

# 末端にイミダゾリウム塩構造を有する ハイパーブランチポリエーテルスルホンの合成と性質

東工大院理工 ○大杉崇、早川晃鏡、柿本雅明

〔要旨〕末端にイミダゾリウム塩を有するハイパーブランチポリエーテルスルホン(HBPES-Im)を重縮合及び末端修飾により合成した。末端のイミダゾリウム環の構造の異なる HBPES-Im(Me,Bu)、HBPES-Im(Me,H)及び HBPES-Im(H,H)の合成方法を確立し、得られた化合物の性質として5%重量減少温度  $T_{d5}$ 、ガラス転移温度  $T_g$  及び対数粘度  $\eta_{inh}$  を調べた。HBPES-Im の  $T_{d5}$  は全ては 300 °C を超える高い値を示し、 $\eta_{inh}$  は 0.2 dL/g 未満というハイパーブランチポリマー特有の低い値を示した。 $T_g$  において HBPES-Im(H,H)は 169 °C であったのに対し、HBPES-Im(Me,Bu)は 107 °C であり、末端基の構造により大きく変化した。また、HBPES-Im と直鎖型ポリマーによりブレンド膜を作製し、電解質膜としてのイオン伝導度を測定したところ、HBPES-Im(H,H)を用いたブレンド膜が最も高い  $2.19 \times 10^{-3}$  S/cm を示した。

## 〔緒言〕

イオン性液体は優れた熱安定性や高イオン伝導性を有する常温で溶融した有機塩であり、電解質としての応用が期待されている。しかしながら、電解質に液体を用いるデバイスには極めて高い気密性が求められ、安全面や高コスト化に課題を抱えている。そのため、イオン性液体の性質や機能を損なわない固体材料化の研究が注目を集めており、すでに高分子化によるアプローチが報告されている [1]。これまでの材料のほとんどは直鎖状高分子への有機塩の導入であったが、固体化に基づくイオン伝導性の低下は顕著であった。そこで我々は、有機塩に基づく性質を巧みに引き出せる高分子としてハイパーブランチポリマーに着目した。ハイパーブランチポリマーは多数の分岐構造と末端官能基を持っており、ポリマー本来の性質がこれらに基づくことを特徴としている [2-4]。そのため、末端官能基に有機塩を導入したハイパーブランチポリマーはこれまでにない優れたイオン伝導材料として期待できると考えた。そこで本研究では、ハイパーブランチポリマーの末端基に有機塩を導入した新規高分子電解質の合成を行い、その諸性質を明らかにすることを旨とした。また、直鎖型ポリマーとブレンド膜を作製することにより、高分子電解質膜としてイオン伝導度の測定を行うことも目的とした。

## 〔実験〕

今回、HBPES-Im を構造設計した。主鎖骨格に熱安定性に優れた全芳香族系ハイパーブランチポリマーであるハイパーブランチポリエーテルスルホンを用い、末端基にイオン性液体として代表的なイミダゾリウム系の有機塩を導入した。末端基のイミダゾリウム環がメチル基及びブチル基を有する HBPES-Im(Me,Bu)、メチル基のみ有する HBPES-Im(Me,H)、

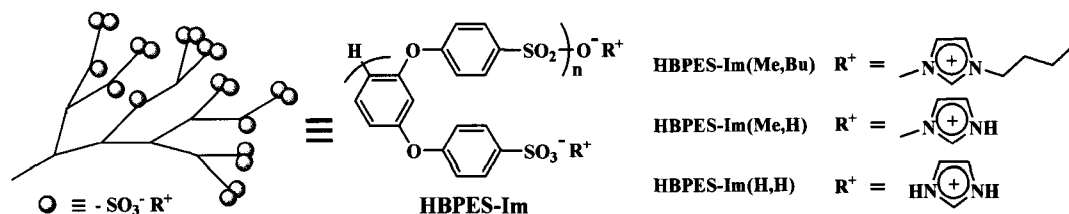


Figure 1. Hyperbranched poly(ether sulfone)s having imidazolium salts at the termini.

およびアルキル基を持たない HBPEs-Im(H,H)の三種類を合成した (Figure 1)。

HBPEs-Im は、末端にスルホン酸基を有するハイパーランチポリマー(HBPEs-SO<sub>3</sub>H)と 1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムブロミド (MeBuImBr)、*N*-メチルイミダゾールおよびイミダゾールをそれぞれジメチルアセトアミド (DMAc)中、130 °C、10 時間反応させることで得た (Figure 2) [5]。精製は DMAc を良溶媒、アセトンを経過膜として用いた再沈殿により行い、褐色固体として得られた。

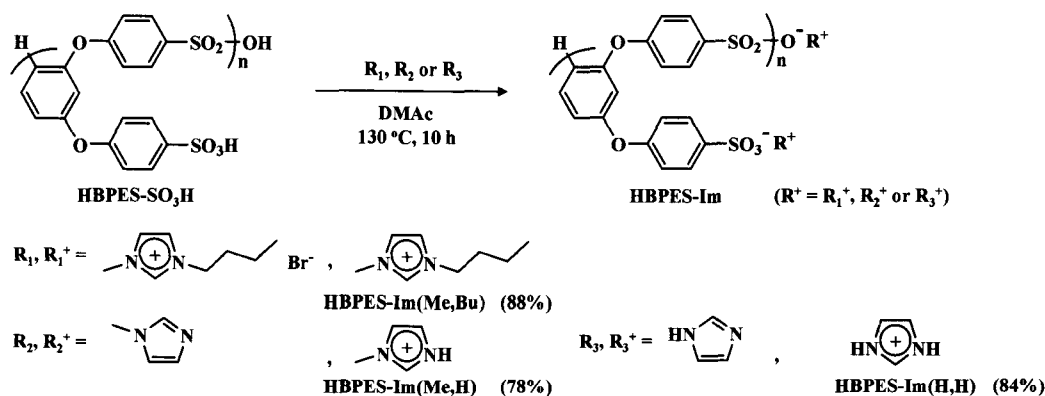


Figure 2. Synthesis of HBPEs-Im(Me,Bu), HBPEs-Im(Me,H) and HBPEs-Im(H,H).

構造解析は <sup>1</sup>H NMR 及び IR スペクトル、元素分析によって行い、目的化合物が得られたことが分かった。<sup>1</sup>H NMR スペクトルでは、主鎖骨格の芳香環に由来するブロードニングしたシグナルが 6.5-8.3 ppm に、末端のイミダゾリウム環に基づくシャープなシグナルが 7.5-9.1 ppm に、またアルキル鎖に基づくシグナルが 0.5-4.2 ppm にそれぞれ見られた。元素分析の結果は、目的化合物およびその水和物の理論値と良い一致を示した。これらの結果から目的の化合物が得られていることがわかった。

HBPEs-Im の性質として、5%重量減少温度  $T_{d5}$ 、ガラス転移温度  $T_g$  および対数粘度  $\eta_{inh}$  を調べた。 $T_{d5}$  は熱重量測定 (TGA)により窒素気流下、昇温速度 10 °C/min で、 $T_g$  は示差走査熱量測定 (DSC)により窒素気流下、走査速度 20 °C/min で測定を行った。また  $\eta_{inh}$  は 0.5 g/dL に調製した DMAc 溶液においてオストワルド粘測計を用いて測定した。

高分子電解質膜としてのイオン伝導度  $\sigma$  は、HBPEs-Im が単独で強靱な膜を作製することが困難であるため、直鎖型ポリマーとブレンド膜を作製し測定を行った。直鎖型ポリマーとして側鎖にイミダゾリウム塩を有するポリエーテルスルホン (PEEES-Im)を用い、DMAc を用いた溶媒キャスト法によりブレンド膜を作製した。得られたブレンド膜を用いて、温度 80 °C、相対湿度 90%に保った恒湿恒温槽中で二端子法によりイオン伝導度の測定を行った。

### [結果と考察]

$T_{d5}$  において HBPEs-Im(Me,Bu)は 330 °C、HBPEs-Im(Me,H)は 310 °C、HBPEs-Im(H,H)は 320 °C であった。HBPEs-Im はどれも、前駆体である HBPEs-SO<sub>3</sub>H と比べて約 100 °C 高い、300 °C を超える値を示した。これは  $T_{d5}$  が末端基の構造に起因しており、スルホン酸基から有機塩構造へ修飾されたためだと考えられる。 $T_g$  において HBPEs-Im(Me,Bu)は 107 °C、HBPEs-Im(Me,H)は 142 °C、HBPEs-Im(H,H)は 169 °C を示した。HBPEs-Im(H,H)は今回得られたハイパーランチポリマーの中で最も高い値を示したのに対し、HBPEs-Im(Me,Bu)は最も低い値を示した。これは HBPEs-Im(H,H)は、末端のイミダゾリウム環がアルキル基を持

たず、その静電相互作用が強く、高い値を示したと考えられる。しかしながら HBPEs-Im(Me,Bu)は末端に嵩高いブチル基を有するため、その静電相互作用が弱められ、低い値を示したと思われる。

対数粘度  $\eta_{inh}$  において、HBPEs-Im(Me,Bu)は 0.08 dL/g、HBPEs-Im(Me,H)は 0.16 dL/g、HBPEs-Im(H,H)は 0.15 dL/g であった。いずれも 0.20 dL/g 未満であり、ハイパーランチポリマー特有の低粘性を示すことが分かった。一方、HBPEs-Im の定性的な溶解性を調べるために、各種有機溶媒に対する溶解度試験を行った。その結果 HBPEs-Im はどれも、プロトン性極性溶媒である水、メタノールや非プロトン性極性溶媒である DMAc、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)およびジメチルスルホキシド (DMSO)には可溶であり、無極性溶媒であるヘキサンやハロゲン系溶媒には不溶であることが分かった。

PEEES-Im は HBPEs-Im 同様、側鎖のスルホン酸基を修飾することにより得た (Figure 3)。HBPEs-Im と PEEES-Im の 30 : 70 (w/w)混合物を DMAc に溶かし、30 wt%ポリマー溶液を調製した、調製した DMAc 溶液を用い、溶媒キャスト法により製膜し、厚さ 30~70  $\mu\text{m}$  で褐色透明のブレンド膜を得た。これらのブレンド膜のイオン伝導度を測定した (Table 1)。HBPEs-Im(H,H)を用いたブレンド膜が  $2.19 \times 10^{-3}$  S/cm と、最も高いイオン伝導度を示した。これは HBPEs-Im(Me,Bu)を用いたブレンド膜と比較すると 3 倍以上高い値であった。これはアルキル基を有さないイミダゾリウム環がプロトン伝導能に優れており、より高いイオン伝導度を示したためであると考えられる。

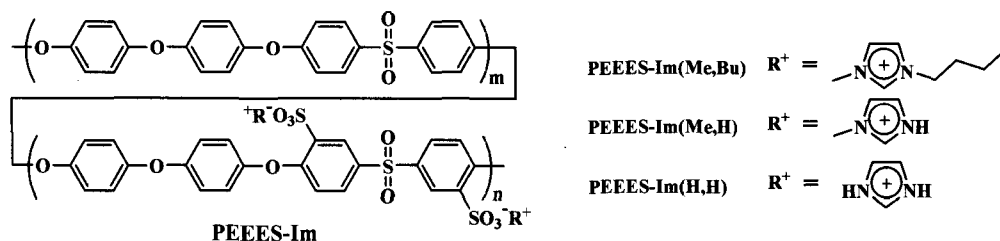


Figure 3. Structures of PEEES-Im(Me,Bu), PEEES-Im(Me,H), PEEES-Im(H,H).

Table 1. Ion Conductivity of Blend Membranes

Blend Membrane	Weight Ratio (w/w)	Ion Conductivity ( $10^{-3}$ S/cm)
HBPEs-Im (Me,Bu) and PEEES-Im (Me,Bu)	30 : 70	0.72
HBPEs-Im (Me,H) and PEEES-Im (Me,H)	30 : 70	1.32
HBPEs-Im (H,H) and PEEES-Im (H,H)	30 : 70	2.19

( $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = 90\%$ )

### [結論]

HBPEs-Im は、重縮合により HBPEs-SO<sub>3</sub>H を合成し、その末端基をイミダゾリウム塩およびイミダゾール系化合物で修飾することにより得られた。 $T_{ds}$  はイミダゾリウム塩に修飾したことにより 300  $^\circ\text{C}$  を超える高い値を示した。また、末端のイミダゾリウム環がアルキル基を持たない HBPEs-Im(H,H)は高い  $T_g$  を示したのに対し、HBPEs-Im(Me,Bu)は末端基の嵩高いブチル基により静電相互作用が弱められ、低い値を示した。 $\eta_{inh}$  はどれもハイパーランチポリマー特有の低粘性を示した。またイオン伝導度の測定結果から、HBPEs-Im(H,H)を用いたブレンド膜が最も高いイオン伝導度  $2.19 \times 10^{-3}$  S/cm を示した。これらの結果から、アルキル基を有さないイミダゾリウム塩構造を高分子に導入することにより、熱安定性の向上を図ると共に、高いイオン伝導性を付与することが可能であることが示唆された。

[参考文献]

- [1] Fericola, A.; Scrosati, B.; Ohno, H. *Ionics* **2006** *12*, 95.
- [2] Hawker, C. J.; Farrington, P. J.; McKay, M. E.; Wooley, K. L.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995** *117*, 4409.
- [3] Mourey, T. H.; Turner, S. R.; Rubinstein, M.; Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Macromolecules* **1992** *25*, 2401.
- [4] Kim, Y. M.; Kim, Y. G. *J. Ind. Eng. Chem.* **1999** *5*, 74.
- [5] Matsumoto, K; Ueda, M. *Chem. Lett.* **2006** *35*, 1196.