



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

## アイオノマーのミクロ相分離構造の制御と機能化

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-03-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 矢野, 紳一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/258">http://hdl.handle.net/20.500.12099/258</a>

# アイオノマーのマイクロ相分離構造 の制御と機能化

平成7年度～平成8年度 科学研究費補助金 (基盤研究C2)  
(課題番号 07650797)

## 1. 研究目的・研究概要

### (1) 研究目的

アイオノマーは疎水性高分子中に少量(通常 10 mol % 以下)のカルボン酸あるいはスルホン酸の金属塩あるいはアンモニウム塩などのイオン基をもつ高分子である。親水性のイオン基はホスト疎水性高分子マトリックス中でマイクロ相分離を起こし、ナノメートルサイズのイオンドメイン(イオン会合体)を形成する。このイオン会合体は室温では高分子主鎖の架橋点となることでホスト高分子と比較して曲げ剛性率などの力学的性質を向上させるとともに、高温ではイオン結合による架橋であるがゆえに優れた溶融加工性をも付与する。また、Nafion (Du Pont 社) や Flemion (旭硝子) などのパーフルオロスルホン酸系アイオノマーにおいては、イオン会合体の構造に由来して優れたイオン分離機能を示し、すでに選択的イオン分離膜として実用の用途に使われている。このように、アイオノマーは高性能・高機能性高分子として魅力ある素材である。しかしながら、そのマイクロ相分離構造やイオン会合体の構造に関する詳細な理解となると未だ不完全なままであり、望ましい物性をもったアイオノマーの開発は試行錯誤の域を出ないのが現状である。この現状を踏まえ、本研究は次の3点を目的としている。

(1) イオン会合体の構造とその温度変化に関する基礎的理解

(2) イオン-イオン相互作用を利用したマイクロ相分離構造およびイオン会合体の構造の制御

(3) イオン会合体を機能発現の場として利用した機能性アイオノマーの開発

# アイオノマーのマイクロ相分離構造 の制御と機能化

平成7年度～平成8年度 科学研究費補助金 (基盤研究C2)  
(課題番号 07650797)

## 1. 研究目的・研究概要

### (1) 研究目的

アイオノマーは疎水性高分子中に少量(通常 10 mol % 以下)のカルボン酸あるいはスルホン酸の金属塩あるいはアンモニウム塩などのイオン基をもつ高分子である。親水性のイオン基はホスト疎水性高分子マトリックス中でマイクロ相分離を起こし、ナノメートルサイズのイオンドメイン(イオン会合体)を形成する。このイオン会合体は室温では高分子主鎖の架橋点となることでホスト高分子と比較して曲げ剛性率などの力学的性質を向上させるとともに、高温ではイオン結合による架橋であるがゆえに優れた溶融加工性をも付与する。また、Nafion (Du Pont 社) や Flemion (旭硝子) などのパーフルオロスルホン酸系アイオノマーにおいては、イオン会合体の構造に由来して優れたイオン分離機能を示し、すでに選択的イオン分離膜として実用の用途に使われている。このように、アイオノマーは高性能・高機能性高分子として魅力ある素材である。しかしながら、そのマイクロ相分離構造やイオン会合体の構造に関する詳細な理解となると未だ不完全なままであり、望ましい物性をもったアイオノマーの開発は試行錯誤の域を出ないのが現状である。この現状を踏まえ、本研究は次の3点を目的としている。

(1) イオン会合体の構造とその温度変化に関する基礎的理解

(2) イオン-イオン相互作用を利用したマイクロ相分離構造およびイオン会合体の構造の制御

(3) イオン会合体を機能発現の場として利用した機能性アイオノマーの開発

## (2) 研究概要

本研究で得られた成果を、上述の目的ごとに分けて概説する。

目的の1に対しては、我々が1987年に提案したイオン会合体の秩序-無秩序転移モデルが出発点である。これは、十分に室温で貯蔵したエチレンアイオノマーのイオン会合体はある種の秩序構造をもつが、昇温すると50℃付近で無秩序状態に転移し、冷却後室温で約40日の貯蔵を経て再び元の秩序状態になるというモデルである。このモデルはエチレンアイオノマーの熱的性質や力学的性質の経時変化をうまく説明することができるが、未だ直接的な証拠を得ることができていない。本研究では、ESRや赤外吸収スペクトルといった分光学的手法を用いてイオン会合体中のイオンの局所構造とその温度変化に関する知見を得ることができた。例えば、Cu(II)塩アイオノマーやCu(II)イオンをスピンプローブとしてドーブしたZn(II)塩アイオノマーにおいて、イオン会合体の構造相転移やポリエチレンの結晶領域の融解が金属イオンの配位構造に影響を及ぼすことを明らかにした(3-1、2)。また、スピンプローブとしてステアリン酸骨格をもつニトロキシドラジカルを用いることで、吸湿したエチレンアイオノマー中や水溶液中でのイオン基の会合状態および水和状態さらには運動状態についての有用な知見を得ることができた(3-3)。現在、乾燥固体アイオノマーにおけるイオン会合体の構造相転移やイオンの局所構造に関する知見を得ることを目的として、常磁性金属イオンやステアリン酸骨格のニトロキシドラジカルをスピンプローブとして用いたスピンプローブESR法による研究を展開中である。一方、Co(II)塩アイオノマーの赤外吸収バンドの解析からも50℃付近で配位構造が変化していることがわかり、これがイオン会合体の構造相転移に関係していることを指摘した(5-1)。

目的の2に関連した研究については、まずエチレンアイオノマーとしては初めてネオジム(III)塩の合成に成功し、三価カウンターカチオンをもつアイオノマーのマイクロ相分離構造や力学的性質における特徴を明らかにした(4-1)。その後さらに、他の希土類(III)塩、ユウロピウム(III)塩、ガドリニウム(III)塩、エルビウム(III)塩、の合成に成功し、希土類(III)塩の間でもイオンの配位構造には違いがあることが明らかとなった(発表予定)。現在、希土類(III)塩と一価金属塩、二価金属塩との異種金属塩二成分ブレンドアイオノマーの試作とその構造及び物性の検討を行っているところである。ブレンド効果と呼べるいくつかの興味深い現象を得つつあり、さらに確認・検討を行っているところである。

目的の3については、まずCo(II)塩アイオノマーやMn(II)-有機アミン錯体アイオノマーの酸素吸着特性について詳細な研究を行った。これらの酸素吸着

## (2) 研究概要

本研究で得られた成果を、上述の目的ごとに分けて概説する。

目的の1に対しては、我々が1987年に提案したイオン会合体の秩序-無秩序転移モデルが出発点である。これは、十分に室温で貯蔵したエチレンアイオノマーのイオン会合体はある種の秩序構造をもつが、昇温すると50℃付近で無秩序状態に転移し、冷却後室温で約40日の貯蔵を経て再び元の秩序状態になるというモデルである。このモデルはエチレンアイオノマーの熱的性質や力学的性質の経時変化をうまく説明することができるが、未だ直接的な証拠を得ることができていない。本研究では、ESRや赤外吸収スペクトルといった分光学的手法を用いてイオン会合体中のイオンの局所構造とその温度変化に関する知見を得ることができた。例えば、Cu(II)塩アイオノマーやCu(II)イオンをスピンプローブとしてドーブしたZn(II)塩アイオノマーにおいて、イオン会合体の構造相転移やポリエチレンの結晶領域の融解が金属イオンの配位構造に影響を及ぼすことを明らかにした(3-1、2)。また、スピンプローブとしてステアリン酸骨格をもつニトロキシドラジカルを用いることで、吸湿したエチレンアイオノマー中や水溶液中でのイオン基の会合状態および水和状態さらには運動状態についての有用な知見を得ることができた(3-3)。現在、乾燥固体アイオノマーにおけるイオン会合体の構造相転移やイオンの局所構造に関する知見を得ることを目的として、常磁性金属イオンやステアリン酸骨格のニトロキシドラジカルをスピンプローブとして用いたスピンプローブESR法による研究を展開中である。一方、Co(II)塩アイオノマーの赤外吸収バンドの解析からも50℃付近で配位構造が変化していることがわかり、これがイオン会合体の構造相転移に関係していることを指摘した(5-1)。

目的の2に関連した研究については、まずエチレンアイオノマーとしては初めてネオジム(III)塩の合成に成功し、三価カウンターカチオンをもつアイオノマーのマイクロ相分離構造や力学的性質における特徴を明らかにした(4-1)。その後さらに、他の希土類(III)塩、ユウロピウム(III)塩、ガドリニウム(III)塩、エルビウム(III)塩、の合成に成功し、希土類(III)塩の間でもイオンの配位構造には違いがあることが明らかとなった(発表予定)。現在、希土類(III)塩と一価金属塩、二価金属塩との異種金属塩二成分ブレンドアイオノマーの試作とその構造及び物性の検討を行っているところである。ブレンド効果と呼べるいくつかの興味深い現象を得つつあり、さらに確認・検討を行っているところである。

目的の3については、まずCo(II)塩アイオノマーやMn(II)-有機アミン錯体アイオノマーの酸素吸着特性について詳細な研究を行った。これらの酸素吸着

特性はモノマーの対応する化合物では発現しないことから、イオン会合体を機能発現の場として用いた機能性アイオノマーの一つであるといえる。Co(II)塩アイオノマーにおいては、酸素吸着特性とCo(II)イオンの配位構造との関係(5-1)を、Mn(II)-有機アミン錯体アイオノマーについては、酸素吸着特性と有機アミンの化学構造との関係(5-2)を明らかにした。さらに、側鎖にイオン基の代わりに多分岐アルキルエステルを導入し、ガラス転移温度や結晶化度に対する効果をDSC、誘電測定等から検討した(5-3)。さらに、ポリジメチルシロキサンとのブレンドを合成し、相溶性やガス透過性を検討し、このブレンドが高い酸素透過性を有するとの結果を得た(5-4)。また、側鎖としてかさだかいイオン基を導入し、イオン会合体形成に与える効果をDSC、X線回折、誘電及び動的力学緩和測定等から検討した(5-5)。

なお、本研究の遂行は、共同研究者各位の種々の協力、並びに文部省科学研究補助金の援助によってなされたものであり、ここに深く感謝致します。

## 2. 研究組織・研究経費・研究発表

### (1) 研究組織

研究代表者： 矢野 紳一 (岐阜大学・工学部・教授)  
 (研究協力者： 杓水 祥一 (岐阜大学・工学部・助手))

### (2) 研究経費

平成	7年度	1,800	千円
平成	8年度	100	千円
計		19,000	千円

### (3) 研究発表

#### [1] 学会誌等

1. Jun Yamauchi, Hidehiro Narita, Shoichi Kutsumizu, and Shinichi Yano, Temperature-dependent  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  Paired Structure in Ethylene/Methacrylic Acid Copolymer Neutralized with Cu(II). Ionic Crystallite Disordering and Polyethylene Crystallite Melting; *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3825-3831 (1995).
2. Jun Yamauchi, Hidehiro Narita, Shoichi Kutsumizu, and Shinichi Yano, A Spin-Probing Study of Non-magnetic Ionomers:  $\text{Cu}^{2+}$ -containing Polyethylene /Methacrylic Acid Copolymer Neutralized with  $\text{Zn}^{2+}$ ; *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3919-3927 (1995).