

分子量が異なる固体高分子形燃料電池膜の 含水時におけるクラスター構造の時間発展

Time evolution of various molecular weight PEPC membranes

宇津木茂樹, 松葉 豪
山形大工

【緒言】

燃料電池は、発電効率の高い次世代の発電装置として実用化されており、とりわけ、高分子電解質膜を用いる固体高分子形燃料電池(PEFC)は、出力密度が高く、室温付近の比較的低温から発電できるなどの特徴を有している。また、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定の結果から、主鎖由来の長周期構造と側鎖由来のイオン会合体が観測されている。イオン会合体は、極性基である側鎖が水を束縛し、内包することによって形成される。本イオン会合体の構造がイオン伝導性を担うため、その燃料電池膜の性能を左右する。今回、分子量依存性の観点から、含水時におけるイオン会合体の構造の大きさの時間発展を追い、特に長時間吸水プロセスを考察した。

【実験条件・方法】

試料は AGC (株) 製フッ素系イオン交換膜を用いた。分子量の異なるものを Sample1(低分子量)、Sample2(中分子量)、Sample3(高分子量)とし、それぞれ異なった時間で吸水させ、SAXS、U-SAXS 測定に供した。SAXS は SPring-8 BL05XU、並びに Rigaku 社製 Nanoviwer、KEK の PF-BL6A を、USAXS は SPring-8 BL19B2 を用いて評価した。

【結果・考察】

Fig.1 に各サンプルのイオン会合体の相関長の吸水時間依存性を両対数グラフとして示す。Sample1(低分子量)、Sample2(中分子量)は、長時間スケールにおいてべき乗的な関係が見られることから、イオン会合体の相関長が吸水時間に対してスケーリング則的な関係にあると考えられる。一方、Sample3(高分子量)のイオン会合体の相関長は、吸水時間に対して、スケーリング則的な関係が見られなかった。

これは、下記のようなプロセスから起こっていると考察した。Sample1, Sample2 においては、燃料電池膜内の分子鎖の絡み合いが少なく、イオン会合体形成の障害が小さい。一方、sample3 含水に伴うイオン会合体の構造変化に対して分子鎖の絡み合いが強く影響し、イオン会合体の形成を障害すると推察する。したがって、分子量が比較的低いサンプルにおいての長時間吸水プロセスは、水分子の拡散に強く依存し、高分子量においては、水分子の拡散だけでなく、分子鎖同士の絡み合いにも依存していると考えられる。

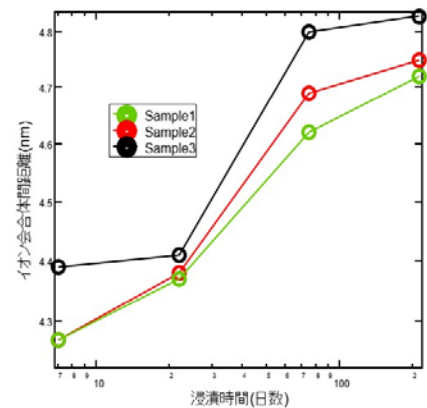


Fig.1 各サンプルのイオン会合体間の相関長の吸水時間依存性

高分子の一軸および二軸延伸時における構造形成 Structural Formation of Polymers during Uni-axial and Bi-axial Drawing Processes

李 クン, 外山佳祐, 松葉 豪
山形大学大学院有機材料システム研究科

結晶性高分子は製品として加工される過程において流動・延伸・温度変化などの多くの外場の影響を受ける。外場の影響によって、様々な結晶・非晶からなる高次構造を形成する。当然のことながら外場は成形品の物性や特性に対して大きな影響を与える。そこで、本研究では、高分子フィルムの延伸プロセス、特に二軸延伸プロセスに注目した。二軸延伸プロセスは、同時二軸延伸と呼ばれる二方向へと同時に同じ倍率へと延伸する方法と、逐次二軸延伸と呼ばれる先に一方向(MD)に延伸し後から垂直なもう一方向(TD)へと延伸する方法がある。本研究発表においては、それぞれの延伸プロセスにおける結晶モルフォロジーの変化、特にラメラ構造の変形プロセスを広角X線散乱・小角中性子散乱から評価した。

試料には重水素化ポリエチレン(d-PE) ($M_w = 600,000$)とそれより分子量が十分に高い軽水素ポリエチレン(h-PE) ($M_w = 2,000,000$)と、d-PEとそれよりも十分に分子量が低いh-PE ($M_w = 58,000$)をそれぞれ重量比 97:3 でブレンドさせて試料として用いた。試料を厚さ 0.5 mm のフィルムに成形し、温度条件 125°C、延伸速度 30 mm/min で同時および逐次 2 軸延伸を行った。

同時二軸延伸で得られる2×2延伸フィルムでは、広角X線散乱測定において、低分子量成分では、(200)の反射のピークが消失しており、結晶が面内に配向していた。また、分子量が高い成分では(200)のピークが完全に消失しておらず、配向の障害が起こっていることを示した。小角X線散乱測定よりラメラ構造を評価から、未延伸フィルムでは、37 nm の長周期を持っていたが、高分子量成分が含まれるフィルムにおいては、長周期は 31.9 nm となり、分子量 5.8 万の試料では 33.0 nm となった。一方、小角中性子散乱より長周期の大きさを評価すると、分子量が高い成分が 31.1 nm、分子量が低い成分が 32.5 nm となり、ほぼ傾向は一致した。すなわち、低分子量成分は長周期が大きくなる傾向があった。

一方、逐次二軸延伸においては、より複雑な挙動が見られた。MD 方向に 3 倍の延伸を行った後、その垂直な方向(TD 方向)に対して延伸させ、逐次 2 軸延伸フィルムを作製し、その構造の変化を調べた。一軸延伸時(3×1)においては、延伸に伴う配向ラメラ構造といわゆる「シシ構造」に類似したマイクロフィブリルが観測された。しかしながら、ごくわずかに TD 方向に伸ばすことで消失することがわかった。

シリカ粒子の凝集における副イオン価数依存性 Co-ion valence dependence of coagulation of silica particles

松原太一、菱田真史、山村泰久、齋藤一弥
筑波大数物

荷電性コロイドの分散液に塩を加えていくと凝集を起こすことが知られている。これまでこの凝集は DLVO 理論によって説明されてきた。この理論では van der Waals 引力と、Poisson-Boltzmann 方程式を解くことで導かれる電気二重層斥力のたし合わせによってコロイド間の相互作用ポテンシャルを記述する。電気二重層斥力は溶液中のイオン強度のみに依存して決まるので、イオン強度が等しければ平衡コロイド間距離は等しくなる。

最近、菱田らは X 線小角散乱によって電解質水溶液中のアニオン性リン脂質膜の平衡膜間距離を測定し、イオン強度が同じであっても副イオンの価数によって膜間距離が異なることを発見した[1]。この副イオン価数依存性は当然 DLVO 理論に合わない。そこで、かれらはその原因が膜間とバルクでのイオンの不均一分布にあるとして電気二重層相互作用に関する新規なモデルを提唱した。しかし、このような DLVO 理論に不整合な結果が他のコロイド凝集系でも観測されるのかどうかや、新規モデルの適用限界などは分かっていない。これらを検証するために球状コロイドを用いた実験を行った。

負電荷を持つ球状シリカコロイド(対イオン: Na^+)を NaCl および Na_2SO_4 の水溶液中に分散させ、小角 X 線散乱測定を行った。測定で得られる散乱強度を球の形状因子で割って構造因子を決定した。構造因子の一次ピークから求めたコロイド間距離をイオン強度に対してプロットしたところ(図 1)、副イオンの価数が小さいほうがコロイド間距離は小さかった。この結果は、上述のアニオン性リン脂質膜の平衡膜間距離[1]と同様の傾向である。

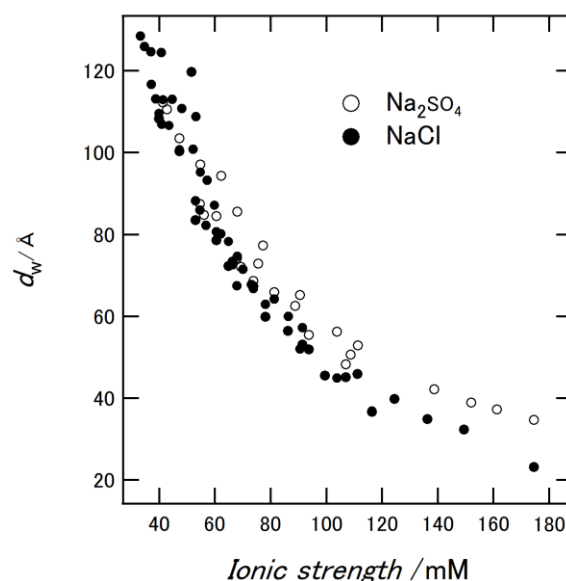


図 1: NaCl および Na_2SO_4 溶液中のイオン強度に対するシリカコロイド間距離

[1] M. Hishida, Y. Nomura, Y. Yamamura, K. Saito, *Phys. Rev. E* **96**, 040601 (2017).

EPE/PEP 油脂二成分混合系の相挙動の解明 Clarifying the phase behavior of the double component mixture of fats: EPE/PEP

○上野 聡¹、魏 国任¹、張 露²

1 広島大・院・生物圏科学, 2 鄭州輕工業学院食品生物工程

一般に天然油脂は、多成分油脂分子の混合系である。これら天然油脂から食品・医薬品・化粧品などの加工油脂用に特定の一成分または成分群のみを取り出す(抽出する)場合、果たして抽出が可能かどうかをあらかじめ知っておくことは作業の効率化にとって極めて重要である。特定の成分の分離が可能かどうかを知るための最良の方法は、構成油脂分子の二成分混合系の相図や動的相図の作成であり、さらに相図作成を三成分系・四成分系・・・と多成分系に拡張することである。これまでに、ココアバター(カカオ脂)やパーム油を中心とする構成油脂分子の二成分・三成分系の相挙動が調べられてきた。その結果、油脂分子の組み合わせにより、混晶系・共晶系および分子間化合物形成であることが示され、相挙動の異なることが明らかにされている。しかし、これら相挙動の相違の要因は、分子構造の組み合わせの安定性により解釈されている。すなわち、油脂分子のうち、(i)グリセロール骨格基部分の構造の類似性、(ii)分子を構成する脂肪酸鎖の類似性、(iii)脂肪酸鎖のメチル基末端部分の整合性、以上三つの要素の安定性が影響するというモデルが提唱されているが未だに明らかにされていない。

本研究では、油脂分子 1,3-dielaidoyl-2-palmitoyl-sn-glycerol(EPE)および 1,3-dipalmitoyl-2-elaidoyl-sn-glycerol(PEP)の二成分混合挙動をDSC・X線回折法および放射光時分割 X 線回折測定にて調べ、相図および動的相図を作成することを目的とした。得られた結果を過去の知見と比較し、これまでに提唱されているモデルの信ぴょう性を調べた。

その結果、EPE/PEP 二成分混合系は、EPE/EPE=50/50 で分子間化合物(molecular compound)を形成するという分子間化合物相挙動を取ることが明らかになった。この結果は、OPO/POP 二成分混合系の結果と類似していた(OPO:1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-sn-glycerol, POP:1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-sn-glycerol)。言い換えれば、上記のモデルのうち、(ii)分子を構成する脂肪酸鎖の類似性に関しては、構造の大きく異なるトランス型とシス型の二重結合部位を有するエライジン酸鎖とオレイン酸鎖であっても類似の相挙動を示すことが明らかになった。このことから、構成油脂分子中の不飽和脂肪酸鎖がトランス型のエライジン酸(E鎖)かシス型のオレイン酸鎖(O鎖)か、という相違にはあまり影響されない結果となり、上記の分子構造の組み合わせの安定性に関しては、再考しなければいけない。

テトラデカン誘導体の添加に伴うカチオン性界面活性剤の膜構造間転移: 誘導体の置換基依存性

Membrane structure transition of cationic surfactant by added tetradecane derivatives: Dependence on substituent groups of the derivatives

○田口俊・菱田真史・山村泰久・齋藤一弥
筑波大数物

両親媒性分子が水中で形成する凝集構造は、環境の変化によって容易に変化することがある。なかでも最近、DODAC と呼ばれるカチオン性界面活性剤とテトラデカンを混合して水中に分散させると、低温のゲル相領域において、テトラデカンの濃度に依存して膜が指組膜から二重膜へと転移することが発見された[1]。この転移のメカニズムは明らかになっていないが、水-テトラデカン間の界面張力が関わっている可能性がある。これを確認するために本研究では、水との界面張力が異なると期待されるテトラデカン誘導体(末端が-COOH, -OH, -SH, -Cl, -Br に置換された分子)を DODAC と混合し、界面張力と膜構造間転移の関係を、小角/広角 X 線回折(SWAXD)と示差走査熱量測定(DSC)を用いて検討した。

置換基が-OH, -SH, および-Br の場合に SAXD を行い、観測された膜の積層構造由来のピーク位置から膜厚を算出すると、いずれもテトラデカンを添加した場合と同様に、濃度に依存して膜構造が転移していることが確認できた(図 1)。WAXD で観測される膜内のアルキル鎖の格子構造由来の回折ピーク位置は相転移とともに変化した。いずれの場合も二つの相の共存領域が広く転移濃度が決定できなかった。そのため、界面張力の変化と膜構造間転移の関係はいまだ不明確である。

一方で、二重膜を形成したときの膜内でのアルキル鎖のパッキングは、誘導体の置換基の極性が高くなるほど密になることが分かった。これを反映し、膜内のアルキル鎖の融解の温度も極性の順に高くなっていることが確認された。置換基の違いによって、膜面内において DODAC のもつ電荷を遮蔽する程度が異なり、それにより膜内の分子パッキングが異なったのだと予想される。

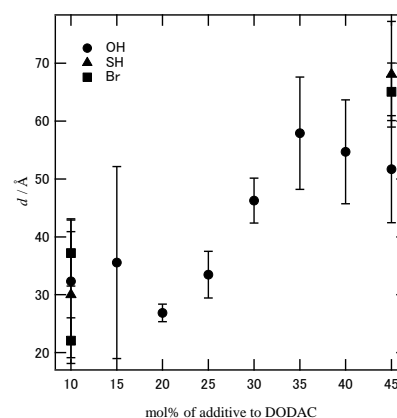


図 1. 各添加物濃度における膜厚

**BL-15A2 に設置されたテンダーX 線専用
小角散乱回折計の高度化と今後の改造プラン**
**Upgrade and future plan of the diffractometer for
small angle X-ray scattering utilizing tender X-rays at
BL-15A2**

高木 秀彰¹、五十嵐 教之¹、大田 浩正²、永谷 康子¹、
山本 勝宏³、清水 伸隆¹

1 高エネ機構・物構研、2 三菱電機システムサービス、3 名工大院工

2014年の秋から利用が開始された BL-15A2 には世界的にもめずらしいテンダーX 線専用の小角散乱(SAXS)回折計が設置されている[1]。今日までの4年間の運用では大きなトラブルはなく順調にビームは利用できているが、ユーザー利用時にいくつかの問題点が見つかっている。例えば、従来使用してきた試料部のチャンバーは、試料交換時にチャンバー内全体を真空リークしていた。そのため試料交換後に真空に引くのに約30分程度かかり、時間のロスが多かった。また試料部とピンホール間の距離が長いことスリットから発生した寄生散乱を完全に除去することができず寄生散乱が残った状態で実験を行っていた。

これらの問題点を改良するために試料部チャンバーを新たに作り直した。新チャンバーには軟 X 線ビームラインで使用されている試料交換用副室を設置し、試料交換時には試料をこの部屋に移動させ、副室のみをリーク・真空引きすることで試料交換時間を大幅に短縮することができた。また試料部直前に四象限スリットを設置し寄生散乱の除去を目指した。さらにテンダーX 線の特徴を最大限に活かすために、蛍光X線測定用のシリコンドリフト検出器を試料部上部に設置した。テンダーX 線領域に X 線吸収端を持つ原子は、ソフトマターでは材料機能を直接司るものが多く、蛍光 X 線分析や XAFS 測定と同時測定することでナノスケールの構造と化学状態を同時に知ることが可能となる。

今後の高度化プランとしてテンダーX 線 SAXS 回折計と、下流側に設置されている汎用 SAXS 回折計を連結させ、カメラ長の 7m 化を予定している。カメラ長 7m では硬 X 線では極小角散乱(USAXS)測定とは言えないが、テンダーX 線を利用すれば小角分解能は計算上 2 μ m 程度になり、十分に USAXS と言うことができる。現在、連結部の製造を行っており、来年度の秋ごろにコミッションを行う予定である。

1. H. Takagi, et al., J. Appl. Phys., 120, 142119 (2016).

DNA の二重螺旋構造から架橋される均一物理ゲルの構造解析

Structure analysis of homogeneous physical gel crosslinked by double-helix of DNA

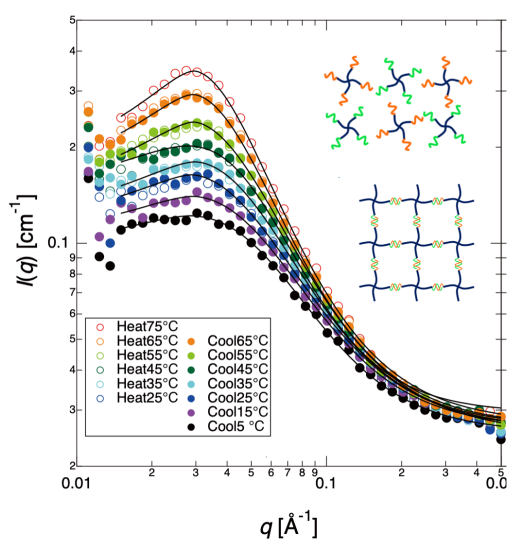
Li Xiang¹, 大平 征史¹, 内藤 瑞², 柴山 充弘¹

1 東大物性研、2 東大院工

高分子物理ゲルはゼラチン、寒天などの自然界によく見られる物質であり、また生体組織の大半も様々な物理ゲルから構成されている。この物理ゲルは水素結合、クーロン力、疎水性相互作用などの比較的弱い物理的引力相互作用により高分子鎖同士が架橋されているので、化学架橋ゲルとは異なり周囲の温度や pH などに敏感に影響され可逆的なゾル・ゲル転移(液体・固体転移)を示すなど、特異的な物性を示す。

しかしながら、自然界で存在する物理ゲルは網目構造が乱雑で、制御性が悪く、機械強度も弱いなどの問題点を有する。そこで、我々はより均一な網目構造を目指し、末端にオリゴ DNA を持つ 4 分岐高分子からなる新たな物理ゲルを合成した。この物理ゲルは 4 分岐高分子の末端にある DNA 同士が二重螺旋構造を形成することによって架橋されるため、乱雑な架橋点形成が抑制され、既存の物理ゲルと比較して不均一性が大きく低減することが期待される。これまでの研究ですでに、このゲルが室温で理想的な弾性率を示し、また高温で繰り返しゾル・ゲル転移することを確認している。

本発表では、当該ゲルに対して様々な温度下で行なった小角中性子散乱(SANS)の結果を報告する。Figure に MLF BL15 TAIKAN で測定した散乱プロファイルを示している。繰り返し温度を変化させても、同じ温度では厳密に散乱プロファイルが重なることが確認できた。これは架橋構造の再現性が良いことを示唆している。また、ゾル(データはここには示していない)とゲルで全く同じ散乱プロファイルが得られたことから、均一性の高い網目構造が形成されていると言える。さらに、全ての温度でのプロファイルは 3 成分系の乱雑位相近似によりよく再現でき、高分子と DNA、溶媒間の親和性パラメーター(X パラメーター)によって統一的に議論することに成功した。詳細は当日発表する。



多鎖型界面活性剤の紐状ミセル形成機構： 塩濃度/ずり速度依存性

Formation mechanism of wormlike micelles formed by polymeric cationic surfactants: salt-concentration and shear-rate dependences

岩瀬 裕希¹、河合 里紗²、吉村 倫一²

¹CROSS、²奈良女子大学

カチオン性界面活性剤は臨界ミセル濃度(CMC)以上では球状ミセルを形成するが、サルチル酸ナトリウム(NaSal)などの塩を加えると紐状ミセルを形成し、添加する塩濃度の量を増加すると紐状ミセルは伸長する。この紐状ミセル溶液は特異的なレオロジー挙動を示し、摩擦抵抗低減剤やコンクリート増粘剤などに実用されている。

紐状ミセルの形成はミセルの表面電荷量に依存する。塩の添加により界面活性剤の親水性頭部の電荷が弱められ、分子内の曲率が大きくなるので、紐状ミセルを形成する。また、ミセル末端(エンドキャップ)の自由エネルギーの大きさにも依存することが報告されている。このエンドキャップエネルギーは2つの単鎖型界面活性剤を結合鎖で連結することで制御できる。ここで2つの単鎖型分子を結合鎖で連結した分子を多鎖型分子と呼ぶ。実際、炭化水素鎖数 12 の二鎖型(12-2-12)、および星型三鎖型(3C₁₂trisQ)では、塩を加えなくても、試料濃度の増加により球状から棒(紐)状ミセルに転移し、さらに試料濃度の増加に伴い紐状ミセルは伸長する。紐状ミセルの形成は表面電荷とエンドキャップエネルギーに支配されることが、両者の紐状ミセルの形成に与える影響力については定量化されていない。本研究では、その定量的に評価するためために、単鎖型(DTAB)、12-2-12、および 3C₁₂trisQ が形成するミセル構造の塩濃度依存性を、中性子小角散乱(SANS)、および粘度測定により調べた。

測定の結果、エンドキャップエネルギーに支配される塩濃度範囲と、表面電荷の状況に支配される塩濃度のクロスオーバー点が明確にあり、そのクロスオーバー点が、3C₁₂trisQ と 12-2-12 で大きく異なることがわかった。また、高塩濃度領域では、多鎖型の場合マルチラメラベシクル(MLV)を形成することはすでに見出していたが、その MLV 構造も 3C₁₂trisQ と 12-2-12 で大きく異なることも明らかとなった。さらに、発表では、これまでに 3C₁₂trisQ と 12-2-12 ではずり流動の印加による紐状ミセル形成が大きく異なることを確認しているが、この相違についても考察する。

中性子準弾性散乱の緩和モード分布解析による 純ゴムの詳細ダイナミクスの解明

Dynamics of Neat Polymer by Mode Distribution Analysis on QENS

菊地龍弥^{1,2}, 増井 友美², 岸本 浩通²
1 J-PARC センター, 2 住友ゴム工業(株)

本グループでは、放射光や中性子ビームを広く活用し、タイヤを初めとしたゴム製品における材料研究や配合・プロセスの研究などを行っている。特に中性子散乱では、局所ダイナミクスとゴム性能の関係を明らかにすることで、積極的な材料設計・配合設計に生かしている[1]。本研究ではゴムの基本材料であるポリマーに着目して行った。今回は主にアカデミックな観点からの研究になるが、将来的にはポリマー構造設計につながる研究として位置付けられる。

実験は、MLF の BL14 AMATERAS を用い、ポリブタジエンとスチレンブタジエンゴム (SBR) の中性子準弾性散乱 (QENS) を測定した。解析には、緩和モード分布解析 (MDA) [2] を使用した。この解析法を用いることで、多くのモードが存在する場合でも、個別のモデルを仮定せずにモードを分離・解析することができる。これは、従来手法では難しかったため、MDA を用いる利点である。ポリブタジエンの MDA の解析結果例を図に示す。この図のように多くの緩和モードの存在が示された。本研究では試料間比較や温度変化を測定することで、それらのモードの同定を進めている。本発表では、MDA による解析の結果と各モード同定に関する最新の結果を報告する。

[1] 新材料開発技術「ADVANCED アドバンスド 4D フォーディー NANO ナノ DESIGN デザイン」を完成(プレス発表)

[2] T. Kikuchi, et al., Phys. Rev. E 87, 062314 (2013).

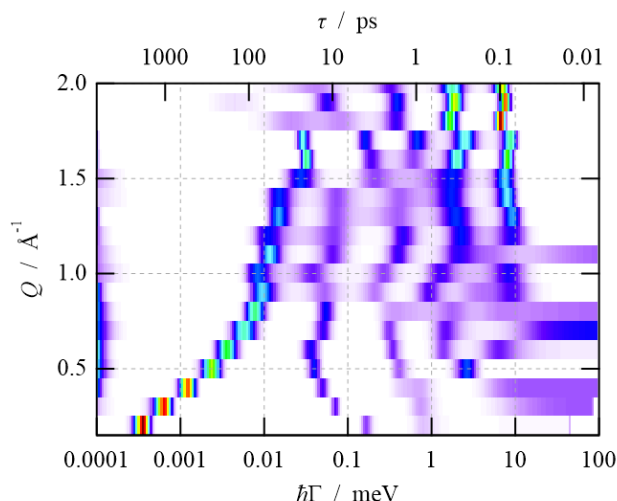


図 ポリブタジエンゴム (273 K) の MDA による解析結果。上下方向に繋がったがそれぞれ1つのモード