

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、研究代表者が従前より研究展開してきたポリ(フェニレンスルフィド) (PPS) 誘導体が非晶性かつ優れた光学特性 (高屈折率, 高アッペ数, 透明性) を示すことに着目し, 更に優れた屈折率特性を有する PPS 誘導体の合成とその物性開拓, PPS 以外の多様な含硫黄ポリマーへの拡張を通じて, 画期的な性能を示す光学樹脂群を開拓することを研究目的とする。本年度 (3 期目初年度) は, 2 期目までに見出した高屈折率 PPS 誘導体の分子設計に係る方法論と, 分子間相互作用を効果的に組み込んだ独自の屈折率向上アプローチを基盤として, 高屈折率を維持しつつ種々の複合機能 (耐熱性, 機械特性, 分解性など) を発現する含硫黄ポリマーの化学構造を複数見いだした。

2. 主な研究成果

2.1 高屈折率と機械特性を併せ持つポリ(チオウレア)の創出

2 期目最終年度にて, 芳香族ポリ(チオウレア) (PTU) が分極率の高い多点水素結合を形成することに由来して超高屈折率 ($n_D \sim 1.8$) を発現することを見出した。本年度はこの構造を拡張し, 柔軟なエチレングリコール鎖を有する PTU と共重合することで, 屈折率と機械特性の両立を試みた (図 1a)。

共重合体 **c-PTU** をジアミンと 1,1-チオカルボニルジイミダゾールの重縮合により室温・大気下で合成し, 高分子量体 ($M_n \sim 6 \times 10^4 - 7 \times 10^4$) として得た。**c-PTU** の屈折率はエチレングリコール骨格の増加に伴い減少したが, 導入率が概ね半

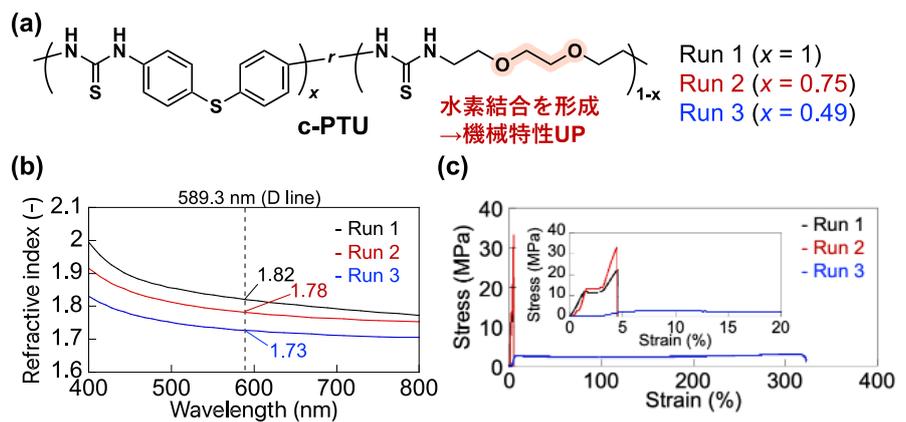


図 1. (a) エチレングリコール骨格を有する共重合 PTU (**c-PTU**). (b) **c-PTU** の屈折率. (c) **c-PTU** 自立フィルム引張時の応力-ひずみ曲線.

分 ($x = 0.49$) であっても高屈折率 ($n_D = 1.73$) を維持した (図 1b)。得られた **c-PTU** のドロップキャスト製膜により自立フィルムを作製し, 引張試験により機械特性を評価した (図 1c)。エチレングリコール骨格の多い組成 ($x = 0.49$, Run 3) では破断強度が大幅に低下し歪みが増加した (すなわち粘性的になった) 一方で, エチレングリコールを適度に導入した組成 ($x = 0.75$, Run 2) は全芳香族の PTU ホモポリマー ($x = 1$, Run 1) よりも高い破断強度を示し,

共重合により機械特性が向上することが示された。温度可変 NMR による詳細な構造解析を行ったところ、Run 2 でのみ **c-PTU** の芳香族チオウレア/エチレングリコール骨格チオウレア間における特異的な分子間水素結合が観測された。即ち Run 2 のように少量のエチレングリコール鎖が芳香族 PTU ネットワークに含まれている場合は、ネットワーク全体の機械強度を高く保ちながら引張時に **c-PTU** のエーテル骨格がチオウレア部位を水素結合によって捕捉する興味深いメカニズムが明らかになり、**c-PTU** のネットワーク全体の強靱化につながっていることが分かった。

2.2 分解可能な高屈折率ポリ(ジチオアセタール)の合成と性質

光学樹脂への環境適合性付与を志向し、分解性高屈折率ポリマーの部分構造として芳香族ポリ(ジチオアセタール) (PDTA) に着目した (図 2)。ジチオアセタール基は 2 つの硫黄原子がメチン基により隔てられた構造を有するため、高分極率と可視光透明性を両立できるほか、酸性条件下で特異的に結合交換可能な性質を有することにより、分解性の発現も同時に期待できる。



図 2. PDTA の分子設計と基本構造.

対象となる PDTA 構造 **P1-P5** は分極率や水素結合性の観点から光学特性を高められる構造を中心に設計した。いずれもジチオールと

アルデヒドの脱水縮合による重合により簡便に合成でき、分子量 $M_n \sim 10^4$ 程度の高分子量体として得られた。

PDTA 類は非晶性かつ高い溶解性を示すことから、湿式プロセス (ドロップキャスト, スピンコート) により目視で透明な膜を作製でき、優れた光学特性を示した (透明性: $\%T > 95$ ($1 \mu\text{m}$ 換算), 屈折率 $n_D = 1.77-1.73$) (図 3)。加えて、**P1** ($M_n = 1.6 \times 10^4$) をクロロベンゼン中、酸触媒 ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) を添加して加熱攪拌すると分子量が大幅に減少し、環状オリゴマー ($M_n = 0.9 \times 10^3$) が選択的に得られたほか、これら分解物は酸触媒を追加することで再重合可能であった (図 4)。再重合物は分解前と同等の屈折率・可視光透明性 ($n_D = 1.76$, $\%T = 98$) を示したことから、PDTA は高屈折率特性を満たしながら、光学特性を損なうことなく繰り返しケミカルリサイクル可能であることを初めて実証した。

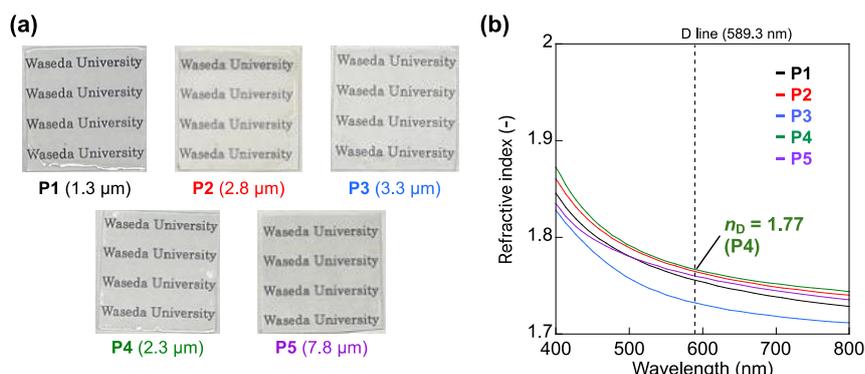


図 3. (a) PDTA 薄膜の写真と膜厚. (b) PDTA の屈折率. 分極率の高いメチルチオ含有体 **P4** で最高屈折率を実現.

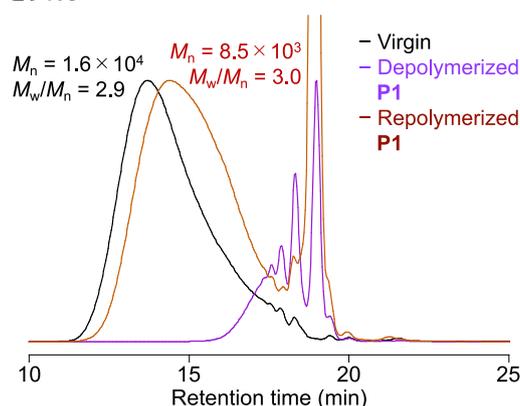


図 4. 分解-再重合サイクルを経た **P1** のサイズ排除クロマトグラフィ (SEC) 曲線と分子量変化.

2.3 縮環構造の導入による PPS 誘導体の超高屈折率化

本プロジェクトの 1, 2 期目では, 種々の側鎖置換基を有する PPS 誘導体を合成し, その分子構造と熱・光学特性の相関を解明した。一方で, チオエーテル鎖に由来する主鎖の比較的高い柔軟性に起因してガラス転移温度 (T_g) は最高でも 100°C 前後に留まっていたほか, PPS 誘導体の非晶性化に必須な側鎖の導入が分子体積の増加を引き起こし, 結果として屈折率 (n_D) が 1.7 後半~1.8 前半で頭打ちすることなどが課題となっていた。

本年度は PPS 誘導体の耐熱性と屈折率を更に向上すべく, 新たな芳香族部位として剛直で分子体積が小さく, 硫黄を含む縮環構造であるジベンゾチオフェン (DBT) に着目した。対応する DBT 含有ジスルフィド (DBTDPS) の酸化重合により, 2,8-位置置換構造のみから成るポリ(ジベンゾチオフェニレンスルフィド) (PDBTS) を選択的に合成した (図 5a)。PDBTS は剛直な主鎖構造に由来して T_g が 205°C (PPS 誘導体の最高値) まで向上し, 非晶性かつ溶解性が高いことから薄膜形成も可能であった。PDBTS は高い可視-近赤外透明性 ($\%T > 82$ ($1\ \mu\text{m}$ 換算)) を示したほか (図 5b), 単一構造からなる PPS 誘導体の中では最も高い屈折率 ($n_D = 1.85$) を示した (図 5c)。以上のような PDBTS の性質は, 可視~近赤外光を用いる光学素子レンズ (発光デバイス, センサなど) の適用水準を十分満たしており, 含硫黄ポリマーと縮環構造の組み合わせが高耐熱・高屈折率化に顕著に寄与することが初めて明らかとなった。

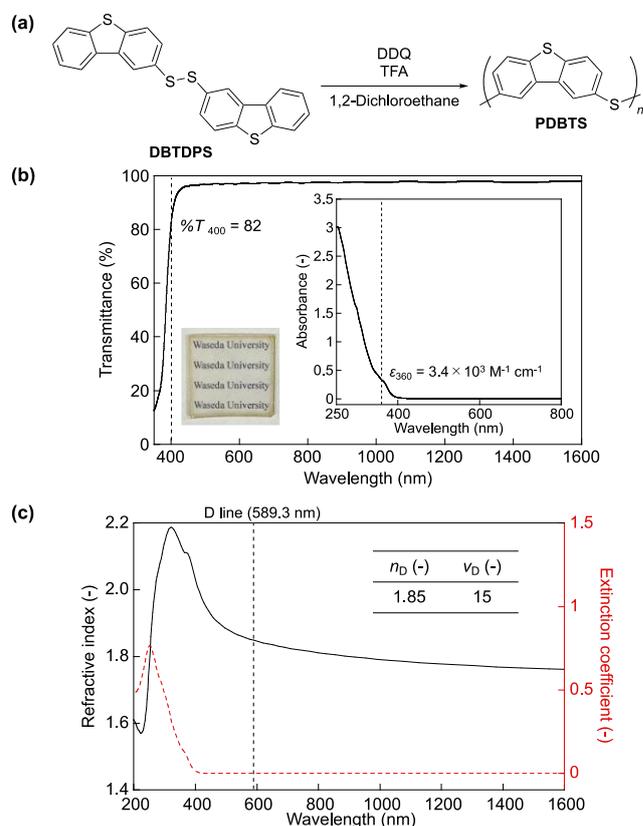


図 5. PDBTS の合成と性質. (a) DBTDPS の酸化重合による合成スキーム. (b) PDBTS 薄膜 (膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 換算) および溶液 ($0.1\ \text{mM}$ クロロホルム溶液) の UV-vis スペクトル. (c) PDBTS の屈折率および消衰係数.

3. 共同研究者

渡辺清瑚 (早稲田大学 理工学術院総合研究所 次席研究員 (研究院講師))

4. 研究業績

4.1 学術論文

1. S. Hasebe, K. Hatakeyama-Sato, K. Oyaizu, T. Asahi, H. Koshima, "Prediction of Photochromism of Salicylideneaniline Crystals Using a Data Mining Approach", *ACS Omega*, **9**, 1463-1471 (2024). DOI: 10.1021/acsomega.3c07859 (Open Access)
2. S. Watanabe, Y. Tsunekawa, T. Takayama, K. Oyaizu, "Diverse Side-chain Transformation of High Refractive Index Methylthio-substituted Poly(phenylene sulfide)s", *Macromolecules*, **57**, 2897-2904 (2024). DOI: 10.1021/acs.macromol.4c00054

3. A. Chiba, K. Hatakeyama-Sato, K. Oyaizu, "Sulfur-containing Soft Lewis Base Polymers for Improved Lithium-ion Conductivity under Polymer-in-salt Conditions", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Selected Paper), **97**, uoae048 (2024). DOI: 10.1093/bulcsj/uoae048 (Open Access)
4. Y. Igarashi, K. Hatakeyama-Sato, K. Kitagawa, R. Shinozaki, K. Oyaizu, "Precise Potential Tuning for Polymer-mediated Aqueous Redox Flow Battery with Lithium Iron Phosphate as Target Cathode", *ACS Appl. Polym. Mater.*, **6**, 10113-10120 (2024). DOI: 10.1021/acsapm.3c01723
5. S. Watanabe, L. M. Cavinato, V. Calvi, R. van Rijn, R. D. Costa, K. 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.*, **34**, 2404433 (2024). DOI: 10.1002/adfm.202404433 (Open Access)

4.2 総説・著書

1. K. Oyaizu, "Organic Radical Systems", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, ed by J. Garche, Second Edition, Elsevier (2025), vol. 4, pp. 941-948. DOI: 10.1016/B978-0-323-96022-9.00255-3
2. K. Oyaizu, "Energy Conversion Materials", *Functional Macromolecular Complexes*, ed by K. Yamamoto, H. Nishihara, Royal Society of Chemistry (2024), chapter 13, pp. 252-270.

4.3 招待講演

1. 小柳津研一, 「有機反応を用いて電気を貯める: 非金属蓄電に向けた基盤技術」, 化学物質評価研究機構 (CERD) 寄附講座, 2024.5.25, 博多.
2. K. Oyaizu, "Effect of Polymers in Organic Redox Flow Batteries", *Organic Battery Days*, 2024.6.19-21, Suwon (Korea).
3. 小柳津研一, 「分子間相互作用による含硫黄芳香族高分子の高屈折率化」, 高分子学会 24-1 フォトニクスポリマー研究会, 2024.6.26, 横浜.
4. 小柳津研一, 「有機ポリマーを用いた非電解型水素貯蔵」, 日本 MRS 水素科学技術連携研究会 2024 年度前期研究会, 2024.6.27, 甲府.
5. 小柳津研一, 「水素の高密度・可逆的貯蔵を担う有機高分子材料」, 第 43 回無機高分子シンポジウム, 2024.7.5, 東京.
6. K. Oyaizu, "Electroactive Molecular Systems for Organic Materials and Devices", *MST Seminar*, Flinders University, 2024.11.21, Adelaide (Australia).
7. 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」, 24-6 ポリマーフロンティア **21**, 「カーボンニュートラル実現に貢献する高分子材料 ~水素エネルギーと二次電池関連技術の動向~」, 2025.3.7, オンライン.

4.4 受賞・表彰

1. 優秀ポスター賞 (高分子学会), 石神航平, 「溶解度とエネルギー密度を両立したポリマー活物質の合成とレドックスフロー電池への適用」, 第 73 回高分子学会年次大会, 仙台,

2024.6.

2. 優秀ポスター賞 (高分子学会), 小瀧寛之, 「窒素を水素貯蔵席に含むポリマーの可逆的水素化」, 第 73 回高分子学会年次大会, 仙台, 2024.6.
3. Best Poster Award, K. Ishigami, “Synthesis of TEMPO-substituted Polymers with Ammonium Pendant Group and Their Application to Aqueous Redox Flow Batteries”, Organic Battery Days, Suwon (Korea), 2024.6.
4. Best Poster Award, A. Chiba, “Soft Lewis Base-containing Aliphatic Polymers for Highly Ionic Conductive Solid Polymer Electrolyte under Polymer-in-Salt Conditions”, Organic Battery Days, Suwon (Korea), 2024.6.
5. 最優秀ポスター発表賞 (CSJ 化学フェスタ賞), 横尾拓哉, 「可溶性ポリチオエーテルの合成と固体電解質としての性質」, 第 14 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2024.10.

4.5 学会および社会的活動

1. *ACS Applied Polymer Materials*, Editorial Advisory Board, 2022.1-2024.12
2. *Macromolecular Chemistry and Physics* (Wiley), Guest Editor, Special Issue: In Honor of Prof. Hiroyuki Nishide's 77th Birthday, 2025.2
3. 日本化学会第 14 回化学フェスタ実行委員会, 実行委員
4. 高分子学会超分子研究会, 第 37 期運営委員
5. 高分子学会水素・燃料電池材料研究会, 第 37 期運営委員
6. 高分子学会関東支部, 第 37 期常任幹事

5. 研究活動の課題と展望

本年度に明らかにした PDTA は, リサイクラブル高屈折率ポリマーのプロトタイプと捉えることができ, 今後は更なる構造拡張 (側鎖の分極率・相互作用制御による高屈折率化, 主鎖酸化による透明化, 溶解性の制御による分解性・再重合性の向上など) を通じて, 実応用に求められる多様な機能 (光取り出し効率・環境適合性など) を実現できる斬新な光学樹脂として定着させる。

また, 本プロジェクト研究の 1 期目からの継続目標である含硫黄ポリマーの屈折率を極限まで向上させる分子設計についても実現可能な目処が立っている。具体的には, PTU などの分極性多点水素結合が密に分布したポリマーを母骨格とし, 透明性に支障が無い範囲で分子屈折の高い官能基をネットワークの中に最大限導入することで, 分極率向上と分子体積低減の相乗効果を発現させ, 極限に高い屈折率を実証する (目標 $n_D \sim 1.9$)。