

# メラミン骨格を有する スルホン化芳香族ポリエーテルスルホンの合成

岩手大学工学部 大石好行\*・加藤めぐみ・ヤンオラベッツ・森 邦夫  
Tel&Fax:019-621-6930 E-mail:yoshiyu@iwate-u.ac.jp

**要旨** メラミン骨格を有するビスフェノールとスルホン酸塩含有の活性な芳香族ジハライドの芳香族求核置換重合によりメラミン骨格を有するスルホン化芳香族ポリエーテルスルホン合成した。得られたポリマーは0.6~1.8 dL/gの対数粘度を有する高分子量体であり、アミド系極性溶媒に可溶であるため、*N*-メチルピロリドン (NMP) から溶媒キャスト法によりフィルムを作製することができた。スルホン酸基の含有量が80モル%以上のフィルムは水に可溶であったが、250°Cで1時間の熱処理を行うことで不溶となった。メラミン骨格を50モル%有するスルホン化ポリエーテルスルホンのガラス転移温度は204~307°Cであり、スルホン酸基の含有量の増加に伴い上昇した。10%熱分解温度は窒素中352~488°Cであり、スルホン酸基の含有量の増加に伴い低下した。スルホン酸基の含有量が100モル%のフィルムの膨潤率とイオン交換容量(IEC値)はそれぞれ152%と2.57 meq/gであった。また、スルホン酸基の含有量が80モル%のフィルムのプロトン伝導率は0.1 S/cmであり、ナフィオン膜と同程度の値を示した。

## 1. 緒言

近年、スルホン酸基含有芳香族高分子は燃料電池用のプロトン伝導性高分子電解質として期待されている。現在、電解質膜としてはナフィオン膜が知られている。しかし、高価であること、作動温度が低いこと、機械的特性が低いことなどの欠点を有している。さらに、ダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)用の電解質膜として使用するにはメタノール透過性が高いという欠点も抱えている。

そこで、エンジニアリングプラスチックとして知られている芳香族系高分子にスルホン酸基を導入して、スルホン化芳香族系高分子電解質膜が開発されている。しかし、一般にプロトン伝導率を高めるためにスルホン酸基の含有量を高くすると、これらの炭化水素系高分子電解質膜の耐水性が低下するという問題がある。

本研究では、耐水性の高分子電解質を開発するために、分子間凝集力の高いメラミン骨格を有するスルホン化芳香族ポリエーテルスルホン合成しその特性を明らかにした(図1)。

## 2. 実験

### 2-1. メラミン含有ビスフェノールの合成

*p*-アミノフェノールと6-アニリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドをNMP中窒素気流下90°Cで24時間反応させた。メタノール/水からの再結晶により高純度の2,4-ビス(4-ヒドロキシアニリノ)-6-アニリノ-1,3,5-トリアジン(BisN)を

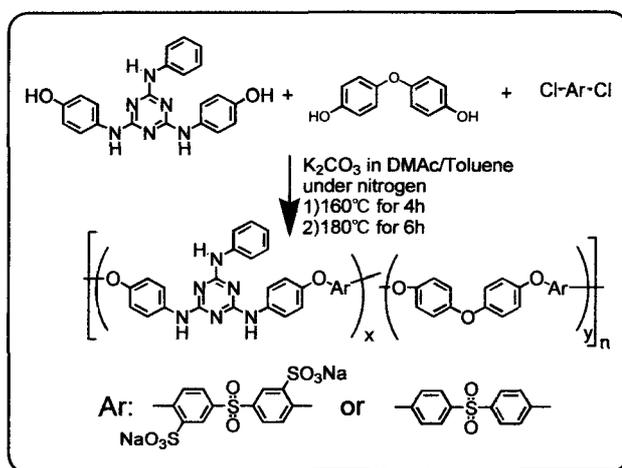


図1 高分子電解質の合成

70%の収率で得た。融点は217°Cであった。

## 2-2. 高分子電解質（スルホン酸ナトリウム塩型）の合成

窒素導入管、Dean-Starkトラップおよび冷却管を備えた三口フラスコにスルホン酸塩含有の活性芳香族ジクロリド、活性芳香族ジクロリド、メラミン含有ビスフェノール(BisN) (x mol%)、ビスフェノール(y mol%)、塩基として炭酸カリウム、溶媒として*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) とトルエンを加え165°Cで4時間還流して水とトルエンを除去し、185°Cで6時間反応を行った。重合溶液を室温まで冷却後、氷酢酸を加えた。その後、メタノール（もしくはアセトン）に投入しポリマーを沈殿させた。ポリマーをNMPに再溶解させ、溶液を市販のポリイミドフィルム上に流延させ、脱気後50°Cで1時間、80°Cで1時間、100°Cで3時間、150°Cで1時間、200°Cで1時間、ついで250°Cで1時間の熱処理を行い高分子電解質膜（スルホン酸ナトリウム塩型）を作製した。

## 2-3. 高分子電解質（スルホン酸型）への変換

スルホン酸ナトリウム塩型高分子電解質膜を1モル濃度の塩酸に12時間浸漬させ、イオン交換水で洗浄後、150°Cで1時間の減圧乾燥を行った。

## 2-4. 高分子電解質膜の膨潤率

スルホン酸型高分子電解質膜を100°Cで24時間減圧乾燥し、この膜の重量を測定し $W_{dry}$ とした。その後、電解質膜をイオン交換水に室温で12時間浸漬させた。電解質膜上の水滴をろ紙で除去し重量測定を行い $W_{wet}$ とした。次の式により、膨潤率(SW)を算出した： $SW(\%) = (M_{wet} - M_{dry}) / M_{dry} \times 100$ 。

## 2-5. 高分子電解質膜のイオン交換容量(IEC値)

スルホン酸型高分子電解質膜をNaCl水溶液に24時間浸した。その後、電解質膜を含んだ溶液を0.1モル濃度のNaOH標準溶液で滴定した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 高分子電解質（スルホン酸ナトリウム塩型）の合成

スルホン酸塩含有の活性芳香族ジクロリド、スルホン酸塩を含まない活性芳香族ジクロリド、メラミン骨格含有のビスフェノールおよびメラミン骨格を含まないビスフェノールをDMAcとトルエンの溶媒中で、炭酸カリウム存在下に165°Cで4時間還流してトルエンと水を共沸除去し、185°Cで6時間の重合を行った（炭酸カリウム法）。メラミン骨格含有ビスフェノール(BisN)の仕込量を30または50モル%と固定し、スルホン酸塩含有モノマーの割合を0~100モル%に変化させた。得られたスルホン酸ナトリウム塩型高分子電解質の対数粘度は0.6~1.8 dL/gであり、容易に高分子量の電解質を得ることができた(表1)。高分子電解質はNMPに可溶であったため、溶媒キャスト法によりフィルムを作製することができた。得られたスルホン酸塩含有の電解質膜はいずれも柔軟であった。

スルホン酸塩含有高分子の構造の確認はFT-IRにより行った。スルホン酸塩に由来する1030 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークが確認できた。また、スルホン酸塩含有モノマーの仕込割合の増加に伴い、フェニル

表1 高分子電解質の合成

x (mol%)	Sulfonation (mol%)	$\eta_{inh}^a)$ (dL/g)	Film <sup>b)</sup>
30	0	1.39	F
	20	1.84	F
	50	1.32	F
	80	1.12	F
	100	1.41	F
50	0	1.64	B
	20	0.58	F
	50	1.65	F
	80	1.39	F
	100	0.85	F

a) 対数粘度：NMP中、濃度0.5 g/dL、30°Cで測定 b) F：柔軟、B：もろい

基に由来する  $1580\text{ cm}^{-1}$  の吸収強度に対する  $1030\text{ cm}^{-1}$  の吸収強度の比が増加した。また、高分子電解質中のスルホン酸基の中和滴定によりモノマーの仕込み量に従ってスルホン酸基が導入されていることを確認した。以上のことから、モノマーの仕込み量を変化させることで、高分子電解質中のスルホン酸基の割合を制御することができた。

### 3-2. 高分子電解質の特性

#### 3-2-1. 溶解性

通常のスルホン化ポリエーテルスルホンではスルホン酸塩の割合が 60 モル%を超えると、水やメタノールへ溶解する。今回合成した高分子電解質においても、スルホン酸塩の割合が 80 モル%以上では水に溶解した。しかし、電解質膜を  $250^{\circ}\text{C}$  で 1 時間の熱処理を行ったところ、NMP には溶解したが水に不溶となり耐水性が向上した。この耐水性はメラミン骨格の NH 基の分子間の水素結合による凝集構造の形成によるものと考えられる。この耐水性を利用することにより、熱処理を行ったスルホン酸塩型高分子電解質膜を 1 モル濃度の塩酸に室温で 12 時間浸漬させスルホン酸型電解質膜に変換することができた。スルホン酸型電解質への変換は FT-IR および中和滴定により確認した。

#### 3-2-2. 熱特性

スルホン酸型高分子電解質膜 ( $\text{SO}_3\text{H}$  型) のガラス転移温度 (DMA 測定) は  $204^{\circ}\text{C}$  ~  $307^{\circ}\text{C}$  であり、スルホン酸基の割合が増加するに従い上昇した (表 2)。これは極性のスルホン酸基が導入されたためである。10% 熱分解温度は  $352^{\circ}\text{C}$  ~  $488^{\circ}\text{C}$  であり、スルホン酸基の含有量が増加するに従い低下した。スルホン酸基の熱脱離に由来する重量減少は  $310^{\circ}\text{C}$  付近にみられた。スルホン酸ナトリウム塩型の高分子電解質 ( $\text{SO}_3\text{Na}$  型) では脱スルホン化は起こらないために、 $400^{\circ}\text{C}$  まで重量減少を示さず、高い耐熱性を有していた。

表 2 スルホン酸型高分子電解質の熱特性 ( $\text{SO}_3\text{H}$  型)

x (mol%)	$\text{SO}_3\text{H}$ 基 (mol%)	T <sub>g</sub>			T <sub>d<sub>5</sub></sub> <sup>d)</sup>		T <sub>d<sub>10</sub></sub> <sup>e)</sup>	
		DSC <sup>a)</sup>	TMA <sup>b)</sup>	DMA <sup>c)</sup>	in N <sub>2</sub>	in Air	in N <sub>2</sub>	in Air
	0	208	208	204	466	448	488	473
	20	227	248	226	420	417	455	444
50	50	- <sup>f)</sup>	319	302	394	386	416	406
	80	- <sup>f)</sup>	317	294	355	359	377	379
	100	- <sup>f)</sup>	307	307	334	337	352	357

a) DSC 測定:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、2<sup>nd</sup>加熱過程 b) TMA 測定:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  c) DMA 測定:  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  d) 5%重量減少温度: TG 測定、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e) 10% 重量減少温度: TG 測定、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  f) 測定不可

#### 3-2-3. 膨潤率

スルホン酸型高分子電解質膜 ( $\text{SO}_3\text{H}$  型) の水に対する膨潤率を図 2 に示した。スルホン酸基の増加に伴い、膨潤率は上昇した。スルホン酸基の割合が 50 モル%までの電解質膜では、膨潤率は 15 wt% 以下であった。スルホン酸基の割合が 80 モル%以上になると、膨潤率は 50 wt% を越えた。また、メラミン骨格の割合が 50 モル%の電解質膜 ( $x=50$  モル%) は 30 モル%の電解質膜 ( $x=30$  モル%) より低い膨潤率を示した。メラミン骨格の割合が高くなると分子間凝集構造が多くなり、こ

れにより膨潤率が低下するものと考えられる。

### 3-2-4. イオン交換容量およびプロトン伝導率

スルホン酸型高分子電解質膜のイオン交換容量を図3に示した。高分子電解質膜のイオン交換容量は理論計算値より低い値を示した。この結果は、前述の膨潤率の結果に対応している。スルホン酸基の割合が50モル%を超えると電解質膜の膨潤が起こり、これに従ってイオン交換容量が増加していく。電解質膜をNMPに溶解させてイオン交換容量を測定した結果、ほぼ計算値と一致した。このことからスルホン酸基は架橋などの副反応に関与していないことが示唆される。

次に、高分子電解質膜のプロトン伝導率を測定した。測定方法は、純水中25℃における2端子交流インピーダンス法(10 KHz)により行った。スルホン酸基の割合が80モル%の高分子電解質膜(メラミン骨格の割合  $x=30$  モル%)およびスルホン酸基の割合が100モル%の高分子電解質膜(メラミン骨格の割合  $x=50$  モル%)において、プロトン伝導率が0.10 S/cmとなり、従来のナフィオン膜(Nafion 112)の0.08 S/cmと同程度の高い値を示した。

### 2-4. 結論

メラミン骨格を有するビスフェノールおよびスルホン酸塩含有の活性な芳香族ジクロリドをモノマーとして用いて、メラミン骨格を有するスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンを合成した。得られたポリマーフィルムは250℃で1時間の熱処理により、水に不溶となり耐水性が向上した。このスルホン酸型高分子電解質膜(SO<sub>3</sub>H型)のガラス転移温度は200~300℃程度、膨潤率は0~250%、イオン交換容量は0~2.57 meq/gであり、スルホン酸基の含有量が増加するに伴いいずれの値も上昇した。また、プロトン伝導率はスルホン酸基の含量が80モル%以上の高分子電解質膜において0.1 S/cmであり、従来の電解質膜(Nafion 112)と同程度の高い値を示した。

以上のことから、本研究により、新規なプロトン伝導性高分子電解質膜を合成することができた。

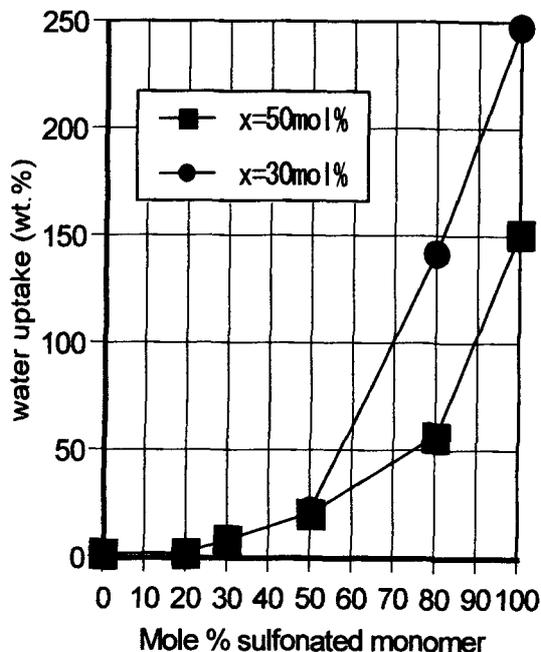


図2 スルホン酸型高分子電解質膜の水の膨潤率

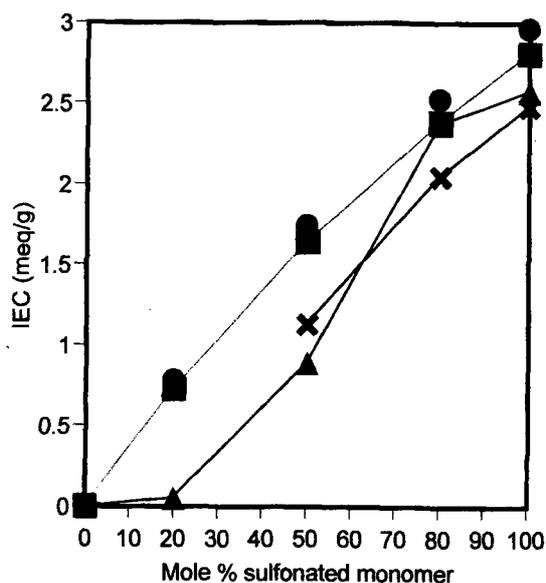


図3 スルホン酸型高分子電解質膜のイオン交換容量

- : x=50mol%の電解質の計算値
- : x=30mol%の電解質の計算値
- ▲: x=50mol%の電解質の実測値
- ×: x=30mol%の電解質の実測値