

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、ポリ(フェニレンスルフィド)誘導体が非晶性ながらも高い硫黄含量と密度を示すことに基づき、優れた光学特性(高屈折率・可視光透明性)を有する性質を起点として、新規 PPS 誘導体の合成と物性解明、高分子反応による PPS 誘導体への新機能付与、PPS 以外の構造への概念拡張を通じて、類例ない高性能を示す光学ポリマーを開拓することを目的としている。前年度までは主に側鎖ヒドロキシ置換 PPS とその誘導体を中心に、分子間水素結合や硫黄含量を系統的に制御することで、非晶性を維持しながら単位体積あたりの分極率を高めると、ポリマーとしては異例の超高屈折率 ($n > 1.8$) を示すことを複数の例で実証した。本年度は 2 期目までの成果を取り纏めると共に、新規超高屈折率ポリマー群を複数見出した。具体的には、チオール置換 PPS でも水素結合に基づく屈折率向上を達成できることを明らかにした。さらに、多点水素結合を有する硫黄含有ポリマーとして芳香族ポリ(チオウレア)を合成、超高屈折率と可視光透明性に加え、発光デバイスにコーティングすることで効率を向上できるほか、穏和な条件で低分子量体へと分解できることを実証した。

2. 主な研究成果

2.1. メチルチオ置換 PPS の高分子反応による光学特性制御

前年度に報告したメチルチオ置換 PPS (SMePPS) の側鎖反応性に着目し、側鎖の酸化あるいは脱メチル化によって屈折率・透明性を系統的に制御できることを見出した(図 1)。

SMePPS を *m*-クロロ過安息香酸 (*m*CPBA) により酸化すると、側鎖のみが選択的に酸化された Ox-SMePPS が得られ、屈折率の過剰な低減を抑制しながら透明性を向上できることを見出した(図 1 左)。酸化後のスルフィドは全てスルホキシドであり、屈折率の低下に繋がるスルホン基は副生しないことも確認した。*m*CPBA の当量制御による酸化度の調節も可能で、酸化度を概ね半分(49%)とした場合に超高屈折率($n_D = 1.80$)と高アッペ数($m_D = 22$)を両立することを見出した。

続いて、SMePPS の側鎖メチル基を脱離基と捉え、Li とナフタレンを用いて還元することで脱保護体を得た(図 1 右)。チオール基の分子間水素結合と部分的な酸化に伴うジスルフィド形成に伴い、屈折率は最高で $n_D = 1.84$ まで向上した。一方、チオールの不安定性ゆえにドロップキャストにより作製した膜では白濁が見られたが、脱保護反応の転化率制御や、メト

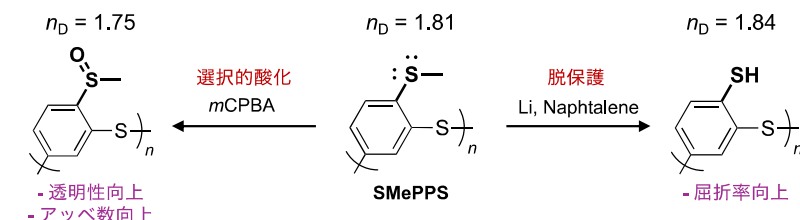


図 1. 反応性メチルチオ置換 PPS (SMePPS) を原料とした多様な側鎖変換反応とその効果. n_D は D 線 (589 nm) における屈折率を表す。

キシ置換 PPS との共重合体へ拡張することで、チオール基濃度を低減する戦略によって透明性も同時に付与できることを明らかにした。

2.2. 多点水素結合構造への拡張: 芳香族ポリ(チオウレア)

PPS 誘導体で実証した分子間水素結合による超高屈折率化の概念を基軸として、より多くの水素結合（多点水素結合）を形成でき、かつ非晶性を維持可能な新骨格として、分極性の高いチオウレア基を含む芳香族ポリ(チオウレア)

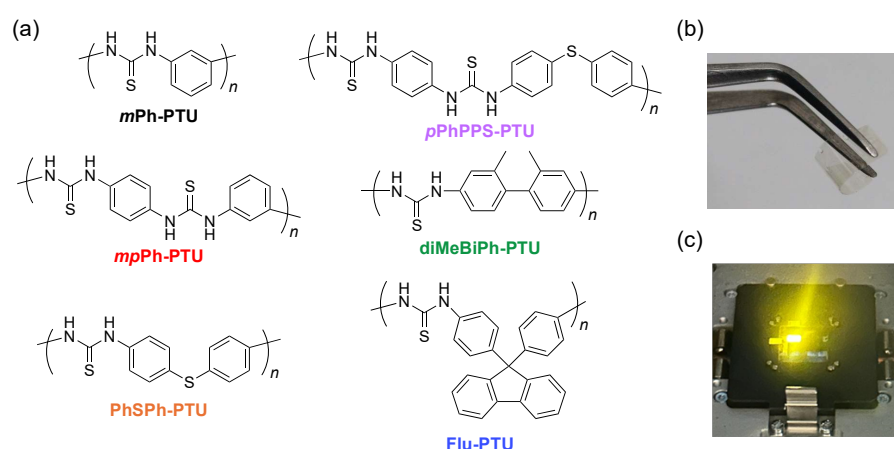


図 2. 高屈折率を示す芳香族ポリ(チオウレア)の概要。(a) 本研究で合成した PTU の構造。(b) 柔軟性も併せ持つ超高屈折率 **mpPh-PTU** フィルム。(c) **mpPh-PTU** 薄膜を導入した LEC が作動している写真。

PTU を合成し、その諸特性を詳細に調査した。**PTU** 類はジアミン類を原料として重付加・重縮合により簡便に合成でき、分子量 1 万を超える高分子量体として得られた。X 線回折および DSC 測定から **PTU** 類は非晶性であり、高いガラス転移温度 (140 °C 以上) を有することが明らかとなった。**PTU** 類はアミド系溶媒 (DMF, NMP など) に可溶であることから湿式製膜可能で、高い可視光透明性 ($\%T > 88$, 1 mm) と高屈折率 ($n_D \sim 1.7$ -1.8) を両立することを見出した。特に、*m,p*-フェニレンをスペーサーとして交互に有する **mpPh-PTU** では、スペーサーのコンパクト性に由来して最も高いパッキング定数を示し、フィルム化に伴う分子間水素結合の増強に伴い、最もバランスに優れた光学特性 (透明性 $\%T > 92$ in 1 mm, 屈折率 $n_D = 1.81$) を示すことを明らかにした。

続いて **mpPh-PTU** を発光電気化学セル (LEC) の光取り出し層に適用したところ、透明電極 (グラフェン) とガラス基板の間に **PTU** 層を挿入することで屈折率の傾斜が緩やかになり、光取り出し過程における光学損失が低減することに由来して、外部量子効率を向上できることを明らかにした。併せて、チオウレアが塩基性条件で動的共有結合として振る舞う性質を活かし、**PTU** 類にジアミンを過剰量添加したところ、ポリマーは迅速に低分子量化し、9 割程度のチオウレアがジアミンによって分解・末端修飾された。以上より、**PTU** 類が分極性の多点水素結合に由来して優れた熱・光学特性を示すほか、発光デバイスの向上にも貢献し、使用後は穏和に分解できる性質を併せ持つことを明らかにした。

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. K. Hatakeyama-Sato, Y. Igarashi, K. Oyaizu, "Charge-transport Kinetics of Dissolved

- Redox-active Polymers for Rational Design of Flow Batteries”, *RSC Adv.*, **13**, 547-557 (2023). DOI: 10.1039/d2ra07208d (Open Access)
2. K. Hatakeyama-Sato, Y. Igarashi, T. Kashikawa, K. Kimura, K. Oyaizu, “Quantum Circuit Learning as a Potential Algorithm to Predict Experimental Chemical Properties”, *Digital Discovery*, **2**, 165-176 (2023). DOI: 10.1039/d2dd00090c
 3. K. Hatakeyama-Sato, K. Sadakuni, K. Kitagawa, K. Oyaizu, “Thianthrene Polymers as 4 V-class Organic Mediators for Redox Targeting Reaction with LiMn_2O_4 in Flow Batteries”, *Sci. Rep.*, **13**, 5711 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-32506-7 (Open Access)
 4. K. Hatakeyama-Sato, Y. Uchima, T. Kashikawa, K. Kimura, K. Oyaizu, “Extracting Higher-conductivity Designs for Solid Polymer Electrolytes by Quantum-inspired Annealing”, *RSC Adv.*, **13**, 14651-14659 (2023). DOI: 10.1039/d3ra01982a
 5. K. Oka, Y. Kaiwa, K. Kobayashi, Y. Tobita, K. Oyaizu, “Accelerating the Dehydrogenation Reaction of Alcohols by Introducing Them into Poly(allylamine)”, *Polym. Chem.*, **14**, 2588-2591 (2023). DOI: 10.1039/D3PY00404J (Open Access)
 6. S. Watanabe, H. Nishio, T. Takayama, K. Oyaizu, “Supramolecular Cross-linking of Thiophenylene Polymers via Multiple Hydrogen Bonds toward High Refractive Index”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **5**, 2307-2311 (2023). DOI: 10.1021/acsapm.3c00391
 7. M. Kojima, L. Xue, K. Oyaizu, H. Nishide, T. Suga, “Combination of Poly(3-butylthiophene) Hole-transporting Layer and Butylammonium Interface Passivation to Improve an Inorganic Perovskite Solar Cell”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **5**, 4100-4105 (2023). DOI: 10.1021/acsapm.3c00317
 8. J. -C. Ho, K. Hatakeyama-Sato, A. Chiba, M. Hayashi, Y. Igarashi, K. Oyaizu, W. -C. Chen, “Sandwich Configuration of Zinc Anode, Gel Electrolyte, and Radical Polymer Cathode for Fully Stretch-rechargeable Battery”, *Adv. Sustain. Syst.*, **7**, 2300080 (2023). DOI: 10.1002/adsu.202300080
 9. M. Yonenaga, Y. Kaiwa, K. Oka, K. Oyaizu, K. Miyatake, “All-solid-state Rechargeable Air Batteries Using Dihydroxybenzoquinone and Its Polymer as the Negative Electrode”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202304366 (2023). DOI: 10.1002/anie.202304366
 10. K. Hatakeyama-Sato, S. Watanabe, N. Yamane, Y. Igarashi, K. Oyaizu, “Using GPT-4 in Parameter Selection of Materials Informatics: Improving Predictive Accuracy Amidst Data Scarcity and 'Ugly Duckling' Dilemma”, *Digital Discovery*, **2**, 1548-1557 (2023). DOI: 10.1039/D3DD00138E
 11. S. Watanabe, H. Nishio, K. Oyaizu, “Facile Synthesis of Telechelic Poly(phenylene sulfide)s by Means of Electron-deficient Aromatic Sulfonium Electrophiles”, *RSC Adv.*, **13**, 32363-32370 (2023). DOI: 10.1039/d3ra06262g

4.2 総説・著書

1. S. Watanabe, K. Oyaizu, “Designing Strategy for High Refractive Index Polymers: From the Molecular Level to Bulk Structure Control”, *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)*, **96**, 1108-1128 (2023). DOI: 10.1246/bcsj.20230177 (Open Access)

2. K. Hatakeyama-Sato, K. Oyaizu, “Redox: Organic Robust Radicals and Their Polymers for Energy Conversion/Storage Devices”, *Chem. Rev.*, **123**, 11336-11391 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00172
3. K. Oyaizu, “Reversible and High-density Energy Storage with Polymers Populated with Bistable Redox Sites”, *Polym. J.*, **56**, 127-144 (2024). DOI: 10.1038/s41428-023-00857-7
4. 小柳津研一, “高密度レドックス高分子を用いた有機レドックスフロー電池の展開”, 『再生可能エネルギー導入に向けたレドックスフロー電池の開発最前線』, 佐藤縁監修, シーエムシー出版 (2023), 第 20 章, pp. 200-205. ISBN: 978-4-7813-1742-7
5. 小柳津研一, “芳香族化合物の酸化重合”, 『新訂三版ラジカル重合ハンドブック』, 澤本光男監修, エヌ・ティー・エス (2023), 第 3 編第 3 章第 6 節, pp. 527-536.

4.3 招待講演

1. K. Oyaizu, “Polymers for Energy Storage: Organic Batteries and Hydrogen Carriers”, Organic Battery Days, 2023.6.7-8, San Sebastian (Spain).
2. K. Oyaizu, “Organic Battery Using Polymers for Energy Storage”, The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023), 2023.7.18-21, Sapporo.
3. 小柳津研一, 「エネルギーを貯める有機材料の分子設計: 水素キャリア高分子の展開」, 水素若手研究会第 17 回研究会, 2023.8.23, 東京.
4. 小柳津研一, 「エネルギーを貯める有機材料: 全固体空気電池と水素キャリア高分子」, 第 181 回ラドテック研究会講演会, 2023.8.30, 東京.
5. 小柳津研一, 「電荷・水素貯蔵を担う高分子材料」, 高分子学会 2023 年度 Webinar, 2023.9.12, オンライン.
6. 小柳津研一, 「エネルギーを貯める有機材料の分子設計: 水素キャリア高分子の展開」, 第 17 回水素若手研究会, 2023.8.23, 東京, 口頭.
7. 小柳津研一, 内間安栄, 「MI による非在来型リチウムイオン伝導性高分子の展開」, (特定テーマ依頼発表), 第 72 回高分子討論会, 2023.9.26-28, 香川.

4.4 受賞・表彰

1. IPC2023 Young Scientist Poster Award, Y. Tsunekawa, “Synthesis of Thiol-Substituted Poly(phenylene sulfide)s with High Refractive Indices”, The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023), Sapporo, 2023.8.
2. Best Presentation Award (Kanto Branch, Society of Polymer Science, Japan), S. Watanabe, “High Refractive Index Aromatic Poly(thiourea)s Bearing Polarizable Hydrogen Bonds”, 6th G’L’owing Polymer Symposium in Kanto, online, 2023.11.
3. 優秀ポスター発表賞 (日本化学会), 店網隆之介, 「アントラセン-ナフトキノン付加体に基づく可逆架橋ポリマーの開発とマテリアルリサイクル」, 第 13 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2023.10.
4. 帝人賞 (帝人株), 渡辺清瑚, 「多点水素結合を利用した超高屈折率ポリマーの創出」, TEIJIN MIRAI FORUM 2024, 大崎, 2024.2.

4.5 学会および社会的活動

1. 第 12 回吉林高麗早稲田シンポジウム, 事務局長, 12th Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium, 2023.8.24-26, 早稲田大学.
2. *ACS Applied Polymer Materials*, Editorial Advisory Board, 2022.1-2024.12
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
6. 高分子学会関東支部, 第 36 期常任幹事
7. 日本化学会第 13 回化学フェスタ実行委員会, 実行委員

5. 研究活動の課題と展望

プロジェクト 2 期目で明らかにした、水素結合を用いた一連の高屈折率化手法を総括するとともに、より一般性ある学理として構造拡張・体系化することを目指す。具体的には、水素結合のみならず分極性官能基を有する多様な相互作用に対象を広げ、自由体積の低減と分極率の向上を同時に達成する戦略のもと、更なる超高屈折率化を達成できることを実証する。併せて、本年度に実証した分解性を有する高屈折率ポリマーは、光学樹脂に環境適合性を付与する新たな方法論と位置付けられる。今後は本概念を更に拡張し、使用時の安定性と使用後の迅速な分解性、再重合を可能とするサイクルを構築することで、革新的な光学機能を示しながらも、簡便に原料回収・リサイクルが可能な新しい光学樹脂の一群を開拓していく。