

ポリアニリンおよびその誘導体の ^1H MAS NMR

(横浜市大 国際総合科学部¹ 横浜市大院 国際総合科学研究科²)

辻 重幸¹ ○川原 晃² 本多 尚^{1,2}

^1H MAS NMR Studies of Polyaniline and Derivatives

Shigeyuki Tuji¹, ○Akira Kawahara², Hisashi Honda^{1,2}

1. Faculty of Science, Yokohama City University

2. International Graduate School of Arts and Sciences, Yokohama City University

In order to reveal some correlations between conductivity and NMR parameters (chemical shift and relaxation times), we carried out solid-state high-resolution ^1H MAS NMR and electric conductivity measurements of polyaniline and its derivatives. ^1H NMR signals showed high-field shift and line broadening with increasing concentration of dope materials. The obtained spectrum could be separated by 4 lines; two of them took short spin-lattice relaxation time (T_1) and the others had long T_1 . From these results we can determine ratios of non-crystal and crystal parts in polyaniline. Above tendencies were recorded in polyaniline derivatives.

[序論]

ポリアニリンは伝導性高分子の代表的なものとしてよく知られている。有機高分子は本来、絶縁体か、半導体であるが、ポリアニリンはドーパントをドーピングすることで電気伝導性を示すことがわかっている。ポリアニリンは、原料が安く、空气中で安定であるという利点を持っているが、水や有機溶媒に難溶なので、フィルムなどに加工することが難しい点も持っている。この難点を克服する一つの方法として、コポリマーを作成するという方法がある。溶媒に溶解しやすい官能基を持つモノマーを導入することで、溶解性が上がるが、その反面、伝導性が変化する場合がある。そこで、本研究では、ポリアニリンとそのコポリマーの物性変化をNMR法で調べた。

これまで、固体 ^{13}C CP/MAS NMR 測定が、高分子研究に多用されているが、物性変化に対する ^{13}C 核のケミカルシフト変化が小さいことも多く報告されている。一方、高速 MAS の技術が飛躍的に進歩している今日ではあるが、伝導性高分子に対する ^1H MAS NMR 測定の報告例が少ない。そこで、本研究では、固体高分解 ^1H MAS NMR 測定を行い、伝導性とケミカルシフトの関係を明らかにすることを試みた。

Key words ポリアニリン ^1H MAS NMR

Name つじ しげゆき¹、かわはら あきら²、ほんだ ひさし^{1,2}

[実験]

本研究では、電気重合法でポリアニリンを合成した。その際、溶液の種類やアニリンの濃度を変え、試料の調整方法と物性の関係を調べた。ポリアニリンの場合、電気重合した状態がドーピング状態である。そのため、合成時の陽極と陰極を変えて、脱ドーピング状態を得た。これらの試料を NMR と電気伝導度測定に用いた。 ^1H MAS NMR 測定には Bruker 社製 Avance600 を用い、共鳴周波数 600.13 MHz、MAS 速度 30 kHz でスペクトルを行った。また、ケミカルシフトの内部標準としてシリコンゴム ($\delta = 0.12$ ppm) を用いた。また、*o*-, *m*-, *p*-アミノ安息香酸とアニリンのコポリマーも電気重合法で合成し、同様の測定を行った。

[結果と考察]

ポリアニリンの脱ドーピング状態の ^1H MAS NMR スペクトルを図 1 に示す。得られた線形は少なくとも 4 種類の信号が重なっていることが、線形解析から明らかになった。一方、ドーピング状態は図 2 のようになった。図 2 から、ドーピング量が増加するに従い、ケミカルシフトが高磁場シフトすることが分かった。この変化量は、これまでに報告されている ^{13}C 核のスペクトル変化よりも顕著であった。しかし、ポリアニリンについて報告されている ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルは、ドーピング量に対し低磁場シフトするので、 ^1H 核と ^{13}C 核で見ている現象が異なるおそれがある。そこで、Gaussian03W を用いて、各原子上の電子密度等を計算した。その結果、ドーピングすることにより、炭素上の電子化が、ケミカルシフト値に強く影響していると考えられることができる。よって、 ^{13}C 核よりも ^1H 核の方が伝導性高分子の物性、特に電子状態に関する知見を得るのに適しているといえることができる。

また、線形解析で得られた各信号のスピン - 格子緩和時間 T_1 が異なることも、明らかになった。この結果から、高分子中の結晶領域と非晶領域の割合が求められることも明らかになった。

アニリンと *o*-, *m*-, *p*-アミノ安息香酸のコポリマーにおいても同様の傾向が得られたので、伝導性高分子の物性研究には ^{13}C 核よりも ^1H 核の方が感度がよいことが分かった。

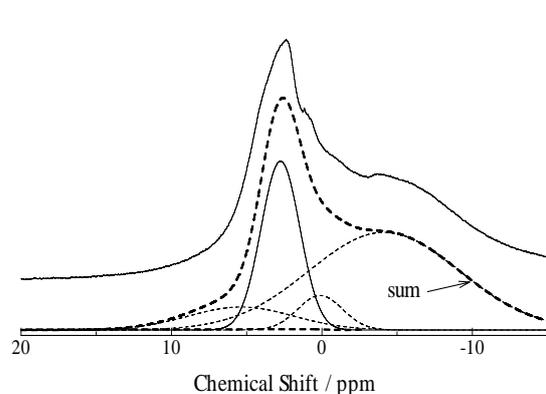


Fig. 1 ^1H MAS NMR spectrum of dedoped polyaniline

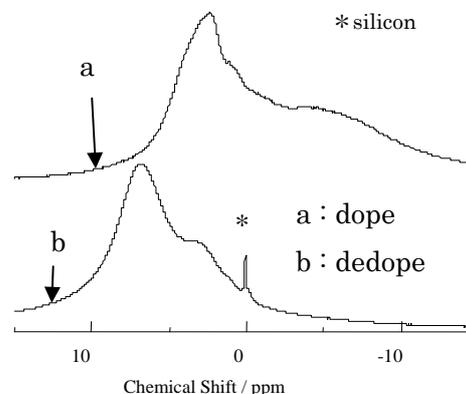


Fig. 2 ^1H MAS NMR spectra of (a) doped and (b) dedoped polyaniline