

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26810075

研究課題名(和文) 高分子薄膜に含まれる微量水が高分子構造や機能性を与える影響の解析手法の確立

研究課題名(英文) Development of Analytical Techniques for Studying the Structure and Property of a Polymer Influenced by Minute Water Molecules Involved in a Polymer Thin Film

研究代表者

下赤 卓史 (Shimoaka, Takafumi)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：40609921

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、高分子内に含まれる微量水が高分子の集合構造や機能性を与える影響に注目し、研究をおこなった。特に、イオン伝導性材料の代表であるナフィオンに含まれる水について研究を行い新しい知見を得た。これまでナフィオン中の水は、スルホン酸基に吸着した‘水和水’と‘バルク水’の2種の存在が知られていたが、これらの水の運動性を評価すべくプロトンNMRで解析した結果、2種のほかに運動性が極めて低い第3の水“束縛水”の存在を見出した。赤外分光法と量子化学計算による検討の結果、この束縛水はスルホン酸基と2か所で水素結合した吸着構造をとっており、低い運動性の構造化学的起源を説明できた。

研究成果の概要(英文)：In the research project, water molecules involved in a polymer thin film were investigated. A notable research result is about Nafion, which is used as a representative proton exchange membrane.

Thus far, only two kinds of water about a sulfonic acid (SA) group have been known, i.e., the hydration water and exterior bulky water. To understand the hydration state of water on the SA group, ¹H NMR spectra were analyzed, and a new third water species was found, which was also found to be significantly restricted in motion.

This motion-restricted water was further studied by the IR spectral ‘variation’ in detail with an aid of quantum calculation by changing the number of hydration water molecules. As a result, the newly found “third water” was revealed to have a H-bonded complex with a unique ring-shape on two sites of the SA group, which explains the motion restriction.

研究分野：分析化学

キーワード：ナフィオン膜 燃料電池 吸着水 フッ素化学 高分子 赤外分光法 ラマン分光法

1. 研究開始当初の背景

高分子に含まれる微量水は、高分子の凝集構造を変化させ、機能性にも影響をおよぼすが、水分子が凝集構造・機能性に与える影響は解明されていない。また、高分子材料の加工や薄膜作製の過程で存在する微量な水も凝集構造・機能を変化させるが、その機構もわかっていない。

2. 研究の目的

本課題では、分子の運動性の知見が得られる NMR と分子構造の知見が得られる IR を用い、高分子薄膜やその作製過程で含まれる水分子が、構造を決定する機構を調べることを題材として、水が機能性や凝集構造に与える影響を調べる分析手法を構築することを目指した。

3. 研究の方法

微量水の存在により機能性が影響をうける高分子として、高分子に含まれる微量水が機能性(プロトン移動)に影響を与えるナフィオン膜について解析をおこなった。

また凝集構造が影響を受ける高分子として、高分子に含まれる微量水が二次構造や凝集構造を変化させるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNiPAM)の研究を行った。

4. 研究成果

これまでナフィオン中の水は、スルホン酸基に吸着した‘水和水’と‘バルク水’の2種の存在が知られていたが、これらの水の運動性を評価すべくプロトン NMR で解析した結果、2種のほかに運動性が極めて低い第3の水“束縛水”の存在を見出した。赤外分光法と量子化学計算による検討の結果、この束縛水はスルホン酸基と2か所で水素結合した吸着構造をとっており、低い運動性の構造化学的起源を説明できた。

3種類の水の存在を受けて、ナフィオン膜の吸湿過程における水分量変化を再び¹H NMR を用いて定量的に解析した結果、ナフィオン中の水は分子水~10 水和レベルのクラスサイズをもつことがわかった。またナフィオン膜中の凝縮水の凍結現象についても調べ、運動性という視点では純水と同程度だが、氷構造をとれないため-50℃付近まで凍らないという、ナノ空間内に閉じ込められた水特有の性質を示すことも明らかにした。

ナフィオンのもう一つの構成要素であるパーフルオロアルキル(Rf)鎖についても研究を行い、新たな知見を得た。Rf鎖が凝集した部分は、プロトンや水分子が入り込まない疎水性コアと仮定され、プロトンはSA基が集まってできた親水性のパスのみを通過するというモデルが標準モデルとされてきた。しかし、フッ素原子の高い電気陰性度を考慮すると、C-F結合は大きな双極子をもち、水分子と相互作用できると考えるほうが自然

で、撥水性という事実と矛盾を生じているように思える。これは、双極子相互作用支配のRf孤立鎖の性質と、凝集体が示すバルク物性の混同に本質的な問題があることを初めて理論と実験により指摘し、これらを整理し矛盾なく説明する新しい化学モデルを提案した。

高分子薄膜作製の過程で存在する微量な水が、薄膜構造に与える変化を調べるため、製膜に用いる溶液中における高分子の二次構造と水分子の吸着構造を調べた。具体的には、刺激応答性高分子であるPNiPAMについて検討した。

PNiPAMの各種有機溶媒に対する溶解性を変化させる因子として立体規則性がある。これまで、溶液プロセスで作製したPNiPAM薄膜の構造解析により、立体規則性に依存して吸着構造が変わることを明らかにしたが、それに加えて水分子の吸着量に違いがあることがわかった。

水分子吸着量が多かったアイソタクティシティが高いPNiPAMについて、赤外分光法によるPNiPAM鎖の二次構造およびプロトン NMR 測定によるPNiPAMへの水分子の吸着を調べた。常温では高分子鎖がのびた状態で、水分子が高分子鎖に吸着しており、溶液を加熱すると水和水が脱離することがわかった。一方、冷却すると高分子鎖がヘリックス構造を形成し、水和水が脱離することがわかった。

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23件)

1. Shimoaka, T.; Sonoyama, M.; Amii, H.; Takagi, T.; Kanamori, T.; Hasegawa, T. Study of Perfluoroalkyl Chain-Specific Band Shift in Infrared Spectra on the Chain Length J. Phys. Chem. A 121 8425-8431 (2017)
2. Shioya, N.; Shimoaka, T.; Eda, K.; Hasegawa, T. Controlling mechanism of molecular orientation of poly(3-alkylthiophene) in a thin film revealed by using pMAIRS Macromol. 50(13) 5090-5097 (2017)
3. Shimoaka, T.; Hasegawa, T., Molecular Structural Analysis of Hydrated Ethylene Glycol Accounting for the Antifreeze Effect by Using Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy J. Mol. Liquids 223, 621-627 (2016)
4. Shimoaka, T.; Tanaka, Y.; Shioya, N.;

- Morita, K.; Sonoyama, M.; Amii, H.; Takagi, T. Kanamori, T.; Hasegawa, T., Surface Properties of a Single Perfluoroalkyl Group on Water Surfaces Studied by Surface Potential Measurements *J. Colloid Interf. Sci.* 483, 353-359 (2016)
5. Hada, M.; Shioya, N.; Shimoaka, T.; Eda, K.; Hada, M.; Hasegawa, T., Comprehensive Understanding of Structure-Controlling Factors of a Zinc Tetraphenylporphyrin Thin Film Using pMAIRS and GIXD Techniques *Chem. Eur. J.* 22, 16539-16546 (2016)
 6. Shioya, N.; Norimoto, S.; Izumi, N.; Hada, M.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T., Optimal Experimental Condition of IR pMAIRS Calibrated by Using an Optically Isotropic Thin Film Exhibiting the Berreman Effect *Appl. Spectroscopy* in press (2016)
 7. Wakai, C; Shimoaka, T.; Hasegawa, T., Characterization of Adsorbed Molecular Water on the Surface of a Stretched Polytetrafluoroethylene Tape Analyzed by ¹H NMR *J. Phys. Chem. B* 120, 2538-2543 (2016)
 8. Iwasa, J.; Kumazawa, K.; Aoyama, K.; Suzuki, H.; Norimoto, S.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T., In Situ Observation of a Self-Assembled Monolayer Formation of Octadecyltrimethoxysilane on a Silicon Oxide Surface Using a High-Speed Atomic Force Microscope *J. Phys. Chem. C* 120, 2807-2813 (2016)
 9. Wakai, C; Shimoaka, T.; Hasegawa, T., ¹H NMR Analysis of Water Freezing in Nanospace Involved in a Nafion Membrane *J. Phys. Chem. B* 119, 8048-8053 (2015)
 10. Hasegawa, T.; Shimoaka, T.; Tanaka, Y.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Amii, H.; Takagi, T.; Kanamori, T., An Origin of Complicated Infrared Spectra of Perfluoroalkyl Compounds Involving a Normal Alkyl Group *Chem. Lett.* 44, 834-836 (2015)
 11. Shioya, N; Shimoaka, T.; Eda, K.; Hasegawa, T., A New Schematic of Poly(3-alkylthiophene) in an Amorphous Film Studied by Using a Novel Structural Index on Infrared Spectroscopy *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 13472-13479 (2015)
 12. Shimoaka, T.; Wakai, C.; Sakabe, T.; Yamazaki, S.; Hasegawa, T., Hydration Structure of the Strongly Bound Water on the Sulfonic Acid Group in a Nafion Membrane Studied by Infrared Spectroscopy and Quantum Chemical Calculation *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 8843 - 8849 (2015)
 13. Hasegawa, T.; Shimoaka, T.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Takagi, T.; Kanamori, T., Stratified Dipole-Arrays Model Accounting for Bulk Properties Specific to Perfluoroalkyl Compounds *ChemPlusChem* 79, 1421-1425 (2014)
 14. Shioya, N.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T., Analysis of Molecular Orientation and Conformation of Poly(3-hexylthiophene) Thin Films on Silicon by Infrared p-Polarized Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry *Chem. Lett.* 43(8), 1198-1200 (2014)
 15. Morimine, S.; Norimoto, S.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T., Surface Selection Rule of Infrared Diffuse Reflection Spectrometry for Analysis of Molecular Adsorbates on a Rough Surface of a NonAbsorbing Medium *Anal. Chem.* 86, 4202-4208 (2014)
- 〔学会発表〕(計 46 件)
1. 下赤 卓史 「ケモメトリックスのスペクトル解析への応用 赤外分光法」(依頼講演) ぶんせき講習会(発展編) 2014年12月18日
 2. Shimoaka, T.; Hasegawa, T., Chemical Structural Analysis of an Antifreeze Solution by Using Infrared Spectroscopy with an Aid of Chemometrics, ICAVS8 2015年7月14日
 3. 下赤 卓史 「量子化学計算の基礎と応用」(依頼講演) 分光セミナー 2015年11月15日
 4. 下赤 卓史 「振動分光法で見る溶液不凍液の化学構造解析」(依頼講演) キンカ京都化学者クラブ 第305回例会 2016年3月5日

5. Shimoaka, T.; Hasegawa, T.,
Molecular Structural Analysis of Hydrated Ethylene Glycol Accounting for the Antifreeze Effect by Using Infrared Spectroscopy with an Aid of Chemometrics, ICRIS'16
2016年3月7日
6. 下赤 卓史 「多変量解析を利用した溶液解析」(依頼講演) 日本分光学会・第52回夏期セミナー 2016年9月7日
7. Shimoaka, T.; Wakai, C.; Hasegawa, T.,
Study on the Molecular Interaction of Hydration Water with the Sulfonic Acid Group Involved in Nafion, SciX2016, 2016年9月19日
8. 下赤 卓史 「分光スペクトルを読み解く」, 「ケモメトリックスの基礎と応用」(依頼講演) 日本分光学会スペクトル解析部会第1回シンポジウム
2017年1月20日
9. 下赤 卓史 「プロトン伝導性高分子に含まれる水の新しい描像」(依頼講演) ソフトマターを中心とした材料科学の基礎と応用 2017年3月22日
10. Shimoaka, T.; Sonoyama, M.; Amii, H.; Takagi, T.; Kanamori, T.; Hasegawa, T.,
Unusual band shift specifically found for the CF stretching vibration on the chain length of a perfluoroalkyl group, ICAVS9, 2017年6月12日
11. Shimoaka, T.; Shioya, N.; Hada, M.; Hasegawa, T., Quantitative Molecular Orientation Analysis in Organic Semiconductor Thin films Having a Rough Surface by pMAIRS (Invited), SciX2017, 2017年10月9日

〔産業財産権〕

取得状況(計1件)

名称: 赤外分光法による含フッ素重合体の分析

発明者: 長谷川健, 下赤卓史, 福本可奈子, 山本育男

特願: 201516385

2015年8月21日

国内

〔その他〕

所属研究室のホームページ

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yoeki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下赤卓史 (Shimoaka, Takafumi)

京都大学科学研究所・助教

研究者番号: 40609921

(2) 研究分担者

該当者なし

(3) 連携研究者

該当者なし

(4) 研究協力者

長谷川健 (Hasegawa, Takeshi)

京都大学化学研究所・教授

若井千尋 (Wakai, Chihiro)

京都大学化学研究所・助教

勝本之晶 (Katsumoto, Yukiteru)

福岡大学理学部・准教授