

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。ポリピロールの電解重合では黒色のポリピロール膜が得られ、その表面は下地の形状に影響を受けて筋状の凹凸があるものの比較的平滑であることがわかった。ポリアニリンの塗装では濃青色のポリアニリン膜が得られ、その表面は下地の影響を受けることなく均一な膜であることが分かった。ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂の塗装では、濃緑色のポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂膜が得られ、その表面は溶媒の急激な蒸発と膜の収縮の影響を受けて起伏の大きい形状であることが分かった。

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n-ドデシルベンゼンスルホン酸（関東化学株式会社）を溶解した後、水酸化ナトリウム（和光純薬工業株式会社）水溶液を加えてpH7付近になるまで中和す

る。その後、ピロール（関東化学株式会社、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、株式会社山本鍍金試験器製、ハルセル陰極板）を電極として5分間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（和光純薬工業株式会社、試薬特級）にアニリン（和光純薬工業株式会社、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（和光純薬工業株式会社、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））。

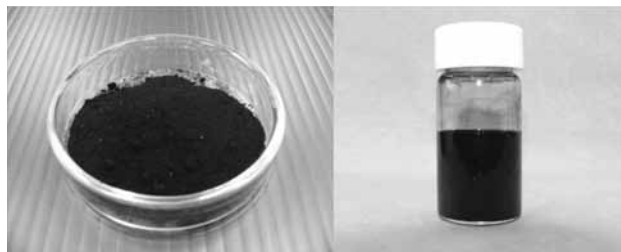


図2 ポリアニリン粉末（エメラルディンベース）（左）、ポリアニリン溶液（右）

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（関東化学株式会社，鹿特級）に溶解し，さらにメタノール（和光純薬工業株式会社，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，株式会社山本鍍金試験器製，ハルセル陰極板）にローラーを用いて塗布した。

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ジャパン株式会社，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た後に乾燥させることでポリアニリン／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（関東化学株式会社，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100℃に加熱した鉄板（67×100×0.3mm，株式会社山本鍍金試験器製，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。



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 ポリピロロール膜

ピロロール水溶液中で5分間電解重合を行い，鉄板上へポリピロロールを成膜した試料を図4に示す。電解重合を開始すると溶液に浸漬された部分の鉄板表面が徐々に変色していき，5分後には均一なポリピロロール膜が形成された。形成されたポリピロロール膜は黒色をしており，浸漬部分の全面に均一に析出することが分かった。

浸漬部分の鉄板面積は約48cm²であり，電解重合時の電流値は0.02Aであることから，電流密度は0.42mA/cm²と見積られる。今回の電流密度では，電極の全面からほぼ同時にポリピロロールが析出するのが観察されており，鉄板の中央と端面における電流密度分布に差がないと考えられるが，電流密度の違いにより膜の均一性や重合時間，導電性に変化が出ると考えられるので，今後は電流密度の影響についても検討する必要がある。

ポリピロロール膜表面を拡大観察すると，一方向に筋状に凹凸のある形状が認められる（図5）。これは下地である鉄板の表面形状に影響を受けているものと思われる。電解重合は，重合開始初期に電極表面で核生成が起

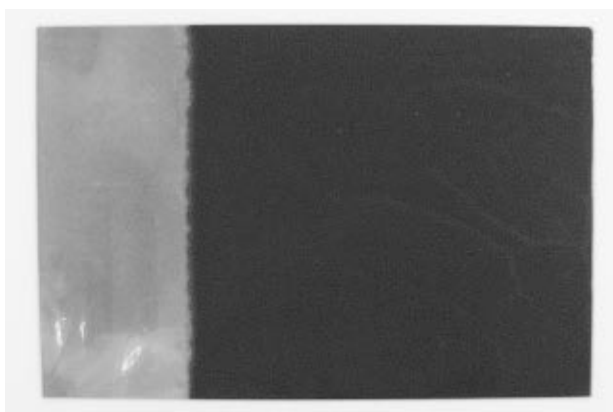


図4 ポリピロロールを成膜した鉄板

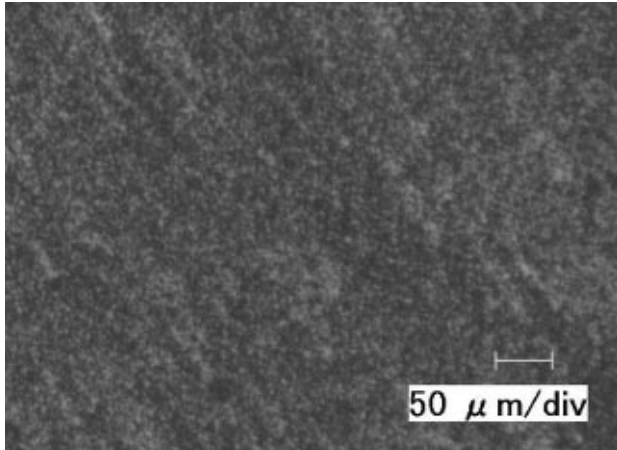


図5 ポリピロロール膜表面の顕微鏡観察像

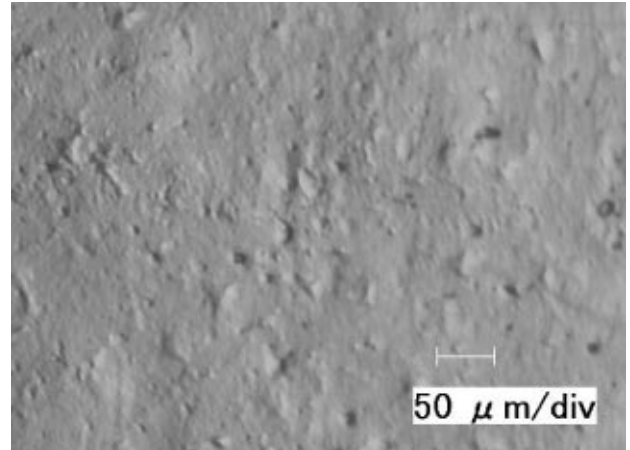


図7 ポリアニリン膜表面の顕微鏡観察像

こり、生成した核を起点に重合が進むため、下地に沿って導電性高分子が成長する。そのために下地の影響を受けた表面形状になったと考えられる。しかし、電解重合では重合時間を長くすることで膜厚を増やすことができるため、膜厚の増加により均一な膜が成膜できると考えられる。

3-2 ポリアニリン膜

ポリアニリンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解後にメタノールでの希釈を行わない溶液を塗布したところ、溶媒の蒸発が遅いことと鉄板への濡れ性が悪いため、塗りムラが多く不均一になってしまった。そこでポリアニリン溶液にメタノールを加えて濡れ性の向上を図った。メタノールを加えた溶液で成膜した試料を図6に示す。メタノールを加えることで濡れ性が良くなり、溶媒の蒸発が速くなったため、均一な膜が成膜できた。ポリアニリン（エメラルディンベース）溶液塗布後のポリアニリン膜は赤紫色だったが、塩酸に浸漬してドーピングを行なうことで濃青色に変化した。

ポリアニリン膜表面の顕微鏡観察像を図7に示す。ポリピロロール膜では下地の影響を受けていたが、ポリアニリン膜では下地の影響を受けずに比較的均一な膜である

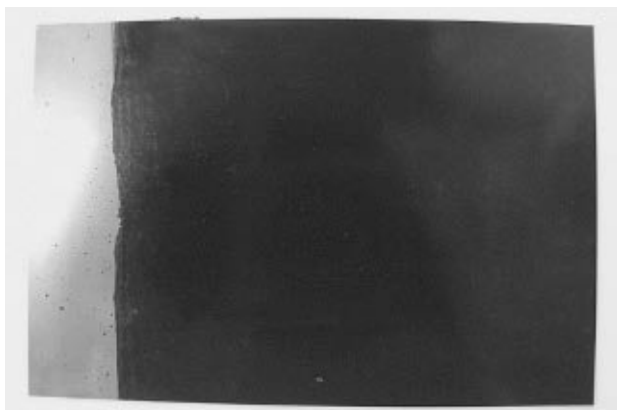


図6 ポリアニリンを成膜した鉄板

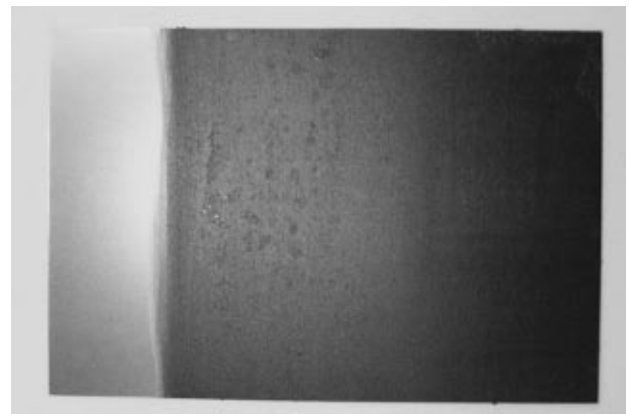


図8 ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂を成膜した鉄板

ことが分かった。塗装法では、電解重合法に比べて成膜した膜が厚くなるために下地の影響を受けずに均一な膜になったと考えられる。溶液の濃度や加熱温度、コーティング方法を検討することで、さらに均一な成膜が可能になると考えられる。

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を成膜した試料を図8に示す。ポリアニリン/ポリスチレンブレンド樹脂膜は濃緑色をしており、塗装表面はポリアニリン溶液を塗装した場合に比べて塗装ムラが大きくなってしまった。塗装ムラの原因については、溶液濃度や溶液粘度や加熱温度などのパラメータが関わっているものと考えられる。

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を行なった結果、ポリアニリン溶液を塗装した場合に比べて起伏が非常に大きい形状であることが分かった（図9）。溶媒として用いている2-ブタノンは沸点が79.5℃と低いため、鉄板を100℃に加熱した状態で塗装を行なうと、2-ブタノンが急激に蒸発して成膜が行なわれていると考えられる。急激な溶媒の蒸発によ

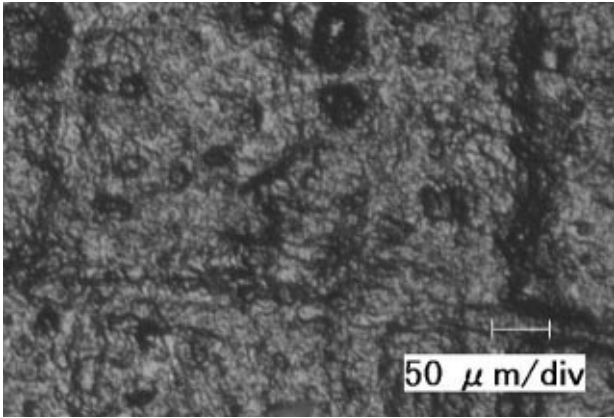


図9 ポリアニリン／ポリスチレンブレンド樹脂膜表面の顕微鏡観察像

り、溶液が鉄板上に広がりきる前に乾燥してしまい、そのために膜にムラが生じたものと考えられる。また、成膜時には100℃に加熱されていた試料が室温へと冷却される過程で樹脂の収縮が起こり、その結果、膜の表面に大きな起伏が現れたとも考えられる。いずれの場合にも、成膜温度を低くすることで改善できると考えられることから、今後は成膜温度について検討を行なう必要があると思われる。

3-4 導電性高分子皮膜の表面抵抗

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二端子法（電極間距離：5 mm）による抵抗測定結果を表1に示す。各成膜法を比較すると、ポリピロールの電解重合が最も低い抵抗値であることが分かる。しかし、ポリピロール電解重合膜ではドーパントの種類や温度などの重合条件、ポリアニリン塗装膜ではドーパントの種類およびドーパント溶液への浸漬時間、ポリアニリン／ポリスチレンブレンド樹脂塗装膜ではポリアニリンとポリスチレンのブレンド比により電導度が変化することから、これらの条件を検討することにより、さらに低い抵抗値へと改善することができると考えられる。

表1 導電性高分子皮膜の抵抗値

	抵抗値 (Ω)
ポリピロール電解重合膜	2.3×10^3
ポリアニリン塗装膜	4.3×10^4
ポリアニリン／ポリスチレンブレンド樹脂塗装膜	2.0×10^6

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

類の方法により鉄板への導電性高分子皮膜の形成を行なった。

- (1) ポリピロール電解重合膜では鉄板の表面形状に影響を受けて凹凸が出た形状となることが分かった。
- (2) ポリアニリン塗装膜では下地の影響は受けることなく、比較的均一な膜が成膜できることが分かった。
- (3) ポリアニリン／ポリスチレンブレンド樹脂塗装膜では、溶媒の急激な蒸発および膜の収縮により、膜の表面形状は粗くなることが分かった。

いずれの導電性高分子皮膜も導電性を有することが分かった。

今後は導電性高分子皮膜を形成した試料の耐食性試験および密着性の評価を行う予定である。

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) 尾形 正岐，芦澤 里樹，三神 武文：山梨県工業技術センター研究成果速報，p.17 (2009)