

# イオン伝導性ポリベンズオキサゾールの構造と特性

## Synthesis and Characterization of Ion-conducting Polybenzoxazoles

北村 幸太・坂口 佳充・中尾 淳子・高瀬 敏  
Kota Kitamura, Yoshimitsu Sakaguchi, Junko Nakao, and Satoshi Takase  
(東洋紡総合研究所)  
(TOYOBO RESEARCH CENTER CO., LTD.)

**Abstract:** Ionic group-containing polybenzoxazoles (I-PBOs) have been examined as new heat-resistant ion-conducting polymers. I-PBOs have been synthesized by a polycondensation reaction of terephthalic acid and sulfo- or phospho- containing aromatic dicarboxylic acid with 2,5-diaminoresorcinol dihydrochloride in polyphosphoric acid. I-PBOs are stable up to 390°C and the creep deformation of I-PBOs membrane is only several percent at even 500°C. The rigid and electron-withdrawing benzoxazole units suppress the thermal decomposition of sulfo-group. Proton conductivity depends on a content and acidity of ionic group. High sulfo-containing I-PBOs (ex. DTT-100) show higher conductivity than Nafion®112. The drastic increase of the conductivity and water uptake for DTT-100 above 90% R.H. shows that the high conductivity would require sufficient free water in the membrane. We are optimizing of the structure of I-PBOs since they may be compatible in heat resistance and low swelling.

### 1. 緒言

近年、燃料電池はクリーンかつ高効率のエネルギー源として注目されている。中でも、電解質としてプロトン交換膜(PEM)を用いる固体高分子形燃料電池(PEFC)は小型化と低温動作が可能であるため、自動車、分散発電、携帯機器用の電源として、急速に実用化が進められている。現在、PEMとして主に用いられているのはNafion®を始めとするパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜である。これらの膜は、フッ素に由来する優れた化学耐久性と、イオンクラスター構造による高いプロトン伝導性を示すが、高温(100°C以上)での膜の軟化や性能低下、高いメタノール透過性、難廃棄性、高コストなど、解決すべき課題がある。近年になって、ポリエーテルスルホン<sup>1)~3)</sup>、ポリエーテルケトン<sup>4)~6)</sup>、ポリイミド<sup>7)~8)</sup>、ポリベンズイミダゾール<sup>9)~11)</sup>などの耐熱性ポリマーにスルホン酸基などのイオン性基を導入した炭化水素系PEMによってこれらの課題を解決できる可能性が示されている。

ポリベンズオキサゾールは最高レベルの機械特性と耐熱性を有するポリマーであり、イオン性基を導入することで新規の耐熱性PEMになることが期待できる。これまで、イオン性基を有するポリベンズオキサゾール及びポリベンズチアゾールは、これまで耐熱性複合材料<sup>12)~14)</sup>や導電フィルムのドーパント<sup>15)</sup>として検討されていたが、PEMとしての系統的な検討は行われていなかった。そこで、我々は種々の構造のイオン性基含有ポリベンズオキサゾール(I-PBO)を合成し、構造と特性の関係を検討した。

### 2. 実験

#### (1) 試薬

4,6-ジアミノレゾルシノールニ塩酸塩(略号DAR)、2-スルホテレフタル酸モノナトリウム塩(略号STA、東京化成)、5-スルホイソフタル酸モノナトリウム塩(略号SLA、東京化成)、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸(略号DCP)、テレフタル酸(TA、三井石油化学)、116%ポリリン酸、五酸化リン(ナカライテスク)、ジメチルスルホキシド(略号DMSO)、メタンスルホン酸(MSA)は、入手後精製しないでそのまま用いた。

#### (2) 重合

例としてDAR/STA/TA=100/33/67(モル比)からなるポリマーの重合を挙げる。200mlガラス製セパラブルフラスコに、DAR9.063g( $4.254 \times 10^{-2}$ mol)、STA3.803g( $1.418 \times 10^{-2}$ mol)、TPA4.711g( $2.836 \times 10^{-2}$ mol)、ポリリン酸43.86g、五酸化リン14.49gを秤量し、窒素気流下70°Cで0.5時間混合した。その後、攪拌(かくはん)しつつ120°Cまで昇温して5時間、135°Cで19時間、165°Cで18時間、190°Cで5時間の順に攪拌しながらオイルバス中で加熱して黒緑色で不透明の曳糸性のあるドープを得た。ドープを水中に投入して凝固させたポリマーは、ブレンダーで粉碎し、pH試験紙中性になるまで水洗を行ない、減圧乾燥した。

他のポリマーもイオン性基含有ジカルボン酸の種類とモル比を変えて同様に重合した。

### (3)製膜

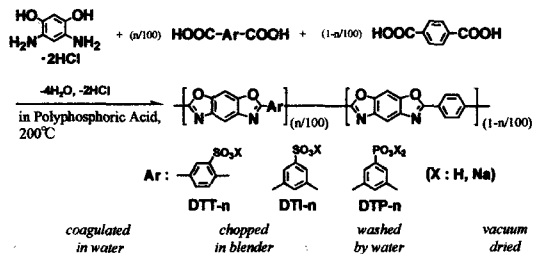
DTT-90, 100は0.2gのポリマーを20mlのジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解し、直径94mmのガラスシャーレに注いで、100℃で減圧乾燥した。得られた膜は水で剥離してから風乾した。その他のポリマーは0.2gを3mlのMSAに室温で溶解し、溶液をガラス板にキャストし水中に浸漬して凝固させて製膜した。得られた膜は、洗液が中性になるまで水で洗浄した後、テフロン板に固定して風乾した。一部のポリマーは、単独で自立性の膜が得られなかったため、別途合成したポリ(ベンズ[1,2-d,5,4-d']ビスオキサゾール-2,6-ジイル)-1,4-フェニレン(PBO)(極限粘度24dL/g)0.05gを補強材としてMSA溶液に加えた。

### (4)評価

対数粘度( $\eta_{inh}$ )は、0.05g/dLのMSA溶液についてオストワルド型粘度管を用いて25℃で測定した。赤外吸収スペクトル(IR)はBiorad社FTS-40赤外分光器によりBiorad社UMA-300Aを用いた顕微鏡法で測定した。熱重量減少(TGA)は島津製作所TGA50を用い、アルゴン気流下で10℃/minの昇温速度で測定した。光電子分光(ESCA)は、島津製作所ESCA-850を用いて測定した。熱機械分析(TMA)はMACSCIENCE社TMA4000sを用い、アルゴン雰囲気下、2mm幅の試料に0.5gfの荷重をかけ10℃/minで加熱したときの試料長の変化を測定した。プロトン伝導性は、80℃95%RHの恒温恒湿オープン中で、Sorlatron社1250Frequency Response Analyzerを用いた交流インピーダンス法により測定した。吸湿性は、膜を恒温恒湿オープン中に保持してから重量を測定し、イオン性基1個当たりの水分子数として表した。

### 3.結果と考察

合成スキームをScheme1に示す。DARに対して、TAとイオン性基含有ジカルボン酸との混合物をジカルボン酸成分として反応させた。ジカルボン酸成分中のイオン性基含有ジカルボン酸のモル%をnとして、STA/TA SIA/TA, DCP/TAからなるポリマーを、それぞれDTT-n, DTI-n, DTP-nと表した。



Scheme 1 Polymerization of I-PBOs.

Fig. 1にDTT-100及びDTP-100のIRスペクトルを示す。ベンゾオキサゾール環、スルホン酸基、ホスホン酸基の特性吸収(それぞれ1400, 1200, 1100 $\text{cm}^{-1}$ )により、ポリマー構造を確認した。

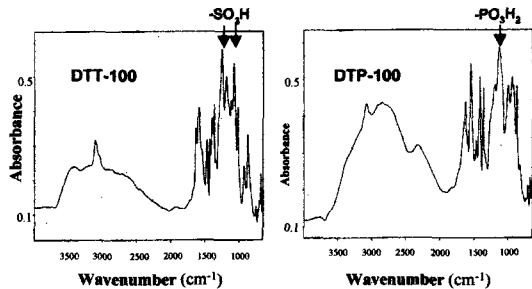


Figure 1. IR spectra for DTT-100 and DTP-100.

Table1に重合したポリマーの一覧を示す。DTTのみドープは曳糸性を示した。DTI, DTPはイソフタル酸構造によってポリマーが屈曲し液晶性が低下したためと考えられる。また、イオン性基含有ジカルボン酸が増加するとポリマーの重合度が低下する傾向があったことから、イオン性基が重合反応を阻害している可能性がある。全てのポリマーはMSAに溶解し、水には不溶であった。DTT, DTIでSTA又はSIAを90モル%以上含むもののみがDMSOに溶解した。スルホン酸基による極性の増加と分子間凝集の抑制によると考えられる。

Fig. 2にDTT100, DTI-100, DTP-100のTGA曲線を示す。熱分解ガスのマスペクトル分析によって、DTT, DTIの400℃の熱減量は、スルホン酸ベンゾイミダゾール<sup>16)</sup>と同様にスルホン酸基の分解による $\text{SO}_2$ の脱離に由来していたことが分かった。

Nafion<sup>®</sup>112におけるスルホン酸基の分解温度(約34 0℃)に対して約60℃も高かったのは、電

Table 1. Properties of I-PBOs; (a)0.05g/dl MSA solution at 25℃, (b) O: Soluble ×: Insoluble DMSO: Dimethylsulfoxide, MSA: Methanesulfonic acid, (c) TGA onset temperature, Heating rate: 10℃/min, Atmosphere: Ar.

I-PBO	$\eta_{inh}$ (dL/g)	Solubility (b)			Decomposition Temperature (°C)
		MSA	DMSO	H <sub>2</sub> O	
DTT-100	2.9	○	○	×	397
-90	1.2	○	○	×	-
-67	3.0	○	×	×	393
-33	6.5	○	×	×	395
-17	6.2	○	×	×	-
DTI-100	0.3	○	○	×	396
-67	0.7	○	×	×	397
-33	2.1	○	×	×	402
DTP-100	1.5	○	×	×	562
-67	0.8	○	×	×	585
-33	2.6	○	×	×	-
Nafion <sup>®</sup> 112	-	-	-	-	337

子吸引性のベンゾオキサゾール環によってスルホン酸基の結合したベンゼン環の電子密度が低下していることと、剛直なベンゾオキサゾール構造によって分子運動が抑制されたためであると考えている。また、DTPの560°Cまでの緩やかな重量減少は、分解ガス中に有機化合物がわずかしこ含まれていなかったことから、ホスホン酸基間の脱水が主であると推定した。

作製した膜のESCAによる元素分析結果をTable2に示す。S及びPの組成比は計算値とほぼ一致していた。DTT-100中の微量のNaはモノマーのスルホン酸塩のおよそ10%が再沈の際にイオン交換していなかったためと考えられる。補強材としてPBOを加えて作製した膜の組成比は計算値とほぼ一致した。

DTT-100膜及びNafion®112の加熱時のクリープ挙動をFig. 3に示す。Nafion®112は100°Cを越えると伸長を始めるのに対して、DTT-100では100, 400°Cで数%収縮しただけであった。DTT-100は主鎖が剛直なため分子の緩和が起こらず、わずかな収縮は吸着水及びスルホン酸基の脱離によるものと見られる。

Fig. 4に80°C95%RHにおけるI-PBOのプロトン伝導性を示す。イオン性基の導入量が大きいほど、イオン性基としてホスホン酸基(DTP)よりも酸性度の大きいスルホン酸基(DTT, DTI)が、それぞれ高いプロトン伝導性を示した。同じスルホン酸基を有するI-PBOでもDTIよりもDTTの方が高いプロトン伝導性を示した。元素分析ではDTIの方がS含有量が小さかったため、重合中のスルホン酸基の分解か、製膜中のI-PBOの溶出によって、スルホン酸基量が減少したためではないかと考えられる。

DTT-100とNafion®112のプロトン伝導性と吸湿性の湿度依存性をFig. 5に示す。いずれも、湿度が高くなるにつれて、吸湿量とプロトン伝導性が大きくなった。DTT-100の吸湿量は、80%RH以下ではNafion®112とほぼ同じ勾配で湿度に比例したが、80%RH以上で急激に上昇した。また、Nafion®112の約3倍のスルホン酸基を有するDTT-100のプロトン伝導性は、低湿度では著しく低かったが、80%RH以上では急激に増加し、Nafion®112を上回る値を示した。この湿度依存性の差は、ポリマー構造に由来する水の吸着挙動の違いによると考えられる。DTT-100の膜を水に浸漬したときの膨潤は厚み方向に大きい、面方向にはわずかであった。面方向に配向したポリマーの層間に、水が進入して膨潤しているのではないかと推測される。DTT-100は剛直で骨格にイオン性基が直接結合しているため、Nafion®112のようなイオンクラスター構造<sup>17)</sup>に水を

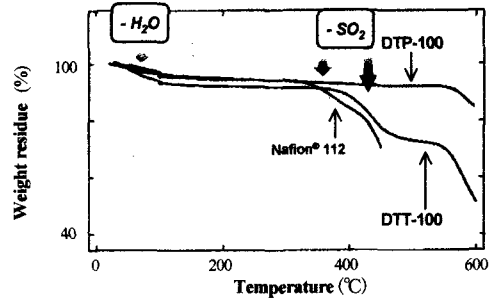


Figure 2. TGA curves of I-PBOs. Heating rate: 10°C/min, Atmosphere: Ar

Table 2. Thickness and elemental analysis of I-PBO membranes; (a) 20wt% of membrane, (b) Without PBO, (c) Determined by ESCA, (d) Calculated from monomer feed.

Sample	Preparing Method	Thickness (mm)	At%: Found <sup>(c)</sup> /Calcd <sup>(d)</sup>					
			C	O	N	S	P	Na
DTT-100	A	9	68.0 (63.6)	20.9 (22.7)	6.7 (9.1)	4.0 (4.5)	ND	0.5
	A	16	-	-	-	-	-	-
-67 +PBO <sup>(a)</sup>	B	6	70.2 (69.9)	19.0 (17.6)	8.0 (10.0)	2.8 (2.5)	ND	ND
	B <sup>(b)</sup>	13	73.4 (72.3)	16.9 (15.5)	6.2 (10.4)	1.4 (1.7)	ND	ND
-33 +PBO <sup>(a)</sup>	B <sup>(b)</sup>	15	-	-	-	-	-	-
	B	8	77.4 (66.7)	14.1 (20.2)	6.4 (9.5)	2.2 (3.6)	ND	ND
-67 +PBO <sup>(a)</sup>	B	8	72.1 (69.9)	18.3 (17.6)	7.8 (10.0)	2.0 (2.5)	ND	Tr
	B	6	72.8 (73.5)	17.4 (14.6)	8.1 (10.5)	1.7 (1.4)	ND	Tr
DTP-100 +PBO <sup>(a)</sup>	B	8	67.7 (66.7)	21.7 (20.2)	7.4 (9.5)	ND	3.3 (3.6)	ND
	B	7	70.5 (69.9)	19.5 (17.6)	7.7 (10.0)	ND	2.3 (2.6)	ND
-33 +PBO <sup>(a)</sup>	B	8	72.6 (73.5)	17.9 (14.6)	8.1 (10.5)	ND	1.5 (1.4)	ND

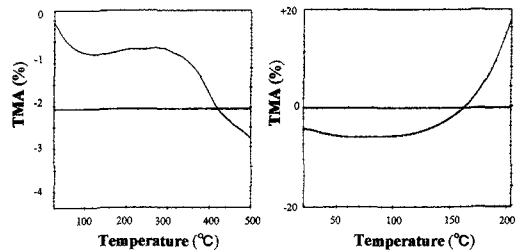


Figure 3. TMA curves for DTT-100 and Nafion® 112; Sample size: 10 × 2mm, Thickness: 15 μm (DTT-100), 43 μm (Nafion®112), Load: 5.0gf, Heating Rate: 10°C/min, Atmosphere: Ar

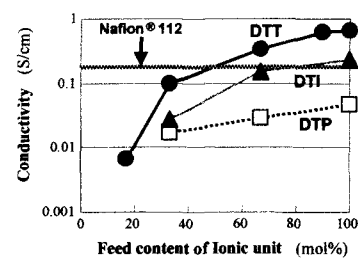


Figure 4. Proton conductivity of I-PBOs measured at 80°C, 95%RH.

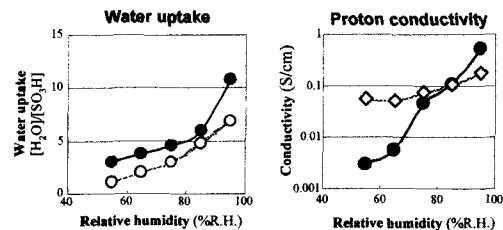


Figure 5. Water uptake (left) and proton conductivity (right) for DTT-100 (●) and Nafion® 112 (○) at 80°C.

保持するのではなく、分子が全体的に水和していると考えられる。低湿度雰囲気下では吸着水が少量であるため、そのほとんどがイオン性基に強く束縛されていたが、高湿度雰囲気下では、吸着する水の増加に伴い分子間の凝集力が弱められてポリマーマトリックス内に多量の自由な水が存在するようになり飛躍的にプロトン伝導性が増大したと考えられる。通常の耐熱性ポリマーであるとDTT-100と同僚のスルホン酸基を導入すると水溶性になってしまうが、DTT-100は剛直なポリマー骨格によって、高湿度雰囲気下でも膜の形態を保つことで高いプロトン伝導性を示したと考えられた。

#### 4. 結論

ポリベンゾオキサゾールにイオン性基を導入することで耐熱性に優れるイオン交換ポリマーになることが分かった。イオン性基の熱安定性にはベンゾオキサゾール環の電子吸引性が、高温での耐クリープ性にはポリマーの剛直性が、それぞれ寄与していると考えられた。イオン性基がホスホン酸基であるよりもスルホン酸基であるほうがプロトン伝導性が高く、酸性度の大きさによると考えられた。多量のスルホン酸を導入したDTT-100のプロトン伝導性は、低湿度では低かったものの高湿度ではNafion®112を上回る値を示した。DTT-100は、多量のイオン性基に対してプロトン伝導に十分な水を保持しつつ、骨格の剛直性によって膜形態を保つことで高いプロトン伝導性を示したと考えられた。

#### 5. 参考文献

- 1) J. Kerres, W. Cui, S. Reichle; *J. Polym. Sci. :Part A, Polym. Chem.*, **34**, 2421(1996)
- 2) F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, E. Passalacqua; *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1250(2000)
- 3) F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath; *J. Membr. Sci.*, **197**, 231(2002)
- 4) M. Rikukawa, T. Kobayashi, K. Sanui, N. Ogata; *Solid State Ionics*, **106**, 219(1998)
- 5) J. Roziere, B. Bauer, D. J. Jones, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraio, S. Besse, E. Ramunni; *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 93(2000)
- 6) S. Kaliaguine, S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver; *J. Membr. Sci.*, **173**, 17(2000)
- 7) M. Litt, Y. Zhang, R. F. Savinell, J. S. Warnright; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **40**(2), 480(1999)
- 8) X. Guo, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto; *Macromolecules*, **35**, 6707(2002)
- 9) J. Roziere, X. Glipa, M. E. Haddad, D. J. Jones; *Solid State Ionics*, **97**, 323(1997)
- 10) M. Rikukawa, M. Kawahara; *Kagaku To Kogyo*, **53**(1), 37(2000)
- 11) Y. Sakaguchi, K. Kitamura, J. Nakao, S. Hamamoto, Shiro, H. Tachimori, S. Takase; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **84**, 899-900(2001)
- 12) T. C. Dang, F. E. Arnold; U.S.P. 5,312,895
- 13) T. C. Dang, J. P. Chen, F. E. Arnold; U.S.P. 5,492,996
- 14) F. E. Arnold, J. P. Chen; U.S.P. 5,498,784
- 15) S. Kim, D. A. Cameron, Y. Lee, J. R. Reynolds, C. R. Savage; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 481(1996)
- 16) T. D. Dang, J. P. Chen, F. E. Arnold; "ACS SYMPOSIUM SERIES 585 Hybrid Organic-Inorganic Composites" (J. E. Mark, C. Y-C Lee, P. A. Bianconi) American Chemical Society, Washington, DC, p280-296(1995)
- 17) T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **19**, 1687(1981)

**Table 3.** Properties for DTT-100 and Nafion® 112.

		DTT-100	Nafion® 112
Thickness	( $\mu\text{m}$ )	15	43
Modulus	(MPa)	680	250
Stress at break	(MPa)	78	49
Elongation at break	(%)	3	20
Decomposition Temp.( $^{\circ}\text{C}$ )		397	337
TMA at 200 $^{\circ}\text{C}$	(%)	-1	+20
Ion exchange capacity(meq/g)		2.2	0.9
Water uptake at 25 $^{\circ}\text{C}$ (wt%)		202	13
Proton conductivity (S/cm)		0.65	0.18