

電子線グラフト重合法の高度利用による機能材料の研究

研究代表者 鷲尾 方一
(先進理工学部 応用物理学科 教授)

1. 研究課題

放射線グラフト重合法は、機能材料を創製するための高分子改質法の一つである。母材となる高分子基材に放射線（電子線や γ 線）を照射して中間活性種であるラジカルを形成し、できたラジカルを開始点として各種モノマーを重合させることで接ぎ木して新たな機能性を付与する方法である。本研究では、(1)基材の構造を予め制御しておくこと、(2)長くて柔軟なグラフト高分子鎖の膨潤・収縮を利用すること、(3)グラフト高分子鎖が成す相の内部に無機化合物微結晶や酵素を絡めて固定することによって、付加価値の高い新規機能材料を創出することを目的とする。具体的に作製する材料は、エネルギー関連では、過冷却抑制型重水濃縮繊維および燃料電池用高分子電解質膜、また、医療関連では、ウイルス攻撃型不織布フィルター、細胞培養フィルム、および DDS（ドラッグデリバリーシステム）、人工筋肉等が挙げられる。

2. 主な研究成果

IPMC アクチュエータの開発

世の中の多くの機械システムは、主に「センサー」「コンピューター」「アクチュエータ」の3つの要素で構成されており、その一つである「アクチュエータ」は、機械の動きを司り、熱エネルギーや電気エネルギーを変位や力などの物理エネルギーに変換する装置の総称です。特に、イオン-高分子金属複合材料(IPMC)アクチュエータは、その軽さ、柔軟性、低動作電圧での曲げ変位が比較的大きいことから、カテーテルや水中ロボットなどの人工筋肉への応用が期待されている¹⁻³。その動作原理は、電極に電圧を印加すると、プロトンが陰極側に移動し、それに伴って水和水が移動します。次に、陰極と陽極の膨潤性の違いで曲がりが生じ、電気エネルギーが運動エネルギーに変換される。従来、IPMC アクチュエータの高分子電解質膜 (PEM) には、Nafion®などのパーフルオロスルホン酸膜が一般的に使用されてきましたが、特殊な合成プロセスのため高コストである^{4,5}。また、イオン交換容量 (IEC) は約 1meq/g の固定のため、IEC や含水量の違いによる容量制御や動作速度の評価はできません。本研究では、電子線グラフト重合法により、安価で様々なイオン伝導度、イオン交換容量 (IEC)、含水率を持つ PEM が作製し、IPMC アクチュエータとしての性能評価を行った。

2.1 イオン交換基の種類による IPMC アクチュエータへの影響

厚さ 100 μm のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP、フロン工業)を実験に使用した。FEP は低エネルギーEB 加速器(早大理工総研：CURETRON® NHV Corp.) を使用して、室温 (RT: 25°C) の窒素雰囲気下で照射した。照射後、大気暴露し、捕捉ラジカルを過酸化ラジカルに変換した。次に、照射した FEP の一部を 99%アクリル酸 (Sigma-Aldrich) で 60°C で 1、2、3、20 時間グラフトし、FEP にグラフトされたカルボン酸を得

た。また、照射された FEP の他の部分は、液相で 60℃で 24 時間、および 80℃で 1、2、3 時間、スチレン(>99.0%、東京化成工業)でグラフトした。スチレンをグラフトしたサンプルを四塩化炭素中のクロロスルホン酸(1:100、v/v)により室温 24 時間反応させることでスルホン化し、FEP にグラフトしたスルホン酸を得た。

それぞれのグラフト膜に対して、Pt-Pd(Pt/Pd=8/2)を PEM の両面にイオンスパッタ(HITACHI, E-1030)を行い、電極を形成することでイオン交換基の異なる 2 種類のアクチュエータ(C-IPMC: カルボン酸型 IPMC アクチュエータと S-IPMAC: スルホン酸型 IPMC アクチュエータ)を作製した。電極層の厚さは約 20nm です。各アクチュエータを縦 20 mm、横 2 mmに切断し、純水に浸して吸水させた後、直流電源 (KENWOOD、PW18-2) をアクチュエータの電極のエッジ側から長さ 5mm の位置に接続し、大気中で 2、5、10、15V の直流電圧を印加し、変位を顕微鏡 (ANMO Electronics Corp.、Dino-Lite Plus) で測定した。

引張試験は室温で乾燥した状態で行った。Fig.1 は IEC の関数として、スルホン酸グラフト FEP とカルボン酸グラフト FEP の両方の弾性率を示している。スルホン酸グラフト FEP とカルボン酸グラフト FEP の両方の IEC 値は、酸塩基滴定によって決定した。弾性率は、SS の最初の線の勾配によって決定した。スルホン酸グラフト FEP の弾性率は、IEC の増加とともにわずかに減少する傾向がある。カルボン酸グラフト FEP の弾性率は IEC の増加とともに減少したが、スルホン酸の場合よりも高く維持されていた。PEM は、芳香族高分子骨格を有するスルホン酸をグラフトすることにより脆化し、脂肪族骨格にカルボン酸をグラフトすることにより軟化したと考えられる。

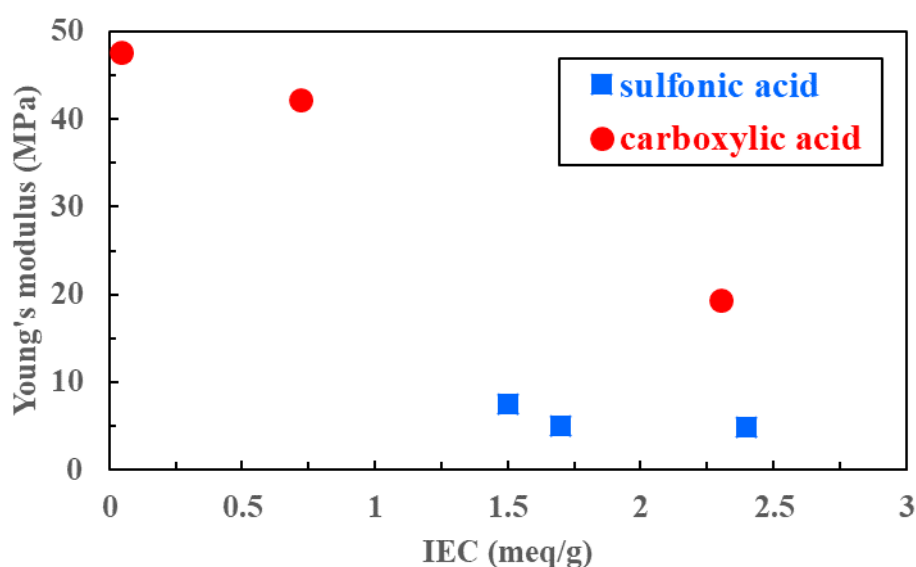


Figure 1 Young's modulus of both sulfonic acids-grafted FEP and carboxylic acids-grafted FEP as a function of IEC.

Fig.2 に、C-IPMC アクチュエータと S-IPMC アクチュエータの先端変位量と IEC の関係を示した。比較のため、従来の Nafion®117 (Chemours 製、厚さ : 183μm、IEC : 0.9meq/g) でアクチュエータサンプル (N-IPMC) を同条件で作成した。S-IPMC の変位は、IEC の増加とともに減少した。これは、減圧環境下で電極を形成するため、IEC の高いサンプルでは操作水の存在により PEM が膨張し、PEM 表面から電極が剥がれたり、クラックが入ったりするた

めであり、その結果、接触不良や電圧印加不足により性能が低下したと考えられる。また、Fig.1 に示したように、スチレングラフトにより PEM 自体が硬くなった結果も影響している可能性がある。逆に、C-IPMC の変位は IEC の増加に伴い増加する。脂肪族主鎖を持つアクリル酸グラフト FEP に基づく C-IPMC は、芳香族主鎖を持つスチレングラフト FEP に基づく S-IPMC よりも柔軟性の損失が少ないことが示唆される。実験で得られた S-IPMC と C-IPMC は、N-IPMC と同等以上の変位量を示すことがわかった。

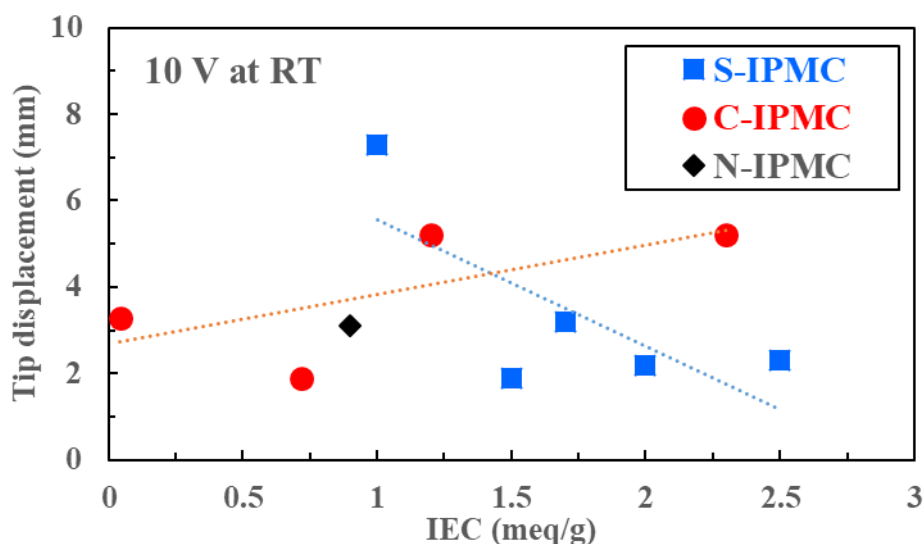


Figure 2 The tip displacement of both C-IPMC, S-IPMC and N-IPMC actuators as a function of IEC. The operation test was carried out at an applied voltage of 10V under atmosphere at RT.

Fig.3 は、動作温度の関数として、C-IPMC(a)および S-IPMC(b)アクチュエータそれぞれの先端変位量を示している。N-IPMC の変位は、Fig.3(b)に示すように温度に比例する傾向がある。C-IPMC の場合、IEC2.3 meq/g の C-IPMC では、N-IPMC と同様に変位は温度に比例する傾向にある。ただし、IEC が 1.2 meq/g 未満の場合、50°Cを超える温度での操作では変位が減少する。これは PEM からの水和水の蒸発が原因と考えられる。グラフト率 (GY) が低いほど、水分摂取量が低くなる。つまり、PEM から水分が蒸発することにより、アクチュエータの動作に必要な水和水の動きが不十分となり、変位が小さくなったと考えられる。一方、S-IPMC は、IEC1.0 meq/g を除いて、温度の上昇とともに変位が徐々に増加し、50°C以上の温度でも変位が増加する。実際には C-IPMC も S-IPMC も PEM からの水和水の蒸発の影響を受けるはずだが、S-IPMC はほとんど影響を受けていない。これは、Vehicle⁶ と Grotthuss(プロトンホッピング)メカニズムの 2 種類のイオン伝導モデルのメカニズムによって説明できる^{7,8}。

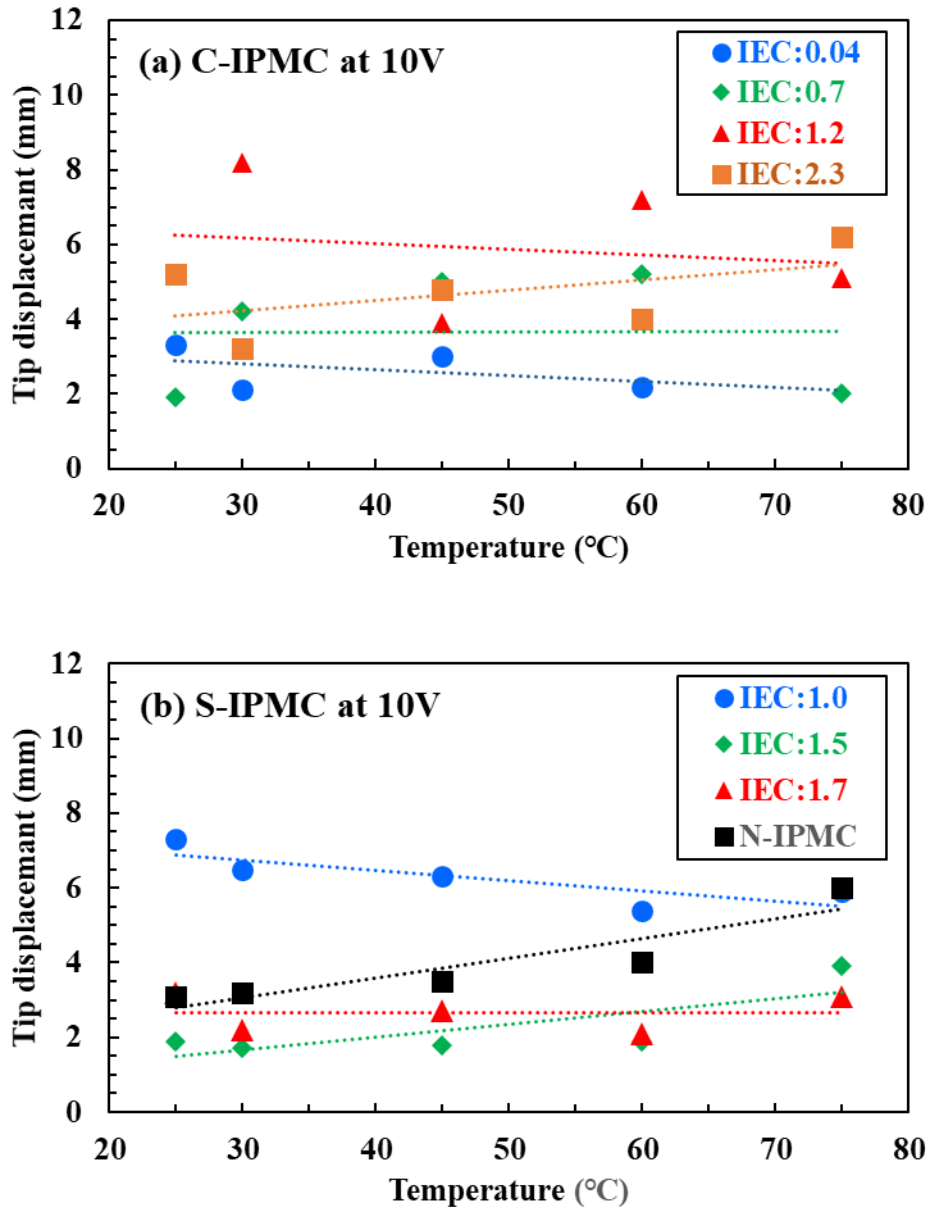
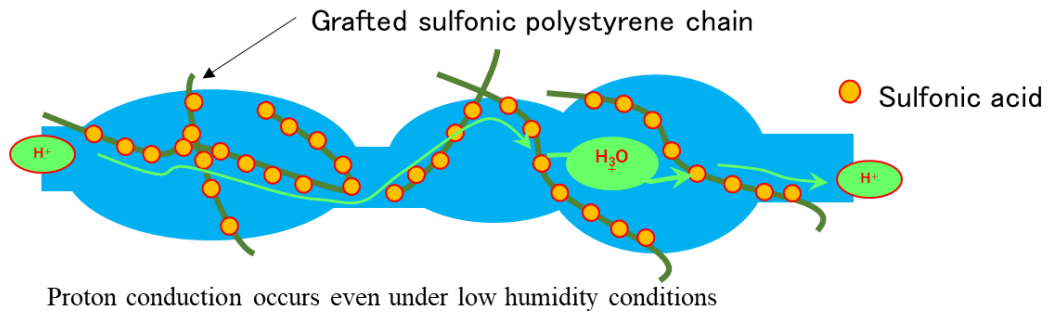
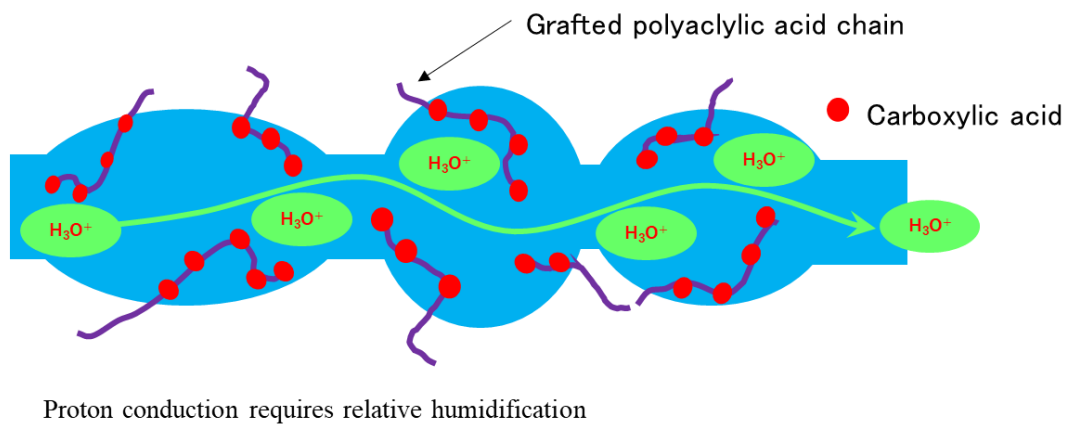


Figure 3 The tip displacement of both C-IPMC, S-IPMC and N-IPMC actuators as a function of operation temperatures. (a) C-IPMC actuator, (b) S-IPMC and N-IPMC actuators. The operation test was performed at an applied voltage of 10V under atmosphere.

我々のこれまでの研究から^{9,10}、Fig.4に示すように、側鎖にスルホン酸基が並んだスチレンスルホン酸型 PEM が、燃料電池膜として使用する際に過湿・低湿を問わず動作できるのは、Grotthus 機構によるものと考えられる。一方、側鎖末端にイオン交換基を有し柔軟性を有する Nafion®やアクリル酸グラフト膜は、PEM 内で水和クラスター構造を形成し、Fig.4(b)に見られるように、オキソニウムイオン(H_3O^+)のによるプロトン伝導が主なメカニズムのため、加湿が必要になる。



(a) Grotthuss mechanism



(b) Vehicle mechanism

Fig.4 Model of proton conductive mechanism of our obtained PEM

アクチュエータの動作原理を考慮すると、水和クラスターを形成してイオンを伝導するアクリル酸グラフト型 PEM が好ましいと考えられ、また、機械的特性の観点からも IPMC アクチュエータの基材としてはスチレン系よりもアクリル酸系の PEM が好ましい。GY を大きくするには、反応開始点を高くするか、反応時間を長くする必要がある。ラジカル数を増やすには吸収線量を増やす必要があるが、線量が高い領域では架橋や劣化により基板の物性が変化する。そこで、我々はアクリル酸を FEP や ETFE などの異なる基材にグラフトすることを検討した。

2.2 母材の違いによる IPMC アクチュエータへの影響

Fig.5 は、80℃で厚さ 50μm の FEP および ETFE 膜にアクリル酸をグラフトする反応時間の関数としての GY を示している。アクリル酸グラフト FEP ならびにアクリル酸グラフト ETFE の両方のサンプルの GY は、反応時間の増加とともに増加した。グラフトされた FEP と ETFE の両方で、吸収線量が高いほど GY が高くなっている。グラフトされた ETFE の GY は、グラフトされた FEP の GY よりも高く、約 2 倍の GY であることがわかる。

γ 線を用いてラジカル挙動を評価し、両者のグラフト挙動の違いを確認した。X バンド ESR を用いて吸収線量の関数としてのラジカルの収率を測定し、その直線傾きから G 値を計算した結果、FEP と ETFE の $G(\cdot R)$ はそれぞれ 0.95 と 2.0 であった。つまり、このような挙動は、FEP と ETFE の両方でトラップされたラジカルの G 値の違いから説明できる。ETFE はアクリル酸とのグラフト反応の起点である $G(\cdot R)$ が FEP の約 2 倍であることから、グラフトした ETFE の GY も FEP の約 2 倍になったと考えられる。

高い GY を持つ PEM は、多くのカルボン酸部位、つまりプロトンと水和水をマトリクスに保持する。アクチュエータに求められる PEM には、高い導電率と水とクラスターの移動が望ましいため、高い IEC、つまり高い GY はアクチュエータの動作に不可欠である。GY が高いとグラフト後の材料の機械的特性が低下する可能性があるため、引張試験は室温・乾燥状態で実施した。

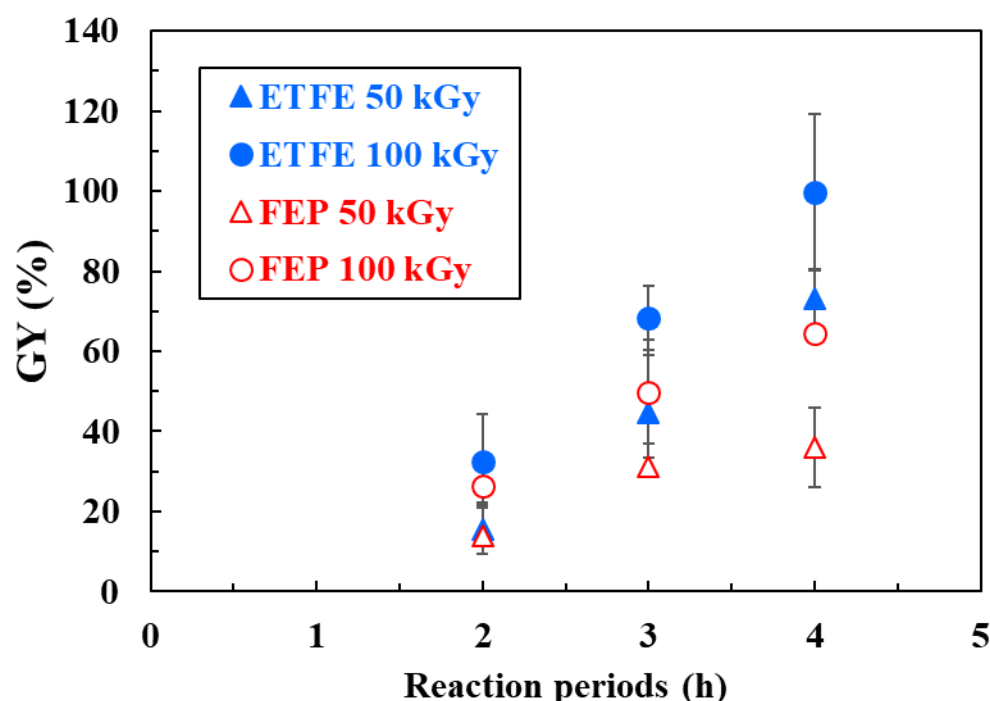


Figure 5 GY as a function of reaction periods for acrylic acid grafting onto each FEP and ETFE membrane at 80 °C.

Fig.6 に各種アクリル酸グラフト FEP(a)、アクリル酸グラフト ETFE(b)、Nafion®212 (DuPont、厚さ:51 μ m、IEC:0.9 meq/g)の S-S 曲線を示す。FEP の破断点伸びと引張強度(未処理)は、それぞれ約 670%と 22MPa であった。ETFE の伸びと強度は、それぞれ約 800%と 60MPa を示した。また、ナフィオン®212 の伸びは約 360%、引張強度は約 22MPa であった。種々のサンプルのヤ

ング率を Table 1 にまとめた。GY は、得られた PEM の IEC と直接関係があり、両者の関係は次の式で表される。

$$IEC = (1/M_{\text{-(アクリル酸)}} \times GY) / (100 + GY) \times 1000 (\text{meq/g})$$

ここで、 $M_{\text{-(アクリル酸)}}$ はアクリル酸分子のモル重量で、72.06 とした。理論上の IEC を Table 1 に示す。

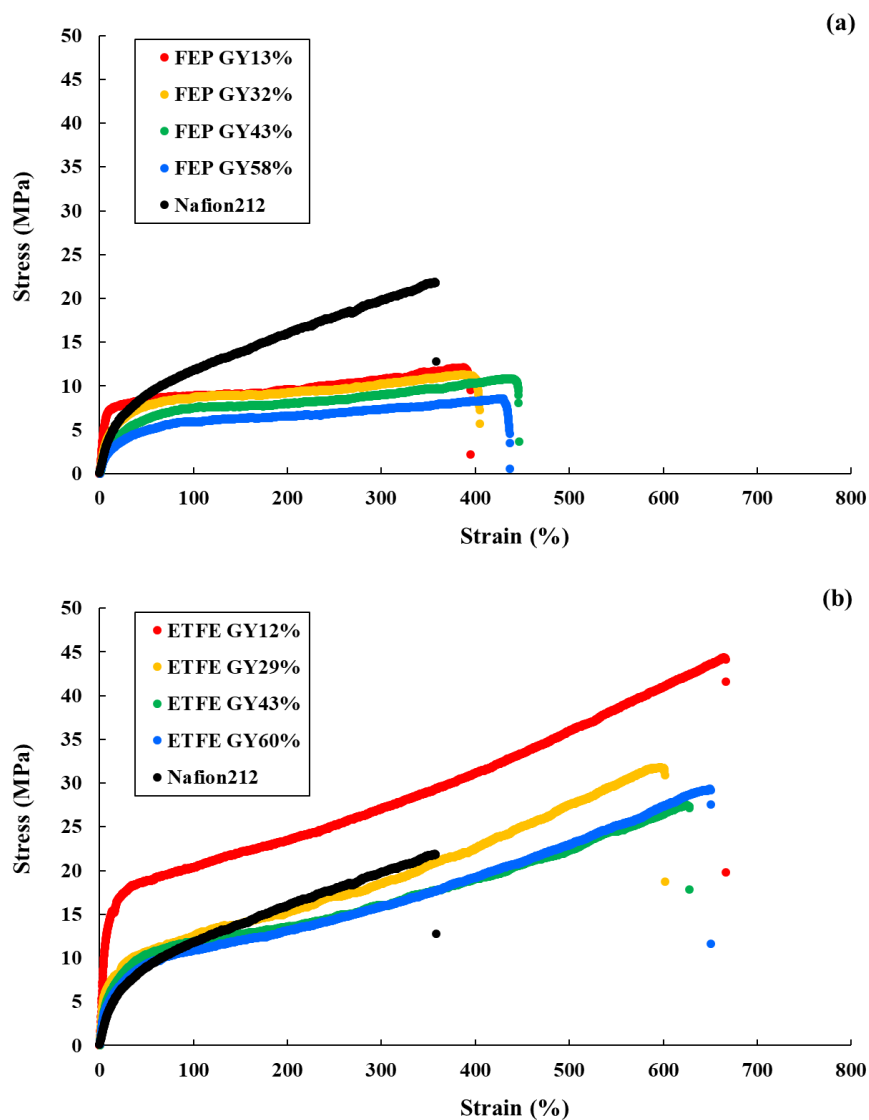


Figure 6 S-S curves of the various acrylic acid grafted FEP, ETFE, and Nafion®212. (a) The grafted FEP and Nafion®212, (b) The grafted ETFE and Nafion®212.

Fig.6 に示すように、GY に関係なく、グラフトされた ETFE は、グラフトされた FEP よりも高い引張強度と破断伸びを示した。どちらの PEM も、Table 1 に示すように、GY が高いほど弾性率が低くなる傾向があった。ETFE ベースの PEM は、FEP ベースの PEM よりも機械的

性が優れていることがわかる。Nafion®212 と比較しても、ETFE 系 PEM の機械的特性は同等以上と考えられる。

Table 2 は、アクチュエータの動作を評価するために使用された両方の PEM の乾燥および湿潤厚さと理論上の IEC を示している。すべての試験サンプルの変位量は、電圧の増加とともに増加した。イオン伝導経路が Vehicle 機構であるアクリル酸型 PEM の IEC はほぼ同じであったため、ETFE ベースのアクリル酸グラフト膜からなる IPMC アクチュエータ (EAC) と FEP ベースのアクリル酸グラフト膜からなる IPMC アクチュエータグラフト (FAC) の間で変位の挙動に大きな違いはなかった。

Table 1 Relationship between GY and Young's modulus.

	GY (%)	IEC _{theoretical} (meq/g)	Modulus (MPa)
acrylic acid grafted FEP	13	1.60	144
	32	3.36	69
	43	4.17	46
	58	5.09	38
acrylic acid grafted ETFE	12	1.49	261
	29	3.12	159
	43	4.17	102
	60	5.20	100
Nafion®212	-	0.9	47

Table 2 Relationship between GY and thickness of evaluated various PEMs

Notation	Base matrix	GY (%)	IEC (meq/g)	Thickness (μm)	
				Dried	Wet
13-FAC	FEP	13	1.60	60	66
31-FAC		31	3.28	65	72
44-FAC		44	4.24	65	78
61-FAC		61	5.26	69	87
11-EAC	ETFE	11	1.38	61	67
27-EAC		27	2.95	64	72
45-EAC		45	4.31	66	78
63-EAC		63	5.36	69	86
N-AC	Nafion®212	-	0.9	51	54

Fig.7 に大気中・室温において 5V および 10V の電圧を印加したときの GY と FAC および EAC の変位量との関係を示す。N-AC の変位は、印加電圧 5V で約 3.9mm、10V で約 4.3mm であった。EAC と FAC それぞれの変位量は、GY の増加とともにわずかに増加する傾向にあったが、変位の差は非常に小さい。GY が高いほど膜厚が厚くなり、曲げ剛性が高くなるとともに、多量の水で膨潤し、電極が剥がれやすくなっていた。

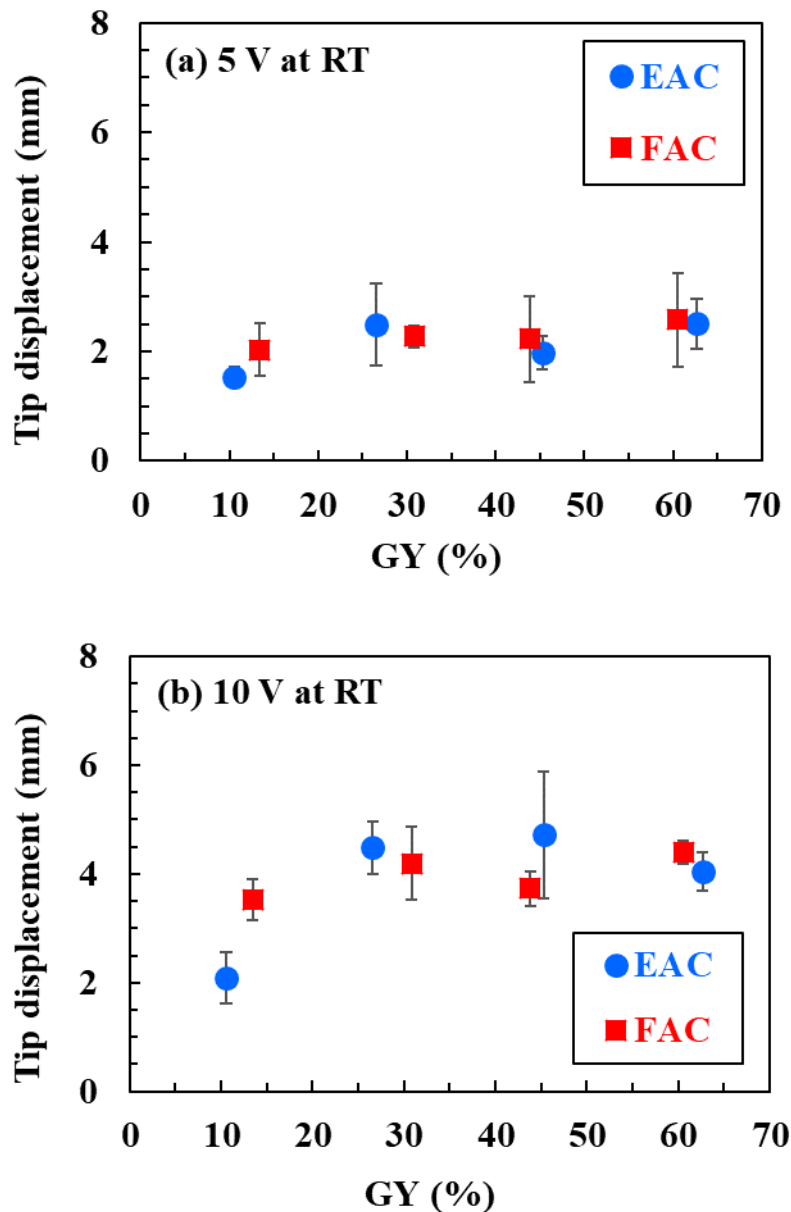


Figure 7 Relationship between GY and the tip displacement of FAC and EAC. The operation test was carried out at an applied voltage of 5 V and 10V under atmosphere at RT. (a) applied voltage at 5 V, (b) applied voltage at 10 V.

5V 印加では、移動するプロトンと水和水の数が比較的小さいため、プロトンと水和水の数の違いによる変位の差は小さくなった。プロトン伝導性に優れ、柔軟性があり、膜厚が薄い N-AC は、EAC や FAC に比べて 5V 動作で高い変位を示した。5V 動作に比べ、10V 動作では電極間で移動するプロトンや水和水の数が大きく増加し、それらが多い EAC や高 GY の FAC の変位量が大きく増加した。印加電圧 10V での動作では、EAC と FAC は N-AC と同等かそれ以上の変位を示すことがわかった。このように、IPMC アクチュエータ用のアクリル酸グラフト ETFE は、従来の Nafion®に代わる安価な PEM として適用できることがわかった。

2.3 まとめ

FEP と ETFE の 2 種類のフッ素系共重合体を母材とした電子線グラフト重合による IPMC アクチュエータの作製を行い、その特性を評価した。スチレンスルホン酸やアクリル酸をグラフトした PEM の実験結果から、側鎖末端にイオン交換基を持ち、アクリル酸のように柔軟な化学構造が PEM の水和クラスター形成に好ましいことが示唆された。また、印加電圧 10V の動作では、EAC と FAC は N-AC と同等またはそれ以上の変位を示した。さらに、機械的性の高いグラフト ETFE の方が、グラフト FEP よりも IPMC アクチュエータの PEM として優れていることがわかった。したがって、IPMC アクチュエータ用のアクリル酸グラフト ETFE は、従来のものに代わる安価な PEM として適用できることがわかった。

2.4 引用文献

1. Z. Chen, Y. Shen, J. Malinak, N. Xi, X. Tan (2006) Hybrid IPMC/PVDF structure for simultaneous actuation and sensing, *Proceedings of the SPIE*, 6168, 435-443. DOI.org/10.1117/12.658675
2. S. J. Kim, I. T. Lee, Y. H. Kim (2007) Performance enhancement of IPMC actuator by plasma surface treatment, *Smart Materials and Structures*, 16, N6. DOI 10.1088/0964-1726/16/1/N02
3. B. Bhandari, G. Y. Lee, S. H. Ahn, (2012), A Review on Ipmc Material as Actuators and Sensors: Fabrications, Characteristics and Applications, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 13, 141-163. <https://doi.org/10.1007/s12541-012-0020-8>
4. J. Marcinkoski, J. P. Kopasz, T. G. Benjamin (2008) Progress in the US DOE fuel cell subprogram efforts in polymer electrolyte fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 3894-3902. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.068>
5. S. K. Kamarudina, F. Achmada, W. R. W. Dauda (2009), Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 6902-6912. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.013>
6. Noam Agmon (1995), The Grotthuss mechanism, *Chem. Phys. Lett.*, 244, 456-462. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J)
7. Kreuer, Klaus Dieter. (1996) Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of Materials*, 8, 610-641. DOI.org/10.1021/cm950192a
8. K. D. Kreuer, A. Rabenau and W. Weppner (1982), Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors *Angewandte Chemie International Edition* 21(3), 208-209. DOI: 10.1002/anie.198202082
9. A.Oshima, Y. Sato, F. Shiraki, N. Mitani, K. Fujii, Y. Oshima, H. Fujita, H., M. Washio (2011), Fabrication of PEFC membrane based on perfluorinated polymer using quantum beam induced grafting technique, *Radiat. Phys. Chem.* 80, 164-168. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.07.027>
10. R. Tsuchida, A. Tsukamoto, S. Hiraiwa, A. Oshima, M. Washio (2013), Fabrication of function-graded proton exchange membranes by electron beam irradiation for polymer electrolyte fuel cells under nonhumidified condition, *J. Power Sources*, 240, 351-358. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.120>

3. 共同研究者

有光 晃二（理工総研・客員上級研究員）、小林 慶規（理工総研・客員上級研究員）
斎藤 恭一（理工総研・客員上級研究員）、大山 智子（理工総研・招聘研究員）
長澤 尚胤（理工総研・招聘研究員）、大島明博（大阪大学・特任教授）

4. 研究業績

4.1 学術論文

Ayana Terui, Rei Takenaka, Daiki Kawaguchi, Ayano Mino, Yuka Nakazawa, Haruna Endo, Kota Iga, Masakazu Washio and Akihiro Oshima, Development of ionic polymer metal composite actuator by EB graft-polymerization, Radiat. Phys Chem. 投稿中

4.2 総説・著書

なし

4.3 招待講演

Development of temperature-responsive cell culture membrane by electron beam induced graft polymerization, M. Washio et al., RadTech Asia 2022, Aug.23-26 Tsukuba, Japan

4.4 受賞・表彰

なし

4.5 学会および社会的活動

日本放射線化学会や日本アイソトープ協会、日本加速器学会等の活動を通じ、本プロジェクトの成果を種々の場で発信するとともに、実用に際する共同研究も視野に入れた活動を強化する。

5. 研究活動の課題と展望

法令改正により放射線源としてのコバルト - 60 γ 線源の利用が厳密化され、設備導入や維持費、管理費などが高コスト化しつつある状況で、将来の電子線グラフト重合法の適用範囲を広げることを意図して、電子線加速器を利用した量産プロセスへの橋渡しとしての実用化研究の一例として、今年度は電子線グラフト重合による高分子電解質膜を用いた IPMC アクチュエータについて検討した結果を中心にまとめた。

6. 研究活動の課題と展望

今年度は電子線グラフト重合システムについて検討した結果を中心にまとめた。これは将来さらに電子線グラフト重合法の可能性範囲を広げることを意図しており、来年度以降も電子線の特徴を活かした開発を実施し、実用化技術への橋渡しを実施する。