

高分子材料の高純度化による潜在機能の開拓

Developing Innovative Potential Functions through the Purification of Polymeric Materials

東北大学 岡 弘樹



多孔質有機高分子 (**POPs**) は、高い多孔性に加え、高い熱的・化学的な安定性、高密度に機能性部位をもつ構造が特徴である。**POPs** は、酸化剤を使用した酸化重合および、有機金属触媒を使用したカップリング反応などによって主に合成される。いずれも、金属の使用が不可欠であることから、**POPs** においても、金属由来の不純物の残存は課題であり、機能への影響のほか、空孔を不純物が埋めることで、多孔性の低下を招いていた。そこで、独自のヨウ素化学重合法によって、高純度な **POPs** を合成した。本節では、代表的な **POPs** のひとつとして、トリフェニルアミン (**TPA**) の重合体であるポリトリフェニルアミン (**pTPA**) の合成を取り上げる。各種分光測定により、**pTPA** 中にヨウ素およびヨウ素由来の不純物の残存が無いことを確認した。

溶媒の種類、ヨウ素の仕込み量、反応温度、反応時間を変えて合成したサンプルについて、77 K での窒素ガスの吸脱着測定から、Brunauer–Emmett–Teller (**BET**) 比表面積を算出し、多孔性を比較した。その結果、ヨウ素の仕込み量が **BET** 比表面積に大きく影響し、**TPA** が一分子当たり、5 当量のヨウ素を加えたサンプルで最大値である、 $302.37 \text{ m}^2/\text{g}$ の **BET** 比表面積を示した。この値は、従来の金属塩を使用した酸化重合で合成したポリトリフェニルアミンより大きい値であり、空孔をふさぐ不純物の完全な除去が高い多孔性に繋がったと考えられる。特筆すべき点は、このサンプルが、測定圧力 90 kPa 付近において、急激な吸着量の増大を示したことである。このような吸着挙動は、ゲートオープン現象として知られており、特定の圧力下において、空孔が閉じた構造から開いた構造へと変化することで吸着量が大きく増加する。非晶質の **POPs** では初めて同現象が確認された。ゲートオープン現象が起こるためには、吸着質との弱い相互作用で構造が変化できるような、高い柔軟性が多孔質材料に必要である。一方、**pTPA** はトリフェニルアミン骨格のベンゼン環が直接結合した剛直な構造からなるにも関わらず、窒素ガスの吸着によるゲートオープン現象を示した。これは、非晶質からなる構造に由来する柔軟性が発揮された結果であると考えられる。従来では、空孔内に残存した不純物が、非晶質の **POPs** の構造変化を阻害していたが、本研究ではヨウ素化学重合法によって、不純物を生じることなく合成できたことで、非晶質材料としての本来の柔軟性を発揮できるようになったことを示している。

さらに、あらかじめ 3 分子のトリフェニルアミンをベンゼン環で結合させ、分子のサイズを拡大したモノマーである、1,3,5-tris[4-(diphenylamino)phenyl]benzene (**TTPA**) を使用することで、多孔性をさらに向上できることも明らかとした。**pTPA** と同様のヨウ素化学重合法で合成した **TTPA** の重合体である **pTTPA** は、重合条件の最適化により、トリフェニルアミンを含む **POPs** として最大の **BET** 比表面積 ($2134.6 \text{ m}^2/\text{g}$) を示した。**pTTPA** の高い多孔性は、二酸化炭素の吸着能などの性能向上および、プロトン伝導性などの革新的な潜在機能の発現に繋がった。以上の結果は、ヨウ素化学重合法が、高純度化を通じて、**POPs** を含む多様な高分子材料の潜在機能の開拓を可能にすることを示している。

【キーワード】 機能性高分子、プロトン伝導

【参考文献】

- K. Okubo, H. Yoshino, H. Miyasaka, H. Kasai, K. Oka, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17, 14561-14568, (2025).
- K. Okubo, S. Kitajima, H. Kasai, K. Oka, *Small*, in press. doi: 10.1002/sml.202410794