

高性能光学ポリマーの創製と屈折率制御

研究代表者 小柳津 研一
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

ジフェニルジスルフィド (DPS) の酸化重合機構の解明と、DPS 熔融下で酸化剤 (O_2) への電子移動を媒介するレドックス触媒の開拓により、従来不可能とされた分子量 5 万以上でハロゲン含量 10 ppm 以下の高特性ポリフェニレンスルフィド (PPS) を創出するとともに、モノマーを DPS の各種誘導体へ拡張し、超高屈折率・耐熱・透明 (非晶質) 樹脂として展開することを目的とする。結晶性 PPS 本来の分子間相互作用は、メチル置換 DPS から得られる非晶質誘導体でも分子占有体積当りの分極率を高めることを実証し、Lorentz-Lorenz 式から予想される超高屈折率を実現する。

本研究による透明樹脂は、原子屈折の大きい II 価硫黄を高濃度に含有する多様な非晶質ポリマーに展開する手掛かりの一つと位置付けられ、高屈折率材料の従来限界を突破した革新的透明樹脂の創出につながると期待できる。酸素消費と水副生のみで進行し、安全で環境合致の利点に加え、簡便な湿式プロセスにより成型可など経済性も期待でき、潜在的な社会ニーズは極めて高い。

2. 主な研究成果

エンプラとして用いられているポリエーテルエーテルケトンやポリエーテルスルホン、芳香環上の電子吸引性活性化基による Meisenheimer 錯体を經由した求核置換重合により生成する。一方、PPS に対してはカチオンラジカル機構 (Koch, *Makromol. Chem.* 1983 など) が提案され、ラジカル副反応に基づく構造欠陥が結晶性低下の要因となっていた。代表者らが以前明らかにした DPS の酸化重合による PPS 合成法は、強酸や脱水剤の使用が必須であった。これは重合活性種スルホニウムイオンを得るため反応溶液を強酸性に保ち、空気酸化により生成する H_2O を強酸無水物 ($(CF_3CO)_2O$ など) で除去しなければならないからであり、溶媒は低ドナー数のハロゲン化アルキルに限られ、オリゴマーが析出するため分子量は 2 千程度にとどまっていた。

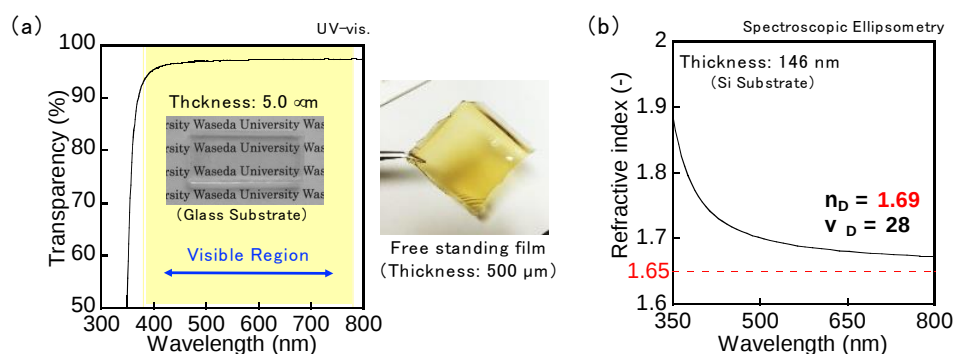


図 1 (a) ビス(3,5-ジメチルフェニル)ジスルフィド (3,5-DMDPS) の酸化重合により得られる非晶質 PPS 誘導体の透明性。(b) 分光エリプソメトリによる同ポリマーの光学特性解析結果。

これに対し、代表者らは適切な触媒を用いて DPS を空気下 100～150℃程度で融解させると高分子量 PPS が生成することを初めて見いだした。これは含ハロ溶媒も酸無水物も不要で、副生した水は留去され、モノマー融液がそのままポリマー化するという極めてシンプルな反応であり、脱離塩が全くないだけでなく、含ハロ溶媒さえ用いる必要がないので本質的にハロゲンフリーである。この方法を活用して、従来にない高性能光学ポリマーをフェニレンスルフィド主鎖で実現することを目指して展開した。

本年度は、ビス(3,5-ジメチルフェニル)ジスルフィド (3,5-DMDPS) の酸化重合により得られる PPS 誘導体が、3,5-位メチル基の存在により完全非晶質（結晶化度 0 %）の透明樹脂を生成し、高分子量成分の抽出によりガラス転移点の高い ($T_g \approx 200$ °C) 耐熱性の熱可塑性樹脂を与えることを明らかにした (図 1)。3,5-DMDPS の酸化重合における物質収支を解明し、熔融条件下で活性を示す重合触媒の適用範囲を明確にした。構造制御された超高純度の非晶質樹脂を耐熱度や耐薬品性を維持しながら初めて創製し、可視域での優れた透明性、高屈折率 ($n_D = 1.69$)、良好なアッペ数 ($\nu_D = 28$) など、フェニレンスルフィド連鎖本来の特徴として期待されながら実証例の無かった物性を引き出した。

3. 共同研究者

畠山 欽（先進理工学部 応用化学科 講師（任期付））

4. 研究業績

4.1 学術論文

1. K. Sato, H. Wakamatsu, R. Katagiri, K. Oyaizu, H. Nishide, “An Ultrahigh Output Rechargeable Electrode of a Hydrophilic Radical Polymer/nanocarbon Hybrid with an Exceptionally Large Current Density beyond 1 A cm⁻²”, *Adv. Mater.*, **30**, 1800900 (2018). DOI: 10.1002/adma.201800900
2. K. Suwa, S. Tanaka, K. Oyaizu, H. Nishide, “Arylamine Polymers Prepared via Facile Paraldehyde Addition Condensation: an Effective Hole-transporting Material for Perovskite Solar Cells”, *Polym. Int.*, **67**, 670-674 (2018). DOI: 10.1002/pi.5545
3. K. Oka, R. Kato, K. Oyaizu, H. Nishide, “Poly(vinyldibenzothiophenesulfone): Its Redox Capability at Very Negative Potential Toward an All-organic Rechargeable Device with High-energy Density”, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1805858 (2018). DOI: 10.1002/adfm.201805858
4. H. Maruo, Y. Sasaki, K. Harada, K. Suwa, K. Oyaizu, H. Segawa, K. Carter, H. Nishide, “Hole-transporting Diketopyrrolopyrrole-thiophene Polymers and their Additive-free Application for a Perovskite-type Solar Cell with an Efficiency of 16.3%”, *Polym. J.*, **51**, 91-96 (2019). DOI: 10.1038/s41428-018-0116-9
5. K. Hatakeyama-Sato, T. Tezuka, Y. Nishikitani, H. Nishide, K. Oyaizu, “Synthesis of Lithium-ion Conducting Polymers Designed by Machine Learning-based Prediction and Screening”, *Chem. Lett.* (Editor's Choice), **48**, 130-132 (2019). DOI: 10.1246/cl.180847
6. K. Hatakeyama-Sato, T. Nagano, S. Noguchi, Y. Sugai, J. Du, H. Nishide, K. Oyaizu, “Hydrophilic Organic Redox-active Polymer Nanoparticles for Higher Energy Density Flow Batteries”, *ACS Applied Polym. Mater.*, **1**, 188-196 (2019). DOI: 10.1021/acsapm.8b00074
7. K. Hatakeyama-Sato, H. Wakamatsu, K. Yamagishi, T. Fujie, S. Takeoka, K. Oyaizu, H.

Nishide, “Ultra-thin and Stretchable Rechargeable Devices with Organic Polymer Nanosheets Conformable to Skin Surface”, *Small*, **2019**, 1805296 (2019). DOI: 10.1002/sml.201805296

8. W. Okada, T. Suga, K. Oyaizu, H. Segawa, H. Nishide, “Perovskite/TiO₂ Interface Passivation Using Poly(vinylcarbazole) and Fullerene for the Photovoltaic Conversion Efficiency of 21%”, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 2848-2853 (2019). DOI: 10.1021/acsaem.9b00162

4.2 総説・著書

1. 佐藤 欽, 小柳津 研一, “酸化還元活性な高分子による集合組織の動的制御”『2018 年の化学: 最新のトピックス』, *化学*, **73**, 70-71 (2018).
2. 小柳津 研一, 西出 宏之, “有機材料でいかに電荷を貯蔵するか: 単一分子のレドックス反応から有機蓄電材料への展開”『有機材料で電荷貯蔵～省資源と高性能は両立できるか』, *化学と工業*, **71**, 462-464 (2018).

4.3 招待講演

1. 小柳津 研一, 「蓄電機能高分子の分子設計と電極活物質への応用」, 高分子学会関東支部第 94 回千葉地域活動高分子研究交流講演会, 2018.6.5, 千葉.
2. K. Oyaizu, “Polymers for Efficient Charge and Hydrogen Storage”, Organic Battery Days, 2018.6.13-15, Tianjin (China).
3. K. Oyaizu, “Redox-active Polyelectrolytes for Organic Fast-charging Batteries”, 16th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-16), 2018.6.24-29, Yokohama.
4. 小柳津 研一, 「レドックス活性高分子を用いた有機二次電池」, 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会『インテリジェント有機材料部会第 140 回研究会, 有機 2 次電池開発のいま』, 2018.11.26, 東京.
5. K. Oyaizu, “Polymers for Organic Rechargeable Batteries”, 1st G’L’owing Polymer Symposium in KANTO, 2018.12.15, Tokyo.
6. 小柳津 研一, 「分子構造の解析」, 高分子学会関東支部『高分子のための機器分析セミナー』, 2018.12.21, 東京.

4.4 受賞・表彰

1. Best Poster Award, H. Wakamatsu, K. Hatakeyama-Sato, H. Nishide, K. Oyaizu, Organic Battery Days, Tianjin (China), 2018.6.
2. Poster Award, S. Furukawa, K. Oka, K. Oyaizu, H. Nishide, The 7th International Seminar on Green Energy Conversion, Kofu, 2018.8.22.
3. 優秀ポスター発表賞 (日本化学会), 赤羽 智紀, 鈴木 美結, 西出 宏之, 小柳津 研一, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2018.11.
4. Best Poster Award, W. Okada, T. Suga, K. Oyaizu, H. Segawa, H. Nishide, The 12th Aseanian Conference on Nano-hybrid Solar Cells (NHSC), Shenzhen (China), 2018.12.
5. IPC2018 Young Scientist Poster Award, M. Sakamoto, H. Nishide, K. Oyaizu, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2018), Hiroshima, 2018.12.

6. Poster Award, M. Yamaguchi, T. Suga, K. Oyaizu, H. Segawa, H. Nishide, Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP-19), Kyoto, 2019.1.

4.5 学会および社会的活動

MRS Communications, Advisory Board

高分子学会第 27 回ポリマー材料フォーラム, 運営委員

日本化学会第 8 回化学フェスタ実行委員会, 実行委員

高分子学会水素・燃料電池材料研究会, 第 34 期運営委員

高分子学会超分子研究会, 第 34 期運営委員

高分子学会関東支部, 第 34 期常任幹事

高分子学会, 理事 (出版委員会委員長)

第 67 回高分子討論会, セッションオーガナイザ

5. 研究活動の課題と展望

3,5-DMDPS の重合結果を基盤として, Lorentz-Lorenz 式に基づく多様な高屈折率ポリマーへの展開を計る。また, データ科学の手法を取り入れ, 透明度, 高屈折率, 低アッベ数などを同時に制御した, 類例のない多機能光学ポリマーを創出する。