

## 電解重合法によるポリピロールファイバの作製

正員 小野田 光宣 (姫路工大)  
 准員 南波 成直 (姫路工大)  
 非会員 藤本 雅基 (松下電工)  
 正員 中山 博史 (姫路工大)

### Production of polypyrrole fiber by electrochemical polymerization

Mitsuyoshi Onoda, Member, Shigenao Namba, Associate (Himeji Institute of Technology), Masaki Fujimoto, Non-member (Matsushita Electric Works), and Hiroshi Nakayama, Member (Himeji Institute of Technology)

キーワード：ポリピロール，電解重合法，ファイバ

導電性高分子の合成方法には化学重合法，電解重合法など種々あるが，中でも電解重合法は極めて簡単にフィルムを合成できるため興味深い方法である。電解酸化重合法で得られたフィルムは，支持電解質の陰イオンがドーパントとして取り込まれているため，比較的高い導電率を示す。

ポリピロールは，電解酸化重合法で合成される最も代表的な導電性高分子であり，高い導電率を有し，ドーパ状態が安定である等の重要な特性を示す<sup>(1)</sup>。また，2次電池，固体電解コンデンサ，透明導電フィルム，イオン認識電極など，多くの応用研究も報告されている<sup>(2)-(5)</sup>。これらはいずれもポリピロールを導電性フィルムとして活用しているが，電解重合法を用いて導電性高分子を（フィルム以外に）ファイバあるいはブロック等に簡単に成形加工できるならば，その応用が更に拡張されるものと考えられる。

重合しようとするモノマであるピロール（和光純薬（株），試薬特級）は真空蒸留により精製し，支持電解質となるp-トルエンスルホン酸ナトリウム（p-TS，和光純薬，試薬特級）とともに脱イオン水に溶解したものを電解液として使用した。濃度はいずれも1mol/lに調整した。電解重合に用いた3電極電気化学セルの構成を第1図に示す。Ni線（直径0.6mm）の先端に内径1mmのテフロン製細管（長さ1cm）を取り付け作用極とした。また，対向電極にはNi板（面積1cm<sup>2</sup>），参照電極にはAg棒を用いた。

電解重合によるファイバの作製はクーロンメータ（北斗電工（株），HF-201）を有するガルバナスタット（北斗電工（株），HA-303）を用いて，作用極と対向電極間に一定電流を流すことにより空气中で実施した。導電率は直流四端子法により10<sup>-4</sup> Torr程度の真空中で測定した。

第1図の電極構成で重合すると，まず作用極（Ni線）先端をポリピロールが覆い液面上を横方向にポリピロールが成長して細管の内壁に到達する。これはNi線の直径がテフロン製細管内径より小さいためと考えられる。その後，

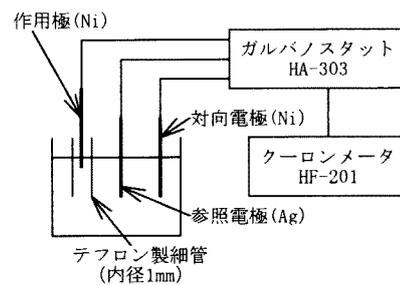


図1 電解重合装置

Fig.1. Apparatus of electrochemical polymerization

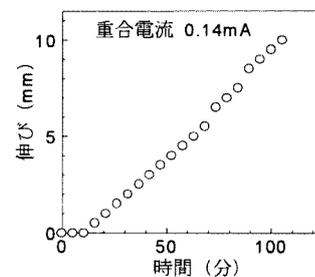


図2 ファイバの伸びと重合時間の関係

Fig.2. Dependence of growth length of polypyrrole fiber on polymerization

ポリピロールはテフロン製細管の内壁に沿って進展する。

第2図は重合電流を0.14mA（一定）とした時のポリピロールの伸びと，経過時間の関係を示す。重合開始後，約10分間は上述したように，ポリピロールはNi線の先端付近でのみ起こり，細管に沿った成長は認められない。その後，重合時間に対してほぼ直線的にポリピロールは細管の内壁に沿って進展している。進展速度はおおよそ1.8μm/sと評価される。テフロン製細管内で成長したポリピロールファイバは比較的容易に細管内から取り出すことができる。

第3図は走査型電子顕微鏡（日本電子（株），JSM-6100）を

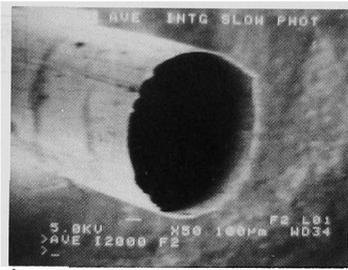


図3 ポリピロールファイバーの断面SEM写真  
Fig.3. SEM photograph of polypyrrole fiber section

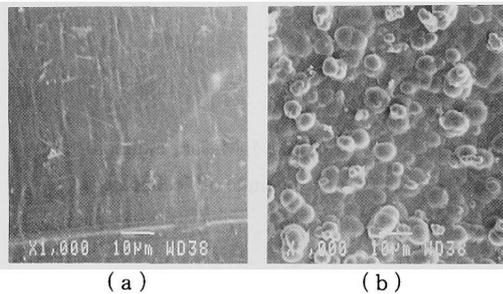


図4 ポリピロールファイバー表面のSEM写真  
(a) 外側 (b) 内側  
Fig.4. SEM photograph of polypyrrole fiber surface  
(a) outside (b) inside

用いて観察したファイバー断面の写真を示す。本実験では外形1mmのパイプ状ファイバが得られ、肉厚は約 $10\mu\text{m}$ で比較的均質なものであった。

第4図(a), (b)にパイプ状ファイバの外壁、および内壁の表面の写真を示す。同図(a)のようにファイバーの外壁は非常に平滑で均一な表面を有している。一方、同図(b)に示すファイバーの内壁は丸味をした島状の突起が認められる。このようなポリピロールの表面の様子はすでに報告されたものとよく一致する<sup>(6)</sup>。このように本実験で得られたパイプ状ファイバーの表面モルフォロジーは大きく異なっていることが分かる。これはポリピロールの成長過程における界面状態の違い(ポリピロール-テフロン, ポリピロール-電解液)によるものと考えられる。

第5図は種々の重合電流で合成したファイバーの細管に沿った方向の導電率と重合電流の関係を示す。ファイバーの導電率は重合電流に対して最大値を示し、約0.14mAで最も高い値(110S/cm)を示した。

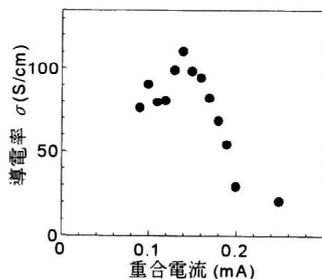


図5 ファイバーの導電率と重合電流の関係  
Fig.5. Dependence of conductivity of polypyrrole fiber on polymerization current

また、本実験で得られたパイプ状ファイバの導電率に顕著な異方性が見られた。例えば、第5図で導電率が最大値を示すファイバーの肉厚方向の導電率は約 $10^{-3}\text{S/cm}$ でポリピロールの成長方向の導電率と約5桁の違いがある。これは恐らくポリピロールは細管内に沿って成長するため、ポリピロール分子鎖の配向が成長方向で良くなっていることが考えられる。  
(平成6年6月27日受付)

## 文 献

- (1) A.F.Diaz, K.K.kanazawa and G.P.Gardini : J. Chem. Soc. Chem. Commun., 635 (1979)
- (2) 後藤文夫, 岡林克明, 阿部勝司, 吉田柳: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-85-82 (1985)
- (3) Y.Kudoh, S.Tsuchiya, T.Kojima, M.Fukuyama and S.Yoshimura : Synth. Met., 41-43, 1133 (1991)
- (4) Ojo and S.Miyata : Polymer J., 18, 95 (1986)
- (5) M.Onoda, T.Moritake, T.Matsuda and H.Nakayama : Abstract of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 650 (Seoul, July 24-29, 1994)
- (6) M.Ogasawara, K.Fumahashi, T.Demura and K.Iwata : Synth. Met., 14, 61 (1986)

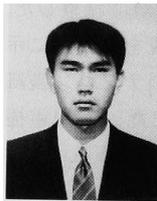
**小野田光宣** (正員) 1951年8月19日生。1977年3月姫路工業大学大学院工学研究科修士課程修了。1979年3月同大学電気工学教室助手を経て、現在、同大学助教授。工学博士。主として、絶縁性・導電性高分子の電気物性に関する研究に従事。応用物理学会、物理学会、高分子学会会員。



**南波 成直** (准員) 1970年10月1日生。1994年3月姫路工業大学電気工学科卒業。同年4月同大学大学院工学研究科修士課程入学、現在に至る。



**藤本 雅基** (非会員) 1971年12月28日生。1994年3月姫路工業大学電気工学科卒業。同年4月松下電工(株)入社、現在に至る。



**中山 博史** (正員) 1943年3月14日生。1965年3月姫路工業大学電気工学科卒業。同年4月同大学電気工学教室助手を経て、現在、同大学教授。工学博士。電気材料学を担当。主として、気体および固体誘電体の絶縁破壊に関する研究に従事。応用物理学会、高分子学会会員。

