

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 25 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550093

研究課題名(和文) 高分子電解質のイオン交換体との相互作用の解明と新規検出法の開発

研究課題名(英文) Interaction of polyelectrolytes with ion-exchangers and its analytical application

研究代表者

湯地 昭夫 (Yuchi, Akio)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60144193

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：モノおよびジカルボン酸による強塩基性陰イオン交換樹脂上でのイオン交換平衡を解析し、交換率依存性や選択性を疎水性相互作用・脱水和・分子間および分子内水素結合により説明した。ポリアクリル酸(PA)との間の相互作用を評価し、分子量の小さいPAの場合には単純なイオン交換だけが起るのに対して大きい場合には樹脂表面で僅かに交換するのみであること、酸性条件下ではプロトン付加した状態で樹脂内部に侵入することを明らかにした。表面修飾した水晶振動子上でのイオン交換反応を追跡した結果、単純な陰イオンの場合は迅速な周波数変化を観測できるのに対して、PAの場合は変化が遅く、実用的は計測には適さないことが分かった。

研究成果の概要(英文)：The ion-exchange equilibria of bromide on strongly acidic anion exchange resins (AXR) by mono- and di-carboxylates were analyzed and the variations of selectivity coefficients were explained in terms of hydrophobic interaction between polymer matrix and anions, dehydration, intra- and inter-molecular hydrogen bond formation of anions. Polyacrylates (PA) of low molecular weight penetrated into AXR by ion-exchange mechanism, while those of high molecular weight were adsorbed only on the surface of AXR. In acidic media, PA penetrated into AXRs partly in an acid form. The QCM modified with a cationic polymer showed rapid change in frequency on ion exchange by inorganic ions, but extremely slow response by PA.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：イオン交換樹脂 高分子電解質 水晶振動子 カルボン酸 ジカルボン酸 水素結合

1. 研究開始当初の背景

「イオン交換樹脂は反対電荷の高分子電解質と強く不可逆的に相互作用し、その性能を損なう」ことが広く知られている。このような相互作用については実用的な観点からかなり検討されている。

A. 例えば、陰陽のイオン交換樹脂を混床で用いる際には、相互の引力により clumping (凝集現象) が起こり不都合を生じるが、ある種の高分子電解質で表面修飾すれば、これを回避できると報告されている。

B. イオン交換樹脂の性能は、細胞・フミン酸などの吸着による clogging (目詰まり現象) で劣化するが、ある種の高分子電解質で表面修飾すると、これを回避できるとされている。

C. イオン交換樹脂をある種の高分子電解質で表面修飾すると、2 価イオンに対する 1 価イオンの選択性が向上すると報告されている。

D. イオン交換樹脂にモノマーをイオン交換させた後に重合すると、生成した高分子電解質は樹脂 (Retardion or snake-cage resin) から溶出せず、陰陽イオンを同時に交換する能力を発揮すると報告されている。

しかしながら、これらの情報は断片的であり、相互に矛盾している場合もある。

a. 同じ化合物との相互作用が樹脂表面のみで起こる場合と内部にまで及ぶとする場合がある。

b. イオン交換樹脂と高分子電解質との相互作用は樹脂表面でも内部でも不可逆と考えられているが十分な証拠はない。

c. どのような高分子電解質がどのようなイオンの出入りを阻害するのか明確でない。

申請者は、先にイオン交換体を含浸した液膜型のイオン選択電極で高分子電解質を計測する方法を確立した [*Electroanalysis*, **2009**, *21*, 2004-2009.] その応答機構を解明した際に、例えばポリアクリル酸がかなり高い pH でも一部がプロトン付加したまま膜内部に侵入すること、一方でポリアクリル酸の濃度を高くしても膜中の対イオンの一部が溶出しないことを明らかにした [*J. Electroanal. Chem.*, **2010**, *645*, 174-177.] 後者のような現象は通常モノマー様のイオンでは決して見られず、高分子電解質に特有の現象 (既に相互作用しているイオンの近傍に別のイオンが存在する一方、プロトン化によってイオン間の立体的な反発を避けることができるため、結果的にバルクの濃度を増加させてもイオン交換が進行しない) と考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高分子電解質とイオン交換樹脂との相互作用について系統的な (それぞれの電荷および酸/塩基性度の強弱で 8 種

類の組み合わせ) 評価を行い、相互比較を行う。また、対応するモノマー様イオンの挙動と比較することによりイオンの高分子化が示す影響を、キャリアーを含浸させたイオン交換膜との相互作用の挙動と比較することにより交換基の移動度の有無が示す影響を、それぞれ明らかにする。

得られた知見を基にして、これまでに経験的なノウハウの蓄積に止まっていた「イオン交換樹脂の高分子電解質による修飾」を科学的に解明し、A-D のような実用的な分野にフィードバックする。更に、イオン交換体で被覆した水晶振動子重みセンサー (QCM) を用いる新規な高分子電解質計測法を開発する。

3. 研究の方法

(1) カルボン酸および高分子電解質と樹脂との間のイオン交換平衡を解析する。具体的には、イオン交換前後のカルボン酸の物質量をイオンクロマトグラフィーにより、高分子電解質の物質量をコロイド滴定により求め、その差から樹脂相に侵入した物質量を求める。また、樹脂相から溶出した初期の対イオンの物質量を定量する。これらが一致すれば、「イオン交換反応のみが起こっている」ことになり、一方、カルボン酸あるいは高分子電解質の消費量が多ければ、例えば「中性分子としての分配もある」ことになる。

(2) 平衡論的な検討に加えて、高分子電解質の樹脂相への出入りの速度論についても併せて検討を行う。弱酸性物質のみがイオン交換することから、プロトン移動が交換を促進している可能性がある。一方で平衡論的にはプロトンの存在はイオン交換を不利にする。これらの兼ね合いについて、pH を系統的に変化させることにより、検討する。

(3) 上記の検討の結果、高分子電解質の種類や分子量によって、目的で述べた a. の「表面のみ、あるいは内部までイオン交換する」というように挙動が異なることが予想されるが、この違いをより明確にするために、EPMA などの表面分析法を用いて、存在部位を明らかにする。

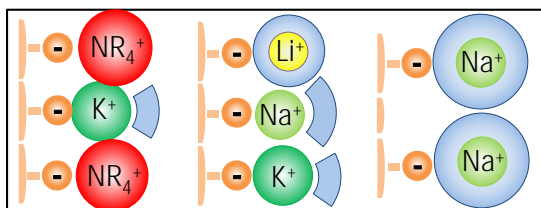
(4) これらの結果を踏まえて、高分子電解質濃度の新しい検出法を開発する。検出部としては水晶振動子を用いる重みセンサーを利用することを前提にし、高分子電解質との迅速な相互作用を期待してセンサーをポリデオキシチオフエンで被覆して、異なった表面電荷密度のイオン交換薄膜を有する一連の検出部を作成する。ポリデオキシチオフエンはデオキシチオフエンの電解合成により、水晶振動子上に直接被覆する。この際、膜の粘弾性の影響を避けるため、膜厚を薄くする。まず、通常のイオン交換によって水溶液中での発振周波数がどの程度変化するかを確認する。続いて、より強く相互作用することが

期待される高分子電解質によるイオン交換を検討する。pHによって高分子電解質側の電荷密度を変化させることにより、それぞれの電荷密度に最も適した表面電荷したがってpHを明らかにする。高分子電解質との交換により膜全体の粘弾性が高くなり、質量変化量が正しく見積もれなくなる可能性もあるので、水晶振動子のインピーダンス測定を行い、粘弾性変化を表す等価回路の抵抗成分も評価する。

4. 研究成果

(1) 陽イオン交換樹脂中におけるカリウムイオンの四級アンモニウムイオンによる交換反応は、アルキル鎖が長くなると、交換容量の小さい樹脂では完全に起こるのに対して、大きい樹脂では不完全となるのは、イオン間のファンデルワールス接触によることを明らかにした。また、単一の金属イオンで完全にイオン交換した樹脂中で強く水和した水分子の数を測定したところ、交換容量の大きい樹脂中では完全に水和したりチウムやナトリウムイオンは相互に接触するため、一部脱水した状態で交換することを明らかにした。一方、多価の金属イオンの場合には化学量論に従って、より大きな空間を利用できるため、また水和自体が強固なため、脱水することなく、場合によっては第2水和圏も含めた水を伴って交換することを示した。

また、これらの研究の結果、官能基周りでイオン交換に利用可能な体積を推算した。



これらの成果は、以下の[雑誌論文]として公表した。上記の図は、その目次に使用した概念図である。

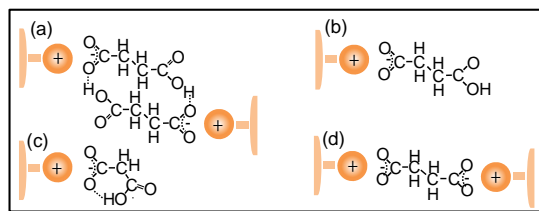
(2) 強塩基性陰イオン交換樹脂上での直鎖モノカルボン酸によるイオン交換平衡を解析した。交換基密度が低い樹脂での選択係数は交換率に依存せず一定で、炭素鎖の延長につれて、増加した。これに対して、交換基密度の高い樹脂での係数は、交換率の増加とともに減少した。これは水和による膨潤と架橋との競合によることが明らかになった。一方、選択係数の値は炭素鎖長にあまり依らなかった。このことから、官能基を持たない高分子の形成する疎水場が選択性の発現に大きな影響を与えており、これがイオンクロマトグラフィーの高い性能を生み出していることを明らかにした。

同様に、いろいろな強塩基性陰イオン交換樹脂(-R⁺,Br)上でのジカルボン酸(DC_n,

H₂dc)によるイオン交換に関する平衡を解析し、(-R⁺,Hdc)および{(-R⁺)₂,dc²⁻}に関する選択係数を交換率(%E)の関数として測定した。

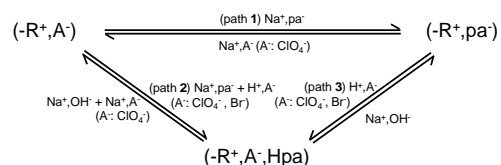
モノカルボン酸とは対照的に、(-R⁺,Hdc)の選択係数は、E<70%では一定であるのに対して、E>70%でおよそ一桁増加した。これは、樹脂内部での水素結合形成に帰せられ、赤外吸収スペクトルによっても裏付けられた。中程度の長さの場合には、分子内水素結合も選択係数に影響を及ぼした。

一方、%E=0に外挿した{(-R⁺)₂,dc²⁻}の選択係数はnの増加に対して極小を示した。ジカルボン酸の高分子母体との疎水性相互作用、分子内水素結合および電荷密度などとの関係を議論した。



これらの成果は、以下の[雑誌論文]として公表した。上記の図は、その目次に使用した概念図である。

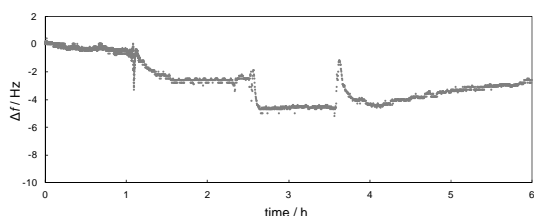
(3) 陰イオン性高分子電解質(AP)と陰イオン交換樹脂(AXR, -R⁺,Br)との間の相互作用を化学量論および分光学的な手法によって検討した。ポリスチレンスルホン酸イオンやポリ硫酸ビニルイオンのような強酸性高分子電解質はAXRの表面のBr⁻だけを交換した。これに対して、弱酸性高分子電解質であるポリアクリル酸の中で分子量の小さいもの(Hpa, PA(4.5kDa))はカルボン酸が多重に相互作用するために選択性が上昇し、樹脂中のBr⁻を完全に交換した。一方、PA(25 kDa)や特にPA(250 kDa)のように分子量が大きい場合には相互作用が強すぎるために、AXRの表面上のBr⁻を交換するだけで、内部には侵入できないことが明らかになった。代わりに、環境中のCO₂が取り込まれてCO₃²⁻としての交換を誘発した。媒体を弱酸性にすることにより、CO₃²⁻による交換を抑制できるが、プロトンの共吸着が起こり、(-R⁺,ClO₄⁻,Hpa)で表される化学種として吸着することが明らかとなった。一旦(-R⁺,pa⁻)や(-R⁺,ClO₄⁻,Hpa)として樹脂内に捕捉されたポリアクリル酸は適当な条件下では可逆的に溶出した。



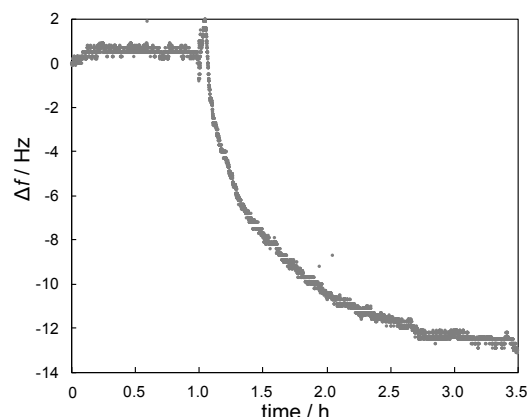
これらの成果は論文として投稿中である。上記の図は、その際に目次として使用を予定

する概念図である。

(4) 水晶振動子重みセンサー(QCM)の表面をポリデオキシチオフェン(PDOT)で化学修飾したセンサー上におけるイオン交換による周波数変化を検討した。塩化物および過塩素酸イオンのような通常のイオン同士の交換では、下図に示すように、イオンの分子量から期待される迅速な変化が観測された。



これに対して、ポリアクリル酸の場合には、下図に示すように応答速度が遅かった。また、濃度が高くなると分子量の違いから予測されるのは反対の変化が観測され、多層吸着による粘弾性の変化の影響が示唆された。



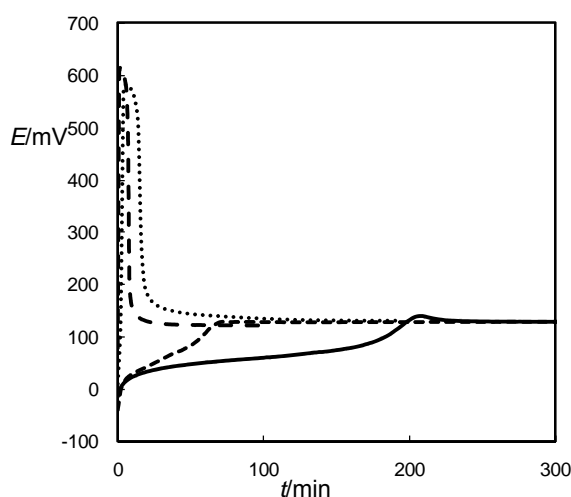
以上の結果から、当初に期待したタフな条件下での本センサーの使用は困難と判断した。

(5) 樹脂上における陰イオンの選択係数の中で、過塩素酸イオンの値は研究者によって大きくバラつくとともに、交換率に著しく依存するなど不明な点が多かったので、再評価を行った。その結果、過塩素酸イオンのように選択性の高いイオンの場合には、添加したイオンのほとんどが交換して溶液中に残存する濃度が低く保たれるために、通常のイオンクロマトグラフィーなどの手法では、大きな誤差を生じやすいことが判明した。そこで、イオン選択性電極を用いて評価をしたところ、選択係数は交換率に依存しないこと、これまでの報告値の中でもっとも大きい値が妥当であることが分かった。

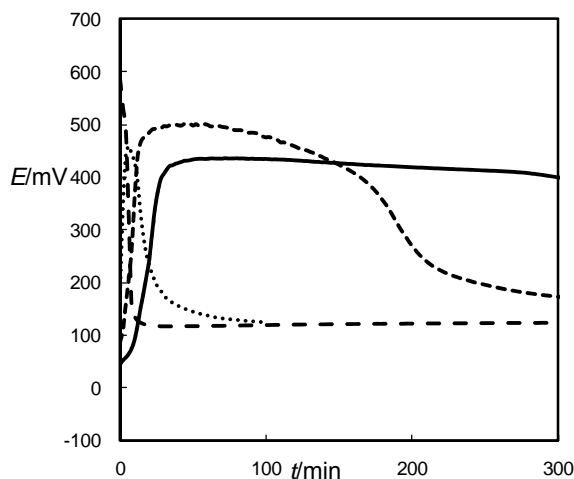
併せて、これまで報告のない弱強塩基性陰イオン交換樹脂についても評価を行い、交換基との間の水素結合が寄与していることが

明らかになった。交換容量の小さい樹脂に対する、硫酸のような多塩基酸の共吸着について検討中であり、その結果を含めて発表予定である。

(6) 陰イオン性高分子電解質の定量に用いられる脂溶性陽イオン選択電極を四級アンモニウムイオンの溶液中でコンディショニングすることにより in situ で作成する際に観測される電位の動的過程を追跡した。脂溶性が高いフェニルホウ酸誘導体の場合に、アンモニウム塩の濃度が低いと電位が比較的 low に保たれるのは、電極近傍でのアンモニウムイオンの吸い上げに対してバルク相からの補給が間に合わないためであることが判明した。



これに対して濃度が高い場合、あるいは脂溶性の低いホウ酸イオンの場合は電極表面にイオンが到達する一方で膜中には極めて低濃度しか存在しないために、極めて高い電位を示すことが明らかになった。



これらの成果は、以下の[雑誌論文]として公表した。

以上の成果を含めグループの最新の研究

成果を、日本分析化学会欧文誌からの依頼に応じて、総説として公表した[雑誌論文]。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件、すべて審査有)

A. Yuchi, *Anal. Sci.*, **2014**, *30*, 51-57.

DOI: 10.2116/analsci.30.51

A. Inui, C. Hama, T. Katsuragawa, S. Iwata, and A. Yuchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52*, 16880-16886.

DOI: 10.1021/ie402117b

H. Faozia, N. Itadani, M. Nomura, K. Suzuki, T. Yasui, K. Takada, and A. Yuchi, *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, *696*, 20-23.

DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.03.002

Y. Watanabe, K. Ohnaka, S. Fujita, M. Kishi and A. Yuchi, *Anal. Chem.*, **2011**, *83*, 7480-7485.

DOI: 10.1021/ac201692b

[学会発表](計35件)

八木佑馬・中根大輔・安井孝志・湯地昭夫、第32回溶媒抽出討論会、2013年11月22~23日、名古屋大学ES総合館

川村理桜・佐藤百香・湯地昭夫「分析中部・ゆめ21」若手交流会、第13回高山フォーラム、2013年11月15~16日、高山市図書館

正木秀平・八木佑馬・湯地昭夫、「分析中部・ゆめ21」若手交流会、第13回高山フォーラム、2013年11月15~16日、高山市図書館

今枝宏徳・湯地昭夫、第29回日本イオン交換研究発表会、2013年10月17~18日、会場: 東北大学青葉山キャンパス

ハニファ ファオジア・高田主岳・湯地昭夫、第29回日本イオン交換研究発表会、2013年10月17~18日、東北大学青葉山キャンパス

山本健二・湯地昭夫、第29回日本イオン交換研究発表会、2013年10月17~18日、東北大学青葉山キャンパス

八木佑馬・中根大輔・安井孝志・湯地昭夫、第29回日本イオン交換研究発表会、2013年10月17~18日、東北大学青葉山キャンパス

八木佑馬・湯地昭夫、日本分析化学会第62年会、2013年9月10~12日、近畿大学東大阪キャンパス

山本健二・湯地昭夫、日本分析化学会第62年会、2013年9月10~12日、近畿大学東大阪キャンパス

今枝宏徳・湯地昭夫、第32回分析化学中部夏期セミナー、2013年8月30~31日、休暇村能登千里浜

土井拓也・八木佑馬・湯地昭夫、第32回分析化学中部夏期セミナー、2013年8月30~31日、休暇村能登千里浜

今枝宏徳・乾 昭裕・湯地 昭夫、「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第12回高山フォーラム、2012年11月16~17日、高山市図書館

土井拓也・八木佑馬・湯地昭夫、「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第12回高山フォーラム、2012年11月16~17日、高山市図書館

佐藤百香・山本健二・湯地昭夫、「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第12回高山フォーラム、2012年11月16~17日、高山市図書館

八木佑馬・岩田哲輝・湯地昭夫、第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012年11月10~11日、名古屋工業大学工学部

山本健二・湯地昭夫、第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012年11月10~11日、名古屋工業大学工学部

乾昭裕・村重菜月・湯地昭夫、第28回日本イオン交換研究発表会、2012年10月18~19日、東京工業大学大岡山キャンパス

田内浩也・酒井康太・湯地昭夫、第28回日本イオン交換研究発表会、2012年10月18~19日、東京工業大学大岡山キャンパス

乾昭裕・村重菜月・湯地昭夫、日本分析化学会第61年会、平成24年9月19~21日、金沢大学

田内浩也・酒井康太・湯地昭夫、日本分析化学会第61年会、平成24年9月19~21日、金沢大学

21 ハニファ ファオジア・湯地昭夫・板谷直子・鈴木恭平・野村美紀、日本分析化学会第61年会、平成24年9月19~21日、金沢大学

22 山本健二・湯地昭夫、日本分析化学会第

- 61 年会、平成 24 年 9 月 19～21 日、金沢大学
- 23 八木佑馬・岩田哲輝・湯地昭夫、日本分析化学会第 61 年会、平成 24 年 9 月 19～21 日、金沢大学
- 24 八木佑馬・岩田哲輝・湯地昭夫、第 31 回分析化学中部夏期セミナー、2012 年 8 月 31 日～9 月 1 日、信州大学理学部
- 25 山本健二・湯地昭夫、第 31 回分析化学中部夏期セミナー、2012 年 8 月 31 日～9 月 1 日、信州大学理学部
- 26 浜千尋・湯地昭夫、第 27 回日本イオン交換研究発表会・第 30 回溶媒抽出討論会、2011 年 11 月 25～26 日、フェニックスシーガイアリゾート シーガイアコンベンションセンター
- 27 Hanifa Faozia・板谷直子・野村美紀・鈴木恭平・湯地昭夫、「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第 11 回高山フォーラム、2011 年 11 月 11～12 日、高山市図書館
- 28 村重菜月・乾昭裕・湯地昭夫、「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第 11 回高山フォーラム、2011 年 11 月 11～12 日、高山市図書館
- 29 八木佑馬・岩田哲輝・湯地昭夫、「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第 11 回高山フォーラム、2011 年 11 月 11～12 日、高山市図書館
- 30 山本健二・浜千尋・湯地昭夫、「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第 11 回高山フォーラム、2011 年 11 月 11～12 日、高山市図書館
- 31 Hanifa Faozia・板谷直子・野村美紀・鈴木恭平・湯地昭夫、第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011 年 11 月 5～6 日、信州大学工学部
- 32 田内浩也・酒井康太・湯地昭夫、日本分析化学会第 60 年会、2011 年 9 月 14～16 日、名古屋大学
- 33 浜千尋・湯地昭夫、日本分析化学会第 60 年会、2011 年 9 月 14～16 日、名古屋大学
- 34 乾昭裕・村重菜月・浜千尋・湯地昭夫、日本分析化学会第 60 年会、2011 年 9 月 14～16 日、名古屋大学
- 35 Y. Watanabe, A. Yuchi, International Congress on Analytical Sciences 2011, May

22, 2011, Kyoto International Conference Center, Japan

〔その他〕
ホームページ等
<http://yty.ach.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯地 昭夫 (YUCHI Akio)
名古屋工業大学・大学院・物質工学専攻・教授
研究者番号：60144193

(2) 連携研究者

高田 主岳 (TAKADA Kazutake)
名古屋工業大学・大学院・物質工学専攻・准教授
研究者番号：20361644

安井 孝志 (YASUI Takashi)
名古屋工業大学・大学院・物質工学専攻・助教
研究者番号：60270998