

# 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、ポリ(フェニレンスルフィド) (PPS) の誘導体が有する非晶性・高屈折率・高耐熱性などを基盤に、側鎖官能基の更なる拡張や高分子反応による化学変換を方法論として、革新的な機能材料を開拓・創出することを目的としている。前年度までに、側鎖にヒドロキシ基を導入した PPS 誘導体が、分子間水素結合により非晶性を維持したまま分子鎖凝集し、高い透明性を維持しつつ 1.8 以上の超高屈折率を示すことを報告した。本年度はこの概念を更に拡張すると共に、高分極性の硫黄含有基を側鎖に有する誘導体を新たに合成し、ヒドロキシ置換体との共重合体を含め、その性質を詳細に明らかにした。

## 2. 主な研究成果

本年度は新たに、硫黄含有基の 1 つであるメチルチオ基を側鎖に有する PPS 誘導体を合成し、分極率の増大に伴う高屈折率化を試みた。1-ブロモ-2-チオアニソールを出発原料とし、Grignard 反応・ヨウ素酸化を経て対応するジスルフィドモノマー **SMeDPS** を収率高く合成した (図 1a)。サイクリックボルタンメトリーより **SMeDPS** の酸化電位は 1.56 V vs. Ag/AgCl であり、他の誘導体と同様に DDQ 等の酸化剤によって酸化重合可能であった (分子量は最高値で  $M_w = 2.3 \times 10^3$ ) (図 1b)。得られた重合体 (**SMePPS**) は NMR 測定などからチオ-1,5-フェニレン骨格であることが明らかになり (図 1c)、完全非晶性、耐熱性 (ガラス転移温度: 最高値として  $T_g = 103^\circ\text{C}$ )、溶媒への可溶性など優れた特性を示した。加えて、湿式法により作製した **SMePPS** の薄膜は高い可視光透明性 ( $1\mu\text{m}$  換算で 94% $T$ )、超高屈折率 ( $n_D = 1.81$ ) および高アッペ数 ( $\nu_D = 19$ ) を両立し、従来の PPS 誘導体よりも優れた光学特性を示すことを明らかにした (図 1d)。

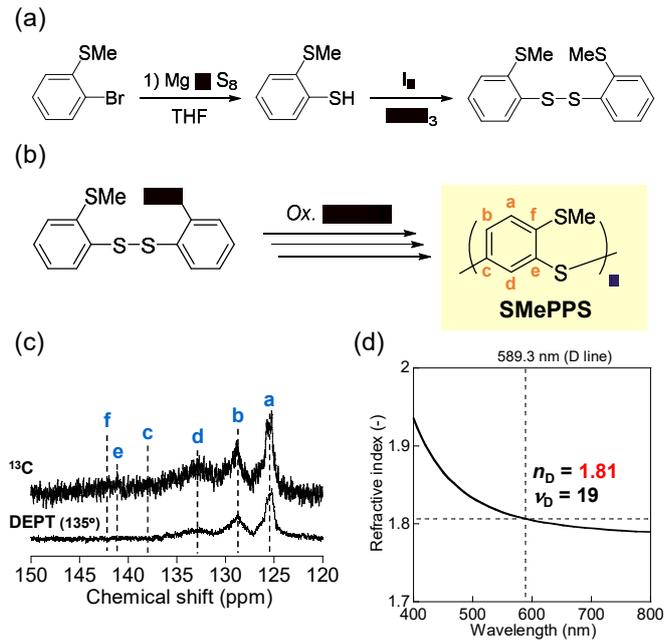


図1. 硫黄含量を高めた新しいPPS誘導体 (**SMePPS**): (a) モノマー合成. (b) ジスルフィドモノマーの酸化重合による **SMePPS** の合成. (c) **SMePPS** の <sup>13</sup>C および <sup>13</sup>C DEPT スペクトル. (d) **SMePPS** の屈折率.

湿式法により作製した **SMePPS** の薄膜は高い可視光透明性 ( $1\mu\text{m}$  換算で 94% $T$ )、超高屈折率 ( $n_D = 1.81$ ) および高アッペ数 ( $\nu_D = 19$ ) を両立し、従来の PPS 誘導体よりも優れた光学特性を示すことを明らかにした (図 1d)。

昨年度に見出したヒドロキシ置換 PPS (OHPPS) について、SMePPS の共重合体 **OH-Copolymer** を合成し、単位体積当たりの分極率増大と、分子間水素結合による高密度化が屈折率特性に及ぼす影響について調べた (図 2a)。予想外の結果として、共重合組成が概ね半分 ( $x = 0.53$ ) の条件で屈折率は最高値  $n_D = 1.85$  となった (図 2b)。分子体積の寄与を **OH-Copolymer** の密度測定により解析したところ、 $x$  を増加させたとき、組成

$x = 0.53$  で密度が急激に増大し、それ以降は密度が急減することなく推移した (図 2c)。実測密度を利用して Lorentz-Lorenz 式から屈折率を予測すると、実験値と同様の傾向で計算値が増大した。以上のことから、**OH-Copolymer** は水素結合の寄与が大きくなると、硫黄含有基の効果によって単位体積当たりの分極率がホモポリマー (**OHPPS**) 以上に増大し、結果として屈折率も向上することが判明した。

これらの結果を受け、水素結合密度の増大による高密度化を目的として、**OH-PPS** をジヒドロキシ置換 PPS (**DOHPPS**) へと拡張した。**OH-Copolymer** と同様、酸化重合により得られた前駆体であるジメトキシ置換 PPS (**DOMePPS**) を脱保護することで **DOHPPS** を得た (図 3a)。**DOHPPS** は *m*-置換、*p*-置換、1,3,5-置換体の混合物として得られたことから溶解性に優れ、他の誘導体と同様に湿式成膜可能であった。薄膜の透明性は脱保護を経て向上 (96%

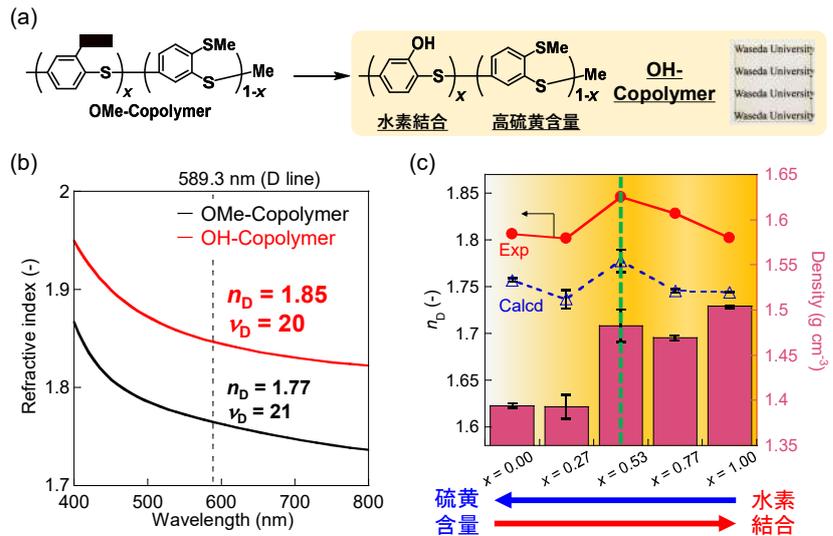


図 2. SMePPS と OHPPS の共重合体 **OH-Copolymer**: (a) 前駆体 **OMe-Copolymer** からの合成と分子設計. (b) 脱メチル化前後の屈折率変化 ( $x = 0.53$ ). (c) **OH-Copolymer** の組成比  $x$ 、屈折率 (実験値・計算値) と密度の関係.

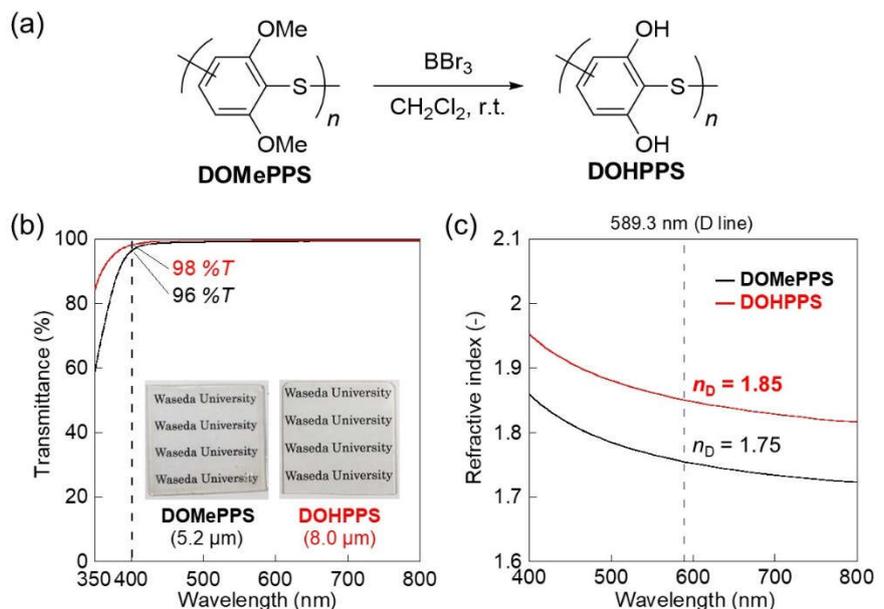


図 3. ジヒドロキシ置換 PPS (**DOHPPS**) の合成と性質: (a) 脱メチル化による合成. (b) **DOMePPS** と **DOHPPS** の UV-vis スペクトル (膜厚は  $1\ \mu m$  換算として規格化) と薄膜の写真. (c) 脱メチル化による大幅な屈折率向上 ( $n_D = 1.85$ ).

に優れ、他の誘導体と同様に湿式成膜可能であった。薄膜の透明性は脱保護を経て向上 (96%

→ 98%T) し、屈折率も 1.75 から 1.85 まで大幅に増加した。このような脱保護に伴う変化を密度測定および IR など各種スペクトルから追跡すると、**DOHPPS** は薄膜状態では水素結合がより緻密化すると共に、前駆体の **DOMePPS** と比較して格段に高い密度を示すことが示された。以上のことから、繰り返し単位の分極率のみならず、水素結合密度を制御するアプローチでも、PPS 誘導体の超高屈折率化を達成できることが明らかとなった。

### 3. 共同研究者

渡辺清瑚（早稲田大学 学振特別研究員 DC2）

### 4. 研究業績

#### 4.1 学術論文

1. S. Watanabe, S. Saito, M. Hirai, K. Oyaizu,\* “Synthesis of Methylated Phenylene Sulfide Polymers via Bulk Oxidative Polymerization and Their Heat Curing Triggered by Dynamic Disulfide Exchange”, *Polym. J.*, **54**, 1-10 (2022). DOI: 10.1038/s41428-021-00557-0
2. K. Oka, Y. Tobita, M. Kataoka, K. Kobayashi, Y. Kaiwa, H. Nishide, K. Oyaizu,\* “Hydrophilic Isopropanol/acetone-substituted Polymers for Safe Hydrogen Storage”, *Polym. Int.*, **71**, 348-351 (2022). DOI: 10.1002/pi.6337
3. S. Watanabe, T. Takayama, H. Nishio, K. Matsushima, Y. Tanaka, S. Saito, Y. Sun, K. Oyaizu,\* “Synthesis of Colorless and High-refractive-index Sulfoxide-containing Polymers via the Oxidation of Poly(phenylene sulfide) Derivatives”, *Polym. Chem.*, **13**, 1705-1711 (2022). DOI: 10.1039/D1PY01654G
4. S. Watanabe, K. Oyaizu,\* “Designing Ultrahigh-refractive-index Amorphous Poly(phenylene sulfide)s Based on Dense Intermolecular Hydrogen-bond Networks”, *Macromolecules*, **55**, 2252-2259 (2022). DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02412
5. K. Oka, M. Kataoka, H. Nishide, K. Oyaizu,\* “Poly(vinyl diphenylquinoxaline) as a Hydrogen Storage Material toward Rapid Hydrogen Evolution”, *MRS Commun.*, **12**, 213-216 (2022). DOI: 10.1557/s43579-022-00164-x
6. K. Hatakeyama-Sato,\* C. Go, T. Akahane, T. Kaseyama, T. Yoshimoto, K. Oyaizu,\* “Quadruply Fused Aromatic Heterocycles toward 4 V-class Robust Organic Cathode-active Materials”, *Batteries Supercaps*, **5**, e202200178 (2022). DOI: 10.1002/batt.202200178
7. K. Hatakeyama-Sato,\* M. Umeki, H. Adachi, N. Kuwata, G. Hasegawa, K. Oyaizu,\* “Exploration of Organic Superionic Glassy Conductors by Process and Materials

Informatics with Lossless Graph Database”, *npj Comput. Mater.*, **8**, 170 (2022). DOI: 10.1038/s41524-022-00853-0 (Open Access)

8. K. Hatakeyama-Sato,\* C. Go, T. Kaseyama, T. Yoshimoto, K. Oyaizu,\* “Accelerating Charge/discharge of Lithium Iron Phosphate by Charge Mediation Reaction of Poly(dimethylfluorofluavin-substituted norbornene)”, *Chem. Lett.*, **51**, 1040-1043 (2022). DOI: 10.1246/cl.220345
9. K. Hatakeyama-Sato,\* H. Adachi, M. Umeki, T. Kashikawa, K. Kimura, K. Oyaizu,\* “Automated Design of Li<sup>+</sup>-conducting Polymer by Quantum-inspired Annealing”, *Macromol. Rapid Commun.*, **43**, 2200385 (2022). DOI: 10.1002/marc.202200385
10. S. Watanabe, T. Takayama, K. Oyaizu,\* “Transcending the Trade-off in Refractive Index and Abbe Number for Highly Refractive Polymers: Synergistic Effect of Polarizable Skeletons and Robust Hydrogen Bonds”, *ACS Polym. Au*, **2**, 458-466 (2022). DOI: 10.1021/acspolymersau.2c00030 (Open Access)

#### 4.2 総説・著書

1. Y. Kaiwa, K. Kobayashi, M. Kataoka, Y. Tobita, K. Oyaizu\*, “Polymers for Reversible Hydrogen Storage Inspired by Electrode-active Materials in Organic Batteries”, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **25**, 1-9 (2022).
2. 宮武健治, 小柳津研一, “リチャージャブル燃料電池”, 『水素を使いこなすためのサイエンス ハイδροジェノミクス』, 折茂慎一, 福谷克之, 藤田健一編, 共立出版 (2022), 第 4 章 4.3 節, pp. 122-131. ISBN: 978-4-320-04498-2
3. 小柳津研一, “有機ラジカル電池用材料”, 高分子材料の事典, 高分子学会編 (分担執筆), 朝倉書店 (2022), 第 2 章 37 節. ISBN: 978-4-254-25272-9

#### 4.3 招待講演

1. K. Oyaizu, K. Hatakeyama-Sato, “Polymers for High Density Organic Batteries”, Organic Battery Days, 2022.10.13-14, Houston (USA) (基調講演).
2. 小柳津研一, 「エネルギー貯蔵を担う機能性高分子の開拓と実践的 MI による展開」(高分子学会賞受賞講演), 第 71 回高分子学会年次大会, 2022.5.26, オンライン.
3. K. Oyaizu, “Recent Research Trends in Organic Batteries”, DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry 2022, 2022.11.18-20, Busan (Korea).

4. K. Oyaizu, "Organic Functional Polymers for Energy Storage", The 17th Pacific Polymer Congress (PPC17), 2022.12.11-14, Brisbane (Australia).
5. 小柳津研一, 渡辺清瑚, 「ネットワーク構造がもたらす非晶質高分子の光・電子機能」, (特定テーマ依頼発表), 第 71 回高分子討論会, 2022.9.5-7, 札幌.
6. 小柳津研一, 畠山 勲, 「有機・無機活物質間の電子移動に基づく有機電池の高密度化」, (特定テーマ依頼発表), 第 71 回高分子討論会, 2022.9.5-7, 札幌.

#### 4.4 受賞・表彰

1. 高分子学会賞, 小柳津研一, 「エネルギー貯蔵を担う機能性高分子の開拓と実践的 MI による展開」, 2022.5.
2. 令和 4 年度山崎賞 (日本素材物性学会), 小柳津研一, "Polymers for Reversible Hydrogen Storage Inspired by Electrode-active Materials in Organic Batteries", 2022. 6.
3. 優秀口頭発表賞, 渡辺清瑚, 「分極率と分子間相互作用の統合的制御による超高屈折率ポリ(フェニレンスルフィド)の合成」, 関東高分子若手研究会学生発表会・交流会 2022, 2022.3, オンライン.
4. 優秀ポスター賞, 渡辺清瑚, 「側鎖に硫黄含有基と水酸基を併せ持つポリ(フェニレンスルフィド)誘導体の合成と特異な屈折率特性」, 第 71 回高分子学会年次大会, 2022.5, オンライン.
5. RadTech Asia 2022 Outstanding Poster Award, M. Iwakiri, "Morphology and Domain Size Tuning in the Controlled UV-curing via Organic Photoredox-catalyzed Iodine-mediated Polymerization", RadTech Asia 2022, 2022.8, Tsukuba.
6. RadTech Asia 2022 Outstanding Poster Award, A. Mochizuki, "Selection of C-X Endgroup of Photo-active Polymeric Dormant: Nanodomain Control during Controlled UV-curing", RadTech Asia 2022, 2022.8, Tsukuba.
7. 優秀ポスター賞, 石田鴻太朗, 「ビオロゲン置換ポリマーを添加した硫黄ハイブリッド電極の作製とリチウム二次電池の高速充電」, 第 71 回高分子討論会, 2022.9, 札幌.
8. 優秀ポスター賞, 西尾博道, 「高透明性・高屈折率を両立するメチルチオ基含有ノボラックの合成とその性質」, 第 71 回高分子討論会, 2022.9, 札幌.
9. 優秀ポスター発表賞, 長谷山航大, 「無機ペロブスカイトインキの引き塗り法による膜厚

改善 (>700 nm) と高効率セルの作製」, 第 12 回 CSJ 化学フェスタ, 2022.10, 東京.

10. 優秀ポスター発表賞, 岸田龍祐, 「Diels-Alder 付加体を組み込んだポリマーの架橋/解架橋とレオロジー制御」, 第 12 回 CSJ 化学フェスタ, 2022.10, 東京.

#### 4.5 学会および社会的活動

1. *ACS Applied Polymer Materials*, Editorial Advisory Board
2. 日本化学会第 12 回化学フェスタ実行委員会, 実行委員
3. 高分子学会水素・燃料電池材料研究会, 第 36 期運営委員
4. 高分子学会超分子研究会, 第 36 期運営委員
5. 高分子学会国際交流委員会 第 36 期委員

### 5. 研究活動の課題と展望

これまでに明らかにしてきた PPS 誘導体を含む含硫黄高分子の合成と光学物性制御の方法論を展開し、更なる高屈折率化に向けた一般性ある学理へ拡張する。具体的には、SMePPS の側鎖の選択的酸化や高分子反応によって、超高屈折率を維持しながらもより高い透明性を示す PPS 誘導体、更に高い高屈折率を示す革新的 PPS 類の創出に繋げる予定である。さらに本研究課題で新たに見出した「分子間水素結合によるポリマーの高屈折率化」をより一般的な化学構造へ拡張すべく、高密度で水素結合を形成可能な構造や、簡便に合成可能な水素結合性硫黄含有ポリマーへ普遍化する。

引き続き、環境適合かつ簡便な合成・成形プロセスと革新的機能の両側面を併せ持つオリジナルな材料の創出を目指す。