

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410217

研究課題名(和文) 分子容の制御による超高屈折率透明樹脂の創製

研究課題名(英文) Development of super high refractive index triazine-based polymers by the control of the molecular volume

研究代表者

大石 好行(Oishi, Yoshiyuki)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：90194076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大きな分子屈折と強い分子間力を有するトリアジン環が凝集構造を形成して密度を高くすることに着目して、ポリグアナミンやポリチオシアヌレートなどのトリアジン環含有ポリマーを分子設計し、超高屈折率(n_d : 1.73~1.91)を有する新しい光学用樹脂を開発した。ポリグアナミンは耐熱性と超高屈折率を有する透明な樹脂であり、新しい超高屈折率光学材料である。また、多分岐ポリグアナミンは溶解性に特に優れており、超高屈折率のコーティング用光学樹脂である。さらに、ポリチオシアヌレートは熱成形性に優れており、特に複屈折が小さいことから、熱可塑性の高屈折率光学レンズとして有用である。

研究成果の概要(英文)：Development of ultra-high refractive index triazine-based polymers, such as polyguanamine and polythiocyanurate, have been successfully accomplished due to the strong intermolecular forces of the triazine moiety in the polymer backbone. Polyguanamines were soluble in amide-type solvents and afforded colorless and transparent films. The films showed high glass transition temperatures and ultra-high refractive indices of 1.8-1.9 at d-line, due to the strong intermolecular interaction of the guanamine units in the polymer. Hyperbranched polyguanamines showed excellent solubility, high transparency, and ultra-high refractive indices. The polythiocyanurates exhibited a high refractive index of 1.73, high transparency, low birefringence, and thermoplasticity. Therefore, these triazine-based polymers would be novel and promising candidates for optical polymeric materials.

研究分野：高分子合成化学(特に縮合系高分子)、高分子材料化学、機能性高分子化学

キーワード：トリアジンジクロリド トリアジンジチオール トリアミン ポリグアナミン ポリチオシアヌレート
多分岐ポリマー 高屈折率 透明性

1. 研究開始当初の背景

透明樹脂は光学レンズ、反射防止膜、LED用コート材、マイクロレンズ、センサーの受光部等の光学電子材料として広く用いられている。これらの分野では、透明性のみならず受光効率や集光効率を向上させるために屈折率が1.8以上の超高屈折率の樹脂が要求されている。

高分子の屈折率(n)を高くするためには、Lorentz-Lorenzの式により、分子屈折[R]を大きくし、分子容(V)を小さくする必要がある。これまで、原子屈折の大きい塩素原子、臭素原子および硫黄原子を導入することで、数多くの含ハロゲンおよび含硫黄高分子が分子設計され合成されてきた。しかし、この従来の分子設計では屈折率が1.7を超える透明樹脂を開発することは困難であった。また、臭素を含む透明樹脂は光劣化や電極腐食を引き起こすなどの問題点があった。近年、高屈折率樹脂の別途作製法として金属酸化物微粒子を透明樹脂に分散させる方法が提案されてきたが、微粒子の分散安定性が悪いという問題点と微細加工性に劣るという欠点があった(文献:「光学用透明樹脂の高屈折率化・低複屈折化技術」、技術情報協会2009年)。

これらの従来技術の問題点を解決し、高屈折率化を達成するために、低炭素含量で高い分子屈折を有する窒素含有複素環であるトリアジン構造にたどり着いた。そして、芳香族ポリシアヌレート(大石ら、高分子学会発表、2008年)およびジアリル置換トリアジン熱硬化物(大石ら、特許出願、2010年)を合成し、これらの透明樹脂が1.68という高い屈折率を有することを報告してきた。これらの研究成果から、分子屈折の大きなトリアジン系高分子の分子容(V)をさらに小さくするという分子設計により、超高屈折率化(n>1.8)が達成できると考えた。

2. 研究の目的

ハロゲン原子および金属酸化物をまったく含まず、炭素、水素、酸素、窒素および硫黄原子から構成され、凝集構造(高次構造)を有する高分子を分子設計することで、有機高分子では革新的な1.8以上の超高屈折率を有する新規な透明高分子を合成する。さらに、オプトエレクトロニクス分野の先進光学材料への応用を目指して、透明性、耐候性、耐熱性および易加工性などの諸特性に優れた超高屈折率樹脂を開発する。

3. 研究の方法

本研究では、分子屈折が大きく、耐熱性、低炭素含量で環境負荷の小さなトリアジン環構造を有し、双極子-双極子相互作用、 π - π スタッキング相互作用および水素結合により、分子凝集構造(高次構造)を形成するグアナミン構造に着眼し(Figure 1)、グアナミン系ポリマーを分子設計して、グアナミ

構造と屈折率の関係を明らかにし、屈折率が1.8以上の超高屈折率ポリマーを合成する。具体的には、グアナミン系ポリマー(ポリグアナミン)、グアナミン系多分岐ポリマー(多分岐ポリグアナミン)および硫黄含有トリアジン系ポリマー(ポリチオシアヌレート)を合成して(Figure 2)、ポリマーの化学構造の最適化を行い、光学材料として要求される高透明性、高耐候性、高耐熱性、高溶解性および熱成形性などを併せ持つ超高屈折率高分子材料を開発する。

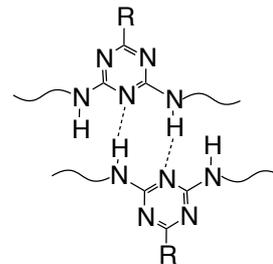


Figure 1. グアナミン構造の分子間相互作用による凝集構造

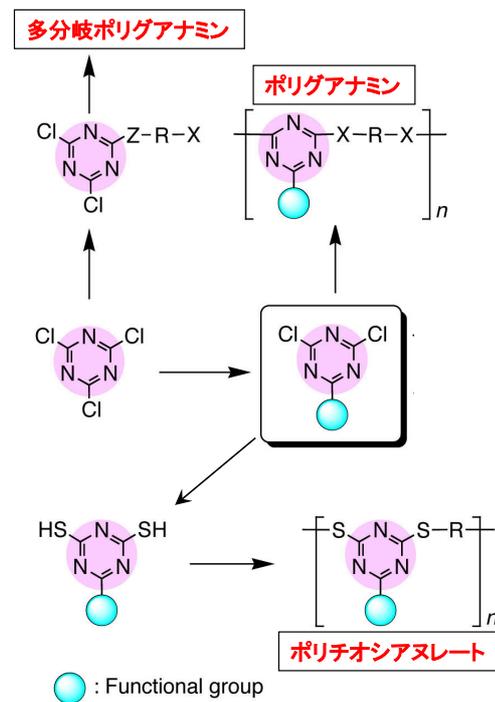
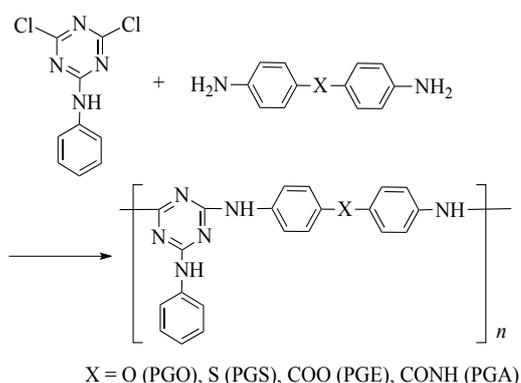


Figure 2. 超高屈折率トリアジン系ポリマーの分子設計

4. 研究成果

(1) ポリグアナミンの合成

分子容を低下させる目的で、分子間凝集があっても結晶化しない化学構造としてグアナミン構造に着目し、アニリノ置換トリアジンジクロリドと芳香族ジアミンの溶液重縮合によりポリグアナミンを合成した。溶液キャスト法により自己支持性のキャストフィルムを作製してその諸特性を評価した(Scheme 1)。



Scheme 1. ポリグアナミンの合成

ポリグアナミンの合成：アニリノ置換トリアジンジクロリドはジカルボン酸クロリドより反応性が劣るものの、芳香族ジアミンと*N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中で 100°C で 20 時間の溶液重縮合を行うことにより、簡便に高分子量のポリグアナミンを合成することができた。得られたポリグアナミンの対数粘度 (η_{inh}) は 0.50~0.77 dL/g、数平均分子量 (M_n) は 16,000~29,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.1~2.8 であった。

ポリグアナミンの特性：ポリグアナミンは汎用の有機溶媒には不溶であるが、非プロトン性極性溶媒である NMP や 1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン (DMI) に高い溶解性を示した。そこで、NMP 溶液からキャストフィルムの作製を行った。エステル結合を有するポリグアナミン (PGE) は脆いフィルムとなったが、エーテル結合、チオエーテル結合およびアミド結合を有するポリグアナミン (PGO, PGS, PGA) からは無色透明で強靱なキャストフィルム (約 30 μ m) を作製することができた。

ポリグアナミンの 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は空気中および窒素中で 430~460°C と良好な耐熱性を示した。ただし、PGE の T_{d5} は 390°C と低く、エステル結合によるものと考えられる。ポリグアナミンのガラス転移温度 (T_g) は 199~243°C であり、チオエーテル結合を有する PGS < エーテル結合を有する PGO < エステル結合を有する PGE < アミド結合を有する PGA の順に高い値を示した。また、フィルムの熱膨張係数 (CTE) については、エーテル結合を有する PGO やチオエーテル結合を有する PGS が 63~65 ppm/°C と大きく、アミド結合を有する PGA が 45 ppm/°C と低い値を示した。アミド結合やグアナミン構造の分子間パッキングが低熱膨張に寄与していると考えられる。

ポリグアナミンフィルムの引張試験では、PGO の引張強度 (T) / 破断伸び (E) / 引張弾性率 (M) はそれぞれ 126 MPa / 3.4 % / 4.3 GPa であり、PGA はさらに強靱な特性を示し、引張特性がそれぞれ 135 MPa / 8.2 % / 4.2 GPa となった。

つぎに、ポリグアナミンフィルムの紫外-

可視吸収スペクトルを測定した (Figure 3)。カットオフ波長 (λ_{cutoff}) は 331~364 nm であり、PGO < PGE < PGS < PGA の順で長波長までの吸収が見られ、無色から淡黄色で透明性に優れていた。

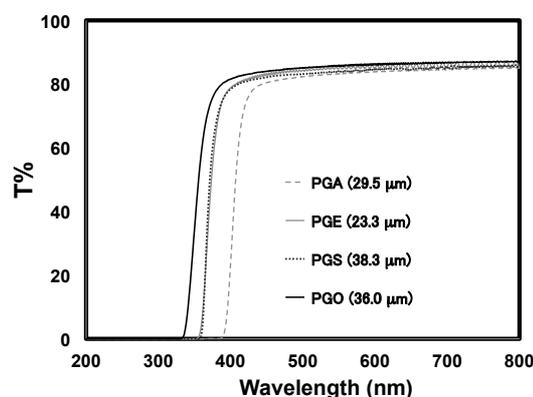


Figure 3. ポリグアナミンフィルムの光透過率

プリズムカップラー法によりキャストフィルムの屈折率 (n_d) を測定した。PGO の面内屈折率 (n_{TE}) は 1.726、面外屈折率 (n_{TM}) は 1.725 であり、高い屈折率を有していた。また、複屈折率 ($\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$) は 0.001 と小さく、高分子鎖は配向していないと考えられる。硫黄含有の PGS は 1.765 (n_{TE}) と、さらに高い屈折率を示し、複屈折率は同様に小さかった。一方、PGA の n_{TE} と n_{TM} の値はそれぞれ 1.817 と 1.667 であり、1.8 をこえる超高屈折率を示した。しかし、 Δn は 0.150 と大きな値を示した。エステル結合を有する PGE においても、大きな複屈折率が認められた。これは、剛直な構造のポリグアナミンでは分子の面内配向性が増加するためと推測される。キャストフィルムの密度を測定したところ、PGO (1.305 g/cm³) < PGS (1.326 g/cm³) < PGA (1.337 g/cm³) の順に大きくなり、密度が大きいほど屈折率が高くなるという傾向を確認した。

さらに、高屈折率化を目指して、分極の大きなシアノ基を有するポリグアナミン (PGCN) とニトロ基を有するポリグアナミン (PGNO₂) を合成し、そのキャストフィルムの諸特性におよぼす官能基の影響を検討した。その結果、ポリマーフィルムのガラス転移温度 (T_g) については、PGA (241°C) < PGCN (260°C) < PGNO₂ (268°C) の順で高い値を示し、熱膨張率 (CTE) については、PGA (45 ppm/°C) > PGCN (11 ppm/°C) > PGNO₂ (5.8 ppm/°C) の順で低い値を示した。これは、分極の大きい官能基は分子間相互作用が強く、高 T_g および低 CTE を示すと考えられる。PGA と PGCN のフィルムのカットオフ波長 (λ_{cutoff}) は、364~365 nm で無色透明を示した。一方、PGNO₂ の λ_{cutoff} は 442 nm で黄色であった。また、フィルムの面内屈折率 (n_{TE} , d

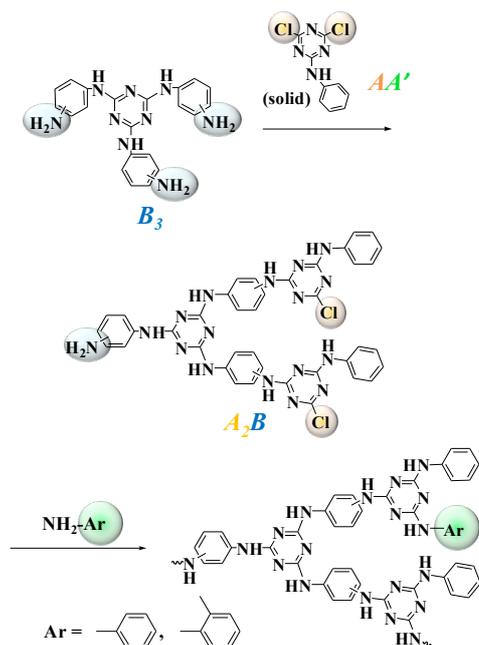
線)は、1.823~1.916 と非常に高い値を示し、PGA (1.823) < PGCN (1.873) < PGNO₂ (1.916) の順になった。フィルムの面外屈折率 (n_{TM} , d 線) は n_{TE} より小さく、複屈折 ($\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$) は、0.165~0.312 と大きく、PGA (0.165) < PGCN (0.275) < PGNO₂ (0.312) の順に大きな値を示した。これらの光学特性は、分極の大きな官能基の分子間凝集力によるもので、強く面内配向していると考えられる。実際に、ポリマーフィルムの密度を測定したところ、PGA (1.337) < PGCN (1.372) < PGNO₂ (1.437) の順となり、光学特性を裏付けている。また、アッペ数 (ν_d) は、6.9~10.4 と小さい値となった。

以上のように、ポリグアナミンでは、グアナミン構造による凝集構造が形成されており、そのために、高いガラス転移温度 (T_g : 241~268°C) と超高屈折率 (n_d : 1.82~1.91) を示す透明な高分子であり、新しい光学材料として応用が期待されている。

(2) 多分岐ポリグアナミンの合成

ポリグアナミンは、高い耐熱性と 1.8 を超える超高屈折率を有する透明な光学材料である。しかし、NMP や DMI などの高沸点極性溶媒にのみ可溶であり、超高屈折率のコーティング材として応用するには溶解性が乏しいという欠点がある。

そこで、溶解性の良好な多分岐ポリグアナミンを合成することにした。三官能性モノマーであるグアナミン含有芳香族トリアミン (B_3 型モノマー) と二官能性モノマーであるトリアジンジクロリド (AA' 型モノマー) の溶液重縮合では、主に A_2B 型モノマーが生成し、これを 110°C で重縮合させることで、ゲル化せずに簡便に多分岐ポリグアナミンを合成することができた (Scheme 2)。



Scheme 2. 多分岐ポリグアナミンの合成

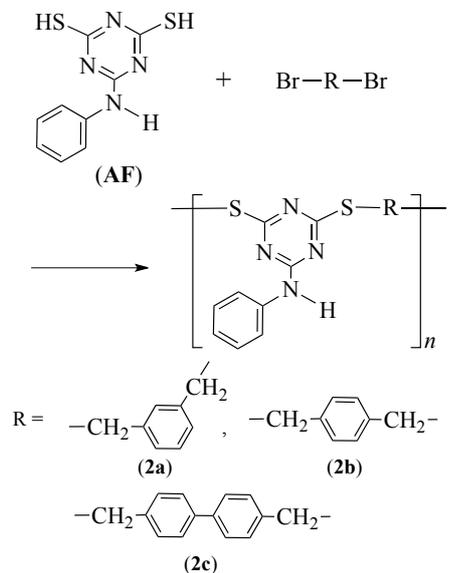
この多分岐ポリマーは、NMP、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、 γ -ブチロラクトンおよびテトラヒドロフラン (THF) に可溶であり、ガラス転移温度 (T_g) は 242~274°C と高く、カットオフ波長 (λ_{cutoff}) は 300~343 nm で無色透明であった。屈折率 (n_d) は 1.79~1.86 と高い値を示した。

また、アミド結合も強い水素結合を形成することが知られている。そこで、二官能性モノマーであるグアナミン含有ジアミンと三官能性モノマーであるトリカルボン酸から耐熱性と溶解性に優れ、かつ 1.78~1.81 の超高屈折率 (n_d) を有する多分岐グアナミン系ポリアミドを合成することができた。

以上のように、多分岐ポリグアナミンおよびグアナミン系多分岐ポリアミドは有機溶媒に可溶で、耐熱性、透明性および高屈折率を有するため、超高屈折率のコーティング材としての応用が期待される。

(3) ポリチオシアヌレート合成

6 位に置換基を有する 1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールはチオン-チオール互変異性を示し、無臭で酸化されにくいことから取り扱いが容易である。また、分子屈折の大きなトリアジン環と硫黄原子を有することから、高屈折率高分子のモノマーとして有用であると考えられる。そこで、熱成形性の良好な熱可塑性高屈折率ポリマーを合成する目的で、アニリノ置換トリアジンジチオール (AF) と活性ベンジル型ジプロミド (**a**~**c**) の重縮合によりポリチオシアヌレート合成して、その諸特性を明らかにした (Scheme 3)。



Scheme 3. ポリチオシアヌレートの合成

トリアジンジチオールのチオール基は高い求核性を有していることから、活性ベンジル型ジプロミドとの重縮合を、相間移動触媒を用いる有機溶媒/アルカリ水溶液の二相系で行った。その結果、対数粘度 (η_{inh}) が 0.4~0.9 dL/g で数平均分子量 (M_n) が 20,000

～60,000 の高分子量体を簡便に合成することができた。

ポリマーの熱特性については、5%重量減少温度 (T_{d5}) が空気中で 314～325°C であり、ガラス転移温度 (T_g) は 112～143°C であった。剛直なビフェニル構造を導入したポリマー (AF-c) は、高いガラス転移温度を有していた。ポリマーは NMP、THF などの有機溶媒に可溶であり、透明なキャストフィルムを容易に作製することができた。

得られたポリマーフィルムのカットオフ波長 (λ_{cutoff}) は、327～334 nm で無色透明であった。フィルムの屈折率 (n_d) は 1.73 と高く、アッペ数 (ν_d) は 16～22 であった。特に、ビス(ブロモメチル)ビフェニルから得られたポリチオシアヌレート (AF-c) の面内屈折率 (n_{TE} , d 線) と面外屈折率 (n_{TM} , d 線) はそれぞれ 1.739 と 1.737 と高い値を示した。また、その複屈折 ($\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$) は 0.002 と低く、ポリマー鎖の配向はなくランダムであると予想される。また、共重合体 (AF-b/c) では、高い屈折率を保持したまま複屈折をさらに低下させることができた。

以上のように、トリアジンジチオールと活性なベンジル型ジプロミドから得られるポリチオシアヌレート (AF-b/c) は、ガラス転移温度 (T_g) が 132°C で熱分解温度 (T_d) が 300°C 付近であり、無色透明で屈折率が 1.73 と高く、さらに複屈折 (Δn) が 0.0009 と小さいことから、熱可塑性の高屈折率樹脂として、光学レンズ材料への応用が期待されている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

① T. Kotaki, N. Nishimura, M. Ozawa, A. Fujimori, H. Muraoka, S. Ogawa, T. Korenaga, E. Suzuki, Y. Oishi, Y. Shibasaki, Synthesis of highly refractive and highly fluorescent rigid cyanuryl polyimines with polycyclic aromatic hydrocarbon pendants, *Polymer Chemistry*, 査読有, Vol. 7, 2016, pp. 1297-1308

[学会発表] (計 19 件)

① 中村隼、佐藤信文、芝崎祐二、大石好行、高屈折率を有するトリアジン含有多分岐ポリアミドの合成、第 66 回高分子学会年次大会、2017. 5. 31、幕張メッセ (千葉県千葉市)
② 史松炎、芝崎祐二、大石好行、高屈折率を有する熱可塑性ポリチオシアヌレートの合成と特性、第 66 回高分子学会年次大会、2017. 5. 30、幕張メッセ (千葉県千葉市)
③ 加美山睦、佐々木茂子、芝崎祐二、大石好行、超高屈折率ポリグアナミンの合成と特性、第 24 回ポリイミド・芳香族系高分子会議、2016. 12. 8、北陸先端科学技術大学院大学 (石川県能美市)
④ 史松炎、芝崎祐二、大石好行、高屈折率熱可塑性ポリチオシアヌレートの合成と特性、

第 24 回ポリイミド・芳香族系高分子会議、2016. 12. 8、北陸先端科学技術大学院大学 (石川県能美市)

⑤ Songyan Shi, Yuji Shibasaki, Yoshiyuki Oishi, Synthesis of High Refractive Index Polythiocyanurates, 12th China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, 2016. 11. 1, Shanghai (China)

⑥ 史松炎、芝崎祐二、大石好行、トリアジンジチオールからのポリチオシアヌレートの合成と特性、平成 28 年度繊維学会秋季研究発表会、2016. 9. 21、山形大学 (山形県米沢市)

⑦ 加美山睦、佐々木茂子、芝崎祐二、大石好行、トリアジン含有芳香族高分子の合成と特性、平成 28 年度繊維学会秋季研究発表会、2016. 9. 20、山形大学 (山形県米沢市)

⑧ 史松炎、小野寺養修、芝崎祐二、大石好行、Synthesis of high refractive index polythiocyanurates、平成 28 年度化学系学協会東北大会、2016. 9. 11、いわき明星大学 (福島県いわき市)

⑨ 石井宏寿、那須野一郎、原田洋介、大石好行、超高屈折率有機ポリマー、第 24 回ポリマー材料フォーラム、2015. 11. 26、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

⑩ 加美山睦、菅尾聡也、佐々木茂子、芝崎祐二、大石好行、高屈折率芳香族ポリグアナミンの合成と特性、第 23 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、2015. 11. 20、プラザホテル山麓荘 (秋田県仙北市)

⑪ 加美山睦、菅尾聡也、佐々木茂子、芝崎祐二、大石好行、トリアジンジクロリドと芳香族ジアミンからの高屈折率芳香族ポリグアナミンの合成と特性、第 64 回高分子討論会、2015. 9. 15、東北大学 (宮城県仙台市)

⑫ 加美山睦、菅尾聡也、佐々木茂子、芝崎祐二、大石好行、高屈折率芳香族ポリグアナミンの合成と特性、第 64 回高分子学会年次大会、2015. 5. 27、札幌コンベンションセンター (北海道札幌市)

⑬ 佐藤信文、芝崎祐二、大石好行、トリアジン系縮合剤を用いる多分岐ポリアミドの合成と特性、第 22 回ポリイミド・芳香族系高分子会議、2014. 12. 1、東京工業大学 (東京都目黒区)

⑭ 佐藤信文、芝崎祐二、大石好行、トリアジン系ジアミンからの高屈折率多分岐ポリアミドの合成、2014 高分子学会東北支部研究発表会、2014. 11. 14、日本大学工学部 (福島県郡山市)

⑮ 小滝智博、芝崎祐二、大石好行、芳香族アミノ基置換トリアジンジクロリドと芳香族ジアミンからの高屈折率ポリグアナミンの合成と性質、第 63 回高分子討論会、2014. 9. 26、長崎大学 (長崎県長崎市)

⑯ 佐藤信文、芝崎祐二、大石好行、高屈折率ハイパーブランチポリアミドの合成、第 63 回高分子討論会、2014. 9. 24、長崎大学 (長崎県長崎市)

⑰佐藤信文、芝崎祐二、大石好行、トリアジン含有多分岐ポリアミドの合成と特性、平成26年度化学系学協会東北大会、2014.9.21、山形大学（山形県米沢市）

⑱加美山睦、高橋まりな、佐藤晴香、菅尾聡也、佐々木茂子、芝崎祐二、大石好行、芳香族ポリグアナミンの合成と特性、平成26年度化学系学協会東北大会、2014.9.21、山形大学（山形県米沢市）

⑲東本玄太、芝崎祐二、大石好行、トリアジンジクロリドからの高屈折率多分岐ポリグアナミンの合成、第31回国際フォトポリマーコンファレンス、2014.7.9、千葉大学（千葉県千葉市）

〔図書〕（計4件）

①加美山睦、佐々木茂子、芝崎祐二、大石好行（分担執筆）、（財）繊維工業技術振興会、ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩2017、2017、80（29-30）

②史松炎、芝崎祐二、大石好行（分担執筆）、（財）繊維工業技術振興会、ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩2017、2017、80（31-32）

③大石好行（分担執筆）、（財）繊維工業技術振興会、ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩2016、2016、152（1-8）

④加美山睦、菅尾聡也、佐々木茂子、芝崎祐二、大石好行（分担執筆）、（財）繊維工業技術振興会、ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩2016、2016、152（121-124）

〔産業財産権〕

○出願状況（計4件）

①名称：トリアジン環含有ハイパーブランチポリアミド及びその製造方法

発明者：大石好行、芝崎祐二、西村直也

権利者：岩手大学、日産化学工業

種類：特許

番号：特願2017-104541

出願年月日：平成29年5月26日

国内外の別：国内

②名称：有機無機複合組成物、ならびにこれを含む成形品および光学部品

発明者：神谷亮介、大石好行、宮尾宙、菊地智幸、山田幸香

権利者：サムスン日本研究所、岩手大学

種類：特許

番号：特願2017-32990

出願年月日：平成29年2月24日

国内外の別：国内

③名称：高屈折率フィルム

発明者：石井宏寿、大石好行

権利者：出光興産、岩手大学

種類：特許

番号：特願2016-182408

出願年月日：平成28年9月16日

国内外の別：国内

④名称：ハイパーブランチポリアミド及びこれを含む膜形成用組成物

発明者：大石好行、芝崎祐二、西村直也

権利者：岩手大学、日産化学工業

種類：特許

番号：特願2014-177995

出願年月日：平成26年9月2日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大石 好行 (OISHI, Yoshiyuki)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号： 90194076