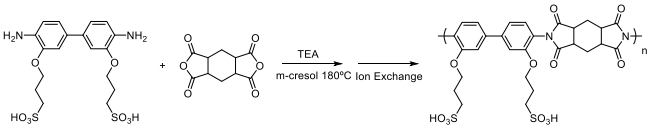
高プロトン伝導性スルホン化ポリイミド薄膜における半脂環式主鎖と組織構造の検討

Study on semi-alicyclic main chain and organized structure in highly proton-conductive sulfonated polyimide thin films

北陸先端大マテリアル [1]，名大院工 [2]，立教大理 [3]
○長尾祐樹 [1], 高倉健作 [1], 小野祐太朗 [1], 末次輝太 [2]，原光生 [2]，永野修作 [3]
JAIST[1], Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.[2], College of Sci., Rikkyo Univ. [3]
°Yuki Nagao [1], Kensaku Takakura[1], Yutaro Ono[1], Kota Suetsugu[2], Mitsuo Hara[2], Shusaku Nagano[3]
E-mail: ynagao@jaist.ac.jp

高プロトン伝導性高分子には、エネルギー変換、センサー、アクチュエータ等様々な用途がある。その分子設計は、強酸性基を骨格に導入し、含水による親疎水の相分離構造内の親水チャネルがプロトンを輸送することに基づいてきた。Nafion のような高プロトン伝導性高分子は長距離秩序を持たないために、構造とプロトン伝導の相関を分子設計にフィードバックすることは容易ではない。これに対して、分子の配向性や組織構造等の高分子特有の高次構造に着目したプロトン伝導性高分子の研究報告が増加している。[1-3]我々の研究グループは広義のリオトロピック液晶性により含水に応じて長距離秩序（ラメラ構造）を示すスルホン化ポリイミド(Alkyl sulfonated polyimide, ASPI)薄膜を見出し、その組織構造とプロトン伝導性の相関を報告してきた。[1] 一般的に長距離秩序に乏しい高分子において、プロトン伝導度は分子量の高低によって大きな変化を示すことはない。一方で、組織構造を有する ASPI 薄膜においては、プロトン伝導度および長距離秩序が分子量に強く依存することを見出し、2018 年秋季学術講演会で討論した。本研究では、リオトロピック液晶性に求められる主鎖の剛直性を弱めることで、組織構造化の検討を行った。

Scheme 1 のように脂環式主鎖の ASPI (イオン交換容量 = 2.9 meq g^{-1})を酸無水物モノマー1,2,4,5-cyclohexanetetracarboxylic dianhydride と既報のジアミンモノマー3,3'-bis(sulfopropoxy)-4,4'-diaminobiphenyl を1:1のモル比で9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide (DOPO)を触媒として加えて得た。[4]DOPO の有無で重量平均分子量は 4.0×10^4 (HM_w)と 2.5×10^4 (LM_w)と変化した。得られた二つの ASPI 薄膜に対して、湿度(RH)制御下における斜入射小角 X 散乱(in situ GISAXS)、交流インピーダンス測定、水晶振動子マイクロバランス（in situ QCM）法および赤外分光(in situ IR)を行った。その結果、前回の討論と同様にプロトン伝導度と長距離秩序が分子量に強く影響した。HM_w と LM_w の ASPI 薄膜のプロトン伝導度は 25 ℃、相対湿度 95%でそれぞれ 1.5×10^{-1} および 3.0×10^{-2} S cm^{-1} であった。また、LM_w の ASPI 薄膜では明確なラメラ構造は観測されなかった。この理由は本研究の狙い通り、リオトロピック液晶性に求められる主鎖の剛直性が不十分であったためと理解できる。一方で､分子量を向上させるとラメラ構造が得られることが新たにわかった。



Scheme 1 脂環式主鎖スルホン化ポリイミドの合成

References
1) Y. Nagao, *Sci. Tech. Adv. Mater*, **21**, 79 (2020). 2) T. Kato, *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 17001 (2017). 3) J. Matsui, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **3**, 1394 (2011). 4) K. Takakura, *et al.*, *Polym. J.*, **51**, 31 (2019).

© 2021年 応用物理学会