

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750221

研究課題名(和文) ポリマーネットワーク間に結合点を有する相互侵入高分子網目ポリイミド膜の開発

研究課題名(英文) Development of interpenetrating polymer network polyimide membranes with specific binding site between polymer networks

研究代表者

西原 正通 (Nishihara, Masamichi)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号：40415972

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新しいコンセプトで構築される網目状高分子複合材料の開発を行った。本研究では、まず低分子化合物とポリイミド間に電荷移動錯体を形成させた。低分子とポリイミドの位置は、電荷移動錯体形成により自動的に決定され、交互に重なった層状構造になる。この膜内で架橋性分子により低分子を架橋させると、交互に重なっているポリイミドを覆うような形で低分子が架橋する。本研究では、従来の複合膜と異なる新しい複合膜の作製とその評価を行った。

研究成果の概要(英文)：Development of polymeric materials with network formed by new concept has been carried out in this study. At first, charge-transfer complex in the polymeric films was formed between additives with small molecular weight and polyimides. The position of the additives and polyimides in the films was automatically defined by charge-transfer complex formation, and the alternatively layered structure between the additives and polyimide was formed. When the additives in the layered structure are cross-lined by a cross-linker, the additives were formed the polymer which covered the polyimides layering with the additives alternatively. In this study, development of new polymeric materials with new preparation concept (charge-transfer complex formation and cross-linking) and evaluation of the polymeric materials were carried out.

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：高分子電解質膜 燃料電池 電荷移動錯体 超分子構造 semi-IPN 架橋

1. 研究開始当初の背景

ポリイミドの機能化法の一つとして、相互侵入高分子網目 (IPN) の作製がある (Fig. 1)。IPN とは、2 個以上の高分子の網目が分子スケールで織り混ざっているが、互いに共有結合でつながっておらず化学結合を切ることなしに分けることのできない高分子複合体をいう。IPN はポリマーブレンドと比較すると、機械的特性が向上し、溶媒に対する耐溶解性も向上するなどの材料としての利点を多く有する。

ポリイミドの IPN の研究例としては、剛直なポリイミドを種々の柔軟なポリマーネットワークで絡めた semi-IPN が調製されることが多い。しかしながら、これらの方法ではポリイミドを化学的に修飾するなどし、semi-IPN を作製する必要がある。さらに、ネットワークを形成する 2 つのポリマーは、ポリマー同士で相互作用を持たず物理的に織り混ざり合っているのみである。

2. 研究の目的

本研究では、ポリイミドに架橋用の修飾を施さず、ポリマーネットワーク同士が CT 相互作用による結合点を膜内に有する Pseudo-semi-IPN 複合膜を調製する。

本研究では、電子供与性(ドナー)分子と電子受容性(アクセプター)ポリイミドにより積極的に電荷移動 (CT) 錯体を形成させ、交互に重なり合ったポリイミド超分子複合体を形成させる。この超分子構造を保持したままドナー分子を重合させることで、これまで報告されたことのないアプローチで、疑似セミ相互侵入高分子網目 (Pseudo-semi-IPN) 構造の構築を行う。従来のポリイミドを用いた semi-IPN の作製法とは全く異なり、ポリイミドを事前に化学的に修飾する必要が無く簡便な作製法を提案できる。

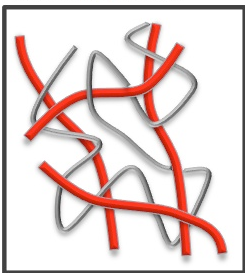
また、作製する Pseudo-semi-IPN 膜は CT 錯体形成により構造が制御された超分子構造を有すると考えられる。このため従来の複合膜とは異なる機能の発現が期待され、その構造と機能の影響を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究で行う Pseudo-semi-IPN 調製法は、以下の 2 つのステップからなる。

- (1) ポリイミドとドナー分子で CT 錯体を構築する (Fig. 2、左図)。
- (2) CT 錯体の構造を維持したまま、ドナー分子を重合し Pseudo-semi-IPN を構築する

従来のIPN複合膜



化学的に構造を保持する機構がなく、織り混ざるのみ

Fig. 1 一般的な相互侵入高分子網目の構造と特徴

(Fig. 2、右図)。

本研究では、3 つの異なる試料 (1. ポリイミド単体膜、2. 電荷移動 (CT) 錯体複合膜、(3) 疑似セミ相互侵入高分子網目 (Pseudo-semi-IPN) 複合膜) が作製できる。様々な CT 錯体複合膜の作製を通して、Pseudo-semi-IPN ポリイミド膜の作製法を確立し、作製した 3 つの異なる試料のそれぞれが持つ構造と機能の関係を明らかにした。

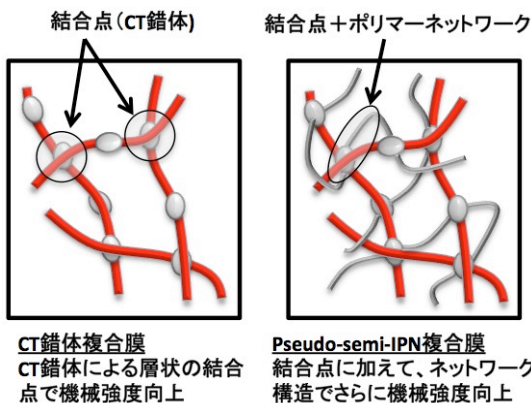


Fig. 2 本研究で作製した CT 錯体複合膜と Pseudo-semi-IPN 複合膜の模式図と特徴

4. 研究成果

本研究の目的として、具体的に以下の 3 つのテーマ、

- (1) CT 錯体膜と Pseudo-semi-IPN 複合膜の作製
- (2) CT 錯体が複合膜機能に与える影響の解明
- (3) 高分子材料に応用可能な普遍的技術を提案

を挙げていた。初年度はテーマ 1 と 2 に相当する CT 錯体複合膜と Pseudo-semi-IPN 複合膜の作製に取り組んだ。

複合膜の作製において基本となる CT 錯体膜は以下の様に作製した。電子供与性(ドナー)分子と電子受容性(アクセプター)ポリイミドを DMSO 溶液中で混合し、膜化することにより、ドナーとアクセプターが交互に重なりあった CT 錯体複合体を形成させた。本研究では、ポリイミドとしてアクセプター性を持つナフタレンジイミド骨格を有し、溶媒への溶解性が高く、高分子電解質膜として一般的に用いられているスルホン化ポリイミドを用い、ドナー分子としてジヒドロキシナフタレン (DHN) を用いた (Fig. 3)。この超分子複合構造を形成させる過程で、ドナー分子間を種々の官能基を有するスペーサーで重合させ、Pseudo-semi-IPN 構造の構築を行う

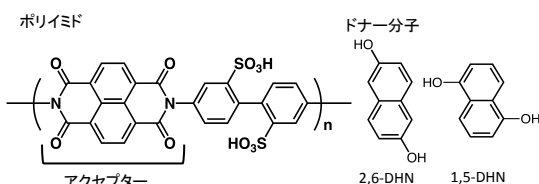


Fig. 3 本研究で使用したポリイミドとドナー分子

た。

CT 錯体を作製する過程で、ヒドロキシル基の置換位置が異なる 2,6-DHN と 1,5-DHN を用いて CT 錯体を作製したところ、色の異なる膜が形成された (Fig. 4、雑誌論文)。可視スペクトルから最大吸収波長の変化が確認されたことから、その DHN のわずかな分子構造の違いが形成される CT 錯体の構造にも影響している物と考えられた。CT 錯体の構造は、ドナー間を形成するスペーサーの選定にも大きく関わる。そこで、最適なドナー分子間距離を判断するために、CT 錯体複合膜内での分子構造を分光学的手法と理論計算により明確化させた。

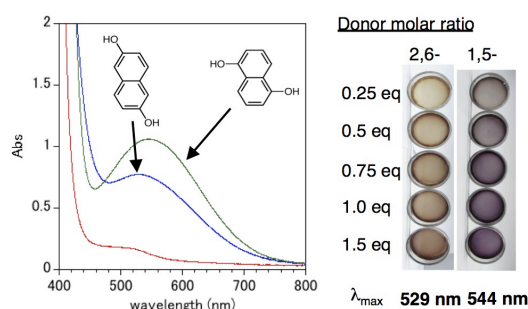


Fig. 4 2,6-DHN、1,5-DHN から得られた CT 膜 (右写真) と膜の可視スペクトル。DHN 分子のモル当量が 0.25 から 1.5 に上昇すると、膜の色が濃くなる。

可視スペクトルの結果を元に DFT 計算を行ったところ、2,6-DHN と 1,5-DHN において、その分子構造が異なる事が明らかとなった (Fig. 5)。CT 膜は、ドナー分子とアクセプター間の CT 錯体形成だけでなく、その分子構造に起因する水素結合も分子構造に影響している事が判明した。これらの結果は、論文として発表した。この構造を元に 2,6-DHN 間をつなぐスペーサーとして、炭素鎖が 6 の架橋剤が最適であると判断した。

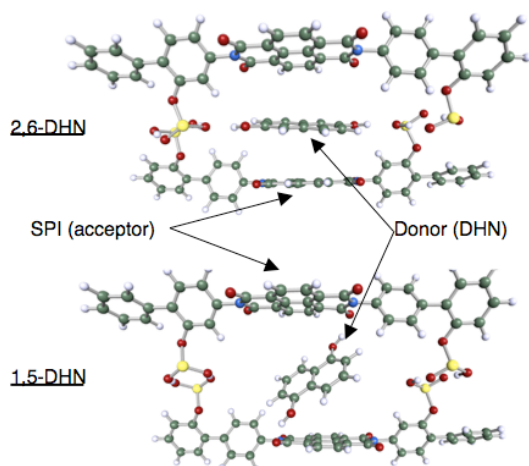


Fig. 5 CT 錯体の理論計算より得られた分子構造。上が 2,6-DHN、下が 1,5-DHN により得られた CT 錯体。

構造解析の結果を元に本研究では、ドナー分子を結合するスペーサー分子として、炭素鎖 6 を有するヘキサメチレンジイソシアネー

ト、アジピン酸クロリドを用いて、Pseudo-semi-IPN の作製を行った。

イソシアネートは、ドナー分子のヒドロキシル基だけでなくスルホン酸とも反応したため、膜内に複数の結合状態を有する複雑な架橋構造体が得られた。これに対して、クロリドを用いた場合は、イソシアネートのようにスルホン酸とは反応しておらず、可視スペクトルの結果も重合前の CT 膜と比べ長波長側に吸収がシフトした。この結果から、重合反応により CT 膜から異なる分子パッキング状態になっていることが示唆される。また、CT 膜で IR スペクトル中に見られるドナー由来のピーク ( $1604, 1513\text{cm}^{-1}$ ) が消失していることから、クロリドとドナー分子が反応した可能性は示唆された (Fig. 6)。ただ、反応の進行によるエステル基のピークを IR から確認できていない。重合反応により、IR のピークがシフトしたことも考慮しその構造の帰属を行っている。

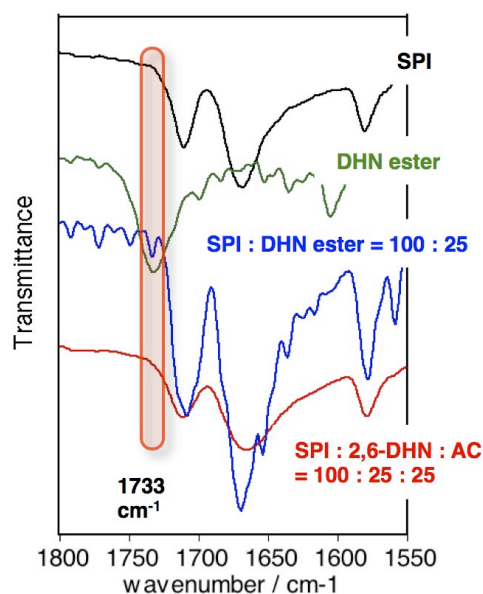


Fig. 6 ジクロリドを架橋剤として作製された IPN 膜の IR スペクトル (赤)。

これまでに、IPN 膜の作製を複数のスペーサーを用いて試み、膜として回収できる状態にある。今後は、現状不十分である IR による構造の帰属、IPN 膜が示す各種部性 (弾性率、伸び率、耐熱性、耐溶解性など) の評価を行う。構造の帰属と機能の評価を組み合わせ、構造と機能の関係をより詳細に評価する。これらの結果を踏まえ、スペーサーやドナー分子の組成比を調整することで機能のコントロールを試みる。

さらに、IPN 膜研究を拡張するため、重合反応を行う溶液の濃度、その後の乾燥速度の影響、ドナー性が異なるナフタレン誘導体による IPN 複合膜の作製なども進める。さらに今後の展開を踏まえ、ポリイミド以外のポリマーやドナー分子、スペーサーを用いたケースも試み、一般性のある高分子改質法の開発に向けて研究を進める。

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 1 件)

Masamichi Nishihara, Liana Christiani, Aleksandar Staykov, Kazunari Sasaki, “Experimental and theoretical study of charge-transfer complex hybrid polyimide membranes”

Journal of Polymer Science, Part B: Polymer physics, 2014, 52, 293-298.

DOI: 10.1002/polb.23411

査読あり

[学会発表] (計 5 件)

1. 西原正通

“新たな燃料電池用高分子電解質膜  
-電荷移動錯体高分子複合膜-”

COI フォーラム

市ヶ谷カンファレンスセンター, 東京,  
2014年3月7日

2. Masamichi Nishihara, Liana Christiani, Kazunari Sasaki,

“Preparation and Evaluation of Interpenetrating Polymer Network Electrolyte Membrane with Charge-Transfer Complex”,

第62回高分子討論会、金沢大学、石川県  
2013年9月12日

3. Liana Christiani, Masamichi Nishihara, Aleksandar Staykov, Kazunari Sasaki,

“Modification of sulfonic polyimides by charge-transfer complex formation and evaluation of its proton conductivity”,

4th European PEFC and H2 Forum 2013, Lucerne, Switzerland,  
2 - 5 July 2013.

4. Masamichi Nishihara, Liana Christiani, Aleksandar Staykov, Kazunari Sasaki,

“Charge-Transfer complex hybrid films consisting of sulfonated polyimide and dihydroxynaphthalenes”,

1<sup>st</sup> International symposium on Chemical Energy Conversion Processes, Kyushu University,  
12-13 June, 2013.

5. Masamichi Nishihara, Liana Christiani, Aleksandar Staykov, Kazunari Sasaki,

“New polymer electrolytes -CT complex hybrid films- “  
Renewable Energy Mini-symposium,  
Kyushu University,  
10 June, 2013.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

i2cner ニュース一覧 記事詳細

[http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/ja/news/de](http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/ja/news/details.php?code=423)  
[tails.php?code=423](http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/ja/news/details.php?code=423)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西原 正通 (NISHIHARA, Masamichi)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号 : 40415972

(2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者

( )

研究者番号 :