

# ジチオアセタールを鍵骨格とする分解性高屈折率ポリマー

研究代表者 渡辺 清瑚  
(理工学術院総合研究所 次席研究員 (研究院講師))

## 1. 研究課題

本研究は、優れた光学特性・耐熱性・ケミカルリサイクル性を両立する高屈折率ポリマーの部分骨格として新たにポリ(ジチオアセタール) (PDTA) に着目し、環境適合かつ高機能な光学樹脂を創出することを目的としている。本年度は PDTA の分子構造と熱・光学特性の相関を探るため、PDTA の側鎖置換基を分極率・分子体積の観点から幅広く拡張し、高屈折率や可視光透明性を発現できる分子要件を明確にした。また、得られた PDTA は効率よく分解・再重合でき、基礎的な物性を損ねることなくケミカルリサイクル可能であることも見出した。

## 2. 主な研究成果

### 2.1 芳香族 PDTA の合成

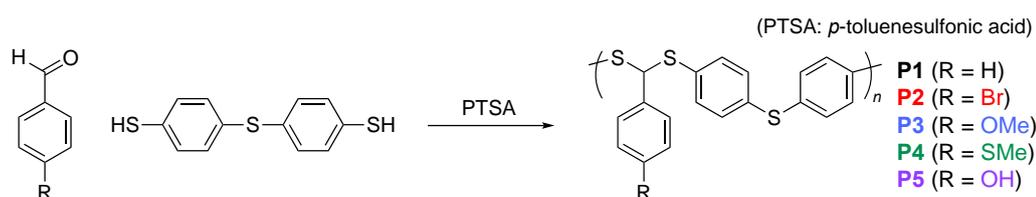


図 1. 芳香族ジチオールとアルデヒド誘導体からの PDTA (P1-P5) 合成.

芳香族ジチオールとベンズアルデヒド誘導体の脱水縮合により、5 種のポリ(ジチオアセタール) (PDTA) を合成した (図 1)。具体的な分子構造として、主鎖には剛直なフェニレンスルフィド骨格を採用し、側鎖は無置換体 **P1** を基本骨格に、側鎖 4-位に分極率の高い重ハロゲンや硫黄を入れた **P2** および **P4**、極性基を有する **P3**、水素結合性基を導入した **P5** を合成した。得られた PDTA は概ね高分子量( $M_n \sim 10^4$ )であったが、**P5** のみ親水性が高いことから溶解性が低下し、分子量は比較的 low とどまった( $M_n = 0.8 \times 10^4$ )。加えて、対応するアルデヒドモノマーが液体である **P1** と **P3** はモノマーを溶媒とするバルク重合でも合成可能で、アルデヒド過剰な仕込み比にも関わらず超高分子量体 (**P1**:  $M_w = 1.3 \times 10^5$ ) が得られた。以上のことから重合機構を整理すると、チオール基がアルデヒドに付加することで得られる不安定なカルボカチオンが他のチオール基とも迅速に付加・消費されるため、非等モル条件であっても高分子量体が得られたと考えられる。

### 2.2 PDTA の熱・光学特性

得られた PDTA の光学樹脂としての特徴を明らかにするため、熱・光学特性を測定した。X 線回折プロファイル (XRD) からは結晶性の鋭いピークは観測されず、得られた PDTA はいずれも非晶性であった。示差走査熱分析 (DSC) よりガラス転移温度は  $T_g \sim 64-94^\circ\text{C}$  であり、室温以上ではあったものの、フレキシブルなジチオアセタール基に由来して従来の高屈

折率ポリマーよりも低い耐熱性ととどまった。

PDTA 類は汎用溶媒（クロロホルム等）への溶解性が高く、湿式成膜によりガラス/シリコン基板に無色透明の薄膜を作製可能であった（図 2a）。紫外可視分光（UV-vis）測定より PDTA は

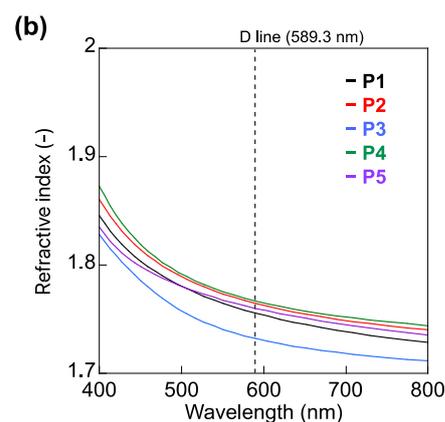
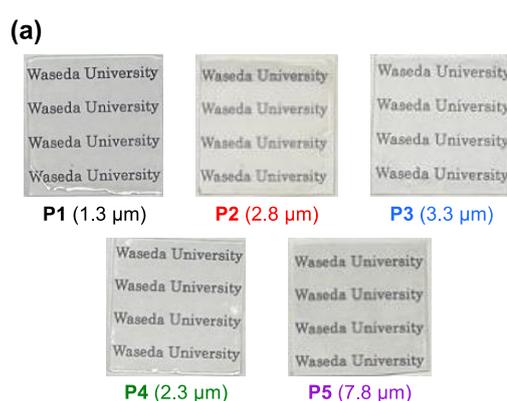


図 2. PDTA の光学特性. (a) ガラス基板上に成膜した無色透明の P1-P5 薄膜の写真（括弧内に膜厚を併せて示す）. (b) P1-P5 の屈折率.

95%以上（膜厚 1  $\mu\text{m}$  換算）の高い透明性を示し、分光エリプソメトリーより  $m_D = 1.7$  以上の高屈折率が明らかとなった（図 2b）。特に、側鎖に分極率の高い置換基を導入した **P2**, **P4** で最も高い屈折率（ $m_D = 1.77$ ）が観測され、次いで水素結合性置換基を有する **P5** が高屈折率かつ高アッベ数（ $m_D = 1.76$ ,  $\nu_D = 22$ ）を示した。以上より、PDTA の分極率を適度に上げつつも、分子間水素結合を導入することで無定形状態を保ちながら分子鎖を凝集させるアプローチが、屈折率・アッベ数（透明性）を最もバランスよく増加できる方法論であることを実証した。

### 2.3 PDTA の分解と再重合

得られた PDTA のケミカルリサイクルを実証するため、**P1** ( $M_n = 1.6 \times 10^4$ ) をクロロベンゼン中 120  $^{\circ}\text{C}$ 、ルイス酸触媒 ( $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ) 共存下で分解した。**P1** の分子量は経時に伴って減少していき、最終的には概ね定量的にオリゴマーレベルまで分解した（ $M_n = 0.9 \times 10^3$ , 転化率 92 % @ 24 h 後）。対照実験としてルイス酸無添加の条件で **P1** を同様に加熱したところ、概ね同一の分子量を維持したことから、PDTA は特定条件（酸性下）でのみ分解性が発現する性質（トリガー分解性）を示すことが明らかとなった。得られた低分子量体を酸触媒下で再重合したところ分子量  $M_n = 8.5 \times 10^3$  の **P1** が得られ、分解前と同様の屈折率（ $m_D = 1.76$ ）を示した。以上より、PDTA は十分な耐熱性と光学特性を有しつつ、特定条件下での分解・再重合性に基づくケミカルリサイクル性も兼ね備える、前例ない光学樹脂であることを実証した。

## 3. 共同研究者

小柳津 研一（早稲田大学 先進理工学部 応用化学科 教授）

## 4. 研究業績

### 4.1 学術論文

1. **Seigo Watanabe**, Zexin An, Hiromichi Nishio, Yoshino Tsunekawa, Kenichi Oyaizu\*, “Poly(dibenzothiophenylene sulfide)s: Sulfur-rich Annulated Frameworks with Wide-Range Ultrahigh Refractive Index”, *J. Mater. Chem. C* **2025**, *13*, 7933.

\*Selected as Inside Front Cover

2. **Seigo Watanabe**, Yoshino Tsunekawa, Kenichi Oyaizu\*, “High Refractive Index Aromatic and Ether-containing Polythioureas: Improving Transparency and Mechanical Properties via Reciprocal Hydrogen Bonds”, *Macromol. Chem. Phys.* **2025**, *226*, 2400456.  
\*Selected as Front Cover
3. **Seigo Watanabe**, Tomoya Yano, Zekin An, Kenichi Oyaizu\*, “Aromatic Poly(dithioacetal)s: Spanning Degradability, Thermostability, and High Refractive Index Towards Eco-friendly Optics”, *ChemSusChem* **2025**, *18*, e202401609.  
\*Selected as Inside Cover
4. **Seigo Watanabe**, Luca M. Cavinato, Vladimir Calvi, Richard van Rijn, Rubén D. Costa\*, Kenichi Oyaizu\*, “Polarizable H-bond Concept in Aromatic Poly(thiourea)s: Unprecedented High Refractive Index, Transmittance and Degradability at Force to Enhance Lighting Efficiency”, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2404433.  
\*早大プレスリリース (2024.04.22), 日経クロステック (2024.04.25), Eurekalert! (2024.04.30) 等多数メディアで報道

#### 4.2 総説・著書

なし

#### 4.3 招待講演

1. **Seigo Watanabe**, “Sulfur Meets Interplay: Promising Pathway toward High Refractive Index and Low Dielectric Loss Polymers”, 13th Jilin-Korea-Waseda Alliance Symposium, Changchun (China), Oral (Aug. 2024).

#### 4.4 受賞・表彰

1. 公益財団法人里見奨学会 里見賞 (2024年10月)
2. 早稲田大学ナノライフ創新研究機構 ナノテクノロジーフォーラム賞 (2024年10月)

#### 4.5 学会および社会的活動

1. 関東高分子若手研究会 世話人 (2025年1月-)

### 5. 研究活動の課題と展望

本研究で明らかにしたポリ(ジチオアセタール)の一群は、1.7以上の高屈折率とケミカルリサイクル/アップサイクル性を有する斬新な光学樹脂として位置付けられるが、実応用を志向すると更に高いガラス転移温度 ( $T_g > 150$  °C) が要求される。光学特性や製膜性など PDTA 特有の優れた基礎物性を維持しつつ、側鎖間での強力な相互作用の形成やジチオアセタール基周囲の剛直性向上を通じて耐熱性を向上できる手法を今後開拓していく。併せて、PDTAの屈折率・アッベ数向上のための方法論として、更に水素結合密度や分極率の高い分子構造にも拡張していく計画である。