

研究助成 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 25 日

公益財団法人 江野科学振興財団
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

松井 淳 印

記

1. 研究課題名

和文 濃縮配位結合に基づくサステイナブルシリコンエラストマーの創製
英文 Silicone elastomer based on coordination bonding

2. 申請者名(代表研究者)

氏名 松井淳	ローマ字表記 Jun Matsui
所属大学・機関名 山形大学	英訳表記 Yamagata University
学部・部課名 理学部・物質生命化学科	英訳表記 Department of Material and Biological Chemistry Faculty of Science
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記) -----
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記) -----
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記) -----
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記) -----

4.英文抄録（300 語以内）

In this project we have synthesized element block polymers to prepare sustainable materials such as gels and proton conductive film. The element block polymer was synthesized using double-decker silsesquioxane (DDSQ) as an inorganic core, which was attached two diethylene glycol containing imidazole as at the end. Diethylene glycol acts as flexible organic chain and imidazole act as coordination and proton conductive groups. The synthesized element block polymer, DDSQ-2IM was well characterized by $^1\text{H-NMR}$, FT-IR and MS spectroscopy. Moreover, we found that DDSQ-2IM is an amorphous molecular materials, which shows a glass transition temperature at $12.6\text{ }^\circ\text{C}$. First, a gel was synthesized using DDSQ-2IM and phosphoric acid. Addition of phosphoric acid to DDSQ-2IM/ethanol solution resulted in a gel formation. The gel formation was resulted from acid-based complex between phosphoric acid and imidazole groups, which were attached to the DDSQ through diethylene glycol chains. Moreover, the proton conductivity of the DDSQ-2IM film was studied under non-humid condition. A clear transparent film of DDSQ-2IM was prepared using simple casting method. The proton conductivity of the cast film was studied by impedance measurement. The cole-cole plot of the impedance spectra showed a clear semicircle plot, which indicates that DDSQ-2IM is a proton conductor even in a non-humid condition. The highest conductivity was achieved at $180\text{ }^\circ\text{C}$ as $3.7 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$. The vogel-tammann-fulcher analysis of proton conductivity by with the activation energy of 0.78 eV . The flexible diethylene glycol chains enable imidazole groups to come close each other to exchange the proton.

5.研究目的

エラストマーは高弾性を示す唯一無二の化合物であり、自動車タイヤだけでなく、電子機器、航空産業など多様な領域に利用される材料である。近年これらの性能向上の欲求が高まるにつれ高耐熱性、高機械的特性を示すエラストマーが求められている。一方で、エネルギー問題、環境問題の高まりからサステナブルな材料開発が必須となっている。このような中、燃料電池は高効率、低環境負荷の発電システムであるため、サステナブルな社会の実現に向けた新たなエネルギー供給の担い手として期待が大きい。特に中温無加湿で発電する燃料電池は Pt 等の高価の触媒を必要とせず、湿度の管理も不必要といった特徴を有しているため次世代電池として期待されている。高機能性エラストマー、無加湿燃料電池は全く実用分野が異なるにもかかわらず、興味深いことに、その実現に必要な材料は高耐熱性かつフレキシブル性を有する材料である。そこで本研究では、有機-無機材料が分子レベルで配合した元素ブロックポリマーを基盤とすることで、粘弾性やプロトン伝導性を示す元素ブロックポリマーの合成を試みた。具体的には Si-O からなるナノサイズの疎水クラスターであるシルセスキオキサンを用い、これにフレキシブル有機鎖を介して両性イオンであるイミダゾールを導入し、リン酸基との酸-塩基反応を利用したエラストマーの合成を試みた。また、両性イオンであるイミダゾールの特性を利用した無加湿下におけるプロトン伝導について検討した。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

7.今後の研究の見通し

本研究ではダブルデッカー型シルセスキオキサン(DDSQ)の両末端にイミダゾール基を有するハイブリッド材料(DDSQ-2IM)の合成とその特性について検討を行った。DDSQ-2IM はイミダゾールとリン酸との酸-塩基反応によりゲル化することが出来た。現在、ピリジンなどの塩基性溶液に浸すことでゲルを溶液に戻すことに取り組んでおり、これが達成することで可逆的なゲル化を行うハイブリッドゲル化剤を作製することができる。さらに DDSQ にリン酸を導入することでハイブリッド材料同士の酸塩基反応を利用した高分子薄膜の作製が可能となり、当初目的とした可逆的な高耐熱性エラストマーの合成が可能と考えている。

また本研究では有機基としてフレキシブルなエチレングリコール鎖を導入しており、この運動性と両性イオンであるイミダゾールの特性を利用した無加湿形プロトン伝導膜の作製も行った。得られた伝導度は 10^{-4} S/cm オーダーと実用化の目安である値より 2 桁ほど小さい。このような場合塩基性部位に若干の酸性部位を導入することで伝導度の上昇が可能であることが報告されている。そのため、前述のようにリン酸などを導入した DDSQ を合成し、これと DDSQ-2IM との混合膜を作製することで 10^{-2} S/cm オーダーの伝導度を示すハイブリッド薄膜の作製を目指す。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

Misaki Takeda¹, Keita Kuroiwa², Masaya Mitsuishi³ and Jun Matsui^{1,4}
“Self assembly of amphiphilic POSS anchoring a short organic tail with uniform structure”, *Chem. Lett.* in press

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

この度は助成いただきましてありがとうございます。今後ともご支援いただけますよう頑張りますのでどうぞよろしくお願いいたします。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上