(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-105977
(P2017-105977A)
(43)公開日　平成29年6月15日(2017.6.15)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 65/326	***(2006.01)***	C08G	65/326		4J005
C08G 65/332	***(2006.01)***	C08G	65/332		5H026
H01M 8/02	*(2016.01)*	H01M	8/02	P	5H126
H01M 8/10	*(2016.01)*	H01M	8/10		

審査請求 未請求　請求項の数 3　ＯＬ　（全 19 頁）

(21)出願番号　特願2016-170082 (P2016-170082)
(22)出願日　平成28年8月31日 (2016.8.31)
(31)優先権主張番号　特願2015-230930 (P2015-230930)
(32)優先日　平成27年11月26日 (2015.11.26)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

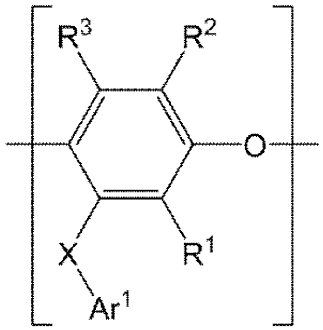
(71)出願人　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100147485
弁理士　杉村　憲司
(74)代理人　100181272
弁理士　神　紘一郎
(72)発明者　福圓　真一
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地　旭化成株式会社内
(72)発明者　西野　宏
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地　旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スルホン基含有ポリフェニレンエーテル、プロトン伝導膜

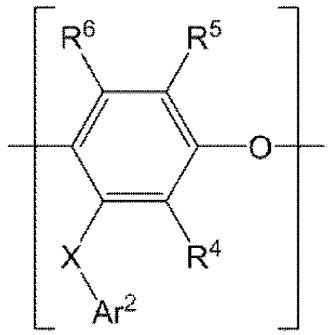
(57)【要約】　（修正有）
【課題】熱によるスルホン基の脱離を抑制することによって、耐久性に優れるスルホン基含有ポリフェニレンエーテルの提供。
【解決手段】スルホン基以外の基で置換されていてよいアリール基に末端結合されている二価の電子求引基にて置換されている、ハロゲン、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリル基、アリール基、又はシアノ基で置換されてもよい１，４－フェニレンオキシドの繰り返し単位と、少なくとも一つのスルホン基で置換されているアリール基に末端結合されている二価の電子求引基にて置換されている、ハロゲン、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリル基、アリール基、又はシアノ基で置換されてもよい１，４－フェニレンオキシドの繰り返し単位を含む、スルホン基含有ポリフェニレンエーテル。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（１）および一般式（２）で示される構成成分を含むことを特徴とする、スルホン基含有ポリフェニレンエーテル。
【化１】



・・・（１）

（式（１）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{3}は、各々独立して、水素、ハロゲン、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリル基、アリール基、シアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つであり；Ｘは、二価の電子求引基であり；Ａｒ^{1}は、スルホン基以外の基で置換されていてよいアリール基である。）
【化２】



・・・（２）

（式（２）中、Ｒ^{4}～Ｒ^{6}は、各々独立して、水素、ハロゲン、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリル基、アリール基、シアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つであり；Ｘは、二価の電子求引基であり；Ａｒ^{2}は、少なくとも一つのスルホン基で置換されているアリール基である。）
【請求項２】
前記一般式（１）および前記一般式（２）で示される構成成分に対する、前記一般式（１）で示される構成成分の割合が３０～９５モル％であり、前記一般式（２）で示される構成成分の割合が５～７０モル％である、請求項１に記載のスルホン基含有ポリフェニレンエーテル。
【請求項３】
請求項１又は２に記載のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルを含むことを特徴とする、プロトン伝導膜。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、スルホン基含有ポリフェニレンエーテル、プロトン伝導膜に関するものである。

【背景技術】
【０００２】
固体高分子形燃料電池は、プロトン伝導膜の両面に電極を接合し、プロトン伝導膜－電極構造のアノード側に水素、カソード側に酸素又は空気を供給して、電極両端に生じる電位差より発電するものである。
【０００３】
このとき、プロトン伝導膜に用いられる固体高分子電解質としては、高プロトン伝導性、低ガス透過性であり、化学的・機械的な安定性も高いことが必要とされる。
【０００４】
プロトン伝導膜としては、主にナフィオン（登録商標、米デュポン社製）を代表例とする、非常に高価なパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマーが採用されてきた。パーフルオロスルホン酸系の膜は、高プロトン伝導性・高安定性を示すものの、高温・低湿領域でのプロトン伝導性が十分でなく、また製造コストが高いという問題点があった。
【０００５】
このような欠点を克服するものとして、炭化水素系の高分子にスルホン基が導入されてなるプロトン伝導膜が着目されている。例えば、ポリアリールエーテルスルホンをスルホン化したもの（例えば、非特許文献１参照）、ポリエーテルエーテルケトンをスルホン化したもの（例えば、特許文献１、２参照）等が例示される。
【０００６】
さらなる例として、ポリフェニレンエーテルをスルホン化したもの（例えば、非特許文献２参照）も挙げられる。この例では、汎用エンプラとして用いられるポリフェニレンエーテルであるポリ（２，６－ジメチル－１，４フェニレンエーテル）を基材としており、かかるプロトン伝導膜は、変性が容易であること、経済性に優れることから、最も期待される材料の一つである。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開平６－９３１１４号公報
【特許文献２】特開２００５－２５５８５０号公報
【特許文献３】特開２００２－１１０１７４号公報
【特許文献４】米国特許出願公開第２００２／００９１２２５号明細書（第１～２頁）
【非特許文献】
【０００８】
【非特許文献１】Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｍｂｒａｎｃｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ，Ｖｏｌ．８３（１９９３）ｐ．２１１－２２０
【非特許文献２】Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ，Ｖｏｌ．２９（１９８４）ｐ．４０１７－４０２７
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
しかしながら、優れた経済性のため高分子膜への応用期待されているポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）では、スルホン化により主鎖骨格の芳香環上に導入されたスルホン基の熱による脱離を抑制することが困難であった。スルホン基の脱離は、ポリフェニレンンエーテルの主鎖骨格が電子豊富であるために生じるものである。
【００１０】
この課題を解決するために、ルイス酸とスルトンとを用いて、ポリフェニレンエーテルの母骨格にアルキル基を介してスルホン基を導入する方法が報告されている（例えば、特許文献３参照）。しかし、この方法は、スルトンの反応性の低さから、高温、長時間の反応条件を必要とするため、必ずしも実用的な方法ではない。
【００１１】

また、熱によるスルホン基の脱離が抑制されたポリマーとして、電子求引性の芳香環上にスルホン基を導入したモノマーを用いて重合することによって得られる、熱的に安定性の高いスルホン化ポリアリールエーテルスルホン系化合物が報告されている（例えば、特許文献４参照）。しかしながら、この方法は、モノマーの反応性の低さから、ポリマーを得るのに要する重合反応時間が長くなり、ポリマーの経済性に問題があった。

【００１２】

さらに、熱的安定性やプロトン導電性を向上させるために、高度に設計された非フッ素型芳香族高分子膜も報告があるものの、合成方法が複雑であるという問題がある。

【００１３】

そこで、本発明は、熱安定性が良好であり、プロトン伝導性に優れ、耐熱水溶解性が高い、プロトン伝導膜の材料として好適な、スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

このような状況のもと、上記従来技術に伴う問題点を解消すべく鋭意検討した結果、ポリフェニレンエーテルの主鎖骨格に、二価の電子求引基及びアリール基を導入し、その後スルホン基を導入することによって、スルホン化されたポリフェニレンエーテルが、熱的に安定であり、プトロン伝導性に優れ、耐熱水溶解性が高く、熱処理後も電気化学的に安定なプロトン伝導膜となり得ることを見出すに至った。

本発明では、ポリフェニレンエーテルの主鎖骨格に二価の電子求引基を導入することで、母骨格の電子豊富さが低減され、かつ、母骨格周りが立体的に混み合うために、スルホン化が生じにくくなる。そして、母骨格周りより混み合っていない（空間的に反応が生じやすい）、側鎖の芳香族炭化水素基にスルホン化が優先的に生じる。上記事情のため、本発明では、熱による脱スルホン化を効果的に抑制することができる。

また、本発明は、簡単な合成法で効率的に製造でき、安価な、汎用エンプラを用いることが可能であるため、経済的にも優れていると言える。

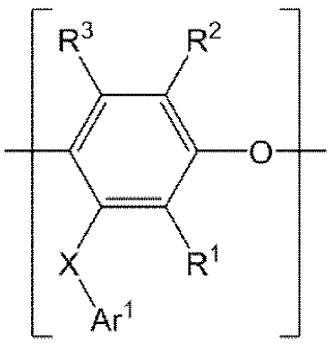
【００１５】

すなわち、本発明は以下の通りである。

【００１６】

［１］一般式（１）および一般式（２）で示される構成成分を含むことを特徴とする、スルホン基含有ポリフェニレンエーテル。

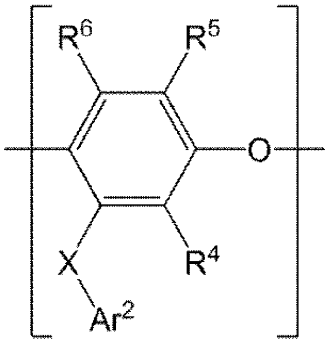
【化１】



・・・（１）

（式（１）中、R^1～R^3は、各々独立して、水素、ハロゲン、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリル基、アリール基、シアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つであり；Ｘは、二価の電子求引基であり；Ar^1は、スルホン基以外の基で置換されていてよいアリール基である。）

【化２】



・・・（２）

（式（２）中、Ｒ^{4}～Ｒ^{6}は、各々独立して、水素、ハロゲン、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリル基、アリール基、シアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つであり；Ｘは、二価の電子求引基であり；Ａｒ^{2}は、少なくとも一つのスルホン基で置換されているアリール基である。）

【００１７】

［２］前記一般式（１）および前記一般式（２）で示される構成成分に対する、前記一般式（１）で示される構成成分の割合が３０～９５モル％であり、前記一般式（２）で示される構成成分の割合が５～７０モル％である、［１］に記載のスルホン基含有ポリフェニレンエーテル。

【００１８】

［３］［１］又は［２］に記載のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルを含むことを特徴とする、プロトン伝導膜。

【発明の効果】

【００１９】

本発明によれば、熱安定性が良好であり、熱安定性が良好であり、プロトン伝導性に優れ、耐熱水溶解性が高い、プロトン伝導膜の材料として好適な、スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

本発明は、新規なスルホン化の導入手法により、スルホン基の脱離が抑制され、熱安定性に優れた、スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを調製して、イオン伝導性に優れた、特に燃料電池用電解質膜として有用な、高分子材料を提供するものである。

【００２１】

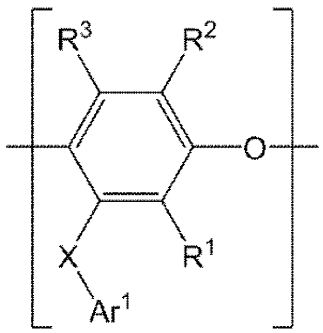
以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」ともいう。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【００２２】

（スルホン基含有ポリフェニレンエーテル）

本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルは、下記一般式（１）および下記一般式（２）で示される構成成分を含むことを特徴とする。

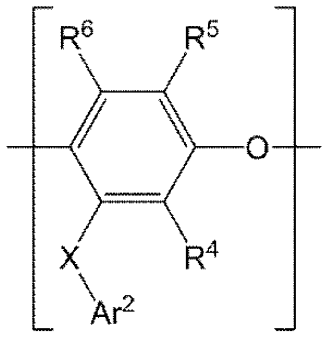
【化３】



・・・（１）

（式（１）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{3}は、各々独立して、水素、ハロゲン、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリル基、アリール基、シアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つであり；Ｘは、二価の電子求引基であり；Ａｒ^{1}は、スルホン基以外の基で置換されていてよいアリール基である。）

【化４】



・・・（２）

（式（２）中、Ｒ^{4}～Ｒ^{6}は、各々独立して、水素、ハロゲン、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリル基、アリール基、シアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つであり；Ｘは、二価の電子求引基であり；Ａｒ^{2}は、少なくとも一つのスルホン基で置換されているアリール基である。）

【００２３】

式（１）及び式（２）においては、下記の態様が好ましい。

Ｒ^{1}～Ｒ^{6}におけるアルキル基及びフッ化アルキル基の炭素数としては、１～１２個が好ましく、より好ましくは１～４個である。

Ｒ^{1}～Ｒ^{6}のアリル基としては、２－プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、２－ヘキセルニル基が好ましい。

Ｒ^{1}～Ｒ^{6}の（すなわち主鎖側の）アリール基としては、フェニル基やベンジル基が好ましい。

Ｘの二価の電子求引基としては、－Ｃ（Ｏ）－（カルボニル基（ケト基））、－Ｓ（Ｏ）－（スルホキシド）、－Ｓ（Ｏ）$_{2}$－（スルホン）、－Ｐ（Ｏ）$_{2}$－（ホスホニル基）が挙げられ、－Ｃ（Ｏ）－（カルボニル基（ケト基））が好ましい。

Ａｒ^{2}の（すなわち側鎖側の）アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ベンジル基が好ましい。

【００２４】

本発明の様態では、Ａｒ^{1}は、スルホン基以外の基で置換され得るものである。また、Ａｒ^{2}の芳香環骨格の置換基のうち少なくとも一つは、スルホン基である。ここで、スルホン基の芳香環骨格における結合位置は、特に限定されない。また、スルホン基の結合位置の数は、一つに限定されることなく、二つや三つとしてもよい。

【００２５】
本発明の様態では、ポリフェニレンエーテルの主鎖以外の芳香環上に、選択的にスルホン基を導入することにより、スルホン基の脱離を抑制することができる。その結果、熱的に安定なスルホン基含有ポリフェニレンエーテルを提供することができる。
【００２６】
本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルでは、下記の理由により、前述の一般式（１）および一般式（２）で示される構成成分に対する、一般式（１）で示される構成成分の割合が３０～９５モル％であり、一般式（２）で示される構成成分の割合が５～７０モル％であることが好ましく、一般式（１）で示される構成成分の割合が６０～９５モル％であり、一般式（２）で示される構成成分の割合が５～４０モル％であることがより好ましい。なお、一般式（１）および一般式（２）で示される構成成分に対する、一般式（２）で示される構成成分の割合を、スルホン化率とも称する。
スルホン化率が上記範囲であれば、スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを固体高分子電解質膜として用いた際に、高いプロトン伝導性が得られ、また、高い膜強度を維持することができる。
そして、スルホン化率は、樹脂を固体高分子電解質膜として備えた燃料電池の発電効率を高める観点から、５モル％以上であることが好ましく、１５モル％以上であることがさらに好ましく、２５モル％以上であることが特に好ましく、また、固体高分子電解質膜の膨潤を低減させる観点から、７０モル％以下であることが好ましく、６０モル％以下であることがより好ましく、５０モル％以下であることがさらに好ましく、４０モル％以下であることが特に好ましく、３５モル％以下であることがさらに特に好ましい。
なお、樹脂のスルホン化率は、特に断りのない限り、樹脂を室温（例えば、３０℃）で２４時間乾燥させた後における値を指す。
【００２７】
本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのイオン交換容量としては、所望のプロトン伝導性が発現できる限り特に制限されないが、スルホン化率の理由と同様の理由から、０．５～３．５ｍｅｑ／ｇ（ミリ当量／ｇ）であることが好ましく、０．５～２．５ｍｅｑ／ｇ（ミリ当量／ｇ）であることがより好ましく、１．５～２．５ｍｅｑ／ｇであることがさらに好ましく、１．２～２．５ｍｅｑ／ｇであることが特に好ましい。
なお、イオン交換容量は、常法により求めることができる。
【００２８】
なお、樹脂のスルホン化量が多過ぎる場合、樹脂の耐水性が低下し、水中での溶解・分解が生じてしまうことがあり、プロトン伝導膜として好ましくない。
【００２９】
イオン交換容量は、スルホン化剤の量や反応溶液中における濃度、スルホン化剤による反応の反応時間や反応温度により、調整さすることができ、例えば、イオン交換容量を高める場合、スルホン化剤を多くし、かつスルホン化剤との反応時間を長くすればよい。
【００３０】
本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルの構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルにより、６７７ｃｍ$^{-1}$、１，１４０ｃｍ$^{-1}$、３，４００ｃｍ$^{-1}$のスルホン基の吸収ピークの有無で、確認することができる。
また、上記構造は、例えば、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより、確認することもできる。
【００３１】
（スルホン基含有ポリフェニレンエーテルの製造方法）
本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルの製造方法は、特に限定されないが、例えば、ベースとなるポリフェニレンエーテルに二価の電子求引基及びアリール基を導入して、変性ポリフェニレンエーテルを合成し、その後、変性ポリフェニレンエーテルにスルホン基を導入して、スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを合成する方法が挙げられる。
【００３２】

上記変性ポリフェニレンエーテルを合成する方法は、特に限定されないが、例えば、フリーデルクラフツアシル化反応を用いて、ポリフェニレンエーテルの芳香環骨格にアシル基、特に、芳香族炭化水素基を有するアシル基；スルホン基、特に、芳香族炭化水素基を有するスルホン基；スルフィニル基、特に、芳香族炭化水素基を有するスルフィニル基；ホスホニル基、特に、芳香族炭化水素基を有するホスホニル基；等を導入する方法等が挙げられる。

フリーデルクラフツアシル化反応では、より具体的には、塩化アルミニウム、塩化スズ等のルイス酸（金属ハロゲン化物）の存在下で、ポリフェニレンエーテルと酸ハロゲン化物等とを反応させる。

【００３３】

反応溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化メチレン等が使用される。

反応条件としては、Ｌｉ，Ｑ．；Ｌｉｕ，Ｌ．；Ｌｉａｎｇ，Ｓ．；Ｌｉ，Ｑ．；Ｊｉｎ，Ｂ．；Ｂａｉ，Ｒ．；Ｐｏｌｙｍ．Ｃｈｅｍ．，２０１４，５，２４２５－２４３２．に記載の条件を採用することができる。

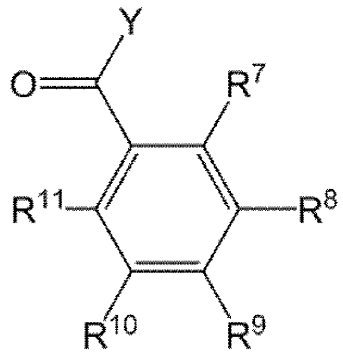
【００３４】

上記ベースとなるポリフェニレンエーテルとしては、特に限定されないが、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）とポリ（２，３，６－トリメチル－１，４－フェニレンエーテル）とのブロック共重合体やこれらの混合物、２，６－ジメチルフェノールと２，３，６－トリメチルフェノールとのランダム共重合体が好ましい。

【００３５】

上記酸ハロゲン化物としては、特に限定されないが、下記一般式（３）で示される化合物が挙げられる。

【化５】



・・・（３）

（式（３）中、Ｙは、フッ素以外のハロゲンであり；Ｒ^{7}～Ｒ^{11}は、各々独立して、水素、ハロゲン、アルキル基、フッ素化アルキル基、アリル基、アリール基、シアノ基であり、ここで、Ｒ^{7}～Ｒ^{11}の少なくとも一つは、水素である。）

【００３６】

また、酸ハロゲン化物としては、上記一般式（３）において、カルボニル基と結合している側鎖芳香族炭化水素基を、フェニル基に代えて、ナフチル基、アントラセニル基等の多環式芳香族炭化水素基とした、化合物も挙げられる。

さらに、上記一般式（３）において、カルボニル基と結合している基を、フェニル基に代えて、カルボニル基と側鎖芳香族炭化水素基との間にアルキル基を挟む形式で両者を連結することを可能にするアリール基（例えば、ベンジル基等）とした、化合物も挙げられる。

【００３７】

また、酸ハロゲン化物としては、上記一般式（３）において、［－Ｃ（Ｏ）－］部分に代えて［－Ｓ（Ｏ）$_{2}$－］部分とした化合物（ハロゲン化スルホニルともいう。）；上記

一般式（３）において、［－Ｃ（Ｏ）－］部分に代えて［－Ｓ（Ｏ）－］部分とした化合物（ハロゲン化スルフィニルともいう）；上記一般式（３）において、［－Ｃ（Ｏ）－］部分に代えて［－Ｐ（Ｏ）－］部分とした化合物（ハロゲン化ホスホニルともいう）；も挙げられる。

【００３８】

フリーデルクラフツアシル化反応によるアシル化は、１００モル％であることが特に好ましいが、９０～１００モル％であればより好ましく、８５～１００モル％であれば好ましい。

なお、アシル化は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより、確認することができる。

【００３９】

ポリフェニレンエーテルの極限粘度としては、スルホン基を導入したときの溶媒からの単離性、および耐熱性を高める観点から、０．２５ｄＬ／ｇ以上であることが好ましく、０．３０ｄＬ／ｇ以上であることがさらに好ましく、また、スルホン基導入時の溶液粘度が高くなり過ぎることを防ぎ、撹拌・送液等のハンドリング性を高める観点から、１．４５ｄＬ／ｇ以下であることが好ましく、０．７０ｄＬ／ｇ以下であることがさらに好ましい。

なお、極限粘度は、下記のようにして求められる。すなわち、変性ポリフェニレンエーテル０．５ｇをクロロホルムに溶解し、１００ｍＬ以上（濃度０．５ｇ／ｄＬ以下）となる異なる濃度の２種以上の溶液を得る。そして、３０℃においてウベローデ型の粘度計を用いて、異なる濃度の溶液毎の比粘度を測定し、比粘度と濃度との関係から、濃度が０であるときの粘度を導出し、この粘度を極限粘度とする。

【００４０】

上記変性ポリフェニレンエーテルに全体的に又は部分的にスルホン基を導入する方法としては、変性ポリフェニレンエーテルを、無溶媒で又は溶媒存在下で、発煙硫酸、硫酸、クロルスルホン酸等のスルホン化剤と反応させる方法が挙げられる。

【００４１】

上記スルホン化剤によりスルホン基を導入する方法以外に、スルホン化金属塩、スルホエステル基、スルホニルクロリド基等を導入し、その後、イオン交換、脱エステル化、加水分解等を行うことで、スルホン基を導入する方法を採用してもよい。

【００４２】

溶剤としては、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等を使用してよい。

反応温度は、特に制限はないが、通常、－２０～１８０℃、好ましくは０～１００℃である。

反応時間は、通常、０．５～４８時間、好ましくは１～１０時間である。

【００４３】

また、スルホン基を導入する方法として、例えば、非特許文献２に記載の方法を用いることができる。すなわち、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）をクロロホルムに溶解し、この溶液にクロロスルホン酸を滴下して、室温で反応させることによって、スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを得ることができる。スルホン基含有ポリフェニレンエーテルは、スルホン化反応の進行と共に、クロロホルム不溶となり、不定形の固体として析出し、ろ過により回収され得る。

【００４４】

本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルでは、電子豊富なポリフェニレンエーテルの主鎖の芳香環骨格に対してよりも、芳香環骨格に電子求引基を介して結合した側鎖の芳香環骨格に対してスルホン基が導入される。このため、高温条件下（例えば、１７０℃）であっても熱によるスルホン基の脱離が生じにくいという効果が得られる。そして、上記効果により、高温条件下においた後における本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのイオン交換容量は、高温条件下においた後における従来のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのイオン交換容量と比較して、大きくなる。

【００４５】
本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルは、一般式（１）および一般式（２）で示される構成成分以外に、他の構成成分を含んでいてよく、一般式（１）および一般式（２）で示される構成成分及び当該他の構成成分１００モル％に対する、他の構成成分の割合は、０モル％であることが特に好ましいが、０～１０モル％であればより好ましく、０～２０モル％であれば好ましい。
【００４６】
一般式（１）および一般式（２）で示される構成成分以外の他の構成成分としては、例えば、膜強度や分子量調整を行うために添加された架橋剤由来のユニットが挙げられる。架橋剤としては、フリーデルクラフツ反応を二カ所で進行させることが可能なテレフタル酸ジクロリド、塩化オキサリル等が挙げられる。
【００４７】
（プロトン伝導膜）
本実施形態のプロトン伝導膜は、本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルを含むことを特徴とする。
本実施形態のプロトン伝導膜における本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルの含有量は、１００質量％であること（すなわち、本実施形態のプロトン伝導膜は本実施形態のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルからなること）が特に好ましいが、９５～１００質量％であればより好ましく、９０～１００質量％であれば好ましい。
【００４８】
本実施形態のプロトン伝導膜は、単独の固体高分子電解質膜として、固体高分子型燃料電池、レドックスフロー電池等に好適に使用することができる。
【００４９】
本実施形態のプロトン伝導膜は、例えば、上記スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを、メタノール、エタノール、プロパノール、ジメチルスルホキシド等の溶剤（有機溶媒）に完全に溶解した後、この溶液を基材上にキャスティングすることによって、フィルム状に成形するキャスティング法等により成膜し、得られた膜を乾燥することによって、製造することができる。
キャスティング法としては、具体的には、スプレー法、スピンコート法、ドクタースプレー法等が挙げられる。
【００５０】
キャスティング法で使用される基材としては、ガラス板やプラスチックフィルム等が挙げられる。プラスチックフィルムとして、好ましくは、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリイミドフィルムである。
【００５１】
上記スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを溶解させる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ｉｓｏ－プロピルアルコール、ｓｅｃ－ブチアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル類；テトラヒドロフラン、１，３－ジオキサン等のエーテル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、アセトニトリル等の非プロトン系極性溶剤；等が挙げられる。これらは、１種単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。
【００５２】
キャスティングを行う場合に用いる溶液中におけるスルホン基含有ポリフェニレンエーテルの固形分濃度は、当該ポリマーの分子量にもよるが、５～４０質量％、好ましくは７～３０質量％である。
ポリマー濃度が上記範囲の下限より低いと、厚膜化し難く、また、上記範囲の上限を超えると、溶液粘度が高すぎてフィルム化し難く、均一な塗膜が得られないことがある。

【００５３】
上記キャスティング後による製膜後の乾燥は、５０～１７０℃の温度で、０．１～１２時間保持する条件で、行ってよい。
【実施例】
【００５４】
以下、実施例を挙げて本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
【００５５】
実施例及び比較例のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルの原材料として、特に断りのない場合、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）（Ｓ２０１Ａ、旭化成ケミカルズ株式会社製）（極限粘度：０．４７ｄＬ／ｇ）を用いた。
【００５６】
実施例及び比較例における各種物性の測定方法及び評価方法を以下に示す。
【００５７】
（１）スルホン化率
実施例及び比較例のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルを、^{1}Ｈ－ＮＭＲ装置（ＥＣＡ－５００、ＪＥＯＬ株式会社製）を用いて、周波数：５００ＭＨｚ、緩和時間：５ｓｅｃ、積算回数：５１２回、室温の条件下で、ＮＭＲ測定した。合成したスルホン基含有ポリフェニレンエーテルの具体的なスルホン化率（％）の求め方は、下記実施例に記載の通りとした。結果を表１に示す。
【００５８】
（２）熱安定性
実施例及び比較例のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルを、ＴＧＡを用いて、窒素下、昇温速度１０℃／分の条件で測定した。測定では、最初に１４０℃までに水の蒸発による質量損失が見られ、１４０～２７０℃でスルホン基の脱離による質量損失が見られ、２７０℃以上で芳香環の分解による質量損失が見られた。ＴＧＡプロファイルから、各ポリマーのスルホン基の脱離が開始する温度（スルホン基脱離開始温度）（℃）を調べた。結果を表１に示す。
【００５９】
（３）イオン交換容量
実施例及び比較例のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルを用いて作製した膜０．０２ｇを、２５℃の飽和ＮａＣｌ水溶液３０ｍＬに浸漬し、攪拌しながら３０分間放置した。次いで、その飽和ＮａＣｌ水溶液中のプロトンを、フェノールフタレインを指示薬として用いながら、０．０１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。中和後に、イオン交換基の対イオンがナトリウムイオンとなっているスルホン基含有ポリフェニレンエーテルを、ろ過により得た。得られたポリマーを、純水ですすぎ、さらに、１６０℃で真空乾燥した後の絶乾重量を秤量した。
中和に要した水酸化ナトリウムの物質量をＭ（ｍｍｏｌ）、イオン交換基の対イオンがナトリウムイオンとなっているスルホン基含有ポリフェニレンエーテルの質量をＷ（ｍｇ）として、式：ＥＷ＝（Ｗ／Ｍ）－２２により、当量質量ＥＷ（ｇ／当量）を求めた。さらに、得られたＥＷ値の逆数をとって１０００倍することによって、イオン交換容量ｍｅｑ／ｇ（ミリ当量／ｇ）を算出した。
【００６０】
（４）耐熱水性評価
実施例及び比較例のスルホン基含有ポリフェニレンエーテル１０ｍｇを、９０℃の熱水４ｍＬに浸漬し、６０分間放置した。ポリマーの熱水への溶解性を目視にて後述の基準により評価した；溶解していた場合「×」、溶解していなかった場合「○」。
【００６１】
以下、各実施例及び各比較例について詳述する。
【００６２】

＜実施例１＞

アルゴン置換した５Ｌの４つ口フラスコに、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）（９０ｇ）、ジクロロメタン（２２５０ｍＬ）を加え、撹拌した。上記で作製したポリフェニレンエーテル溶液に、塩化アルミニウム（１０９ｇ）と塩化ベンゾイル（１０４ｇ）のジクロロメタン溶液（７５０ｍＬ）を、４５分かけて室温下で滴下した。滴下終了後、反応溶液をマントルヒーターを用いて昇温し、４０℃で６時間反応させ、その後、反応溶液を室温まで放冷した。反応溶液を、少量サンプリング後、メタノール（１８Ｌ）に加えて、ポリマーを析出させ、粗生成物をろ過により回収した。さらに、回収した粗成生物をクロロホルム（１．４Ｌ）に溶解させ、溶液をメタノール（１０Ｌ）中に加えて、沈殿精製を行った。沈殿物を減圧濾過して、変性ポリフェニレンエーテル（アシル化ポリフェニレンエーテル）を生成物として回収した。

【００６３】

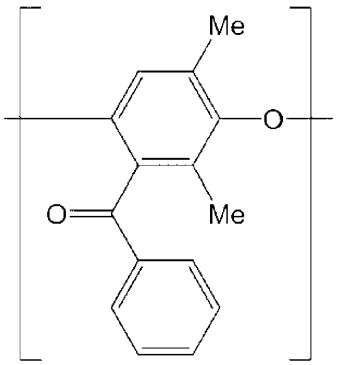
変性ポリフェニレンエーテルの構造同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより行った。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＴＨＦ－ｄ$_{8}$）　δ　７．８４（ｓ，２．０Ｈ），７．４８（ｍ，３．０Ｈ），６．２４（ｓ，１．０Ｈ），１．８６（ｍ，６．４Ｈ）

原料の（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）のシグナルは観測されなかった。

この結果から、下記一般式（４）で示される構成成分からなるポリマーが生成されていることが判明した。

【化６】



・・・（４）

【００６４】

アルゴン置換した３Ｌの４つ口フラスコに、発煙硫酸（１．３ｋｇ）を加え、メカニカルスターラーを用いて撹拌翼で撹拌を行った。上記アシル化ポリフェニレンエーテル（１３０ｇ）を反応容器中にゆっくり添加した。室温で１０時間撹拌後、反応液を氷水（８Ｌ）中へゆっくり投じて、反応を停止させた。析出した固体を減圧濾過で回収し、イオン交換水（５Ｌ）中で洗浄した。この洗浄操作での洗浄分離水のｐＨが５以上になるまで、同様の洗浄操作を９回繰り返した。洗浄後の固体を５０℃で６０時間減圧乾燥した。

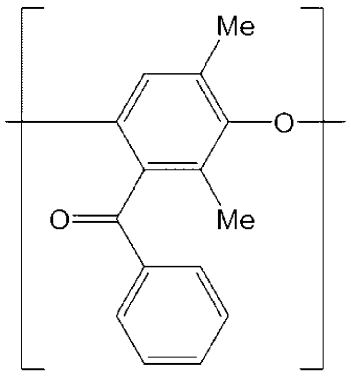
【００６５】

得られたポリマーの構造同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより行った。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＴＨＦ－ｄ$_{8}$）　δ　８．１７－７．４５（ｍ，３．５Ｈ），６．２４（ｓ，１．０Ｈ），１．８６（ｓ，５．７Ｈ）

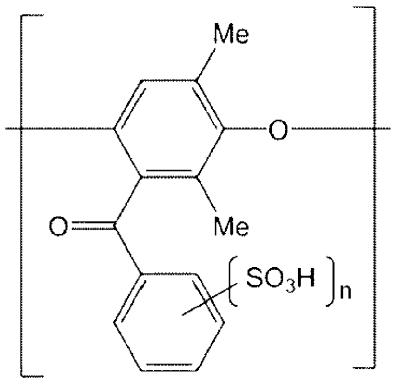
この結果から、下記一般式（４）および一般式（５）で示される構成成分からなるポリマーが生成されていることがわかった。

【化７】



・・・（４）

【化８】



・・・（５）

（式（５）中、ｎは、整数である。）

【００６６】

^{1}Ｈ－ＮＭＲの結果において、アシル化ポリフェニレンエーテルの主鎖芳香環由来のシグナル（δ　６．２４ｐｐｍ）を基準として、未反応のアシル化ポリフェニレンエーテルユニットの芳香環に由来するシグナルの面積のスルホン化前後での減少分を、スルホン化されたアシル化ポリフェニレンエーテルユニットの芳香環の位置の分として計算することによって、スルホン化率（％）を求めた。

実施例１のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのスルホン化率は３１．５％であった。

また、実施例１のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのスルホン基脱離開始温度は、１８５℃であった。

【００６７】

得られたスルホン基含有ポリフェニレンエーテルをメタノールに溶解し、ステンレス製トレイにポリテトラフルオロエチレンシートを敷き、溶液をポリテトラフルオロエチレンシート上にキャスティング法により塗布し、塗布したものを室温で２４時間風乾した。こうして、厚さ約４μｍのフィルム状のプロトン伝導膜を得た。

実施例１のプロトン伝導膜のイオン交換量は、１．２６ｍｅｑ／ｇであった。

【００６８】

得られたスルホン基含有ポリフェニレンエーテルについては熱水に対して溶解する様子は見られなかった。

【００６９】

＜実施例２、３、４、５＞

発煙硫酸との上記アシル化ポリフェニレンエーテルとの反応時間を表１に示すように変

更したこと以外は、実施例１と同様にして、スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを調整した。

得られたポリマーの評価結果を表１に示す。

【００７０】

＜実施例６＞

実施例１と同様の方法で、スルホン基含有アシル化ポリフェニレンエーテル（スルホン化率３１．５％）を得た後、これを、窒素雰囲気下、オーブンにて１７０℃で、３０分間、熱処理した。

熱処理後のポリマーの評価結果を表１に示す。

【００７１】

＜実施例７＞

塩化ベンゾイルの代わりに、フェニルアセチルクロリドを使用したこと以外は、実施例１と同様にして、スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを調整した。

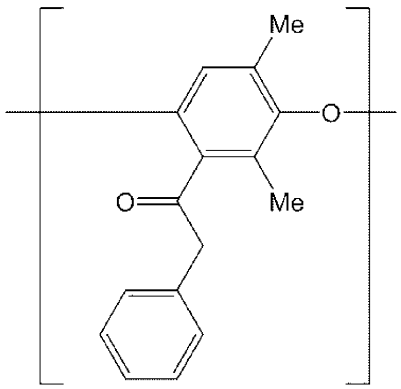
【００７２】

得られたポリマーの構造同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより行った。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＴＨＦ－ｄ$_{8}$） δ ７．１５－７．４５（ｍ，３．４Ｈ），６．２４（ｓ，１．０Ｈ），３．９３（ｓ，２．０Ｈ），１．８６（ｓ，５．９Ｈ）

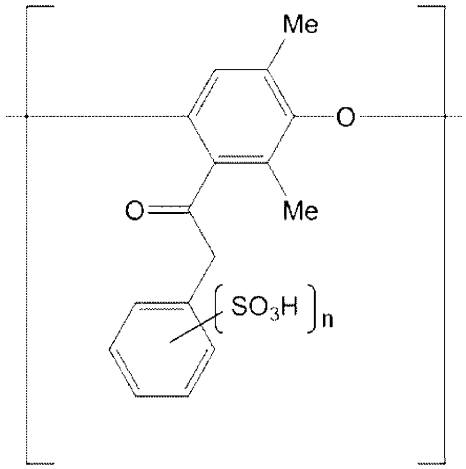
この結果から、下記一般式（６）および一般式（７）で示される構成成分からなるポリマーが生成されていることがわかった。

【化９】



・・・（６）

【化１０】



・・・（７）

（式（７）中、ｎは、整数である。）

【００７３】

^{1}Ｈ－ＮＭＲの結果において、アシル化ポリフェニレンエーテルの主鎖芳香環由来のシグナル（δ　６．２４ｐｐｍ）を基準として、未反応のアシル化ポリフェニレンエーテルユニットの側鎖フェニル基に由来するシグナル（δ　７．１５－７．４５ｐｐｍ）の面積のスルホン化前後での減少分を、スルホン化されたアシル化ポリフェニレンエーテルユニット分として計算することによって、スルホン化率（％）を求めた。

また、スルホン基脱離開始温度、及びイオン交換量についても、実施例１と同様に求めた。

得られたポリマーの評価結果を表１に示す。

【００７４】

＜実施例８＞

塩化ベンゾイルの代わりに、ベンゼンスルホニルクロリドを使用したこと以外は、実施例１と同様にして、スルホン基含有ポリフェニレンエーテルを調整した。

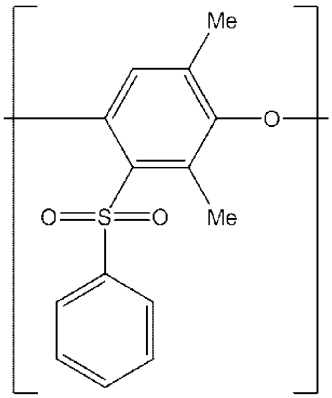
【００７５】

得られたポリマーの構造同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより行った。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＴＨＦ－ｄ$_{8}$）　δ　７．４５－８．２０（ｍ，３．４Ｈ），６．２６（ｓ，１．０Ｈ），１．８６（ｓ，５．９Ｈ）

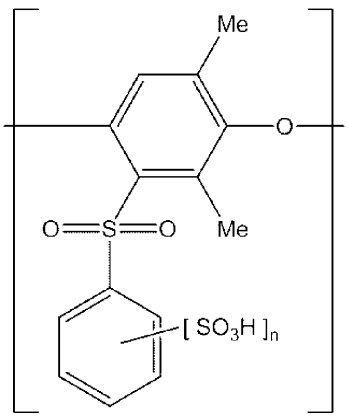
この結果から、下記一般式（８）および一般式（９）で示される構成成分からなるポリマーが生成されていることがわかった。

【化１１】



・・・（８）

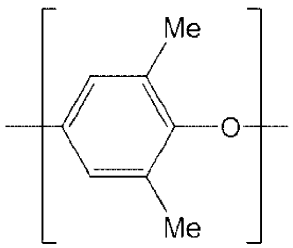
【化１２】



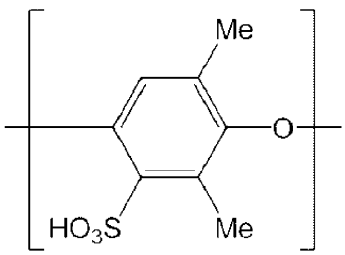
・・・（９）

（式（９）中、ｎは、整数である。）

【００７６】
^{1}Ｈ－ＮＭＲの結果において、スルホニル化ポリフェニレンエーテルの主鎖芳香環由来のシグナル（δ　６．２６ｐｐｍ）を基準として、未反応のスルホニル化ポリフェニレンエーテルユニットの側鎖フェニル基に由来するシグナル（δ　７．４５－８．２０ｐｐｍ）の面積のスルホン化前後での減少分を、スルホン化されたアシル化ポリフェニレンエーテルユニット分として計算することによって、スルホン化率（％）を求めた。
また、スルホン基脱離開始温度、及びイオン交換量についても、実施例１と同様に求めた。
得られたポリマーの評価結果を表１に示す。
【００７７】
＜比較例１＞
ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）のスルホン化を、非特許文献２（特に、ｐ．４０２３）を参考に行った。
アルゴン置換した５００ｍＬの三つ口フラスコに、クロロホルム４５０ｇを入れ、メカニカルスターラーで撹拌した。クロロスルホン酸９．０ｇを、室温で３０分かけて滴下した後、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）３０ｇを添加し、室温で３０分撹拌した。クロロスルホン酸１４ｇを滴下ロートにとり、２０分かけて滴下した後、室温で３０分撹拌した。析出した固体から上澄み液を取り除いた。残渣の固体にクロロホルムを加えて洗浄し、上澄み液を取り除いた。得られた残渣を減圧濾過で回収し、イオン交換水（５Ｌ）中で洗浄した。この洗浄操作での洗浄分離水のｐＨが５以上になるまで同様の洗浄操作を５回繰り返した。洗浄後の固体を室温で２４時間減圧乾燥した。
【００７８】
得られたポリマーの構造同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより行った。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$：ＣＤＣｌ$_{3}$＝１：２（ｖ／ｖ））　δ　６．４５（ｓ，２．０Ｈ），６．１６（０．２１Ｈ），２．５１（ｓ，０．８８Ｈ），２．０６（ｓ，６．０Ｈ），１．９９（ｓ，０．８８Ｈ）
この結果から、下記一般式（１０）および一般式（１１）で示される構成成分からなるポリマーが生成されていることがわかった。
【化１３】



・・・（１０）
【化１４】



・・・（１１）
【００７９】
^{1}Ｈ－ＮＭＲの結果において、δ　６．２ｐｐｍ付近のピークをスルホン化された２、

６－ジメチルフェニレンオキシドユニットの３位又は５位のプロトン（Ｐ）、δ　６．５ｐｐｍ付近のピークを未置換の２、６－ジメチルフェニレンオキシドユニットの３位及び５位のプロトン（Ｑ）と同定し、そのピークの面積比（積分値の比）からスルホン化率＝ピーク面積（Ｐ）／（ピーク（Ｐ）の面積＋ピーク（Ｑ）の面積／２）×１００（％）を求めた。

比較例１のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのスルホン化率は１７．４％であった。

【００８０】

実施例１の場合と同様に、比較例１のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのイオン交換量を測定したところ、１．２ｍｅｑ／ｇであった。

【００８１】

＜比較例２＞

比較例１と同様の方法で、スルホン基含有ポリフェニレンエーテル（スルホン化率１７．４％）を得た後に、これを、窒素雰囲気下、オーブンにて１７０℃で、３０分間、熱処理した。

熱処理後のポリマーの評価結果を表１に示す。

【００８２】

＜比較例３＞

アルゴン置換した５００ｍＬの三つ口フラスコに、クロロホルム４５０ｇを入れ、メカニカルスターラーで撹拌した。クロロスルホン酸９．０ｇを、室温で３０分かけて滴下した後、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）３０ｇを添加し、室温で３０分撹拌した。クロロスルホン酸２０ｇを滴下ロートにとり、２０分かけて滴下した後、室温で１２０分撹拌した。析出した固体から上澄み液を取り除いた。残渣の固体にクロロホルムを加えて洗浄し、上澄み液を取り除いた。得られた残渣を減圧濾過で回収し、イオン交換水（５Ｌ）中で洗浄した。この洗浄操作での洗浄分離水のｐＨが５以上になるまで同様の洗浄操作を５回繰り返した。洗浄後の固体を室温で２４時間減圧乾燥した。

【００８３】

比較例３のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのスルホン化率は３８％であった。

【００８４】

実施例１の場合と同様に、比較例３のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのイオン交換量を測定したところ、２．４ｍｅｑ／ｇであった。

【００８５】

特に、比較例３のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルは熱水に対して溶解する様子が見られた。

【００８６】

【表１】

	スルホン基含有ポリフェニレンエーテル				スルホン基含有ポリフェニレンエーテルの製造方法	評価		
	ベースＰＰＥ	二価の電子求引基	側鎖芳香環骨格	（１）スルホン化率	スルホン化剤との反応時間	（２）スルホン基脱離開始温度	（３）イオン交換量	（４）耐熱水溶解性
				（モル%）	(時間)	(℃)	（ｍｅｑ／ｇ）	
実施例１	S201A	—Ｃ（Ｏ）—	フェニル	31.5	10	185	1.26	○
実施例２	S201A	—Ｃ（Ｏ）—	フェニル	16.5	6	195	0.69	○
実施例３	S201A	—Ｃ（Ｏ）—	フェニル	10.5	3	195	0.45	○
実施例４	S201A	—Ｃ（Ｏ）—	フェニル	50	15	185	1.9	○
実施例５	S201A	—Ｃ（Ｏ）—	フェニル	65	20	185	2.4	○
実施例６	S201A	—Ｃ（Ｏ）—	フェニル	31.5 *	10	—	1.26 *	○
実施例７	S201A	—Ｃ（Ｏ）—	ベンジル	32.2	10	177	1.22	○
実施例８	S201A	—Ｓ（Ｏ）$_2$—	フェニル	32	12	180	1.1	○
比較例１	S201A	—	—	17.4	1.3	140	1.2	○
比較例２	S201A	—	—	0 *	1.3	—	—	—
比較例３	S201A	—	—	38	2.8	140	2.4	×

＊熱処理後のポリマーの評価結果

【００８７】

表１に示したように、実施例１～８において、安価な汎用エンプラであるポリフェニレンエーテルを母骨格に有するスルホン基含有ポリフェニレンエーテルのスルホン基脱離開始温度を、成膜条件に十分耐えられる程度に高めることができた。また、実施例１～８において、スルホン化率を高めつつも、熱水への溶解性を低下させることができた。

【産業上の利用可能性】

【００８８】

本発明のスルホン基含有ポリフェニレンエーテルは、固体高分子電解質膜として、固体高分子型燃料電池、レドックスフロー電池等に好適に使用することができるプロトン伝導膜として、産業上の利用可能性を有する。

フロントページの続き

(72)発明者　三井　昭
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地　旭化成株式会社内

Ｆターム(参考) 4J005 AA23 BD02 BD06
5H026 AA06 CX05 EE18 EE19 HH05
5H126 AA05 BB06 FF05 GG18 GG19 JJ05