

スルホフェノキシ側鎖を有するスルホン化ポリイミドの合成と物性  
 (山口大工、山口大 VBL\*)○須藤 芳樹、山田 音夫、尹 燕\*、田中 一宏、喜多 英敏、  
 岡本 健一

**“Abstract”** Novel side-chain-type sulfonated polyimides (SPIs) were prepared from 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTDA), 2,2'-bis-4-sulfophenoxy benzidine (2,2'-BSPOB) and common nonsulfonated diamines and their properties were compared with those of SPIs derived from 3,3'-bis-4-sulfophenoxy benzidine (3,3'-BSPOB), 2,2'- or 3,3'-bis-3-sulfopropoxy benzidine (2,2'- or 3,3'-BSPB) and 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3'-disulfonic acid(BAPBDS). The former showed the higher proton conductivity than the latter. For example, 2,2'-BSPOB-based co-SPI membrane with an IEC of 1.89 meq/g displayed proton conductivities of 0.46 S/cm at 100 %RH and 413 K and 0.05 S/cm at 50 %RH and 393K. The side-chain type SPIs bearing sulfophenoxy groups were superior to ones bearing sulfoalkoxy groups concerning the water stability from the viewpoint of proton conductivity and mechanical property.

1、諸言

高分子電解質形燃料電池 (PEFC) 用の高分子電解質膜 (PEM) として、フッ素を含まない芳香族炭化水素系高分子膜が注目されている。我々は Fig.1 に示すようなイミド主鎖部に直接スルホン酸基が結合した主鎖型 BAPBDS 系スルホン化ポリイミド (SPI)、プロポキシ基を介して側鎖にスルホン酸基が結合したアルコキシ側鎖型 BSPB 系 SPI を合成し、PEFC 用の PEM としての特性評価を行ってきた<sup>1-4)</sup>。Fang らが新規に合成したスルホフェノキシ基を含有する側鎖型スルホン化ジアミン、3,3'-BSPOB を用いた SPI は優れた性能を示した<sup>5)</sup>。本研究では側鎖基の置換位置が異なる 2,2'-BSPOB 系 SPI を合成し、その基礎的な物性を測定し、これらの SPI と比較検討した。

2、実験

NTDA とスルホン化ジアミンおよび非スルホン化ジアミンとの溶液重縮合(180 °C, 20 h)により、トリエチルアミン塩型 SPI を合成した。得られた SPI を m-cresol 溶媒からナイフキャストし、膜厚 20~40 μm 程度の膜を得た。キャスト膜は残存溶媒を除去するためにメタノール浸漬した後、1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に浸漬してプロトン型に交換し、次いで 150 °C, 1 h および 200 °C, 1 h 真空中でキュアリングして使用した。これらの SPI 膜のプロトン伝導度、膜膨潤性、水蒸気収着量、そして、130 °C 加圧水浸漬試験による耐水性を評価した。

3、結果と考察

Table1 に各 SPI の IEC 値、還元粘度(η<sub>r</sub>)、室温及び 100 °C の水浸漬時の水収着量(WU) とサイズ変化、スルホン酸基の分解温度(Td)、膜面方向のプロトン伝導度(σ)、メタノール透過係数(P<sub>M</sub>)を示す。合成した SPI の粘度は 2.7 以上と高い分子量であった。得ら

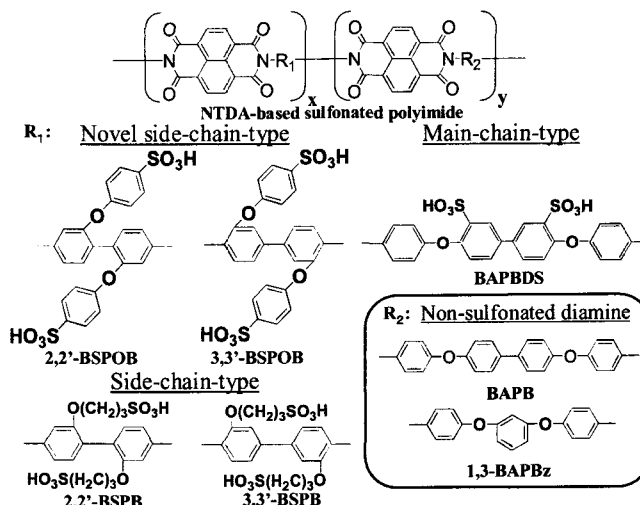


Fig.1 Chemical structure of SPIs

Table 1 Water uptake (WU), dimensional change in water, viscosity, degradation temperature ( $T_d$ ), proton conductivity ( $\sigma$ ) and methanol permeability ( $P_M$ ) of SPI membranes

SPIs	IEC [meq/g]	$\eta_r^a$	Thickness WU <sup>b</sup> [wt%]		Dimensional change <sup>b</sup>			$T_d$ [°C]	$\sigma^d$ [mS/cm]		$P_M^e$ [10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s]	
			[μm]	in water	$\Delta t_c$	$\Delta l_c$	in water		70 50RH%			
2,2'-BSPOB	2.63 (2.68)	6.0	28	191	1.29	0.059	298	260	93	23	-	
2,2'-BSPOB/BAPB(2/1)-r	1.89 (1.94)	5.6	30	78	0.39	0.026	300	170	30	7.0	1.9	
					109 <sup>c</sup>	0.66 <sup>c</sup>						
					57	0.24		120	14	2.2	-	
					73 <sup>c</sup>	0.35 <sup>c</sup>						
3,3'-BSPOB/BAPB(2/1)-r	1.89 (1.94)	2.7	29	55	0.24	0.034	310	140	17	2.0	1.5	
					78 <sup>c</sup>	0.3 <sup>c</sup>						
2,2'-BSPB/BAPB (2/1)-r	2.02	6.2	27	72	0.47	0.043	250	150	15	2.8	-	
3,3'-BSPB/BAPB(2/1)-r	2.02 (1.73)	11.2	27	57	0.26	0.008	-	140	16	1.6	0.92	
BAPBDS/BAPB (2/1) -r	1.89	10.4	42	57	0.14	0.049	300	130	29	5.4	1.3	
Nafion112	0.91	-	50	-	-	-	-	140	59	30	4.0	

$\Delta t_c$ : in thickness,  $\Delta l_c$ : in plane

( ): experimental value, a: 0.5 g/dL and 35 °C, b: in water at 25 °C, e: in water at 100 °C, c: at 60 °C, d: at 50 °C and 30 wt% methanol

れた SPI は膜面方向よりも膜厚方向に大きく膨潤する異方的膜膨潤を示した。特に、側鎖型 2,2'(3,3')-BSPOB、2,2'(3,3')-BSPB 系 SPI は主鎖型 BAPBDS 系 SPI よりも異方性が強かった。2,2'-BSPOB 系 SPI において、IEC を 2.63 meq/g から 1.56 meq/g へ制御することで、室温での WU は 191 wt% から 57 wt% へ、 $\Delta t_c$  は 1.29 から 0.24 へ、 $\Delta l_c$  は 0.059 から 0.024 へと膜膨潤性は抑制された。IEC が高いホモ SPI は水収着量および膜膨潤が大きい。より低い IEC の共重合 SPI は水分子の収着サイトが少なく、膜膨潤が抑制される。100 °C 水中では高分子鎖の緩和がより起こりやすく、WU は 25 °C 水浸漬時の 1.3~1.4 倍程度を示し、やや膜膨潤が大きくなった。SPI の  $T_d$  は 250~310 °C と高く、優れた耐熱性を示した。SPI の  $P_M$  は 1.9~0.92 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s と Nafion112 の 1/2~1/4 程度であり、メタノールクロスオーバーの抑制が期待できる。

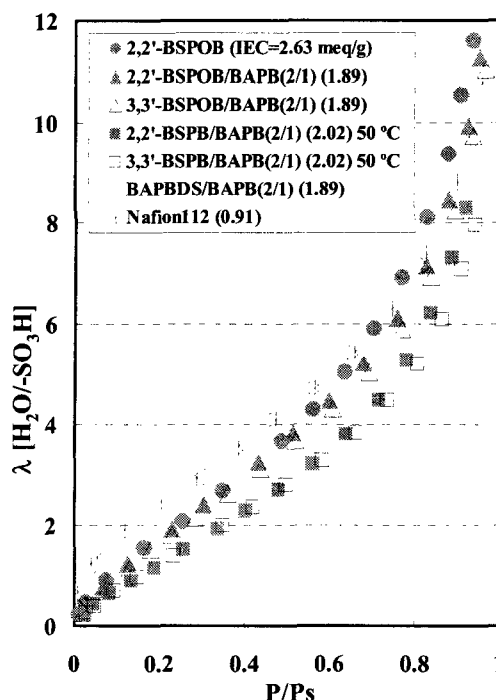


Fig.2 Sorption isotherm of water vapor at 60°C

Fig.2 に合成した SPI と Nafion112 の 50 °C および 60 °C での水蒸気収着等温線を示す。いずれの膜も水蒸気活量  $P/P_s$  の増加に伴い、スルホン酸基当たり収着した水分子の数入は大きくなった。最初はラングミュア収着、次いでヘンリー収着、 $P/P_s$  が 0.7 付近以上の高活量領域での収着量の急激な増加は膜膨潤によるものである。主鎖型 BAPBDS 系 SPI および Nafion112 は低活量領域での収着量が他の SPI と比べ大きいことが特徴的である。側鎖型 BSPOB 系 SPI および BSPB 系 SPI は主鎖型 BAPBDS 系 SPI と比べて低活量領域での  $\lambda$  値が小さく、ラングミュア収着量が小さい。BSPOB 系 SPI は BSPB 系 SPI よりも低活量領域から  $\lambda$  値が大きくなり、 $P/P_s$  が 0.8 以上では最も高い  $\lambda$  値を示した。側鎖型 BSPOB 系 SPI および BSPB 系 SPI では側鎖の置換位置の違いによる水蒸気収着量への影響はほとんど見られなかった。

Fig.3 に本研究で合成した SPI と Nafion112 の 60 °C におけるプロトン伝導度の相対湿度依存性を示す。プロトン輸送は水を介して起こるので、湿度増加に伴いプロトン伝導度は大きくなり、IEC が高い PEM ほど  $H^+$  濃度および水収着量が高まり、プロトン伝

導が起りやすくなる。SPI 膜のプロトン伝導度は Nafion112 と比べ低湿領域では低い、80 %RH 近辺以上では同等以上の高い値を示した。2,2'-BSPOB/BAPB(2/1) のプロトン伝導度は同じ IEC の BAPBDS/BAPB(2/1) よりもやや高く、2,2'-BSPB/BAPB(2/1) や 3,3'-BSPB/BAPB(2/1) よりも低湿度領域では2倍以上大きな値を示した。2,2'-BSPOB/BAPBz(1/1) はより低い IEC をもつが、2,2'(3,3')-BSPB からの共重合 SPI と同程度のプロトン伝導度を示した。

Fig.4 に 2,2'-BSPOB および 3,3'-BSPOB からの共重合 SPI の 100 %RH、80 %RH、50 %RH でのプロトン伝導度の温度依存性を示す。2,2'-BSPOB/BAPB(2/1) は 100 %RH、140 °C で 0.46 S/cm、50 %RH、120 °C で 0.05 S/cm と大きく、100 °C 以上の高温で優れたプロトン伝導度を示した。また、各湿度、温度条件で 3,3'-BSPOB/BAPB(2/1) よりも高いプロトン伝導度を示し、低湿度になるほど差が大きくなった。BSPOB 系 SPI は BSPB 系 SPI とは異なり、2,2'-BSPOB 系と 3,3'-BSPOB 系で同程度の水蒸気収着量を示すにもかかわらず、プロトン伝導度に差が生じた。明確なマイクロ相分離構造を形成するスルホアルコキシ側鎖を持つ BSPB 系 SPI において、同じ組成であってもモルホロジーに変化が生じ、水収着量とプロトン伝導に影響与える可能性があることが報告されている<sup>3)</sup>。剛直で高高いスルホフェノキシ側鎖は側鎖の置換位置の違いにより異なるモルホロジーを形成し、プロトン伝導度に差が生じているのかもしれない。

Table2 に SPI の 130 °C 加圧水浸漬処理後の S 溶出率(スルホン酸基溶出量)、重量損失、そして、機械的性質(引張り試験および折り曲げ試験)を評価した。2,2'-BSPOB からの共重合 SPI について、192 h と 300 h 処理後の S 溶出率および重量損失では大きな変

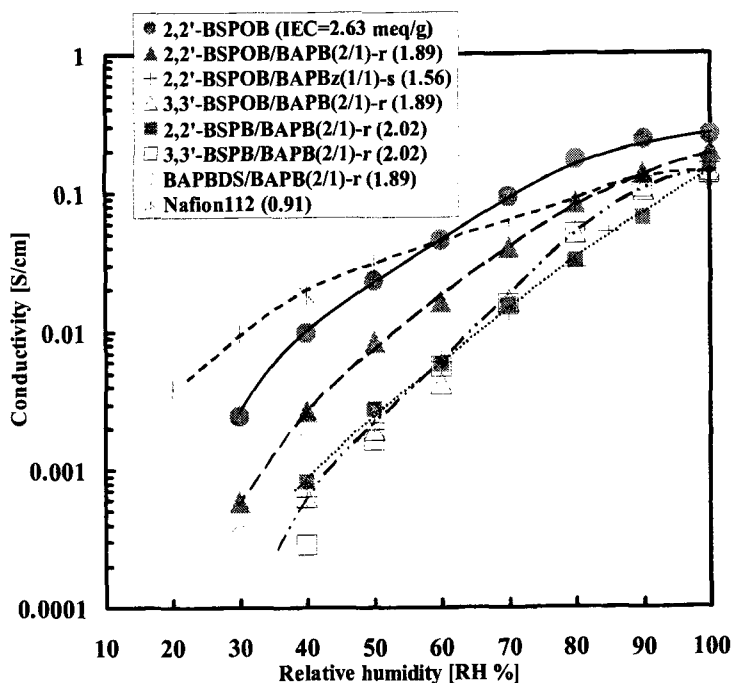


Fig.3 Proton conductivity vs. relative humidity of SPIs and Nafion112 at 60°C

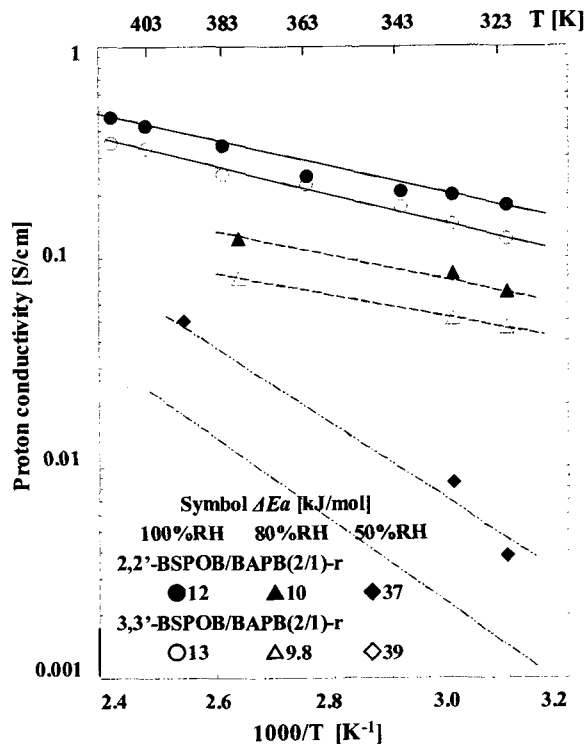


Fig.4 Arrhenius plot of proton conductivity of SPIs

Table2 Effects of aging in water at 130°C

Polyimide	Treatment condition	S loss	Weight loss	Thickness	M	S	E	Toughness
		[mol%]	[wt%]	[mm]	[GPa]	[MPa]	[%]	
2,2'-BSPOB/ BAPB(2/1)-r	No treatment	—	—	45	2.5	204	50	V
	130°C, 192h	11.9	11.8	38	2.0	76	8	V
	130°C, 300h	13.4	13.2	43	2.0	71	8	V
2,2'-BSPOB/ BAPBz(1/1)-s	No treatment	—	—	47	2.3	94	37	V
	130°C, 192h	11.5	6.2	48	1.9	48	4	V
	130°C, 300h	13.4	8.6	42	2.2	64	11	V
2,2'-BSPB/ BAPB(2/1)-r	No treatment	—	—	32	2.2	151	101	V
	100%RH, 130°C, 96h	15	9.4	29	2.1	38	3	IV
BAPBDS/ BAPBz(2/1)-r	No treatment	—	—	40	1.4	81	95	V
	130°C, 192h	8.1	7.3	53	1.2	55	10	V

M: young's modulus, S: maximum stress, E: elongation at break

IV: break when folded back, V: not break when folded back

化は見られなかった。BAPBDS系SPIの100°C, 300h水浸漬試験では、最初の24hでイミド環の加水分解による分子量低下が見られ、その後300hまでほぼ分解の進行は見られず<sup>4)</sup>、2,2'-BSPOB系SPIも同様な現象が起きている可能性がある。2,2'-BSPOB/BAPBz(1/1) (IEC=1.56 meq/g)の192hと300h処理後のS溶出率11.5~13.4 mol%、重量損失6.2~8.6 wt%であった。より高いIECをもつ2,2'-BSPOB/BAPB(2/1) (IEC=1.89 meq/g)の重量損失11.8~13.2 wt%であり、IECを制御することで重量損失は抑制できた。引張り強度について、全てのSPIは処理による弾性率の低下はほとんど見られなかった。破断応力38~76 MPa程度を維持し、特に、2,2'-BSPOB系SPIは300h処理後も64~71 MPaと高い破断応力を維持した。処理後の破断伸びはいずれのSPIも3~11%と小さく、イミド主鎖部の加水分解による分子量低下が起きていることが考えられるが、多くのSPIは膜を折り曲げて折り目をつけた後、曲げ戻しても割れることなく膜形状を保持した(Toughness V)。

130°C加圧水浸漬処理によるプロトン伝導度の変化を調べた。2,2'-BSPOB、3,3'-BSPOB、BAPBDSからの共重合SPIでは130°C加圧水処理後もプロトン伝導度の低下は見られず、特に、2,2'-BSPOB系SPIでは300h処理後もプロトン伝導度が低下しないという優れた耐水性を示した。BSPB系SPIでは96h処理後にプロトン伝導度の低下が見られ、側鎖基の脱離が示唆される<sup>4)</sup>。フェノキシ側鎖はアルコキシ側鎖より安定である。

#### 4、結論

新規なフェノキシ側鎖型2,2'-BSPOB系SPIを合成した。得られた膜は膜面方向よりも膜厚方向に大きく膨潤する異方的膜膨潤を示した。2,2'-BSPOB/BAPB(2/1)は他の共重合SPIよりも全湿度領域で高いプロトン伝導度を示し、100%RH, 140°Cで0.46 S/cm、50%RH, 120°Cで0.05 S/cmと100°C以上の高温で優れたプロトン伝導度を示した。2,2'-BSPOBからの共重合SPI膜は130°C, 300h加圧水浸漬後でプロトン伝導度は低下せず、高い破断応力64~71 MPaを維持するという優れた耐水性を示した。高温PEFC用のPEMとして期待できる。

#### 5、参考文献

- 1) T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, T. Hirano, *J. Membr. Sci.*, **230**, 111 (2004)
- 2) Y. Yin, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1062 (2004)
- 3) Y. Yin, O. Yamada, Y. Suto, T. Mishima, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1545 (2005)
- 4) Y. Yin, Y. Suto, T. Sakabe, S. Chen, S. Hayashi, T. Mishima, O. Yamada, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *Macromolecules*, **39**, 1189 (2006)
- 5) J. Fang, X. Guo, M. Litt, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 2541 (2004)