

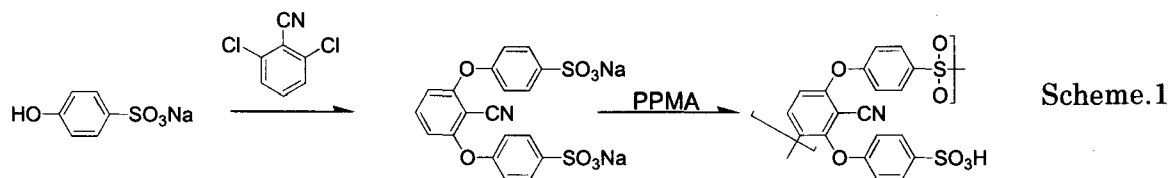
多数の末端スルホン酸基を有する高分枝芳香族ポリエーテルスルホンの合成

東工大院理工 ○竹内雅記 寺境光俊 柿本雅明

要旨 AB₂型モノマー[2,6-bis(*p*-sodium sulfophenoxy) benzonitrile]を *p*-sodium hydroxy-benzene sulfonic acid と 2,6-dichlorobenzonitrile より合成し、これをメタンスルホン酸・五酸化ニリン混合物(PPMA)を用いて重合することで末端にスルホン酸基を有するハイパーブランチ芳香族ポリエーテルスルホンを合成した。得られたポリマーの重量平均分子量は 37000 で、275°C まで熱的に安定であった。このポリマーとポリビニルアルコールまたはエポキシ樹脂の複合体はプロトン輸送性を示し、その値は一般的なイオン交換膜と同等であった。

1.緒言 近年、燃料電池用の高分子電解質としてスルホン化した耐熱性高分子、強酸をドーピングした高分子、ポリマーブレンドなどが研究されている。とくにポリマーブレンドフィルムは物理的、化学的性質をブレンドにより簡便にコントロールできるという点で優れている。ハイパーブランチポリマーは従来の線状高分子とは異なる特徴（高溶解性、低粘度、多官能性、非晶性など）を有することが知られており、この特徴はポリマーブレンドを行なうにあたり有利である。今回、AB₂型モノマーより末端にスルホン酸基を有する高分枝芳香族ポリエーテルスルホンを合成し、polyvinyl alcohol(PVA)およびエポキシオリゴマーとの複合膜の作製を行いプロトンフラックスを測定したので報告する。

2.実験 Scheme 1 に従い 2,6-dichlorobenzonitrile と *p*-sodium hydroxybenzene sulfonic acid より炭酸カリウムの存在下で AB₂型モノマー[2,6-bis(*p*-sodium phenoxy sulfonate) benzonitrile]を合成し、これを五酸化ニリン・メタンスルホン酸(PPMA)を縮合剤として用い 140°C で 24h 重縮合することで、末端にスルホン酸基を有するハイパーブランチポリスルホン(HPES-S)を得た[1]。収率は 89%で構造は ¹H-NMR および IR スペクトルにより確認した。



得られた末端スルホン酸の HPES と PVA(DP=1750)を水に溶解し、架橋剤の glutaraldehyde(50%水溶液)を加えた。混合物をガラスプレートにフィルムキャストした後、室温で 24 時間乾燥し、さらに 90 °C で 2 時間加熱乾燥して PVA 複合体膜を得た。また、DMSO 中にナトリウム塩型の HPES と Epikote828、架橋剤として 50 %量の末端アミノ基を有するハイパーブランチ芳香族ポリアミドを溶解し、テフロンプレート上にフィルムキャストし、100 °C で 12 時間、150 °C で 2 時間架橋反応を行なうことで不透明なエポキシ複合体膜を得た。全ての膜は各種測定の前に、0.1 N 塩酸水溶液に 24 時間浸し、全てのスルホン酸基を酸

形にした後、イオン交換水で洗浄した

Table 1. Preparation of Hyperbranched Poly(ethersulfone)s

Type ^{a)}	Condition	Yield (%)	η_{inh} (dL / g) ^{b)}	M _w (PDI) ^{c)}	EW (g / mol)
HPES-S	140 °C x 24h	89	0.25	-	436
HPES-A	140 °C x 24h	92	0.14	3 7000 (1.36)	-

a) S ; having sulfonic acid terminal groups, A ; end-capped by anisole.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMSO at 30 °C.

c) Determined by GPC measurements in DMF containing lithium bromide (0.01 mol/L) as an eluent. Calculated by polystyrene standard.

d) Molecular weight per sulfonic acid groups, measured by titration of NaOH aqueous solution.

Table 2. Preparation of the composite membrane composed of HPES-S and PVA or Epoxy resin

Entry	Type	Matrix (g)	HPES-S (g)	Ratio of HPES-S(%)	Cross-linking agent (g)
1	PVA	0.04	0.006	10	0.01 ^{a)}
2	PVA	0.04	0.017	25	0.01 ^{a)}
3	PVA	0.04	0.025	33	0.01 ^{a)}
4	PVA	0.04	0.05	50	0.01 ^{a)}
5	Epoxy	0.10	0.075	30	0.05 ^{b)}
6	Epoxy	0.10	0.15	50	0.05 ^{b)}
7	Epoxy	0.10	0.30	60	0.05 ^{b)}

a) Glutaraldehyde was used as a cross-linking agent. The ratio to PVA of glutaraldehyde was 20 % weight.

b) HBPA was used as a cross-linking agent. The ratio to Epoxy of HBPA was 50 % weight.

3.結果と考察

ポリマー合成：五酸化ニリンとメタンスルホン酸の1対10混合物(PPMA)を縮合剤として用いてAB₂型モノマーの自己縮合反応を行い末端に多数のスルホン酸基を有する芳香族ハイパーブランチポリエーテルスルホン(HPES-S)を得た(Scheme 1)。DMSO中での固有粘度(η_{inh})は0.25(dL/g)でDMSOと水に可溶であった。HPES-Sの構造をIRスペクトルと¹H-NMRにより確認した。IRスペクトルにおいて1317 cm⁻¹に主鎖中のスルホン結合に由来する吸収が観測され重合の進行を示唆した。また、2233 cm⁻¹に示されるニトリル基由来の吸収が減少し、1654 cm⁻¹にカルボニル由来と思われる新たな吸収が観測された。これは重合条件下において一部のニトリル基の加水分解が起こっているためと考えられる。元素分析の結果も窒素原子の量が計算値に比べ少なくこのことを裏付けている。ポリマーのスルホン酸基量を水酸化ナトリウム水溶液の適定により求めたところ、436 g/molとポリマーの分子構造から推定される値(427 g/mol)とほぼ等しい値を示した。このポリマーの分子量を求めるために反応終了時にアニソールを過剰量加えアニソール末端のHPES-Aを合成した。140 °Cで24時間反

応した系で数平均分子量(M_w)が 37000 で、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.36 であった。このポリマーの重量平均分子量と極限粘度を対数でプロットしたところ傾きは 0.23 とハイパーブランチポリマーに特有の 0.5 以下の値を示した。TGA 及び DSC を用いて得られたポリマーの熱的性質を評価した。HPES-S の TGA 挙動において 100-160 °C において水と思われる重量減少を示した。また、275 °C において末端スルホン酸の脱離反応と考えられる重量減少が確認された。5 %重量減少は 310 °C であり、ガラス転移点は 250 °C 以下の範囲で観測されなかった。一方、アニソール末端の HPES-A では 220 °C にガラス転移点が観測された。

複合体の作成：マトリックスとして PVA (1-4) および Epoxy(5-7) を用いた複合体膜を作成した (Table 2)。PVA 複合体膜の作製は水を溶媒にして行い、HPES-S の割合は 10-50 % で変化させた。得られたフィルムは湿潤フィルムであり、乾燥すると脆くなった。Epoxy 複合体膜において HPES-S の割合は 30-60% で変化させた。架橋剤にはエポキシの強度を向上させるため [2] 末端アミノ基を多数有する芳香族ハイパーブランチポリアミドを用いた [3]。

Table 3. Characterization of the composite membrane composed of HPES-S and PVA or Epoxy resin

Entry	Thickness (μm)	Water content ^{a)}	IEC ^{b)}	Proton fluxes ^{c)} ($\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$)
1	70	0.59	0.31	$< x 10^{-12}$
2	80	0.92	0.65	1.8×10^{-9}
3	75	1.01	0.80	2.0×10^{-9}
4	100	0.67	1.2	2.5×10^{-9}
5	195	0.36	0.68	3.9×10^{-9}
6	205	0.23	1.1	4.7×10^{-9}
7	290	0.79	1.2	5.5×10^{-9}

a) Water content was calculated from the following eq.. $Wc = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/W_{\text{wet}}$

b) Ion exchange capacity was calculated by titration.

c) Proton flux was measured by ph meter.

Table 3 に複合膜の各測定値を示す。含水量はスルホン酸量の増大とともに増加し、0.6-1.0 を示したが、4 において減少した。これは HPES-S が架橋反応の酸触媒として働くために、マトリックスと同量の HPES-S を用いた 4 では、同条件下でも架橋反応がより進行して膜内の水が押し出された結果、他の膜に比べ低い含水率を示したと考えられる。滴定により求めたイオン交換容量(IEC)は 0.31-1.2 であった。Epoxy 複合体膜で含水量は 0.2-0.8、滴定により求めたイオン交換容量は 0.65-1.2 であった。7 において IEC の値が計算値より低かった。これは、マトリックスより HPES の濃度が高い 7 では膜表面近くの一部の HPES-S が膜中にとまれず、測定前の洗浄において流出したと考えられる。7 は高い熱安定性を示し、TGA 測定において窒素中 205 °C まで安定で、10 %重量減少温度は 310 °C であった。

Proton Flux の測定 [4]：複合体膜で分けられたセルにイオン交換水及び 0.01 mol/L の塩酸

水溶液をいれ、イオン交換水側の pH を測定することで時間平均のプロトンの流速を求めた。PVA 複合体膜、Epoxy 複合体膜の両方で HPES-S の増加とともに Proton Flux も増加しており、HPES-S の Proton Flux への関与が示された。また、HPES-S 濃度の低い 1 ではプロトンの移動は観測されなかった (Table 3)。等しい IEC を示した PVA 複合体膜 4 と Epoxy 複合体膜 7 を比較すると 180 分後で 7 は 4 のほぼ倍の値を示した。スルホン酸系高分子電解質膜は、スルホン酸部とポリマー主鎖

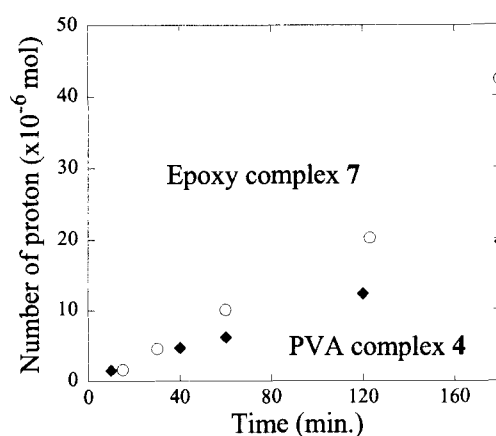


Figure 1. Proton transportability of epoxy and PVA complex membrane

部分のミクロ相分離構造により得られる荷電密度の高い道筋をプロトンホッピングすることによりプロトン伝導性を示すことが知られているが[5]、PVA 複合体では PVA が親水性であり溶媒に水を用いたために、この道筋の構築がうまくなされなかったためと考えられる。エポキシ複合体 7 においては $5.5 \times 10^{-9} \text{ mol/s} \cdot \text{cm}^2$ を示した。この値は一般的なイオン交換膜と同等の値であった。[6]。

4.結論 AB₂型モノマーより PPMA をもちいて末端にスルホン酸基を有するハイパーブランチ芳香族ポリエーテルスルホンを合成した。得られたポリマーとエポキシオリゴマーまたは PVA との複合体を作成し、プロトンフラックスを測定した。得られた複合体はプロトン輸送能力を示し、66%の HPES-S を導入したエポキシ複合体膜において $5.5 \times 10^{-9} \text{ mol/s} \cdot \text{cm}^2$ のプロトンフラックスを示した。エポキシ複合体膜は窒素中で 205°C まで熱的に安定であった。

5.参考文献

- [1] M. Ueda, *Makromol. Chem. Rapid. Comm.*, **6**, 271 (1985)
- [2] G. Yan, M. Jikei, M. Kakimoto, *Macromolecules*, **31**, 5964 (1998)
- [3] R. Mezzenga, L. Boogh, J. -A. E. Månson, *Macromolecules*, **33**, 4373 (2000)
- [4] P. Ramírez, A. Alcaraz, S. Mafé, and J. Pellicer, *J. Membrane Sci.*, **161**, 143 (1999)
- [5] H. L Yeager, A. Steck, *J. Electrochem. Soc.*, 1880 (1981)
- [6] R. Eto, and A. Tanioka, *J. Colloid and Interface Sci.*, **200**, 59 (1998).