

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：52601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750227

研究課題名(和文) ナノマトリックスチャネルにおけるプロトン伝導の制御機構の解明

研究課題名(英文) Preparation of Polymer electrolyte membrane with Nanomatrix Channel

研究代表者

山本 祥正 (Yamamoto, Yoshimasa)

東京工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90444190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：天然ゴムを原料としてナノマトリックスチャネルを有するプロトン伝導性高分子電解質膜(SDPNR-graft-PS)を調製した。得られた試料のプロトン伝導度は $9.8 \times 10^{-2}$  S/cmであり、スルホン化PSの約3倍であった。また、プロトン伝導度のアレニウスプロットの傾きより求めた活性化エネルギーは、12 kJ/molであった。この値より、ナノマトリックスチャネルを有するSDPNR-graft-PSにおけるプロトンは、プロトンが-SO<sub>3</sub>Hからその隣のSO<sub>3</sub>Hにジャンプすることにより起こるGrotthuss機構で輸送されていると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Nanomatrix channel to prepare high-proton-conductive polymer electrolyte was formed by graft copolymerization of styrene onto deproteinized natural rubber (DPNR) followed by sulfonation with chlorosulfuric acid. The resulting sulfonated DPNR-graft-PS (SDPNR-graft-PS) was characterized by solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectroscopy, elemental analysis, and transmission electron microscopy. High proton conductivity of about 0.1 S/cm was accomplished with continuous nanomatrix channel of sulfonated polystyrene. Arrhenius plot for proton conductivity of SDPNR-graft-PS makes possible to consider that the proton transport in SDPNR-graft-PS with nanomatrix channel, nafion 117 and sulfonated polystyrene occurs in a manner of Grotthuss mechanism, in which the proton jump from one sulfonic acid to the other takes place.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：天然ゴム プロトン伝導性高分子電解質膜 グラフト共重合 ポリスチレン ナノマトリックスチャネル

### 1. 研究開始当初の背景

ナノマトリックスチャンネル構造は、厚さ数～数十 nm のナノマトリックスと直径約 1 μm の分散質からなる新規ナノ相分離構造であり、ゴム状高分子の力学物性を向上させるだけでなく、大量のイオン種を輸送できるといった機能も付与することが可能である。これは、熱力学的に平衡な海島構造とは異なり、多量成分が島相となり少量成分がマトリックスとなる非平衡ナノ相分離構造を化学結合によって固定することにより形成される(図1)。この構造を適用すれば、優れた物性と機能を兼ね備えた物質創成が容易になると期待される。例えば、電子やイオンを伝導可能な機能性高分子のマトリックスと軽量性や柔軟性に優れたゴム状高分子の分散質からなるナノマトリックスチャンネル構造を形成することにより、デバイス等に利用可能な機能性高分子材料を要求に合わせて容易に創製できると考えられる。

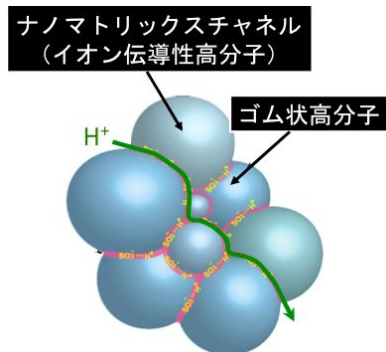


図1 ナノマトリックスチャンネルのモデル

### 2. 研究の目的

本研究では、厚さ数～数十 nm の少量成分であるイオン伝導性高分子のマトリックスと直径約 1 μm の多量成分であるゴム状高分子の分散質からなるナノマトリックスチャンネル構造を形成することにより、力学エネルギーの貯蔵と解放および大量のイオン種の輸送を両立することを目的とする。具体的には、疎水性高分子の粒子の表面にプロトン伝導性の親水性高分子をグラフト共重合した後、凝固することによりナノマトリックスチャンネル構造を形成し、プロトン伝導性に優れた機能性高分子を創製することを目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では脱蛋白質化天然ゴム(DPNR)ラテックスを用いた。DPNRにラテックスの状態にて *tert*-ブチルヒドロペルオキシド/テトラエチレンペンタミンを滴下後、スチレンを加えて 30°C で 5 時間重合することにより、DPNR-ポリスチレングラフト共重合体(DPNR-*graft*-PS)を調製した。DPNR-*graft*-PSラテックスから成膜した厚さ約 0.1 から 0.5 mm のアズキャスト膜をクロロホルムに浸漬

させた後、クロロスルホン酸を添加し、30°C で 5 時間反応させることにより、スルホン化 DPNR-*graft*-PS を調製した。スルホン化 DPNR-*graft*-PS は、元素分析(YANACO MT-6/MSU-32)、NMR (JEOL FT-NMR ECA400) 測定および透過型電子顕微鏡(JEOL JEM-2100)観察(TEM)によりキャラクターゼーションを行った。インピーダンス測定は Solartron SI1260 を用いて行った。

### 4. 研究成果

#### (1) FT-IR 測定

図2に DPNR およびスルホン化 DPNR の FT-IR スペクトルを示す。DPNR をスルホン化したスルホン化 DPNR の FT-IR スペクトルにスルホン酸基に由来する新たなピークが 1164 cm<sup>-1</sup> 及び 1038 cm<sup>-1</sup> に現れていた。これらは、スルホン酸基の S=O 非対称伸縮振動と S=O 対称伸縮振動にそれぞれ同定される。一方、DPNR では 1164 cm<sup>-1</sup> 及び 1038 cm<sup>-1</sup> にピークは観測されなかった。このことから、DPNR はスルホン化により、スルホン酸基が導入されたことが明らかとなった。

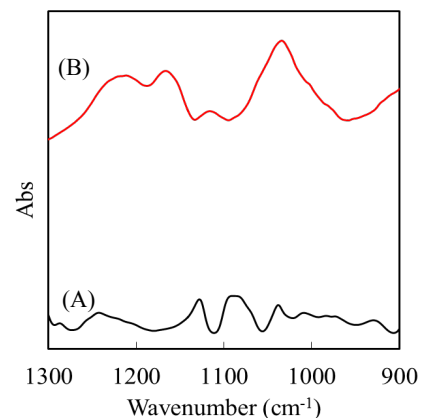


図2 FT-IR スペクトル、(A) DPNR、(B) スルホン化 DPNR

図3に DPNR-*graft*-PS およびスルホン化 DPNR-*graft*-PS の FT-IR スペクトルを示す。DPNR-*graft*-PS をスルホン化したスルホン化 DPNR-*graft*-PS の FT-IR スペクトルにおいて 1164 cm<sup>-1</sup>、1038 cm<sup>-1</sup> および 1009 cm<sup>-1</sup> にスルホン酸基(Ⓢ)由来する新たなピークが現れていた。1164 cm<sup>-1</sup> 及び 1038 cm<sup>-1</sup> に現れたピークはスルホン酸基の S=O 非対称伸縮振動と S=O 対称伸縮振動にそれぞれ同定される。特に 1009 cm<sup>-1</sup> のピークはスチレンスルホン酸のパラ位置換芳香環の内面変角振動に同定される。したがって、スルホン化 DPNR-*graft*-PS はスルホン酸基を含んでおり、スチレンはスチレンスルホン酸に変換されたことが明らかとなった。

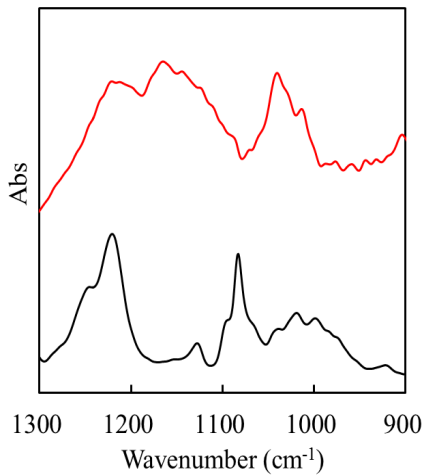


図3 FT-IR スペクトル、(A) DPNR-graft-PS、(B) スルホン化 DPNR-graft-PS

### (2) TEM 観察

図4に DPNR-graft-PS の TEM 写真を示す。図4において黒いドメインが天然ゴム粒子、白いドメインがポリスチレンである。これまでの研究で、DPNR には相分離構造がないことが明らかとなっている。これに対して、F 図4(A)の写真から天然ゴム粒子を覆うように厚さ約 30 nm のポリスチレンのマトリックスが存在していることが分かる。拡大した図4(B)からはマトリックスの中に直径約 5 nm のポリスチレン粒子が不連続に分散していることが明らかとなった。このことから、DPNR-graft-PS は天然ゴムがポリスチレンに分散したナノマトリックス構造を形成していることが確認された。

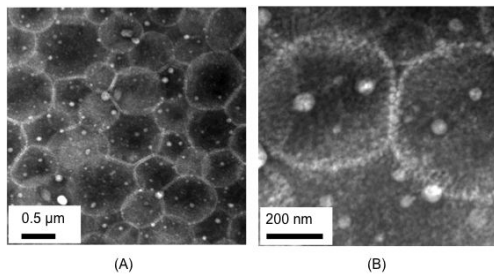


図4 DPNR-graft-PS の TEM イメージ、(A) ×5,000 (B) ×20,000

図5にスルホン化 DPNR-graft-PS の TEM 写真を示す。図5において白いドメインがスルホン化天然ゴム粒子、黒いドメインがスルホン化ポリスチレンである。図5(A)からはスルホン化後もナノマトリックス構造が保持されていることが分かった。拡大した図5(B)からはスルホン化されたマトリックスの厚さが約 60 nm であり、連続なマトリックスになっていることが明らかとなった。このことから、スルホン化前の不連続なマトリックスはスルホン化により連続となること明らかとなった。

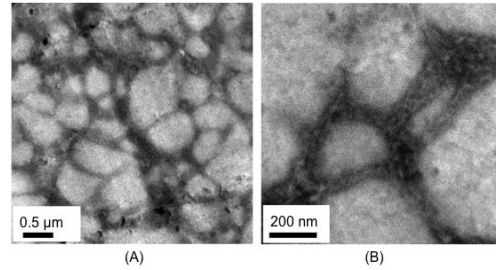


図5 スルホン化 DPNR-graft-PS の TEM イメージ、(A) ×5,000 (B) ×20,000

### (3) 硫黄含有率、プロトン伝導率、IEC および吸水率測定

表1に DPNR、スルホン化 DPNR、DPNR-graft-PS 及びスルホン化 DPNR-graft-PS の硫黄含有率、プロトン伝導率、IEC および吸水率を示す。DPNR ではプロトン伝導率および IEC はそれぞれ 0.0 S/cm および 0.0 meq/g であったのに対し、スルホン化 DPNR ではプロトン伝導率および IEC はそれぞれ  $1.1 \times 10^{-2}$  S/cm および 1.15 meq/g であった。硫黄含有率および吸水率はそれぞれ 5.8 w/w% および 51.2 w/w% であった。図2からも明らかのように、DPNR をスルホン化することで得られたスルホン化 DPNR にはスルホン酸基が導入されているため、プロトン伝導性が発現したと考えられる。さらに、スルホン化 DPNR は親水性であるスルホン酸基が導入されたことで吸水性が高くなったと考えられる。

DPNR-graft-PS ではプロトン伝導率および IEC はそれぞれ 0.0 S/cm および 0.0 meq/g であったのに対し、スルホン化 DPNR-graft-PS ではプロトン伝導率および IEC はそれぞれ  $9.8 \times 10^{-2}$  S/cm および 1.44 meq/g であった。硫黄含有率および吸水率はそれぞれ 10.2 w/w% および 66.5 w/w% であった。図3からも明らかのように、スルホン化 DPNR-graft-PS はスルホン酸基が導入され、スチレンがスチレンスルホン酸に変換されたことでプロトン伝導性が発現したと考えられる。さらに、スルホン化 DPNR-graft-PS は親水性であるスルホン酸基が導入されたことで吸水性が高くなったと考えられる。

スルホン化 DPNR-graft-PS のプロトン伝導率はスルホン化 DPNR よりも著しく高い値を

表1 DPNR、スルホン化 DPNR、DPNR-graft-PS 及びスルホン化 DPNR-graft-PS の硫黄含有率、プロトン伝導率、IEC および吸水率

	Sulfur content (w/w%)	Conductivity ( $\times 10^{-2}$ S/cm)	IEC (meq/g)	Water uptake (w/w%)
DPNR	-	0.0	0.00	-
SDPNR	5.8	1.1	1.15	51.2
DPNR-graft-PS	-	0.0	0.00	-
SDPNR-graft-PS	10.2	9.8	1.44	66.5
Nafion 117	-	8.0	1.02	18.6

示した。これは図4および図5からも明らかのように DPNR-*graft*-PS の不連続なマトリックスがスルホン化により連続となることで、プロトン伝導パスが形成されたためであると考えられる。吸水率がスルホン化 DPNR に比べ高くなったのはスチレンのスルホン化が天然ゴムのスルホン化に比べ起こりやすく、多くのスルホン酸基が導入されたためであると考えられる。これは、IEC および硫黄含有率がスルホン化 DPNR よりも高くなったことから明らかである。

#### (4) プロトン輸送機構の検討

図6にスルホン化 DPNR-*graft*-PS および Nafion117 のプロトン伝導度に対するアレニウスプロットを示す。スルホン化 DPNR-*graft*-PS および Nafion117 のプロトン伝導度は、温度の上昇とともに向上した。また、アレニウスプロットの傾きより求めたスルホン化 DPNR-*graft*-PS および Nafion117 の活性化エネルギーは、それぞれ 12 kJ/mol および 17 kJ/mol であった。この値より、ナノマトリックスチャネルを有する SDPNR-*graft*-PS および Nafion117 におけるプロトンは、プロトンが-SO<sub>3</sub>H からその隣の SO<sub>3</sub>H にジャンプすることにより起こる Grotthuss 機構で輸送されていると考えられる。

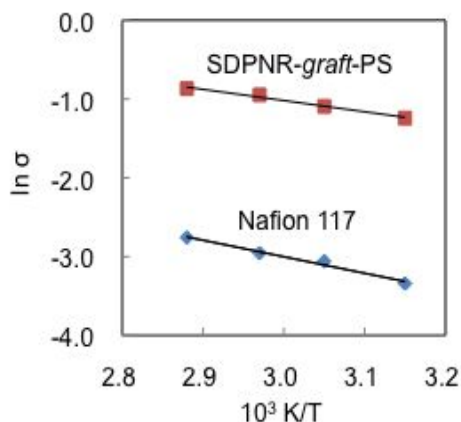


図6 スルホン化 DPNR-*graft*-PS および Nafion117 のプロトン伝導度に対するアレニウスプロット

#### 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11件)

Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, Structural analysis of crosslinking junctions of vulcanized natural rubber by solid-state NMR spectroscopy equipped with field-gradient-magic angle spinning probe, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 査読有, 66(5),

2013, 28-33, <http://www.kgk-rubberpoint.de/texte/anzeigen/4321>

Yoshito Ohtake, Yoshimasa Yamamoto, Mio Gonokami, Tsutomu Nakamura, Hiroyuki Ishii, Seiichi Kawahara, Degradation profiles in aged EPDM water seals using focused ion beam-scanning electron microscopy, *Polymer Degradation and Stability*, 査読有, 98(12), 2013, 2489-2496, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2013.08.027>

Oraphin Chaikumpollert, Osamu Wakisaka, Akio Mase, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva, Seiichi Kawahara, Effect of decelerated fermentation on morphology and mechanical properties of natural rubber latex, *Rubber Chemistry and Technology*, 査読有, 86(4), 2013, 615-625, <http://dx.doi.org/10.5254/rct.13.87968>

Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva, Phan Trung Nghia, Seiichi Kawahara, Preparation and characterization of protein-free natural rubber, *Polymers for Advanced Technologies*, 査読有, 23(4), 2012, 825-828, 10.1002/pat.1965

Kenichiro Kosugi, Ratchaniwan Sutthangkul, Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Jitladda Sakdapipanich, Yoshinobu Isono, Seiichi Kawahara, Preparation and characterization of natural rubber with soft nanomatrix structure, *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 290(14), 2012, 1457-1462, 10.1007/s00396-012-2703-1

Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva, Seiichi Kawahara, Mechanical properties and cross-linking structure of cross-linked natural rubber, *Polymer Journal*, 査読有, 44(8), 2012, 772-777, 10.1038/pj.2012.112

Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva, Seiichi Kawahara, Protein-free natural rubber, *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 290(4), 2012, 331-338, 10.1007/s00396-011-2549-y

河原成元, Oraphin Chaikumpollert, 山本祥正, 加硫天然ゴムの架橋点の構造解析、ネットワークポリマー、査読有, 33(5), 2012, 259-266, [https://www.jstage.jst.go.jp/browse/networkpolymer/33/5/\\_contents/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/browse/networkpolymer/33/5/_contents/-char/ja/)

Noriyuki Kado, Patjaree Suksawad, Keiichi Akabori, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, Fabrication of a completely continuous nanomatrix channel and its proton conductivity, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 査読有、65(7-8)、2012、26-29

五野上美緒、中村勉、山本祥正、大武義人、河原成元、集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡を用いた EPDM パッキンの劣化解析、成形加工、査読有、24(6)、2012、335-340、[https://www.jstage.jst.go.jp/article/seikeikakou/24/6/24\\_335/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/seikeikakou/24/6/24_335/_pdf)

角紀行、Patjaree Suksawad、赤堀敬一、山本祥正、河原成元、天然ゴムを原料とするプロトン伝導性高分子電解質の創製、高分子論文集、査読有 69(5)、2012、228-234、10.1295/koron.69.228

[学会発表](計16件)

Noriyuki Kado, Mitsuaki Tokuta, Patjaree Suksawad, Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, Polymer Electrolyte Membrane with Nanomatrix Channel Prepared by Sulfonation of Natural Rubber Grafted with Polystyrene, ACS Rubber Division, 185th Technical Meeting、平成 26 年 3 月 26 日、Louisville, USA

Noriyuki Kado, Mitsuaki Tokuda, Patjaree Suksawad, Yoshimasa Yamamoto, Hiroyuki Ishii and Seiichi Kawahara, Polymer Electrolyte Membrane with Nanomatrix Channel Prepared by Sulfonation of Natural Rubber Grafted with Polystyrene、ESCANBER シンポジウム、平成 26 年 3 月 3 日、長岡

Yoshimasa Yamamoto, Kai Miyano, Hiroyuki Ishii, Seiichi Kawahara, Extractable Protein Content and Total Nitrogen Content of Natural Rubber Products、RubberCon 2013、平成 25 年 12 月 17 日、Bangkok, Thailand

山本祥正・宮野快・石井宏幸、長岡技科大河原成元、天然ゴム製品の溶出タンパク質量と窒素含有率、日本ゴム協会エラストマー討論会、平成 25 年 12 月 11 日、京都

山本祥正・Oraphin Chaikumpollert・石井宏幸・河原成元、天然ゴムのモルフォロジー、高分子討論会、平成 25 年 9 月 12 日、金沢

Yoshimasa Yamamoto, Kai Miyano, Hiroyuki Ishii, Phan Trung Nghia, Seiichi Kawahara, Nitrogen Content of Natural Rubber Products、2nd TCVN Meeting、平成 25 年 8 月 21 日、Ho Chi Minh City, Vietnam

山本祥正・河原成元、水プロセスにおける陽極酸化反応による天然ゴムの臭素化、高分子学会年次大会、平成 25 年 5 月 31 日、京都

山本祥正、河原成元、浅野敦志、岩井智昭、上杉明里、宇川仁太、北居寿章、北川直之、倉本直明、齊藤武徳、竹中克彦、富永洋一、西谷要介、平原英俊、渡辺訓江、カーボンブラック配合加硫天然ゴム、イソプレングムおよび脱タンパク質化天然ゴムのモルフォロジーと物性、成形加工学会年次大会、平成 25 年 5 月 21 日、東京

Shintaro Shioyama, Yoshimasa Yamamoto, Katsuhiko Takenaka, Seiichi Kawahara, Bromination of natural rubber and incorporation of phenyl group by Suzuki Miyaura Cross-coupling Reaction、3<sup>rd</sup> Thailand-Japan Rubber Symposium、平成 25 年 3 月 12 日、東京

Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara, Bromination of natural rubber by anodic oxidation in water process、The 28<sup>th</sup> International Conference of Polymer Processing Society、平成 24 年 12 月 12 日、Pattaya, Thailand

山本祥正、河原成元、水反応系での陽極酸化反応による天然ゴムの臭素化、第 24 回日本ゴム協会エラストマー討論会、平成 24 年 11 月 30 日、東京

Noriyuki Kado, Patjaree Suksawad, Yoshimasa Yamamoto, Keiichi Akabori, Seiichi Kawahara, Preparation of polymer electrolyte membrane with nanomatrix channel prepared by sulfonation of natural rubber grafted with polystyrene、10<sup>th</sup> Fall Rubber Colloquium、平成 24 年 11 月 9 日、Hannover, Germany

山本祥正、河原成元、水プロセスにおける陽極酸化反応による天然ゴムの臭素化、第 61 回高分子討論会、平成 24 年 9 月 21 日、名古屋

山本祥正、河原成元、浅野敦志、岩井智昭、北居寿章、北川直之、倉本直明、齊藤武徳、竹中克彦、富永洋一、西谷要介、平原英俊、渡辺訓江、カーボンブラック配合加硫天然ゴムのモルフォロジーと物性、平成 24 年度繊維学会年次大会、平成 24 年 6 月 6 日、東京

角紀行、Patjaree, Suksawad、山本祥正、河原成元、ナノマトリックスチャネル構造を有するプロトン伝導性高分子電解質膜の調製、第 61 回高分子学会年次大会、平成 24 年 5 月 31 日、横浜

角紀行、Patjaree, Suksawad、赤堀敬一、山本祥正、河原成元、ナノマトリックスチャネル構造を有するプロトン伝導性高分子電解質膜の調製、日本ゴム協会 2012 年年次大会、平成 24 年 5 月 25 日、京都

〔図書〕(計 1 件)

Yoshimasa Yamamoto, Seiichi Kawahara、Oakville, ON, Canada, *Advances in Materials Science*, 2013、327-343

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

山本 祥正 (YAMAMOTO, Yoshimasa )  
東京工業高等専門学校・物質工学科・准教授  
研究者番号：9 0 4 4 4 1 9 0