

# 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

本研究は、前年度に引き続きジフェニルジスルフィド (DPS) の酸化重合機構の解明と、DPS 溶液中で酸化剤 (酸素) への電子移動を媒介するレドックス触媒の開拓により、分子量高くハロゲン含量 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して展開した。特に、上記目的の実現に向けて、PPS を多様な複合材料へ拡張する必要性が予測されるため、従来困難とされた PPS の三次元 (3D) プリンティング法による高精度造形を可能とする相溶化の方法論と、その鍵になる新物質を開拓することを新たな目標に設定した。

## 2. 主な研究成果

PPS はベンゼン環と硫黄原子 (スルフィド結合) の繰り返しからなる対称性の高い分子構造を有し、分子間相互作用力が強く働く結果として高い結晶性を有する (結晶化度  $X_c = \text{ca. } 50\%$ )。これは材料としてみた場合、成型品の耐久性と高機械強度をもたらす一方、成型性に乏しく精密加工が困難であるといった欠点につながる。特に、高い分子間相互作用力に起因して異種ポリマーとの相溶性が低いため、完全あるいは部分相溶系を形成するポリマーブレンドは存在しない。機械強度を実用レベルまで高めるには、ガラス繊維などの無機フィラーとの複合化が必須であるが、このような複合材料においても依然として界面エネルギーが高いことが課題である。近年では、PPS の高い耐熱性 (融点  $T_m = 280^\circ\text{C}$ , ガラス転移点  $T_g = 90^\circ\text{C}$ ) に着目して、自動車の軽量化のためエンジン周囲の構成部材としての適用が検討されているが、PPS と金属の接着性が低いため金属材料と馴染まないことが問題となっている。

このような背景のもと、本年度は DPS 融液からの PPS 新合成法の発見を起点に、環境合致の酸化重合の特徴を最大限活かした超高純度 (従来不可能とされた 10 ppm 以下の完全ハロゲンフリー)、超高分子量 (従来比 10 倍

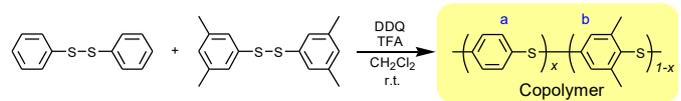


図 1 代表者の方法により初めて合成されたアルキル基置換 PPS 共重合体の例。

以上) の高特性 PPS 合成法として確立した成果を新たな方向性へ拡張し、PPS の 3D 高精度造形を可能とする斬新な相溶化剤を開拓するとともに、PPS の相溶化に関わる基礎を明らかにした。また、新しい PPS 誘導体 (図 1) の高硫黄含量と非晶質性を組み合わせ、耐熱性を併せ持った特徴ある樹脂材料を創出した。

具体的には、モノマーを DPS の各種誘導体へ拡張し、既に手がかりを得ているポリスチレンとの

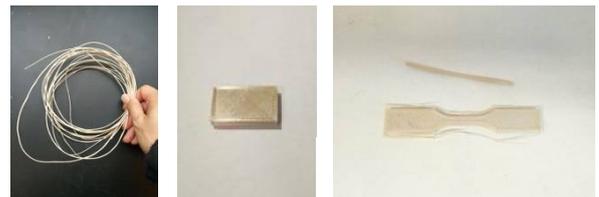


図 2 前例ない PPS の 3D プリンティング精密造形に向けた第一歩となる新規ブレンドの単軸押出成形によるポリマー繊維と、それを用いた 3D プリント成型品。

完全相溶系ポリマーブレンドと併せ、類例の少ない成型加工性や耐熱性（図1のポリマーでは組成  $x$ により  $T_g > 180\text{ }^\circ\text{C}$ に到達）、完全非晶質といった性質を併せ持つ一連の樹脂材料を創出した。これらを活用して、3Dプリンターを所有する共同研究先（Case Western Reserve 大 Prof. R. Advincula 研究室）との協働により、図1のPPS誘導体が無置換PPSとポリスチレンやナイロン等とのポリマーブレンドを与える相溶化剤として働き、3DプリンティングによるPPSの成形加工が初めて可能となることを見出した。

これをもとに、透明樹脂としての基礎成果を踏まえ、3D造形を可能とする多様な新規相溶化剤へと展開した。具体的には、図3に示す共重合体をブロック性やスルホン基への酸化度を制御しながら合成した。これは、従来の重縮合法では全く合成不可能であった新規PPS誘導体であり、代表者らの重合制御により初めてブロック性が付与され組成制御も可能な機能性添加剤として得られた。すなわち、PPS相への親和性を有するPPS無置換ブロックと、非晶性および異種ブレンドポリマーとの高い相溶性を発揮するアルキル基置換ブロックを一分子内に共存させることにより、類例のないPPSブレンド系へ展開可能となった。

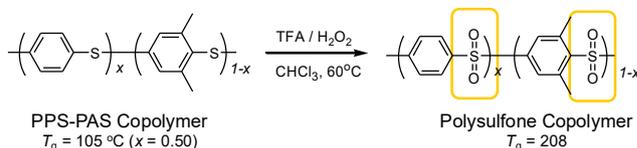


図3 PPSおよびPES樹脂と異種ポリマーとの相溶化に資する斬新な相溶化剤。

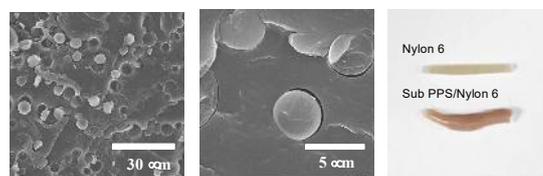


図4 アルキル基置換PPSとナイロン6のブレンド系の相分離構造と押出成型機による成型品の試作。

スルホン部位への酸化は、PPSに加え耐熱樹脂として利用されているポリエーテルスルホン(PES)樹脂等との親和性を付与する手法としても有用であると考えられる。制御された反応条件下ではスルホンへの酸化度を精密に制御できることを明らかにし、PPS、PESをはじめとした多様な二成分系、三成分系ポリマーブレンドへ展開できることを明確にした。また、アルキル基を選択的に酸化してカルボン酸基へ誘導することにより、金属との接着性を付与した斬新な耐熱ブレンド樹脂を創出した。

### 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. L. Wylie, R. Kempt, T. Heine, K. Oyaizu, A. Karton, M. Yoshizawa-Fujita, E. I. Izgorodina, “Toward Improved Performance of All-organic Nitroxide Radical Batteries with Ionic Liquids: A Theoretical Perspective”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 5367-5375 (2019). DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06393
2. S. Perticarari, E. Grange, T. Doizy, E. Quarez, K. Oyaizu, D. Guyomard, P. Poizot, F. Odobel, J. Gaubicher, “Full Organic Aqueous Battery Based on TEMPO Small Molecule with Millimeter-thick Electrodes”, *Chem. Mater.*, **31**, 1869-1880 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03282

3. K. Hatakeyama-Sato, R. Ichinoi, Y. Sasada, Y. Sasaki, K. Oyaizu, H. Nishide, “n-Type Redox-active Benzoylpyridinium-substituted Supramolecular Gel for an Organogel-based Rechargeable Device”, *Chem. Lett.*, **48**, 555-557 (2019). DOI: 10.1246/cl.190085
4. R. Kato, K. Oka, K. Yoshimasa, M. Nakajima, H. Nishide, K. Oyaizu, “Reversible Hydrogen Releasing and Fixing with Poly(vinylfluorene) through a Mild Ir-Catalyzed Dehydrogenation and Electrochemical Hydrogenation”, *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, 1900139. DOI: 10.1002/marc.201900139
5. K. Oka, C. Strietzel, R. Emanuelsson, H. Nishide, K. Oyaizu, M. Strømme, M. Sjödín, “Characterization of PEDOT-quinone Conducting Redox Polymers in Water-in-salt Electrolytes for Safe and High-Energy Li-Ion Batteries”, *Electrochem. Commun.*, **105**, 106489 (2019). DOI: 10.1016/j.elecom.2019.106489
6. Y. Wang, M. Shoda, A. Hisama, K. Oyaizu, H. Nishide, “Oxygen Scavenging and Oxygen Barrier Poly(1,2-butadiene) Films Containing an Iron-complex Catalyst”, *Macromol. Chem. Phys.*, **2019**, 1900294. DOI: 10.1002/macp.201900294
7. K. Hatakeyama-Sato, T. Masui, T. Serikawa, Y. Sasaki, W. Choi, S. -G. Doo, H. Nishide, K. Oyaizu, “Non-conjugated Redox-active Polymer Mediators for Rapid Electrocatalytic Charging of Lithium Metal Oxides”, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 6375-6382 (2019). DOI: 10.1021/acsaem.9b01007
8. K. Suwa, K. Oyaizu, H. Segawa, H. Nishide, “Anti-oxidizing Radical Polymer-incorporated Perovskite Layers and Their Photovoltaic Characteristics in Solar Cells”, *ChemSusChem*, **12**, 5207-5212 (2019). DOI: 10.1002/cssc.201901601

#### 4.2 総説・著書

1. K. Oyaizu, H. Nishide, “Redox-active Polymers as an Organic Energy Storage Material”, *Handbook of Conducting Polymers*, ed by J. R. Reynolds, T. Skotheim, B. Thompson, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton (2019), chapter 19, pp. 587-594. DOI: 10.1201/9780429190520-19

#### 4.3 招待講演

1. 小柳津研一, 「蓄エネ機能高分子の設計: 有機電池・水素キャリアの最新動向」, プリンテッドデバイス技術研究会第25回技術交流会, 2019.4.25, 東京.
2. 小柳津研一, 「有機電極活物質を用いた二次電池・レドックスフロー電池」, 電気化学会第396回電池技術委員会講演会, 2019.6.20, 東京.
3. 小柳津研一, 「機能高分子設計のための機械学習とその実践 (イオン伝導性などを例として)」,

NEC 生産財 Value Chain セミナー, 「研究開発領域のデジタル化と MI の取組について」, 2019.8.29, 東京.

4. 小柳津研一, 畠山歆, 「蓄エネ機能高分子の設計と有機電池の新展開」(特定テーマ依頼発表), 第 68 回高分子討論会, 2019.9.25-27, 福井.
5. 小柳津研一, 「イオン伝導性高分子設計のための機械学習とその実践」, 第 9 回 CSJ 化学フェスタ, 「量研特別企画: データ科学・インフォマティクスは高分子機能性材料研究に利用できるか?」, 2019.10.16, 東京.
6. 小柳津研一, 「有機系蓄電池の電荷貯蔵機構と将来性」, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会, 2020.1.30, 東京.

#### 4.4 受賞・表彰

1. Best Poster Presentation, M. Hirai, S. Watanabe, K. Oyaizu, “Synthesis of Poly(biphenylene sulfide) through Oxidative Polymerization”, IUPAC 18th International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-18), Moscow, 2019.6.
2. Best Poster Presentation, T. Tezuka, K. Hatakeyama-Sato, K. Oyaizu, “Synthesis of Ion-conducting Polythioethers as Solid-polymer Electrolytes”, IUPAC 18th International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-18), Moscow (Russia), 2019.6.
3. 優秀ポスター発表賞 (高分子学会), 赤羽智紀, 西出宏之, 小柳津研一, 「アントラキノン置換ポリエーテルの合成と高容量な有機二次電池負極への適用」, 第 68 回高分子学会年次大会, 大阪, 2019.6.
4. Gold Award, S. Furukawa, K. Oka, H. Nishide, K. Oyaizu, “Poly(2-methyl-5-vinylpyrazine) as a Hydrogen Storage Material”, The 6th Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress (FAPS2019), Taipei (Taiwan), 2019.10.
5. Bronze Award, S. Koishi, M. Iijima, T. Suga, K. Oyaizu, “Precise Synthesis of Photo-active Zwitterionic Polymer Dormant toward Hydrophilic Transparent Coatings”, The 6th Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress (FAPS2019), Taipei (Taiwan), 2019.10.
6. Excellent Poster Presentation Award, C. Go, T. Akahane, K. Hatakeyama-Sato, K. Oyaizu, “Synthesis of Phenothiazine Polymers and Application to Organic-Inorganic Hybrid Electrodes for Lithium Secondary Batteries”, DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry, Tokyo, 2019.11.
7. Best Poster Award, K. Oka, “Poly(dihydroxybenzoquinone): Its High-density and Robust

Charge Storage Capability in Rechargeable Acidic Polymer-air Batteries”, 1st International Symposium “Hydrogenomics” Combined with 14th International Symposium Hydrogen & Energy, Sapporo, 2020.1.

8. 帝人賞 (帝人株), 海和雄亮, 岡弘樹, 小柳津研一, 「キノキサリン高分子: ゲル状固体での水素貯蔵」, Teijin Mirai Forum, 大崎, 2020.2.

#### 4.5 学会および社会的活動

*MRS Communications, Advisory Board*

日本化学会関東支部, 監査

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)

日本化学会第 9 回化学フェスタ実行委員会, 実行委員

日本化学会, 理事

### 5. 研究活動の課題と展望

相溶化剤としての PPS 誘導体を用いて, 多様な PPS 複合材料への展開を計るとともに, 透明性を制御して高屈折率ポリマーを創出する。データ科学の手法も随時取り入れ, 透明度, 高屈折率, 低アッベ数, 耐熱性, 寸法安定性などを特徴とする多機能光学ポリマーを創出する。