

スルホン化ポリイミドの高温耐水性

(山口大工、山口大 VBL*) ○坂部尚亨・須藤芳樹・尹 燕*

田中一宏・喜多英敏・岡本健一

Abstract: Water stability of sulfonated copolyimides (SPIs) derived from 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTDA), sulfonated diamines of 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3'-disulfonic acid (*p*BAPBDS) and 2,2'-benzidinedisulfonic acid (BDSA) and nonsulfonated diamines was investigated from viewpoints of mechanical strength, proton conductivity, weight loss and hydrolysis products eluted into the soaking water. After the aging in water at 130 °C for 192 h, the BAPBDS-based SPI membranes kept the reasonably high mechanical properties and proton conductivity with the weight loss and sulfur loss of less than 10 %. On the other hand, even after 24 h, the BDSA-based one completely lost its mechanical strength with weight loss of 37 %. The weight loss was due mainly to the elution of hydrolysis product, the oligomer of NTDA and sulfonated diamine, which did not contain the nonsulfonated diamine moieties. The branched/crosslinked SPI membranes prepared by incorporating a flexible triamine kept better mechanical properties.

1. 緒言

高分子電解質膜形燃料電池(PEMFC)の広範囲に渡る実用化のため、高温で長時間使用可能な高分子電解質膜(PEM)の開発が重要な課題となっている。芳香族炭化水素系高分子であるポリイミドは耐熱性、機械的強度に優れ、強い分子間力のため、高温でも水に溶解しにくい。しかしながら、イミド環が加水分解し膜が劣化しやすいという問題がある。そこで、化学構造をコントロールして加水分解を抑えることが出来れば、PEMとして非常に有望な材料になる。本研究ではスルホン化ジアミンとして、Fig.1に示すような比較的高い耐水性を与える BAPBDS 系スルホン化ポリイミド(SPI)¹⁾の高温耐水性評価(膜の機械的強度、プロトン伝導度、重量損失、溶出成分の分析)を行った。比較のため、耐水性の高くない BDSA 系 SPI²⁾についても検討した。

2. 実験

co-SPI 膜の合成方法を Schem 1 に示す。NTDA とスルホン化ジアミン及び非スルホン化ジアミンとの溶液縮重合(180°C、24 時間)により SPI I(トリエチルアミン塩型)を得た。得られた SPI の *m*-cresol 溶液からナイフキャスト製膜(120°C、10 時間)し、メタノール浸漬し残存溶媒を除去した後、プロトン交換した。この膜を金枠固定し 150°C、10 時間真空乾燥して膜を仕上げた。分岐架橋型 SPI 膜の合成では、まず

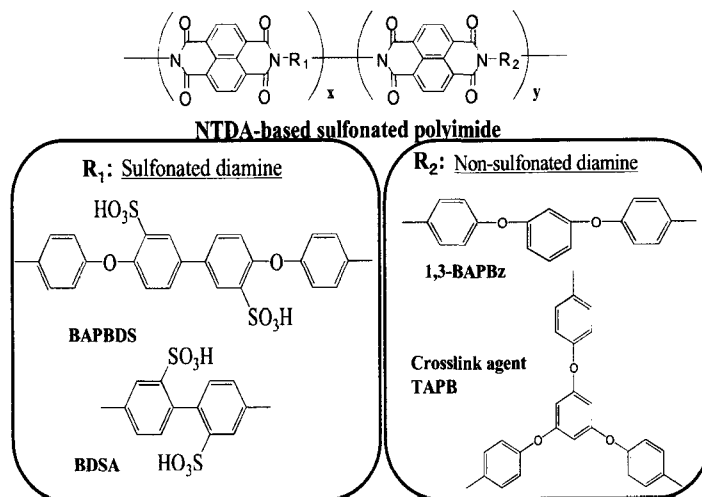
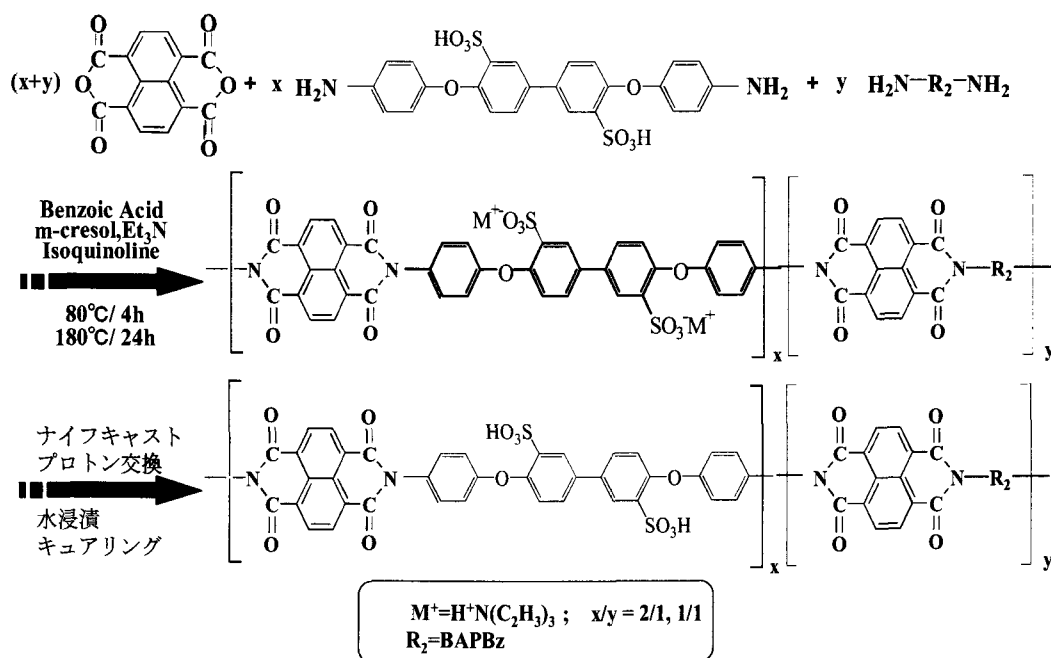


Fig.1 Chemical structure of SPIs



Schem1 Synthesis of sulfonated copolyimide (co-SPI)

NTDA とスルホン化ジアミンの溶液縮重合（180℃、24 時間）により酸無水物末端の SP オリゴマーを得た。さらに架橋剤 TAPB を加え、50℃2 時間反応させ反応溶液をナイフキャスト製膜(120℃、3h)し、ピリジン:無水酢酸=1:1 の混合溶媒に浸漬させ化学イミド化を行い、さらに 200℃1 時間で熱イミド化を行った。これ以後の膜の処理は上記と同様に行った。これらの SPI 膜について膜乾燥重量 100~150mg 程度の膜と水 100g をオートクレーブに入れ 130℃に加熱した。処理後の膜の重量損失、60℃でのプロトン伝導度測定、引張試験、折り曲げ試験を行った。処理後の水を ICP 分析することによりポリマーから水中に溶出した S 元素溶出率を測定した。溶出物の ¹HNMR 分析を行い溶出成分の分析を行った。

3. 結果と考察

Table1 に 130℃加圧水浸漬前後での SPI 膜の基礎物性(理論 IEC、還元粘度、水収着 WU)、重量損失、S 元素溶出率、プロトン伝導度、引張試験、折り曲げ試験結果を示す。BDSA 系 SPI 膜は 24 時間浸漬後に重量損失 37%、S 元素溶出率 46%と非常に大きく、膜の形状を維持していなかったため膜のプロトン伝導度や機械的強度を測定することができなかった。一方、BAPBDS 系 SPI 膜は 192h 浸漬後においても膜の形状をしっかりと維持し、重量損失、S 元素溶出率ともに 10%未満に留まり、プロトン伝導度の低下は見られなかった。スルホン酸基は電子吸引性の置換基であり、BAPBDS の塩基性は BDSA より強い。また、BDSA は構造が剛直であるため膜が脆いが、BAPBDS はエーテル基を有しフレキシブルな主鎖構造であるために高温耐水性が優れると考えられる。^{1,3)}

引張試験において BAPBDS を用いた SPI 膜は初期の段階(24 時間程度)で、Fig.2 に示すように降伏点以降の破断点までの伸びがほとんど見られなくなり破断伸びが低下した。また、水浸漬下と飽和水蒸気(100%RH)下とで比較すると、飽和水蒸気下

Table1 Properties of NTDA-based SPI membranes before and after aging in water at 130 °C for a given time

SPIs	IEC (meq/g)	[η] ^a (dL/g)	WU ^b (wt%)	Time (h)	Weight loss	[S] loss (mol%)	σ (60°C, m S/cm)			M ^c (GPa)	S ^d (MPa)	E ^e (%)	Status ^f
							In water	70%RH	50%RH				
BDSA/BAPBz (1/1)	1.82	3.3	68	0	-	-	-	-	-	2.59	85	50	V
				24	37	46	Not measurable			Not measurable			I
BAPBDS/BAPBz	1.96	4.9	58	0	-	-	102	13	2.3	1.34	67	103	V
				24	3.6	7.5	107	11	3.2	1.26	33	5.9	V
				96	-	12	108	12	4.1	1.07	30	6.2	V
				130°C, 100% RH	24	1.9	3.2	113	15	5.2	-	-	-
BAPBDS/BAPBz	1.96	2.0	55	96	-	3.3	-	-	-	1.22	34	4.8	V
				0	-	-	95	7.2	1.5	1.4	81	95	V
BAPBDS/BAPBz	1.96	2.0	55	192	7.3	8.1	103	13	2.9	1.2	55	10	V
				0	-	-	122	17	3.5	0.97	97	127	V
BAPBDS/TAPB	2.29	-	62	0	-	-	122	17	3.5	0.97	97	127	V
				96	8.2	6.2	113	19	3.8	0.89	49	15	V
Chemically imidized				96	8.2	6.2	113	19	3.8	0.89	49	15	V
				192	9.4	7.2	114	18	4.0	0.91	48	14	V

^aMeasured at 35°C with 0.5g/dL solution in *m*-Cresol. ^bAt r.t. ^cYoung's modulus. ^dStress at break. ^eElongation at break.

^fThe membrane status: I: membrane broke into small pieces; V: membrane remained intact after bending at 180 degree and getting back.

では重量損失、S 元素溶出率が抑えられるにもかかわらず、機械的強度は水浸漬下と同様に低下した。これらのことから水浸漬下と飽和水蒸気(100%RH)下でともにイミド環（存在するとすれば、アミド酸またはイソイミド）の加水分解による主鎖の切断が起こったと考えられる。しかし、その後は破断伸度と破断応力はほとんど低下せず、結果として長時間十分に高い機械的強度を保持できた。特に分岐架橋膜は IEC が高く、水収着量も多いにも関わらず、192h 浸漬後においてもプロトン伝導度と優れた機械的強度を保持した。分岐架橋型高分子鎖では、イミド環の加水分解による主鎖の切断の影響を受けにくいと考えられる。

NTDA-BAPBDS/BAPBz(2/1)、130 °C 192 時間、加圧水浸漬後の溶出成分と NTDA-BDSA/BAPBz(1/1)、130°C 24 時間、加圧水浸漬後の溶出成分の ¹HNMR スペクトルを Fig.2 に示す。低磁場側から両方のイミド環が保持された imide-imide、一方のイミド環が加水分解した imide-acid、両方のイミド環が加水分解した acid-acid 構造でのナフタレン環のプロトン由来のスペクトルがそれぞれ a,b,c,d に現われた。また、6.3ppm 付近に BAPBz のフェニル環上のプロトンと考えられるピークが存在しないことから、NTDA とスルホン化ジア

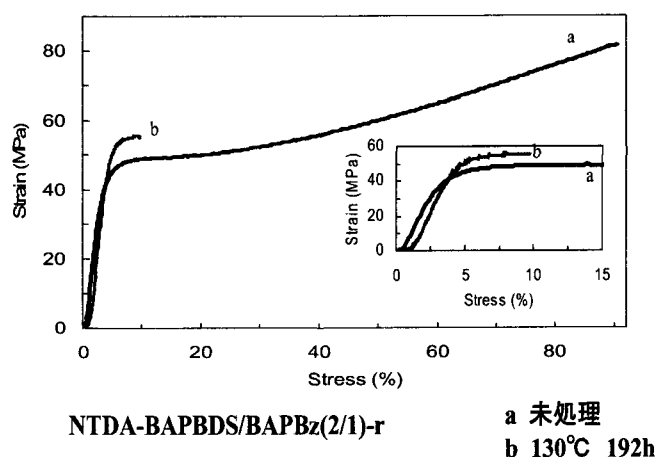


Fig.1 Effect of soaking time (130°C in water) on TMA of SPI membranes

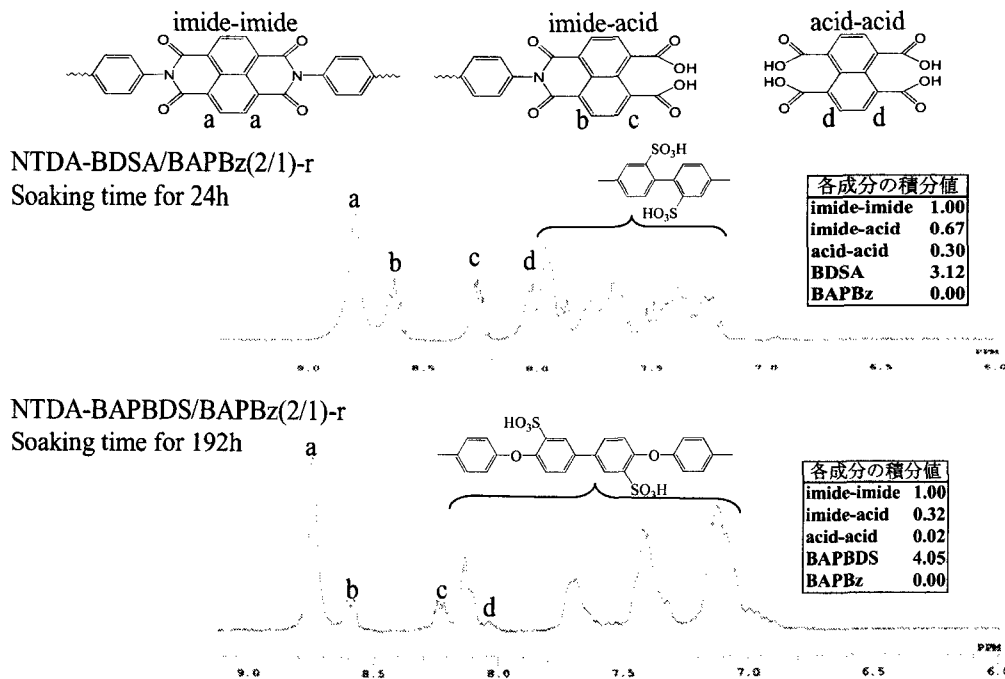


Fig.2 NMR spectra of dissolved components for SPI membranes after soaking in water at 130°C

ミンとのイミド環が加水分解しオリゴマーの状態になって溶出することがわかった。BDSA系SPI膜では、各成分の積分値の値からNTDAとBDSAはほぼ1:1の割合で溶出することがわかった。BAPBDS系SPI膜では、各成分の積分値から192時間浸漬しているにも関わらずacid-acidの割合は非常に少なく、イミド環を保持した形で存在しているものが多く、オリゴマーの状態になると加水分解が非常に進行しにくくなることが考えられる。

4. 結論

高温水浸漬下においてBDSA系SPI膜は短時間で重量損失、S元素溶出率が大きく、形状を維持することができなかった。一方、BAPBDS系SPI膜は192時間で重量損失、S元素溶出率ともに10%未満に抑えられ、膜の形状を維持することができた。

水浸漬は飽和水蒸気(100%RH)雰囲気下と比較して重量損失、S元素溶出率ともに大きい値を示した。一方、引張試験の結果から水浸漬は飽和水蒸気(100%RH)雰囲気下ともに、イミド環の加水分解は初期の段階で起き、その後は進行しにくいことがわかった。BAPBDS/TAPB架橋膜はIECが高いにもかかわらず、長時間水浸漬してもプロトン伝導度、機械的強度を保持した。

高温耐水性試験後の溶出成分のNMR分析により、イミド環を保持した形で溶出したものが多く、非スルホン化ジアミンは溶出せず、スルホン化ジアミンunitのイミド環が加水分解し溶出することがわかった。

[参考文献]

- 1) T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, 230, 111 (2004)
- 2) C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, *Polymer*, 42, 359 (2001)
- 3) J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Macromolecules*, 35, 6707 and 9022 (2002)