

デザイン性の高い機能性ポリマーと 多価イオン液体

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
機能性材料拠点 電子機能高分子グループ
主任研究員 池田 太一

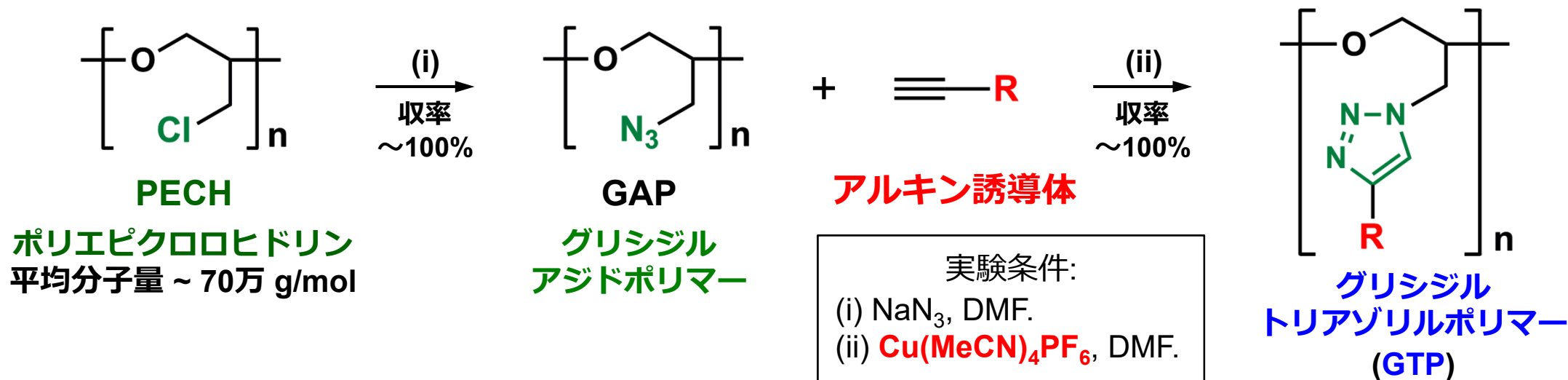
2021年6月15日

機能性ポリマー合成に関する 従来技術と問題点

様々な機能性ポリマーが既に関発されているが、側鎖の構造が複雑になるにつれて高分子重合が難しくなり、高分子量の機能性ポリマーを得ることは難しくなる。

この問題の解決法として、ポリマー主鎖を先に重合した後に側鎖を修飾するポスト機能化法が有効であるが、よい前駆体となるポリマーがなく、研究開発が進んでいなかった。

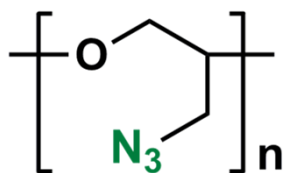
我々が開発している機能性ポリマー グリシジルトリアゾリルポリマー (GTP)



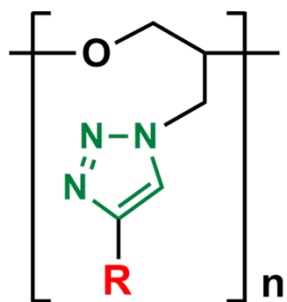
機能性GTPの特徴

- ✓ 市販の高分子量ポリエピクロロヒドリンから高収率で合成可能
- ✓ 主鎖が柔軟なポリエチレングリコールであること
(ポイント：機能性ポリエチレングリコールは合成が難しい)
- ✓ 複雑な構造の側鎖でも修飾率100%で導入可能

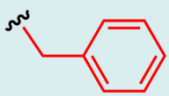
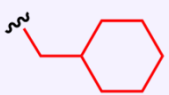
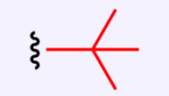
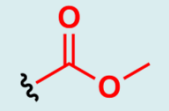
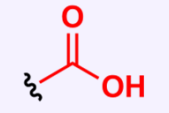
GTPの物理特性



GAP

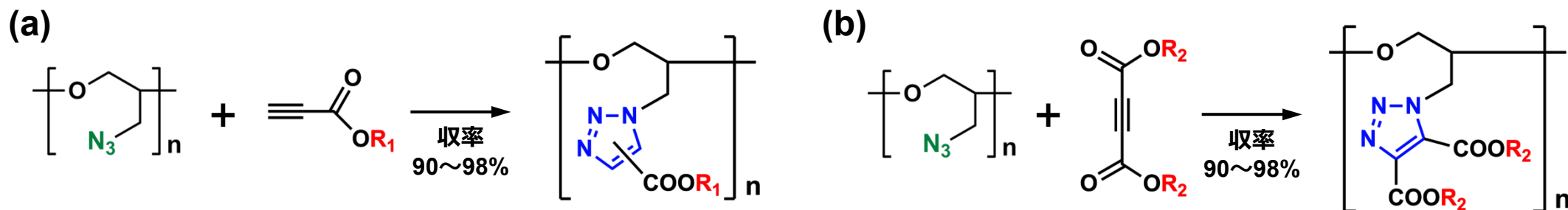


グリシジル
トリアゾールポリマー
(GTP)

ポリマー	側鎖基	溶解性	T_g , °C	T_d , °C
GAP	N ₃	CH ₂ Cl ₂ , THF, DMF, DMSO	-46	211
GTP-Bz		CH ₂ Cl ₂ , DMF, DMSO	60	342
GTP-C-c-Hex		CH ₂ Cl ₂ , THF, DMF, DMSO	57	354
GTP- <i>n</i> -Bu		CH ₂ Cl ₂ , THF, DMF, DMSO	20	340
GTP- <i>t</i> -Bu		CH ₂ Cl ₂ , DMF, DMSO	55	366
GTP-COOMe		DMF, DMSO	64	249
GTP-COOH		0.1 N NaOH aq., DMSO	111	187, 353

T_g : ガラス転移温度; T_d : 熱分解温度; THF: テトラヒドロフラン; DMF: ジメチルホルムアミド;
DMSO: ジメチルスルホキシド

銅触媒フリーGTP合成



電子不足性アルキンを使えば、無触媒でGTP合成可能

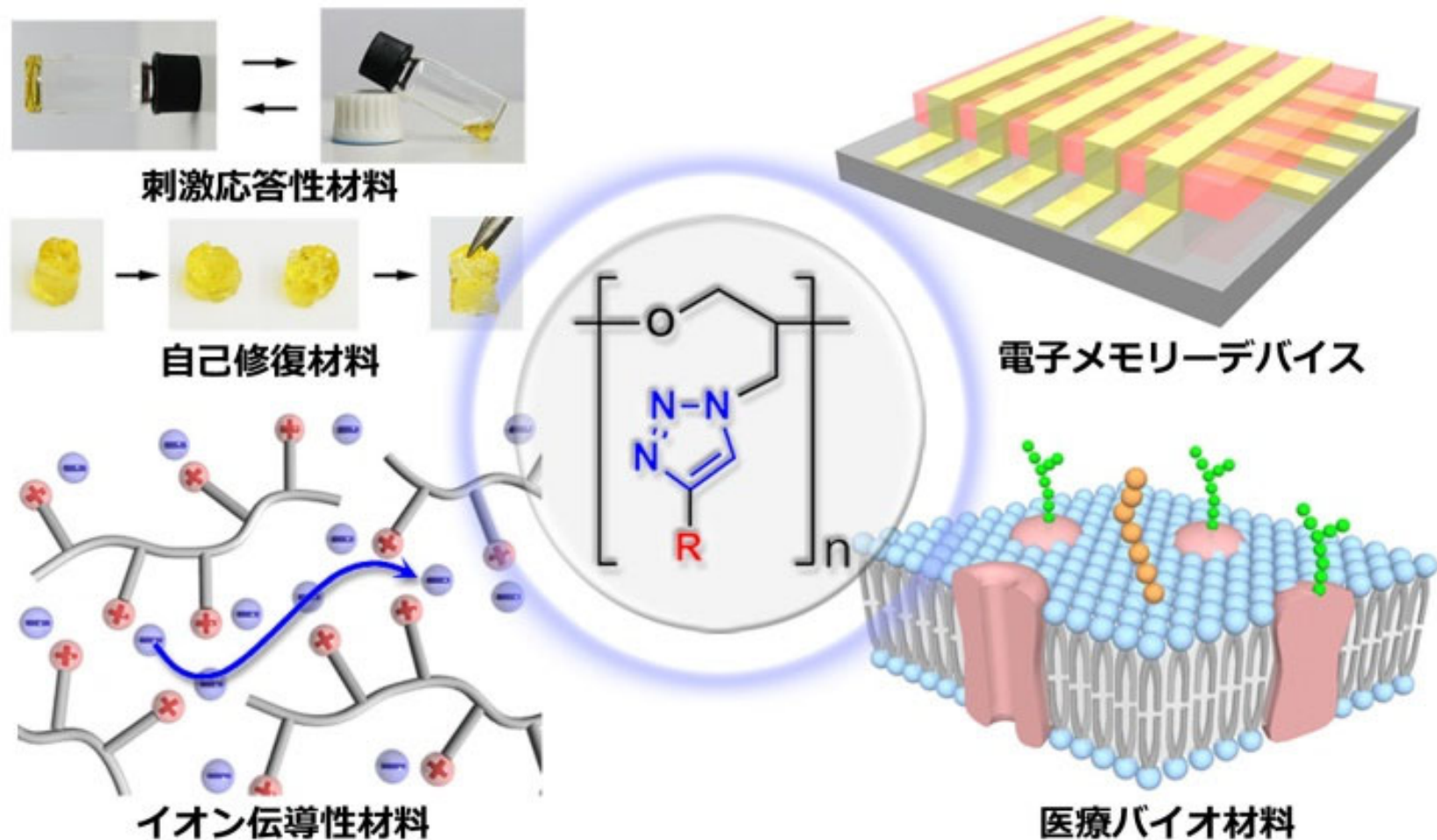
ポリマー	側鎖 R_1	側鎖 R_2	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$
(a) GTP-Me-ester	$\xi-\text{CH}_3$		80	237
(a) GTP-EG3-ester	$\xi-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		-27	288
(b) GTP-dMe-ester		$\xi-\text{CH}_3 \times 2$	58	212
(b) GTP-MeEG3-ester	$\xi-\text{CH}_3$ & $\xi-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		-22	275
(b) GTP-dEG3-ester	$\xi-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \times 2$		-48	290

T_g : ガラス転移温度; T_d : 熱分解温度

機能性GTPの応用例

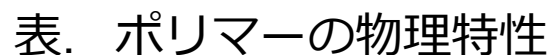
我々の研究 *Macromolecules* **46**, 4617 (2013).

T. Michinobu, M. Ree *et al.* *NPG Asia Mater.* **2015**, 7, e288.



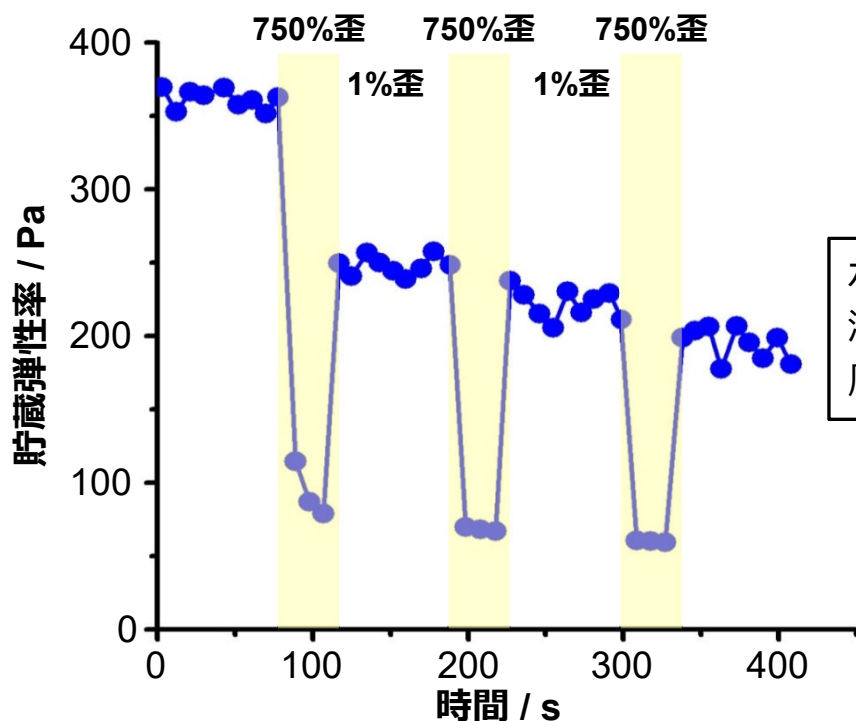
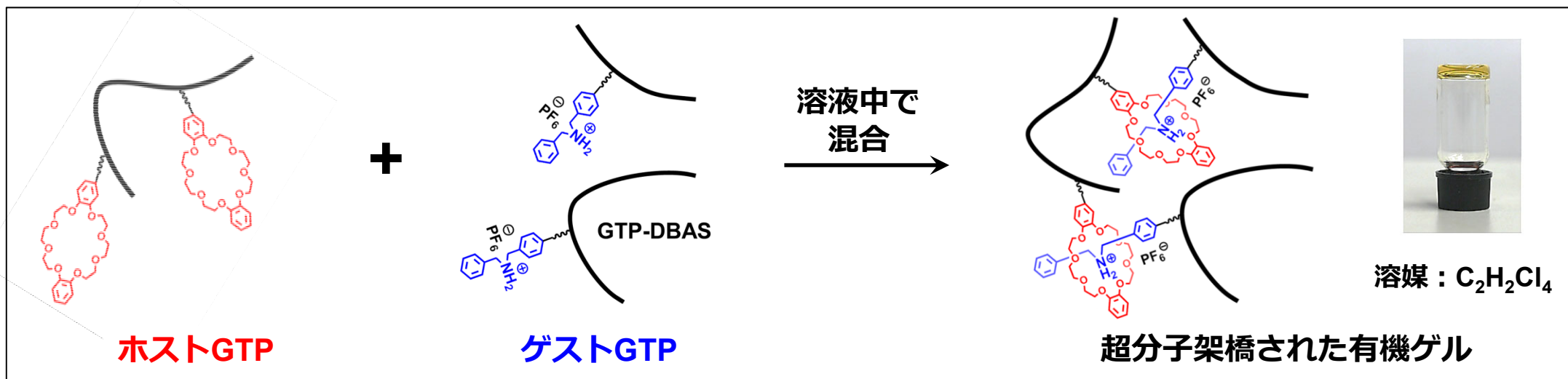
我々の研究 *RSC Advances*, **5**, 87940 (2015);
Macromol. Rapid Commun., **39**, 1700825 (2018);
Polym. Chem., **12**, 711 (2021).

M. Ree *et al.* *Macromolecules*. **2017**, 50, 6489;
Macromol. Rapid Commun. **2017**, 38, 1700013.

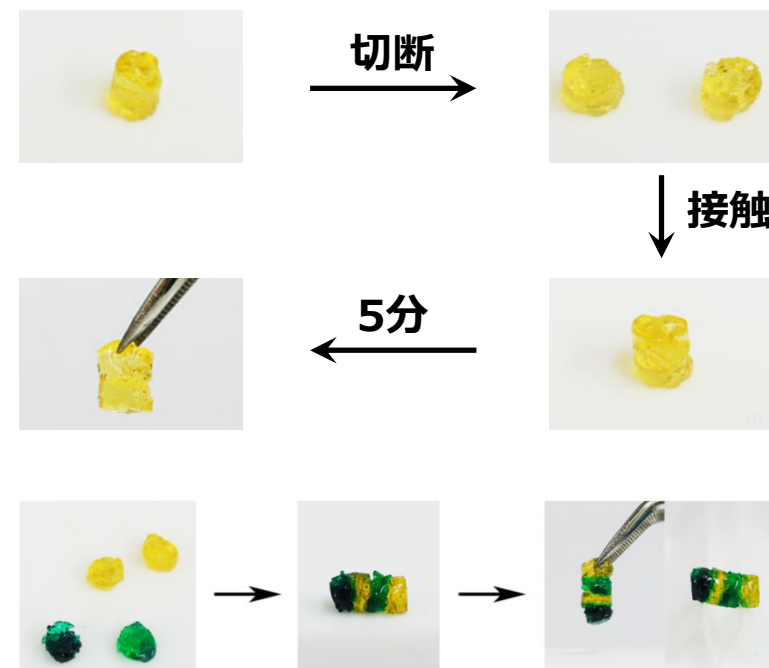


M_w : 重量平均分子量; T_g : ガラス転移温度; T_d : 熱分解温度

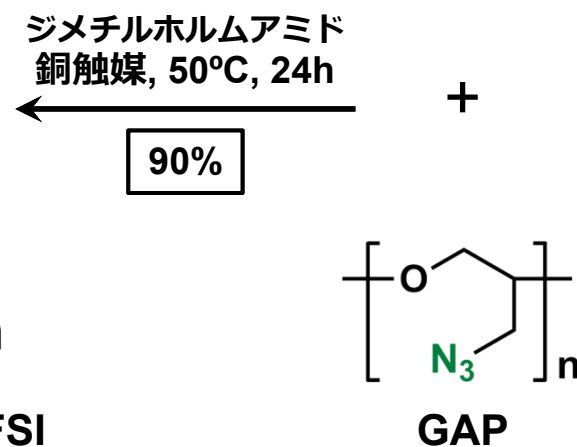
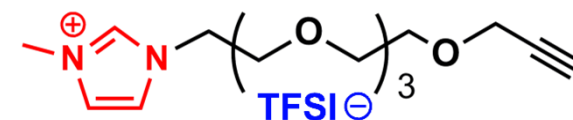
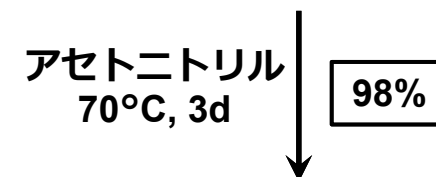
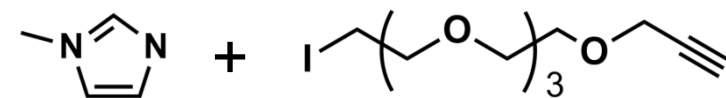
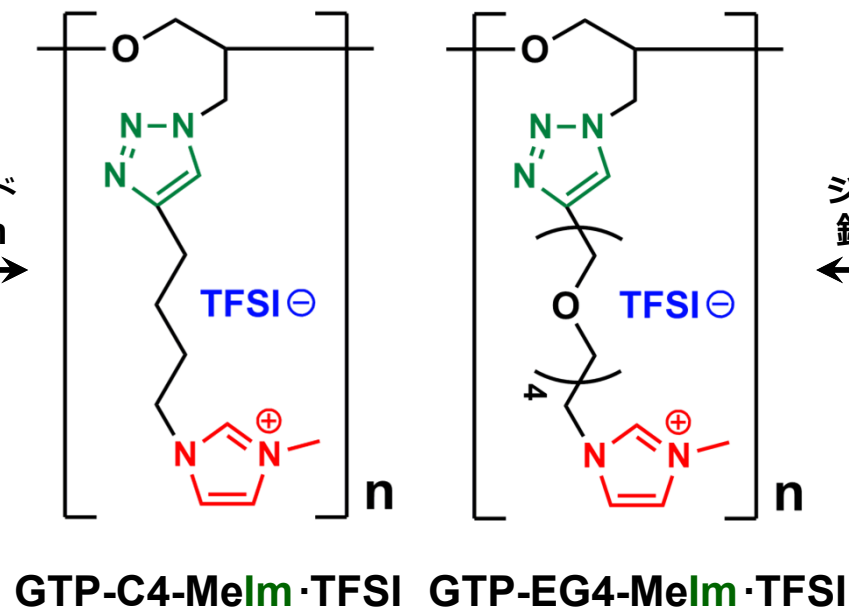
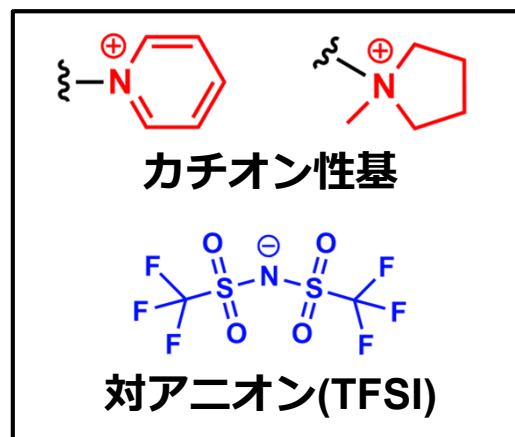
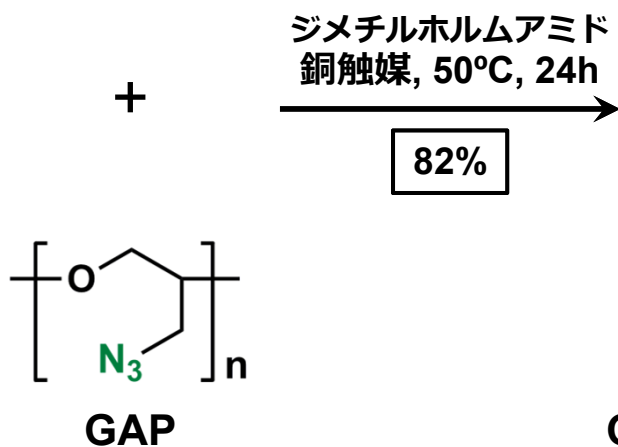
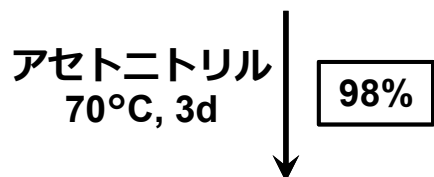
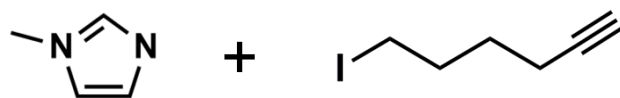
自己修復材料



直線状に接続

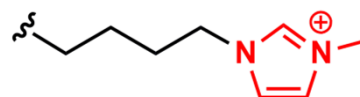
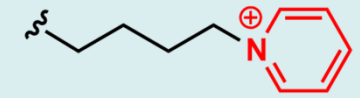
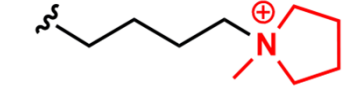
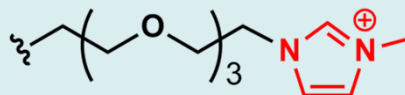
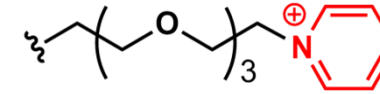
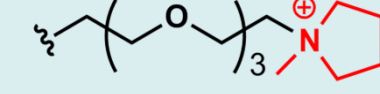


カチオン性GTP : イオン伝導性材料



カチオン性GTPの特性

表. カチオン性GTPの物理特性

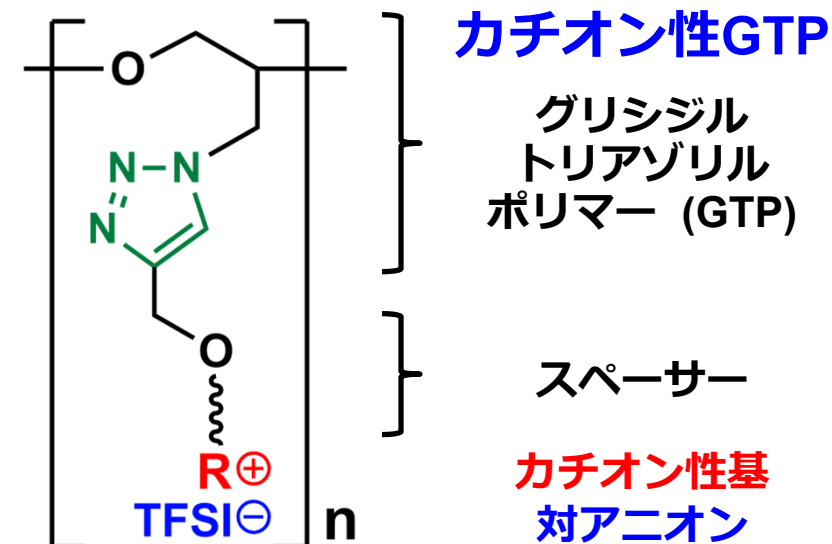
ポリマー	側鎖	M_w g mol ⁻¹	T_g °C	T_d °C	σ (30°C) S cm ⁻¹
GTP-C4-Melm·Tf ₂ N		8.0×10 ⁵	-5	313	5.8×10 ⁻⁷
GTP-C4-Py·Tf ₂ N		8.0×10 ⁵	3	260	5.0×10 ⁻⁷
GTP-C4-MeP·Tf ₂ N		8.1×10 ⁵	14	283	1.9×10 ⁻⁷
GTP-EG4-Melm·Tf ₂ N		1.0×10 ⁶	-30	339	4.8×10 ⁻⁶
GTP-EG4-Py·Tf ₂ N		1.0×10 ⁶	-23	315	4.3×10 ⁻⁶
GTP-EG4-MeP·Tf ₂ N		1.0×10 ⁶	-26	330	1.1×10 ⁻⁵

M_w : 重量平均分子量 T_g : ガラス転移温度; T_d : 熱分解温度; σ : イオン伝導度

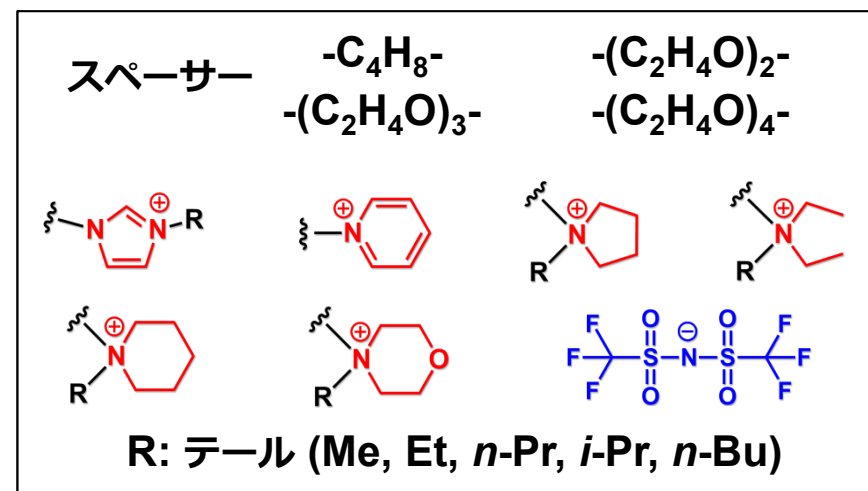
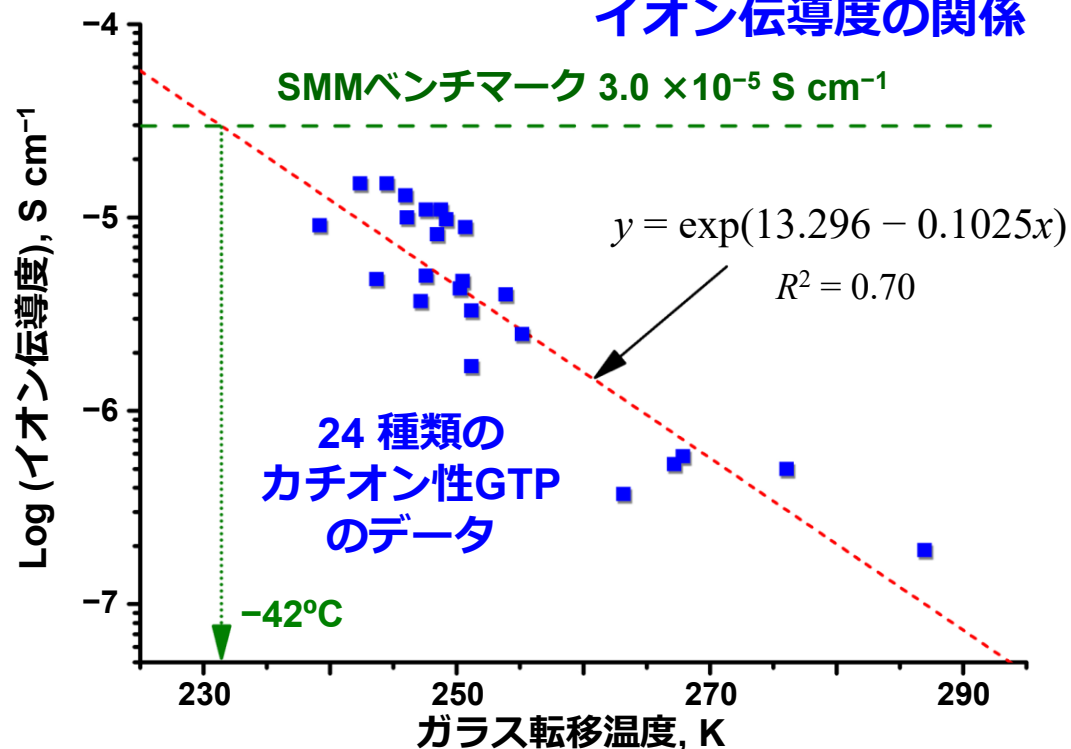
SMMベンチマークとの比較

“添加物のない高分子量($> 10^5$ g/mol)ポリオン液体の25°C, 無加湿条件での最高イオン伝導度は現時点では $3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度だと言える”

— A. S. Shaplov, R. Marcilla and D. Mecerreyes,
Electrochim. Acta, **2015**, *175*, 18–34.



カチオン性GTPのガラス転移温度とイオン伝導度の関係



単純な側鎖構造ではSMMベンチマークを超えられない

分岐側鎖カチオン性GTP

SMMベンチマークを上回ることに成功

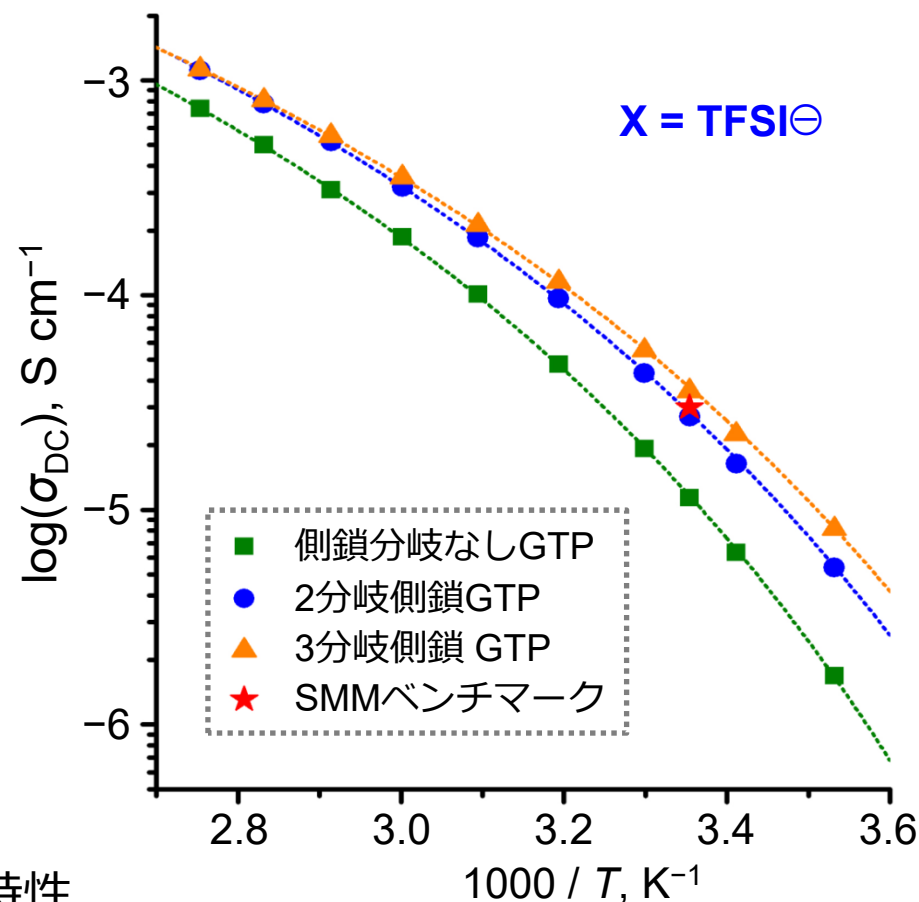
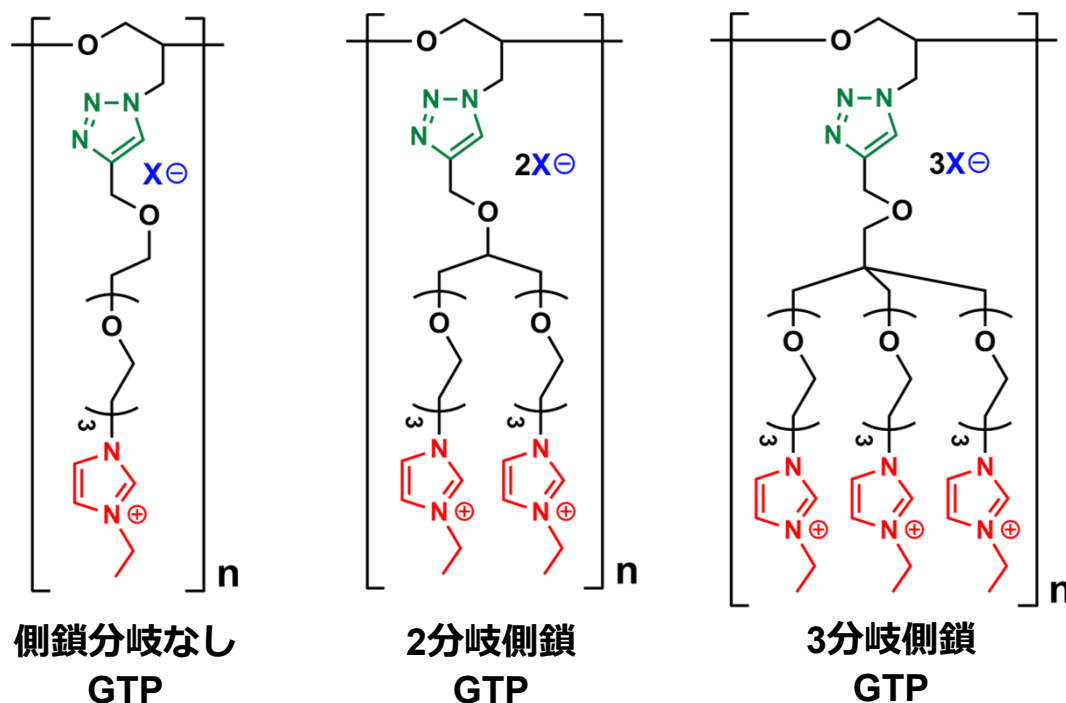


表. 分岐側鎖カチオン性GTPの物理特性

ポリマー	$M_w, \text{g/mol}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$	$\sigma (25^\circ\text{C}), \text{S/cm}$
側鎖分岐なしGTP	1.8×10^6	-31	346	1.1×10^{-5}
2分岐側鎖GTP	3.1×10^6	-37	356	2.7×10^{-5}
3分岐側鎖GTP	4.5×10^6	-42	354	3.6×10^{-5}

M_w : 重量平均分子量
 T_g : ガラス転移温度
 T_d : 熱分解温度
 σ : イオン伝導度

機能性GTP:想定される用途

- 高分子量でありながら、これまでにない高いイオン伝導度を示すことから、電池やエレクトロクロミックデバイス、高分子アクチュエータの電解質などへの利用が期待される。
- イオン交換樹脂としての利用や精製用カラムの担体にも利用できる可能性がある。
- 目的に応じた側鎖設計により生体材料方面への利用にも期待できる。

多価イオン液体に関する 従来技術と問題点

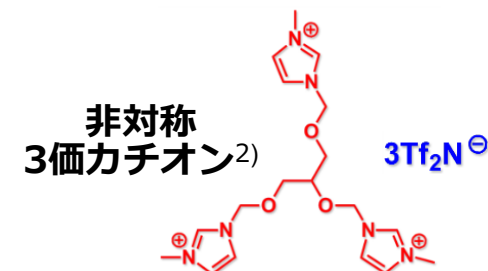
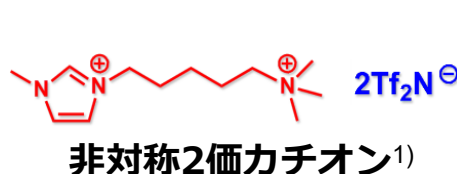
多価イオン液体は単価イオン液体に比べて熱安定性が高く、キャパシタの電解質として使うと静電容量が増えるなどの利点があるが、粘性が高くイオン伝導度が低いのが問題だった。

この問題の解決法として、分岐構造を有する4価イオン液体を開発し、直鎖型4価イオン液体よりも粘度が低くイオン伝導度の高いイオン液体を開発することに成功した。

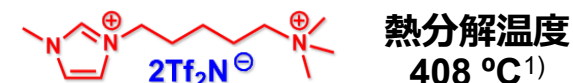
多価イオン液体の特徴

利点

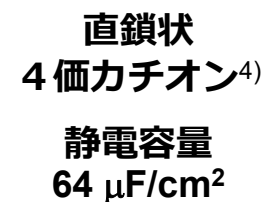
✓ デザイン性向上



✓ 熱安定性向上

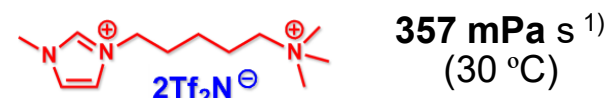
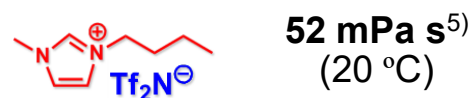


✓ 静電容量向上

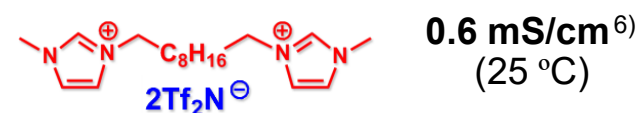
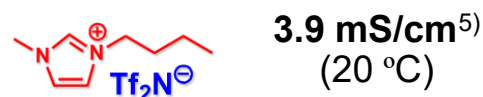


欠点

✓ 粘度上昇



✓ イオン伝導度低下

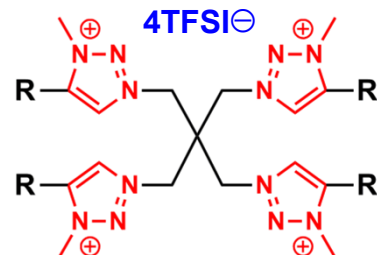


1) D. W. Armstrong *et al.* *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5848. 2) J. Pernak *et al.* *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3106. 3) D. W. Armstrong *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 593. 4) T. Aida *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16072. 5) M. Grätzel *et al.* *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168. 6) J. Pitawala *et al.* *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 10607.

分岐構造を有する4価イオン液体 1

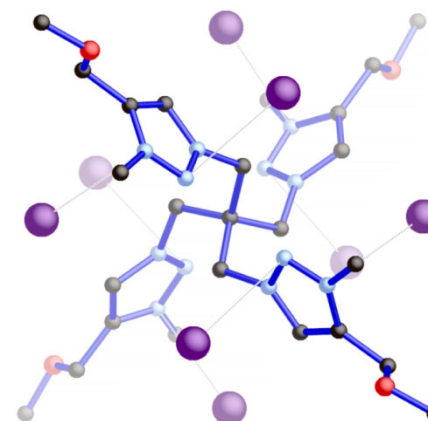
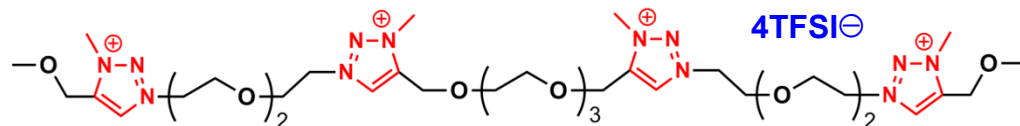
分岐
テトラカチオン

$Tn^{4+} \cdot 4TFSI$



直鎖状
テトラカチオン

$Linear^{4+} \cdot 4TFSI$



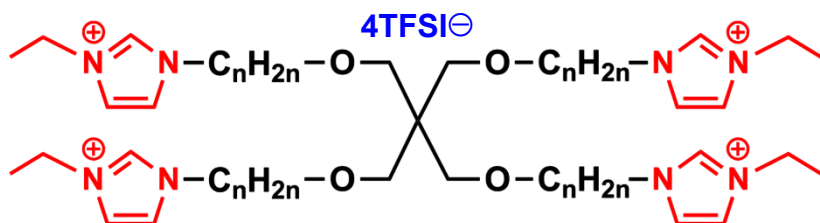
$T0^{4+} \cdot 4I$ の結晶構造



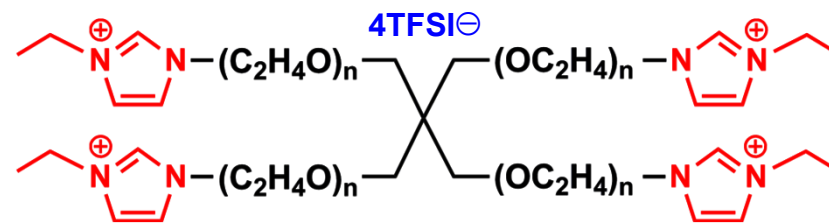
$T2^{4+} \cdot 4TFSI$ の外観

テトラカチオン	側鎖 R	T_g °C	T_c °C	T_c °C	σ (25°C) S cm ⁻¹
$T0^{4+} \cdot 4TFSI$	-CH ₂ OMe	4	59	121	—
$T1^{4+} \cdot 4TFSI$	-CH ₂ O(C ₂ H ₄ O)Me	-34			4.7×10^{-6}
$T2^{4+} \cdot 4TFSI$	-CH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₂ Me	-37			6.6×10^{-6}
$T3^{4+} \cdot 4TFSI$	-CH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₃ Me	-33			7.6×10^{-6}
$Linear^{4+} \cdot 4TFSI$	—	-39			9.6×10^{-5}

分岐構造を有する4価イオン液体 2



***t*-C*n*-EtIm·4TFSI**



***t*-EG*n*-EtIm·4TFSI**

テトラカチオン	T_g , °C	T_{d5} , °C	η , Pa s	σ (25°C), S cm ⁻¹
<i>t</i>-C2-EtIm·4TFSI	-43	403	4.4	1.7×10^{-4}
<i>t</i>-C3-EtIm·4TFSI	-45	393	3.4	1.5×10^{-4}
<i>t</i>-C4-EtIm·4TFSI	-51	346	2.5	1.9×10^{-4}
<i>t</i>-C5-EtIm·4TFSI	-51	361	2.8	1.5×10^{-4}
<i>t</i>-C6-EtIm·4TFSI	-52	375	3.0	1.4×10^{-4}
<i>t</i>-EG2-Melm·4TFSI	-47	382	2.9	1.7×10^{-4}
<i>t</i>-EG2-EtIm·4TFSI	-52	387	1.8	2.8×10^{-4}
<i>t</i>-EG2-Bulm·4TFSI	-52	382	2.2	1.6×10^{-4}
<i>t</i>-EG3-Melm·4TFSI	-50	370	2.1	1.5×10^{-4}
<i>t</i>-EG3-EtIm·4TFSI	-53	364	1.6	2.4×10^{-4}

スペーサを介して
カチオン性基を
導入すると粘度が
格段に下がり
イオン伝導度も
改善する

T_g : ガラス転移温度
 T_d : 熱分解温度;
 η : 粘度;
 σ : イオン伝導度

分岐4価イオン液体：想定される用途

- 単価イオン液体を使った全ての応用に対して代替を検討する価値がある。具体的には静電容量向上のためにキャパシター電解質としての利用、高い熱安定性を活用して各種反応溶媒、多点相互作用することからセルロースの溶解や二酸化炭素吸収などへの活用が考えられる。抗菌材料への応用も期待できる。

実用化に向けた課題

- グリシジルポリマーに関しては爆発性のGAPの安全性を高めるために、ポリエチレンオキシド(PEO)含有率の高い共重合体を使った材料開発を検討中。
- 現在大量合成のための簡易合成法を検討しており、分岐4価イオン液体に関しては10g単位で合成可能な段階。
- デバイスに適用したり、溶媒として利用した際の性能について検討する必要あり。

企業への期待

- 重合の難しいモノマーがあれば、GTPを使ったポリマー化を検討するので提案してほしい。
- サンプル提供ができるので御社の得意分野での応用検討を依頼したい。

(1) $\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}^+\text{N}) \right]_n$
提供可能量：~1g

(2) $\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}^+\text{N}) \right]_n$
提供可能量：~2g

(3) $\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}^+\text{N}) \right]_n$
提供可能量：~5g

(4) $\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}^+\text{N}) \right]_n$
提供可能量：~5g

(5) $\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}^+\text{N}) \right]_n$
提供可能量：~2g

(6) $\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}^+\text{N}) \right]_n$
提供可能量：~1g

(7) $\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}^+\text{N}) \right]_n$
提供可能量：~10g

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : カチオン性グリシジルポリマー
 - 登録番号 : 特許第6512555
 - 出願人 : 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
 - 発明者 : 池田太一、森山悟士、金済徳
-
- 発明の名称 : イオン液体
 - 出願番号 : 特願2019-210193
 - 出願人 : 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
 - 発明者 : 池田太一

お問い合わせ先

国立研究開発法人物質・材料研究機構 外部連携部門 企業連携室

企業様向け総合窓口HP（スマホ対応）

<https://technology-transfer.nims.go.jp/>



企業様向けの相談窓口です。各種お問い合わせ・ご相談などお気軽にご連絡ください。



基礎研究を社会へつなげる

— 企業様向け総合窓口 —

NIMSでは「使われてこそ材料」の理念の具現化を目指し、独創性の高い基礎研究に基づいてNIMSの技術を産業界へ橋渡しする活動を行っています。

- ・ ニーズ・シーズマッチングのためにNIMS研究成果を知って頂く「技術情報循環の場」 [（“NIMSの研究を知る”へ）](#)
- ・ NIMSの技術を産業界とともに発展させる「共同研究の場」 [（“NIMSと連携する”へ）](#)

を設け、特許ライセンスや技術指導、共同研究などを通して実用化に向けて取り組んでいます。

NIMSと連携する

装置利用/技術提供(業務実施・技術指導)
/研究試料貸与/実施許諾/共同研究

NIMSの研究を知る

展示会でのポスターデータ等

