

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4686719号
(P4686719)

(45) 発行日 平成23年5月25日 (2011.5.25)

(24) 登録日 平成23年2月25日 (2011.2.25)

(51) Int.Cl.	F I				
C O 8 J 5/22 (2006.01)	C O 8 J	5/22	1 O 1		
B O 1 J 39/20 (2006.01)	B O 1 J	39/20		F	
B O 1 J 47/12 (2006.01)	B O 1 J	47/12		C	
B O 1 D 71/64 (2006.01)	B O 1 D	71/64			
B O 1 D 71/68 (2006.01)	B O 1 D	71/68			

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-261867 (P2005-261867)	(73) 特許権者	304020177
(22) 出願日	平成17年9月9日 (2005.9.9)		国立大学法人山口大学
(65) 公開番号	特開2007-70563 (P2007-70563A)		山口県山口市吉田1677-1
(43) 公開日	平成19年3月22日 (2007.3.22)	(72) 発明者	岡本 健一
審査請求日	平成20年5月16日 (2008.5.16)		山口県宇部市常盤台2-16-1
特許法第30条第1項適用	平成17年9月5日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 54巻2号」に発表	(72) 発明者	須藤 芳樹
			山口県宇部市常盤台2-16-1
		(72) 発明者	房 建華
			中華人民共和国上海市閔行区東川路800号化学棟412 上海交通大学 化学化工学院内
		(72) 発明者	郭 晓霞
			中華人民共和国上海市閔行区東川路800号化学棟412 上海交通大学 化学化工学院内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン酸基を有する架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法及び該膜よりなる燃料電池用電解質膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スルホン酸基を有する高分子化合物と、分子中に水素原子を結合した電子密度の高い炭素原子を有する物質とを脱水剤溶液を用いて、該スルホン酸基と該水素原子から脱水反応させることを特徴とする架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【請求項2】

分子中に水素原子を結合した電子密度の高い炭素原子を有する物質が、電子供与性基が結合している芳香族環である、請求項1記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【請求項3】

脱水剤として、濃リン酸、ポリリン酸及び溶媒に溶解した五酸化リンから選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【請求項4】

溶媒に溶解した五酸化リンが、メタンスルホン酸に溶解した五酸化リンである請求項3記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【請求項5】

スルホン酸基を有する高分子化合物が、分子中に水素原子を結合した電子密度の高い炭素原子を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかの項に記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【請求項 6】

スルホン酸基を有する高分子化合物と分子中に水素を結合した電子密度の高い炭素を 2 個以上有する化合物とを脱水反応により結合させる請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【請求項 7】

スルホン酸基を有する高分子化合物がポリフェニレン、ポリエーテル、ポリスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリベンゾオキサゾール、及びポリイミドのうち少なくとも 1 種の高分子化合物である請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【請求項 8】

電子供与性基が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、アルキル、アルキレン、アリール及びアリーレンのうちから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 7 のいずれかの項に記載の架橋陽イオン交換樹脂膜よりなる燃料電池用電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な架橋方法によるスルホン酸型架橋陽イオン交換膜の製造方法及び該膜よりなる燃料電池用電解質膜に関する。

【背景技術】

【0002】

分子中にスルホン酸基を有する高分子化合物は、陽イオン交換樹脂として知られている。かかる陽イオン交換樹脂を膜状に成形したものの、すなわち陽イオン交換樹脂膜は、陽イオンのみを透過する性質を有するため、電気透過や拡散透析によりイオンを分離したり、塩の複分解等、或いは酸化還元反応や燃料電池の電解質膜として用いられる。

【0003】

スルホン酸基を陽イオン交換基として分子中に有する直鎖状高分子化合物は、該スルホン酸基の極性が大きいため、水との親和性が高く、イオン交換容量を大きくするにつれ、水溶液中で膜の膨潤性が高くなり、膜の形状安定性が低下し、ついには溶解するに至る。

【0004】

そこで、高い陽イオン交換容量を保ち、しかも形状安定性があり、或いは機械的強度に優れた陽イオン交換樹脂膜として、高分子を架橋させることがしばしば行われている。

【0005】

例えば、ポリスチレン或いはスチレンモノマーを共重合させて、ベンゼン核にスルホン酸基を導入したタイプの陽イオン交換樹脂膜の場合、一般にジビニルベンゼンを共重合させることにより架橋陽イオン交換樹脂膜を得ることが行われている。

【0006】

また、燃料電池などに用いられるスルホン化ポリイミドなどの重縮合型の陽イオン交換樹脂膜にあつては、テトラカルボン酸の二無水物とジアミノ芳香族化合物の重縮合体の芳香族環に直接又は置換基を介してスルホン酸基が導入されているが、前記ジアミノ芳香族化合物の一部をトリアミノ芳香族化合物に置き換えることによって、得られるポリイミド高分子化合物に架橋構造を与える。同様に、ポリエーテル、ポリエーテルケトン或いはポリスルホンなどの重縮合型の高分子化合物において、三官能性の物質を共縮合させることにより、架橋構造を有する樹脂を得ることも考えられるが、一般にこれらの重縮合体は、重縮合時に比較的高い温度を必要とし、成形工程に付す前にゲル化し成形不能となる傾向が強い。

【0007】

更に、架橋構造を持つ高分子は、一般に熱可塑性を失うため、重縮合体を加工すること

10

20

30

40

50

が困難となる。このため、キャスト重（縮）合の如く、プレポリマーの状態で成形し、重（縮）合を行わなければならない。従って、自ずと大面積の膜状物等の製造は困難となる。このため、かかる不便さを回避する架橋構造を有する陽イオン交換樹脂膜の製造方法が望まれていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、スルホン酸基を有する高分子化合物をあらかじめ膜状に成形した後に架橋構造を付与することによりスルホン酸基を有する架橋陽イオン交換樹脂膜を製造する方法を提供する。

10

【0009】

特に、燃料電池用隔膜として、80 を超える高温下において寸法安定性がよく且つ機械的強度が高く、しかもアルコール等の有機溶媒の透過性の低いポリイミド、ポリフェニレン、ポリエーテル、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、或いはポリオキサゾール型などの電解質膜を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の特徴は、スルホン酸基を主鎖又は側鎖に有する直鎖状の高分子化合物のスルホン酸基を用いて架橋構造を形成させる点にある。

20

【0011】

すなわち、本発明は次の態様からなる。

【0012】

(1) スルホン酸基を有する高分子化合物と、分子中に水素原子を結合した電子密度の高い炭素原子を有する物質とを脱水剤溶液を用いて、該スルホン酸基と該水素原子から脱水反応させることを特徴とする架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【0013】

(2) 分子中に水素原子を結合した電子密度の高い炭素原子を有する物質が、電子供与性基が結合している芳香族環である(1)記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【0014】

(3) 脱水剤として、濃リン酸、ポリリン酸及び溶媒に溶解した五酸化リンから選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることを特徴とする(1)又は(2)に記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

30

【0015】

(4) 溶媒に溶解した五酸化リンがメタンスルホン酸に溶解した五酸化リンである(3)に記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【0016】

(5) スルホン酸基を有する高分子化合物が、分子中に水素原子を結合した電子密度の高い炭素原子を有することを特徴とする(1)乃至(4)のいずれかの項に記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

40

【0017】

(6) スルホン酸基を有する高分子化合物と分子中に水素を結合した電子密度の高い炭素を2個以上有する化合物とを脱水反応により結合させる(1)乃至(4)のいずれかの項に記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【0018】

(7) スルホン酸基を有する高分子化合物がポリフェニレン、ポリエーテル、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオキサゾール及びポリイミドのうち少なくとも1種の高分子化合物である(1)乃至(5)のいずれかの項に記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【0019】

50

(8) 電子供与性基が、-O-、-S-、アルキル、アルキレン、アリアル及びアリーレンのうちから選ばれる少なくとも1種である(2)記載の架橋陽イオン交換樹脂膜の製造方法。

【0020】

(9) (1)~(8)項のいずれかにより得られた架橋陽イオン交換樹脂膜よりなる燃料電池用電解質膜。

【0021】

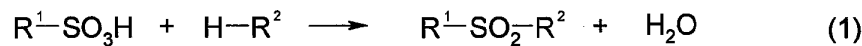
以上、本発明の各態様における架橋反応は、一方の高分子化合物に存在するスルホン酸基と同種又は異なる化合物に存在する活性な水素との脱水反応を利用して両者を結合させるものである。

【0022】

従来、次の化学式(1)に示す反応は知られている(SYNTHESIS: April 1984 323~325)。

【0023】

【化1】



(但し、 R^1 , R^2 は芳香族環を表す)

本発明は、化学式(1)と類似な反応を用いるものであるが、スルホン酸基は、必ずしも芳香族環に結合するものでなくてもよく、例えばアルキレン基を介して存在していてもよい。

【0024】

更に、スルホン酸基は主鎖に存在していても、又は側鎖に存在していてもよい。このように、高分子化合物に結合したスルホン酸基を架橋手段として用いる方法は、従来全く知られていない。

【0025】

本発明者らが、鋭意研究の結果、見出したものである。

【発明の効果】

【0026】

本発明は、架橋構造を有する陽イオン交換樹脂膜の製造方法として、主に、一旦膜状物を形成させた後に架橋を形成させるものであるから、極めて簡単な手段で且つ形状にとらわれることなく行うことができる。

【0027】

しかるに、本発明による架橋構造を有する陽イオン交換膜は絛上の各欠点を補うことができ、優れた燃料電池用電解質膜を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明の簡便で効果的な架橋法は、スルホン酸基の一部を電子密度の比較的高い炭素原子に結合した活性水素原子と脱水反応させて、生成したスルホニル基を介して高分子鎖を結合させ架橋することに基づくものであり、広範なスルホン化された高分子に適用できる。

【0029】

すなわち、スルホン酸基を有する高分子化合物は、特に限定されず、スチレンと他の共重合可能なモノマー、例えばエチレン、メチル(メタ)クリレート、塩化ビニル等との共重合体のスルホン化物、ポリパーフルオロビニルエーテルスルホン酸(例えば、商品名ナフィオン)など、食塩の濃縮脱塩用、食塩の電解用などの陽イオン交換膜、ポリフェニレン、ポリエーテル、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリベンゾオキサゾール及びポリイミドなどの

10

20

30

40

50

重縮合型主鎖を有する高分子の主鎖又は側鎖にスルホン酸基を有する高分子化合物よりなる陽イオン交換樹脂膜は燃料電池として有用であり、しかも一般に架橋が困難とされている高分子化合物であるので、本発明の対象として、重要な高分子化合物である。

【0030】

図1において、スルホン酸基は芳香族環に直接結合していてもよいし、または側鎖アルキル基や側鎖芳香族環に結合していてもよい。高分子主鎖または側鎖芳香族環に電子密度の比較的高い炭素に結合した活性水素原子が存在すれば、高分子膜を液状の脱水剤中に入れ、反応条件を制御することにより、脱水反応を起こさせ、図1の模式図に示すように、スルホニル基を生成させて架橋構造を導入できる。

【0031】

ここで、水素を結合した電子密度が高い炭素とは、カチオノイド試薬により攻撃を受けやすいということであり、例えば芳香族環に結合した水素など、特に該芳香族環に電子供与性の原子又は原子団、例えばエーテル基等の酸素原子またはチオ基等の硫黄原子など、或いはメチル基などのアルキル基やアルキレン基、フェニル基などのアリール基やアリーレン基などが芳香族環に結合している場合、そのオルソ又はパラの位置にある炭素は電子密度が高い炭素となる。

【0032】

すなわち、当業者であれば如何なる化学構造が、電子密度が高い炭素となるかは容易に理解することができる。

【0033】

本発明にあっては、スルホン酸基を有する高分子化合物に水素を結合した電子密度の高い炭素が存在する場合は図2に示すように架橋ネットワーク構造を形成させることができる。

【0034】

勿論、スルホン酸基を有する高分子化合物とスルホン酸基を持たない水素を結合した電子密度の高い炭素が存在する高分子化合物との間においても本発明による架橋陽イオン交換樹脂膜を形成させることもできる。

【0035】

更に、スルホン酸基を有し、且つ水素を結合した電子密度の高い炭素が存在しない高分子化合物の場合、該高分子化合物に水素を結合した電子密度の高い炭素を2個以上有する低分子化合物、例えばジフェニルエーテル等を、スルホン酸基を有する高分子化合物中に溶媒等を用いて含浸させ、図3に示すように脱水反応を行わせることにより、架橋を形成することができる。

【0036】

また、スルホン酸基を有する高分子化合物を膜状に成形する前に、前記ジフェニルエーテル等を混合し、重合体中にジフェニルエーテル等を溶解し、これを成形した後、或いは成形と同時に脱水処理を行うことにより、架橋構造を形成させることができる。

【0037】

次いで、本発明における脱水処理は、一般に五酸化リンやポリリン酸等の脱水剤を用いる。これらは一般に、メタンスルホン酸や、トリフルオロメタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸、クロロベンゼンスルホン酸等の芳香族スルホン酸などの溶媒に溶解した液状の脱水剤として用いるのが好ましい。一般に脱水剤の溶液としては、溶媒/脱水剤は10/0.1~10/2(重量比)、特に10/0.5~10/1.5の範囲で用いられる。中でも、メタンスルホン酸/五酸化リンよりなる脱水剤溶液が好ましい。

【0038】

処理方法としては、液状の脱水剤中に被処理高分子化合物膜状物を浸漬することにより達成される。架橋反応は、脱水剤又は溶媒の種類、処理温度、処理時間並びに被処理高分子化合物及び水素を結合した電子密度の高い炭素が存在する化合物(高分子化合物及び/又は低分子化合物)の種類等によって異なるので、あらかじめ数度の試行により選択すればよいが、一般に液状の脱水剤としてメタンスルホン酸に五酸化リンを溶解した系を用い

10

20

30

40

50

た場合、処理温度 $0 \sim 150$ 、好ましくは $20 \sim 100$ として、5分～1週間、好ましくは、 30 程度で3日間、 $60 \sim 80$ で5時間程度の浸漬処理により、プロトン伝導性の低下がほとんどなく、膜は溶媒に不溶となり、また水による膨潤を抑えることが可能となる。

【0039】

また、濃リン酸を用いる態様として、85%濃リン酸に膜を浸漬し、リン酸を膜に十分含浸させた後、膜を乾燥し、更に加熱し、 $150 \sim 180$ で3～10時間保持することによって、同様に好適な架橋反応を行わせることもできる。

【0040】

特に、スルホン酸基を有するポリイミド型の陽イオン交換樹脂、例えば、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル-3,3'-ジスルホン酸及び1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンの共重縮合体等は上記条件下に架橋させることにより、好適な燃料電池用電解質膜となるのである。

【0041】

以下に実施例を示す。これらのうち、実施例1～3では、膜が既に十分高い機械的強度を有するので、架橋後も機械的強度がよくなる訳ではない。破断強度はほぼ同じであり、 $80 \sim 5 \sim 8$ 時間の処理で高分子鎖の切断はほとんど起こっていないことがわかる。膜は溶媒不溶となり、架橋していることが分かる。そして、膜の長期耐久性が改善されるのである。

【0042】

実施例4では、ポリマー鎖中に活性なH原子がないので、フェニルエーテルを少量ポリマー溶液中に溶解させて、キャスト製膜した。膜中に溶解しているフェニルエーテルを活性水素源として利用して、2個のスルホン基で架橋させた。この膜は、架橋前では 80 で、数時間で水に膨潤溶解したが、架橋後は、 80 の水に長時間浸漬しても溶けることはなく、耐水性の著しい改善が見られた。

【0043】

実施例5では、高分子量のポリマー膜を得ることができない場合、未架橋膜は破断応力が高くないが、架橋することにより膜の引っ張り強度を改善できた。

【0044】

実施例6、7はポリイミド以外の例としてポリエーテルスルホンの実施例を示した。また、脱水剤として濃リン酸を用いる場合の例を実施例7に示した。実施例7では、イオン交換容量が比較的大きい(ポリエーテルスルホンとしては)ので、未架橋膜は 100 水中で膜は大きく膨潤するが、架橋膜は優れた高温耐水性を示した。

【0045】

以下に実施例を示す。

【0046】

本発明における評価方法は以下のとおりである。

【0047】

[吸水率、Water uptake]

膜サンプル約 100mg を乾燥して乾燥重量 W_d を測定した後、 30 及び 100 で2～4時間水に浸漬した。膜サンプルを水から取り出し、手早く表面に付着した水をティシュペーパーでふき取り、膨潤時の膜重量 W_s を測定した。吸水率(Water uptake; WU)を次式から求めた。

$$WU = (W_s - W_d) / W_d \times 100\%$$

[耐水性]

膜厚約 $40\mu\text{m}$ の膜サンプルを 130 加圧下熱水に 192 時間浸漬した後、膜形状・強度の観点から、次の5段階で評価した。なおI～Vで用いたフィルム片は、浸漬処理、風乾後に幅 5mm 長さ 2cm の形状としたものである。

I：膜形状を保持していない。膜が多くの小片に破れている。

10

20

30

40

50

II：フィルム片の両端をつかんで（つかみ代が5mm）、折り曲げると膜が破断。
 III：折り目の角度が0°となるようにフィルム片を折り目をつけて曲げると破断。
 IV：折り目を付けて曲げても破断しないが、基に曲げ戻すと破断。
 V：折り目を付けて曲げても、さらに曲げ戻しても破断せず。
 また、加圧水浸漬処理した膜を風乾後、60、100～80%RHでプロトン伝導度を測定し、プロトン伝導度の観点から、次の3段階で評価した。
 A：処理によりプロトン伝導度は20%以上低下した。
 B：5～19%低下した。
 C：実験誤差（±5%）範囲内で変化しなかった。

[機械的強度]

膜厚約30μmの膜サンプル（幅5mm、長さ4cm）を（株）オリエンテック製のテンシロン万能試験機（RTC-1150A、ロードセルUR-50N-D）を用いて引っ張り試験を行った。測定は、未処理膜及び130加圧下熱水に48時間と192時間浸漬した後風乾した膜について行った。

[プロトン伝導度]

プロトン伝導度測定セルに膜シート（1.0cm×0.5cm）と4枚の白金黒電極板をとりつけ、温度制御した水中または温度・湿度制御したチャンパー内にセットし、日置電気（株）製のLCRメーター（HIOKI3552 80）を用いて、100Hzから100kHzの周波数範囲で複素インピーダンス法により電気抵抗Rを測定し、プロトン伝導度を次式から計算した。

$$s = d / (t_s \cdot w_s \cdot R)$$

ここで、dは2電極間距離（0.5cm）、 t_s と w_s は、室温で70%RHにおける膜シートの厚さと幅である。水中でのプロトン伝導度の計算には、水中での t_s と w_s 値を用いた。

【0048】

なお、以下の実施例において用いる略語は次のとおり。

NTDA：1, 4, 5, 8、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物

BAPBDS：4, 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ピフェニル-3, 3'-ジスルホン酸

mBAPBDS：4, 4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ピフェニル-3, 3'-ジスルホン酸

2, 2'-BSPB：2, 2'-ビス（3-スルホプロポキシ）ベンジジン

2, 2'-BSPOB：2, 2'-ビス（4-スルホフェノキシ）ベンジジン

DASSPB：3, 5-ジアミノ-3'-スルホ-4'-（4-スルホフェノキシ）ベンゾフェノン

BAPB：4, 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンジジン

BAPBz：1, 3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン

SDCDPS：3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン

DCDPS：4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン

DPE：4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル

TEA：トリエチルアミン

NMP：N-メチルピロリドン

DMAc：N,N-ジメチルアセトアミド

DMSO：ジメチルスルホキシド

【実施例1】

【0049】

スルホン化ポリイミドNTDA-BAPBDS/BAPBz（2/1） r の架橋膜
 特開2003-68326号公報に記載されている方法で、4, 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ピフェニル-3, 3'-ジスルホン酸（BAPBDS）を合成した。スルホン化ジアミンとしてBAPBDSを、非スルホン酸ジアミンとして1, 3-ビス（4-

10

20

30

40

50

アミノフェノキシ)ベンゼン(BAPBz)を用い、乾燥した100mlの四口フラスコ中で2.241g(4.24ミリモル)のBAPBDSと1.43mlのトリエチルアミン(TEA)を21mlのm-クレゾールに加えて溶かし、次いで、0.620g(2.12ミリモル)のBAPBzを添加して溶かした後、1.702g(6.36ミリモル)の1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NTDA)及び1.08gの安息香酸を加え、窒素ガス雰囲気下で混合物を80℃で4時間そして180℃で20間攪拌し、重合反応液を80℃まで冷却後、45mlのm-クレゾールを加え希釈後、多量のアセトンに投入し、析出した固体を濾別し、アセトン洗浄後乾燥した。得られた生成物の溶液粘度 η_{sp}/c (溶媒:m-クレゾール;0.5wt%;35℃)は2.8dl/gであった。生成物をm-クレゾールに溶解し、6wt%の溶液をガラス板上に流延し、100℃で1時間そして120℃で10時間乾燥して、TEA塩型の共重合スルホン化ポリイミド膜を得た。これをメタノールに1日間浸漬し、次いで1M硫酸溶液に30℃で3日間浸漬しプロトン交換した後、水洗し、超純水に3日間浸漬した後風乾し、最後に真空中150℃で1時間次いで180℃で1時間キュアリングして、膜厚約45 μ mのプロトン型のランダム共重合スルホン化ポリイミドNTDA-BAPBDS/BAPBz(2/1)_r膜を得た。

10

【0050】

500mlの丸底セパラブルフラスコに、メタンスルホン酸240gと五酸化リン24gを加え、加温して溶解させてから室温まで冷却した。この溶液に、前記のスルホン化ポリイミド膜(8cm角、2~5枚)を浸漬し、80℃まで加熱して5時間保持した後、膜を取り出し水洗し、超純水に3日間浸漬した後、風乾し、真空下150℃で1時間キュアリングして、架橋膜を得た。

20

【0051】

架橋処理前の膜は、m-クレゾール中で大きく膨潤し、TEA含有m-クレゾールに可溶であったが、架橋処理後の膜は溶媒に不溶であり、膨潤もしなかった。

【実施例2】

【0052】

スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPB/BAPB(2/1)_rの架橋膜

特開2004-155998号公報に記載されている方法で、2,2'-ビス(3-スルホプロポキシ)ベンジジン(2,2'-BSPB)を合成した。スルホン化ジアミンとして2,2'-BSPBを、非スルホン化ジアミンとして4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンジジン(BAPB)を用いる以外、実施例1と同様に重合して、ランダム共重合スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPB/BAPB(2/1)_rを得た。得られた生成物の溶液粘度は6.0dl/gであった。これを、実施例1と同様に、キャスト製膜して、スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPB/BAPB(2/1)_r膜を得た。

30

【0053】

この膜を実施例1と同様に処理して、スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPB/BAPB(2/1)_rの架橋膜を得た。

40

【0054】

架橋処理前の膜は、m-クレゾール中で大きく膨潤し、TEA含有m-クレゾールに可溶であったが、架橋処理後の膜は溶媒に不溶であり、膨潤もしなかった。

【実施例3】

【0055】

スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPOB/BAPB(2/1)_rの架橋膜

文献、ポリマー プレプリント ジャパン、第54巻1434頁(2005)に記載されている方法で、2,2'-ビス(4-スルホフェノキシ)ベンジジン(2,2'-BSPOB)を合成した。スルホン化ジアミンとして2,2'-BSPOBを、非スルホン化

50

ジアミンとしてBAPBを用いる以外、実施例1と同様に重合して、ランダム共重合スルホン化ポリイミドNTDA₂, 2' B S P O B / B A P B (2 / 1)_rを得た。得られた生成物の溶液粘度は4.0 dl / gであった。これを、実施例1と同様に、キャスト製膜して、ランダム共重合スルホン化ポリイミドNTDA₂, 2' B S P O B / B A P B (2 / 1)_r膜を得た。

【0056】

この膜を実施例1と同様に処理して、スルホン化ポリイミドNTDA₂, 2' B S P O B / B A P B (2 / 1)_rの架橋膜を得た。

【0057】

架橋処理前の膜は、m-クレゾール中で大きく膨潤し、TEA含有m-クレゾールに可溶であったが、架橋処理後の膜は溶媒に不溶であり、膨潤もしなかった。

10

【実施例4】

【0058】

スルホン化ポリイミドNTDA_mBAPBDSの架橋膜

文献、ポリマー 第42巻359-373頁(2001)とジャーナル ポリマー サイエンス、ポリマー ケミストリー 第42巻1432-1440頁(2004)に記載されている方法により、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル-3,3'-ジスルホン酸(mBAPBDS)を合成した。mBAPBDSを用い非スルホン酸ジアミンを用いない以外は実施例1と同様に重合して、スルホン化ポリイミドNTDA_mBAPBDSを得た。溶液粘度は2.0 dl / gであった。生成物ポリマーとポリマー重量の2wt%のフェニルエーテルをm-クレゾールに溶解し、ガラス板上に流延し、実施例1と同様に製膜そして後処理して、少量のフェニルエーテル含有スルホン化ポリイミドNTDA_mBAPBDS膜を得た。

20

【0059】

この膜を、30℃で72時間保持した以外は実施例1と同様に処理して、スルホン化ポリイミドNTDA_mBAPBDSの架橋膜を得た。

架橋処理前の膜は、m-クレゾール中で大きく膨潤し、TEA含有m-クレゾールに可溶であったが、架橋処理後の膜は溶媒に不溶であり、膨潤もしなかった。

【実施例5】

【0060】

スルホン化ポリイミドNTDA-DASSPB/BAPBz(3/2)-sの架橋膜

文献、ポリマー プレプリント ジャパン、第53巻4766-4767頁(2004)に記載されている方法で、3,5-ジアミノ-3'-スルホ-4'-(4-スルホフェノキシ)ベンゾフェノン(DASSPB)を合成した。乾燥した100mlの四口フラスコ中で1.670g(3.6ミリモル)のDASSPBと2.1mlのTEAを24mlのm-クレゾールに加えて溶かした後、1.287g(4.8ミリモル)のNTDA及び1.53gの安息香酸を加え、窒素ガス雰囲気下で混合物を80℃で4時間そして180℃で5時間攪拌した。重合反応液を室温まで冷却後、15mlのm-クレゾール、0.701g(2.4ミリモル)のBAPBz、0.536g(2.0ミリモル)のNTDAそして0.51gの安息香酸を加え、反応液を80℃で4時間それから180℃で15時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、多量のアセトンに投入し、析出した固体を濾別し、アセトン洗浄後乾燥した。得られた生成物の溶液粘度は0.8 dl / gであった。これを、実施例1と同様に、キャスト製膜して、シークエンス化ブロック共重合スルホン化ポリイミドNTDA-DASSPB/BAPBz(3/2)-s膜を得た。

30

40

【0061】

この膜を実施例1と同様のメタンスルホン酸/五酸化リン溶液に浸漬し、30℃で3日間保持した後、膜を取り出し水洗し、超純水に3日間浸漬した後、風乾し、真空下150℃で1時間キュアリングして、スルホン化ポリイミドNTDA-DASSPB/BAPBz(3/2)-sの架橋膜を得た。

【0062】

50

架橋処理前の膜は、*m*-クレゾール中で大きく膨潤し、TEA含有*m*-クレゾールに可溶であったが、架橋処理後の膜は溶媒に不溶であり、膨潤もしなかった。またこの膜の弾性率、破断応力、破断伸度は、未架橋膜では、それぞれ1.3 GPa、56 MPa、8%であり、架橋膜では、それぞれ1.2 GPa、70 MPa、20%であり、架橋により膜強度が改善された。

【実施例6】

【0063】

スルホン化ポリアリルエーテルスルホンDPE-SDCDPS/DCDPS(1/2)-rの架橋膜

文献、ジャーナル ポリマーサイエンス、ポリマーケミストリー 第41巻2264-2276頁(2003)に記載されている方法により、3,3'-ジスホ-4,4'-ジクロロジフェニルスルホン(SDCDPS)を合成し、次いで、SDCDPS 2ミリモルと4,4'-ジクロロジフェニルスルホン(DCDPS) 4ミリモルを4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル(DPE) 6ミリモルと縮重合して、ポリマー生成物を得た。生成ポリマーの溶液粘度(溶媒:DMAc; 0.5 wt%; 35)は1.5 dl/gであった。生成物をDMAcに溶解し、7 wt%の溶液をガラス板上に流延し、100で1時間そして120で10時間乾燥して、Na塩型の共重合スルホン化ポリマー膜を得た。これを1M硫酸溶液に30で3日間浸漬しプロトン交換した後、水洗し、超純水に3日間浸漬した後風乾し、最後に真空中150で10時間キュアリングしてプロトン型のランダム共重合スルホン化ポリアリルエーテルスルホンDPE-SDCDPS/DCDPS(1/2)-r膜を得た。

【0064】

この膜を、実施例1と同様のメタンスルホン酸/五酸化リン溶液に浸漬し、80で8時間保持した後、膜を取り出し水洗し、超純水に3日間浸漬した後、風乾し、真空下150で1時間キュアリングして、ランダム共重合スルホン化ポリアリルエーテルスルホンDPE-SDCDPS/DCDPS(1/2)-rの架橋膜を得た。

【0065】

架橋処理前の膜は、NMPに可溶であったが、架橋処理後の膜は溶媒に不溶であり、膨潤もしなかった。また、この未架橋膜はメタノールに溶解したが、架橋膜はメタノールに不溶であり、ほとんど膨潤しなかった。

【実施例7】

【0066】

スルホン化ポリアリルエーテルスルホンDPE-SDCDPS/DCDPS(2/3)-rの架橋膜

SDCDPS/DCDPSのモル比を2/3にした以外は、実施例6と同様にし、重合して、ポリマー生成物を得た。生成ポリマーの溶液粘度は2.2 dl/gであった。生成物をDMAcに溶解し、実施例5と同様に製膜して、プロトン型のランダム共重合スルホン化ポリアリルエーテルスルホンDPE-SDCDPS/DCDPS(2/3)-r膜を得た。

【0067】

この膜を、85%濃リン酸溶液に室温で10時間浸漬した後、膜を取り出し、ティシュペーパーでふき取り、真空中で60で5時間、100で5時間そして170で24時間加熱した。その後、膜を超純水に3日間浸漬した後、風乾し、真空下150で1時間キュアリングして、ランダム共重合スルホン化ポリアリルエーテルスルホンDPE-SDCDPS/DCDPS(2/3)-rの架橋膜を得た。

【0068】

架橋処理前の膜は、NMPに可溶であったが、架橋処理後の膜は溶媒に不溶であり、膨潤もしなかった。また、この未架橋膜はメタノールに溶解し、50 wt%メタノール水溶液に大きく膨潤したが、架橋膜はメタノールに不溶であり、50 wt%メタノール水溶液にもほとんど膨潤しなかった。

(膜の評価結果)

上記実施例で調整した架橋処理前の未架橋膜と架橋処理後の架橋膜の耐水性、吸水性、プロトン伝導性を評価した。その結果を表1に示す。また、実施例2と3の未架橋膜と架橋膜の耐水性試験前後での膜の引っ張り試験と曲げ試験の結果を表2に示す。

【0069】

以上の結果より、以下のことが分かる。

【0070】

1) いずれの実施例でも、架橋処理により、膜の高温耐水性が大幅に改善された。実施例2と3では、未架橋膜はかなり高い耐水性を有するが、架橋により耐水性がさらに改善されることが、表2の引っ張り試験結果から分かる。

10

【0071】

2) 100 での吸水率は、実施例2を除いて、架橋により低下しており、未架橋膜の高温での吸水率の高い実施例4と7で、その低下が大きい。

【0072】

3) プロトン伝導度は、架橋により若干減少したが、架橋後も十分に高いプロトン伝導度を示した。

【0073】

4) 実施例2では、架橋により吸水率が増加するため、プロトン伝導度も若干増加した。

【0074】

5) 実施例6と7の例のように、メタノールに可溶または大きく膨潤する膜でも、架橋により、膜がメタノールに不溶になり、膜膨潤も大きく抑制されるので、このような架橋膜は、メタノール直接形燃料電池用の電解質膜としての応用が可能になる。

20

【0075】

【表 1】

表 1.膜の特性評価結果

実施例	架橋膜 未架橋膜	IEC ^a (meq/g)	吸水率 (wt %)		耐水性 ^b (130°C,192h)	プロトン伝導度 ^c (mS/cm)		
			30°C	100°C		水中	70% RH	
実施例 1	未架橋膜	1.96	58	77	II, C	102	13	10
	架橋膜		64	71				
実施例 2	未架橋膜	2.02	72	95	III, A	154	15	
	架橋膜		100	130				
実施例 3	未架橋膜	1.89	78	109	V, C	157	24	
	架橋膜		80	95				
実施例 4	未架橋膜	2.63	180	溶解	溶解	320	40	
	架橋膜		110	130				
実施例 5	未架橋膜	1.91	63	94	溶解	135	21	20
	架橋膜		60	80				
実施例 6	未架橋膜	1.42	39	70	1, 測定不可	101	7.3	
	架橋膜		40	60				
実施例 7	未架橋膜	1.66	65	150	溶解	160	15	
	架橋膜		55	85				

^aイオン交換容量 (計算値) ;

^b130°C熱水に 192 時間浸漬後測定、膜形状・強度の観点から、I < II < III < IV < V (良)、プロトン伝導度の観点から、A < B < C (良) ; ^c 60°C。

【 0 0 7 6 】

30

【表 2】

表2. 引っ張り試験・折り曲げ試験結果

実施例	サンプル	弾性率 (GPa)	破断応力 (MPa)	破断伸度 (%)	折り曲げ 試験	
実施例 2	未架橋膜 未処理	2.3	143	93	V	
	100%RH、130°C、96t	2.1	38	3	IV	
実施例 2	架橋膜 未処理	1.5	99	52	V	40
	水浸漬、130°C、192t	1.7	51	12	V	
実施例 3	未架橋膜 未処理	3.1	130	41	V	
	水浸漬、130°C、192t	2.4	69	9	V	
実施例 3	架橋膜 未処理	2.5	102	20	V	
	水浸漬、130°C、192t	2.5	79	16	V	

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 7 】

本発明は新規なスルホン酸型陽イオン交換樹脂膜の製造方法であり、得られるスルホン

50

酸型陽イオン交換膜は、食塩などの塩類水溶液の濃縮、脱塩、果汁の脱酸、食塩等の塩の分解、燃料電池の隔膜などの用途に用いられる可能性を有している。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】本発明においてスルホン酸基を有する高分子物質とスルホン酸基は有しないが、水素を結合した電子密度の高い炭素が存在する高分子物質とを架橋させる場合の模式図である。

【図2】本発明において、一分子中にスルホン酸基と水素を結合した電子密度の高い炭素とを併せ持ち高分子化合物を架橋させる場合の模式図である。

【図3】本発明において、スルホン酸基を有するが水素を結合した電子密度の高い炭素が存在しない高分子化合物を、水素を結合した電子密度の高い炭素を2個以上有する低分子化合物を介して架橋させる場合の模式図である。

【図4】実施例1によって得られた架橋陽イオン交換樹脂の構造を示す模式図である。

【図5】実施例2によって得られた架橋陽イオン交換樹脂の構造を示す模式図である。

【図6】実施例3によって得られた架橋陽イオン交換樹脂の構造を示す模式図である。

【図7】実施例4によって得られた架橋陽イオン交換樹脂の構造を示す模式図である。

【図8】実施例6によって得られた架橋陽イオン交換樹脂の構造を示す模式図である。

10

【図1】

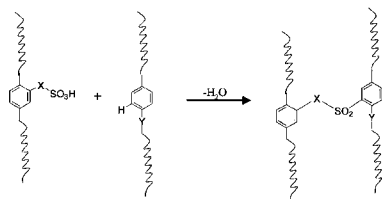


図1 スルホン基による架橋の模式図
X：直接結合、アルキレン基または芳香族基
Y：電子供与性基（エーテル結合など）

【図3】

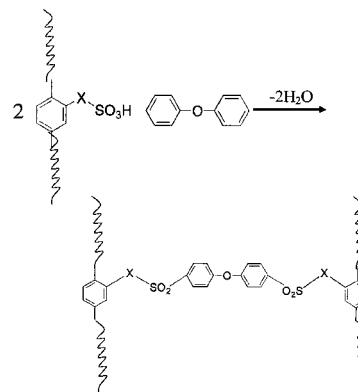
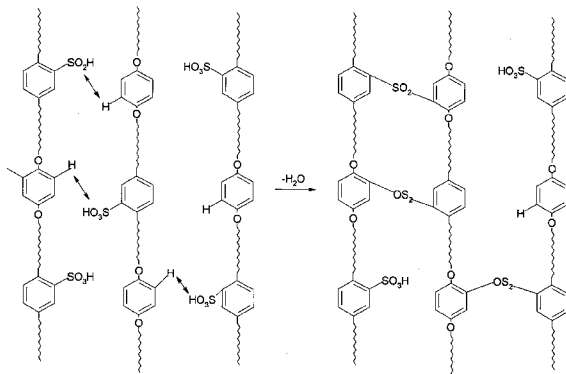


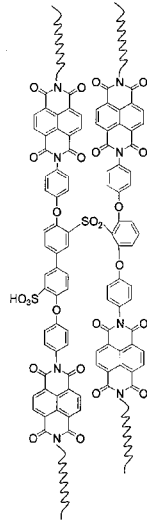
図3 スルホン基による架橋の模式図
(活性水素源となる芳香族低分子を用いる場合)
X：直接結合、アルキル基または芳香族基

【図2】



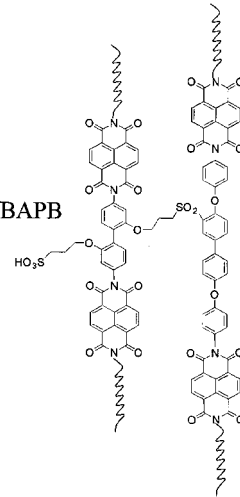
【 図 4 】

NTDA-BAPBDS/BAPBz



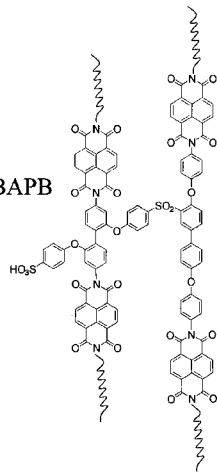
【 図 5 】

NTDA-2,2'-BSPB/BAPB



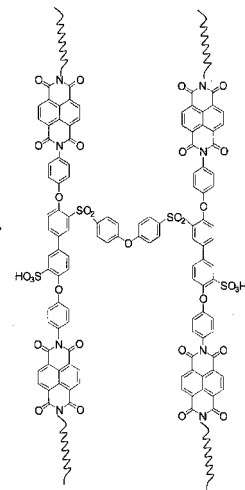
【 図 6 】

NTDA-2,2'-BSPOB/BAPB

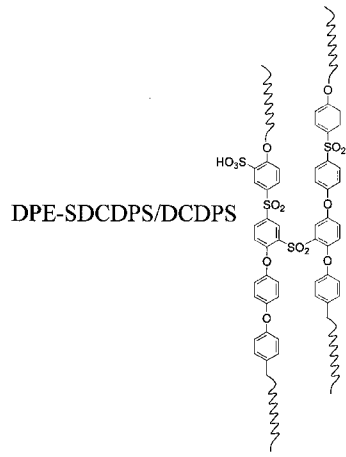


【 図 7 】

NTDA-BAPBDS/phenyl ether



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 1 D	71/82	(2006.01)	B 0 1 D	71/82	5 0 0
H 0 1 M	8/02	(2006.01)	H 0 1 M	8/02	P
H 0 1 M	8/10	(2006.01)	H 0 1 M	8/10	

審査官 加藤 幹

(56)参考文献 特開2005-243493(JP,A)
 Jianhua Fang et al., Preparation of Crosslinked Sulfonated Polyimide Membranes for Fuel Cell Application, 高分子学会予稿集, 日本, 社団法人高分子学会, 2005年 9月 5日, 54巻2号, pp.4507-4508

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J	5 / 2 2
B 0 1 D	7 1 / 6 4
B 0 1 D	7 1 / 6 8
B 0 1 D	7 1 / 8 2
B 0 1 J	3 9 / 2 0
B 0 1 J	4 7 / 1 2
H 0 1 M	8 / 0 2
H 0 1 M	8 / 1 0