

氏名	し しょうえん 史 松炎
本籍（国籍）	中国
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第323号
学位授与年月日	令和3年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻
学位論文 題目	高屈折率熱可塑性ポリチオシアヌレートの合成と 光学特性に関する研究
学位審査委員	主査 教授 大石 好行 副査 教授 平原 英俊 副査 准教授 芝崎 祐二

論文内容の要旨

近年、光学材料の研究が盛んに行われており、各種カメラやスマートフォンの光学レンズ用の材料として、高い屈折率を有し、かつ耐熱性、光透過性(透明性)、易成形性に優れた樹脂の開発が求められている。樹脂製レンズはガラス製のレンズに比べて軽量で割れにくく、材料コストが安く、射出成形によりさまざまな形状に加工できるという利点を有している。しかしながら、今日、光学機器の小型・薄型化や高画素化へのニーズに応えるために、樹脂レンズの屈折率を1.70以上に高屈折率化することが要求されている。樹脂の屈折率については、Lorentz-Lorenzの式が知られており、硫黄原子や芳香環を導入して分子屈折を大きくすることで、樹脂の高屈折率化を達成する試みがなされている。

一方、トリアジンジチオールはチオン-チオールの互変異性を示し、無臭で酸化されにくく、取り扱いが容易であり、かつ反応性の高いチオール基を有している。したがって、トリアジンジチオールは硫黄原子とトリアジン環を有していることから、高屈折率樹脂のモノマーとして有用であると期待される。

そこで、本研究では、6位にさまざまな置換基を有する1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールと活性ベンジル型ジハライドの重縮合により、硫黄原子、トリアジン環および芳香環を有するポリチオシアヌレートを合成し、その化学構造と光学特性の関係を明らかにすることを目的とした。

第1章では、光学材料の現状、高屈折率ポリマーの分子設計およびポリチオシアヌレートの高屈折率高分子としての有用性について述べ、本研究の目的を示した。

第2章では、アニリノ基を有するトリアジンジチオールと活性なベンジル型ジ

ハライドから相間移動触媒を用いる二相系重縮合により、アニリノ置換ポリチオシアヌレートとを簡便に合成した。ポリチオシアヌレートの熱特性と光学特性を測定した結果、ガラス転移温度が 110~143°C、熱分解温度が 300°C、屈折率が 1.73~1.74、複屈折が 0.002 以下、アッベ数が 17~22 であり、ビフェニル構造およびジフェニルスルフィド構造を有する活性なジハライドから得られるアニリノ置換ポリチオシアヌレートが、良好な耐熱性と光学特性を有することが明らかとなり、高屈折で透明な熱可塑性樹脂として有望であることを確認した。

第 3 章では、メチルチオ基を有するトリアジンジチオールから硫黄含量の高いポリチオシアヌレートとを合成し、その特性を明らかにした。その結果、ガラス転移温度が 83~126°C、屈折率が 1.73~1.74、複屈折が 0.001 以下、アッベ数が 18~23 であり、特に、ビフェニル構造の活性ジハライドから得られる高硫黄含有ポリチオシアヌレートは、前章のアニリノ置換ポリチオシアヌレートより、ガラス転移温度が低くなるものの、同程度の高い屈折率を有することを明らかにした。

第 4 章では、ベンジルチオ基を有するトリアジンジチオールから硫黄含量の高いポリチオシアヌレートとを合成し、その特性を明らかにした。その結果、ガラス転移温度が 65~98°C、屈折率が 1.72~1.73、複屈折が 0.004 以下、アッベ数が 20~23 であり、かさ高いベンジルチオ基の導入により、分子鎖のパッキングが低下し、前章のメチルチオ置換ポリチオシアヌレートと比較して、ガラス転移温度および屈折率が低下することが明らかになった。

第 5 章では、メチルチオ置換ポリチオシアヌレートのガラス転移温度を向上させるために、メチルチオ置換トリアジンジチオールにアニリノ置換トリアジンジチオールまたはジフェニルアミノ置換トリアジンジチオールを共重合させて、ポリチオシアヌレート共重合体を合成した。その結果、1.73~1.74 の高い屈折率を保持しながらガラス転移温度を 110°C まで向上させることが可能となり、トリアジンジチオールの共重合により、耐熱性および光学特性を調整可能であることを明らかにした。

第 6 章と第 7 章では、高い屈折率と良好な耐熱性を有するポリチオシアヌレートとを合成するために、チオフエンおよびチアンスレン骨格を有する活性ジハライドから高硫黄含量のポリチオシアヌレートとを合成し、その特性を明らかにした。その結果、チアンスレン骨格を導入することにより、ガラス転移温度が 120~160°C、屈折率が 1.76 となり、高い耐熱性と高屈折率をあわせ持つ熱可塑性ポリチオシアヌレートとを合成することができた。

第 8 章では、本論文の総括を行なった。本研究では、ポリチオシアヌレートの耐熱性と光学特性におよぼす置換基および主鎖骨格の分子設計を検討した結果、良好な耐熱性および高屈折率を有する新規な熱可塑性透明樹脂を開発することができ、プラスチックレンズなどの光学材料への応用が期待できる。

論文審査結果の要旨

本論文は、高屈折率で射出成形可能な熱可塑性透明樹脂を開発するために、高反応性で屈折率の高いトリアジンジチオールから高屈折率ポリシアヌレートを合成して、その化学構造と光学特性の関係を明らかにしたものである。

光学材料としては、無機ガラスレンズに比べてプラスチックレンズは軽量で強靱であり、射出成形により安価に大量生産できるという利点を有しており、近年のスマートフォンなどの薄型レンズやイメージセンサー用のマイクロレンズなどの光学レンズ用の樹脂材料には、高い屈折率、低い複屈折、適度な耐熱軟化性、優れた光透過性(透明性)、適度なアッベ数および良好な熱成形性を有する樹脂が求められている。樹脂の屈折率については、Lorentz-Lorenz の式が知られており、硫黄原子や芳香環を導入して分子屈折を大きくすることで、樹脂の高屈折率化を達成しようとする試みが多数行われている。しかし、これまで、1.74 以上の屈折率を得ることは困難であった。

本研究では、屈折率の大きな硫黄原子とトリアジン環を有するトリアジンジチオール化合物に着目している。トリアジンジチオールはチオン-チオールの互変異性を示し、無臭で酸化されにくく、取り扱いが容易であり、かつ反応性の高いチオール基を有していることから、高屈折率樹脂のモノマーとして有用である。そこで、高屈折率を有する熱可塑性樹脂を開発するための分子設計として、高い分子屈折のトリアジン環、ベンゼン環および硫黄原子、また適度なガラス転移温度を示すメチレン構造を併せ持つポリチオシアヌレート分子を設計している。そして、トリアジンジチオールと活性ベンジル型ジハライドの相間移動触媒重縮合により、高分子量のポリチオシアヌレートを簡便に合成し、その光学特性を明らかにすることを目的としている。

まず、ポリチオシアヌレートの特性におよぼす主鎖骨格構造の影響を検討しており、アニリノ基を有するトリアジンジチオールと活性なベンジル型ジハライドから相間移動触媒を用いる二相系重縮合により得られるアニリノ置換ポリチオシアヌレートの熱特性と光学特性を測定した。ガラス転移温度が 110~143°C、屈折率が 1.73~1.74、複屈折が 0.002 以下、アッベ数が 17~22 であり、主鎖構造がフェニレン骨格よりもビフェニレンやジフェニルスルフィド骨格の方が屈折率が高くなることを明らかにしている。このように、良好な耐熱性と光学特性を有することから、ポリチオシアヌレートが高屈折率熱可塑性透明樹脂として有望であることを立証している。ポリチオシアヌレートの特性におよぼす置換基の影響を検討した結果、ガラス転移温度においては、ベンジルチオ基<メチルチオ基<アニリノ基の順で高くなり、硫黄含有量の高いメチルチオ基と水素結合能を有するアニリノ基が屈折率を同程度に高めることが明らかとなった。

また、メチルチオ置換ポリチオシアヌレートのガラス転移温度を向上させるために、メチルチオ置換トリアジンジチオールにアニリノ置換トリアジンジチオー

ルまたはジフェニルアミノ置換トリアジンジチオールを共重合させて、ポリチオシアヌレート共重合体を合成しており、1.73~1.74 の高い屈折率を保持したままガラス転移温度を 110°Cまで向上させることが可能となり、トリアジンジチオールの共重合により、耐熱性および光学特性を調整可能であることを見いだしている。

さらに、高い屈折率と良好な耐熱性を有するポリチオシアヌレートを合成するために、チオフエンおよびチアンスレン骨格を有する活性ジハライドから高硫黄含量のポリチオシアヌレートを合成しており、チアンスレン骨格を導入することにより、ガラス転移温度が 120~160°C、屈折率が 1.76 となり、高い耐熱性と高屈折率をあわせ持つ高屈折率熱可塑性ポリチオシアヌレートを開発することに成功している。

以上のように、本研究では、ポリチオシアヌレートの耐熱性と光学特性におよぼす分子設計を検討した結果として、良好な耐熱性および高屈折率を有する熱可塑性透明樹脂を開発することができ、プラスチックレンズなどの光学材料への応用が期待される。これらの研究成果は、高屈折率の熱可塑性樹脂の分子設計において有益な知見を与えるものであり高く評価できる。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編）

Synthesis and Characterization of High Refractive Index Polythiocyanurates, Songyan Shi, Yoshihisa Onodera, Tadashi Tsukamoto, Yuji Shibasaki, and Yoshiyuki Oishi, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **34** (2021), in press