

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

本研究課題は、研究代表者らオリジナルの物質であるポリフェニレンスルフィド (PPS) 誘導体に関して、置換基の拡張や得られた PPS 誘導体の更なる骨格変換などによる機能創出を目的としている。特に、PPS 誘導体の非晶性と高分極性を生かし、従来の透明ポリマーが抱える屈折率・アッペ数の経験的限界を凌駕する全く新しい光学樹脂群への展開を目指す。本年度は、PPS 誘導体に豊富に含まれる II 価硫黄の性質を巧みに利用し、分子鎖間の相互作用制御による高屈折率化、硫黄原子周りの分子軌道制御による高透明化を主軸に研究展開した。また、PPS 誘導体が有する主鎖内ジスルフィドの化学変換を利用して末端修飾体が得られることを明らかにし、末端基として相互作用力の高い官能基を適用することで、異種材料との親和性が格段に向上することを実証した。

2. 主な研究成果

昨年度より検討しているメトキシ置換 PPS (OMePPS) を出発原料として、主鎖内ジスルフィドの変換、メトキシ基の脱メチル化を経て、新たにヒドロキシ置換 PPS (OHPPS) を合成した。OHPPS は非晶性を示しながらも、ヒドロキシ基間の水素結合によって分子鎖間の相互作用力が増加し高密度化することを、各種分光法や密度測定から解明した。ヒドロキシ基による効果は光学特性にも反映され、OHPPS は有機材料としては異例の超高屈折率 ($n_D = 1.80$)、高アッペ数 ($\nu_D = 20$)、可視光透明性を同時に達成した (図 1)。反応性の高いフェノール性水酸基を有するにも関わらず酸化耐性や耐湿性にも優れ、実用的な光学材料 (高屈折率コーティング材料等) としての有用性も明らかにした。従来の超高屈折率ポリマーは、分極率が極度に高い原子団を多く含むため着色が課題となっていたが、本研究ではヒドロキシ基に由来する自由体積低減の効果を併用できるため、可視光透明性を維持しながら屈折率を向上できることを新たに見出した。

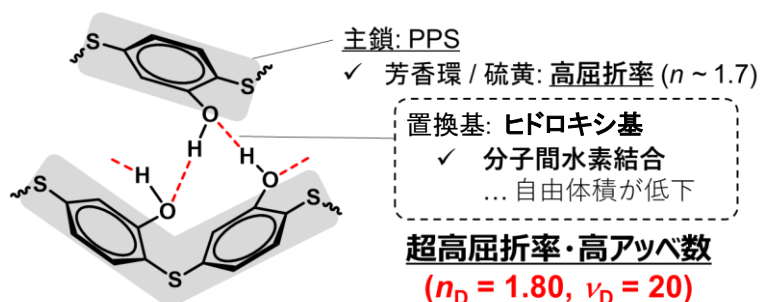


図 1. 分子間水素結合を利用した斬新な超高屈折率化のプルーフオブコンセプト: ヒドロキシ置換 PPS (OHPPS) の分子設計。

併せて、本年度は PPS 誘導体の透明化にも焦点を当てて展開した。主鎖内スルフィドを化学酸化してスルホンに誘導することで、薄膜の着色が低減し透明性が向上することをこれまでに報告したが、スルホン部位の嵩高さゆえに屈折率が大幅に低下する点が課題であった。これを更に追究し、より高い屈折率を維持しながら透明性を向上させることを目的に、分子体積が小さいスルホキシドを導入した PPS 誘導体の合成に取り組んだ。種々の酸化条件を検

討した結果、*m*-クロロ過安息香酸 (*m*CPBA) により PPS 誘導体のスルフィドを酸化すると、最も選択的にスルホキシド体へと変換されることを見出した (図 2a)。得られたスルホキシド体はいずれも非晶性かつ溶媒可溶性で、高屈折率 ($n_D = 1.66 \sim 1.71$) を維持しつつ、より高い可視光透明性を示す無着色の薄膜として得られた。

DFT 計算より、主鎖内スルフィドがスルホキシド、スルホンへと酸化されると硫黄原子上の非共有電子対の分布が順に小さくなり、結果として HOMO・LUMO 軌道のオーバーラップおよび共役長が低下することを、透明性向上の理由として明確にした (図 2b)。本手法はスルフィド系高分子の屈折率を維持しつつ、同時に可視光透明性の向上を実現できる、普遍性ある新しい方法論であると考えられる。

さらに、無機材料との複合化による屈折率の向上にも着手し、本年度は特に無機微粒子をナノレベルで分散させる手法の開発に焦点を絞って展開した。無機微粒子への吸着性が高い官能基として、新たにカテコール基を選択、これを PPS 誘導体末端に選択的に導入できることを見出した。この末端修飾体をゾルゲル法によって無機微粒子 (TiO_2 , ZrO_2) と複合したところ、未修飾のメトキシ置換 PPS (粒径 $\sim 100 \text{ nm}$; TiO_2 10wt%添加時) と比較して、格段に小さな粒径で分散させることに成功した (粒径 30 nm 以下; ZrO_2 30wt%添加時) (図 3)。屈折率は最高で $n_D = 1.82$ まで向上し、PPS 誘導体と無機微粒子とのナノ複合化が高屈折率化の方法として極めて有効であることを実証した。

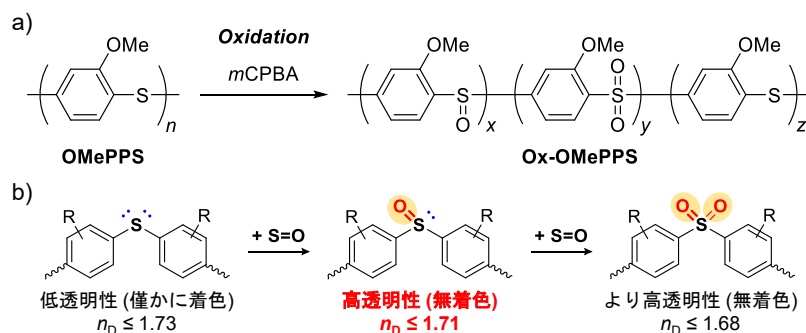


図 2. スルホキシドの導入による高屈折率・高透明性の両立. (a) *m*CPBA による選択的なスルホキシド・スルホンへの誘導化 (メトキシ置換 PPS: OMePPS の主鎖酸化を例示). (b) スルフィド酸化に伴う透明性向上のメカニズム. S=O 結合導入に伴う S 原子のローンペア消失の効果が、高透明化に寄与することを明確にした。

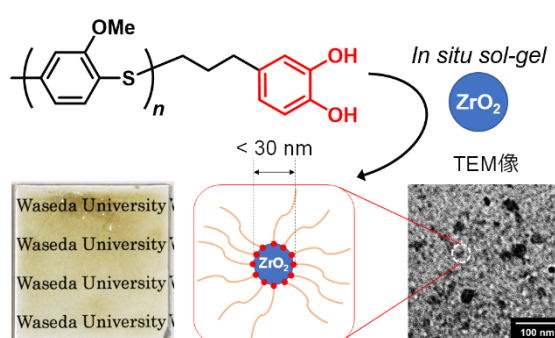


図 3. 末端をカテコールで修飾したメトキシ置換 PPS と、酸化ジルコニウムのゾルゲル法による複合化 (ZrO_2 微粒子分散径: 30 nm 以下)。

3. 共同研究者

畠山 歓 (先進理工学部 応用化学学科 講師 (任期付))

4. 研究業績

4.1 学術論文

1. Y. Kaiwa, K. Oka, H. Nishide, K. Oyaizu,* “Facile Reversible Hydrogenation of a Poly(6-vinyl-2,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline) Gel-like Solid”, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 1162-1167 (2021). DOI: 10.1002/pat.5163

2. K. Hatakeyama-Sato, H. Wakamatsu, S. Matsumoto, K. Sadakuni, K. Matsuoka, T. Nagatsuka, K. Oyaizu, "TEMPO-substituted Poly(ethylene sulfide) for Solid-state Electro-chemical Charge Storage", *Macromol. Rapid Commun.*, **42**, 2000607 (2021). DOI: 10.1002/marc.202000607
3. K. Hatakeyama-Sato,* T. Kashikawa, K. Kimura, K. Oyaizu,* "Tackling the Challenge of a Huge Materials Science Search Space with Quantum-Inspired Annealing", *Adv. Intell. Syst.*, **3**, 2000209 (2021). DOI: 10.1002/aisy.202000209 (Open Access)
4. L. Wylie, K. Hatakeyama-Sato, C. Go, K. Oyaizu, E. Izgorodina,* "Electrochemical Characterization and Thermodynamic Analysis of TEMPO Derivatives in Ionic Liquids", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 10205-10217 (2021). DOI: 10.1039/D0CP05350C
5. K. Oka, S. Murao, M. Kakaoka, H. Nishide, K. Oyaizu, "Hydrophilic Anthraquinone-substituted Polymer: Its Environmentally Friendly Preparation and Efficient Charge/Proton-storage Capability for Polymer-air Secondary Batteries", *Macromolecules*, **54**, 4854-4859 (2021). DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00865
6. K. Zhang, Y. Xie, B. B. Noble, M. J. Monteiro, J. L. Lutkenhaus, K. Oyaizu, Z. Jia,* "Unraveling Kinetics and Mass Transport Effects on Two-electron Storage in Radical Polymer Batteries", *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13071-13079 (2021). DOI: 10.1039/D1TA03449A
7. K. Oka, Y. Tobita, M. Kataoka, S. Murao, K. Kobayashi, S. Furukawa, H. Nishide, K. Oyaizu,* "Synthesis of Vinyl Polymers Substituted with 2-Propanol and Acetone and Investigation of Their Reversible Hydrogen Storage Capability", *Polym. J.*, **53**, 799-804 (2021). DOI: 10.1038/s41428-021-00475-1
8. K. Hatakeyama-Sato,* K. Oyaizu,* "Generative Models for Extrapolation Prediction in Materials Informatics", *ACS Omega*, **6**, 14566-14574 (2021). DOI: 10.1021/acsomega.1c01716 (Open Access)
9. K. Hatakeyama-Sato, S. Matsumoto, I. Aida, K. Oyaizu,* "Anomalous Potential Shifts of Redox-active Molecules in Highly Concentrated Electrolytes", *Chem. Lett.*, **50**, 1375-1377 (2021). DOI: 10.1246/cl.210124
10. S. Watanabe, K. Oyaizu,* "Catechol End-capped Poly(arylene sulfide) as a High-refractive-index "TiO₂/ZrO₂-Nanodispersible" Polymer", *ACS Applied Polym. Mater.*, **3**, 4495-4503 (2021). DOI: 10.1021/acsapm.1c00536
11. K. Hatakeyama-Sato, S. Matsumoto, H. Takami, T. Nagatsuka, K. Oyaizu* "APROXYL-

type Norbornene Polymer for High-voltage Cathodes in Lithium Batteries”, *Macromol. Rapid Commun.*, **42**, 2100374 (2021). DOI: 10.1002/marc.202100374

12. K. Oka, M. Kataoka, Y. Kaiwa, K. Oyaizu,* “Alcohol-substituted Vinyl Polymers for Stockpiling Hydrogen”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 2770-2773 (2021). DOI: 10.1246/bcsj.20210283

4.2 総説・著書

1. Y. Xie, K. Zhang, Y. Yamauchi, K. Oyaizu, Z. Jia, “Nitroxide Radical Polymers for Emerging Plastic Energy Storage and Organic Electronics: Fundamentals, Materials, and Applications”, *Mater. Horiz.*, **8**, 803-829 (2021). DOI: 10.1039/D0MH01391A
2. 宮武健治, 小柳津研一, 三宅純平, “リチャージャブル燃料電池”, *水素エネルギーシステム*, **46**, 6-11 (2021).

4.3 招待講演

1. K. Oyaizu, “Organic Functional Materials for Energy Storage”, The 9th International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2021 AKITA), 2021.10.22, online.
2. 小柳津研一, 「水素貯蔵高分子の設計と水素キャリア材料としての展開」, 高分子学会 21-2 ポリマーフロンティア 21, 「水素を操る高分子材料」, 2021.6.7, オンライン.
3. 小柳津研一, 「水素キャリア高分子の展開とグリーン水素生産への応用」, 2021 年繊維学会 年次大会, 2021.6.11, オンライン.
4. 小柳津研一, 「有機ポリマー電池の最近の研究動向」, 電力貯蔵技術研究会, 新レドックス系エネルギー技術研究 WG 第 3 回研究会, 2021.6.22, オンライン.
5. 小柳津研一, 海和雄亮, 「高密度レドックス高分子の電解水素化と純水素製造への応用」 (特定テーマ依頼発表), 第 70 回高分子討論会, 2021.9.6-8, オンライン.

4.4 受賞・表彰

1. 第 11 回日本学術振興会育志賞, 岡弘樹, 「水素授受反応に立脚した高密度水素貯蔵を担うレドックス高分子の創出と機能開拓」, 2021.1, 日本学術振興会.
2. 小野梓記念学術賞, 岡弘樹, “Development of Electron/Proton Conducting Quinone-based Redox Polymers for Energy Storage”, 2021.3, 早稲田大学.

3. 優秀ポスター発表賞（日本化学会), 渡辺清瑚, 「フェノール性水酸基の導入によるポリ(フェニレンスルフィド)の高屈折率・高アッベ数化と光学機能付与」, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ, 2021.11, オンライン.
4. 優秀ポスター発表賞（日本化学会), 福島光悠, 「化学酸化重合によるジチエニル共役ポリマーの合成とペロブスカイト太陽電池への適用」, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ, 2021.11, オンライン.
5. CSJ 化学フェスタ博士オーラル賞（日本化学会), 渡辺清瑚, 「フェノール性水酸基の導入によるポリ(フェニレンスルフィド)の高屈折率・高アッベ数化と光学機能付与」, 博士課程学生オーラルセッション, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ, 2021.11, オンライン.
6. 優秀ポスター賞, 張潔媛, 「CO₂による脂肪族アミンの反応性制御と高耐熱透明ポリイミドフィルムの作成」, 第 29 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議, 2021.12, 茨城.

4.5 学会および社会的活動

1. 有機電池国際会議 2021, 大会長 (Chairman), Organic Battery Days 2021 (OBD2021), 2021.11.25-27, online, 11 カ国 90 名
2. *MRS Communications*, Advisory Board
3. *ACS Applied Polymer Materials*, Editorial Advisory Board
4. 高分子学会超分子研究会, 第 35 期運営委員
5. 高分子学会水素・燃料電池材料研究会, 第 35 期運営委員
6. 高分子学会関東支部, 第 35 期常任幹事
7. 高分子学会国際交流委員会 第 35 期委員
8. 第 70 回高分子討論会, 運営委員

9. 日本化学会第 11 回化学フェスタ実行委員会, 実行委員

10. 高分子学会, 2021 年度代議員

5. 研究活動の課題と展望

研究代表者らがこれまで確立してきた機能材料予測を可能とする実践的マテリアルズ・インフォマティクス (MI) に関する独自の方法論を, 従前のイオン伝導予測から, 無定形高分子の透明材料としての光学特性予測に拡張する。具体的には, 実践的 MI に基づく高屈折率ポリマーの新設計と実合成, MI を手段とした類例ない高 n_D 値の実現をはかる。安全かつ環境合致の利点を最大限活用し, 簡便な成型プロセスにも適合する高い経済性と潜在的な社会ニーズをもった革新的有機材料の創出に継続的に取り組む。