

4-8 新たなグラフト重合による高耐久性電解質膜の開発 —放射線／リビンググラフト重合によるブロックグラフト膜の合成—

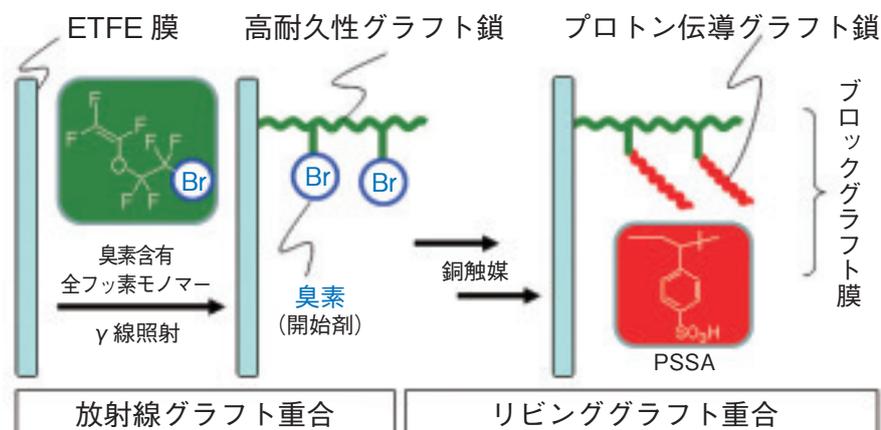


図4-15 ブロックグラフト膜の合成スキーム
臭素含有の全フッ素モノマー中へETFE膜を浸漬した状態で γ 線照射すると第一段階のグラフト重合が進行しました。さらに、第二段階のグラフト重合として、開始剤の臭素及び銅触媒によるリビンググラフト重合を加えることにより、耐熱性の高いブロックグラフト膜が合成できました。

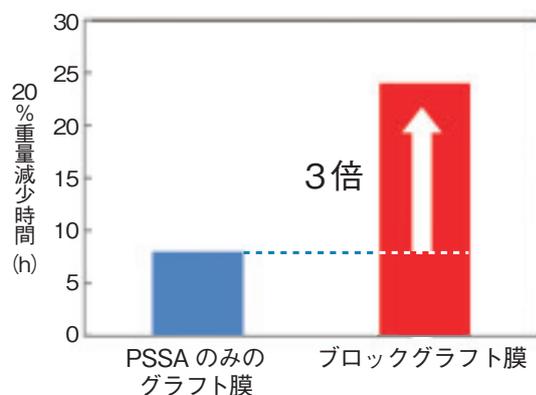


図4-16 PSSAのみのグラフト重合膜とブロックグラフト膜との耐久性比較

酸化分解促進条件において、20%重量減少時間は、PSSAのみのグラフト重合膜と比べ3倍に伸びました。

固体高分子型燃料電池は、発電と給湯を同時に行える家庭用燃料電池システムや燃料電池自動車の動力源として研究開発が活発に進められています。この燃料電池の発電性能を決める高分子電解質膜には、高いプロトン伝導性と耐久性が要求されています。

放射線グラフト重合は、高分子自身の性能を損なわずに新たな機能性を与えられることから、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) などのフッ素系膜にプロトン伝導性のモノマーを放射線グラフト重合した高分子電解質膜が合成され、燃料電池としての高い性能が報告されています。しかし、これまで導入されたグラフト鎖 (ポリスチレンスルホン酸：PSSA) は、プロトン伝導性には優れますが、炭化水素骨格が膜の組成とは異なるため、耐久性に問題がありました。

そこで、膜の基材に臭素を有するフッ素モノマーを重合できれば、フッ素系膜との親和性による耐久性の向上と、臭素を開始剤としたリビンググラフト重合によるプロトン伝導性基の導入が両立できると考えました (図4-15)。しかし、これまで全フッ素系モノマーの高分子へのグラフト重合の報告例がないことから、その方法について

種々の条件を検討した結果、膜をモノマーに浸漬した状態で γ 線を照射する同時グラフト法を用いることで重合を進められることを見だし、グラフト重合率25%の膜を作製することに成功しました。さらに、グラフト鎖の臭素原子を利用した第二段階のリビンググラフト重合について検討した結果、銅錯体触媒の比率等の反応条件の制御により、PSSAがブロックグラフト鎖として導入できることが分かりました。新しく開発した電解質膜は、グラフト率が15%以上の時に市販のナフィオン膜 (Nafion 117) のプロトン伝導性を上回る性能が得られることが分かりました。また、耐久性の指標である酸化分解の促進条件 (60℃の過酸化水素水溶液に浸漬) でも、膜の基材にPSSAだけグラフトしたETFE電解質膜に比べ耐久性が3倍も高くなることが分かりました (図4-16)。

このようにフッ素系モノマーの放射線グラフト重合とリビンググラフト重合に初めて成功したことにより、耐久性フッ素高分子とイオン伝導性の親水性高分子をブロック的に結合した構造を形成できました。このブロックグラフト鎖の新たな形成方法は、燃料電池自動車などに適用できる高導電性電解質膜の合成法として期待できます。

●参考文献

Zhai, M., Hasegawa, S., Maekawa, Y., Synthesis of Fluorinated Polymer Electrolyte Membranes by Radiation Grafting and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques, Polymer, vol.50, issue 5, 2009, p.1159-1165.