

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、研究代表者らが独自に見出したポリ(フェニレンスルフィド)(PPS) に側鎖置換基を導入した誘導体が、高い可視光透明性と屈折率を示す非晶性フィルムを与えた知見を端緒として、主鎖・側鎖構造の制御を通じた PPS 誘導体の光学機能制御と、多様な含硫黄構造への拡張を通じた高性能光学ポリマー群の開拓を目的としている。

本年度 (3 期目第 2 年度) は、昨年度までに明らかにした含硫黄構造 (ポリ(チオウレア)、ポリ(ジチオアセタール)) に着目し、高屈折率と十分な可視光透明性を両立するための方法論について実証した。マテリアルズ・インフォマティクスを活用した屈折率予測と、高屈折率を示す新しい分子構造についても明らかにした。

2. 主な研究成果

2.1 高屈折率と高透明性を両立するポリ(チオウレア)誘導体

前年度までに、芳香族ポリチオウレア (PTU) が高屈折率と可視光透明性を両立できることを複数の構造で実証してきた。本年度は透明性をさらに向上させることを目的に、分極率の高いチオウレア基と芳香族スペーサーの間に、非共役性のメチレン (-CH₂-) 基を導入したキシリレン PTU (*pX*-PTU) を合成した (図 1a)。*pX*-PTU は高分子量体 ($M_w \sim 10^5$) として得られ、全芳香族 PTU (*mpPh*-PTU) と比較して主鎖構造が柔軟であるにもかかわらず、高い耐熱性 (ガラス転移温度 $T_g \sim 150$ °C、5%重量減少温度 $T_{d5} \sim 250$ °C) を維持した。

pX-PTU は DMF などの極性溶媒に溶解することからドロップキャスト製膜可能であった。ガラス基板上に成膜した薄膜は目視で無色透明であり、高い可視光透明性 (% $T > 99$, 1 μm 換算) を示した (図 1b)。また、希薄溶液の UV-vis スペクトルでは近紫外域 (> 300 nm) で吸収が観測されず、優れた可視光透明性を裏付けた。一方で、*pX*-PTU の屈折率は分極率の低いメ

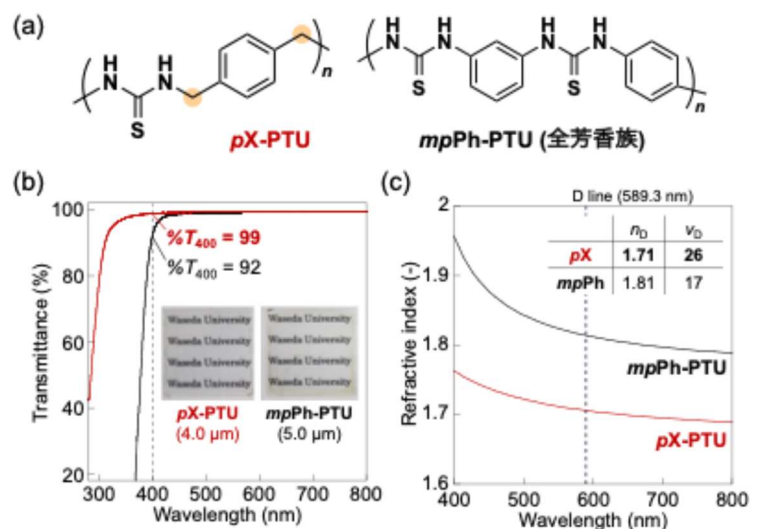


図 1. 高屈折率と高透明性を両立する PTU. (a) キシリレン置換 PTU (*pX*-PTU) および従来の全芳香族 PTU (*mpPh*-PTU). (b) *pX*-PTU, *mpPh*-PTU 薄膜の UV-vis スペクトルおよび写真. (c) *pX*-PTU, *mpPh*-PTU の屈折率およびアッペ数.

チレン基の導入によって低下したものの、依然として高屈折率 ($n_D = 1.71$) を維持した (図 1c)。屈折率の波長分散に対応するアッベ数も高く ($\nu_D = 26$)、近紫外域の透明性が高いことに由来すると考えられる。更に、**pX-PTU** は全芳香族 PTU と任意の組成で相溶することから、ポリマーブレンドにより屈折率・アッベ数・透明性を自在に調節できることを明らかにした。特に、**mpPh-PTU/pX-PTU** = 1/3 (mol/mol) のポリマーブレンドは高透明性 ($\%T > 94$) かつ超高屈折率 ($n_D = 1.80$) を示した。

2.2 ポリ(ジチオアセタール)への構造拡張

2.1 項と同様の方法論を多様な分子構造で実証するため、側鎖構造設計が容易で、硫黄含量の高いポリ(ジチオアセタール) **pX-PDTA-1**, **pX-PDTA-2** でも同様に検討した (図 2)。PDTA は PTU とは異なり水素結合性を有さず、加えてジチオアセタール骨格の柔軟性が高いことから **pX-PDTA-1** のガラス転移温度は低く留まったが ($T_g \sim 50$ °C)、側鎖ベンゼン環 4 位に極性の高いスルホン基を導入した **pX-PDTA-2** では向上した ($T_g \sim 90$ °C)。併せて、**pX-PDTA-2** はメチレン基を有さない PDTA と比較して近紫外域の吸光度が顕著に低下し、屈折率はやや低下 ($n_D = 1.66$) したものの高いアッベ数 ($\nu_D > 25$) を維持した。以上のことから、分極率の高い官能基同士を、軌道の広がり小さい非共役構造 (メチレン基等) で隔てることで、高屈折率・可視光透明性・高アッベ数を一挙に実現できることが示された。

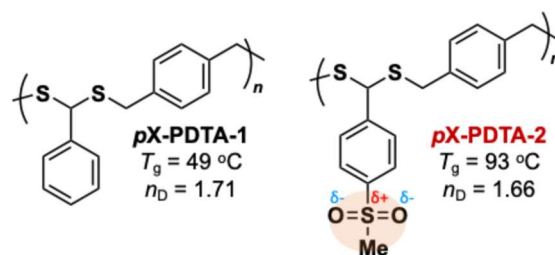


図 2. キシリレン置換 PDTA の分子構造とガラス転移温度 T_g , 屈折率 n_D .

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. Watanabe, T. Yano, Z. An, K. Oyaizu, “Aromatic Poly(dithioacetal)s: Spanning Degradability, Thermostability, and High Refractive Index Towards Eco-friendly Optics”, *ChemSusChem.*, **18**, e202401609 (2025). DOI: 10.1002/cssc.202401609
2. K. Kisu, A. Dorai, K. Hatakeyama-Sato, T. Takano, S. Takagi, K. Oyaizu, S. Orimo, “Enhanced Durability of Ca Metal Battery with Dual Salt: Synergistic Effect on Solid Electrolyte Interphase and Solvation Structure for Improved Electrodeposition”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17**, 1322-1331 (2025). DOI: 10.1021/acsami.4c18599
3. S. Watanabe, Y. Tsunekawa, K. Oyaizu, “High Refractive Index Aromatic and Ether-containing Polythioureas: Improving Transparency and Mechanical Properties via Reciprocal Hydrogen Bonds”, *Macromol. Chem. Phys.*, **226**, 2400456 (2025). DOI: 10.1002/macp.202400456

4. S. Watanabe, Z. An, H. Nishio, Y. Tsunekawa, K. Oyaizu, "Poly(dibenzothiophenylene sulfide)s: Sulfur-rich Annulated Frameworks with a Wide-range Ultrahigh Refractive Index", *J. Mater. Chem. C*, **13**, 7933-7942 (2025). DOI: 10.1039/D4TC05458J
5. M. Han, T. Yokoo, J. Park, K. Oyaizu, S. Park, "Deep Learning Prediction of Ionic Conductivity in Polymer Electrolytes Using Hierarchical Polymer Graphs", *Chem. Eng. J.*, **521**, 166829 (2025). DOI: 10.1016/j.cej.2025.166829
6. S. Watanabe, S. Miura, T. Miura, Y. Tsunekawa, D. Ito, K. Oyaizu, "Poly(phenylene sulfide) Derivatives as Ultralow Dielectric Loss Materials with Stable Frequency Response", *Commun. Mater.*, **6**, 181 (2025). DOI: 10.1038/s43246-025-00917-w
7. K. Ishigami, S. Mori, K. Oyaizu, "Approach to Tuning the Dispersion Stability of TEMPO-substituted Polymer Nanoparticles for Aqueous Organic Redox Flow Batteries", *ChemSusChem*, **18**, e202500911 (2025). DOI: 10.1002/cssc.202500911
8. S. Watanabe, Y. Tsunekawa, K. Oyaizu, "Bleaching Effect of High Refractive Index Xylylic Poly(thiourea)s with "De-conjugated" Polarizable Hydrogen Bonds", *Chem. Commun.*, **61**, 16002-16005 (2025). DOI: 10.1039/D5CC03785A
9. D. Ito, K. Inoue, Y. Fujioka, T. Miki, S. Ishikawa, A. Happoya, S. Watanabe, T. Miura, K. Oyaizu, "Novel Polyphenylene Sulfide Resin for High-frequency Copper-clad Laminates with Low Dielectric Tangent and Flame Retardancy", *Polymer*, **338**, 129095 (2025). DOI: 10.1016/j.polymer.2025.129095
10. K. Ishigami, K. Oyaizu, "Combining Low Viscosity and High Volumetric Redox Density of Organic Polymers for Energy-efficient Catholytes in Redox Flow Batteries: A Redox-active Polyelectrolyte Approach", *J. Mater. Chem. A*, **13**, 34440-34446 (2025). DOI: 10.1039/D5TA03516C
11. A. Chiba, T. Yokoo, Y. Ogawa, M. Han, S. Park, K. Oyaizu, "Enhanced Lithium-ion Transportability of Poly(ether-thioether)s and Their Oxidized Products under Polymer-in-Salt Conditions", *ACS Appl. Polym. Mater.*, **7**, 15682-15691 (2025). DOI: 10.1021/acsapm.5c03428

4.2 総説・著書

1. 小柳津研一, 「レドックス高分子システムによる有機デバイスの機能創発」, *高分子*, **74**, 12-14 (2025).

2. K. Zhang, X. Lin, Y. Shi, K. Oyaizu, Z. Jia, “Two-electron Redox Chemistry of Nitroxide Radicals: Fundamental Mechanisms and Applications in Energy Storage”, *ACS Electrochem.*, **1**, 123-137 (2025). DOI: 10.1021/acselectrochem.4c00119
3. 渡辺清瑚, 小柳津研一, 「低誘電損失材料としての含硫黄芳香族ポリマー」, *マテリアルステージ*, **25**, 45-49 (2025).

4.3 招待講演

1. K. Oyaizu, “High-density Lithium Sulfur Batteries with Polymeric Sulfur Electrodes”, Organic Battery Days, 2025.4.22-24, Adelaide (Australia).
2. K. Oyaizu, “Organic Battery Using Polymers for Energy Storage”, 16th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π 16), 2025.6.29-7.3, Jeju (Korea).
3. 小柳津研一, 「非金属系蓄電物質を用いた次世代レドックスフロー電池の研究動向」, 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7回研究会, 2025.12.3, 東京.
4. K. Oyaizu, K. Ishigami, “Nonmetallic Charge Storage Materials for Next-generation Redox Flow Batteries”, The 2026 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2026.4.26-5.1, Honolulu (USA).

4.4 受賞・表彰

1. 優秀オンデマンド発表賞 (一般部門), 渡辺清瑚, 「芳香族ポリチオウレアの多機能化: 高屈折率・機械特性・溶解性制御に向けた分子設計」, 第74回高分子学会年次大会, オンライン, 2025.5.
2. PPC19 Poster Award, T. Yokoo, “Prediction of Ionic Conductivities of Sulfur-containing Polymer Electrolyte from Limited Experimental Data”, The 19th Pacific Polymer Conference (PPC19), Fukuoka, 2025.7.
3. PPC19 Poster Award sponsored by Materials Horizons, Y. Nakamura, “Benzocyclobutene Cross-linked Poly(phenylene sulfide)s with Low Dielectric Properties and Enhanced Thermostability”, The 19th Pacific Polymer Conference (PPC19), Fukuoka, 2025.7.
4. 優秀ポスター賞 (高分子学会), 吉田有希, 「テトラメチル置換ポリ(フェニレンスルフィド)の合成と誘電特性」, 第74回高分子討論会, 大阪, 2025.9.
5. 優秀ポスター賞 (高分子学会), 松永華奈, 「芳香族ポリ(ジチオアセタール)の側鎖構造設計

による耐熱性・屈折率制御」, 第 74 回高分子討論会, 大阪, 2025.9.

6. 優秀ポスター発表賞 (日本化学会), 戸崎祐吾, 「ポリ(フェニレンスルフィド)骨格を有する両親媒性ブロック共重合体の合成と接着特性」, 第 15 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2025.11.
7. 優秀ポスター発表賞 (日本化学会), 石神航平, 「有機レドックスフロー電池の活物質に適用するポリマーナノ粒子の表面特性制御」, 第 15 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2025.11.
8. 優秀ポスター発表賞 (日本化学会), 尾形颯紀, 「ドーパントフリーな正孔輸送性ポリマーの π コアユニットの分子設計と全無機ペロブスカイト太陽電池への適用」, 第 15 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2025.11.
9. 優秀ポスター発表賞 (日本化学会), 柴崎隼, 「アントラセン-ナフトキノン付加体に基づく可逆架橋ネットワークの設計とレオロジー評価」, 第 15 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2025.11.

4.5 学会および社会的活動

1. 高分子学会超分子研究会, 第 37 期運営委員
2. 高分子学会水素・燃料電池材料研究会, 第 37 期運営委員
3. 高分子学会関東支部, 第 37 期常任幹事
4. 日本化学会第 15 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

本年度に見出した非共役スペーサーを導入する分子設計は、高屈折率と可視光透明性を両立できる類例ないコンセプトである。特に、分極率の高い水素結合であるチオウレアを導入することで、非共役スペーサーを導入していない場合と同等の耐熱性を維持しつつ、光学材料では突出した高屈折率と高アッベ数を実現した点は特筆に値する。なお、現状では非共役スペーサーの分極率が比較的 low、屈折率の低下が避けられない点が課題であるが、今後は非共役ながらも分極率の高い構造をスペーサーに適用することで、同等の高透明性を維持しつつも屈折率を更に増加させることを試みる。

また、機械学習を援用した高屈折率ポリマーの構造探索も鋭意進行中で、屈折率と透明性を両立できる新規構造群を明らかにしつつある。具体的には、シンプルな重回帰分析と分子生成モデルを融合したモデルを新たに構築し、小規模データからでも高精度での屈折率予測が実現でき、低屈折率から超高屈折率まであらゆる高分子に適用できることを既に明らかにしている。現在は、予測モデルの精度向上や多目的ベイズ最適化への拡張を通じて、高屈折率かつ高い可視光透明性を示す新規候補構造を抽出する段階にまで至っており、実際の高屈折率ポリマーの設計・合成実証も進行中である。

最終年度となる 2026 年度は、以上の項目に加えて、超高屈折率と高透明性を実現する各種パラメータを体系的に整理し、透明高分子の光学特性を制御する合理的な分子設計手法として取り纏める計画である。