

炭素ナノ材料を用いた環境応答性ハイブリッド ソフトマテリアルの合成

藤木 一浩*, 住吉 徹雄**, 佐藤 丈夫***,
山内 健****, 坪川 紀夫****

(平成23年10月31日受理)

Syntheses of Stimuli-Responsive Hybrid Soft Materials by Use of Nanocarbon Materials

Kazuhiro FUJIKI*, Tetsuo SUMIYOSHI**, Takeo SATOH***,
Takeshi YAMAUCHI**** and Norio TSUBOKAWA****

We investigated the syntheses of hybrid soft materials composed of carbon fibers and conductive polymers including nanocarbon materials, such as carbon nanotube. The surface grafting of polypyrrole onto the carbon nanotube was examined in order to obtain the highly dispersive carbon nanotube into polypyrrole matrix. The graft polymerization of pyrrole was successfully initiated by chemical oxidative polymerization in the presence of carbon nanotube having carboxyl groups on the surface. The hybrid soft materials were prepared by electrochemical polymerization of pyrrole in the presence of polypyrrole-grafted carbon nanotube, sodium dodecylbenzenesulfonate as a dispersant and an anion dopant, and carbon fiber as an electrode. The prepared hybrid soft materials revealed good electroconductivity (3.9 S/cm), which was higher than that of conductive polypyrrole alone. Furthermore, these hybrid soft materials showed formal alterations (bending, stretching and rotating) corresponding to the electric field, namely, showed electro-responsive actuation behavior.

Key words: soft material, stimuli-responsive material, carbon nanotube, surface grafting, polypyrrole, electroconductivity, actuation behavior

1. はじめに

1.1 研究の背景

高分子（ポリマー）材料は、高分子単独で用いられるものもあるが、その多くは、微粒子や繊維等を補強充填材に用いた複合材料として利用されている。このような複合材料では、マトリックスとなるポリマー中への充填材の分散状態や、ポリマーと充填材表面との界面の性質によって、材料の機械的強度などの特性が大きく影響されることが知られてい

* 環境科学科教授 Department of Environmental Science, Professor

** 物質生物システム工学科4年（現：新潟大学大学院生） Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Student (currently : Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Graduate Student)

*** 新潟大学大学院生 Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Graduate Student

**** 新潟大学大学院自然科学研究科教授 Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Professor

る^[1]。我々は既に、無機超微粒子の表面にポリマーを化学結合（グラフト）することによって表面を改質すると、様々な媒体中への分散性が著しく向上することを見出している。さらに、グラフトするポリマーの分子量やグラフト量を任意に制御する方法も確立している^[2-5]。

一方、高分子材料の中には、自在に変位・変形することが可能な性質を有するものがあり、ゴム、フィルム、繊維等が我々の身近にあるその代表的な素材といえる。これらは、いわゆる柔らかい材料、すなわちソフトマテリアルと総称される材料の一種であり、高分子材料の特徴である軽量、成形加工性に優れるという性質を生かして、人工筋肉やアクチュエーター等の先端技術を支える新しい用途への展開が期待されている。

このような背景に基づき、最終目標として外部の環境や刺激（温度、電場、pH 等）に応答して自在に変位・変形をするソフトマテリアルを合成し、新規なアクチュエーター等への応用を目指すプロジェクトが立ち上げられた。

1.2 研究の目的

上記の背景から、本研究では、導電性を有する炭素ナノ材料表面に、外部の環境や刺激（具体的には電場）に応答するポリマーをグラフトして、ポリマーマトリックス中に均一に分散可能な炭素ナノ材料を合成する反応について検討した。また、これらのポリマーグラフト化炭素ナノ材料を用いて、ナノ材料が均一に分散したソフトマテリアルを合成する反応についても検討した。

さらに、得られたソフトマテリアルは、内部のグラフトポリマーが環境や刺激に応答するのに対応して材料自身も環境応答性を示すと考えられる。そこで、ソフトマテリアルの電場応答性について、電気抵抗値の変化や変位特性等を追跡することにより検討することを目的とした。

2. 実験

2.1 炭素ナノ材料表面への導電性ポリマーのグラフト反応

本実験では、導電性の炭素ナノ材料として、Nanocyl 社製のカーボンナノチューブ（CNT）で、Nanocyl 7000 という銘柄のものをを用いた。その性状は、外径 9.5 nm、長さ 1.5 μm 、比表面積 200~300 m^2/g の多層 CNT である。

CNT 表面への導電性ポリマーのグラフト反応は、まず CNT を酸化処理することによって表面にカルボキシル基を導入した後、この CNT 存在下でピロールを化学酸化重合させることにより行った。

2.2 CNT 含有導電性ソフトマテリアルの合成

炭素繊維または金線を電極（作用極）として用い、2.1 に記した方法で合成したポリピロールグラフト化 CNT の存在下で、アニオンのドーパントとしての機能を担う π -ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) を添加してピロールの電解酸化重合を行うことにより、CNT

が均一に取り込まれた導電性のポリピロール／炭素繊維（金線）ハイブリッドソフトマテリアル（ハイブリッドファイバー）を合成した。

2.3 ハイブリッドファイバーの電場応答性評価

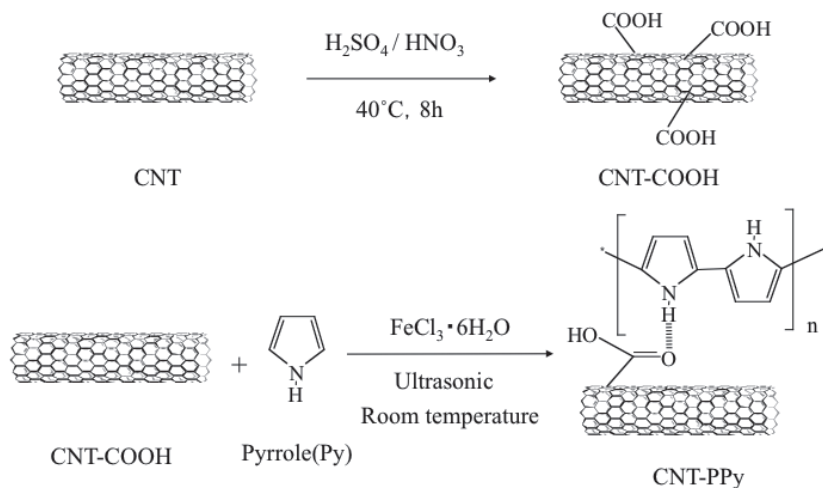
ハイブリッドファイバーに電極を装着し，対向電極との間に直流電圧を印加して，ハイブリッドファイバーの変形・変位の様子を画像に記録し，変形・変位量を測定した．ハイブリッドファイバーの形状については，直線状，コイル状，二重螺旋状のものを作成して測定を行った．

3. 結果と考察

3.1 CNT 表面へのポリピロールのグラフト反応

炭素繊維やカーボンブラックなどの炭素材料を強酸で酸化処理すると，表面にカルボキシル基（ -COOH ）が導入できることは既によく知られている^[6,7]．そこで，同様な手法を用いて，CNT 表面へのカルボキシル基の導入について検討した（式 1）．その結果， 40°C ，8 時間の反応で，CNT 表面に 1.17 mmol/g のカルボキシル基を導入できることがわかった．

次いで，このカルボキシル基を導入した CNT の存在下でピロールの化学酸化重合を行ったところ，CNT 表面に，導電性のポリピロールがグラフトすることが明らかになった（式 1）．反応開始後 15 分でグラフト率（CNT 1 g あたりにグラフトしたポリマーの質量％）が急激に増加し，2 時間で 30% を超えるものが得られた．グラフトしたポリピロールの構造確認は，FT-IR スペクトルの測定により行った．すなわち，グラフト反応後の CNT には，未処理の CNT には存在しないポリピロール由来の特性吸収が新たに認められたことから，ポリピロールが表面にグラフトしていることが確認できた．



式 1 CNT 表面へのポリピロールのグラフト化

3.2 CNT 含有導電性ハイブリッドファイバーの合成

導電性ソフトマテリアルについて、多方向への動作が容易に可能であること、低電位で作動可能なこと等の条件を満たすものとして、本研究では、繊維（ファイバー）状の形態とすることを目標とした。

ところで、導電性の高分子にはポリピロール以外にポリチオフェン等があり、これらの導電性高分子を合成して繊維状に紡糸するなどして、導電性ファイバーを得ることが出来る。しかしながらこの方法では、繊維径が細くなるにつれて強度が著しく低下するという問題点があり、実用化する上での課題となっている。また、ピッチ系の炭素繊維に代表される導電性の繊維もあるが、これらは引張り強度には優れているものの導電性の絶対値が低いという欠点があり、そのままでは電場に応答するソフトマテリアルのファイバーとしては利用が困難である。そこで、強度に優れ且つ導電性が良好なファイバーを得る目的で、炭素繊維や金線を芯線として、その周囲を導電性高分子のポリピロールで被覆するとともに、さらにポリピロール中に高導電性の CNT が均一に分散した導電性ハイブリッドファイバーを合成する反応について検討した。すなわち、ファイバーの強度は芯線が保持し、導電性はポリピロールとその中に分散した CNT が受け持つという構想に基づいている。

図1に、合成反応装置の概略を示した。炭素繊維を電極（作用極）として用い、合成したポリピロールグラフト化 CNT の存在下でピロールの電解酸化重合を行った。その結果、CNT が均一に取り込まれたポリピロールの薄膜が炭素繊維表面を被覆するように生成し、CNT 含有ポリピロール膜で炭素繊維がコーティングされたハイブリッドファイバーを合成できることがわかった。

図2には、様々な印加電圧条件下で合成したポリピロール／炭素繊維ハイブリッドファイバーの SEM 写真を示した。印加電圧 0.7

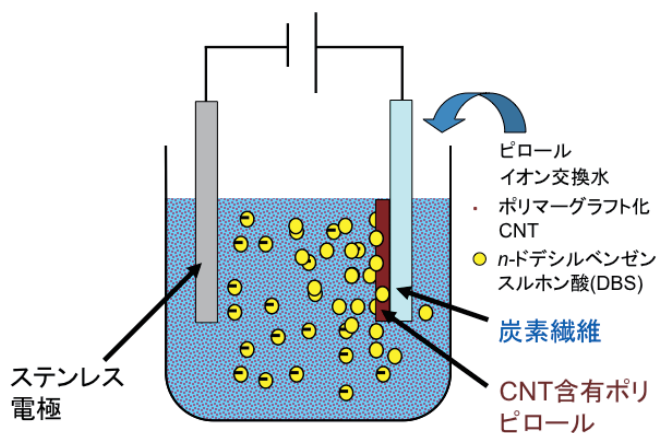


図1 炭素繊維を作用極に用いた電解酸化重合

～0.8 V、重合時間 15 分で、平滑な表面性状と良好な導電性を有するハイブリッドファイバーが得られることが明らかになった。このようにして得られたハイブリッドファイバーの導電性を調べたところ、3.9 S/cm であり、この値はポリピロールの単独膜 (3.5 S/cm) を上回るもので、高い導電性を有することも明らかになった。（注：図2の最下段、ファイバーの断面写真の中で、○で囲んだ箇所が芯線の炭素繊維部分である。各写真で撮影の倍率が異なることに注意されたい。）

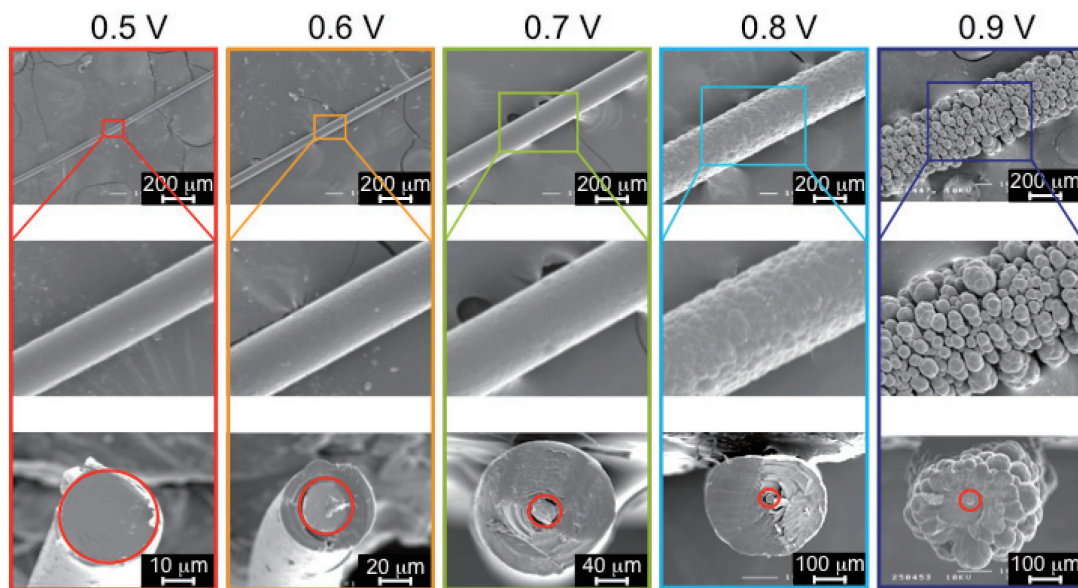


図2 各種印加電圧下で合成した導電性ハイブリッドファイバーの SEM 写真

3.3 ハイブリッドファイバーの電場応答性

合成したハイブリッドファイバーの外部刺激（環境）応答性の評価として、ハイブリッドファイバーに電極を装着し、対向電極との間に直流電圧を印加してどのように変形・変位するかを、すなわち電場応答性を調べた。

図3には、直線状のハイブリッドファイバーに電圧を印加した際の変形の様子を示した。ハイブリッドファイバーを（-）極に、対向電極を（+）極にして電圧を印加すると、ファイバーは対向電極に引き寄せられるように湾曲していくことが明らかになった。また、電圧の印加を停止すると、元の直線状の形態に戻ることもわかった。さらに、ハイブリッドファイバーを（+）極に、対向電極を（-）極にして電圧を印加すると、先の結果とは逆に、今度はファイバーが対向電極と反発するように変形していくことが明らかになった。これ

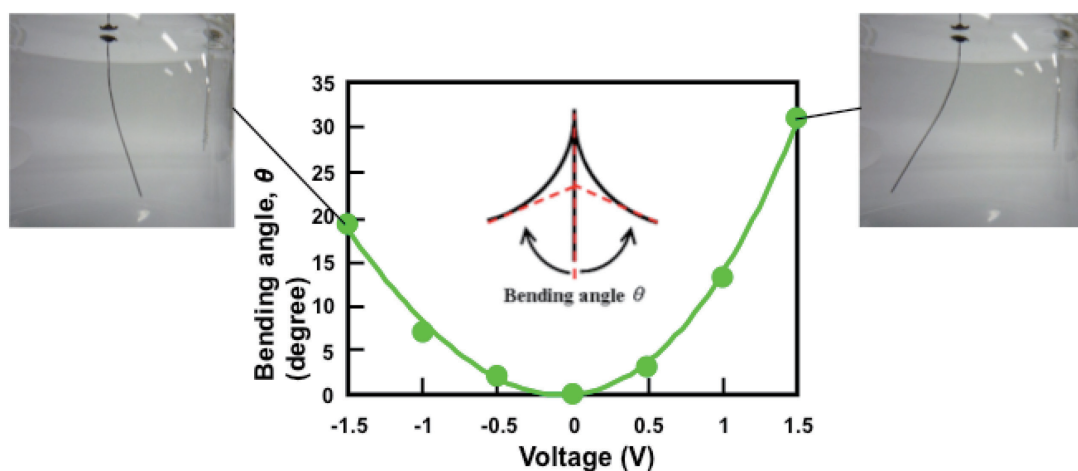


図3 直線状ハイブリッドファイバーの電場応答性（曲げ）

らのファイバーの対向電極に対する吸引／反発の変形・変位運動は、印加電圧の極性を逆転させることに対応して、繰り返し応答することも確認された．従って、このハイブリッドファイバーは、電場に応答するアクチュエーション機能を有しているといえる．

このようなハイブリッドファイバーの変形・変位運動のメカニズムは、以下のように推察できる（図4）．すなわち、電解酸化重合の際にドデシルベンゼンスルホン酸アニオンがポリピロール中に取り込まれるために、ファイバー表面には多数のアニオンが存在している．従って、対向電極の極性が（+）の場合はファイバーとの間に静電的引力が発生し、対向電極の極性が

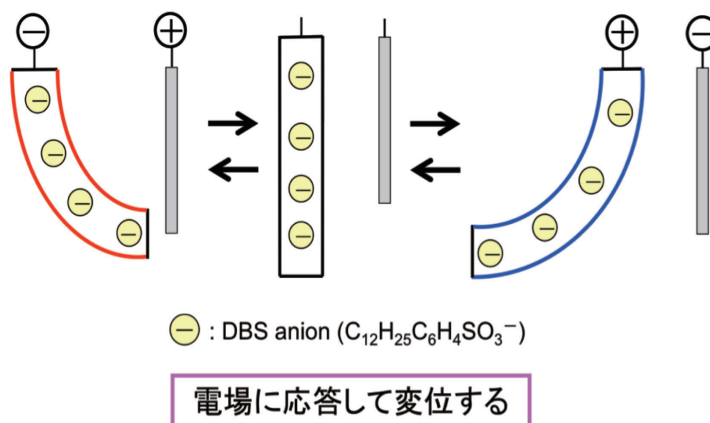


図4 アクチュエーション機能のメカニズム

（-）の場合は静電的斥力が発生することによって、それぞれファイバーの対向電極への吸引／反発作用が起こり、変形・変位運動が発生するものと考えられる．しかしながら、詳細については検討中である．

また、図5には、コイル状のハイブリッドファイバーについて変形・変位運動の測定を行った結果を示した．このコイル状ファイバーについては、その形態を保持するために金線を芯線に用いてハイブリッドファイバーを合成した．この結果から、ハイブリッドファイバーを（+）極にするとコイルが収縮し、（-）極に極性を反転させるとコイルが伸長することがわかった．

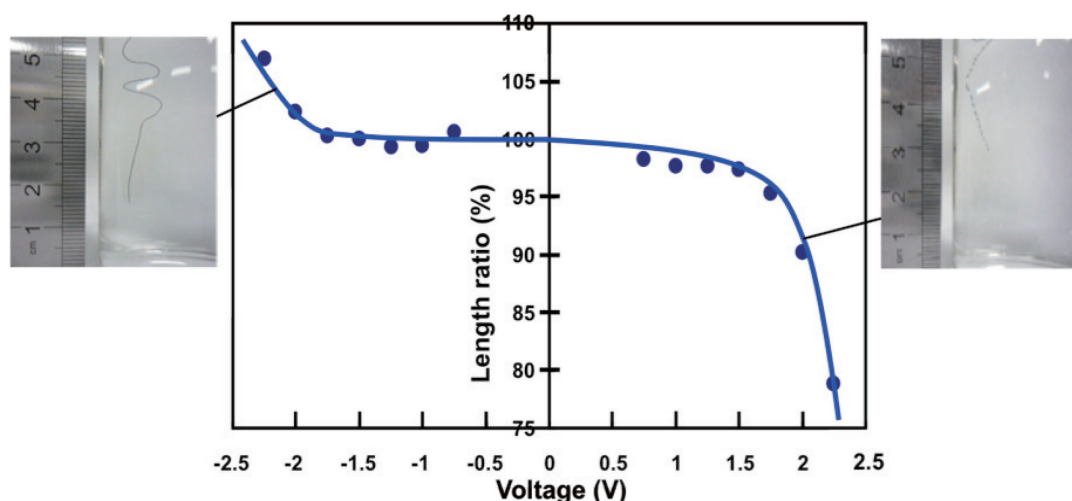


図5 コイル状ハイブリッドファイバーの電場応答性（伸縮）

さらに、二重螺旋状のハイブリッドファイバーについては、電圧の印加に対して螺旋が緩む方向に回転（ねじれ）運動をすることが明らかになった。この場合は、定常状態から螺旋をより密にする（ヨリをきつくする）駆動力は発生できないものの、緩んだ螺旋については、極性を反転させることにより元の定常状態にまで戻す方向、すなわち螺旋のヨリをかける方向への回転力を発生させることが出来た。

4. まとめ

表面にカルボキシル基を導入した CNT の存在下でピロールの化学酸化重合を行うと、CNT 表面にポリピロールがグラフトすることがわかった。このようなポリピロールグラフト化 CNT の存在下で炭素繊維や金線を電極（作用極）として用い、ピロールの電解酸化重合を行うと、CNT が均一に取り込まれたポリピロールの薄膜で炭素繊維や金線がコーティングされたハイブリッドファイバーを合成できることがわかった。

このようにして得られたハイブリッドファイバーを用いて、直線状、コイル状、二重螺旋状の形態のものを作成して電場応答性を評価したところ、印加電圧の極性に対応して、それぞれ曲げ、伸縮、回転の動作をすることが明らかになり、電場に応答するアクチュエーション機能を誘起させることが出来た。

変形・変位の速度や駆動力はまだまだ目標とするところには程遠いが、高分子複合材料で外部の刺激や環境に応答するソフトマテリアルの一翼を担うことが実現できたことは、これからの発展に向けての第一歩として意義あることである。

謝辞

本研究成果の一部は、平成 22 年度学内共同研究費の助成を受けて行われたものである。実験や測定に際しては、新潟大学大学院坪川紀夫教授及び同、山内健教授の研究室の学生諸氏の多大な協力を得た。ここに記して、謝意を表する。

文献

- [1] 森田幹郎, 金原 勲, 福田 博: 複合材料; 日刊工業新聞社, 1988.
- [2] N. Tsubokawa : *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 471 1992.
- [3] N. Tsubokawa : *Fundamental and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces*, J. P. Blits, C. B. Little (Eds.), The Royal Society of Chemistry, p.36, 1999.
- [4] K. Fujiki, M. Sakamoto, T. Sato, N. Tsubokawa : *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A37**(4), 357, 2000.
- [5] N. Tsubokawa : *Tanso*, No.238, 96, 2009.
- [6] N. Tsubokawa : *Bull. Chem. Soc., Japan*, **75**, 2115, 2002.
- [7] N. Tsubokawa : *Polym. J.*, **37**, 637, 2005.