

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820336

研究課題名(和文)高分子系中の分子拡散に水素結合が与える影響の評価・予測モデルの構築

研究課題名(英文) Influence of hydrogen bonding on molecular diffusion in polymeric systems

研究代表者

大橋 秀伯(Ohashi, Hidenori)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・特任准教授

研究者番号：00541179

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)：高分子中の分子拡散性は、デバイスの性能に大きな影響を与えうる重要な動的物性である。特に水素結合のような分子間相互作用はこの物性を大きく変化させうる。本研究においては、エネルギー媒体でもある水分子に焦点を当て、まず高分子水溶液中の水分子の拡散性を測定する手段の開発を行った。具体的には、非架橋の高分子を多孔質膜基材の中に化学的に固定化した膜を開発し、精密露点計と精密加湿装置を用いて、膜中の水分子拡散性を測定した。特に湿度がこの拡散性を約4桁にわたって大きく変化させる因子であることを発見し、その原因として高分子水溶液中の水の状態、それに付随する水素結合の状態が大きく変化していることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Molecular diffusivity in polymeric systems is of vital significance for device design. In especial, interaction force between molecules (e.g. hydrogen bonding) greatly affects the physical property. In the present study, diffusivity of water molecule in polymeric aqueous solution was focused, because water was recently focused as an energy media. By immobilizing linear polymer (without crosslinking) onto porous membrane substrate, membranes to acquire the property was fabricated. Then, water molecular diffusivity was quantitatively acquired by combining with accurate dew point meter and dew point generators. The diffusivity was found to be changed over four orders of magnitude dependent on relative humidity, and the mechanism of such dependence was investigated by developing in-situ Fourier transform infrared spectroscopy. It was due to change in water state in polymeric aqueous solution and consequent hydrogen bonding between waters and hydrophilic polymer.

研究分野：化学工学

 キーワード：高分子水溶液系 分子拡散性 リニアポリマー グラフトポリマー 水分子透過 湿度依存性 溶解性
 赤外分光法

1. 研究開始当初の背景

高分子中の分子拡散性は、高分子を材料として用いるデバイスの性能に大きな影響を与えうる重要な動的物性である。特に水素結合のような分子間相互作用は本物性を大きく変化させる。

水素結合が影響を与えうる分子の代表例として水分子が挙げられる。水蒸気は蒸発潜熱を内包するエネルギー媒体としても近年特に注目されており、工業的には工場内で発生する水蒸気の回収や、民生用途でもロスナイなどの家庭用省エネ機器にも水蒸気回収素子が含まれており、水蒸気回収デバイスの性能は水分子の拡散性によって大きな影響を受けうる。

このため、高分子水溶液中における水分子の拡散物性に関する情報がますます重要になっていく状況が今後予期されるが、水分子は水溶性高分子や水分子同士で水素結合を形成することで、分子拡散性に大きな影響を受けることが予想される。

2. 研究の目的

そこで、本研究においては、高分子水溶液中の水分子拡散性を測定する手法の開発を行い、水拡散性に関する情報を得ることを当初の目的とした。これは①測定に適した高分子膜の作製手法の開発と②高分子膜中の水分子拡散性の精密測定手法開発の2つに分けられる。①に関しては既往のプラズマグラフト重合法を発展させる形で行い、②に関しては精密加湿装置と精密露点計を合わせて用いた測定系を開発する。

以上により、得られた水分子拡散性が大きな水活量(湿度)依存性を持つことを見出したため、高分子水溶液中の水状態測定法として、in-situ 赤外分光チャンバーの開発を行うことで、その依存性が生じるメカニズムを調べることを第2の目的とした。

3. 研究の方法

高分子水溶液中の水分子の拡散性を測定する方法として、膜法の利用を検討した。これは、高分子で膜を作製し、膜中の分子透過の情報から分子拡散性を得る手法である。

水分子を透過させる高分子としては様々なものが存在する。しかし高分子を固定化して膜として評価するためには、機械的強度の十分な自立膜を作製する必要がある。通常のポリマーは溶媒に溶解させて基板上に塗布乾燥して膜を作製しても、機械的強度が充分でなかったり、溶媒で大きく膨潤したりするなどの問題から自立膜を作製することは難しい。その問題点を解決する一つの手法として、多孔質膜基材の細孔内部に高分子をグラフト固定化することで細孔フィリング膜とする方法が開発されており、その一つとしてプラズマグラフト重合法が膜作製に実績を残している。

一方でプラズマグラフト法は、用いること

のできるモノマー・溶媒が限られているため、この制限を軽減し、汎用化を実現するための手法の開発も行った。まず既往のプラズマグラフト重合にてエポキシ基を持つポリマーをグラフト固定化し、このエポキシ基を足がかりとしてアジド基を固定した。一方、末端にプロパギル基を持つリニアポリマーを ATRP 法によって合成し、アジド基とプロパギル基のクリック反応により、高効率で任意のリニアポリマーを固定化できる手法の基礎を築いた。

続いて、作製した細孔フィリング膜の水蒸気透過性を精密に測るためのセットアップの開発を行った。図1のように、細孔フィリング膜を精密加湿装置で調湿した高湿度ガス(Feed)・低湿度ガス(Permeate)で挟み、出口側の各湿度を精密露点計により測定することで、Feed / Permeate 間の湿度差が20%と小さい状態における水蒸気透過量を測定し、各水活量条件での水蒸気透過性の測定に成功した。

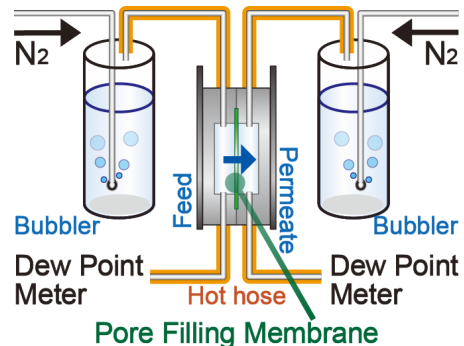


図1. 膜中の水蒸気透過を測定するためのセットアップ

求めた水蒸気透過性は、溶解拡散機構により、高分子への水分子の溶解性(solubility)と高分子中の水分子の拡散性(diffusivity)の積として表される。そこで、拡散性を求めるために、溶解性の精密な測定を行った。図2のように、チャンバー内の雰囲気を加湿装置により調湿し、高分子吸水による微小な重量変化を高精度磁気浮遊天秤により測定することにより、溶解性を測定し、拡散性を計算した。

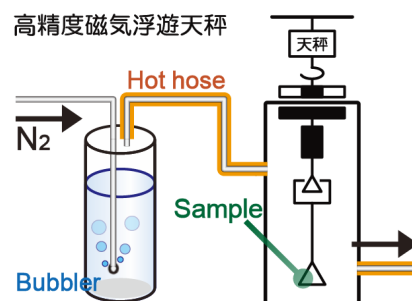


図2. 高分子中への水分子の溶解度を測定するためのセットアップ

4の研究成果に詳細を示すが、以上により、水活量（相対湿度）60%にわたって、約4桁（1万倍）も水拡散性が変化することを見出した。このメカニズムを探るため、図3に示すような調温・調湿された雰囲気の中で赤外吸光度を測定することのできる in-situ チャンバーを作製し、これにより膜の水の状態を測定した。

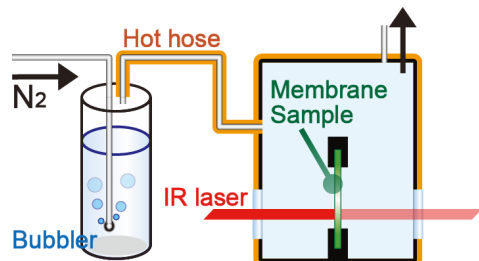


図3. in-situ 赤外分光チャンバー

4. 研究成果

プラズマグラフト重合法を用いて、弱酸性のカルボン酸基を持つモノマー acrylic acid (AAm)・強酸性のスルホン酸基を持つモノマー 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid (AMPS)・非イオン性の親水性ポリマー acrylic acid (AAc) をグラフト固定化した細孔フィリング膜を開発した。

これらの膜に対して水蒸気透過試験を行ったところ、図4のAAmやAAcよりもAMPSをグラフト固定化した膜が高い水透過度を示すことがわかり、以降はAMPS膜に注力して測定を行った。

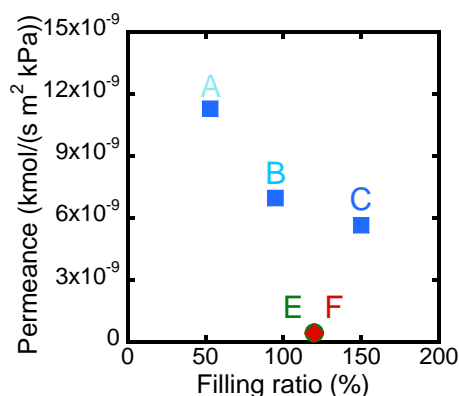


図4. (A-C)AMPS, (E)AAm, (F)AAcの各モノマーをグラフト固定化した細孔フィリング膜の水蒸気透過率（充填率依存性）

水蒸気透過試験により得られた高分子溶液中の水透過性を、溶解拡散機構により溶解性と拡散性に分離した結果を図5及び図6に示す。膜G及びHは充填率の異なるAMPSグラフト膜のデータであるが、いずれの膜においても、溶解性はあまり水活量（湿度）依存せず、一方拡散性は大きな水活量依存性を持つことが明らかになった。拡散性は20~80%の湿度範囲において、約4桁の変化を示しており、これはデバイス性能に大きな影響を与えることが容易に想像される。

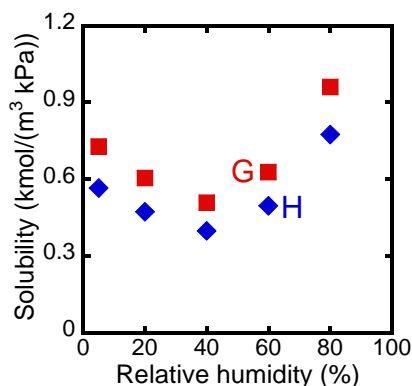


図5. AMPS膜（充填率G：97%、H：62%）への水溶解性の水活量（湿度）依存性

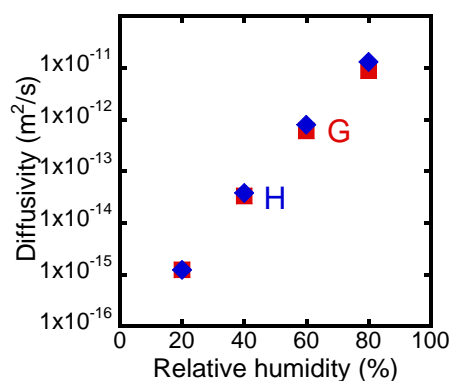


図6. AMPS膜（充填率G：97%、H：62%）中の水拡散性の水活量（湿度）依存性

そこで本研究においては研究期間を延長し、このメカニズムの原因を探ることとした。図3の in-situ 赤外分光チャンバーを作製し、各水活量（湿度）下における水分子の赤外スペクトルを測定、ピーク分離によって第一水和層・第二水和層のピーク面積を算出した結果を図7に示す。この結果、官能基（スルホン酸基）との強い相互作用によりモビリティが低い第一水和層の水量は湿度にあまり依存しないのに対し、官能基から離れたモビリティの高い第二水和層の水量は大きく依存することを見出した。

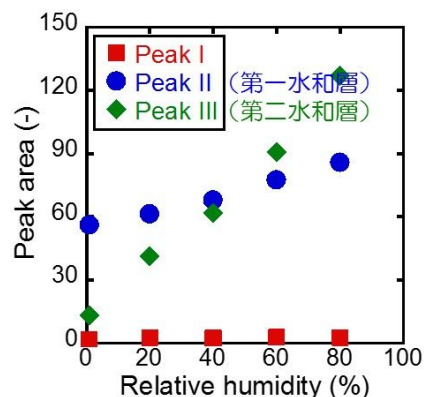


図7. AMPS膜（充填率87%）の in-situ 赤外分光スペクトルの解析結果

この結果から予想される水状態を図示したのが図8となる。高湿度条件では第一水和層に加えてモビリティの高い第二水和層がパーコレートした形で存在するため、水のパスが途切れることなく高い拡散性を示すのに対し、低湿度条件では第二水和層が少なくなり、モビリティの高い水の拡散パスが途切れるため、桁で低い拡散性となったと考えられる。

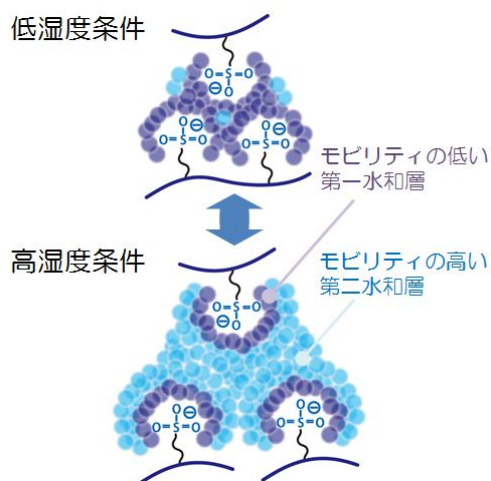


図8. 湿度条件に対する水の存在状態

以上の結果は、まず高分子材料中における水拡散性の測定・解析手段として有効であり、さらなる水透過・回収素子の開発に役立てることができる。実際、強酸性のスルホン酸基でも上記のような4桁にわたる拡散性の水活量依存性が見出されたこと自体、驚愕に値するが、モビリティの高い水が多く存在すると言われるポリエチレングリコール鎖や両性イオンポリマーなどを用いた高分子材料により、低湿度での水拡散性の確保が見込める可能性も高い。これは今後ますます重要度を増すであろう、エネルギー媒体としての水分子の有効利用に貢献する知見であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

① Seiichi Amamiya, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, Non-Equilibrium Thermodynamic Model of A Highly Permeable Forward Osmosis Membrane, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, in press, 2016 (<http://www.jstage.jst.go.jp/browse/jcej>)

② Keitaro Matsuyama, Hidenori Ohashi, Shoji Miyaniishi, Hiroshi Ushiyama, Takeo Yamaguchi, Quantum Chemical Approach for Highly Durable Anion Exchange Groups in Solid-state Alkaline Fuel Cells, RSC Advances, 査読有, 6, 36269-36272, 2016 (DOI: 10.1039/

c5ra27939a)

③ Hidenori Ohashi, Xueqin Chi, Hidenori Kuroki, and Takeo Yamaguchi, Response Sensitivity of a Gating Membrane Related to Grafted Polymer Characteristics, Industrial and Engineering Chemistry Research, 査読有, 55(6), 1575-1581, 2016 (DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04332)

④ Yuhei Oshiba, Hidenori Ohashi 他6名(3番目), Correlation between the Activity and Molecular Structure around the Active Center of Cytochrome P450cam Conjugates, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, 49(5), 475-480, 2015 (DOI: 10.1252/jcej.15we136)

⑤ Takaya Ogawa, Hidenori Ohashi, 他6名(4番目), The proton conduction mechanism in a material consisting of packed acids, Chemical Science, 査読有, 5(12), 4878-4887, 2014 (DOI: 10.1039/C4SC00952E)

⑥ Xueqin Chi, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, Plasma-Induced Graft Polymerization Inside Pores of Porous Substrates Assisted by an Infiltration Agent in Acidic Conditions, Plasma Processes and Polymers, 査読有, 11(4), 306-314, 2014 (DOI: 10.1002/ppap.201300109)

〔学会発表〕(計18件)

① 大橋秀伯、リニアポリマー固定化技術を用いた機能膜開発、先端膜工学研究推進機構 春季講演会、2016年3月17日、神戸大学(兵庫県神戸市)

② 天宮清一・大橋秀伯・山口猛央、非平衡熱力学モデルによる正浸透海水淡水化プロセスの解析、化学工学会 第81年会、2016年3月13日、関西大学(大阪府吹田市)

③ Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, Microscopic Free Volume Model for Diffusivity Prediction in Polymeric Systems, World Engineering Conference and Convention 2015, 2015年11月29日、国立京都国際会館(京都府京都市)

④ 大橋秀伯・池雪琴・山口猛央、プラズマグラフト重合における重合開始メカニズムの検討、膜シンポジウム2015、2015年11月25日、神戸大学(兵庫県神戸市)

⑤ 天宮清一・大橋秀伯・山口猛央、非平衡熱力学モデルによる正浸透膜の要求性能検討、膜シンポジウム 2015、2015 年 11 月 25 日、神戸大学（兵庫県神戸市）

⑥ 天宮清一・大橋秀伯・山口猛央、非平衡熱力学に基づく正浸透透過モデルと要求膜性能の検討、化学工学会 第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 9 日、北海道大学（北海道札幌市）

⑦ Hidenori Ohashi, Ryutaro Okuda, Hidenori Kuroki, Takeo Yamaguchi, Fabrication of Water Vapor Permeation Membrane via Plasma-Induced Graft Polymerization, The 32nd International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-32), 2015 年 6 月 24 日、千葉大学（千葉県千葉市）

⑧ 奥山浩人・大橋秀伯・山口猛央、機能膜の構造制御に向けた精密グラフト法の開発、分離技術会年会 2015、2015 年 5 月 29 日、明治大学（神奈川県川崎市）

⑨ 天宮清一・大橋秀伯・山口猛央、非平衡熱力学に基づいた正浸透の透過モデル、分離技術会年会 2015、2015 年 5 月 29 日、明治大学（神奈川県川崎市）

⑩ 奥山浩人・大橋秀伯・山口猛央、機能膜創製に向けた精密グラフト法の開発、日本膜学会 第 37 年会、2015 年 5 月 14 日、早稲田大学（東京都新宿区）

天宮清一・大橋秀伯・山口猛央、非平衡熱力学に基づいた正浸透の透過モデル構築、日本膜学会 第 37 年会、2015 年 5 月 14 日、早稲田大学（東京都新宿区）

奥田龍太郎・大橋秀伯・黒木秀記・山口猛央、水蒸気選択透過細孔フィリング膜の開発、化学工学会 第 80 年会、2014 年 9 月 17 日、九州大学（福岡県福岡市）

大橋秀伯・池雪琴・黒木秀記・山口猛央、多孔質膜基材へのプラズマグラフト重合法におけるグラフト鎖の構造解析、膜シンポジウム 2014、2014 年 11 月 26 日、神戸大学（兵庫県神戸市）

Hidenori Ohashi, Sae Ebina, Takeo Yamaguchi, Logistic gating property of ion recognition polyampholyte grafted membrane, The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2014 年 7 月 20 日、Suzhou (China)

大橋秀伯・武井俊樹・黒木秀記・宮西

将史・山口猛央、分子内認識を起点とする自律膨潤収縮ポリマー開発、第 63 回 高分子討論会、2014 年 9 月 24 日、長崎大学（長崎県長崎市）

奥田龍太郎・大橋秀伯・黒木秀記・山口猛央、細孔フィリング膜を用いた新規水蒸気選択透過膜の開発、第 63 回 高分子討論会、2014 年 9 月 17 日、九州大学（福岡県福岡市）

大橋秀伯・蝦名紗衣・山口猛央、イオン認識ポリアンフォライトグラフト膜のゲート制御特性、日本膜学会 第 36 年会、2014 年 5 月 12 日、早稲田大学（東京都新宿区）

大橋秀伯、高分子中の分子拡散性を予測するミクロモデル、日本膜学会 第 36 年会、2014 年 5 月 12 日、早稲田大学（東京都新宿区）

〔図書〕(計 2 件)

- ①大橋 秀伯、日本膜学会、膜、2014、252-257、420 ページ
- ②大橋 秀伯 他、日本膜学会、膜、2014、350-356、420 ページ

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：プロトン伝導性材料及びその製造方法、並びに燃料電池の電解質膜
発明者：小川敬也・GM アニルクマル・田巻 孝敬・大橋秀伯・山口猛央
権利者：同上
種類：特許
番号：特許願 2014-192831 号
出願年月日：2014 年 9 月 22 日
国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大橋 秀伯 (OHASHI, Hidenori)
東京農工大学・大学院工学研究院・特任准教授、研究者番号：00541179

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

池 雪琴 (CHI, Xueqin)
奥田 龍太郎 (OKUDA, Ryutaro)