）を溶解し、酸化剤としてペルオキシ二硫酸アンモニウム（和光純薬工業㈱、試薬特級）を加えて3時間攪拌することにより重合した。重合後に反応液をろ過することでポリアニリン（エメラルディンサル）を回収した。次に、得られたエメラルディンサルを0.1Nアンモニア水溶液で還元し、ろ過して乾燥させることで脱ドーブされたポリアニリン粉末（エメラルディンベース）を得た（図2（左））。

2-2-2 ポリアニリンの塗布

得られたエメラルディンベースをN-メチル-2-ピロリジノン（関東化学㈱、鹿特級）に溶解し、さらにメ

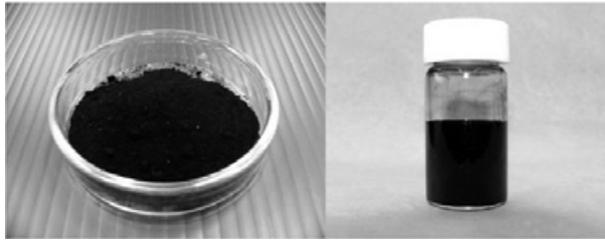


図2 ポリアニリン粉末(エメラルディンベース) (左) ,
ポリアニリン溶液 (右)

タノール (和光純薬工業株, 試薬特級) を加えることで塗布溶液を調製した (図2 (右)) . 塗布溶液を 100℃に加熱した鉄板 (67×100×0.3mm, ㈱山本鍍金試験器, ハルセル陰極板) にローラーを用いて塗布した. 加熱温度はN-メチル-2-ピロリジノンの沸点が 200℃と高温であることから, 均一に塗布できる条件として 100℃を採用した.

2-2-3 ポリアニリン膜のドーピング処理

成膜したポリアニリン膜は導電性を持たないエメラルディンベースの状態であるため, ドーピング処理により導電性を有するエメラルディンサルトの状態へと変化させる必要がある. ドーピング処理は 0.1N 塩酸に成膜試料を浸漬することにより行なった.

2-3 ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の成膜

2-3-1 ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の作製²⁾

エメラルディンベースおよびポリスチレン (PS ジャパン(株), SGP10) をN-メチル-2-ピロリジノンに溶解してブレンド樹脂溶液を調製した. 調製したブレンド樹脂溶液を n-ドデシルベンゼンスルホン酸溶液に滴下することでポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂を析出させた. 析出後にろ過することでブレンド樹脂を回収し, メタノールで洗浄し乾燥させてポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂を得た (図3 (左)) .

2-3-2 ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の塗布

得られたポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂を2-ブタノン (関東化学株, 特級) に溶解することで塗布溶液を調製した (図3 (右)) . 塗布溶液を 50℃に加熱した鉄板 (67×100×0.3mm, ㈱山本鍍金試験器, ハルセル陰極板) にローラーを用いて塗布し, ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂を成膜した. ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の塗布では, 溶媒に揮発性の

2-ブタノンを用いているため, 低温でも塗布できることから加熱温度は 50℃を採用した.

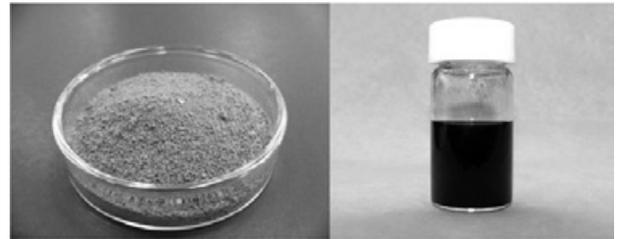


図3 ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂(左),
ポリアニリン/ポリスチレン溶液(右)

3. 結果および考察

3-1 ポリピロール膜

ポリピロール膜は重合開始直後に鉄板表面に析出し始め, 析出初期段階ではポリピロール膜は青から黄色, 紫, 赤などの色変化が起こり, 3 分間以上重合すると黒色の膜となった. 鉄板の外周部分が最初にポリピロールの析出が始まるが, その後は重合溶液に浸漬された鉄板の全体からほぼ同時に析出が始まる. そのため, 外周部分を除く鉄板全体に同程度の厚さのポリピロールが成膜されていると思われる. 重合時間に対するポリピロールの膜厚変化を図4に示す. 膜厚は万能表面形状測定器 (㈱小坂研究所 SE-3C) を用いて, 成膜部分と未成膜部分の段差を測定することで見積もった.

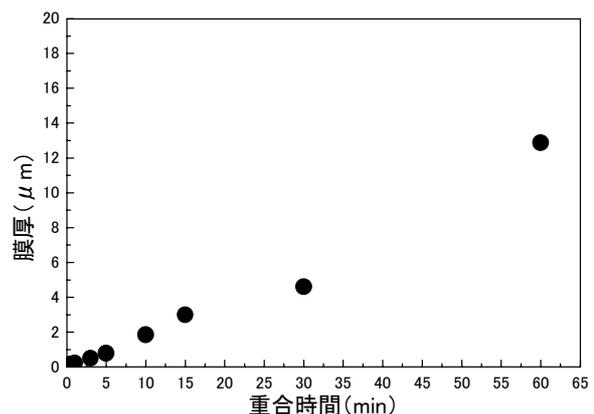


図4 重合時間によるポリピロールの膜厚変化

ポリピロールの膜厚は重合時間に比例して変化しており, 1 時間の重合で膜厚は 13 μm になった. 重合時間に比例して膜厚が変化することから, 時間を調整することで任意の膜厚を成膜することが可能であることが分かる. また重合開始後 3 分以内では nm オーダーでの膜成長であることから重合初期における色変化は光の干渉によるものであることが分かる.

図5に電解重合によりポリピロールを成膜した鉄板およびポリピロール膜表面の顕微鏡観察像を示す。重合溶液に浸漬された鉄板の全体にポリピロールが成膜されていることが分かる。また、その表面形状は比較的均一な形状であることが分かる。

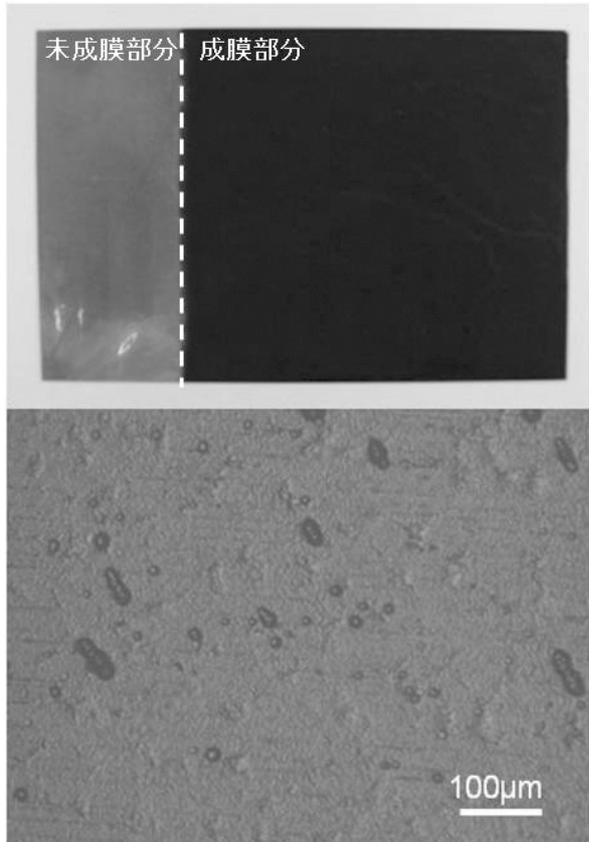


図5 ポリピロールを成膜した鉄板（上），およびポリピロール膜表面の顕微鏡観察像（下）

3-2 ポリアニリン膜

ポリアニリン溶液をローラーで鉄板に塗布すると、数秒で溶媒が蒸発しポリアニリン膜が成膜された。図6にコーティング回数に対するポリアニリンの膜厚変化を示す。36回のコーティングでも1.4µmであり、10µm程度の厚膜を形成するためには120回の重ね塗りが必要だった。ポリアニリン溶液の濃度が低く、そのために1回のコーティングで成膜できる膜の厚さが限られてしまう。

図7に塗装によりポリアニリンを成膜した鉄板およびポリアニリン膜表面の顕微鏡観察像を示す。塗装後のポリアニリンは赤紫色をしているが、ドーピング処理後には濃青色に変化した。ポリアニリン膜の表面形状はローラーで塗布したことにより一方向に筋状の形状となっているものの、比較的平滑な形状をしていた。一部に穴のような形状が見られるが、溶媒の蒸発した跡だと思われる。

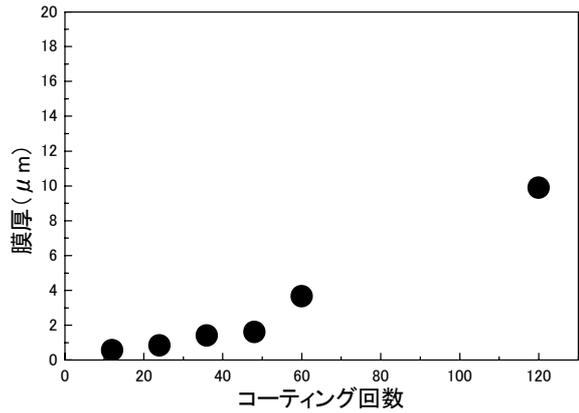


図6 コーティング回数によるポリアニリンの膜厚変化

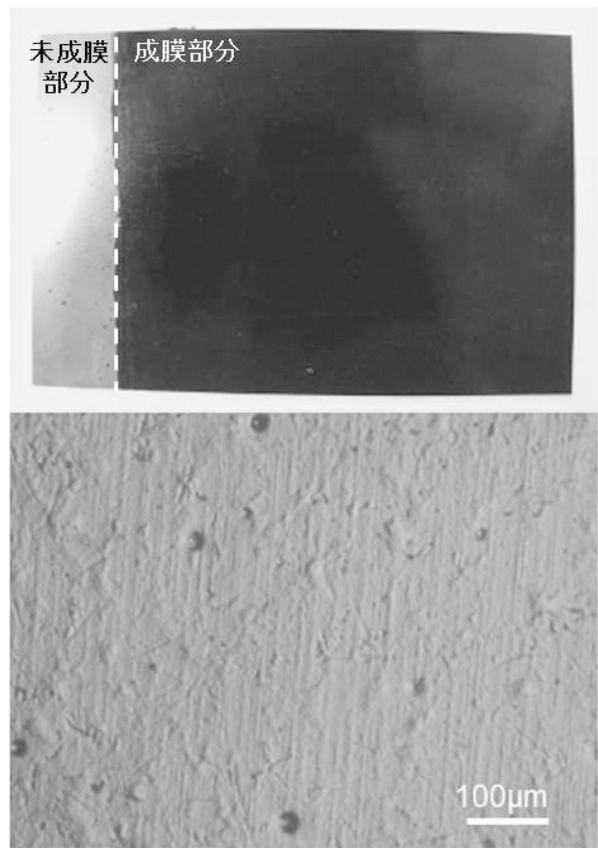


図7 ポリアニリンを成膜した鉄板（上），およびポリアニリン膜表面の顕微鏡観察像（下）

3-3 ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂膜

ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂溶液は使用している溶媒が低沸点の2-ブタノールであるため、50°C程度の加熱でもローラーでの塗布直後に溶媒が蒸発してポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂膜が成膜された。図8にコーティング回数に対するポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の膜厚変化を示す。ポリアニリン塗装膜と比較すると、ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂塗装膜は少ないコーティング回数でも厚い膜が形成でき、4回のコーティングで

2.86 μm , 8 回のコーティングで 11.73 μm , 12 回では 17.59 μm と非常に厚い膜となった. 1 回のコーティングで厚い膜が形成できるため, 成膜時間を短縮することが可能であるが, その反面, 精密な膜厚制御が難しいという問題がある.

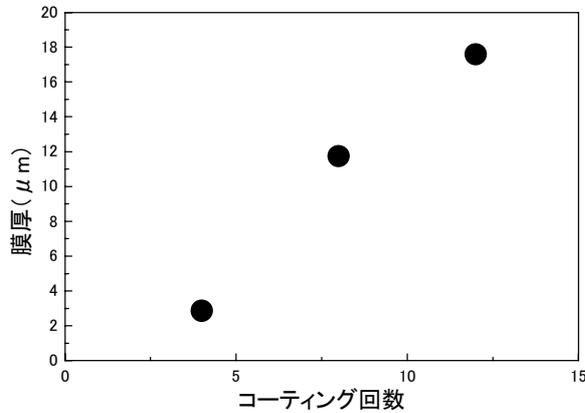


図8 コーティング回数によるポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の膜厚変化

図9に塗装によりポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂を成膜した鉄板およびポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂膜表面の顕微鏡観察像を示す. ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂は濃緑色をしており, 表面形状は起伏の大きい形状であった. ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の塗装では溶媒の蒸発時間が短く, また成膜される膜が厚いことから, 溶媒の蒸発に伴う膜収縮の影響が大きいためであると考えられる.

3-4 導電性高分子皮膜の表面抵抗率

ポリピロール電解重合膜, ポリアニリン塗装膜およびポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂塗装膜の表面抵抗率測定結果を表1に示す. 膜厚の違いによる差を減らすために, 各導電性高分子の膜厚が近い試料の表面抵抗率を測定した. 各導電性高分子皮膜の膜厚はポリピロール膜が 12.88 μm , ポリアニリン膜が 9.89 μm , ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂膜が 11.73 μm である. 各導電性高分子皮膜を比較すると, ポリピロール膜が最も低い表面抵抗率であることが分かる. ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂膜は絶縁物であるポリスチレンが含まれているにも関わらずポリアニリン膜と同程度の表面抵抗率を示しているが, これはドーピング率の違いによるものと思われる. ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂膜は成膜後の膜全体が導電性を示すのに対して, ポリアニリン膜では塗布直後は導電性を示さず, その後のド

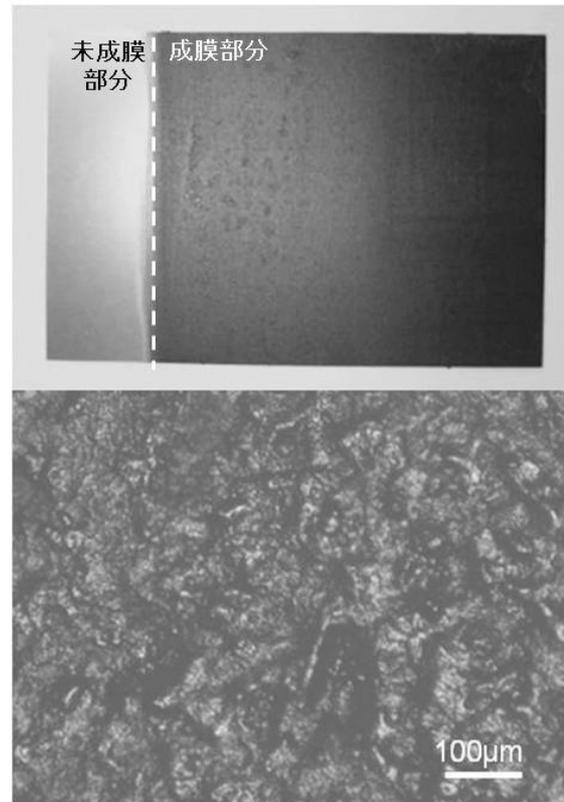


図9 ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂を成膜した鉄板 (上), およびポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂膜表面の顕微鏡観察像 (下)

ーピング処理によって導電性を付与している. この導電化処理では, ドーパント (電子受容体) が膜中に取り込まれることによって, ポリアニリンが導電性を示すようになる. そのため, 膜の表面にはドーパントが存在して導電性を示すものの, 膜の深部はドーパントが存在せず導電性を持たない膜となっている可能性がある. 結果として導電性の薄膜の下に厚い絶縁膜がある膜構造となり, そのために表面抵抗率が高くなったと考えられる.

表1 導電性高分子皮膜の表面抵抗率

	表面抵抗率 (Ω/\square)
ポリピロール (PPy)	1.39×10^2
ポリアニリン (PAni)	2.13×10^5
ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂 (PAniPS)	1.73×10^5

図10に浸漬時間を変えてドーピングをしたポリアニリン膜の表面抵抗率を示す. 浸漬後3分間は表面抵抗率が大きく減少しており, その後15分までは減少

を続けた後に、ほぼ一定の表面抵抗率となっている。この結果から、ドーピング時間を長くすることで表面抵抗率を下げることは可能であるが、15分以上浸漬を行っても変化が見られないことから、表面からのドーピングでは膜全体への導電化は難しいと思われる。

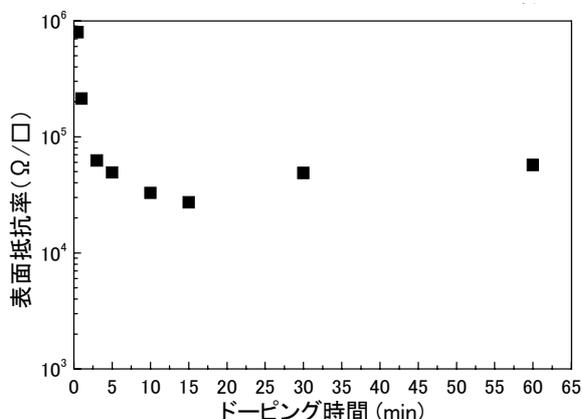


図10 ポリアニリン膜のドーピング時間による表面抵抗率変化

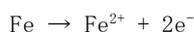
3-5 自然電位・分極電位

各導電性高分子皮膜の電気化学的な防食特性を調べるために 0.5M 塩水中で自然電位の測定を行った(表2)。対極には白金、参照極には銀/塩化銀電極を用いた。鉄板では自然電位が-0.55Vであったのに対して、ポリピロールを成膜した鉄板では-0.21V、ポリアニリンを成膜した鉄板では-0.28V、ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂を成膜した鉄板では-0.23Vといずれの導電性高分子皮膜の場合でも貴な電位にシフトしており、鉄板に導電性高分子を成膜することで腐食を抑制できる可能性があることが分かった。

表2 0.5M塩水中で測定した自然電位

	自然電位
鉄板	-0.55V
ポリピロール (PPy)	-0.21V
ポリアニリン (PAni)	-0.28V
ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂 (PAniPS)	-0.23V

図11に0.5M塩水中での分極測定結果を示す。自然電位から正方向へ電圧を印加していくと以下の反応が起こり、電流が流れ出す。



鉄板では-0.3V付近から電流が流れ始めるのに対し、導電性高分子を成膜した鉄板では、よりプラス側の電位を印加するまで電流が抑制されている。特にポリアニリン膜では0V付近まで電流が抑制されており、鉄の腐食を抑えていることが分かる。ポリピロールでは電流が流れ始めた後に、一度電流の減少が起こり、その後再び電流が増加している。鉄の腐食によるものであれば、電流が流れだした後は、電流が単調に増加するのみであるので、0V付近における電流変化はポリピロール膜の化学反応によるものであると考えられる。

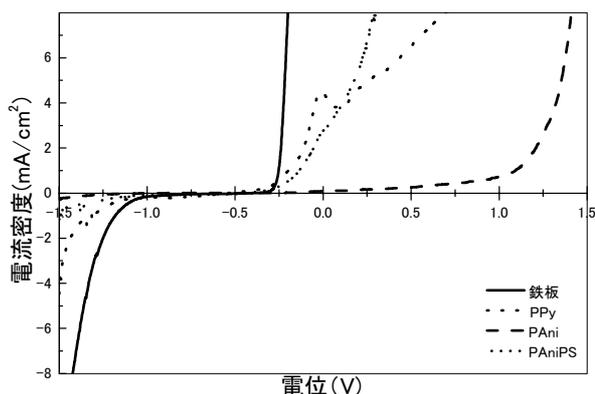


図11 0.5M塩水中での分極測定結果

4. 結 言

ポリピロールの電解重合、ポリアニリンの塗装およびポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の塗装の三種の方法により鉄板への導電性高分子皮膜の形成を行った。

- (1) 抵抗測定の結果から、導電性高分子皮膜の表面抵抗率は $10^2 \sim 10^5 \Omega/\square$ であることが分かった。
- (2) 自然電位測定の結果から、鉄板に導電性高分子を成膜することで電位が貴にシフトし、電気化学的な防食効果が期待できることが分かった。
- (3) 分極測定の結果から、鉄板に導電性高分子を成膜することで腐食が抑制できることが分かった。

参考文献

- 1) 前田 重義：最新導電性材料技術大全集【下巻】，技術情報協会，p.283 (2007)
- 2) 芦澤 里樹，尾形 正岐：山梨県工業技術センター研究報告，No.24，p.116 (2010)