

# 博士論文概要

## 論文題目

Syntheses of Strongly Acidic Polymers and their  
Development as a New Functional Material  
強酸性高分子の合成と  
新たな機能性材料としての展開

申請者

Teruyuki	Okayasu
岡安	輝之

応用化学専攻 高分子化学研究

2010年 12月

硫酸は「化学工業のコメ」の異名を持つ世界的に生産・使用量の多い化学薬品の一つである。スルホ基を側鎖に有する有機高分子は、スルホ基由来の高い酸解離性から、酸型ではイオン交換能や酸触媒能に、Na型では保水能や染色能に、優れることが従来から知られている。最近では、プロトン伝導体や帯電防止剤、導電性高分子におけるドーパント、高分散界面活性剤としての利用など、スルホン酸高分子は多くの先端技術分野でも活発に研究されている。例えば、固体高分子形燃料電池に供するプロトン伝導性高分子電解質膜(PEM)においては、触媒活性の向上やCO被毒の回避、システム簡素化を目的に、高温無加湿下でも作動可能な新しいPEMが望まれている。酸触媒の分野では、ルイス酸触媒の高い毒性や金属腐食性と生成物との分離精製し難さから、有機酸を活用した新しい固体の酸触媒が期待されている。有機太陽電池や有機ELなど有機エレクトロニクスに供せられる導電性高分子においても、より高い電気伝導率と広波長領域における透明性のある有機材料が不可欠となっている。しかし、これらの課題において、既存のスルホン酸高分子材料および方法論では、断片的な可能性の提示に留まっている現状にある。

本論文は上記の背景のもと、二つの申請者が独自に分子設計したスルホン酸誘導体高分子、すなわちスルホン酸高分子として最も高いイオン交換容量(IEC =  $9.2 \text{ meq g}^{-1}$ )を有するポリビニルスルホン酸(PVS)、および電子求引基の付与による解離度促進に加えてスルホネート基の共役系による安定化を考慮したスルファミド酸(-CONHSO<sub>3</sub>H)を有する高分子、を基軸に、機能性材料としての各応用分野への新たな展開に関する研究成果をまとめた。PVSに関しては、金属含有がなく(< 20 ppb)、かつ高純度(> 98%、その他は水)の酸型ビニルスルホン酸(VSA)を新たに用いることで、従来のNa型VSAからの重合に比べて、簡便かつ純度高く高分子量でPVSを得る重合法を提案するとともに、VSAを担体に対して高密度にグラフト重合した新しい固体酸触媒およびPEMとしての応用を提案し、評価した。さらに、導電性高分子におけるドーパントとしてPVSを応用した電荷輸送材料について、合成条件を詳細に検討後、電子物性を評価した。スルファミド酸高分子に関しては、120°C以上の高温・無加湿条件下で作動可能なプロトン伝導性炭化水素系膜の創製に目的を絞り、スルファミド酸モデル化合物を用いてスルファミド酸が非水固相で高い酸解離力を示すことを見出すとともに、プロトン解離し易いプロトン源を高い濃度で有するスルファミド酸高分子を分子設計・合成し、その無加湿乾燥膜の高いプロトン伝導性、長時間安定性を実証した。

本論文は7章から構成されており、第1章は序論、第2章では金属フリーかつ高純度のVSAのモノマー特性を明らかにするとともに、そのラジカル重合を動力学的に解析することで高分子量PVSの合成を可能とした。第3章では前章で得られた酸型VSAの重合解析の知見をもとに、担体表面に高密度にグラフト重合した新しい固体酸触媒を合成し、その酸触媒能を評価した。第4章ではスルファミド

酸モデル化合物の非水条件下における酸解離能を明らかにするとともに、ポリスチレンスルファミド酸を合成し、その乾燥自立膜の無加湿条件下におけるプロトン伝導性を明らかにした。第5章では成膜性に優れるエンジニアリングプラスチックの側鎖にスルホン酸誘導体を高密度にグラフト重合した新たな PEM を合成、評価した。第6章ではポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT)のドーパントとして PVS を新たに活用、その複合体の合成条件を検討後、その電気伝導率などを従来の PEDOT/PSS と比較・議論した。第7章は終章として、以上の成果を取りまとめ、本分野の将来展望を述べた。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、スルホン酸高分子全体を俯瞰的に概説するとともに、ラジカル重合の動力学とグラフト重合の最近の研究動向、さらには本研究におけるスルホン酸高分子の機能材料への応用事例である PEM、固体酸触媒、導電性高分子ドーパントのそれぞれにおける基本的な材料設計指針と最近の研究動向について、未解明点や未着手の課題とあわせ整理し、本論文の主目的とするところを明記した。特に、スルファミド酸や VSA といった高いプロトン解離能を有するスルホン酸誘導体の有用性と独自性を、また高密度のグラフト重合の有効性を、従来研究における各材料の設計指針と対比して論述することで明確にした。

第2章では、金属フリーかつ高純度の VSA についてのモノマーとしての特性とそのラジカル重合機構および重合反応から得られる高分子量 PVS の基礎物性について記述した。VSA は水中、非水中ともに高い酸解離能(各々ハメット酸度関数  $H_0 = 0.74, -1.4$ )を示し、これは液体バルクでの極めて高いイオン伝導度(最高値  $0.11 \text{ S cm}^{-1}$ )からも支持された。VSA を種々の開始剤および反応溶媒でラジカル重合した結果、VSA は Na 型のそれと異なり広範な汎用有機溶媒で重合可能であり、開始剤や反応溶媒によらず、高モノマー濃度かつ低開始剤量で高分子量体が得られる傾向を示した(最高で重量平均分子量  $M_w = 3.8 \times 10^4$ )。NMR による高分子生成過程の追跡から、VSA の解離プロトンが重合過程で及ぼす影響は少なく、一般的なラジカル重合機構と同じく重合速度は  $k[\text{開始剤}]^{0.5}[\text{VSA}]^{1.0}$  の相関を取ることが、また、電子スピン共鳴スペクトルからは VSA の炭素ラジカル由来のピーク ( $g = 2.0032$ )を観測するとともに、その追跡からスルホネートアニオン同士の強い反発による重合阻害が重合速度低下に繋がっていることがそれぞれ示唆された。算出された共重合パラメータや、得られた PVS の熱安定性やプロトン伝導性についても議論した。

第3章では、PVS を担体表面に高密度にグラフト重合した固体酸触媒の合成およびその酸触媒能評価について記述した。担体表面に単分子的にスルホン酸を修飾する従来のスルホン酸修飾型固体酸触媒と異なり、グラフト重合により担体表面にスルホン酸基を高密度に修飾(最高で  $5.2 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$ )した PVS グラフト固体酸触媒は、従来の市販固体酸触媒 Nafion®SAC-13 などの触媒能と比較して、エステル化反応で 1 桁大きい反応速度定数を、縮合反応で 4 倍上回る変換収率を示

た。本触媒は 5 サイクル使用後も著しい触媒能の低下は認められず、硫酸と比較しても優れた耐金属腐食性を示した。

第 4 章では、ポリスチレンスルファミド酸の合成と無加湿条件下でのプロトン解離と伝導性について論述した。ベンゼンスルファミド酸を合成、その液体バルクにおけるイオン伝導度(110°C で  $0.24 \text{ S cm}^{-1}$ )や非水での酸度関数( $H_0 = -3.4$ )、Na 型単結晶の X 線構造の解析(Na-O 原子間距離:  $2.53 \text{ \AA}$ )からスルファミド酸の非水条件下における高い酸解離を立証した。次に、これを高分子に拡張したポリスチレンスルファミド酸(PSFA;  $4.4 \text{ meq g}^{-1}$ )を、スチレンスルファミド酸(SFA)のラジカル重合より、分子量 10 万を超える高分子量体として収率高く合成した。得られた PSFA 乾燥膜の無加湿条件下でのプロトン伝導度は  $10^{-3}$ - $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  桁(30-170°C)で、Nafion®117 膜( $10^{-5}$ - $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  桁)およびポリスチレンスルホン酸(PSS)膜( $10^{-7}$ - $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  桁)のそれらより著しく高く、活性化エネルギーもそれらの膜(82, 70  $\text{kJ mol}^{-1}$ )に比べて半分程度の低い値(44  $\text{kJ mol}^{-1}$ )となった。

第 5 章では、前述の固体酸触媒合成手法を応用し、成膜性高いエンブラであるポリスルホン(PFU)を主鎖に選択し、その側鎖にスルホン酸高分子を高密度に導入した新規 PEM の合成とそのプロトン伝導性に関して論述した。本 PEM は主鎖部に成膜性を、側鎖部にプロトン伝導性をそれぞれ付与した分子設計であり、主鎖芳香環への選択的リチオ化とアゾ開始剤修飾の連続反応により合成したアゾ開始剤修飾 PSU と VSA および SFA をそれぞれグラフト重合することで得た。PVS-*g*-PSU( $6.9 \text{ meq g}^{-1}$ )、PSFA-*g*-PSU( $3.0 \text{ meq g}^{-1}$ )ともに高い IEC と成膜性を両立した膜となり、そのプロトン伝導度は特に PSFA-*g*-PSU 乾燥膜では無加湿条件下にて  $10^{-3}$ - $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  桁(30-170°C)の高い値を示し、その伝導性は 140°C 高温保持状態でも 1 週間以上保持された。膜構造や化学安定性についても議論した。

第 6 章では、PEDOT のドーパントに成膜性高く基板密着性にも優れる PVS を利用した導電性高分子複合体 PEDOT/PVS の合成と評価について記述した。PEDOT/PVS は従来の PEDOT/PSS の合成法とは異なり、酸化剤なしの非常に穏和な条件においてのみ、均一な分散液として得られた。その電流電圧特性は、3 V で  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  で従来の PEDOT/PSS のそれ ( $9 \text{ mA cm}^{-2}$ )を大きく上回り、電気伝導率も同条件において 10 倍高い値を示した。イオン化ポテンシャルは 5.5 eV であった。これは PVS の低いガラス転移温度( $T_g = -27^\circ\text{C}$ )由来の優れた基板密着性と高成膜性の寄与によると考えられ、ドーピング材料としての PVS の高い能力を示唆した。PEDOT/PVS は PSS と異なり、紫外領域においても高い透明性を有した。この PEDOT/PVS をホール注入層とした有機 EL 素子は PEDOT/PSS に匹敵する低電圧駆動を示した。

第 7 章では、新しく合成したスルホン酸高分子を種々の機能材料へ応用展開し、その可能性を明らかとした本研究成果を総括し、その将来展望について言及した。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 岡安 輝之 印

(2010年11月11日 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文	
○	1. (報文) Free Radical Polymerization Kinetics of Vinylsulfonic Acid and its Proton-Conducting Ability <i>Macromolecular Chemistry and Physics</i> , (投稿中) <u>Teruyuki Okayasu</u> , Toshiyasu Hibino, Hiroyuki Nishide
○	2. (速報) Preparation of a Novel Poly(vinylsulfonic acid)-Grafted Solid Phase Acid Catalyst and its Use in Esterification Reactions <i>Chemical Communications</i> , <b>45</b> , 4708–4710 (2009) <u>Teruyuki Okayasu</u> , Kei Saito, Hiroyuki Nishide, Milton T. W. Hearn
○	3. (報文) Poly(vinylsulfonic acid)-Grafted Solid Catalysts: New Materials for Acid-Catalysed Organic Synthetic Reactions <i>Green Chemistry</i> , <b>12</b> , 1981–1989 (2010) <u>Teruyuki Okayasu</u> , Kei Saito, Hiroyuki Nishide, Milton T. W. Hearn
	4. (速報) Poly(styrenesulfamide acid): a Novel Protonic Acid Membrane for the Proton-Conducting under Unhumidified Conditions <i>Chemical Communications</i> , (投稿中) <u>Teruyuki Okayasu</u> , Koji Hirose, Katsuyuki Takahashi, Hiroyuki Nishide
○	5. (報文) Synthesis of Sulfonic Acid Polymer-Densely Grafted Poly(ethersulfone)s for a Highly Proton-Conducting and Good Membrane Forming Material <i>Polymers for Advanced Technologies</i> , (投稿中) <u>Teruyuki Okayasu</u> , Koji Hirose, Hiroyuki Nishide
	6. (報文) Synthesis of Poly(amidesulfamide acid)s and their Proton-Conductivities under Unhumidified and High Temperature Conditions <i>Macromolecules</i> , (投稿中) <u>Teruyuki Okayasu</u> , Takahiro Tago, Satoshi Abe, Naoki Morishita, Hiroyuki Nishide
	7. (報文) Preparation of Poly(3,4-ethylenedioxythophene)/Poly(vinylsulfonic acid) Film and its Electronic Conductivity <i>Reactive and Functional Polymers</i> , (投稿中) <u>Teruyuki Okayasu</u> , Toshiyasu Hibino, Satoshi Abe, Hiroyuki Nishide

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
2. 講演	<p>1. ポリビニルスルホン酸の高密度グラフト重合体の固体酸触媒能およびプロトン伝導能 第 59 回高分子討論会 (2010. 9. 札幌) <u>岡安 輝之</u>、廣瀬 晃司、Kei Saito、Milton Hearn、西出 宏之</p> <p>2. Poly(vinylsulfonic acid): Emerging Sulfonic Acid Polymer and its Functional Application MACRO2010 43rd IUPAC World Polymer Congress (2010. 7. Glasgow, UK) <u>Teruyuki Okayasu</u>, Koji Hirose, Toshiyasu Hibino, Milton Hearn, Hiroyuki Nishide</p> <p>3. Poly(vinylsulfonic acid)-Grafted Solid Acid Catalyst Centre for Green Chemistry Training Workshop 2009 (2009. 11. Melbourne, Australia) <u>Teruyuki Okayasu</u></p> <p>4. Poly(vinylsulfonic acid)-Grafted Polystyrene: A Novel Solid Phase Acid Catalyst in Esterification Reactions The 10th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (2009. 10. Jerusalem, Israel) <u>Teruyuki Okayasu</u>, Kei Saito, Milton T. W. Hearn, Hiroyuki Nishide</p> <p>5. ポリスチレンスルファミド酸の合成とそのプロトン伝導 第 58 回高分子討論会 (2009. 9. 熊本) <u>岡安 輝之</u>、高橋 克行、西出 宏之</p> <p>6. ビニルスルホン酸の重合とドーパントとしての特性 第 58 回高分子学会年次大会 (2009. 5. 神戸) <u>岡安 輝之</u>、日比野 利保、西出 宏之</p> <p>7. ポリビニルスルホン酸の重合とその特性 第 57 回高分子討論会 (2008. 9. 大阪) <u>岡安 輝之</u>、西出 宏之、Kei Saito、Milton Hearn</p> <p>8. Poly(styrenesulfamide acid): An Organic Super Acid for Proton Conducting Membrane MAM-08 Macro-and Supramolecular Architectures and Materials (2008. 9. Düsseldorf, Germany) <u>Teruyuki Okayasu</u>, Katsuyuki Takahashi, Hiroyuki Nishide</p> <p>9. スチレンスルファミド酸の合成とその重合 第 57 回高分子学会年次大会 (2008. 5. 横浜) <u>岡安 輝之</u>、高橋 克行、西出 宏之</p>

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
3. 特許	<p>1. 「ポリチオフェン又はチオフェン共重合体の溶液又は分散液並びにその製造方法」 特願 2009-044420 西出 宏之、<u>岡安 輝之</u>、阿部 聡</p> <p>2. 「高分子積層膜」 特願 2008-121421 西出 宏之、<u>岡安 輝之</u>、阿部 聡</p> <p>3. 「プロトン伝導性高分子電解質及び燃料電池」 特願 2006-310239 遠藤 裕子、宗内 篤夫、西出 宏之、多胡 貴広、<u>岡安 輝之</u></p>