

# ポリイミドブロックコポリマーの合成とそのプロトン伝導性評価

都立大院工) ○中野隆彦 ・ 長岡昭二 ・ 川上浩良

## Abstract

Novel sulfonated block copolyimides as electrolyte membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications were synthesized. The sulfonated block copolyimide membranes were obtained by casting from DMSO solution. The properties of the membranes were determined the ion-exchange capacity (IEC) , water swelling, and proton conductivity. The proton conductivity of the block copolyimides was 0.175 S/cm at 80°C and 100%RH.

## 【緒言】

近年、次世代エネルギーとして高分子固体型燃料電池(PEFC)の研究が盛んである。しかし、PEFC が広く普及するためには未だに多くの問題を抱えている。問題の一つに Nafion 系に代表されるフルオロカーボン骨格の電解質膜が高コストであることが挙げられる。そのため安価な炭化水素系電解質膜を用いた燃料電池の開発が行われている[1],[2]。高いプロトン伝導性を有する高分子電解質膜を得るためには、迅速なプロトン輸送を可能にするプロトン伝導パスの形成が不可欠である。

本研究では、炭化水素系材料である新規ポリイミドを合成し、高分子電解質膜を作製した。ブロックコポリイミドとすることで、従来のランダムコポリイミドでは不可能であったプロトン伝導に関与する親水性ドメインの制御が可能となり、プロトン輸送チャンネルの構築とプロトン伝導性に影響を与える水制御が共に行えると考え、新規スルホン酸基含有ポリイミドブロック共重合体を合成した。

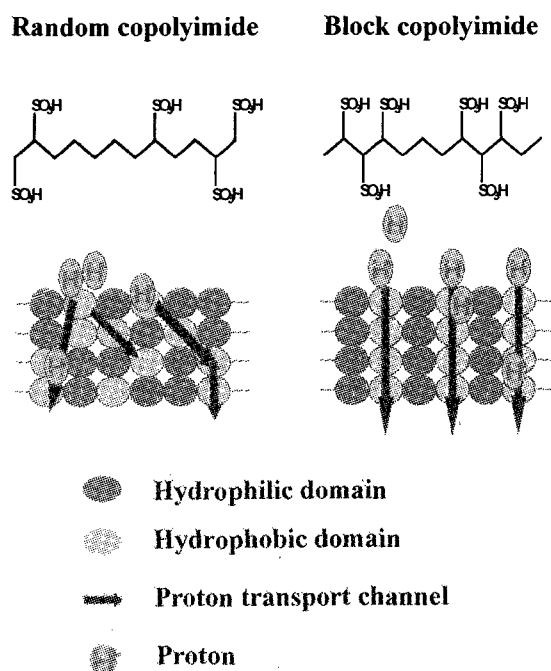


Figure 1 Schematic representation of polymer structure control.

### 【実験】

重合溶媒には m-クレゾールを用い、2, 2'-ベンジジンジスルホン酸を溶解させた。溶解後、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (NTDA) を加えオリゴマーを得た。これと同時に 2, 2'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン (6FAP) もしくは、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン (FDA) を m-クレゾールに溶解させた。溶解後、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (NTDA) を加えオリゴマーを得た。両オリゴマーを混合してポリアミック酸を得た。その後、化学イミド化反応を行い、室温まで冷却後、酢酸エチルを用い再沈殿を行い目的とするスルホン酸化ブロックコポリイミドを得た[3]。例としてモノマーに 6FAP を用いたブロックコポリイミドの合成スキームを示す (Scheme1)。その後、ポリマーを 150°C で乾燥、DMSO に溶解させキャスト法により製膜した。乾燥後酸処理を行い、0.1N HCl を用いてプロトン化し目的とする高分子電解質膜を得た。ブロックコポリイミドの構造確認を行い、IEC 値は高分子電解質膜を 0.1N NaOH に溶解させ滴定法により算出した。Water uptake は真空乾燥後の高分子電解質膜の重量を測定し、さらに 24 時間イオ

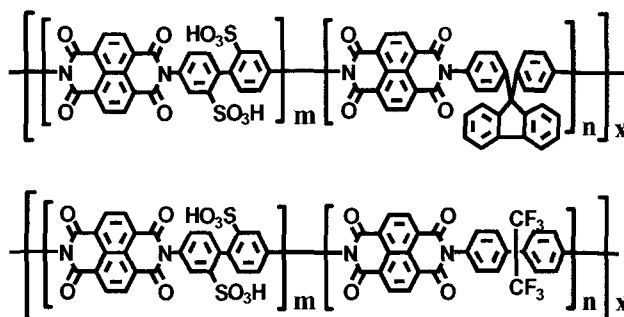
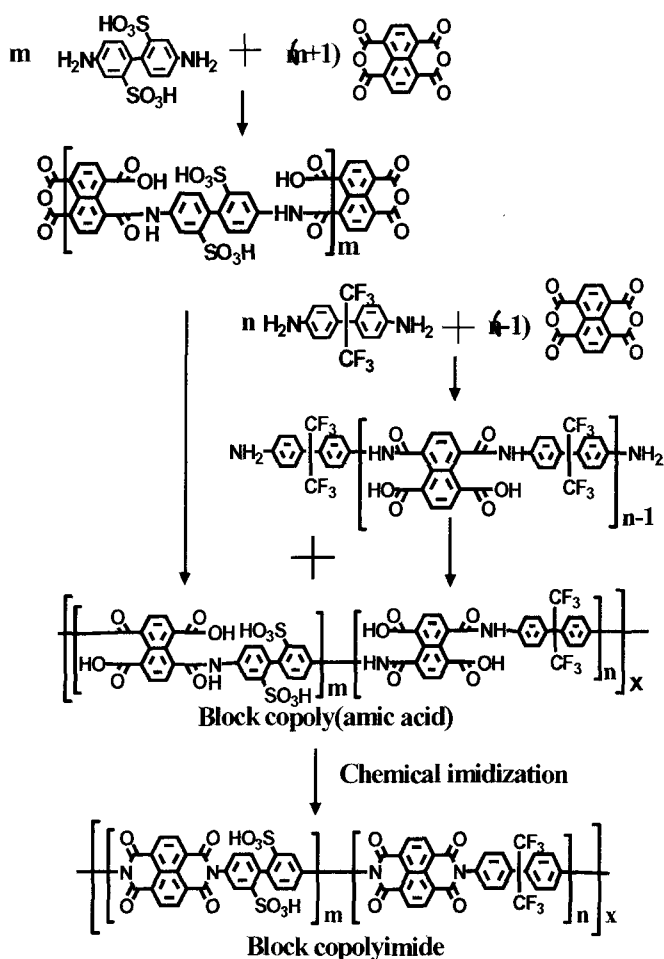


Figure 2 Chemical structure of sulfonated polyimide.



Scheme1 Synthesis of sulfonated block copolyimides.

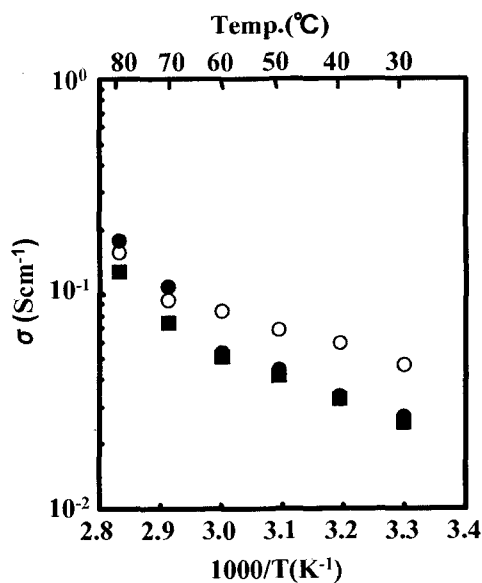
ン交換水に浸漬させ重量を測定することで、(膨潤膜重量-乾燥膜重量/乾燥膜重量) $\times 100\%$ で算出、プロトン伝導性 ( $\sigma$ ) は交流インピーダンス法により 50kHz $\sim$ 5MHz までの周波数応答性を測定し、温度、湿度を変化させ算出した。[4]

**[結果・考察]**

**Table 1 Proton conductivity of NTDA-BDSA/FDA and NTDA-BDSA/6FAP**

Polyimide	composition	chain length	Proton conductivity	IEC
			(100%RH 80°C) [Scm <sup>-1</sup> ]	experiment/ theory (meq/g)
NTDA-BDSA-b-FDA	φ0/30	(m/n=21/9)	1.00 $\times 10^{-1}$	2.38/2.42
NTDA-BDSA-b-FDA	φ0/50	(m/n=15/15)	2.70 $\times 10^{-2}$	1.73/1.94
NTDA-BDSA-b-FDA	φ0/70	(m/n=9/21)	2.63 $\times 10^{-3}$	1.04/0.99
NTDA-BDSA-r-FDA	φ0/30		7.92 $\times 10^{-2}$	2.12/2.42
NTDA-BDSA-b-6FAP	φ0/30	(m/n=21/9)	1.75 $\times 10^{-1}$	2.64/2.44
NTDA-BDSA-b-6FAP	φ0/30	(m/n=49/21)	1.70 $\times 10^{-1}$	2.25/2.44
NTDA-BDSA-r-6FAP	φ0/30		1.25 $\times 10^{-1}$	2.44/2.44
Nafion117			1.55 $\times 10^{-1}$	0.91

合成したブロックコポリイミドの構造は<sup>1</sup>H-NMRで確認した。今回合成したポリイミドは全て数十万程度のMwを持つ高分子量体であった。得られたブロックコポリイミドのスルホン酸基の導入量(IEC値)はほぼ理論値通りであり仕込み比通りに合成が行われていることがわかった。(Table 1) 5%分解温度を熱重量分析により測定したところ、ブロックコポリイミド、ランダムコポリイミドともに300°C前後に分解温度を示しており、また300°Cまでガラス転移温度は確認されず、十分な耐熱性を有していることが示された。またプロトン伝導度を測定した結果、ブロックコポリイミドの方がランダムコポリイミドより高いプロトン伝導性を示した。FDAモノマー、6FAPモノ



**Figure 3 Temperature dependence of proton conductivity of sulfonated copolyimide films.**

- : Nafion117
- : NTDA-BDSA-b-6FAP(70/30) m/n=21/9
- : NTDA-BDSA-r-6FAP(70/30)

ノマーを用いた両ブロックコポリイミドでランダムコポリイミドよりも高いプロトン伝導性を示したことより、ブロック化によりプロトンが伝導しやすい構造が形成されたと考えられる。今回合成したポリイミドの中で特に組成が 70/30 で 6FAP モノマーを用いたブロックコポリイミドは相対湿度 100%、80℃でプロトン伝導性が Nafion 膜を上回る非常に高い値を示した。

#### **【結論】**

新規スルホン酸基含有ブロックコポリイミドを合成した。作製した電解質膜のプロトン伝導性は同組成のランダムコポリイミドと比較し高い値を示した。特に親水性ドメインと疎水性ドメインの組成を 70/30 としたブロックコポリイミドは相対湿度 100%、80℃で Nafion117 膜を上回る高い伝導性を示した。

#### **【参考文献】**

- [1] Miyatake, K.; Asano, N.; Watanabe, M.; *Journal of Polymer Science Part A* 2003, 41, 3901-3907.
- [2] Miyatake, K.; Zhou, H.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Chem. Commun.*, 2003, 3, 368-369.
- [3] Genies, C.; Mercier, R.; Sillion, B.; Cornet, N.; Gebel, G.; Pineri, M.; *Polymer* 2001, 42, 359-373.
- [4] Marc Doyle ; Mark E. Lewittes , Mark G. Roelofs , Stephen A. Perusich , Robert E. Lowrey ; *Journal of Membrane Science*, 2001, 184, 257-273.