

# スルホン酸リチウム塩構造を持つ新規なエポキシドと ポリエチレングリコール型二官能性エポキシドの共重合 によるネットワークポリマーの合成と機能

## Synthesis of Networked Polymers by Novel Epoxide Having a Lithium Sulfonate Salt Structure-Poly(ethylene Glycol)-Based Difunctional Epoxide Copolymerization and their Property

松本幸三  
Kozo Matsumoto

遠藤 剛  
Takeshi Endo

Poly(ethylene glycol)-based networked polymers that had lithium sulfonate salt structures on the network were prepared by heating a mixture of poly(ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGGE), poly(ethylene glycol) bis(3-aminopropyl) terminated (PEGBA), and lithium 3-glycidylxypropanesulfonate (LiGPS). Flexible self-standing networked polymer films showed high thermal stability, low crystallinity, low glass transition temperature, and good mechanical strength. The materials were ion conductive at room temperature even under a dry condition, though the ionic conductivity was rather low ( $10^{-6} \sim 10^{-5}$  S/m). The ionic conductivity increased with the increase in temperature to above  $1 \times 10^{-4}$  S/m at  $90^\circ\text{C}$ . The film samples became swollen by immersing in propylene carbonate (PC) or PC solution of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI). The samples swollen in PC showed higher ionic conductivity (ca.  $1 \times 10^{-3}$  S/m at room temperature), and the samples swollen in LiTFSI/PC showed much higher ionic conductivity (nearly 1 S/m at room temperature).

### 1 緒言

リチウムをカウンターカチオンとするアニオン性ポリマーは、リチウムイオンノマーの一種であり、リチウムイオンバッテリーなどの蓄電デバイスに応用可能なリチウムイオン伝導性材料<sup>1)</sup>として注目される。このようなポリマーは、クーロン相互作用により材料内部にリチウムイオンを保持するために、材料からのリチウムイオンのしみ出しがない。また、アニオンがポリマー上に固定化されリチウムイオンのみが伝導することから、バッテリーの充放電中に電場による分極も起こらない。Feiringらはスルホン酸リチウム塩構造やスルホンリイミドリチウム塩構造を持つスチレン系ポリマーの合成を報

告している<sup>2)</sup>。渡邊らはペルフルオロ化されたポリイミドアニオンのリチウム塩について報告している<sup>3)</sup>。また、Sadowayらは、メタクリル酸のリチウム塩を一成分とするメタクリレート系ブロックコポリマーに関する研究を行っている<sup>4)</sup>。さらに、側鎖にスルホンリイミド塩構造とオリゴオキシエチレン鎖を持つポリオスファゼン<sup>5)</sup>や、末端にスルホンリイミド塩構造を持つポリエチレングリコール<sup>6)</sup>など、イオン伝導性の向上を目指してリチウムイオンに配位可能で柔軟なオリゴエチレングリコールやポリエチレングリコール(PEG)から誘導されるリチウムイオンノマーの研究も報告されている。

一方、高分子骨格を架橋してネットワーク構造を形成さ

せることは、高分子材料に新たな特性を付与する有効な手段の一つである。リチウムイオンマーをネットワーク化することで、その熱的、力学的特性を向上させることが可能である。Wangらはスルホン酸リチウム塩構造を持つアクリルアミドとPEGのジメタクリレート架橋剤の重合により自立性のネットワークポリマー電解質の合成を行っている<sup>7)</sup>。著者らも、以前にPEG型2官能性エポキシドと4級アンモニウム塩構造を持つエポキシドをPEG型ジアミンで硬化することにより室温でも比較的高いイオン伝導性を有するネットワークポリマーフィルムを合成している<sup>8)</sup>。これらの結果から推測すると、イオン解離性のスルホン酸リチウム塩構造を持つエポキシドで同様の方法を用いれば、リチウムカウンターカチオンを持つリチウムイオン伝導性のネットワーク型イオンマーが簡便に合成できると考えられる。

本研究では、図1に示す化学構造を持つ3種類の化合物、すなわち、PEG型2官能性エポキシド(PEGGE)、リチウム3-グリシジロキシプロパンスルホナート(LiGPS)、およびPEG型ジアミン(PEGBA)を用いて、エポキシドの硬化反応を行うことでスルホン酸リチウム塩構造を有するPEG型ネットワークポリマーを合成し、その化学的物理的性質と乾燥状態ならびに膨潤状態でのイオン伝導性を検討した。

## 2 結果と考察

### 2.1 モノマー合成

スルホン酸リチウム塩構造を導入するための単官能性モノマーLiGPSをスキーム1に従って合成した。プロパンスルホン存在下、*N*-ジメチルホルムアミド(DMF)中でグリシドールに水素化リチウムを作用させ、生成物をエーテル中に沈殿して回収することにより、高収率で目的とするLiGPSを得た。

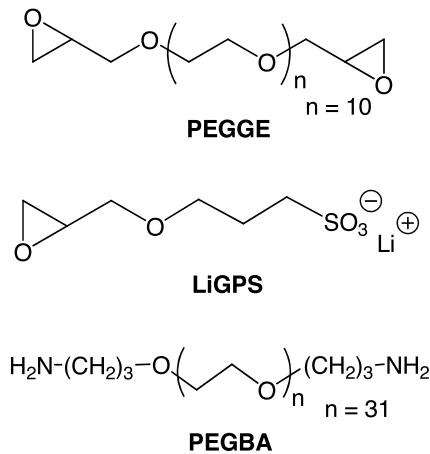


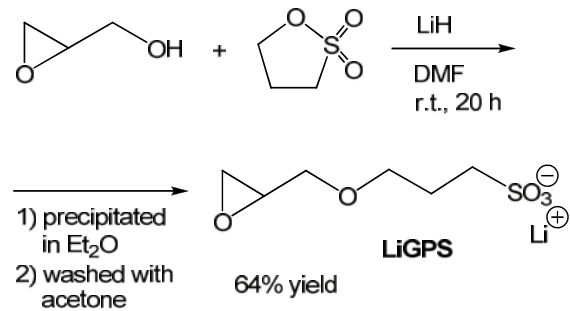
Figure 1 Chemical structures of compounds used for the networked polymer synthesis

### 2.2 LiGPSと1級アミンのモデル反応

ネットワークポリマーの合成を行う前に、LiGPSとアミンのモデル付加反応を検討した。LiGPSに対してモル比で1/2量の*n*-オクチルアミンを添加し55°Cに加熱し、LiGPSの転化率を<sup>1</sup>H-NMR測定により求めた。図2に時間とエポキシドの転化率の関係を示した。比較のためにフェニルグリシジルエーテル(PhGE)の転化率もあわせてプロットした。図2から明らかのように、LiGPSとアミンの付加反応は速やかに進行し、PhGEとアミンの反応よりも速いことがわかった。

### 2.3 ネットワークポリマーの合成

PEGGEとLiGPSの混合物に化学量論量のPEGBAを加えメタノール溶液とし、ポリテトラフルオロエチレン製の型枠上にキャストし、メタノールを蒸発させた後、100°Cで8時間加熱した。得られた硬化物をメタノールで洗浄後、加熱乾燥することでフィルム状のネットワークポリマーを合成した。表1にエポキシドとジアミンの仕込み量と得られたポリマーフィルムの収率(wt%)を示す。比較のために同様の方法でPEGGEとPEGBAのみからなる試料PEGGE/



Scheme 1 Synthesis of LiGPS

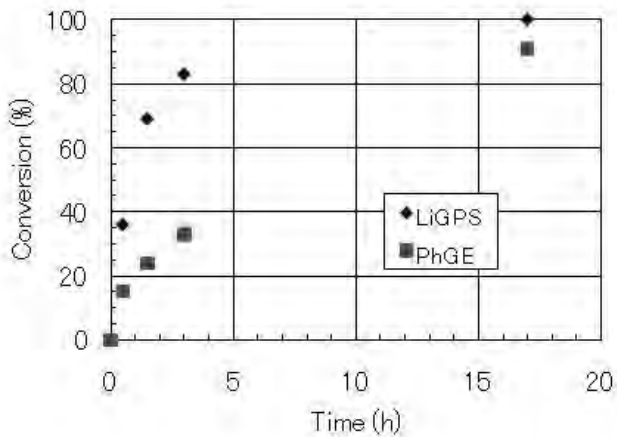


Figure 2 Time vs conversion for addition of *n*-octylamine to LiGPS or PhGE

PEGBAもあわせて合成した。図3に示すように、フレキシブルで透明かつ均質なフィルムが得られた。図4にモノマーLiGPSと、PEGGE/PEGBA、PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBA各試料のFTIRスペクトルを示す。LiGPSに見られたグリシジル基による910 $\text{cm}^{-1}$ の吸収は、ネットワークポリマーではほぼ消失し、硬化物中にグリシジル基は残存していないことが確認できた。さらに、PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBA試料では、スルホン酸リチウム塩(-SO<sub>3</sub>Li)構造に

由来する1060 $\text{cm}^{-1}$ と1180 $\text{cm}^{-1}$ の吸収が観測されることから、確かにスルホン酸リチウム塩構造がネットワークポリマー中に導入されたことが確認できた。

## 2.4 ネットワークポリマーの熱分析

得られたネットワークポリマーの熱安定性を熱重量分析(TGA)で調査した。図5にPEGGE/PEGBA、PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBAの分析結果を示す。2つの試料はほぼ同様のTGA曲線を示したが、PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBAの方がわずかに高い熱安定性を持つことがわかった。5wt%分解温度( $T_{5\%}$ )は、PEGGE/PEGBAが317 $^{\circ}\text{C}$ 、PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBAは322 $^{\circ}\text{C}$ であった。これらの結果から、スルホン酸リチウム塩構造を持つネットワークポリマーが高い熱安定性を有することがわかった。

ネットワークポリマーの結晶性とガラス転移温度( $T_g$ )を示差走査熱分析(DSC)により調査した。-100 $^{\circ}\text{C}$ まで急冷した後10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温した際のDSC曲線を図6に示す。PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBAのデータとともに、比較のため、PhGEを添加して合成したPEGGE/PhGE-1.0/PEGBAと、単官能性エポキシの添加なしで合成したPEGGE/PEGBA、硬化剤PEGBAのものもあわせて示した。PEGBAはPEG鎖結晶の融解による大きな吸熱ピークを示し、49 $^{\circ}\text{C}$ に融点( $T_m$ )を示した。DSC測定で求めた融解熱と結晶化度100%のPEG鎖融解熱の文献値(197J/g)<sup>9)</sup>の比較から、PEGBAのPEG結晶化度は83%と見積もられた。これに対して、PEGGE/PEGBAにおけるPEG鎖の融点は-2 $^{\circ}\text{C}$ 、PEG結晶化度は16%となり、ネットワーク化によりPEGの結晶性が大きく低下することがわかった。そこへ単官能性エポキシドを添加すると、ネットワークによる結晶化の阻害効果は小さくなるが、それでもPEGGE/

Table 1 Preparation of PEG-Based Networked Polymers with/without LiGPS

Sample	PEGGE	LiGPS	PEGBA	Yield (wt%)
PEGGE/PEGBA	320mg, 0.60mmol	none	450mg, 0.30mmol	98
PEGGE/LiGPS-0.5/PEGBA	120mg, 0.22mmol	22mg, 0.11mmol	210mg, 0.14mmol	93
PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBA	130mg, 0.24mmol	48mg, 0.24mmol	270mg, 0.18mmol	83
PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBA	79mg, 0.15mmol	61mg, 0.30mmol	230mg, 0.15mmol	65

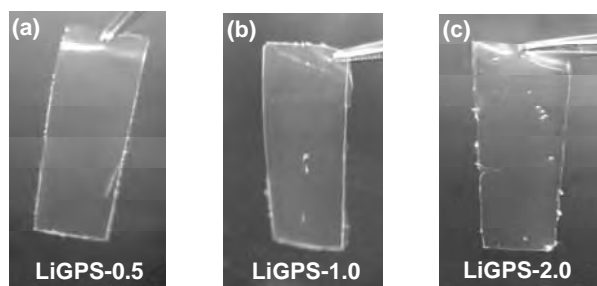


Figure 3 Photographs of networked polymer films prepared from PEGGE, LiGPS, and PEGBA: (a) PEGGE/LiGPS-0.5/PEGBA, (b) PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBA, (c) PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBA

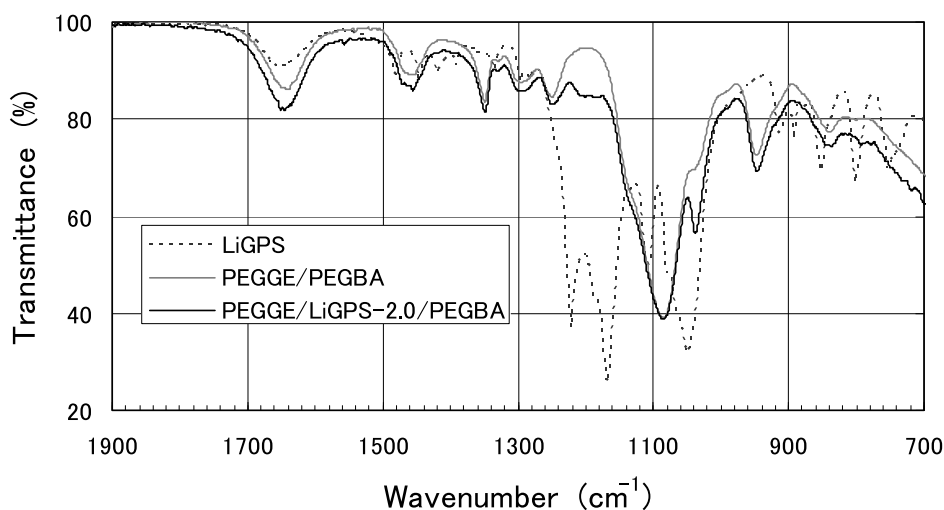


Figure 4 IR spectra of LiGPS, PEGGE/PEGBA and PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBA

PhGE-1.0/PEGBAの $T_m$ は15°C, 結晶化度は25%で, PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBAの $T_m$ は16°C, 結晶化度は36%となり, これら場合にもネットワークによるPEG結晶化の阻害が起こることがわかった. 一方, ネットワークポリマーの $T_g$ は-55~-60°Cで, 通常の直鎖状PEGの $T_g$ とほぼ同等の低い温度が維持されていた. このように, 本研究のPEG型ネットワークポリマーは, イオン伝導性材料として有利な低いPEG結晶性と低い $T_g$ を有することがわかった.

## 2.5 ネットワークポリマーの力学特性

LiGPSの添加量が異なる3種類のネットワークポリマーのフィルムサンプルについて引張り試験を行った. 応力-歪み

曲線を図7に示し, 図7から得られる力学特性値を表2にまとめた. 架橋密度が高いPEGGE/LiGPS-0.5/PEGBAは破断伸びが小さく, 架橋密度が低いPEGGE/LiGPS-2.0/PEGBAは破断強度が非常に小さくなった. これに対して, 中程度の架橋密度を持つPEGGE/LiGPS-1.0/PEGBAは高い引張り強度と適度な破断伸びを示し, 自立性の架橋膜として優れた機械的強度を有することがわかった.

## 2.6 ネットワークポリマーのイオン伝導性

スルホン酸リチウム塩構造を持つネットワークポリマーの室温乾燥状態でのイオン伝導度を表3に示す. イオン伝導度はLiGPSの添加量が増加するにつれて上昇したが, 固

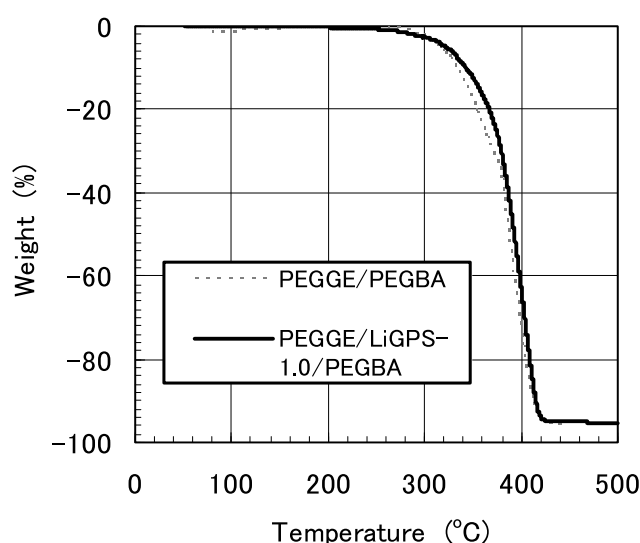


Figure 5 TGA results of PEGGE/PEGBA and PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBA

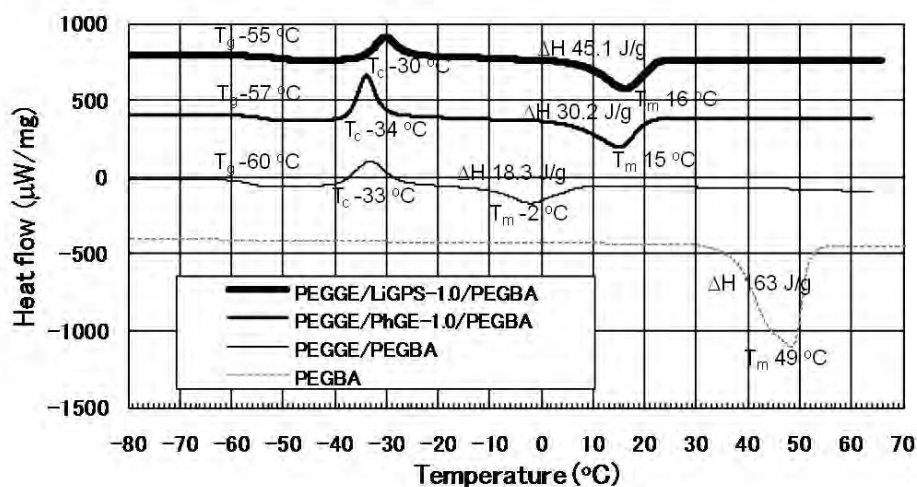


Figure 6 DSC charts of heating scans for PEGBA, PEGGE/PEGBA, PEGGE/PhGE-1.0/PEGBA, and PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBA. Samples were annealed at 60°C for 5min and rapidly cooled to -100°C. Heating rate:10°C/min

体電解質としての室温でのイオン伝導度は低い値であった。図8にPEGGE/LiGPS-1.0/PEGBAとPEGGE/LiGPS-2.0/PEGBAのイオン伝導度の温度依存性を示す。イオン伝導度は温度の上昇とともに高くなり、90℃におけるイオン伝導度は、PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBAで $2.1 \times 10^{-4}$  S/m PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBAで $8.4 \times 10^{-4}$  S/mとなった。

これらの値は本材料がリチウムのシングルイオン伝導体であることを考慮すると妥当な値であるが、固体電解質としてバッテリー用途に使用するには十分とはいえない。そこで、このネットワークポリマーをプロピレンカーボナート(PC)ならびに1.0Mのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)のPC溶液で膨潤させて、膨潤度とイオン伝導度の測定を行った。結果を表4に示す。ネットワークポリマーの膨潤度は、式(1)に従って求めた。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{膨潤フィルムの重量 (g)}}{\text{乾燥フィルムの重量 (g)}} \quad (1)$$

ネットワークポリマーはPCに対してよく膨潤し、膨潤度は

Table 2 Mechanical Properties of the LiGPS-Derived Networked Polymer Films

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break
PEGGE/LiGPS-0.5/PEGBA	3.4	0.76	0.33
PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBA	1.4	1.1	1.39
PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBA	0.32	0.28	1.64

LiGPSの添加量に従って3.2から5.4へと上昇した。イオン伝導度は、PC膨潤によって大きく上昇し $10^{-3}$  S/mオーダーとなり、その値はLiGPS添加量の増加にともない $1.6 \times 10^{-3}$  から $4.0 \times 10^{-3}$  S/mへと上昇した。PCで膨潤したネットワークポリマー系で移動可能なイオンはリチウムのみであることから、この材料もシングルイオン伝導材料とみなせる。一方、1M LiTFSI/PC溶液で膨潤させた場合には、膨潤度が4.7~11で、イオン伝導度が $10^{-1}$  S/mのオーダーとなった。また、イオン伝導度はLiGPS添加量の増加とともに $2.4 \times 10^{-1}$ から $9.2 \times 10^{-1}$  S/mに上昇し、リチウムイオンバッテリー用のポリマーゲル電解質材料<sup>10)</sup>として十分に利用可能な高いイオン伝導度領域に入ることがわかった。ただしLiTFSI添加系では、TFSIアニオンもイオン伝導に加わるので、この材料はシングルイオン伝導性材料ではないことには注意が必要である。

### 3 結論

スルホン酸リチウム塩構造を有するネットワークポリマーフィルムを合成する簡便な方法を見出した。すなわち、

Table 3 Ionic Conductivity of the Networked Polymers Prepared from PEGGE, LiGPS, and PEGBA

Sample	LiGPS content (wt%)	Ionic conductivity (S/m)
PEGGE/LiGPS-0.5/PEGBA	6.3	$4.8 \times 10^{-6}$
PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBA	11	$6.8 \times 10^{-6}$
PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBA	19	$3.4 \times 10^{-5}$

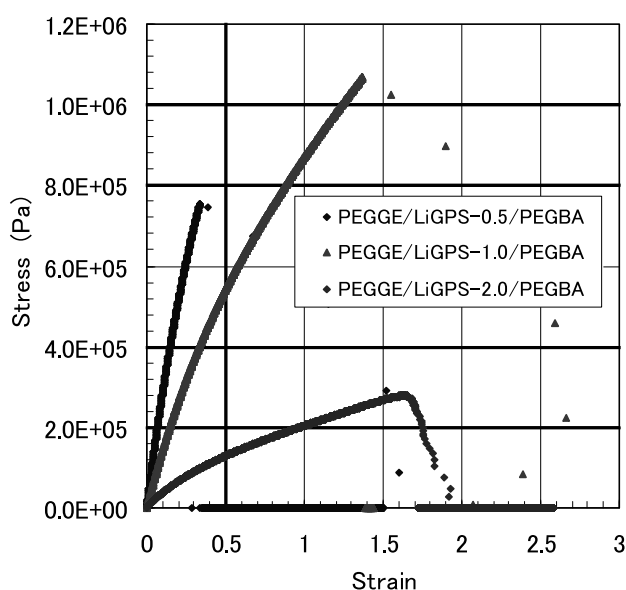


Figure 7 Stress-strain curves for networked polymers prepared with LiGPS

Table 4 Swelling of LiGPS-Derived Networked Polymers with PC

Sample	Solvent	Swelling degree	Conductivity (S/m)
PEGGE/LiGPS-0.5/PEGBA	PC	3.2	$1.6 \times 10^{-3}$
PEGGE/LiGPS-0.5/PEGBA	LiTFSI/PC	4.7	$2.4 \times 10^{-1}$
PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBA	PC	3.8	$2.6 \times 10^{-3}$
PEGGE/LiGPS-1.0/PEGBA	LiTFSI/PC	6.4	$3.6 \times 10^{-1}$
PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBA	PC	5.4	$4.0 \times 10^{-3}$
PEGGE/LiGPS-2.0/PEGBA	LiTFSI/PC	11	$9.2 \times 10^{-1}$

PEG型ジエポキシド，スルホン酸リチウム塩構造を持つモノエポキシド，PEG型ジアミンのメタノール溶液をキャストし，熱硬化することで自立性の架橋フィルムを調製する手法を確立した。得られたポリマーは高い熱安定性，低いガラス転移温度，低いPEG結晶，優れた力学的特性を持つことがわかった。このポリマーのイオン伝導度は固体状態では低い値であるが，溶媒により膨潤させると大きく上昇し，特にリチウム塩のカーボネート溶液により膨潤させた場合には1S/mに迫る高いイオン伝導度を示すことが明らかとなった。これらの結果から，本研究で合成されたスルホン酸リチウム塩構造を持つネットワークポリマーは，リチウムイオンバッテリー用のゲル電解質材料としての応用が期待できる。

#### 発表誌

Kozo Matsumoto and Takeshi Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 3113 (2010).

#### 引用文献

- 1) W. H. Meyer: *Adv. Mater.*, **10**, 439 (1998).
- 2) A. E. Feiring, S. K. Choi, M. Doyle, E. R. Wonchoba: *Macromolecules*, **33**, 9262 (2000).
- 3) H. Tokuda, S. Muto, N. Hoshi, T. Minakata, M. Ikeda, F. Yamamoto, M. Watanabe: *Macromolecules*, **35**, 1403 (2002).

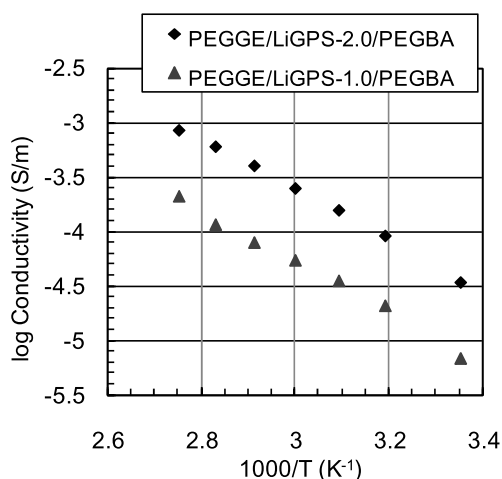


Figure 8 Temperature dependence of ionic conductivity for LiGPS-derived networked polymers

- 4) S. -W. Ryu, P. E. Trapa, S. C. Olugebefola, J. A. Gonzalez-Leon, D. R. Sadoway, A. M. Mayers: *J Electrochem. Soc.*, **152**, A158 (2005).
- 5) R. J. Klein, D. T. Welna, A. L. Weikel, H. R. Allcock, J. Runt: *Macromolecules*, **40**, 3990 (2007).
- 6) B. B. Hallac, O. E. Geiculescu, R. V. Rajagopal, S. E. Creager, D. D. DesMarteau: *Electrochim Acta*, **53**, 5985 (2008).
- 7) Z. Li, L. Chen, J. Wei, J. Yang, X. Wang: *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2509 (2008).
- 8) K. Matsumoto, T. Endo: *Macromolecules*, **42**, 4580 (2009).
- 9) K. Ishikiriyama, B. Wunderlich: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 1877 (1997).
- 10) J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan: *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).