

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2026 年 6 月 29 日

研究課題	巨大紫外線吸収を示す非着色ポリマーの開発とパッケージ材料への応用	助成金額
		300万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	さくらい つねあき	研究助成申請年度
研究者氏名	櫻井 庸明	2024 年度
所属機関	京都工芸繊維大学	研究期間
		2024.04–2025.03
役 職	准教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

非晶性ポリマーは、その高い加工性や透明性から、窓材や光導波路等への応用に適する有機物素材である。無色透明性を保持しながら紫外線吸収性や可視域発光性を付与できれば、種々の応用展開が拓けると考えられる。この応用には、パッケージ分野への貢献の可能性も含まれる。パッケージ剤に封入された食品やその他の物品の退色や酸化を防ぎ、かつ透明性により中身の視認性が高いポリマー材料が有用であるとの考えである。

2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) を代表とする励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 型の有機蛍光体は、その発光機構から ESIPT 後の *keto** 発光の Stokes シフトが大きいこと、無色透明でかつ可視光発光する特徴を有する (Fig. 1)。そして、励起の際に吸収する光は紫外領域であり、励起後に数十フェムト秒スケールで起こる ESIPT 過程によって高エネルギー励起状態から即座に緩和することができるため、望まない光反応を起こしにくく光耐性が高いという長所を有する。実際に、天然ではアロエに含まれるアロエサポナリン類でこの ESIPT とそれに続く無輻射失活が起こっており、アロエが日焼け止めに使用される理由の一つになっている。このような紫外線吸収を示す非着色化合物である HBO は、その共役骨格が比較的小さいため、ポリマー構造に組み込んだ際に発光団の凝集結晶化が起こりにくいことも期待され、無色透明非晶性ポリマーの開発に適していると考えられる。本研究では、この着想の下、高効率で紫外線を吸収し、可視域発光を示す無色透明非晶質ポリマーの開発を目指した。可視域発光は必ずしもパッケージ応用には必要ではないが、その他の応用も含め広く新しい素材開発をすることを念頭に置き、今回の検討ではまず「紫外域吸収・可視域発光の性質を備えた無色非晶性ポリマーの開発」を目的とした。ポリマー開発にあたって、(i) 低分子 HBO 誘導体を非晶性ポリマーに混合する方法、(ii) 主鎖または側鎖に HBO 構造を有する新規非晶性ポリマーの開発、とが考えられるが、今回は(ii)のアプローチを選択した。その理由は、(ii)のほうが開発する材料の単位体積あたりの HBO の数を増やしても非晶性が保持されやすいと推測したためである。

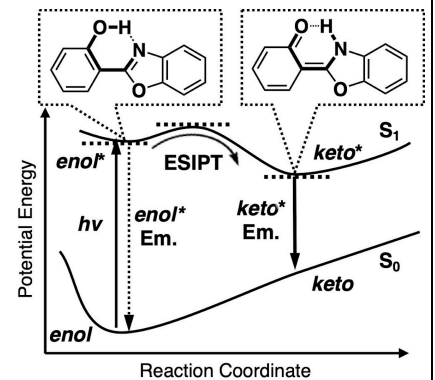


Fig. 1. Schematic diagram of photophysical processes of HBO including ESIPT.

具体的な分子設計として、我々の研究グループで過去に見出しているアルキン置換 HBO 類縁体の高効率発光の事実を踏まえ、アルキンリンカー (C1 or C10) を介して HBO を側鎖ユニットとして連結したポリウレタン **PU1–PU5**, **PU1'–PU5'** を考案した

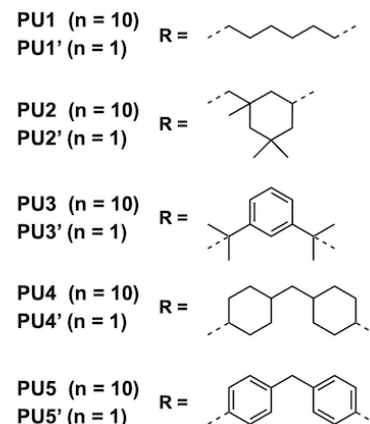
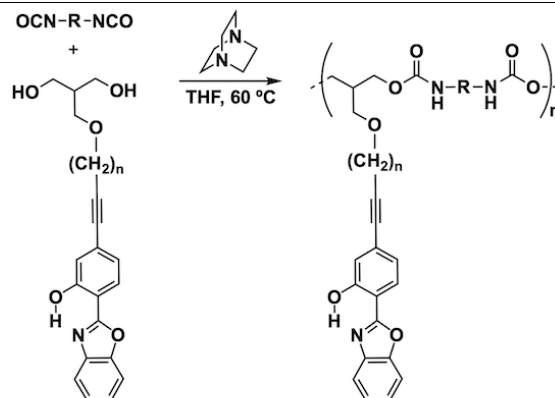


Fig. 2. Molecular structures of HBO-containing polyurethanes **PU1–PU5** and **PU1'–PU5'**.

(Fig. 2)。市販試薬を出発原料とした 6 段階の反応工程に

より、含 HBO ジオールモノマーを合成し、続いて、市販の各種ジイソシアナート (モル比 1:1) を DABCO 存在下、THF 中で重付加反応させた (Fig. 2)。反応後にメタノールを貧溶媒として再沈殿精製をし、白色ポリマーを得た。これらが、目的とする **PU1–PU5** および **PU1'–PU5'** であることは、 ^1H NMR 測定により確認した。示差走査熱分析の結果、**PU1–PU5** はいずれも過冷却液体からのガラス転移を示し、そのガラス転移温度 T_g はそれぞれ 28, 61, 36, 58, 73 °C と、いずれも室温以上であった。また、**PU1'–PU5'** も同様の挙動を示し、その T_g はそれぞれ 70, 117, 81, 109, 113 °C と、リンカー長の短縮により T_g の大幅な上昇が観測された。これらポリマーの CHCl_3 溶液をスピンコートすることで容易に無色透明な非晶質ポリマーフィルムを作製

することができたが、**PU5'** のみ溶解性に乏しく、表面が粗く光を乱反射する不透明なフィルムとなった。得られた無色透明フィルムの吸収発光特性の一例を挙げる。

PU4 の CHCl_3 溶液およびフィルムは約 308 nm を極大吸収波長とし、吸収長波長端が 400 nm 未満である紫外吸収と、約 492 nm を発光極大とする可視域蛍光を示し (Fig. 3)、それぞれの状態における蛍光量子収率 Φ_{FL} は 0.36 および 0.45 であった。

PU5' 以外のフィルムは、いずれも無色透明かつ緑色発光 ($\Phi_{\text{FL}} = 0.42\sim 0.46$) を示した。研究目的の前半である「巨大紫外線吸収・可視域発光を示す非着色ポリマーの

開発」を達成した。スピンコート膜だけでなく自立膜を作製できるような強度が、将来的にパッケージ材料等に応用するにあたって最低限必要である。分子量増大による自立膜作製を狙い、重合時の触媒を Dibutyltin Dilaurate (DBTDL) に変更し、トルエン溶媒、90 °C の条件で反応させることで、重合度が増大した **PU4'-L** を得た。この **PU4'-L** の DMF 溶液 (50 mg/mL) を PTFE モールドに流し込み、80 °C のホットプレート上で 24 時間加熱して DMF 溶媒を留去することで、自立フィルムの作製に成功した (Fig. 4)。

$\Phi_{\text{FL}} = 0.42\sim 0.46$ という値は、ポリマーの CHCl_3 溶液を調製してこれを事前に加熱攪拌した後にスピンコートして作製した薄膜から得られた値である。しかし、作製後に数日～数週間が経過してから再度評価すると、 Φ_{FL} の値は低下し、その後、 $\Phi_{\text{FL}} = 0.34$ 程度まで値が減少して概ね収束することを確認した。さらに調査を行うと、水への浸漬や溶媒アニールによって Φ_{FL} の低下が認められ、一方で窒素雰囲気グローブボックス内で保存したフィルムは作製直後の Φ_{FL} の値を数週間経過後も維持した。これらの事実から、大気中の湿気が原因でポリマー鎖が再配列し、発光団が局所的に集積するために Φ_{FL} が低下したと推察している。時間経過後も非晶性は保持されることから、結晶化に至るような高秩序な集積体の自発形成は起こらないものの観測される発光特性の低下は改善の余地がある。現時点では、発光特性の長期安定には、外気を遮断した封止環境が必要である。

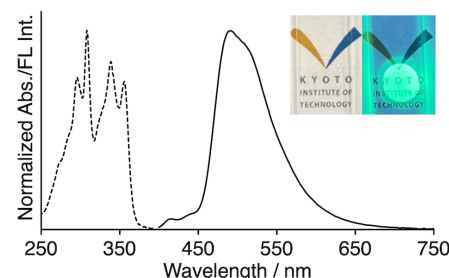


Fig. 3. Absorption (dashed) and fluorescence (solid) spectra of **PU4** in spin-coated film ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm). Inset shows dropcast films of **PU2** on a quartz substrate under ambient light (left) and 365 nm light (right)

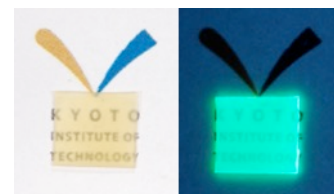


Fig. 4. Photographs of self-standing film of **PU4'-L** under ambient light (left) and 365 nm light (right).

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究で対象とする「透明かつ紫外線をカットするポリマー素材の開発」は、パッケージ剤に封入された食品やその他物品の退色や酸化を防ぎ、かつ透明性により中身の視認性が高いことから、パッケージ分野への貢献が期待される。これら機能を有する材料、特に高濃度で紫外線吸収剤が含まれる素材を開発することで、高度に紫外線を防御する薄型透明パッケージ開発につながり、食品を含むさまざまなパッケージに応用され最終目標として実装まで進ことができれば、社会への効果が見込まれると考えている

しかし、現状ではポリウレタンを主鎖としているため、これをそのままパッケージにすることは難しいとも考えている。今回開発した紫外線吸収部位を有するジオールモノマーを、ジイソシアナートではなくテレフタル酸と共重合し、PET 様のポリエステルを開発することで、パッケージ材料への応用の可能性が高まると考えている。これは今後は是非取り組んでいきたい。他に、今回の知見を活かし、側鎖に紫外線吸収部位を有するビニルモノマーを開発することによるポリアクリレート系への展開、ジアミンモノマーを開発することによるポリイミドへの展開を考えている。これらのポリマーはより固く機械特性に優れるため、上述の PET 様ポリエステルと並び、パッケージ用途に適する可能性があると考えている。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績

(現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。)

【学会発表】

1. ○川村つかさ, 櫻井庸明, 清水正毅, 「可視域発光を示す無色透明な非晶質ポリマーの開発」, 第 73 回高分子学会年次大会, 2024 年 6 月 6 日, 仙台国際センター, ポスター発表
2. ○川村つかさ, 櫻井庸明, 清水正毅, 「励起状態分子内プロトン移動型発光団により可視域発光を示す無色透明な非晶質高分子の開発」, 第 70 回高分子研究発表会(神戸), 2024 年 7 月 12 日, 兵庫県民会館, ポスター発表 (エクセレントポスター賞受賞)
3. ○櫻井庸明, 「溶液・固体の両状態で高効率発光する有機蛍光材料の合理設計開発」, 第 7 回元素ブロック研究会, 2024 年 7 月 30 日, 京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス, 京都, 口頭発表 (依頼講演)
4. ○川村つかさ, 櫻井庸明, 清水正毅, 「励起状態分子内プロトン移動型発光団を側鎖に有する無色透明なポリウレタンの開発」, 第 74 回高分子学会討論会, 2025 年 9 月, 関西大学千里山キャンパス, 口頭発表予定

【論文発表】

1. Shunya Aoyagi, Yoshiya Omori, Tsukasa Kawamura, Tsuneaki Sakurai,* Masaki Shimizu, Kenichi Yamashita, Yuki Nagai, Yoichi Kobayashi, Yohei Yamamoto,* Hiroshi Yamagishi*
"High gain, low loss, and low-threshold spherical organic laser based on highly miscible excited-state intramolecular proton transfer dyes"
Chem. Commun. **2025**, 61, 5589–5592.
2. Tsuneaki Sakurai,* Tsukasa Kawamura, Masaki Shimizu
"An Amorphous Polyurethane Exhibiting Colorless Transparency and Efficient Yellow Emission"
Chem. Lett. **2026**, 55, upag031. *Selected as Editor's Choice & Inside Cover*
3. Tsuneaki Sakurai,* Tsukasa Kawamura, Naoki Nishiguchi, Masaki Shimizu, 論文原稿準備中.