

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550205

研究課題名（和文）芳香族系高分子電解質アクチュエータの化学・電極構造と運動パフォーマンス

研究課題名（英文）Examination and performance of the polymer structures of poly(arylene electrolytes) for the polymer actuators

研究代表者

庄司 英一 (SHOJI EIICHI)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50262241

研究成果の概要（和文）：

パーフルオロカーボンスルホン酸膜に替わる高分子アクチュエータ用の高性能膜材の開発を検討した。高分子電解質の基本骨格には、耐熱性、耐放射線性、機械強度、耐薬品性に優れるポリイミド構造とし、側鎖にスルホン酸基を有する種々のポリイミドスルホン酸構造について検討した。共重合モノマーの種類や組合せを変化させて種々の共重合構造を有するポリマーを合成した。溶媒溶解性や水溶液中の含水、膨潤挙動を整理し、成膜性に優れ、高分子アクチュエータ創製に好適な化学的性質を有する共重合構造に関する知見の集積を行った。

研究成果の概要（英文）：

The polymer structures have been examined to obtain a high-performance-polymer-film alternating poly(perfluorocarbon sulfonic acid) for the polymer actuators. As a key chemical structure of the polymer backbone, we focused on poly(imide sulfonate)s which have an excellent performance of thermal resistance, radiation resistance, mechanical strength, and chemical resistance. Various polyimides were synthesized by changing monomer structures and their ratios for co-polymerization. We accumulated several new findings of solvent solubility, water absorption, and swelling behaviors of such polymers to fabricate high performance polymer actuators.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：高分子複合材料、高分子・化学アクチュエータ

## 1. 研究開始当初の背景

高分子電解質型アクチュエータの従来研究例では、高分子電解質にパーフルオロカーボンスルホン酸（ナフィオン）を用いたものがほとんどである。電極構造はナフィオン膜

上への直接的な無電解メッキによる方法である。こうした状況の中、申請者は電極構造に導電性布帛を用いる独自のアプローチを進め成果を得ている（図1）。この方法は従来の直接的なメッキによる電極接合法と平

行して検討されるべき方法である。その理由は従来の無電解メッキによる電極接合方法の問題点として、①高分子電解質膜が顕著に膨潤や溶解する場合は電極の接合が困難になること、②伸縮性・可撓性を持つ高分子電解質膜と金属薄層の伸縮率が異なるためにメッキ層に大きな負荷（亀裂）がかかることが挙げられることにある。この問題を打開するために、申請者は伸縮性に富む導電性布帛に着目し、それを“電極”として高分子電解質膜に接合する方法を検討した。接合するだけでアクチュエータとして機能することと併せて運動性を明らかにしてきている。この導電性布帛を用いる研究成果は、従来の膜材への直接的なメッキ処理の問題点を克服できるものとして、原理上、多様な高分子電解質膜に電極層を接合出来る方法である。この特徴を活かせば、各種高分子電解質を膜材とするアクチュエータが容易に作成できることになり、従来検討されていなかった様々な高分子電解質膜によるアクチュエータの創製が可能となり、運動性能の相関を蓄積することも可能になる。こうした知見は次世代の動きの原理として期待される高分子電解質型アクチュエータ素子の可能性を見極める上で大きな手がかりになる。本研究の全体構想として、高性能なアクチュエータ構造要件

への手がかり、および次世代型人工筋肉としての将来性を系統的に定量的に見極めたいという目標の設定に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では高分子アクチュエータの膜材としてパーフルオロカーボンスルホン酸膜（ナフィオン）の代替となる高分子電解質の創製に関するものである。特にエンジニアリングプラスチックで知られる芳香族系高分子を主鎖構造とする、芳香族系高分子電解質の検討を進める。骨格は力学強度や耐熱性を有するのでアクチュエータの膜材として好適な性質を有する。パーフルオロカーボンスルホン酸の持つ問題点となる、機械強度、耐薬品性、耐熱性、耐放射線性に優れる高分子主鎖構造として、合成の容易さと構造多様性の観点から、ポリイミドスルホン酸を骨格として検討した。イオン交換容量や新疎水バランスを変化させた多様な共重合体の創製を目的とした。モノマー構造や共重合比から共重合構造の疎水性や親水性バランスを変化させて多様なポリイミドスルホン酸を合成した。膜の溶媒溶解性や水溶液中での膨潤挙動についての知見の集積を目的とした。アクチュエータの創製は申請者が検討を進めている、伸縮性電極材を一段階で接合する方法から検討を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験材料

1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物 (NCA)、4,4'ジアミノジフェニルエーテル-2,2'-ジスルホン酸(AES)、4,4'ジアミノフェニルエーテル(AE)、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(4APS)、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(3APS)、陽イオン錯体としてトリエチルアミン (TEA)、触

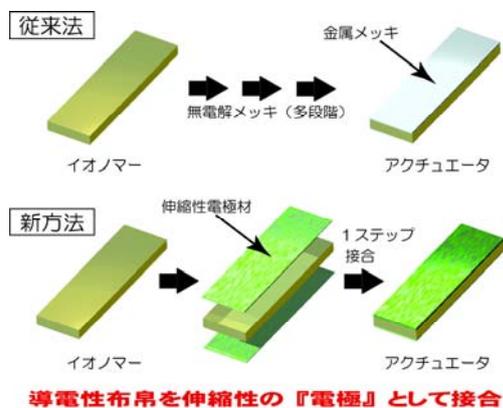


図1 電極接合によるアクチュエータの創成

媒として安息香酸、重合溶媒として *m*-クレゾールを用いた。NCA、AE、3APS は東京化成より入手し、真空昇華精製、またはエタノールによる再結晶のいずれかによって精製した。TEA、安息香酸は和光純薬工業株式会社、*m*-クレゾールは Sigma- Aldrich から入手し、そのまま使用した。また、AES は AE のスルホン化によって得た。

#### (2) ポリイミドスルホン酸の重合

基本的な合成方法は、スルホン酸を有するモノマーAES と NCA との共重合反応に、非スルホン酸モノマーAE と NCA を共重合反応させることで共重合体を得る。AES / AE (1:4) の重合の例を示すと、まず、完全に乾燥した 200 ml の三口フラスコに AES 0.864 g (2.4 mmol)、TEA 0.582 g (5.82 mmol)、*m*-クレゾール 30 ml を加えて加熱攪拌した。AES が完全に溶解した後、AE 1.923 g (9.6 mmol)、安息香酸 2.052 g (16.8 mmol)、NCA 3.219g (12.0 mmol) を順次加えた。混合溶液は、窒素雰囲気下において 80 °C で 4 時間、180 °C で 20 時間攪拌し反応を行った。反応混合物は 80 °C に冷却し *m*-クレゾール 80ml を加え希釈した後、アセトンに注ぎファイバー状の沈殿物を得た。得られたポリマーはアセトン洗浄を行い、50 °C で 20 時間真空乾燥を行った。

#### (3) 成膜

得られた共重合体を *m*-クレゾールに加え、溶解させた後、キャスト法によってポリイミド膜を得た。得られた膜は FT-IR スペクトルによりイミド構造とスルホン酸構造を確認した。

#### (4) 溶媒に対する溶解性

*m*-クレゾール、DMSO、NMP、DMF への溶解性を検討した。ポリイミドスルホン酸粉末に各溶媒を加え、加熱してポリマーの溶解状態を観察した。

#### (5) アルカリ水溶液に対する溶解性

アルカリ水溶液中での膜耐性を検討するため、10ml の 0.2M NaOH、および 2M NaOH、1M LiCl 水溶液中に各ポリイミド膜をそれぞれ浸漬した。比較として Nafion 117 についても試験した。試験片は 60°C のメタノールで洗浄した後、真空乾燥を行い乾燥重量を計り、浸漬後は表面を蒸留水で洗浄し、水分をふき取り重量を測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) ポリイミドスルホン酸の合成と成膜

スルホン酸含有モノマーに AES、スルホン酸基含有モノマーに AE を用いた場合にイオン交換容量が Nafion™ と同程度となるよう AES : AE = 1 : 4 の比率で共重合構造を検討した。比率を固定し 3APS、4APS によるポリイミドスルホン酸の合成を行った。APS はその構造に電子吸引性の高い -SO<sub>2</sub>- を持ち、溶媒溶解性に貢献している。3APS は折れ曲がり構造により溶媒和効果があることを期待した。非スルホン化モノマー (AE) の比率を上げたポリマーも合成した。これはスルホン酸の含有量を減らすことで疎水性を向上させ、アルカリ水溶液への膨潤耐性を狙ったものである。スルホン酸含有比 1 : 4 のすべての膜において膜内のスルホン酸のモル比を一定とするため、ポリマーの乾燥重量を AE と 4APS および 3APS で異なるものとした。すべてのポリイミドスルホン酸において、均一な膜を作製することができた。AES / AE ポリマーと比較し、AES / 3APS および AES / 4APS ポリマーは透明度の高い良好な膜が得られた。

ポリイミドスルホン酸膜の FT-IR スペクトルで 1818~1720cm<sup>-1</sup> に -COOH のピークが見られず、1673.0 cm<sup>-1</sup> に見られるピークによりイミド基が形成されていることを確認した

表 1 溶媒溶解性

Polymers	Solubility			
	DMSO	NMP	DMF	<i>m</i> -cresol
Nafion 117	-	+-	+-	-
AES / AE (1:4)	+-	+-	-	+
AES / AE (1:8)	-	+-	-	+-
AES / 4APS (1:4)	+	+	+	+
AES / 3APS (1:4)	+	+	+	+

\*+ : soluble, "+-" : partially soluble, "-" : insoluble.

(図 2)。1483.0~1578.5  $\text{cm}^{-1}$ に見られるピーク帯は芳香族の C=C 結合を表し、730~900  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク帯は芳香族の C-H 結合を示している。1350~1342  $\text{cm}^{-1}$  および、1165~1150  $\text{cm}^{-1}$  近傍のピークによりスルホン酸基の存在を確認した。1100~1250  $\text{cm}^{-1}$  近傍のピーク帯では C=O もしくは C-O-C 結合が表れている。また、1350  $\text{cm}^{-1}$  近傍に見られるピークから -SO<sub>2</sub>- 結合の存在が示され、

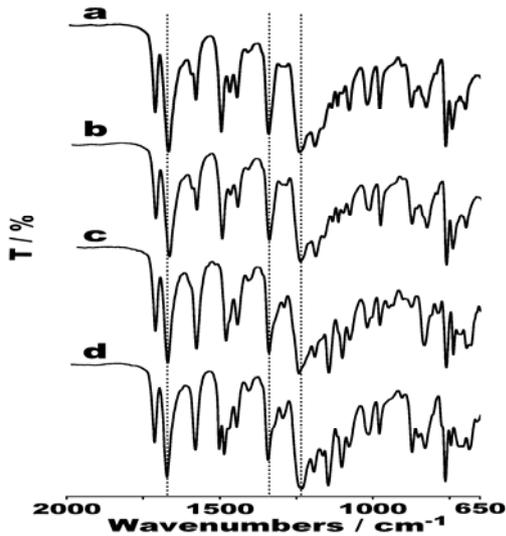


図 2. FT-IR spectrum of (a) AES / AE(1:4), (b) AES / AE(1:8), (c) AES / 3APS (1:4) and (d) AES / 4APS (1:4) polyimide membranes.

APS 構造の形成が確認できた。すべての試料において水の吸収帯である 3400  $\text{cm}^{-1}$  近傍にピークは見られず、十分に乾燥していることも確認した。

### (2) 有機溶媒への溶解性

AES / 4APS と AES / 3APS 間の溶媒溶解性は、メタ位に置換基を持つ 3APS の方が、パラ位に置換基を持つ 4APS よりも若干溶媒溶解速度が速かった。AES / AE は *m*-クレゾールに対して溶解性が低く、AES / AE (1:4) は加熱することで溶解性が見られた(図 1)。AES / AE (1:8) は他のポリマーと比べスルホン酸含有量が低下しているために、親水性、および極性が低下し溶媒溶解性が減少した。

AES / 4APS と AES / 3APS は DMSO に対する溶解性は高かった。

### (3) アルカリ水溶液に対する溶解挙動

LiCl (1M)、NaOH (0.2M、2M)、および蒸留水に膜を浸漬し、その前後の重量差の比率を次式(1)にて計算した。

$$Uptake (\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

$W_w$ 、 $W_d$  はそれぞれ溶液浸漬後の膜重量、浸漬前の膜重量である。Nafion 117 はいずれの溶液にも大きな体積変化は見られなかった(表 2)。AES / AE (1:4) 膜は NaOH 水溶液に高い溶解性を示し、特に NaOH (0.2M) 水溶液に浸漬した膜はすべて溶解し、重量を測定す

表 2 水溶液中での溶解、膨潤挙動

Polymers	EW	LiCl (%)		NaOH (%)		H <sub>2</sub> O (%)
		1M	0.2M	2M		
Nafion 117	1100	16.4	12.8	13.0	18.3	
AES / AE (1:4)	1262	18.2	NM*	770	20.2	
AES / AE (1:8)	2127	10.5	7183	577	11.2	
AES / 4APS (1:4)	1727	8.7	11.8	128	9.7	
AES / 3APS (1:4)	1727	10.7	14.8	107	11.8	

\* Polymer is soluble in alkali aqueous solution.

ることができなかった。AES / AE (1:8) の場合は、溶液に着色があり若干の溶解が見られたが、顕著に膨潤した。この差は AE の比率を上げることで、ポリマー構造の疎水性が上がり、スルホン酸基の含有量の減少による極性の減少によるものと考察した。また、NCA のカルボニル基の酸素原子は水分子と水素結合による相互作用により、水和が起こり、膜が溶媒和や塩溶を引き起こしやすくなったと考えられる。スルホン化モノマーと非スルホン化モノマーの比率が変化するに伴い、水和状態が変化したことで、膨潤挙動に変化が見られたと言える。AE を用いた膜は、NaOH (2M) 水溶液に対してはすべて溶解することも大きく膨潤することもなかった。す

なわち、AE を用いた場合においては、イオン強度が過度に高いと溶解性が低下する傾向が見られた。イオン強度が高い状態では、スルホン酸基周辺にアルカリ金属イオンが凝集し、静電遮蔽が起きていると推測できる。イオン強度が低い場合は、アルカリ金属イオンの凝集が起こらず、スルホン酸基の静電反発も作用した結果、膜が膨潤もしくは溶解したと考えられる。

AES / 3BAPS および AES / 4APS 膜については、0.2M、2M NaOH 水溶液のどちらに対しても膨潤性は示したものの、溶液への着色などの溶解の傾向は観察されなかった。また、AES / 3APS、AES / 4APS 膜では 0.2M より 2M NaOH 水溶液への膨潤度が高かった。これは、3APS および 4APS は疎水基である芳香環が AE よりも相対的に多く含有されることで膜の疎水性が向上し、アルカリ水溶液への膨潤耐性が示されたと考えられる。同様に、0.2M NaOH 水溶液ではスルホン酸基とアルカリ金属イオン間の静電作用よりも芳香環の疎水性が強く作用し、濃度が 2M に変化すると、スルホン酸基とアルカリ金属イオン間の静電作用が強くなるために膨潤度の上昇が起きたと考えられる。膜の疎水性と親水性のバランスが変化したことで、低イオン強度では水和を誘引することができず、膨潤に適するイオン強度が相対的に上昇したものと考察できる。

溶液中への塩の添加により、塩溶液中のイオン種、イオン電荷、さらにイオンの大きさに応じた水和構造に変化が起こることが知られている。0.2M の LiOH、NaOH、KOH の各水溶液に AES / AE(1:4) 膜を浸漬しその溶解性を調べた。AES / AE(1:4) 膜はどの水溶液に対しても溶解性を示したが、12 時間経過の時点で LiOH および NaOH に対して完全に溶解していたのに対し、KOH には溶残が見られ

た。その後 4 時間程度経過したところで KOH 水溶液に対しても完全に溶解した。この現象は Hofmeister 系列により説明することができる。高分子電解質はイオン性の側鎖の量と分布によって、塩溶の起さるイオン濃度が異なる。また、アルカリ金属では  $\text{Li}^+$  が最も水と相互作用を起こしやすく、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  の順にイオン対効果が低下する。この順列に従い水と相互作用した結果、溶解時間に差が生じたと考えられる。これらの結果から、膜の溶媒溶解性や水溶液中での溶解・膨潤挙動と共重合構造との関係を整理することができた。

#### (4) アクチュエータの創製

合成したポリイミドスルホン酸膜を溶媒キャスト法から成膜し、電極層を接合させて高分子アクチュエータの作製を検討した。具体的には電極層には導電性布帛として Au メッキを施した伸縮性の布帛を、ポリイミドスルホン酸として AES / AE (1:4) を成膜して接合した。その後、イオン交換処理によりアクチュエータを製作した。評価計測のサイズとして 4mm x 22mm を試験片として切り出した。支持点から 15mm の位置の変位運動について、印加電圧を  $\pm 1.5\text{V}$ 、30 秒間隔でスイッチングさせ、屈曲運動性能評価計測システムにより運動性能 (屈曲変位量、発生力) を記録した。屈曲変位量として  $\pm 1.2\text{mm}$ 、発生力として 1.3mN を計測した。本研究で合成したポリイミドスルホン酸が、アクチュエータとして良好に作動することを確認した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Y. Tokunaga, T. Iwamoto, S. Nakashima, E. Shoji, R. Nakata, *Electrochemical*

properties of 3,5-diphenylaniline units encapsulated within a crown ether. Effects of the macrocycle's aromatic functionality and ring size, Tetrahedron Lett, 査読有, Volume 52, Issue 2, Pages 240-243, 2011

② E. Shoji, S. Takagi, H. Araie, Novel conducting fabric polymer composites as stretchable electrodes: one-step fabrication of chemical actuators, Polymers for Advanced Technologies, 査読有, Volume 20, Issue 4, pages 423-426, 2009

〔学会発表〕（計6件）

- ① 倉上大樹、那須野七星、庄司英一、畑下昌範、高分子アクチュエータの高性能化のための新規芳香族系高分子電解質の創、高分子学会、第61回高分子学会年次大会、2012.5.29 パシフィコ横浜
- ② 那須野七星、畑下昌範、庄司英一、機能性高分子電解質の共重合構造の検討による高分子アクチュエータの創製、高分子学会、第60回高分子学会北陸支部研究発表会、2011.11.19、金沢工業大学
- ③ 那須野七星、畑下昌範、庄司英一、芳香族系高分子アクチュエータの高性能化に関する共重合構造の検討、日本化学会、平成23年度北陸地区講演会と研究発表会、2011.11.18、金沢大学
- ④ 那須野七星、庄司英一、畑下昌範、機能性高分子電解質による高分子アクチュエータの創製、日本化学会 平成22年度北陸地区講演会と研究発表会、2010.11.19、富山大学
- ⑤ 那須野七星、庄司英一、畑下昌範、機能性高分子電解質の創製による高分子アクチュエータの高性能化、電気化学会 2010年電気化学会北陸支部秋季大会、2010.9.21、福井大学
- ⑥ 庄司英一、畑下昌範、芳香族系イオノマーの

合成による化学アクチュエータの創製、2009.9.10、電気化学会、東京農工大学

〔図書〕（計0件）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

庄司英一 (SHOJI EIICHI)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50262241