

博士論文

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

岩手大学大学院 工学研究科
博士後期課程 フロンティア物質機能工学専攻

史 松炎
2021年3月

目次

第一章 序論	1
1-1 本研究の背景	2
1-1-1 光学材料の現状	
1-1-2 トリアジン系機能性高分子	
1-1-3 高屈折ポリマーの分子設計	
1-1-4 ポリチオシアヌレートの性質	
1-2 本研究の目的および概要	10
参考文献	12
第二章 アリノトリアジンジチオール(AN)と活性ジプロミドからの重縮合によるポリチオシアヌレートの合成と特性	13
2-1 緒言	14
2-2 実験	15
2-2-1 試薬と溶媒	
2-2-2 モノマーの合成	
2-2-3 ポリチオシアヌレートの合成	
2-2-4 測定および分析機器	
2-3 結果と考察	21
2-3-1 モノマー合成	
2-3-2 ポリチオシアヌレートの合成	
2-3-3 ポリチオシアヌレートの性質	
2-3-3-1 溶解性	
2-3-3-2 熱的特性	
2-3-3-3 光学特性	
2-4 結言	33
参考文献	33
第三章 メチルチオトリアジンジチオール(MTT)と活性ジプロミドからの重縮合によるポリチオシアヌレートの合成と特性	34
3-1 緒言	35

3-2	実験	36
3-2-1	試薬と溶媒	
3-2-2	ポリチオシアヌレートの合成	
3-2-3	測定および分析機器	
3-3	結果と考察	40
3-3-1	ポリチオシアヌレートの合成	
3-3-2	ポリチオシアヌレートの性質	
3-3-2-1	溶解性	
3-3-2-2	熱的特性	
3-3-2-3	光学特性	
3-4	結言	47
	参考文献	48
第四章 ベンジルチオトリアジンジチオール(BTT)と活性ジプロミドからの重縮		
	合によるポリチオシアヌレートの合成と特性	49
4-1	緒言	50
4-2	実験	51
4-2-1	試薬と溶媒	
4-2-2	ポリチオシアヌレートの合成	
4-2-3	測定および分析機器	
4-3	結果と考察	54
4-3-1	ポリチオシアヌレートの合成	
4-3-2	ポリチオシアヌレートの性質	
4-3-2-1	溶解性	
4-3-2-2	熱的特性	
4-3-2-3	光学特性	
4-4	結言	62
	参考文献	62
第五章 トリアジンジチオールと活性ジプロミドからの重縮合によるポリチオ		
	シアヌレート共重合体の合成と特性	63
5-1	緒言	64

5-2	実験	65
5-2-1	試薬と溶媒	
5-2-2	ポリチオシアヌレートの合成	
5-2-3	測定および分析機器	
5-3	結果と考察	70
5-3-1	ポリチオシアヌレートの合成	
5-3-2	ポリチオシアヌレートの性質	
5-3-2-1	溶解性	
5-3-2-2	熱的特性	
5-3-2-3	光学特性	
5-4	結言	83
	参考文献	83
第六章 トリアジンジチオールと 2,5-ビス(クロロメチル)チオフェン(TPC)から		
	の重縮合によるポリチオシアヌレートの合成と特性	84
6-1	緒言	85
6-2	実験	86
6-2-1	試薬と溶媒	
6-2-2	モノマーの合成	
6-2-3	ポリチオシアヌレートの合成	
6-2-4	測定および分析機器	
6-3	結果と考察	88
6-3-1	モノマーの合成	
6-3-2	ポリチオシアヌレートの合成	
6-3-3	ポリチオシアヌレートの性質	
6-3-3-1	溶解性	
6-3-3-2	熱的特性	
6-3-3-3	光学特性	
6-4	結言	95
	参考文献	95

第七章 トリアジンジチオールと 2,7 ビス(ブロモメチル)チアンスレン(TDB)からの重縮合によるポリチオシアヌレートの合成と特性	97
7-1 緒言	98
7-2 実験	99
7-2-1 試薬と溶媒	
7-2-2 モノマーの合成	
7-2-3 ポリチオシアヌレートの合成	
7-2-4 測定および分析機器	
7-3 結果と考察	103
7-3-1 モノマーの合成	
7-3-2 ポリチオシアヌレートの合成	
7-3-3 ポリチオシアヌレートの性質	
7-3-3-1 溶解性	
7-3-3-2 熱的特性	
7-3-3-3 光学特性	
7-4 結言	116
参考文献	116
第八章 総括	117
本研究の総括	118
論文・学会発表	120
謝辞	121

第一章 序論

1-1 本研究の背景

1-1-1 光学材料の現状

携帯情報端末や薄型テレビ関連材料、産業機械関連部材や自動車等において、軽量・薄肉化、コストダウン、加工性等に優れた各種ポリマーが多岐にわたって利用されている。従来、耐熱性が要求される部位には金属系材料、光学要求部位はガラス系材料が使用されてきたが、最終製品の小型化、軽量化、コストダウンニーズに応えるためにポリマーへの交換が進展し、既にポリマー材料がメインに利用されているものも多い。現在、光学材料として利用されているポリマーの一例を Figure1.1 に示す。

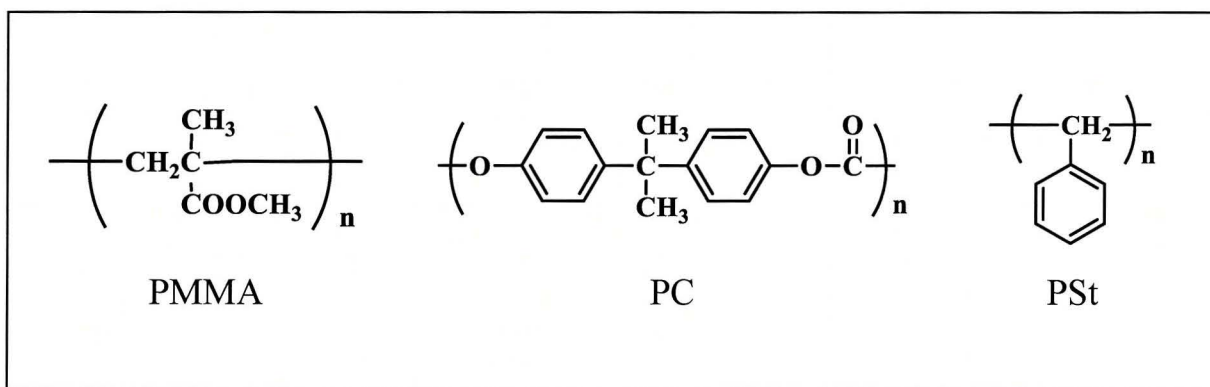


Figure 1.1. General polymers that used as optical materials.

光学材料の性能を示す主要な指標として屈折率やアッベ数（透明体の色収差評価数値）、透明性等がある。ここで例として挙げたポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン（PSt）はそれぞれ $1.491 \cdot 57$ 、 $1.581 \cdot 29$ 、 $1.590 \cdot 30$ という屈折率及びアッベ数を有している⁽¹⁾。これらのうち PMMA はポリマーの中でも透明度の最も高いものの一つであり、種々の有機溶媒に可溶、熱可塑性で射出成型でき、複雑な形状に加工することが可能なために光学材料の素材として汎用されている。しかし、近年目覚ましい発展を遂げた電子機器産業界においては、これらのポリマーの屈折率は低いものである。また、高性能電子材料として応用する場合には、通常の使用温度よりも高温の環境下である可能性があり、上記のような汎用ポリマーでは耐熱性が問題となる。そのため、さらなる高度な光学特性、高透明性で高屈折率・高耐熱性を有する光学ポリマーの開発が求められている。

1-1-2 トリアジン系機能性高分子

近年のテクノロジーの成長は著しく、それに伴い高分子材料もまたより高い性能や多様な機能性が求められている。これらを達成するためには機能性基を高分子に導入する必要がある。高分子の機能化方法は大きく二つに分類される。一つは高分子反応による方法、もう一つは機能性基を有するモノマーを合成した後に重合あるいは重縮合反応などで高分子化する方法である。前者は、機能性モノマーの合成をする必要がなく、作業が非常に容易である反面、高分子効果により通常 100%まで反応を進めることは困難である。一方、後者は機能性モノマーを合成するという手順をふまなければならないが、機能団を確実に構造内に導入することができ、化学構造が明確な高分子を得ることができる。

トリアジン環含有縮合系モノマーは、複素環の熱安定性が良好であることに加え、種々の反応性官能基、重合性官能基および機能団を容易に導入できる。そのため高性能および高機能高分子の分子設計が容易であり、新規な高分子材料の開発が期待されている。代表的なトリアジン化合物である塩化シアヌルは 3 つの活性な塩素原子を有し、アルコール、フェノール、アミンなどの求核試薬と容易に反応する。これは-NH₂のような電子供与基の導入によってトリアジン環が安定化するためである。加えてその反応は段階的に進行する。すなわち、一段階目は 0°C 付近、二段階目は 20-60°C 付近、三段階目は 80°C 以上で反応し、この性質を利用することで置換基の制御を容易に達成することができる。

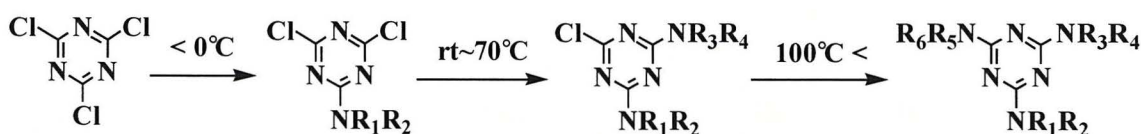


Figure 1.2. Reaction of amine and cyanuric chloride.

塩化シアヌルから誘導されたトリアジンジクロリドは機能性モノマーとしてみなせるため、これらを用いて重合反応させることは機能性基を容易に導入する良好な方法である。さらに、トリアジンジクロリドは酸塩化物の反応性に匹敵するほどの反応性を有している。これらの性質を利用することで、これまでに熱可塑性高分子、高屈折率高分子などが報告されている⁽¹⁾。

1-1-3 高屈折ポリマーの分子設計

屈折率 n_D と化学構造を関係づける式は多数提案されているが、構造論的には Lorentz-Lorentz 式が用いられており、以下の式の関係となる⁽²⁾⁽³⁾。

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot \alpha \equiv \frac{[R]}{V} \equiv \phi$$

$$n_D = \sqrt{\frac{2\phi + 1}{1 - \phi}}$$

ここで、 N は単位体積中の分子数、 α は分極率、 $[R]$ は分子屈折（一般に原子屈折の和）、 V は分子容（ $V=M/\rho$ 、 M :分子量、 ρ :密度）である。上式により、 ϕ は屈折率 n_D の増加関数であるから、 ϕ を大きくすれば n_D は高くなることがわかる。つまり、 N が大きく（単位体積中の分子数が多い、すなわち分子パッキングが高い）、 α が大きく、分子屈折が高く、 V が小さいほど、屈折率は高くなる。このうち、分子設計上でコントロール可能な主なパラメーターとしては分極率 α および分子屈折が挙げられる。第一に、分極率については、分極率の高い結合を与える塩素、臭素、ヨウ素、窒素、硫黄、芳香環を導入することで向上させることができる。次に、分子屈折については以下に示すような各原子・結合様式毎によって決定されている原子屈折の和によって求められる。Table1.1 に、結合様式毎の分子屈折の値を示す。Table1.1 から見て取れるように、高原子屈折を有するものは塩素、臭素、ヨウ素、硫黄であり、分極率と同様にこれらの導入が高分子屈折を導き、結果として高屈折率となる。しかし、含ハロゲン化合物は光による分解が起こりやすく、長期にわたる使用においてはその耐光性が低下し、着色という問題を回避しにくい。光学材料を実用上の観点から見たとき、無色透明で濁りがなく、太陽光線に対して安定で長期にわたって色調変化がないこと、成形時の加熱による熱変色がないことは非常に重要であるため、光学材料の分子設計においては注意を払わなければならない。これらのことから、高屈折を導くには芳香環や硫黄の導入が有効的であると言える⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

Table 1.1. Molecular refraction in various bond styles.

原子・結合	原子屈折	原子・結合	原子屈折
-H	1.1	(C)-S ^{II} -(C)	7.8
-Cl	5.967	(C)-S ^{IV} -(C)	6.98
-Br	8.865	(C)-S ^{VI} -(C)	5.43
-I	13.9	C=C	1.733
-O-(H)	1.525	C≡C	2.336
-O-	1.643	5員環	0.04
=O	2.211	7員環	-0.1

また、屈折率の波長依存性は以下の式で表わされるアッベ数 (v_D) で規定される。

$$v_D = \frac{(n_D - 1)}{(n_F - n_C)}$$

(v_D :アッベ数, n_D :D線での屈折率, n_F :F線での屈折率, n_C :C線での屈折率)

アッベ数が小さい材料は、屈折率の波長依存性が大きいので、色収差が発生し、きれいな映像が得られない。したがって光学材料としてはアッベ数が大きいことが重要である。つまり高屈折率でアッベ数の大きい材料が求められる。しかし、アッベ数と屈折率との関係は、以下の式のように示される。

$$v_D = \frac{6n_D}{(n_D^2 + 2)(n_D + 1)} \cdot \frac{[R]}{[\Delta R]}$$

[R]: 分子屈折 $[\Delta R]$: 分子分散

屈折率が高くなるとアッベ数は小さくなる。そのため屈折率で狭い分散特性を兼ね合わせる材料を設計するのは原理的に難しい。それゆえに、現実的にはアッベ数の大きいものと小さいものの組み合わせが行われている。このことは広い範囲のアッベ数を有する材料群が、実用的に重要であることを意味する。

もう一つの光学特性として、映像に大きく関係するものに複屈折がある。複屈折が大きい材料に光が入射すると、X軸に偏光面を持つ光とY軸に偏光面を持つ光が位相的にずれ、結像点が異なり、結像性能が低下する。特に光ディスク分野では重要視される光学特性の1つであり、複屈折の低い等方性の材料が望まれている。

一般に、複屈折 Δn は、以下の式で表される。

$$\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$$

(n_{TE} :面内屈折率、 n_{TM} :面外屈折率)

この光学的な異方性を支配しているのは、モノマーユニットの主分極差である。たとえば主分極差の大きいベンゼン環を分子内にもつポリマーは、一般に複屈折を起こしやすい。Table1.2 に各種ポリマーの固有複屈折の値を示す。

Table 1.2. 各種ポリマーの固有複屈折値

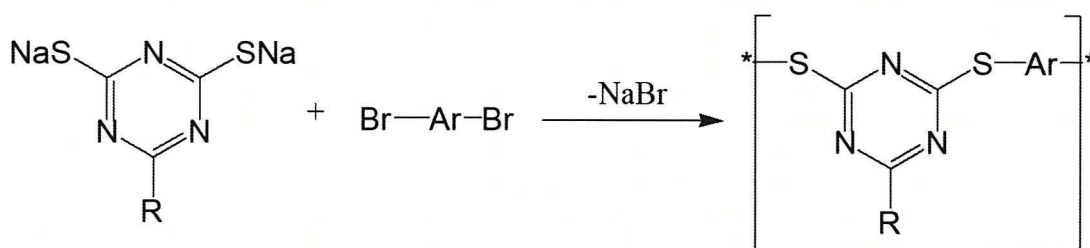
ポリマー	固有複屈折値
ポリスチレン	-0.10
ポリフェニレンエーテル	0.21
ポリカーボネート	0.106
ポリ塩化ビニル	0.027
ポリメチルメタクリレート	-0.0043
ポリエチレンテレフタレート	0.105
ポリエチレン	0.044

複屈折は基本的にはモノマー単位の構造に起因するが、完全に無定形なポリマーのバルク状態では、構造単位が完全にランダムに配列しているために、マクロ的には等方性であり、複屈折を示さない。しかし、プラスチック材料は成型・加工を通じて製品化されるため、賦形の段階でせん断力が加わり、流動配向が生じ、複屈折を起こす。したがって、それを支配するのはポリマー配向であり、それはまた熔融粘度が高く、シエア依存性の小さいポリマーほど起こりやすい。典型的な透明樹脂である PMMA と PC の熔融挙動を比較すると、PC は PMMA に比べて熔融粘度が高く、せん断速度依存性が小さい、いわゆるニュートン流動性を示すので分子配向が大きく複屈折率が高い。

1-1-4 ポリチオシアヌレートの性質

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、チオン体を取るとき、無臭で酸化安定性が高いことから取り扱いが容易であり、チオール体を取るとき、アルカリ溶液中のチオラート基においては求核置換重縮合が可能となる。以上より、トリアジンジチオールは分子屈折の高いイオウ原子とトリアジン環を含むことから、高屈折率高分子のモノマーとして利用できると考えられる。

トリアジンジチオールとジブロマイドから相間移動触媒を用いる二相系の重縮合により、高分子量の芳香族ポリチオシアヌレートを簡便に合成できることが報告されている。有機溶媒としてクロロホルムまたはニトロベンゼンを用い、テトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) やセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTMAB) などの脂肪族系アンモニウム塩が触媒として効果的である。これより高分子量のポリマーを得ることができる。

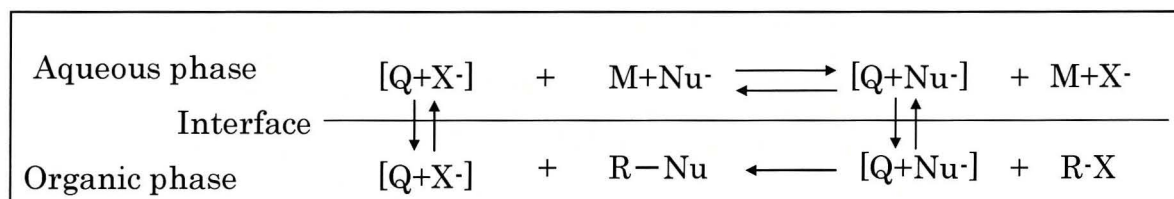


Scheme 1.2. Synthesis of polytriazinedithiol.

ここで相間移動触媒を用いる縮合系高分子の合成について説明する。一般にアニオン求核剤は水溶性かつ有機溶媒に不溶であり、一方、求電子試薬は有機溶媒に易溶かつ水に不溶である。この二相間に存在する求核剤と求電子剤との反応を円滑にする役割を担うのが相間移動触媒 (Phase Transfer Catalyst, PTC) である。PTC は親水性基と疎水性基の両方を持った化合物である。その基本的な役割は水相中または固体のアニオン求核剤をイオン対の形で有機相に移動させることである。

PTC としては、ホスホニウム塩、四級アンモニウム塩、クリプタンドもしくはクラウンエーテルが広く用いられており、その有効性は反応のタイプ、抽出するアニオン、有機相の極性、水相の塩濃度などにより異なり、一概には言えないが一般的な傾向としては次のようである。

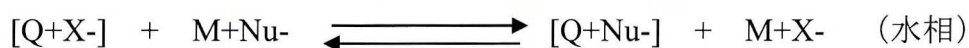
- ①疎水性が高いほど有効である
- ②対称性のイオンのほうが、一つだけが長鎖のアルキル基のものに比べより有効である。
- ③ホスホニウム塩は相当するアンモニウム塩に比べてより有効である。



Scheme1.3. Reaction mechanism of the phase transfer catalyst.

Scheme1.3 に示す相間移動触媒の反応は以下のように進行する。

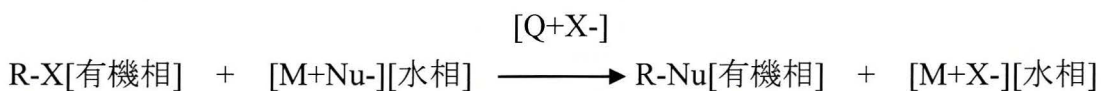
(1) 四級オニウム塩 (Q^+) が水相中でアニオン求核剤と自分のアニオンを交換する。



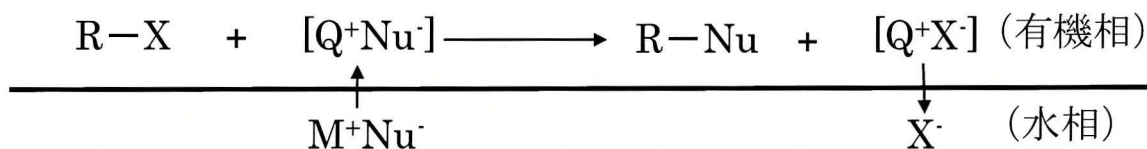
(2) 生成したイオン対 ($Q+Nu^-$) は有機相に移動し、アニオン求核剤と求電子剤との反応が起こり生成物が得られる。



(3) Q^+ は、脱離基 X^- とイオン対 ($Q+X^-$) を作り、水相に戻る。従って、全体として次の反応が起こったことになる。



一方、親油性の高い触媒を用いた場合には次に示すように、触媒は有機相に



とどまり、水相中のアニオン求核剤を有機相にイオン対の形で抽出する。

以上のように、PTC は異相系に存在する求核剤と求電子剤を効率よく接触させる仲立ちをする。

硫黄を含むポリマーは、硫黄自身の分極率や原子屈折が高いことから、導入によって高屈折率につながる。それにより、特にイメージセンサーレンズなどに応用する場合にはレンズの薄肉化、それに伴う軽量化が達成できる。また、含有率によって屈折率のコントロールが可能である。このことも報告されており、製品化を考えた際に仕様の選択肢が増える。現在報告されている含硫黄ポリマーの一例を Figure1.3 に示す。

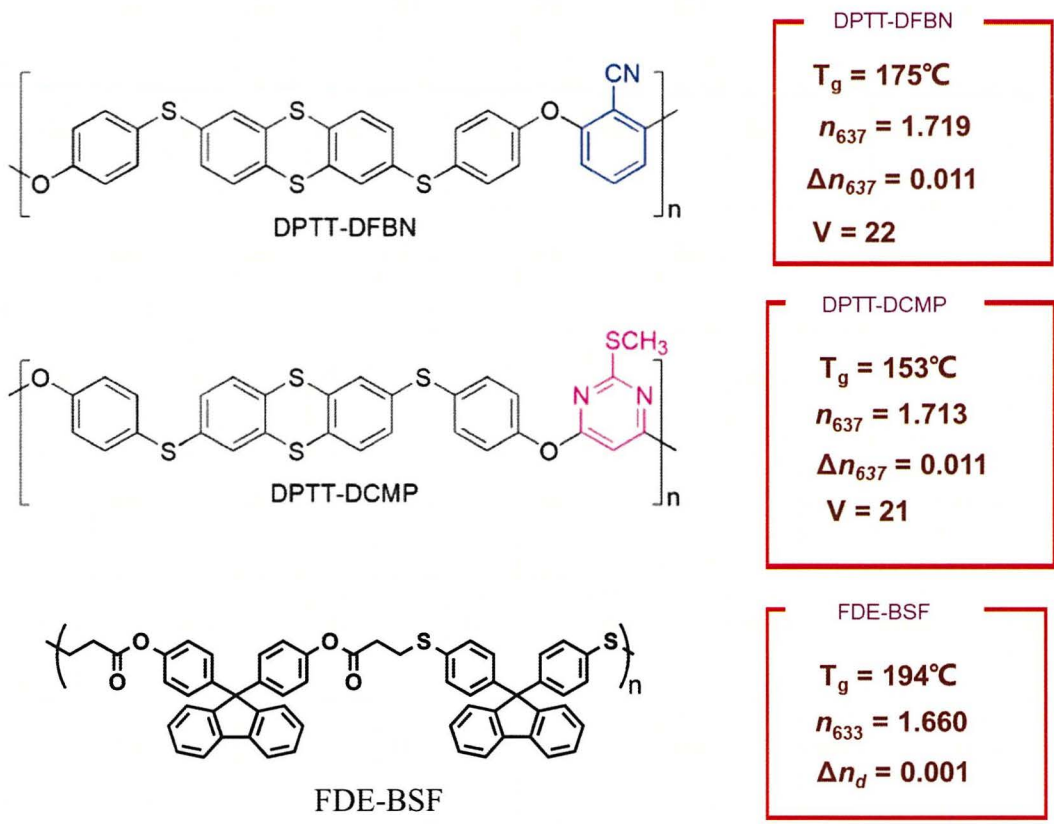
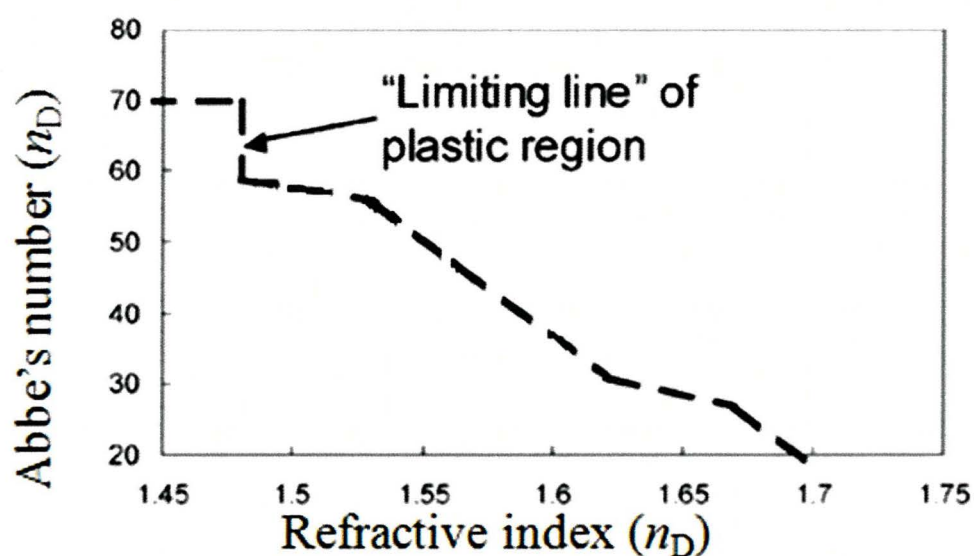


Figure 1.3. Chemical structures of sulfur-containing polymers

Figure 1.3 で挙げたポリマーは硫黄含有ポリマーである⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これらは以前にも述べられてきたように、硫黄を含むため高屈折率を達成している。一般的に、イメージセンサー用レンズは射出成型という熱成型法で生産する。レンズ材料を熔融状態になるまで加熱し、モールドに注入することより作製する。その理由で、工業生産に適するため、ポリマーのガラス転移温度に対して要求がある。報告されたポリマーのガラス転移温度が高いため、熱成形が困難と考えられる

1-2 本研究の目的および概要

現代のレンズ等に用いられる光学材料において、高透明性、高屈折率、高アッベ数、低複屈折である光学ポリマーの開発が求められている⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。従来のレンズ材料として用いられてきたPMMAやPCではこれら全ての要求を満たすことはできず、PMMAでは屈折率と耐熱性に、PCでは屈折率や複屈折に劣る点があった。



Figure

1.4. Plastic region in the v_D - n_D diagram. (---) Present limit of the region of transparent plastic.

これらの欠点を改善するため当研究室では、トリアジンジチオールから多様な機能性高分子を合成してきた。トリアジン環は熱安定性に優れ、さらに分極率の高いC=N結合を有するために高屈折率の発現が期待できる。

そこで本研究では、光学ポリマーにとって重要な光学特性の付与、特に屈折率に秀でた新規高屈折含硫黄トリアジン系ポリマーの開発を目的とした。前述した通り、屈折率の向上には原子屈折の高い原子の導入が効果的である。

Table 1.1 に示す通り、原子屈折の高い原子には硫黄や臭素、ヨウ素等があるが、ハロゲン化合物は光による分解が起こりやすく着色しやすいという欠点を持つ。そのため導入する置換基には硫黄が含まれたものを選定した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。硫黄の含有率の違いによって屈折率や耐熱性への影響がどのように変化するかを検討して、屈折率 1.75 以上、アッベ数 20 以上、熱成形が可能なポリチオシアヌレートを得ることを目標として考えた。

本論文の概要は次の通りである。

第一章では、光学材料の現状、高屈折率ポリマーの分子設計、ポリチオシアヌレートについて述べた。また、機能性高分子の分子設計におけるトリアジン誘導体の有用性について示し、本研究の目的をあげた。

第二章では、分子屈折の高いアリミノ基を有するトリアジンジチオール(AN)を用いて、ベンジル型ジブロミドと二相系重縮合法によりポリチオシアヌレートを合成し、特性評価を行った。

第三章では、硫黄含有量の高いメチルチオ基を有するトリアジンジチオール(MTT)を用いて、ベンジル型ジブロミドと二相系重縮合法によりポリチオシアヌレートを合成し、特性評価を行った。

第四章では、分子屈折の高いベンジルチオ基を有するトリアジンジチオール(BTT)を用いて、ベンジル型ジブロミドと二相系重縮合法によりポリチオシアヌレートを合成し、特性評価を行った。

第五章では、MTT から得られたポリチオシアヌレートの機能を上げるため、高いガラス転移温度を有するトリアジンジチオールを用いて、二相系重縮合法により共重合体を合成し、特性評価を行った。

第六章では、ポリチオシアヌレートの機能を上げるため、チオフエン構造を有する新規なジブロマイドを合成して、二相系重縮合法によりポリチオシアヌレートを合成し、特性評価を行った。

第七章では、ポリチオシアヌレートの機能を上げるため、チアンスレン構造を有する新規なジブロマイドを合成して、二相系重縮合法によりポリチオシアヌレートを合成し、特性評価を行った。

第八章では本研究を総括した。

参考文献

- (1) 小野寺養修, 岩手大学工学研究科修士論文 (2012)
- (2) Emily K. Macdonald, Joseph C. Lacey, Ichiro Ogura, Michael P. Shaver, *European Polymer Journal*, **87**, 14–23 (2017)
- (3) Ali Javadi, Abbas Shockravi, Fateme Ahmadi Shourkaei, Mehdi Koohgard, Ali Malek, *Journal of Polymer Research*, **25**, 99 (2018)
- (4) Rie Okutsu, Yasuo Suzuki, Sinji Ando, and Mitsuru Ueda, *Macromolecules*, **41**, 6165–6168 (2008)
- (5) Hyeonil Kim, Hyeonuk Yeo, Munju Goh, Bon-Cheol Ku, Jae Ryang Hahn, Nam-Ho You, *European Polymer Journal*, **75**, 303–309 (2016)
- (6) Kazuhiro Nakabayashi, Takayuki Imai, Mao-Chun Fu, Shinji Ando, Tomoya Higashihara, Mitsuru Ueda, *Macromolecules*, **49**, 5849–5856 (2016)
- (7) Nuri Oh, Ki-Ho Nam, Munju Goh, Bon-Cheol Ku, Jeung Gon Kim, Nam-Ho You, *Polymer*, **165**, 191–197 (2019)
- (8) Y. SUZUKI, T. HIGASHIHARA, S. ANDO, M. UEDA, *Polymer Journal*, **41**, 860–865 (2009)
- (9) B. Cai, T. Kaino, and O. Sugihara, *Optical Materials Express*, **5**, 1210–1216, (2015)
- (10) Rie Okutsu, Shinji Ando, and Mitsuru Ueda, *Chem. Mater.* **20**, 4017–4023 (2008)
- (11) H. Kim, B. Ku, M. Goh, H. Yeo, H. Cho Ko, N. You, *Polymer*, **136**, 143–148 (2018)
- (12) Emily K. Macdonald, Michael P. Shaver, *Polymer Int*, **64**, 6–14 (2015)

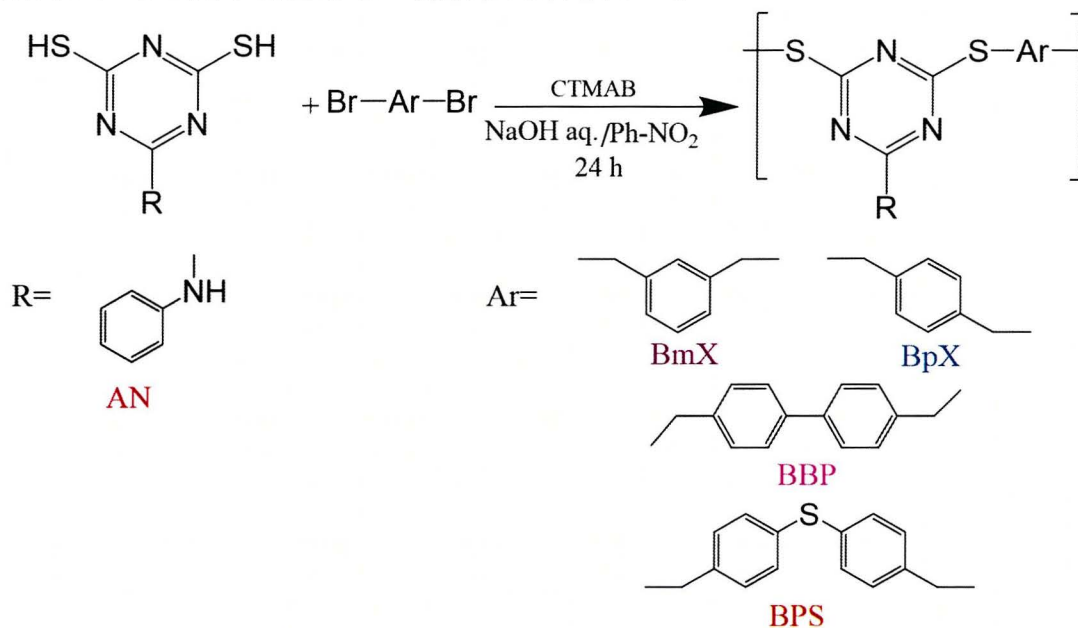
第二章

アリニノトリアジンジチオール
(AN)と活性ジブロミドからの重
縮合によるポリチオシアヌレート
の合成と特性

2-1 緒言

アリニノ基を有するトリアジンジチオール(AN)と活性ジハライドから相間移動触媒を用いる二相系の重縮合により、ポリチオシアヌレートを経便に合成できることが報告されている。有機溶媒にニトロベンゼンを用い、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTMAB) などの脂肪族系アンモニウム塩が触媒として効果的である。これらのポリマーは有機溶媒に可溶であり、無色透明なキャストフィルムを与える。

本研究では、トリアジンジチオールとキシリレンジブロミドの相間移動触媒を用いる二相系の重縮合により、ポリチオシアヌレートを合成した。このポリチオシアヌレートのキャストフィルムは透明であることから光学材料として期待される。そこで、分子屈折の高い硫黄や芳香環などの置換基を最適化することで、高屈折率を有する熱可塑性の芳香族ポリチオシアヌレートが合成できると考えられる。本章では、分子屈折の高いアリニノ基を導入したトリアジンジチオールを用いて、ジブロミドとの界面重縮合によりポリチオシアヌレートを合成し、その光学特性などの諸特性を評価した。



2-2 実験

2-2-1 試薬と溶媒

・試薬

2-アニリノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (AN)

三協化成株式会社より購入したものを DMF にて再結晶し、ジエチルエーテルで洗浄したものを使用した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 7.19, 7.39, 7.56, 9.20, 13.21.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 122.04, 125.19, 128.96, 136.18, 148.08

IR (KBr, cm^{-1}): 2945.7, 2908.1, 2497.4, 1570.7, 1446.4, 834.1

α, α' -ジブromo-p-キシレン (BpX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

α, α' -ジブromo-m-キシレン (BmX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

4,4'-ビス(ブromoメチル)ビフェニル (BBP)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

ヘキサ-n-デシルトリメチルアンモニウムブロミド (セチルトリメチルアンモニウムブロミド: CTMAB)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

水酸化ナトリウム (97%)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

パラホルムアルデヒド

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

フェニルスルフィド

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

33% HBr/酢酸

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

・溶媒

ジメチルホルムアミド

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

ジエチルエーテル

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

N-メチル-ピロリドン

ナカライテスク株式会社から購入したものをそのまま使用した。

アセトン

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

メタノール

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

ニトロベンゼン(Ph·NO₂)

東京化成工業株式会社から購入したものを水素化カルシウムにより脱水、減圧蒸留して使用した。

2-2-2 モノマー合成

(1) ビス[4-(ブロモメチル)フェニル]スルフィド(BPS)の合成

Ghaemy の発表した方法により、以下の条件で合成を行った⁽¹⁾。9.3 g のフェニルスルフィド (50mmol)、6.0 g のパラホルムアルデヒド (200mmol) および 50mL の 33% HBr/酢酸 (50mL) を還流冷却器を備えた 100mL の三口丸底フラスコに入れた。N₂ 中 70°C で 48 時間攪拌した。

反応懸濁液を冷水に投入した後、吸引ろ過して、沈殿物を濾過し、減圧下で乾燥し、粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (2:1) から再結晶して白色粉末を得た。得られた白色粉末を 100°C で 12h 減圧乾燥した。

形状：白色粉末

収量：4.1g

収率：22%

融点：131 °C (lit: 129-131°C).

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 4.71, 7.31, 7.46.

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 33.67, 130.49, 130.84, 134.70, 137.39.

Anal. Calcd. (%):C:45.19, H:3.25; Found (%): C:45.20, H:3.30.

2-2-3 ポリチオシアヌレートの合成

(1) AN と活性ジプロミドからのホモポリマーの合成

AN-BpX の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに AN 0.5907g (2.50 mmol) と水酸化ナトリウム水溶液 5.1mL (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に BpX 0.6599g (2.50 mmol) とニトロベンゼン (3.0 mL) を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70°C で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液を、少量の塩酸を加えたメタノール (300 mL) に投入をして、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。

得られたポリマーを少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：80%

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 4.28(2H), 6.97-7.55(5H), 10.18(1H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 33.01, 121.09, 123.58, 128.50, 128.94, 138.05, 160.71.

Anal. Calcd. (%):C:60.33, H: 4.17, N:16.55; Found (%): C:59.95, H:4.17, N:15.88.

IR (KBr, cm^{-1}): 2963.1, 2922.6, 1556.3, 1510.0, 1450.2, 8.72.6

AN-BmX の合成

AN-BpX と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：65%

AN-BBP の合成

AN-BpX と同様の方法で重合した。反応温度を室温にし、ニトロベンゼンは 6mL とした。

形状：白色繊維状固体

収率：81%

^1H NMR (500 MHz, THF- d_8 , ppm): δ 4.23, 7.02, 7.43-7.50, 7.64, 9.27.

^{13}C NMR (101 MHz, THF- d_8 , ppm): δ 34.20, 121.49, 123.99, 127.38, 129.06, 129.92, 137.38, 139.33, 140.15, 162.13.

(2) AN と活性ジプロミドからの共重合ポリマーの合成

AN-BmX/BPS (50/50) の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに AN 0.5907g (2.50 mmol) と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に BmX 0.3299g (1.25 mmol) BPS 0.4501g (1.25mmol) とニトロベンゼン (6.0 mL) を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は室温で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液は少量の酢酸を加えた激しく攪拌したメタノール (300 mL) に投入を行い、粘稠な固体を得た。固体はニトロベンゼンを内包しているため、細かく砕いて 30 分ほど攪拌することで除去をした。固体を吸引濾過で回収を行った。得られたポリマーを少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：65%

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 4.27(8H), 6.97-7.54(22H), 10.17(2H).

Anal. Calcd. (%): C: 60.75, H:3.92, N:14.53; Found (%): C:60.52, H:4.11, N:13.78.

AN-BmX/BPS (10/90) の合成

AN-BmX/BPS (50/50) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：62%

AN-BpX/BPS (50/50) の合成

AN-BmX/BPS (50/50) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：67%

AN-BpX/BPS (10/90) の合成

AN-BmX/BPS (50/50) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：61%

AN-BmX/BBP (50/50) の合成

AN-BmX/BPS (50/50) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：76%

AN-BpX/BBP (50/50) の合成

AN-BmX/BPS (50/50) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：82%

2-2-4 測定および分析機器

NMR

¹H NMR、¹³C NMR スペクトルは BURUKER AC 500 により測定した。重水素溶媒として THF-*d*₈、CDCl₃ または DMSO-*d*₆ を用いた。

元素分析

PERKIN ELMER2400 を用いて行った。

融点測定

MEL-TEMP II (Lavo. DEVICES) を用いて測定した。

粘度測定

精秤したポリマー0.1 g を NMP20 mL に完全に溶解させた。この溶液をひだ折り濾紙で濾過した。その溶液 10 mL を、ホールピペットを用いてキャノンフェンスケ粘度管に取り、30 °C の恒温槽にいれ、落下時間(t)を 3 回測定した。そして、これらの値より、次式を用いて対数粘度 $\eta_{inh}(dL/g)$ を求めた。

$$\eta_{inh}(dL/g) = \{ \ln(t/t_0) \} / C$$

η_{inh} : 対数粘度(dL/g) t : ポリマー溶液の落下時間

t₀ : 溶媒の落下時間 C : ポリマー溶液の濃度(g/dL)

ただし、落下時間は平均値とする。ただし、落下時間の誤差範囲は±0.3 秒で

ある。

分子量測定

サンプル 10 mg を NMP/LiBr 10 mL 中に溶解させ、標準ポリスチレン換算に基づき、高速 GPC システム HLC-8220 GPC (東ソー)を用いて行った。

熱重量分析

Seiko Instruments Inc. TG/DTA 320(昇温速度: 10 °C/min、窒素あるいは空気気流下)により測定した。

示差走査熱分析

X-DSC 7000 (昇温速度: 20 °C/min、窒素気流下)により測定した。

光透過測定

島津紫外可視分光光度計(UV-1800)を用いて測定した。

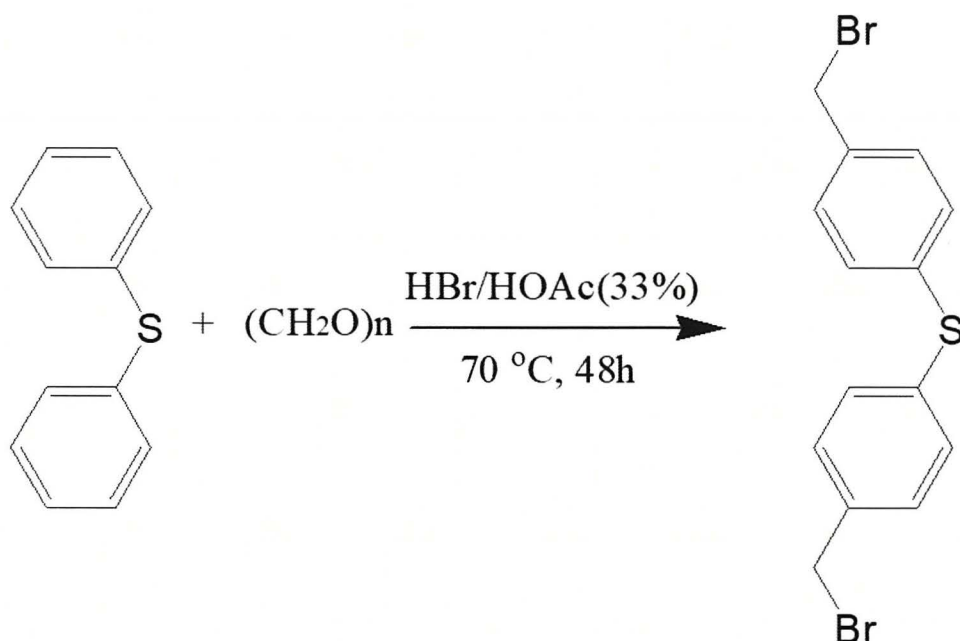
屈折率測定

多波長アッベ屈折計 DR-M4/1550 (株式会社 アタゴ) を用いて測定した。

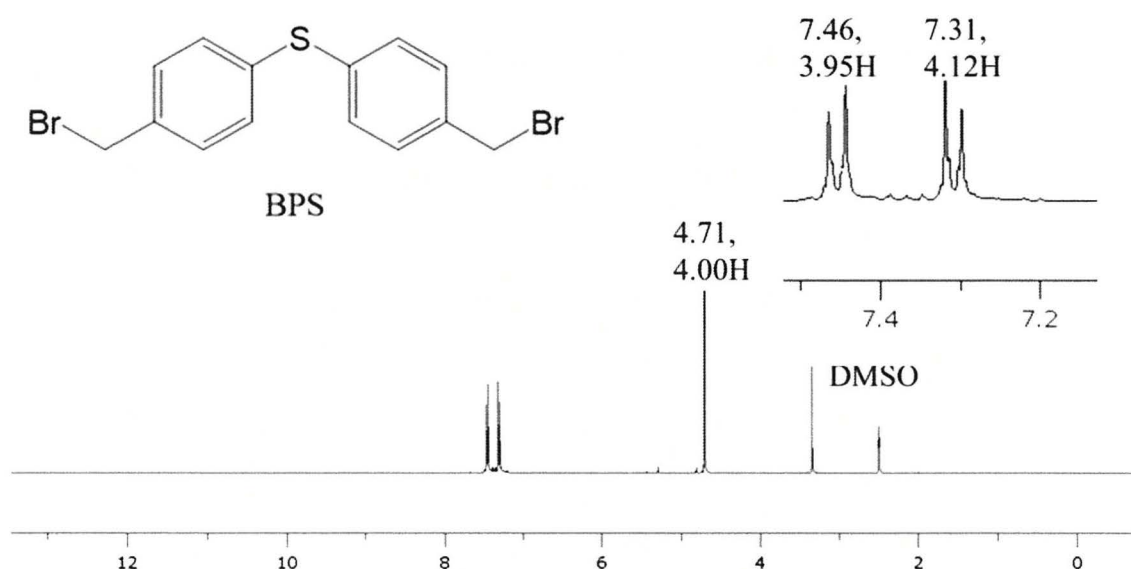
2-3 結果と考察

2-3-1 モノマー合成

ビス[4-(ブロモメチル)フェニル]スルフィド(BPS)の合成



本研究は、70°Cで合成を行うことによりスルフィド基含むジブロマイドを合成した。フェニルスルフィドとパラホルムアルデヒドと HBr を酢酸中で反応させた。反応後、水中に注ぎ、沈殿物を濾過し、真空中で乾燥し、粗生成物をヘキサン/酢酸エチル(2:1)から再結晶して白色粉末を得た。生成物の構造は、¹H および ¹³C NMR 分析によって確認した。メチレン基に対応するプロトンのピークは、¹H NMR スペクトルで 4.71 にはっきりと観察された。ベンゼン環の (130.49, 130.84, 134.70, 137.39. ppm) の ¹³C に対応する炭素の特徴的なピークも明確に観察された。これらのデータは、BPS が合成されたことを示している。



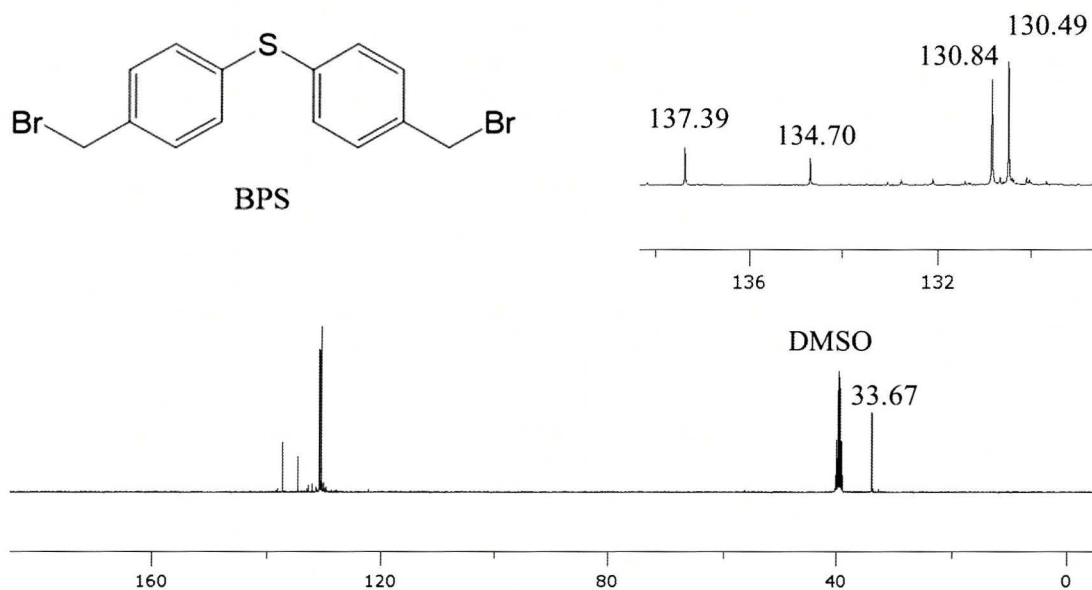


Figure 2.1 ^1H and ^{13}C NMR spectra of BPS samples in DMSO-d_6

2-3-2 ポリチオシアヌレートの合成

本項では、トリアジンジチオールと種々の構造を有する活性ジブロミドから界面重縮合により芳香族ポリチオシアヌレートを作成した。以前の報告により、相間移動触媒法(PTC)によりトリアジン環含有ポリチオシアヌレートを得るための最適重合条件が検討されている⁽²⁾。この反応では 1M 水酸化ナトリウム水溶液の使用量(求核性モノマー2.5 mmol に対して 5.1 mL)、有機溶媒の使用量(トリアジンジチオール 2.5 mmol に対して 5.0 mL)、等モルの各モノマーと、相間移動触媒と CTMAB を用い(モノマーの 40 mol% 添加)、重合温度 70°C および室温、重合時間を 24 時間に設定することといった条件が用いられており、高分子量の芳香族ポリチオシアヌレートが得られるということが明らかにされている。

以上の条件をふまえ、新たなトリアジンジチオールから新規なポリチオシアヌレートを作成した。重合溶媒にはニトロベンゼンを用い、適した温度で 24 時間攪拌しポリマーを得た。結果を Table 2.1 と Table 2.2 に示す。Table 2.1 はホモポリマー、Table 2.2 はコポリマーである。

得られたポリマーの構造は、 ^1H および ^{13}C NMR 分析によって確認した。チオール基に対応するプロトンのピークは消えて、アリミノ基とベンジル構造の ^1H に対応するプロトンの特徴的なピークも明確に観察された。FT-IR(KBr)では、-S-からの特徴的な吸収が 872cm^{-1} に観察された。これらのデータは、ポリチオシアヌレートが重合されたことを示している。

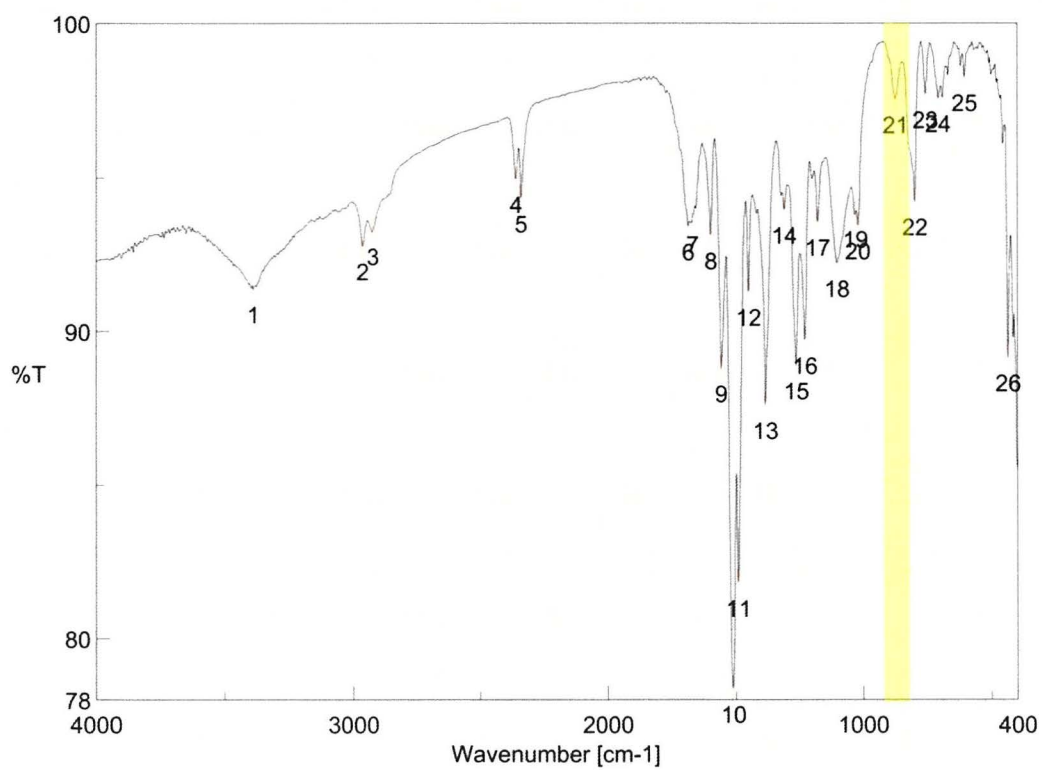
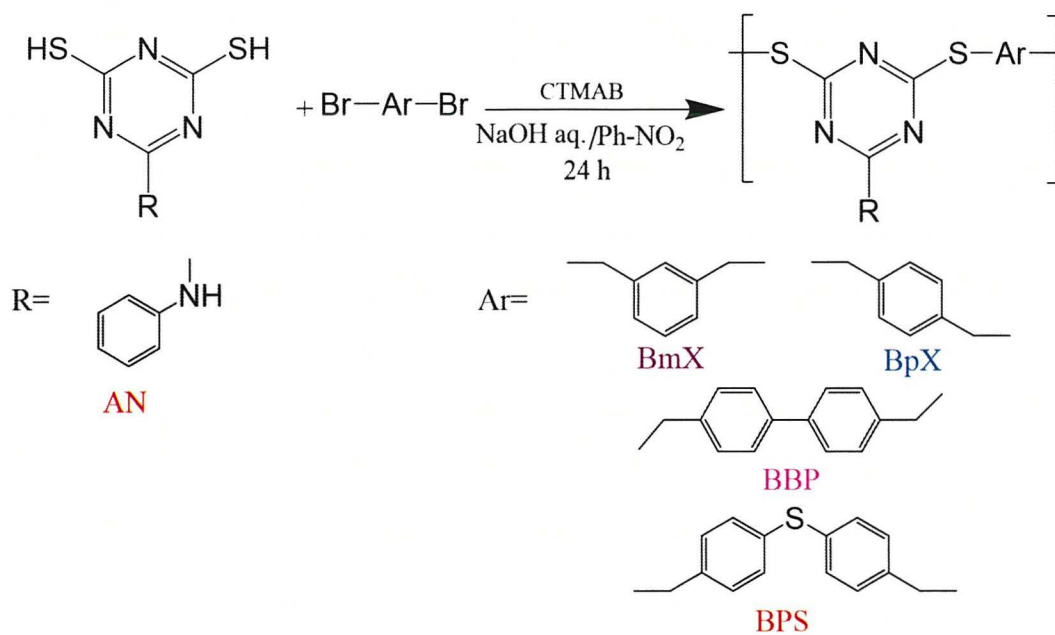


Figure 2.2 FT-IR of AN-BpX

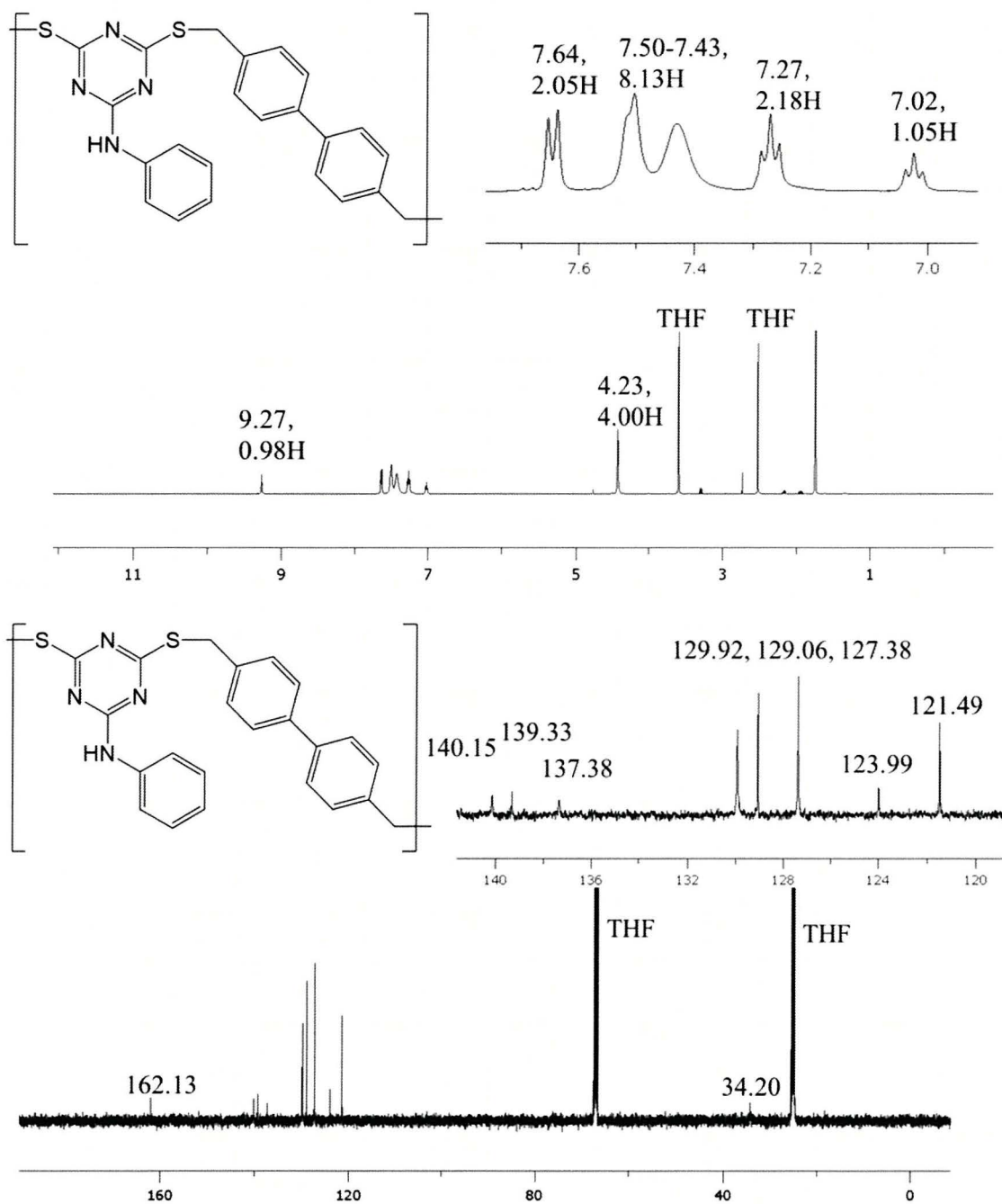


Figure 2.3 ^1H and ^{13}C NMR spectra of AN-BBP samples in THF

BBPから得られたホモポリマーは70℃で反応させたとき、不溶性を示した。反応温度を室温に下げ、反応溶媒の量を8mLにして反応を行ったところ、可溶となった。これはBBPの凝集性から、不溶な生成物が生成したと考えられます。得られたポリマーの数平均分子量は20000以上となった。

Table2.1. Results of polymerization^{a)}

Polymer mol(%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)	$M_n^{c)}$ × 10 ⁻⁴	$M_w/M_n^{c)}$
AN-BmX	70	5	65	0.42	2.3	2.4
AN-BpX	70	5	80	0.93	6.2	1.9
AN-BBP	30	8	81	0.71	5.2	2.8
AN-BPS	30	8	>99	insoluble	-	-

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30°C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

不溶性のポリマーAN-BPS の特性を明らかにするため、可溶性ユニットである BmX や BpX との共重合体を重合した。得られたポリマーは BBP/BPS 以外全て可溶であり、数平均分子量 15000 以上となった

Table2.2. Results of copolymerization^{a)}

Polymer mol(%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)	$M_n^{c)}$ × 10 ⁻⁴	$M_w/M_n^{c)}$
AN-BmX/BBP(50/50)	30	5	76	0.51	3.9	2.1
AN-BpX/BBP(50/50)	30	5	82	0.64	4.1	2.5
AN-BmX/BPS(50/50)	30	5	65	0.32	1.7	2.9
AN-BmX/BPS(10/90)	30	8	62	0.42	2.6	2.3
AN-BpX/BPS(50/50)	30	5	67	0.35	1.9	4.2
AN-BpX/BPS(10/90)	30	8	61	0.40	2.0	2.0
AN-BBP/BPS(50/50)	30	8	>99	insoluble	-	-

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30°C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

2-3-3 ポリチオシアヌレートの性質

2-3-3-1 溶解性

通常、ポリマーの溶解性は分子鎖の極性に影響される。極性の低いポリマーはトルエン、クロロホルムなどの極性の低い溶媒に溶けやすくなり、極性の高いポリマーは NMP、DMF などの極性の高い溶媒に溶けやすい。また、ポリマーの凝集性と溶解性も深い関係がある、例えば芳香族ポリマーの π - π 相互作用による凝集により不溶化することおよび水素結合による凝集により不溶化することが知られている。

Table 2.2 に得られたポリチオシアヌレートの溶解性試験の結果を記載した。これらの結果から、得られたポリマーは NMP のような極性溶媒に可溶であり、クロロホルムのような極性の低い溶媒には不溶となった。その原因は極性置換基 NH 基が存在する為だと考えられる。得られたポリマーは NMP に溶解し、キャストフィルムを作製した。

Table 2.3. Solubility of polythiocyanulates.^{a)}

Polymer mol(%)	NMP	DMF	DMAc	Ph-NO ₂	THF	CHCl ₃
AN-BmX	++	++	++	++	++	-
AN-BpX	++	++	++	++	++	-
AN-BBP	++	++	++	++	++	-
AN-BPS	-	-	-	-	-	-
AN-BmX/BpX(50/50)	++	++	++	++	++	-
AN-BmX/BBP(50/50)	++	++	++	++	++	-
AN-BpX/BBP(50/50)	++	++	++	++	++	-
AN-BmX/BPS(50/50)	++	++	++	++	++	-
AN-BpX/BPS(50/50)	++	++	++	++	++	-
AN-BBP/BPS(50/50)	-	-	-	-	-	-

a) Polymer 10 mg/Solvent 5 mL (++: Soluble at room temperature +: Soluble after heating -: Insoluble)

b) NMP; *N*-methyl-2-pyrrolidone, THF; tetrahydrofuran.

2-3-3-2 熱特性

ポリマーのガラス転移温度は分子の屈曲性に関係する。剛直で嵩高い置換基があるとミクロブラウン運動を阻害し主鎖に芳香環や極性基があると相互作用によりガラス転移温度が上昇する。ポリマーの熱的性質としてガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)について評価した。

得られたポリマーのガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)は Table 2.4 に示し、得られたホモポリマーの中で、BBP は最も高いガラス転移温度(143°C)を示した。これは剛直なビフェニル構造を主鎖に導入した影響と考えられる。BPS のホモポリマーは比較的低い T_g (114°C)を示した。これは不溶性になって、分子量が低い影響だと考えられる。共重合体の T_g を参考にすると、BpX と同等の T_g を有すると考えられる。全てのポリマーは 300°C まで分解せず熱安定性が確認された。熱分解温度とガラス転移温度の差が 50°C 以上あるため、射出成型に利用できると考えられる。その結果を Table 2.4 と Table 2.5 に示し、ホモポリマーの TG 曲線を Figure 2.4 に示した。

Table 2.4. Thermal property of polymers.

Polymer (mol%)	T_g^a (°C)	T_{d5}^b (°C)		T_{d10}^b (°C)	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
AN-BmX	110	316	335	326	343
AN-BpX	126	325	334	331	338
AN-BBP	143	314	344	326	354
AN-BPS	(114)	297	328	312	342

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C /min.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C /min.

Table 2.5. Thermal property of copolymers.

Polymer mol(%)	T_g^a (°C)	T_{d5}^b (°C)		T_{d10}^b (°C)	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
AN-BmX/BBP(50/50)	118	301	320	315	331
AN-BpX/BBP(50/50)	132	317	340	327	348
AN-BmX/BPS(10/90)	126	310	344	323	355
AN-BpX/BPS(10/90)	129	310	344	322	351
AN-BBP/BPS(50/50)	(124)	310	340	319	348

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C /min.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C /min.

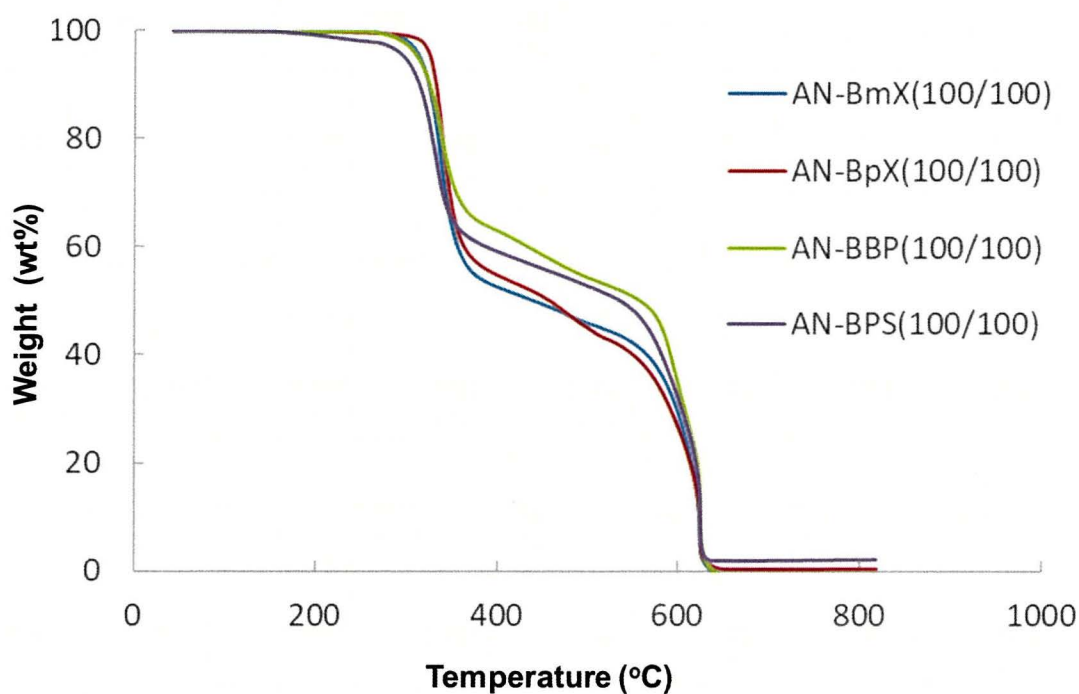


Figure 2.4. TG curves of polymers under air.

2-3-3-3 光学特性

光が媒体に当たると、表面で反射し、続いて内部で吸収、散乱が起こり、光の強さが漸次減少していく。したがって、光透過性は反射、吸収、散乱などに依存する。一般に光源としては可視領域の光を利用する頻度が多いので、ポリマー材料はまず可視領域での透明性が重要である。

また、高分子材料の屈折率は、一般に Lorentz-Lorenz 式で表され、以下の式の関係となる⁽³⁾⁽⁴⁾。

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot \alpha \equiv \frac{[R]}{V} \equiv \phi$$

(N : 単位体積中の分子数, α : 分極率, $[R]$: 分子屈折, V : 分子容)

上式より、 α が大きく、分子屈折が高く、 V が小さいほど、屈折率は高くなる。分極率の高い結合を与える塩素、臭素、ヨウ素、窒素、硫黄、芳香環の導入や高分子屈折の原子団の導入で高屈折率の発現が期待される。

アッベ数とは、透明体の色収差の評価指数であり、以下の式で表される。

$$v_D = \frac{(n_D - 1)}{(n_F - n_C)}$$

上式より、アッベ数は屈折率の波長依存性の指数であることがわかる。屈折率は波長依存性があるため、入射光を分光しプリズムのような状態を引き起こす。一般に高屈折率を有するポリマーのアッベ数は小さなものになってしまうが、 π 電子を持たない官能基や脂環式構造の導入などの分子設計の工夫で改善できる余地が十分にあると考えられる。

光学特性は、高屈折率ポリマーにとって最も重要な特性の1つである。フィルムの透明性は、UV-vis 透過率によって評価した。

得られたポリマーのキャストフィルムの UV-vis の曲線は Figure 2.5 に示し、カットオフ波長は 324-339nm であり、全てのフィルムは可視領域で透明性を示した。

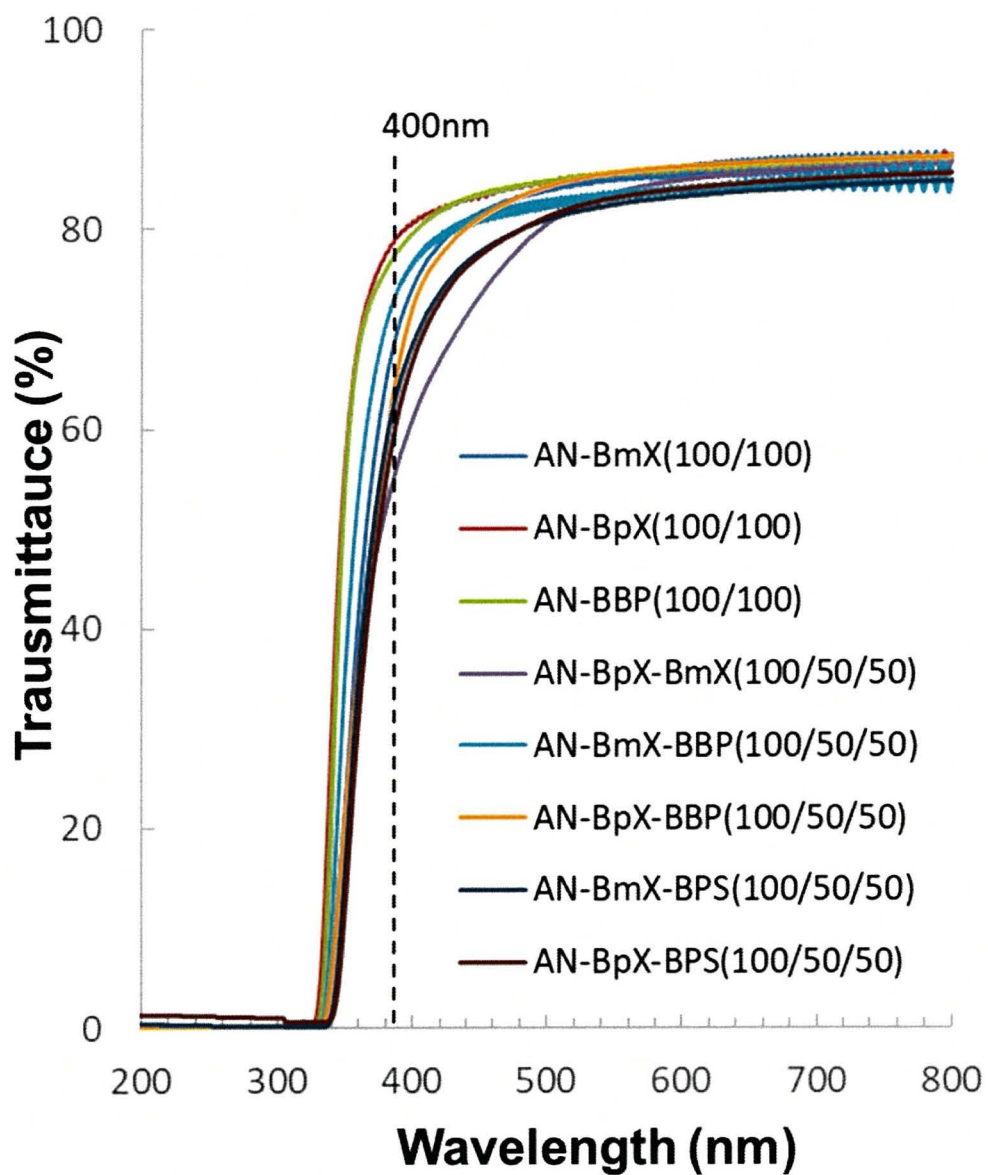


Figure 2.5 UV-vis spectra of polymer films.

Table 2.6. Transparency of polymers

Polymer mol(%)	$d^a)$ (μm)	$\lambda_{\text{cutoff}}^b)$ (nm)	$T_{400}^c)$ (%)
AN-BmX	32	334	74
AN-BpX	13	324	81
AN-BBP	17	327	79
AN-BmX/BpX(50/50)	50	333	61
AN-BmX/BBP(50/50)	18	331	77
AN-BpX/BBP(50/50)	47	330	72
AN-BmX/BPS(50/50)	47	337	68
AN-BmX/BPS(10/90)	25	333	71
AN-BpX/BPS(50/50)	45	339	67
AN-BpX/BPS(10/90)	45	346	51

a) Film thickness. b) Cutoff wavelength. c) transmittance at 400 nm.

Table 2.7. Optical properties of polymers

Polymer (mol%)	$d^a)$ (μm)	Mode ^{b)}	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	$v_d^c)$
AN-BmX	32	TE	1.7549	1.7329	1.7215	1.7327	21.9
		TM	1.7539	1.7322	1.7215		22.6
		(Δn)	0.0010	0.0007	0.0000)		
AN-BpX	13	TE	1.7543	1.7319	1.7205	1.7316	21.7
		TM	1.7530	1.7311	1.7194		21.7
		(Δn)	0.0013	0.0008	0.0011)		
AN-BBP	17	TE	1.7720	1.7397	1.7275	1.7389	16.6
		TM	1.7695	1.7375	1.7252		16.7
		(Δn)	0.0025	0.0022	0.0023)		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index. Δn : Birefringence (TE–TM). Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{\text{av}} =$

$$[(2n_{\text{TE}}^2 + n_{\text{TM}}^2)/3]^{1/2}$$

Table2.8 Optical properties of polymers

Polymer mol(%)	$d^a)$ (μm)	Mode ^{b)}	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	$v_d^c)$
AN-BBP	17	TE	1.7720	1.7397	1.7275	1.7389	16.6
		TM	1.7695	1.7375	1.7252		16.7
		(Δn)	0.0025	0.0022	0.0023)		
AN-BmX/BBP (50/50)	18	TE	1.7608	1.7371	1.7257	1.7367	21.0
		TM	1.7594	1.7360	1.7241		20.8
		(Δn)	0.0014	0.0011	0.0016)		
AN-BpX/BBP (50/50)	47	TE	1.7580	1.7343	1.7233	1.7340	21.2
		TM	1.7571	1.7334	1.7221		21.0
		(Δn)	0.0009	0.0009	0.0012)		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index. Δn : Birefringence (TE–TM). Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{av} =$

$$[(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$$

Table2.9 Optical properties of polymers

Polymer mol(%)	$d^a)$ (μm)	Mode ^{b)}	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	$v_d^c)$
AN-BmX/BPS (50/50)	47	TE	1.7596	1.7369	1.7255	1.7367	21.6
		TM	1.7588	1.7363	1.7246		21.5
		(Δn)	0.0008	0.0006	0.0009)		
AN-BmX/BPS (10/90)	25	TE	1.7646	1.7405	1.7287	1.7401	20.6
		TM	1.7632	1.7393	1.7276		20.8
		(Δn)	0.0014	0.0012	0.0016)		
AN-BpX/BPS (50/50)	45	TE	1.7574	1.7348	1.7241	1.7345	22.1
		TM	1.7558	1.7338	1.7227		21.2
		(Δn)	0.0016	0.0010	0.0014)		
AN-BpX/BPS (10/90)	45	TE	1.7650	1.7403	1.7283	1.7398	20.2
		TM	1.7626	1.7387	1.7268		20.6
		(Δn)	0.0024	0.0016	0.0015)		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index. Δn : Birefringence (TE–TM).Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{av} =$

$$[(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$$

屈折率は一般に用いられる D 線での値を用いることとする。すべてのフィルムは、1.73 以上の高い n_d 値を示した。これは、高いモル屈折を有する硫黄原子およびトリアジン環に起因する。Table 2.7 より、得られたホモポリマーの中で BBP は一番高い屈折率を示したが、アッベ数が低いと複屈折が大きいという欠点を確認された。これはビフェニル構造からの影響でポリマーがフィルムの中で配向した為だと考えられる。

しかしながら Table 2.8 により、共重合することで、フィルムの複屈折が明らかに低くなり、これは複屈折を抑える有効な手段だと考えられる。

続いて、BPS からの共重合体の屈折率である。Table 2.9 により、BPS の共重合体は BBP のホモポリマーより高い平均屈折率を示した。これはスルフィド基の比較的高い硫黄含有量の影響と考えられる。得られたポリマー中で、AN-BmX/BPS および AN-BpX/BPS は n_{av} 1.74 で、最も高い屈折率を示した。

2-4 結言

アリニトリアジンジチオール(AN)とジブロミド(BmX, BpX, BBP, BPS)からポリチオシアヌレートを重ねし、その性質を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

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、ジブロミドとの重縮合により数平均分子量 (M_n) が 20000 以上の高分子量体が合成できた。得られたポリマーは有機溶媒に良好な溶解性を示し、キャストフィルムの作製ができた。硬直なビフェニル構造を有する BBP は最も高いガラス転移温度を示した。得られたポリマーは可視領域で無色透明フィルムの作製ができる。BPS からの共重合体は最も高い平均屈折率を示した。これは屈折率が硫黄含有量に依存することを示す。得られたポリマー中、AN-BpX/BPS(10/90)は 1.74 の高い平均屈折率と 129°C の高い T_g を示した。

参考文献

- (1) M. Ghaemy, S. Shabzendedar, M. Taghavi, *Journal of Polymer Research*, **21**, 1-17, (2014)
- (2) 小野寺養修；岩手大学工学研究科修士論文 (2012)
- (3) Emily K. Macdonald a, Joseph C. Lacey b, Ichiro Ogura c, Michael P. Shaver, *European Polymer Journal*, **87**, 14-23 (2017)
- (4) Ali Javadi, Abbas Shockravi, Fateme Ahmadi Shourkaei, Mehdi Koohgard, Ali Malek, *Journal of Polymer Research*, **25**, 99 (2018)

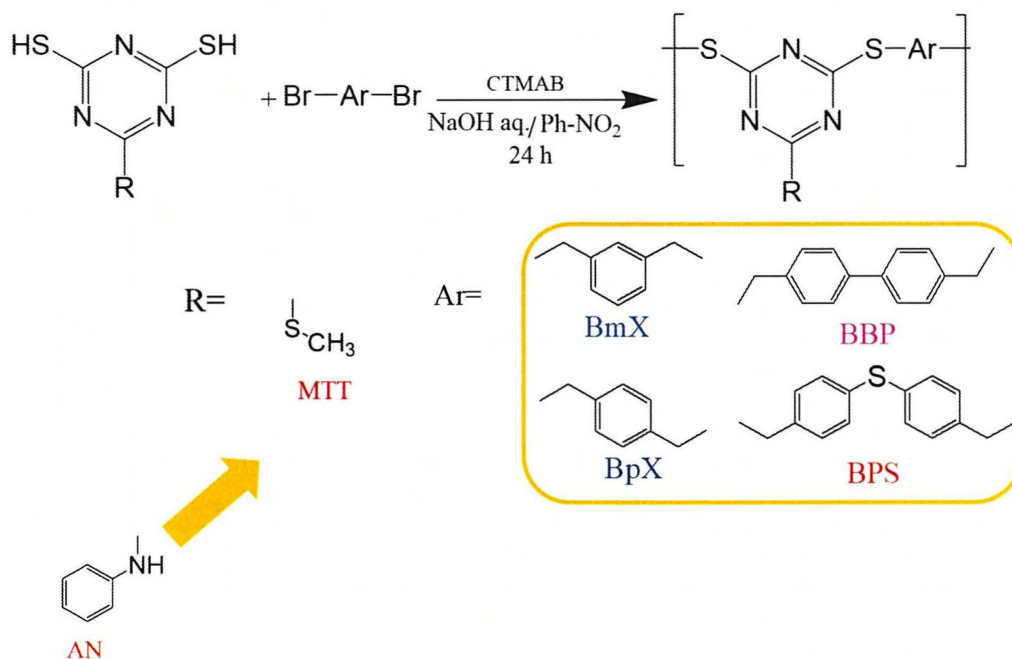
第三章

メチルチオトリアジンジチオール (MTT)と活性ジブロミドからの重 縮合によるポリチオシアヌレート の合成と特性

3-1 緒言

前章の結果より、ポリマーの屈折率は硫黄含有量に依存性がある。硫黄含有量を増加させると屈折率が上がることがわかった。AN から得られたポリマーより高い屈折率を得るため、硫黄含有量高いメチルチオ基を有するトリアジンジチオール(MTT)に変更した。

本章では、硫黄を有する置換基を導入したトリアジンジチオールを用いて、ジブロミドとの界面重縮合によりポリチオシアヌレートを作成し、その光学特性などの諸特性を評価した。



3-2 実験

3-2-1 試薬と溶媒

・試薬

2-メチルチオ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (MTT)

三協化成株式会社より購入したものを THF/ヘキサンにて再結晶し使用した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 2.48, 13.63.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 13.13, 165.26.

Elemental analysis

Calcd. for $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_3$

Calcd. C:25.11 H:2.63 N:21.97(%) Found. C:25.01 H:2.60 N:22.12(%)

IR (KBr, cm^{-1}): 2905.2, 2598.6, 1570.7, 821.5

α, α' -ジブロモ-m-キシレン (BmX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

α, α' -ジブロモ-p-キシレン (BpX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

4,4'-ビス(ブロモメチル)ビフェニル (BBP)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

ビス[4-(ブロモメチル)フェニル]スルフィド(BPS)

2-2-2 で合成したものをヘキサン/酢酸エチル (2:1) にて再結晶し使用した⁽¹⁾。

ヘキサ-n-デシルトリメチルアンモニウムブロミド(セチルトリメチルアンモニウムブロミド:CTMAB)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

水酸化ナトリウム (97%)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

・溶媒

メタノール

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

ニトロベンゼン(Ph-NO₂)

東京化成工業株式会社から購入したものを水素化カルウムにより脱水、減圧蒸留して使用した。

3-2-2 ポリチオシアヌレートの合成

(1) MTT と活性ジブロミドからのホモポリマーの合成

MTT-BmX の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに MTT 0.4775g (2.50 mmol) と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に BmX 0.6599g (2.50 mmol) とニトロベンゼン (3.0 mL) を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70°C で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液は、少量の塩酸を加えたメタノール (300 mL) に投入して、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。

得られたポリマーを少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：68%

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, ppm)

δ 2.40 (3H), 4.31 (4H), 7.16 (1H), 7.23 (2H), 7.44 (1H).

¹³C-NMR (101 MHz, THF, ppm)

δ 13.57, 34.90, 128.78, 129.47, 130.55, 138.47, 179.88, 181.00

Elemental analysis

Calcd. for C₁₂H₁₁N₃S₃

Calcd. C:49.12 H:3.78 N:14.32(%) Found. C:49.13 H:3.87 N:14.30(%)

IR (KBr, cm⁻¹): 2965.0, 2922.6, 1477.2, 842.7, 801.3

(2) MTT と活性ジブロミドからの共重合ポリマーの合成

MTT-BmX/BpX の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに MTT 0.4775g (2.50 mmol) と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に

BmX 0.3299g (1.25 mmol)、BpX 0.3299g (1.25mmol)とニトロベンゼン (3.0 mL))を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70°C で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液を、少量の塩酸を加えたメタノール (300 mL) に投入して、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。

少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：73%

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, ppm)

δ 2.45 (6H), 4.34 (8H), 7.20 (1H), 7.26 (2H), 7.31 (4H), 7.47 (1H)

¹³C-NMR (101 MHz, THF-d₈, ppm)

δ 13.49, 34.73, 34.88, 128.77, 129.48, 130.00, 130.55, 137.22, 138.52, 179.92, 181.02.

Elemental analysis

Calcd. for C₁₂H₁₁N₃S₃

Calcd. C:49.12 H:3.78 N:14.32(%) Found. C:48.81 H:3.72 N:14.38(%)

MTT-BmX/BBP (50/50) の合成

MTT-BmX/BpX と同様の方法で重合した。ニトロベンゼンを 9mL になった。

形状：白色繊維状固体

収率：75%

Calcd. C:53.67 H:3.73 N:12.95(%) Found. C:54.58 H:3.92 N:11.81(%)

MTT-BmX/BBP (25/75) の合成

MTT-BmX/BBP (50/50) と同様の方法で重合した。反応温度は室温とした。

形状：白色繊維状固体

収率：70%

Calcd. C:55.36 H:3.71 N:12.45(%) Found. C:56.95 H:4.03 N:11.14(%)

MTT-BmX/BPS (50/50) の合成

MTT-BmX/BBP (25/75) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：59%

MTT-BpX/BPS (50/50) の合成

MTT-BmX/BBp (50/50) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：63%

MTT-BpX/BPS (10/90) の合成

MTT-BmX/BBp (50/50) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

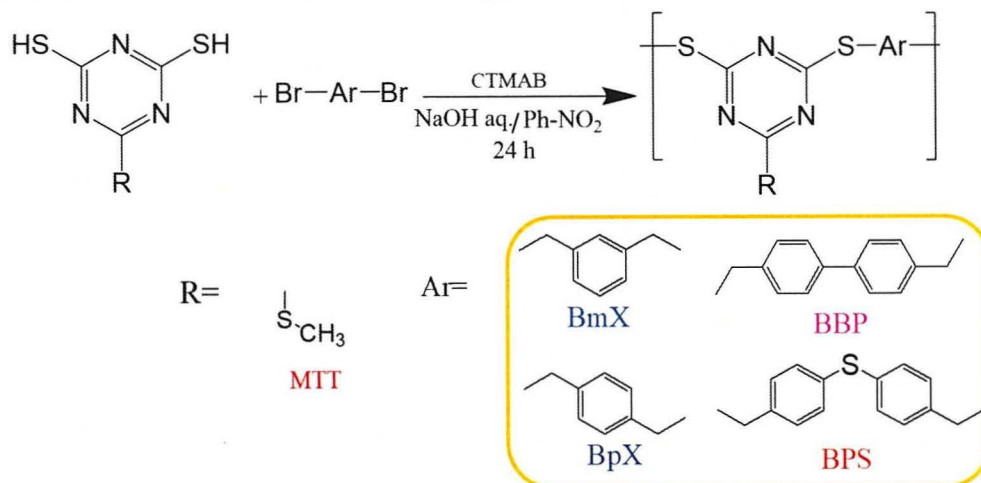
収率：61%

3-2-3 測定および分析機器

2-2-4 と同様に行った。

3-3 結果と考察

3-3-1 ポリチオシアヌレート の合成



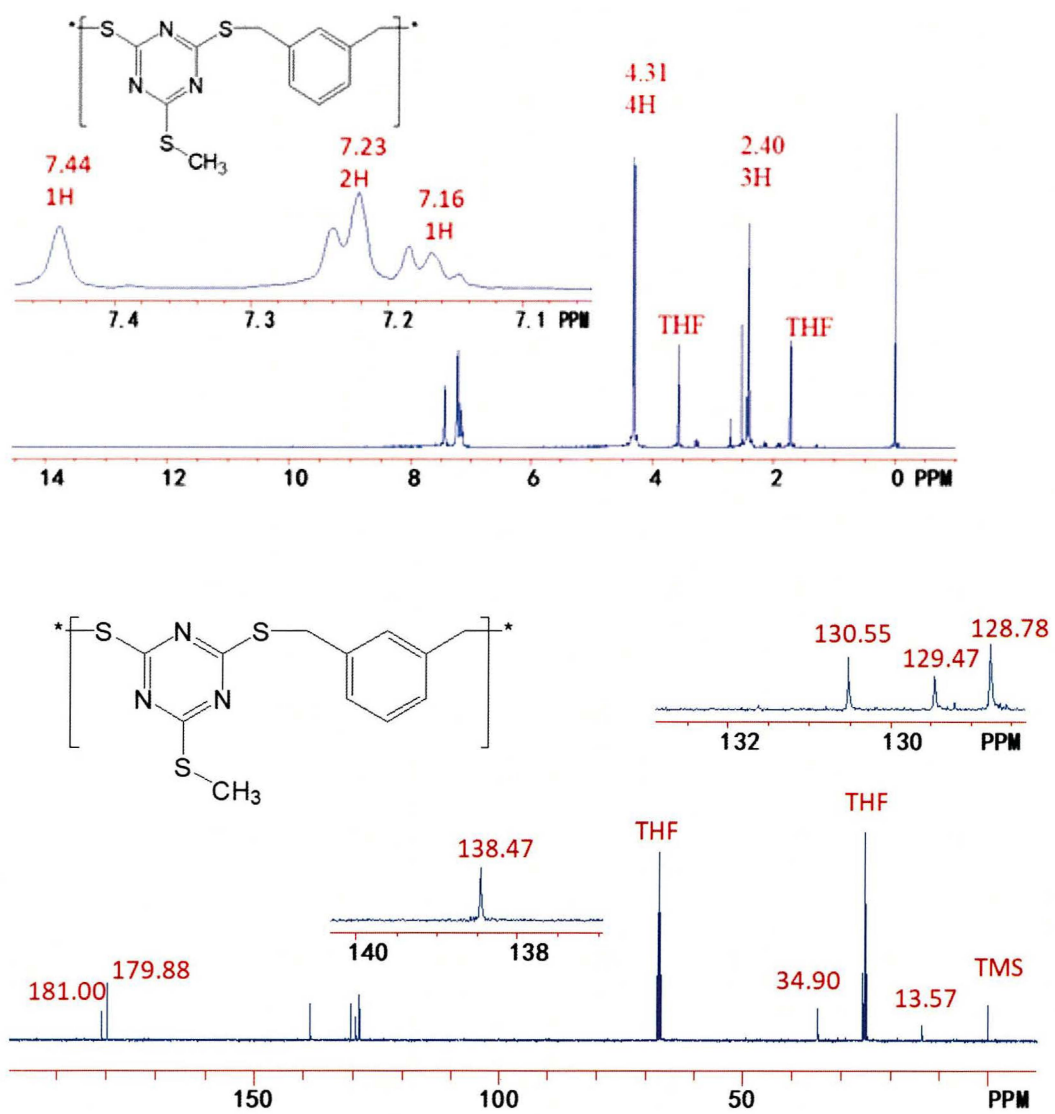


Figure 3.1 ^1H and ^{13}C NMR spectra of MTT-BmX samples in THF

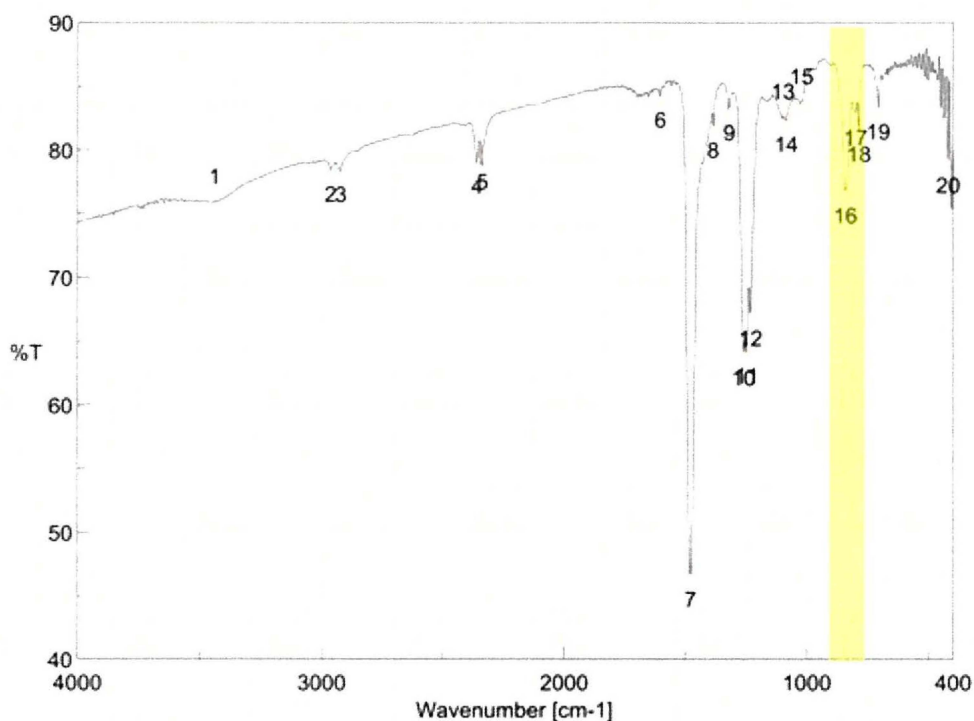


Figure 3.2 FT-IR spectra of MTT-BmX

本項では、高硫黄含有量の置換基を有するトリアジンジチオール(MTT)と活性ジプロミドから界面重縮合により芳香族ポリチオシアヌレートを合成した。

得られたポリマーの構造は、 ^1H および ^{13}C NMR 分析によって確認した。チオール基に対応するプロトンのピークは消えて、メチルチオ基とベンジル構造の ^1H に対応するプロトンの特徴的なピークも明確に観察された。FT-IR(KBr)では、-S-からの特徴的な吸収が 842cm^{-1} に観察された。これらのデータは、ポリチオシアヌレートが重合されたことを示している。

以上の条件をふまえ、新たなトリアジンジチオールから新規なポリチオシアヌレートを合成した。重合の結果を Table3.1 と Table3.2 に示す。Table3.1 はホモポリマー、Table3.2 は共重合である。BmX から得られたホモポリマーのみ可溶であった。特性を比較するため、共重合に進んだ。得られた共重合体は数平均分子量 20000 以上の高分子量体になった。

Table3.1. Results of polymers

Polymer (mol%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)	$M_n^{c)} \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{c)}$
MTT-BmX	70	5	68	0.60	6.3	2.8
MTT-BpX	70	9	95	insoluble	-	-
MTT-BBP	30	9	>99	insoluble	-	-
MTT-BPS	30	9	>99	insoluble	-	-

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

Table3.2. Results of copolymers

Polymer (mol%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)	$M_n^{c)} \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{c)}$
MTT-BmX/BpX (50/50)	70	5	73	0.56	3.9	3.2
MTT-BmX/BBP (50/50)	70	9	75	0.61	3.2	5.1
MTT-BmX/BBP (25/75)	30	9	70	0.71	4.1	4.5
MTT-BmX/BBP (20/80)	30	9	>99	insoluble	-	-
MTT-BpX/BBP (50/50)	70	9	>99	insoluble	-	-
MTT-BmX/BPS (50/50)	30	9	59	0.78	7.7	3.8
MTT-BpX/BPS (50/50)	30	9	63	0.27	2.1	1.9
MTT-BpX/BPS (10/90)	30	9	61	0.33	2.4	2.3
MTT-BBP/BPS (50/50)	30	9	>99	insoluble	-	-

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

3-3-2 ポリチオシアヌレートの性質

3-3-2-1 溶解性

Table 3.3 に得られたポリチオシアヌレートの溶解性試験の結果を記載した。これらの結果から、得られたポリマーは NMP など極性有機溶媒に可溶であることがわかった。ポリマーを NMP に溶解し、キャスト法により容易にフィルムを作製することができた。

Table 3.3. Solubility of polymers. ^{a)}

Polymer (mol%)	NMP	DMF	DMAc	Ph-NO ₂	THF	CHCl ₃
MTT-BmX	++	++	-	-	++	-
MTT-BpX	-	-	-	-	-	-
MTT-BBP	-	-	-	-	-	-
MTT-BPS	-	-	-	-	-	-
MTT-BmX/BpX (50/50)	++	++	-	-	++	-
MTT-BmX/BBP (50/50)	++	++	-	-	++	-
MTT-BmX/BBP (25/75)	++	++	-	-	++	-
MTT-BmX/BBP (20/80)	-	-	-	-	-	-
MTT-BpX/BBP (50/50)	-	-	-	-	-	-
MTT-BmX/BPS (50/50)	++	++	-	-	++	-
MTT-BpX/BPS (50/50)	++	++	-	-	++	-
MTT-BpX/BPS (10/90)	++	++	-	-	++	-
MTT-BBP/BPS (50/50)	-	-	-	-	-	-

a) Polymer : Solvent = 10 mg : 5 mL: ++, Soluble at room temperature; +, Soluble after heating; -, Insoluble.

3-3-2-2 熱的特性

2-3-3-2 に述べたとおり、ポリマーの熱的性質としてガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)について評価した。

得られたポリマーのガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)を Table 3.4 と Table 3.5 に示した。MTT から得られたポリマーは AN と比較すると、ガラス転移温度がかなり下がった。これは NH 基がなくなって、水素結合により、分子間相互作用が弱くなる影響と考えられる。全てのポリマーは 300°C まで分解せず熱安定性が確認された。熱分解温度とガラス転移温度はかなり大きな差があるため、熱成形できると考えられる。

Table 3.4. Thermal property of polymers.

Polymer (mol%)	T_g (°C) a)	T_{d5} (°C) ^{b)}		T_{d10} (°C) ^{b)}	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
MTT-BmX	83	318	336	328	346
MTT-BpX	(99)	338	347	346	353
MTT-BBP	(126)	323	333	336	342
MTT-BPS	(100)	334	345	344	353

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C/min.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min.

共重合により、ガラス転移温度は 114°C まで上がった。可溶性の共重合体が得られた。

Table 3.5. Thermal property of copolymers.

Polymer (mol%)	T_g ^{a)} (°C)	T_{d5} ^{b)} (°C)		T_{d10} ^{b)} (°C)	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
MTT-BmX/BpX (50/50)	86	323	344	336	351
MTT-BmX/BBP (50/50)	104	330	348	342	357
MTT-BmX/BBP (25/75)	114	337	346	347	356
MTT-BpX/BBP (50/50)	112	336	345	346	353
MTT-BmX/BPS (50/50)	91	330	343	339	351
MTT-BpX/BPS (50/50)	98	338	346	348	354
MTT-BpX/BPS (10/90)	99	335	341	343	348
MTT-BBP/BPS (50/50)	111	336	347	345	355

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C/min.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min.

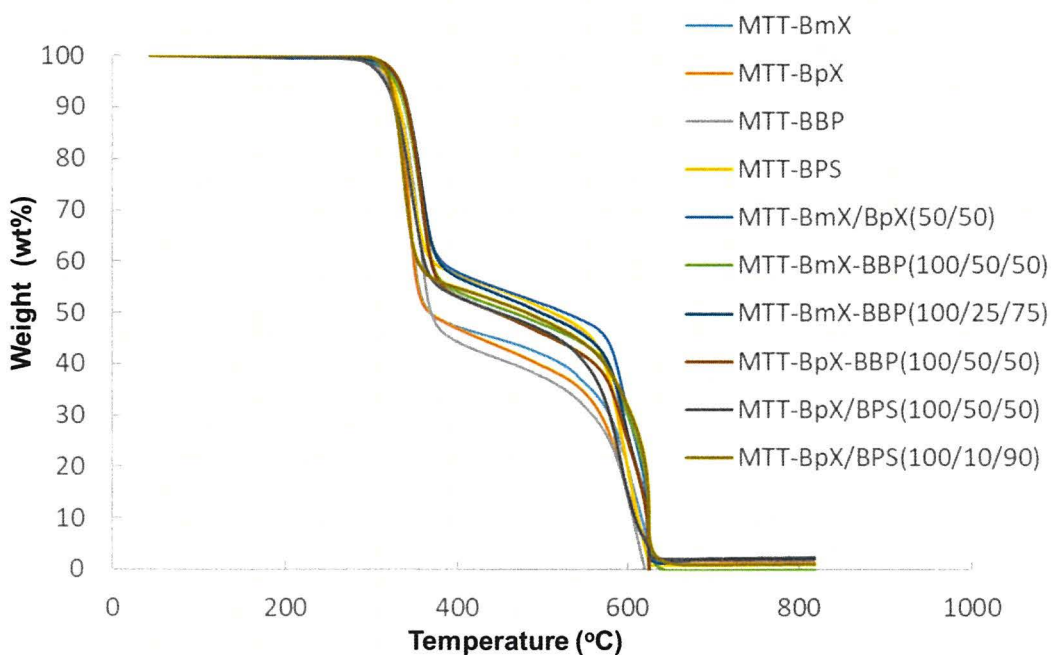


Figure 3.3. TG curves of polymers under air.

3-3-2-3 光学特性

光学特性は、高屈折率ポリマーにとって最も重要な特性の1つである。フィルムは透明性は、UV-vis 透過率によって評価した。

Table3.6にはポリマーの光学透明性、Table3.7には各波長における面内、面外屈折率とそこから算出されたアッペ数を示した。また、Figure3.2には作製したポリシアヌレートフィルムの紫外・可視吸収スペクトルにより測定した透過率を示した。

Table3.6 Transparency of polymers

Polymer (mol%)	$d^a)$ (μm)	$\lambda_{\text{cutoff}}^a)$ (nm)	$T_{400}^b)$ (%)
MTT-BmX	20	311	78
MTT-BmX/BpX (50/50)	9	307	81
MTT-BmX/BBP (50/50)	25	318	79
MTT-BmX/BBP (25/75)	9	316	75
MTT-BmX/BPS (50/50)	11	324	77
MTT-BpX/BPS (50/50)	15	327	82
MTT-BpX/BPS (10/90)	17	330	77

a) Film thickness.
b) Cutoff wavelength.
c) transmittance at 400 nm. .

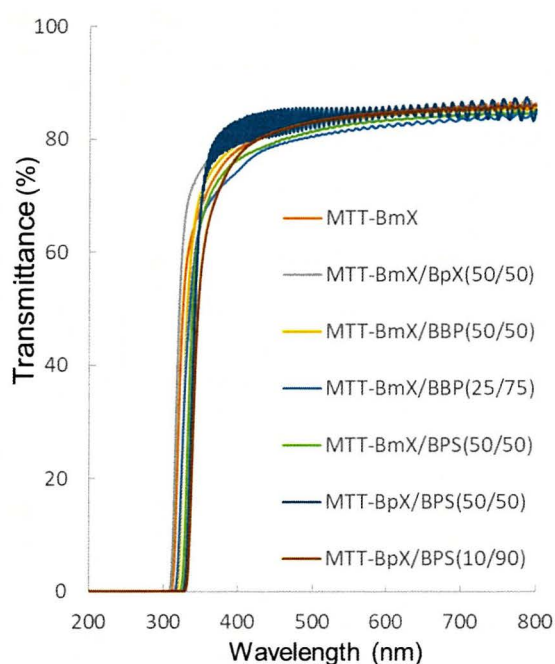


Figure 3.2. UV-vis spectra of polymer films.

初めに透明性について述べる。全てのフィルムは、可視領域の範囲で80%程度の透過率を有する。高屈折材料に入射する時の反射損失を考えると、かなり良い透明性を示し、そして各カットオフ波長は320nm以下であった。十分に透明なフィルムであるといえる。

次に屈折率について考察する。得られたフィルムはd線に1.73-1.74の高い平均屈折率を示した。これは高硫黄含有量有するメチルチオ基からの影響と考えられる。ANと比較して、MTTの硫黄含有量が高いが、MTTから得られたフィルムはANと同等な屈折率を示した。これはNH基がなくなって、水素結合により分子間相互作用が弱くなり、分子間相互作用が弱くなって、分子容が大きくなる影響と考えられる。

Table 3.7 Optical properties of polycyanurates

Polymer (mol%)	d^a (μm)	Mode ^{b)}	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	v_d^c
MTT-Bmx	22	TE	1.7646	1.7315	1.7219	1.7317	19.5
		TM	1.7656	1.7320	1.7224		19.3
		(Δn)	0.0010	0.0005	0.0005)		
MTT-BmX/BBP (50/50)	18	TE	1.7747	1.7375	1.72744	1.7373	17.9
		TM	1.7731	1.7371	1.72669		18.1
		(Δn)	0.0016	0.0004	0.00075)		
MTT-BmX/BBP (25/75)	20	TE	1.7770	1.7391	1.7290	1.7386	17.7
		TM	1.7749	1.7377	1.7273		17.7
		(Δn)	0.0021	0.0014	0.0017)		
MTT-BmX/BPS (50/50)	11	TE	1.7608	1.7394	1.7285	1.7392	22.9
		TM	1.7605	1.7388	1.7276		22.4
		(Δn)	0.0003	0.0006	0.0009		
MTT-BpX/BPS (50/50)	25	TE	1.7597	1.7375	1.7261	1.7371	22.0
		TM	1.7586	1.7365	1.7254		22.2
		(Δn)	0.0011	0.0010	0.0007)		
MTT-BpX/BPS (10/90)	19	TE	1.7619	1.7403	1.7287	1.7401	22.3
		TM	1.7609	1.7397	1.7274		22.1
		(Δn)	0.0010	0.0006	0.0013)		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index. Δn : Birefringence (TE–TM). Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{av} =$

$$[(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$$

3-4 結言

メチルチオトリアジンジチオール(MTT)とジブロミド(BmX, BpX, BBP, BPS)からポリチオシアヌレートを重ね合し、その性質を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

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、ジブロミドとの重縮合により数平均分子量 (Mn) が 10000 以上の高分子量体が合成できた。得られたポリマーは有機溶媒に溶解性を示し、キャストフィルムの作製ができる。NH 基に行った水素結合がなくなった影響で、AN より低いガラス転移温度を示した。得られたポリマーは可視領域に無色透明フィルムの作製ができる。得られたフィルムのは AN とほぼ同じ屈折率を示した。得られたポリマー中、MTT-BmX/BBP(25/75)は 1.74 の高い平均屈折率と 114°Cほど高い Tg を示した。

参考文献

- (1) M. Ghaemy, S. Shabzendedar, M, Taghavi, *Journal of Polymer Research*, **21**, 1-17 (2014)

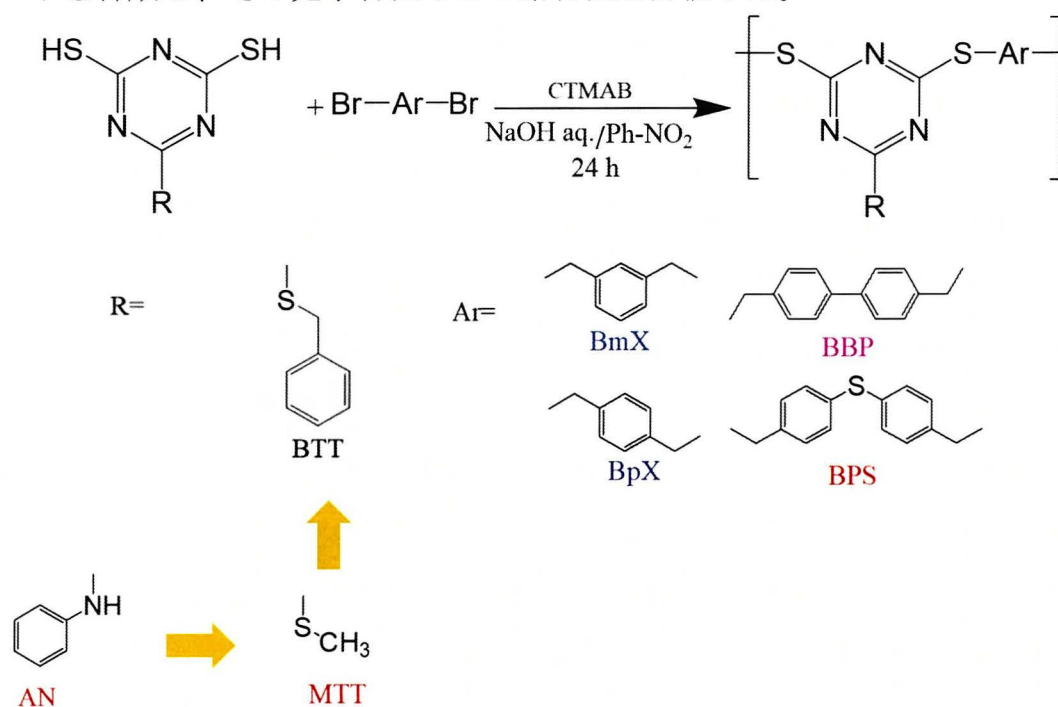
第四章

ベンジルチオトリアジンジチオール(BTT)と活性ジブロミドからの重縮合によるポリチオシアヌレート
の合成と特性

4-1 緒言

前章の結果より、高硫黄含有量置換基を有するトリアジンジチオール(MTT)から得られたポリマーとANから得られたポリマーの屈折率はほぼ同じだった。これはNH基がなくなって、分子容が大きくなるの影響と考えられた。MTTから得られたポリマーより高い屈折率を得るため、メチルチオ基より高い分子屈折を有するフェニルメチルチオ基に変更した。

本章では、分子屈折高い置換基を導入されたフェニルメチルチオトリアジンジチオール(BTT)を用いて、ジプロミドとの界面重縮合によりポリチオシアヌレート合成し、その光学特性などの諸特性を評価した。



4-2 実験

4-2-1 試薬と溶媒

・試薬

2-フェニルメチルチオ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (BTT)

三協化成株式会社より購入したものを THF/ヘキサンにて再結晶し使用した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ 4.40, 7.30, 7.45, 13.69.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ 33.82, 127.71, 128.62, 129.40, 136.134, 164.05

Elemental analysis

Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_3$

Calcd. C:44.92 H:3.39 N:15.71(%) Found. C:44.79 H:3.38 N:15.97(%)

IR (KBr, cm^{-1}): 3024.8, 2931.3, 2558.1, 1562.1, 1522.5, 851.4

α, α' -ジブロモ-*m*-キシレン (BmX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

α, α' -ジブロモ-*p*-キシレン (BpX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

4,4'-ビス(ブロモメチル)ビフェニル (BBP)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

ビス[4-(ブロモメチル)フェニル]スルフィド(BPS)

2-2-2 で合成したものをヘキサン/酢酸エチル (2:1) にて再結晶し使用した⁽¹⁾。

ヘキサ-*n*-デシルトリメチルアンモニウムブロミド (セチルトリメチルアンモニウムブロミド: CTMAB)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

水酸化ナトリウム (97%)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

・溶媒

メタノール

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

ニトロベンゼン(Ph-NO₂)

東京化成工業株式会社から購入したものを水素化カルシウムにより脱水、減圧蒸留して使用した。

4-2-2 ポリチオシアヌレートの合成

(1) BTT と活性ジブロミドからのホモポリマーの合成

BTT-BpX の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに BTT 0.6775g (2.50 mmol) と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に BpX 0.6599g (2.50 mmol) とニトロベンゼン (3.0 mL) を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70°C で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液を、少量の塩酸を加えたメタノール (300 mL) に投入して、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。

少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：80%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm)

δ 4.24 (4H) , 4.28 (2H), 7.25 (7H), 7.31 (2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm)

δ 34.36, 34.73, 127.59, 128.73, 129.06, 129.36, 135.89, 136.50, 179.15, 179.31.

Elemental analysis

Calcd. for $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_3)_n$

Calcd. C:58.51 H:4.09 N:11.37 (%) Found. C:58.46 H:4.10 N:11.34 (%)

IR (KBr, cm^{-1}): 3021.9, 2926.4, 1475.3, 839.8

BTT-BmX の合成

BTT-BpX と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：65%

(2) BTT と活性ジブロミドからの共重合ポリマーの合成

BTT-BmX/BpX の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに BTT 0.6775g (2.50 mmol) と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に BpX 0.3299g (1.25 mmol)、BmX 0.3299g (1.25 mmol) とニトロベンゼン (3.0 mL) 加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70°C また室温で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液を、少量の塩酸を加えたメタノール (300 mL) に投入して、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。

少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：83%

BTT-BmX/BBP (50/50) の合成

BTT-BpX と同様の方法で重合した。反応温度を室温に下げ、ニトロベンゼンを 9 mL に増加した。

形状：白色繊維状固体

収率：75%

BTT-BmX/BBP (10/90) の合成

BTT-BmX/BBP (50/50) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：71%

Calcd. C:63.42 H:3.98 N:9.91 (%) Found. C:64.30 H:4.28 N:9.23 (%)

BTT-BpX/BPS (20/80)

BTT-BmX/BBP (50/50) と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：59%

4-2-3 測定および分析機器

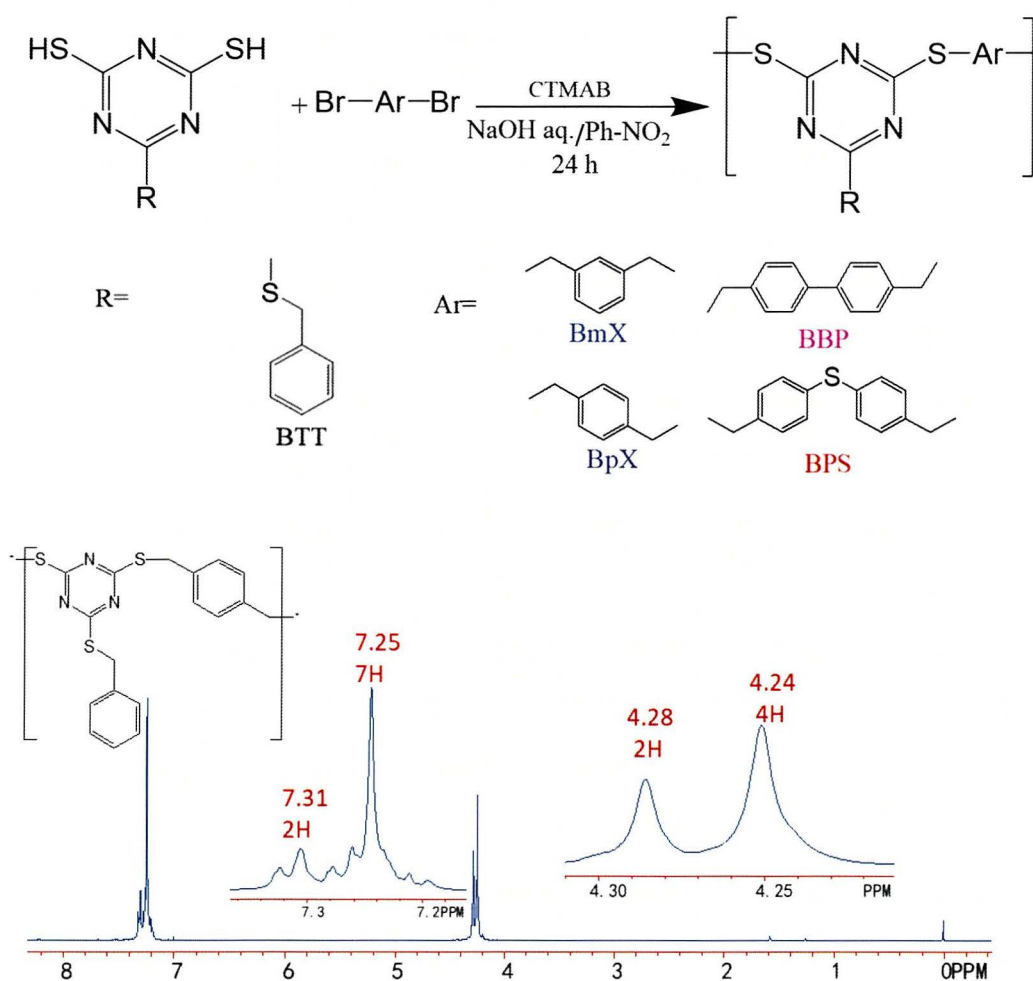
2-2-4 と同様に行った。

4-3 結果と考察

4-3-1 ポリチオシアヌレートの合成

本項では、高分子屈折置換基を有するトリアジンジチオール(BTT)と活性ジブロミドから界面重縮合により芳香族ポリチオシアヌレートを作成した。

得られたポリマーの構造は、¹Hおよび¹³C NMR分析によって確認した。チオール基に対応するプロトンのピークは消えて、フェニルメチルチオ基とベンジル構造の¹Hに対応するプロトンの特徴的なピークも明確に観察された。4.24と4.28ppmはフェニルメチルチオ基とメチレン基の特徴的なピークが観察された。FT-IR(KBr)では、-S-からの特徴的な吸収が839cm⁻¹に観察された。これらのデータは、ポリチオシアヌレートが重合されたことを示している。



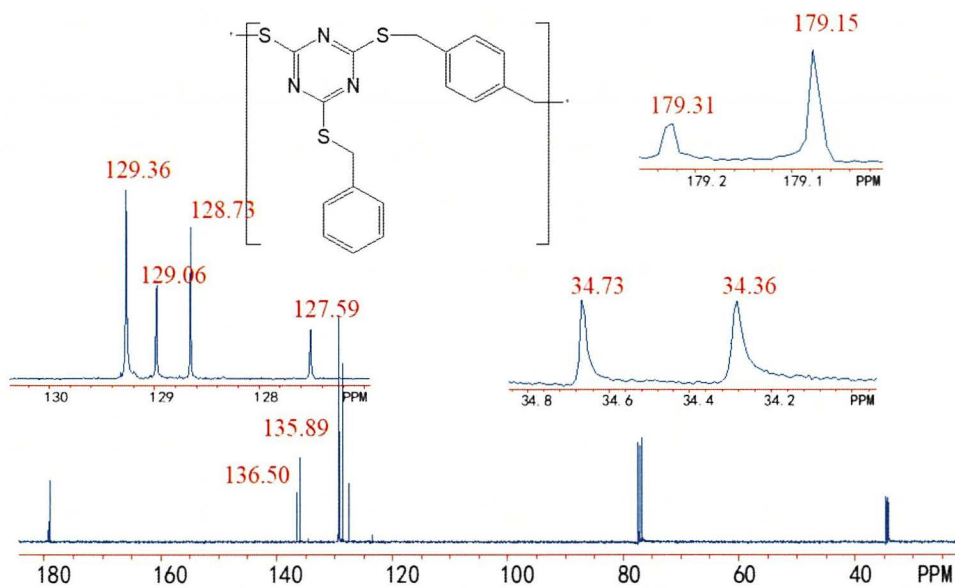


Figure 4.1 ^1H and ^{13}C NMR spectra of BTT-BpX samples in THF

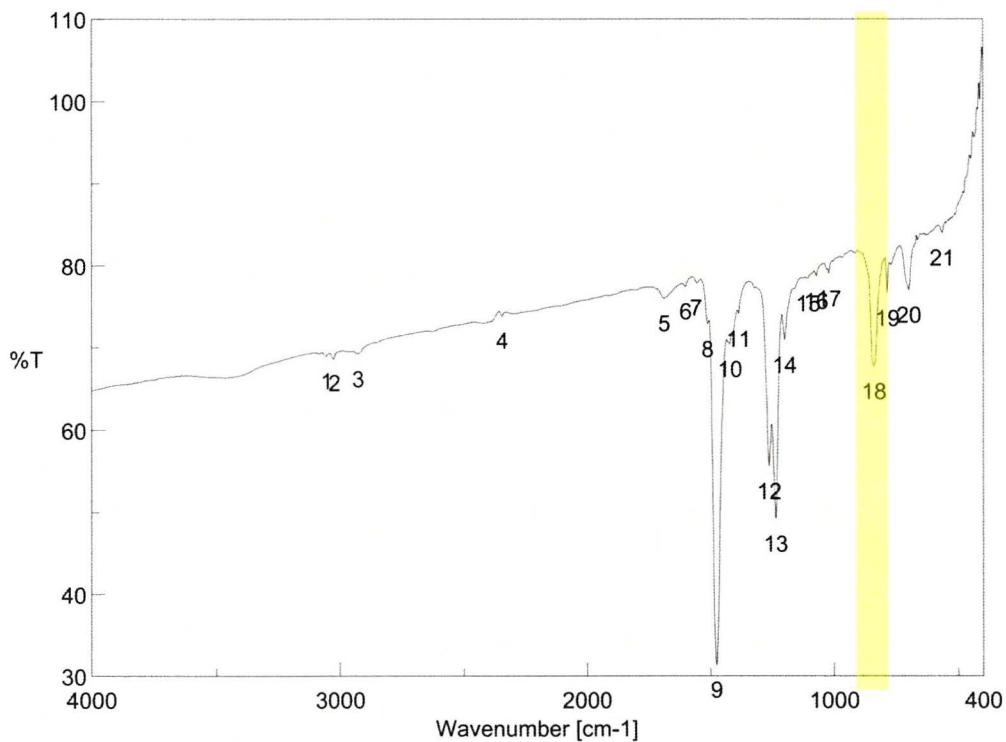


Figure 4.2 FT-IR spectra of BTT-BpX

以上の条件をふまえ、新たなトリアジンジチオールから新規なポリチオシアヌレートを作成した。重合の結果を Table4.1 と Table4.2 に示す。Table4.1 はホモポリマー、Table4.2 はコポリマーである。

BBP と BPS から得られたホモポリマーは不溶性を示した。特性を比較するため、共重合に進んだ。得られた共重合体の数平均分子量は 10000 以上の高分子量体になった。

Table4.1. Results of polymers

Polymer (mol%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)	$M_n^{c)}$ × 10 ⁻⁴	$M_w/M_n^{c)}$
BTT-BmX	70	5	65	0.42	5.4	2.3
BTT-BpX	70	5	80	0.93	14.6	2.3
BTT-BBP	30	9	>99	insoluble	-	-
BTT-BPS	30	9	>99	insoluble	-	-

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

Table4.2. Results of copolymers

Polymer (mol%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)	$M_n^{c)}$ × 10 ⁻⁴	$M_w/M_n^{c)}$
BTT-BmX/BpX (50/50)	70	5	83	0.49	6.2	2.0
BTT-BmX/BBP (50/50)	30	9	85	0.46	3.4	2.3
BTT-BmX/BBP (10/90)	30	9	71	0.27	1.2	1.5
BTT-BpX/BBP (50/50)	30	9	>99	insoluble	-	-
BTT-BpX/BPS (20/80)	30	9	73	0.51	3.7	2.2
BTT-BpX/BPS (10/90)	30	9	>99	insoluble	-	-
BTT-BBP/BPS (50/50)	30	9	>99	insoluble	-	-

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

4-3-2 ポリチオシアヌレートの性質

4-3-2-1 溶解性

Tabel 4.3 に得られたポリチオシアヌレートの溶解性試験の結果を記載した。これらの結果から、得られたポリマーは NMP などの極性有機溶媒に可溶であることがわかった。ポリマーを NMP に溶解し、キャスト法により容易にフィルムを作製することができた。

Table 4.3. Solubility of polythiocyanulates.^{a)}

Polymer (mol%)	Solvent ^{b)}						
	NMP	DMI	DMAc	DMF	Nitrobenzene	THF	CHCl ₃
BTT-BmX	++	++	++	++	++	++	++
BTT-BpX	++	++	++	++	++	++	++
BTT-BBP	-	-	-	-	-	-	-
BTT-BPS	-	-	-	-	-	-	-
BTT-BmX/BpX (50/50)	++	++	++	++	++	++	++
BTT-BmX/BBP (/50/50)	++	++	-	-	++	++	++
BTT-BmX/BBP (10/90)	++	++	-	-	++	++	++
BTT-BpX/BBP (50/50)	-	-	-	-	-	-	-
BTT-BpX/BPS (20/80)	++	++	-	-	++	++	++
BTT-BpX/BPS (10/90)	-	-	-	-	-	-	-
BTT-BBP/BPS (50/50)	-	-	-	-	-	-	-

a) Polymer 10 mg/Solvent 5 mL (++: Soluble at room temperature +: Soluble after heating -: Insoluble)

b) NMP; N-methyl-2-pyrrolidone, THF; tetrahydrofuran.

4-3-2-2 熱的特性

2-3-3-2 に述べたとおり、ポリマーの熱的性質としてガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)について評価した。

得られたポリマーのガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)は Table 4.4 と Table 4.5 に示す。BTT から得られたポリマーは MTT と比較すると、ガラス転移温度がかなり下がった。これは嵩高いフェニルメチルチオ基の導入により、分子間パッキングが弱くなる影響と考えられる。全てのポリマーは 300°C まで分解せず熱安定性が確認された。熱分解温度とガラス転移温度はかなり大きな差があるため、熱成型できると考えられた。

Table 4.4. Thermal property of polymers.

Polymer (mol%)	T_g (°C) ^{a)}	T_{d5}^b (°C)		T_{d10}^b (°C)	
		In Air	In N ₂	In Air	In N ₂
BTT-BmX	65	321	338	331	345
BTT-BpX	80	329	332	336	341
BTT- BBP	(101)	288	322	320	328
BTT- BPS	(84)	325	340	334	347

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C/min.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min

共重合により、ガラス転移温度を 98°C にできた、可溶性共重合体を得られた。

Table 4.5. Thermal property of copolymers.

Polymer (mol%)	T_g (°C) ^{a)}	T_{d5} ^{b)} (°C)		T_{d10} ^{b)} (°C)	
		In Air	In N ₂	In Air	In N ₂
BTT-BmX/BpX (50/50)	70	320	340	330	348
BTT-BmX/BBP (50/50)	81	320	337	330	345
BTT-BmX/BBP (10/90)	98	303	341	313	349
BTT-BpX/BBP (50/50)	89	304	328	311	333
BTT-BpX/BPS (20/80)	84	321	339	332	346
BTT-BpX/BPS (10/90)	84	327	341	335	349
BTT-BBP/BPS (50/50)	91	319	339	329	347

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C/min.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min.

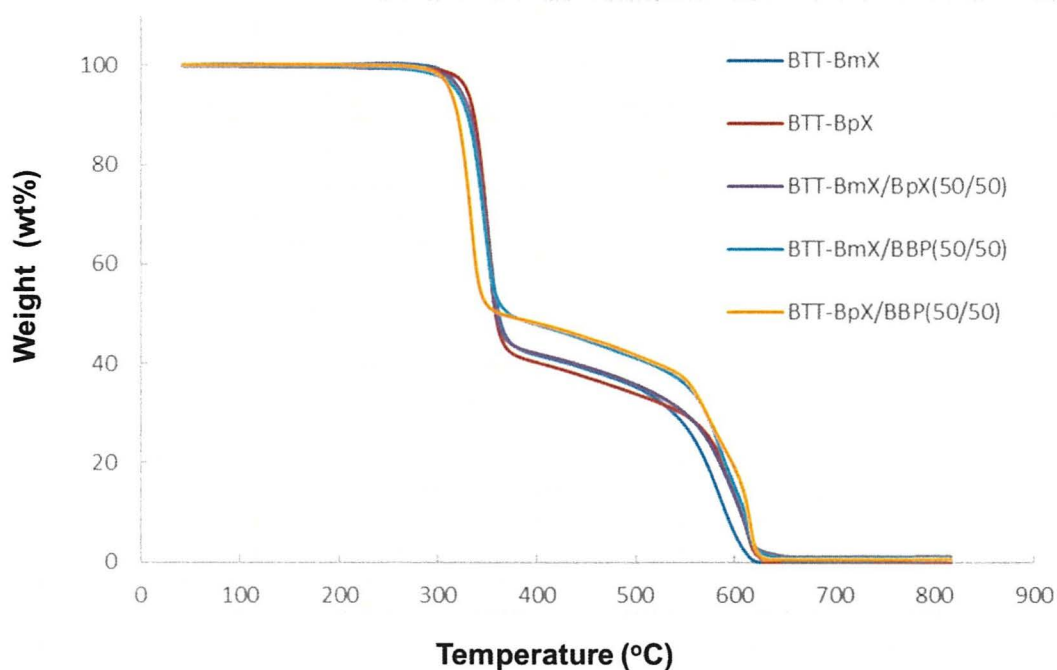


Figure 4.3. TG curves of homopolymers under air.

4-3-2-3 光学特性

光学特性は、高屈折率ポリマーにとって最も重要な特性の1つである。フィルムの透明性は、UV-vis 透過率によって評価した。

Table 4.6 にはポリマーの光学透明性、Table4.7 には各波長における面内、面外屈折率とそこから算出されたアッベ数を示した。また、Figure4.4 には作製したポリシアヌレートフィルムの紫外・可視吸収スペクトルにより測定した透過率を示した。

Table4.6. Transparency of polycyanurates

Polymer (mol%)	$d^{a)}$ (μm)	$\lambda_{\text{cutoff}}^{b)}$ (nm)	$T_{400}^{c)}$ (%)
BTT-BpX	9	306	79
BTT-BmX/BpX (50/50)	22	312	70
BTT-BmX/BBP (50/50)	15	316	80
BTT-BmX/BBP (10/90)	21	322	58
BTT-BpX/BPS (20/80)	30	332	70

a) Film thickness.

b) Cutoff wavelength.

c) transmittance at 400 nm

初めに透明性について述べる。全てのフィルムは、可視領域の範囲で 80%程度の透過率を有する。高屈折材料に入射する時の反射損失を考えると、かなり良い透明性を示し、そして各カットオフ波長は 330nm 以下であった。十分に透明なフィルムであるといえる。

次に屈折率について考察する。得られたフィルムは d 線に 1.723-1.736 の高い平均屈折率を示した。MTT と比較して、BTT の分子屈折のほうが高いが、BTT から得られたフィルムは MTT より低い屈折率を示した。これは嵩高いフェニルメチルチオ基の導入により、分子間のパッキングが弱くなって、分子容が大きくなる影響と考えられる。

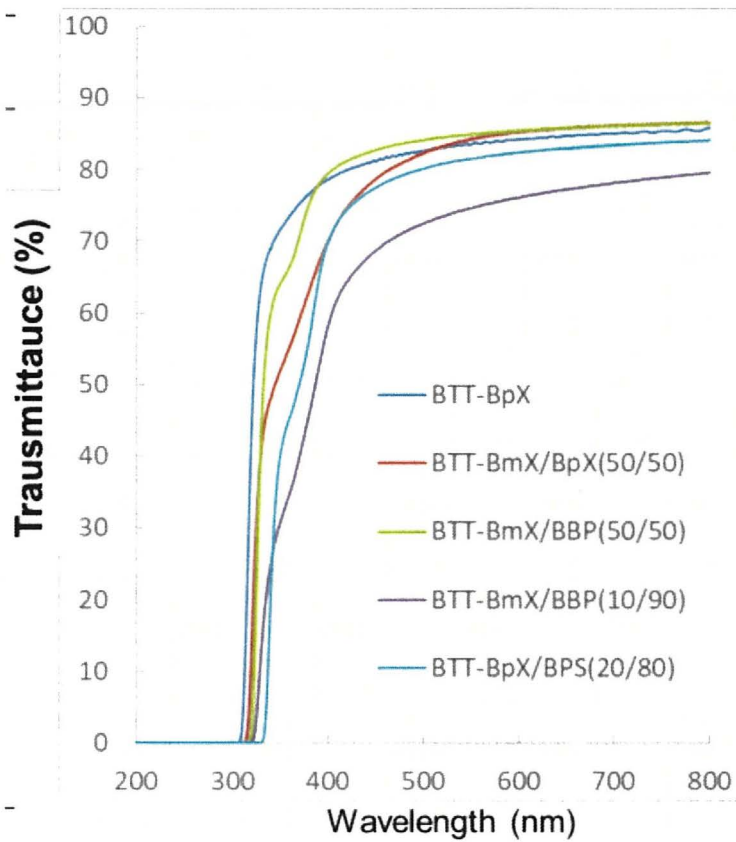


Figure 4.4. UV-vis spectra of polymer films.

Table 4.7 Optical properties of polymers

Polymer	d^a (μm)	Mode ^b	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	v_d^c
BTT-BpX	55	TE	1.7561	1.7236	1.7145	1.7234	19.8
		TM	1.7551	1.7230	1.7146		20.4
		(Δn)	0.0010	0.0006	0.0001)		
BTT-BmX/BpX (50/50)	28	TE	1.7552	1.7232	1.7141	1.7232	20.1
		TM	1.7561	1.7232	1.7143		19.8
		(Δn)	0.0009	0.0000	0.0002)		
BTT-BmX/BBP (50/50)	30	TE	1.7514	1.7305	1.7197	1.7304	23.1
		TM	1.7509	1.7302	1.7198		23.5
		(Δn)	0.0005	0.0003	0.0001)		
BTT-BmX/BBP (10/90)	21	TE	1.7597	1.7369	1.7251	1.7357	21.3
		TM	1.7565	1.7332	1.7223		21.4
		(Δn)	0.0032	0.0037	0.0028)		
BTT-BpX/BPS (20/80)	30	TE	1.7547	1.7342	1.7233	1.7340	23.4
		TM	1.7542	1.7337	1.7225		23.2
		(Δn)	0.0005	0.0005	0.0008		

a) Film thickness. b) Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm.

c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$.

d) $n_{av} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$

4-4 結言

フェニルメチルチオトリアジンジチオール(BTT)とジブロミド(BmX, BpX, BBP, BPS)からポリチオシアヌレートを重合し、その性質を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

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、ジブロミドとの重縮合により数平均分子量 (Mn) が 10000 以上の高分子量体が合成できた。得られたポリマーは有機溶媒に溶解性を示し、キャストフィルムの作製ができる。嵩高いフェニルメチルチオ基の導入により、分子間のパッキングが弱くなって、MTT より低いガラス転移温度を示した。得られたポリマーは可視領域に無色透明フィルムの作製ができる。得られたフィルムのは MTT より低い屈折率を示した。これも嵩高い置換基により、分子間のパッキングが弱くなって、分子容が大きくなる影響と考えられた得られたポリマー中、BTT-BmX/BBP(10/90)は 1.736 の高い平均屈折率と 98°C の高い T_g を示した。

参考文献

- (1) M. Ghaemy, S. Shabzendedar, M, Taghavi, *Journal of Polymer Research*, **21**, 1-17 (2014)

第五章

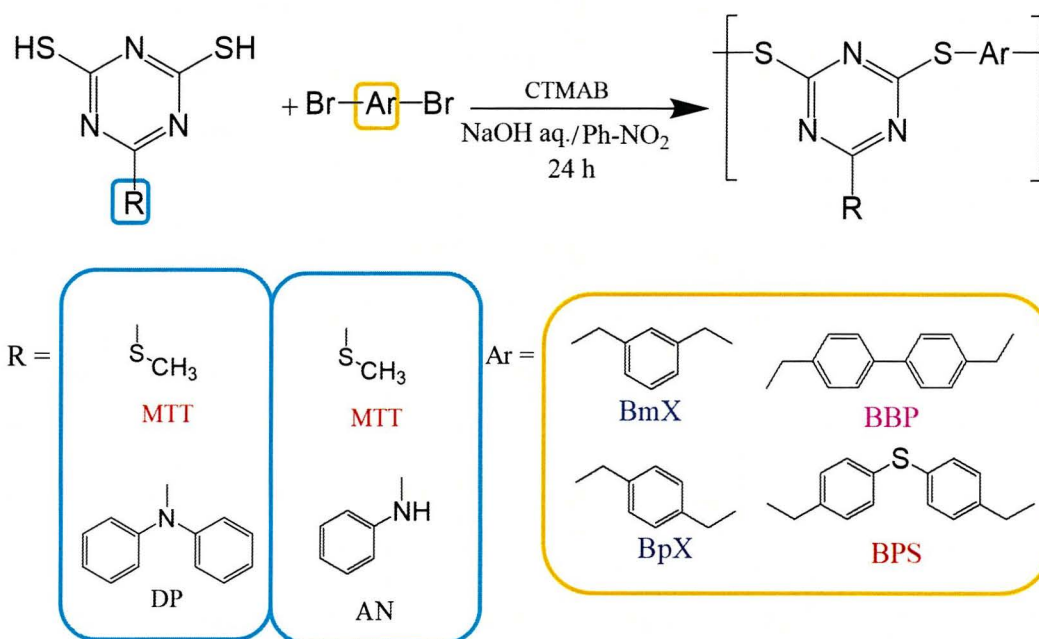
トリアジンジチオールと活性ジブ
ロミドからの重縮合によるポリチ
オシアヌレート共重合体の合成と
特性

5-1 緒言

前章の結果より、MTT と AN は最も高い屈折率を示したが、MTT から得られたポリマーはガラス転移温度が低い欠点があり、得られた可溶性ポリマーのガラス転移温度は 120°C 未満であった。AN から得られたポリマーのガラス転移温度は 120°C 以上になったが、水素結合を行う NH 基により、熔融粘度が上がることは予想できる。これは工業生産に適しない特性と考えられる。

その欠点を克服するため、トリアジンジチオールからの共重合を行った。MTT と以前合成した高ガラス転移温度有するジチオール (DP) から共重合体を作製した。一方、MTT と AN の屈折率はほぼ同等であったことから、MTT と AN を共重合すると、屈折率を下げず、ガラス転移温度 120°C 以上の共重合体が得られると考えられる。そして NH 基の含有量が減少するため、熔融粘度も抑えられると考えられる。

本章では、共重合体を合成し、その光学特性などの諸特性を評価した。



5-2 実験

5-2-1 試薬と溶媒

・試薬

2-アニリノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (AN)

三協化成株式会社より購入したものを DMF にて再結晶し、ジエチルエーテルで洗浄したものを使用した。

2-メチルチオ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (MTT)

三協化成株式会社より購入したものを THF/ヘキサンにて再結晶し使用した。

2-ジフェニルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール(DP)

修士論文に発表した方法で合成し、合成したものを DMF にて再結晶し、ジエチルエーテルで洗浄したものを使用した⁽¹⁾。

α, α' -ジブromo-m-キシレン (BmX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

α, α' -ジブromo-p-キシレン (BpX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

4,4'-ビス(ブromoメチル)ビフェニル (BBP)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

ビス[4-(ブromoメチル)フェニル]スルフィド(BPS)

2-2-2 で合成したものをヘキサン/酢酸エチル (2:1) にて再結晶し使用した⁽²⁾。

ヘキサ-n-デシルトリメチルアンモニウムブロミド (セチルトリメチルアンモニウムブロミド : CTMAB)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

水酸化ナトリウム (97%)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

・溶媒

ジメチルホルムアミド

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

ジエチルエーテル

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

N-メチル-ピロリドン

ナカライテスク株式会社から購入したものをそのまま使用した。

メタノール

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

ニトロベンゼン(Ph-NO₂)

東京化成工業株式会社から購入したものを水素化カルシウムにより脱水、減圧蒸留して使用した。

5-2-2 ポリチオシアヌレートの合成

(1) MTT と DP からの共重合体の合成

MTT/DP-BmX (50/50)の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに混合した MTT 0.2387g (1.25 mmol)、DP 0.3905g (1.25mol)と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に BmX 0.6599g (2.50 mmol) とニトロベンゼン (7.0 mL)を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70°C で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液を、少量の塩酸を加えたメタノール (300 mL) に投入して、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：75%

Anal. Calcd. (%):C:58.85, H:3.92, N:14.13; Found (%): C:58.87, H:4.05, N:15.57.

MTT/DP-BpX (50/50)の合成

MTT/DP-BmX (50/50)と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：34%

MTT/DP-BBP (50/50)の合成

MTT/DP-BmX (50/50)と同様の方法で重合した。反応温度を室温に下げた。

形状：白色繊維状固体

収率：66%

MTT/DP-BBP (70/30)の合成

MTT/DP-BBP (50/50)と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：65%

(2) MTT と AN からの共重合ポリマーの合成

MTT/AN-BmX (50/50)の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに MTT 0.2387g (1.25 mmol)、AN 0.2958g (1.25mol)と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に BmX 0.6599g (2.50 mmol) とニトロベンゼン (3.0 mL) を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70°C で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液を、少量の塩酸を加えたメタノール (300 mL) に投入して、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：35 %

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 2.36(3H), 4.28(8H), 6.97-7.54(13H), 10.18(1H).

Anal. Calcd. (%):C:54.43, H:3.75, N:15.87; Found (%): C:54.76, H:3.99, N:14.99.

MTT/AN-BpX(50/50)の合成

MTT/AN-BmX (50/50)と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：45 %

MTT/AN-BBP (50/50) の合成

MTT/AN-BmX (50/50)と同様の方法で重合した。反応温度を室温に下げた。

形状：白色繊維状固体

収率：56 %

(3) MTT、AN と活性ジブロミドからの共重合体の合成

MTT/AN-BpX/BPS (50/50/50/50)の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに MTT 0.2387g (1.25 mmol)、AN 0.2958g (1.25mmol)と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に BpX 0.3299g (1.25 mmol)、BPS 0.4650g (1.25mmol)とニトロベンゼン (7.0 mL)を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70°C また室温で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液を、少量の塩酸を加えたメタノール (300 mL) に投入して、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：52%

MTT/AN-BpX/BPS (50/50/25/75)の合成

MTT/AN-BpX/BPS (50/50/50/50)と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：64%

MTT/AN-BpX/BPS (75/25/25/75)の合成

MTT/AN-BpX/BPS (50/50/50/50)と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：63%

MTT/AN-BpX/BPS (75/25/10/90)の合成

MTT/AN-BpX/BPS (50/50/50/50)と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

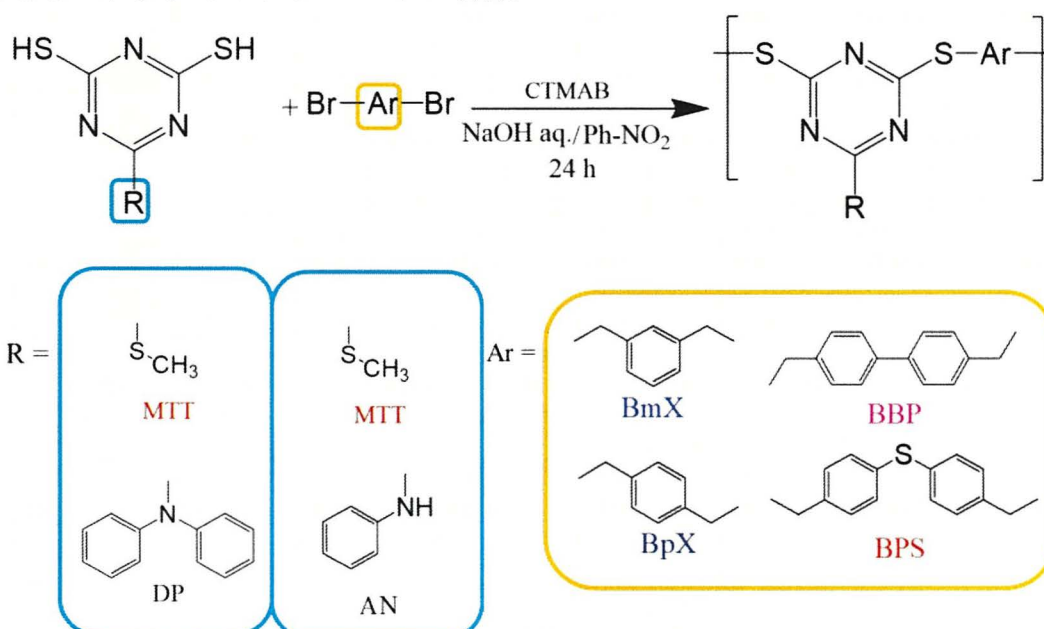
収率：61%

5-2-3 測定および分析機器

2-2-4 と同様に行った。

5-3 結果と考察

5-3-1 ポリチオシアヌレート合成



本項では、高分子屈折置換基を有するトリアジンジチオール **MTT** と高ガラス転移温度を有するトリアジンジチオール **DP**、**AN** から、共重合体を合成した。得られたポリマーの構造は、 $^1\text{H NMR}$ 分析によって確認した。チオール基に対応するプロトンのピークは消えた。FT-IR(KBr)では、 $-\text{S}-$ からの特徴的な吸収が 845cm^{-1} に観察された。これらのデータは、ポリチオシアヌレートが重合されたことを示している。

(1) **MTT** と **DP** からのコポリマーの合成

以前の報告より、**DP** は優れた熱安定性を有するが、ジフェニルの影響で、不溶性を示した⁽¹⁾。ポリチオシアヌレートの溶解性と耐熱性を上げるため、共重合した。この結果 Table 5.1 にまとめた。**DP** と **MTT** の共重合体の数平均分子量は 30000 以上な高分子量体できた。

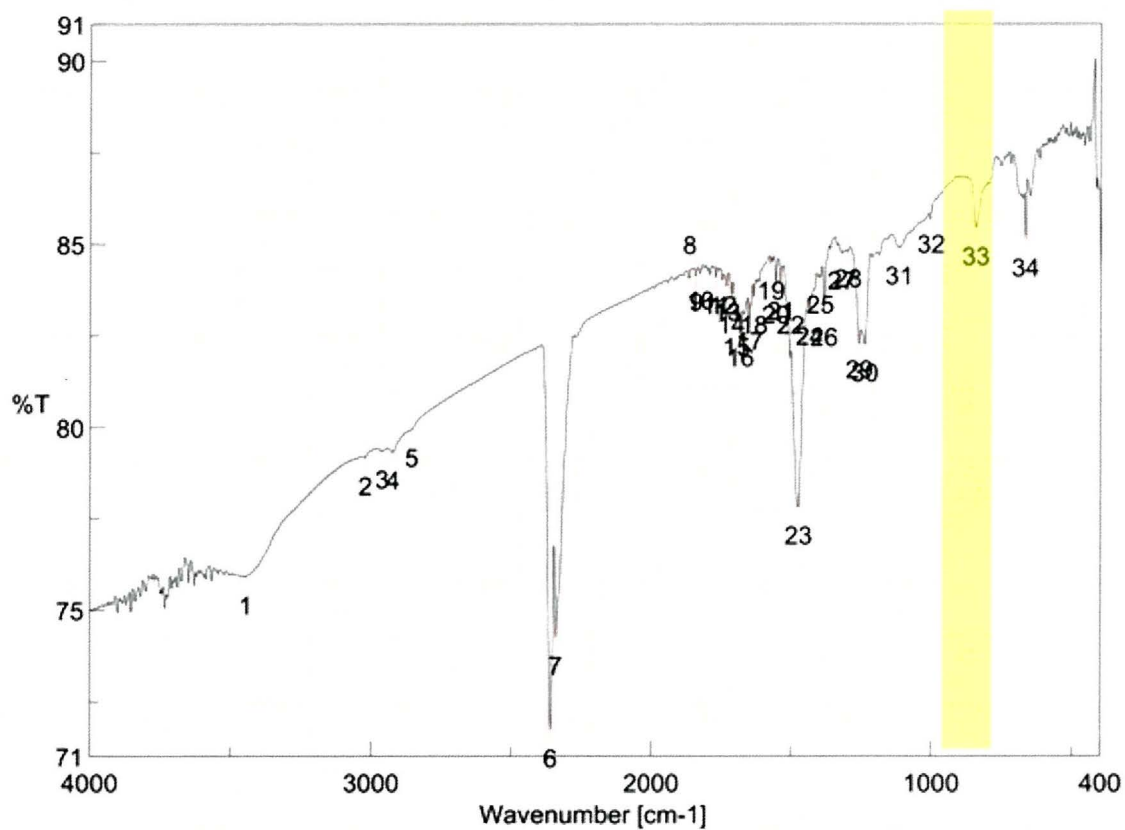


Figure 5.1 FT-IR spectra of MTT/DP-BBP

Table 5.1. Results of polymers

Polymer (mol%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)	$M_n^{c)} \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{c)}$
DP-BmX	30	9	>99	insoluble	-	-
DP-BpX	30	9	>99	insoluble	-	-
DP-BBP	30	9	>99	insoluble	-	-
MTT/DP-BmX (50/50)	70	9	75	0.61	3.2	5.1
MTT/DP-BpX (50/50)	70	9	34	0.34	1.4	2.6
MTT/DP-BBP (50/50)	30	9	66	0.77	4.4	3.4
MTT/DP-BBP (70/30)	30	9	65	0.65		
MTT/DP-BBP (80/20)	30	9	>99	insoluble	-	-

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

(2) MTT と AN からのコポリマーの合成

前章の結果より、AN は高ガラス転移温度、高屈折率および高溶解粘度を有する。MTT の屈折率は高いけど、ガラス転移温度は低いため、AN と MTT の共重合をして、結果を Table 5.2 にまとめた。

Table 5.2. Results of polymers

Polymer (mol%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)	$M_n^{c)} \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{c)}$
MTT/AN-BmX (50/50)	70	5	35	0.38	2.2	2.0
MTT/AN-BpX (50/50)	70	5	45	0.45	2.5	1.8
MTT/AN-BBP (50/50)	30	5	56	0.62	6.0	3.5

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

(3) MTT、AN と様々なジブロマイドからのコポリマーの合成

MTT と AN の共重合はホモポリマーより高い屈折率を示した、最適な重合割合を見つけるため、様々なジブロマイドと共重合した、その結果を Table 5.3 に示す。得られた共重合体の数平均分子量は 20000 以上になった。

Table 5.3. Results of polymers

Polymer (mol%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)	$M_n^{c)} \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{c)}$
MTT-BPS	30	9	>99	insoluble	-	-
AN-BPS	30	9	>99	insoluble	-	-
MTT/AN-BPS (50/50)	30	9	>99	insoluble	-	-
MTT/AN-BpX/BPS (50/50/50/50)	30	9	>99	insoluble	-	-
MTT/AN-BpX/BPS (50/50/50/50)	30	5	52	0.31	3.3	2.2
MTT/AN-BpX/BPS (50/50/25/75)	30	9	64	0.31	2.7	2.2
MTT/AN-BpX/BPS (75/25/25/75)	30	9	63	0.32	2.5	2.2
MTT/AN-BpX/BPS (75/25/10/90)	30	9	61	0.33	2.4	2.3

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

5-3-2 ポリチオシアヌレート の性質

5-3-2-1 溶解性

(1) MTT と DP からのコポリマーの合成

MTT と DP の共重合体は有機溶媒に良い溶解性を示した。

Table 5.4. Solubility of polymers.^{a)}

Polymer (mol%)	NMP	DMF	DMAc	Ph-NO ₂	THF	CHCl ₃
MTT/DP-BmX (50/50)	++	++	++	++	++	+
MTT/DP-BpX (50/50)	++	++	++	++	++	+
MTT/DP-BBP (50/50)	++	++	++	++	++	+
MTT/DP-BBP (70/30)	++	++	++	++	++	+
MTT/DP-BBP (80/20)	-	-	-	-	-	-

a) Polymer 10 mg/Solvent 5 mL (+: Soluble at room temperature ++: Soluble after heating -: Insoluble)

b) NMP; *N*-methyl-2-pyrrolidone, THF; tetrahydrofuran.

(2) MTT と AN からのコポリマーの合成

MTT と AN の共重合体は有機溶媒に良い溶解性を示した。

Table 5.5. Solubility of polymers.^{a)}

Polymer (mol%)	NMP	DMF	DMAc	Ph-NO ₂	THF	CHCl ₃
MTT/AN-BmX (50/50)	++	++	-	-	++	-
MTT/AN-BpX (50/50)	++	++	-	-	++	-
MTT/AN-BBP (50/50)	++	++	-	-	++	-

a) Polymer 10 mg/Solvent 5 mL (+: Soluble at room temperature ++: Soluble after heating -: Insoluble)

b) NMP; *N*-methyl-2-pyrrolidone, THF; tetrahydrofuran.

(3) MTT、AN と様々なジブロマイドからのコポリマーの合成

Table 5.6. Solubility of polymers.^{a)}

Polymer mol(%)	NMP	DMF	DMAc	Ph-NO ₂	THF	CHCl ₃
MTT/AN-BPS (50/50)	-	-	-	-	-	-
MTT/AN-BBP/BPS (50/50/50/50)	-	-	-	-	-	-
MTT/AN-BpX/BPS (50/50/50/50)	++	++	++	+	++	++
MTT/AN-BpX/BPS (50/50/25/75)	++	++	++	-	++	++
MTT/AN-BpX/BPS (75/25/25/75)	++	++	++	-	++	++
MTT/AN-BpX/BPS (75/25/10/90)	++	++	++	-	++	++

a) Polymer 10 mg/Solvent 5 mL (++: Soluble at room temperature +: Soluble after heating -: Insoluble)

b) NMP; *N*-methyl-2-pyrrolidone, THF; tetrahydrofuran.

Tabel 5.4、Tabel 5.5 と Tabel 5.6 に得られたポリチオシアヌレートの溶解性試験の結果を記載した。これらの結果から、得られたポリマーは NMP など極性有機溶媒に可溶であることがわかった。ポリマーを NMP に溶解し、キャストフィルムを作製することができた。

5-3-2-2 熱的特性

2-3-3-2 に述べたとおり、ポリマーの熱的性質としてガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)について評価した。

(1) MTT と DP からのコポリマーの合成

ジフェニルアミノ基の導入の影響より、共重合体の T_g が 153°C まで上がった。

Table 5.7. Thermal property of polymers.

Polymer (mol%)	T_g ^{a)} (°C)	T_{d5} ^{b)} (°C)		T_{d10} ^{b)} (°C)	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
DP-BmX	119	309	305	322	312
DP-BpX	139	310	313	321	327
DP-BBP	158	329	353	342	360
MTT/DP-BmX (50/50)	106	316	319	331	340
MTT/DP-BpX (50/50)	125	322	325	334	345
MTT/DP-BBP (50/50)	153	328	346	340	354
MTT/DP-BBP (70/30)	146	335	351	346	358

- a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C/min.
 b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min.

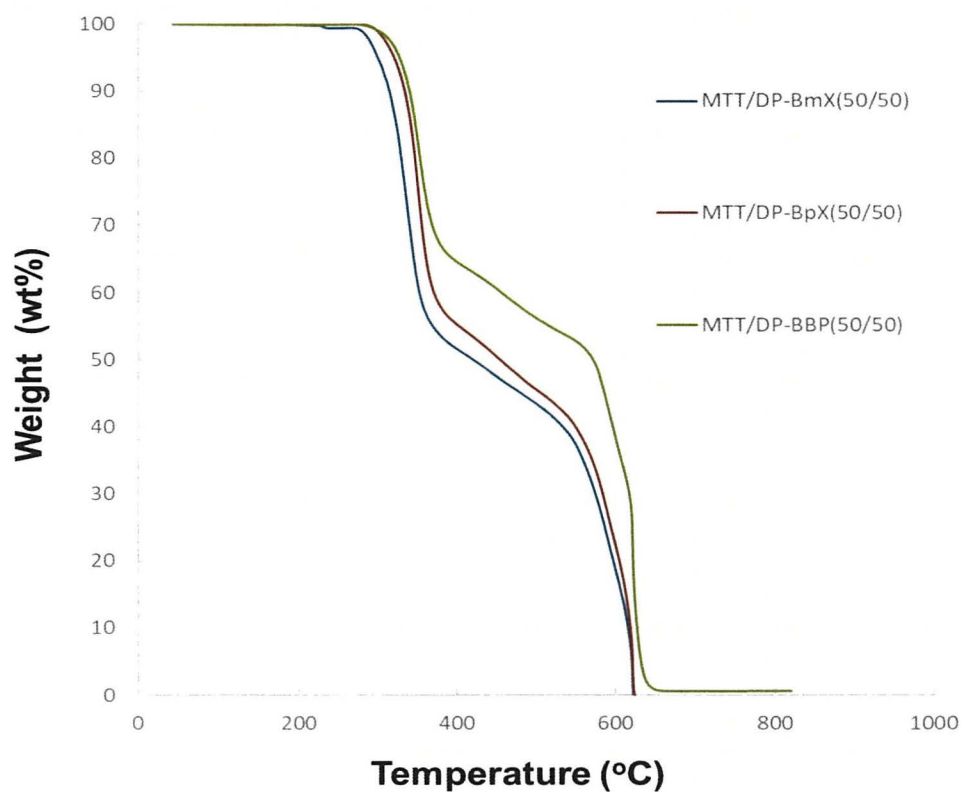


Figure 5.2. TG curves of polymers under air..

(2) MTT と AN からのコポリマーの合成

コポリマーに AN を導入すると、ポリチオシアヌレート共重合体の T_g は MTT のホモポリマーよりかなり上がった。MTT/AN-BBP のガラス転移温度は 140°C になった。

Table 5.8. Thermal property of polymers.

Polymer (mol%)	T_g ($^\circ\text{C}$) ^{a)}	T_{d5} ^{b)} ($^\circ\text{C}$)		T_{d10} ^{b)} ($^\circ\text{C}$)	
		In air	In N_2	In air	In N_2
MTT-BBP	126	332	343	344	352
AN-BBP	143	314	344	326	354
MTT/AN-BmX (50/50)	102	329	343	337	351
MTT/AN-BpX (50/50)	118	318	318	332	332
MTT/AN-BBP (50/50)	140	315	344	327	352

a) By DSC in nitrogen at heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

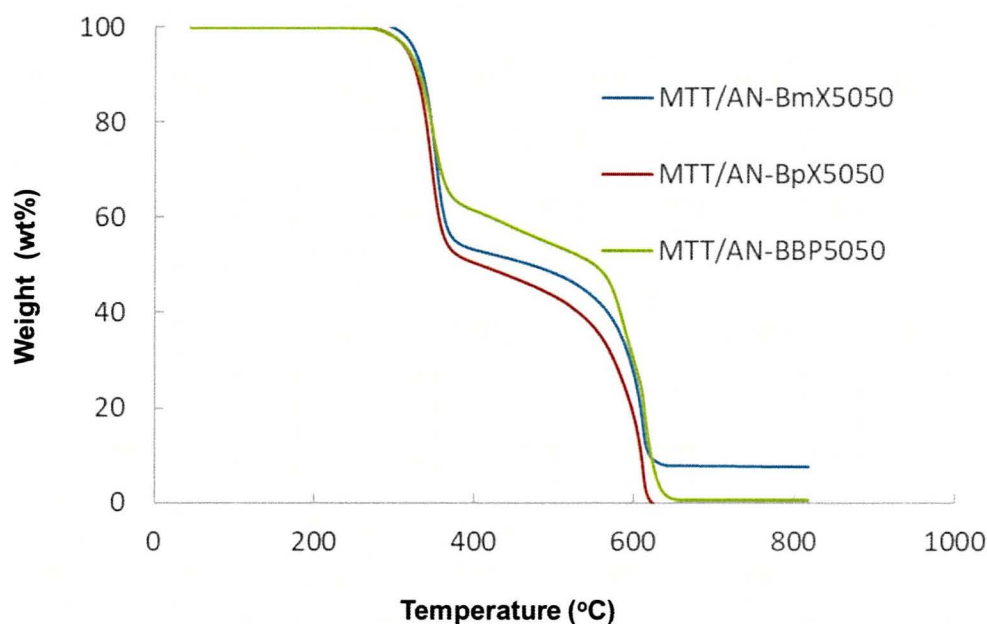


Figure 5.3. TG curves of polymers under air.

(3) MTT、AN と様々なジブロマイドからのコポリマーの合成
 得られたポリマーのガラス転移温度は 101~117 °Cであった、空气中で 300°Cま
 で分解せず熱安定性を示した。

Table 5.9. Thermal property of polymers.

Polymer	T_g (°C) a)	T_{d5} (°C) b)		T_{d10} (°C) b)	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
MTT/AN-BPS (50/50)	107	321	335	332	344
MTT/AN-BBP/BPS (50/50/50/50)	117	325	334	336	345
MTT/AN-BpX/BPS (50/50/50/50)	111	335	340	342	345
MTT/AN-BpX/BPS (50/50/25/75)	109	331	335	339	345
MTT/AN-BpX/BPS (75/25/25/75)	104	331	343	340	351
MTT/AN-BpX/BPS (75/25/10/90)	102	335	341	343	348

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 20 °C/min. b) 5%, 10% weight loss temperature by TG in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min.

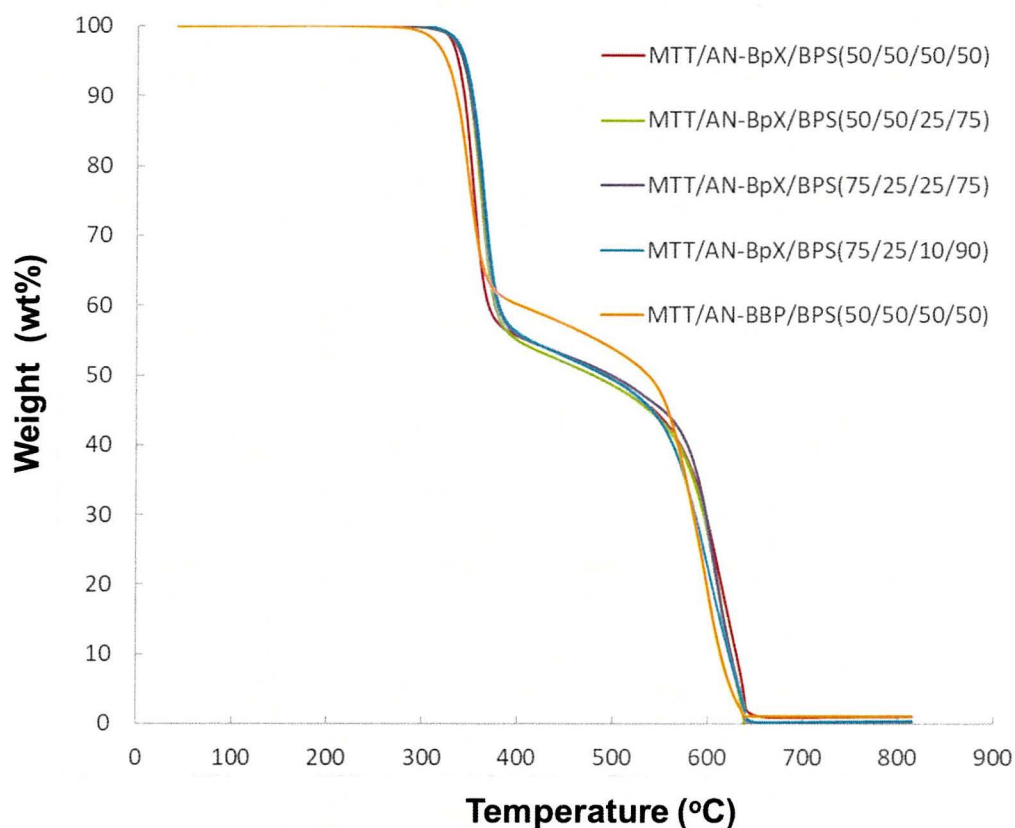


Figure 5.4. TG curves of homopolymers under air.

全てのポリマーは 300°Cまで分解せず、熱安定性が確認された。熱分解温度とガラス転移温度の差が 50°C以上あるため、射出成型に利用できると考えられる。

5-3-2-3 光学特性

光学特性は、高屈折率ポリマーにとって最も重要な特性の 1 つである。フィルムは透明性は、UV-vis 透過率によって評価した。

(1) MTT と DP からのコポリマーの合成

Table 5.10 にはポリマーの光学透明性、Table 5.11 には各波長における面内、面外屈折率とそこから算出されたアッベ数を示した。また、Figure 5.4 には作製したポリシアヌレートフィルムの紫外・可視吸収スペクトルにより測定した透過率を示した。

Table 5.10. Transparency of polymers

Polymer (mol%)	$d^a)$ (μm)	$\lambda_{\text{cutoff}}^a)$ (nm)	$T_{400}^b)$ (%)
MTT-BmX	20	311	78
MTT/DP-BmX (50/50)	75	335	81
MTT/DP-BpX (50/50)	16	332	79
MTT/DP-BBP (50/50)	27	334	77
MTT/DP-BBP (70/30)	25	332	71

a) Film thickness.

b) Cutoff wavelength.

c) transmittance at 400 nm.

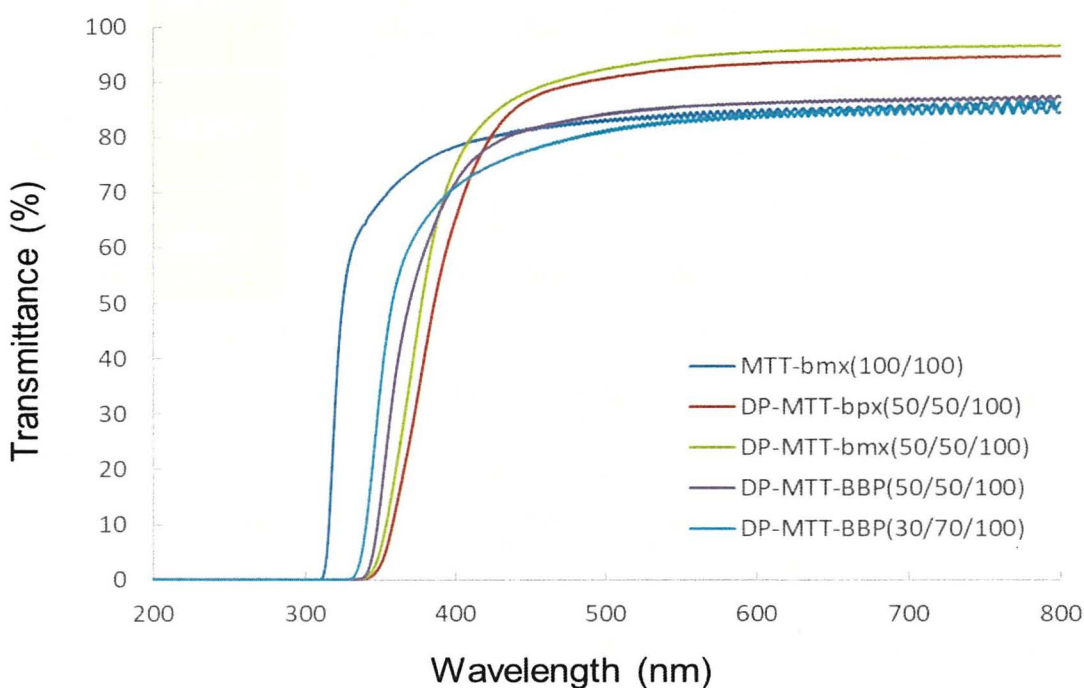


Figure 5.5. UV-vis spectra of polymer films.

全てのフィルムは、可視領域の範囲で 80%程度の透過率を有する。高屈折材料に入射する時の反射損失を考えると、かなり良い透明性を示し、そして各カットオフ波長は 330nm 以下であった。十分に透明なフィルムであるといえる。

BmX および BpX から得られたフィルムは石英板で測定したため、最初の

透過率は異常に高かった。これは石英の屈折率は空気より大きい影響と考えられる。

次に屈折率について考察する。得られたフィルムはd線に1.718-1.730の高い平均屈折率を示した。MTTのホモポリマーと比較して、DPから得られた共重合体低い屈折率を示した。これは嵩高いジフェニルアミノ基の導入により分子容が大きくなる影響と考えられた。

Table 5.11 Optical properties of polymers

Polymer	d^a (μm)	Mode ^b	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	v_d^c
MTT-BmX	22	TE	1.7646	1.7315	1.7219	1.7317	19.5
		TM	1.7656	1.7320	1.7224		19.3
		(Δn)	0.0010	0.0005	0.0006)		
MTT/DP-BmX (50/50)	75	TE	1.7377	1.7189	1.7064	1.7179	23.0
		TM	1.7353	1.7158	1.7038		22.8
		(Δn)	0.0024	0.0031	0.0026)		
MTT/DP-BpX (50/50)	16	TE	1.7371	1.7191	1.7062	1.7179	23.3
		TM	1.7347	1.7155	1.7044		23.6
		(Δn)	0.0024	0.0036	0.0018)		
MTT/DP-BBP (50/50)	27	TE	1.7470	1.7240	1.7128	1.7236	21.1
		TM	1.7453	1.7226	1.7114		21.3
		(Δn)	0.0017	0.0014	0.0014)		
MTT/DP-BBP (70/30)		TE	1.7544	1.7307	1.7194	1.7302	20.8
		TM	1.7524	1.7291	1.7177		21.0
		(Δn)	0.0020	0.0016	0.0017)		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index. Δn : Birefringence (TE-TM). Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{\text{av}} = [(2n_{\text{TE}}^2 + n_{\text{TM}}^2) / 3]^{1/2}$

(2) MTT と AN からのコポリマーの合成

Table 5.12 には各波長における面内、面外屈折率とそこから算出されたアッベ数と平均屈折率を示した。

得られたポリマーの屈折率は1.73以上であった、NH基を導入すると屈折率が上がった、これはNH基の水素結合による、分子容が小さくなることと考えられる。

Table5.12 Optical properties of polycyanurates

Polymer (mol%)	d^a (μm)	Mode ^{b)}	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	v_d^c
AN-BpX	13	TE	1.7543	1.7319	1.7205	1.7316	21.7
		TM	1.7530	1.7311	1.7194		
		(Δn)	0.0013	0.0008	0.0011)		
AN-BBP	17	TE	1.7720	1.7397	1.7275	1.7389	16.6
		TM	1.7695	1.7375	1.7252		
		(Δn)	0.0025	0.0022	0.0023)		
MTT/AN-BmX (50/50)	28	TE	1.7545	1.7333	1.7221	1.7331	22.6
		TM	1.7540	1.7327	1.7219		
		(Δn)	0.0005	0.0006	0.0002)		
MTT/AN-BpX (50/50)	25	TE	1.7541	1.7323	1.7213	1.7319	22.3
		TM	1.7527	1.7310	1.7200		
		(Δn)	0.0014	0.0013	0.0013)		
MTT/AN-BBP (50/50)	28	TE	1.7670	1.7418	1.7295	1.7411	19.8
		TM	1.7642	1.7397	1.7278		
		(Δn)	0.0028	0.0021	0.0017)		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index. Δn : Birefringence (TE–TM). Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{\text{dav}} = [(2n_{\text{TE}}^2 + n_{\text{TM}}^2) / 3]^{1/2}$

(3) MTT、AN と様々なジブROMAIDからのコポリマーの合成

得られたポリマーの屈折率は 1.73-1.74 以上であった、硫黄の含有量とポリマーの屈折率は正関連する。カットオフ波長は 330nm 以下であって、可視領域に良い透明性を示した。

Table5.13. Transparency of polymers

Polymer	d^a (μm)	$\lambda_{\text{cutoff}}^a$ (nm)	T_{400}^b (%)
MTT/AN-BpX/BPS (50/50/50/50)	11	325	81
MTT/AN-BpX/BPS (50/50/25/75)	28	328	74
MTT/AN-BpX/BPS (75/25/25/75)	15	328	65
MTT/AN-BpX/BPS (75/25/10/90)	42	329	77

a) Film thickness. b) Cutoff wavelength. c) transmittance at 400 nm

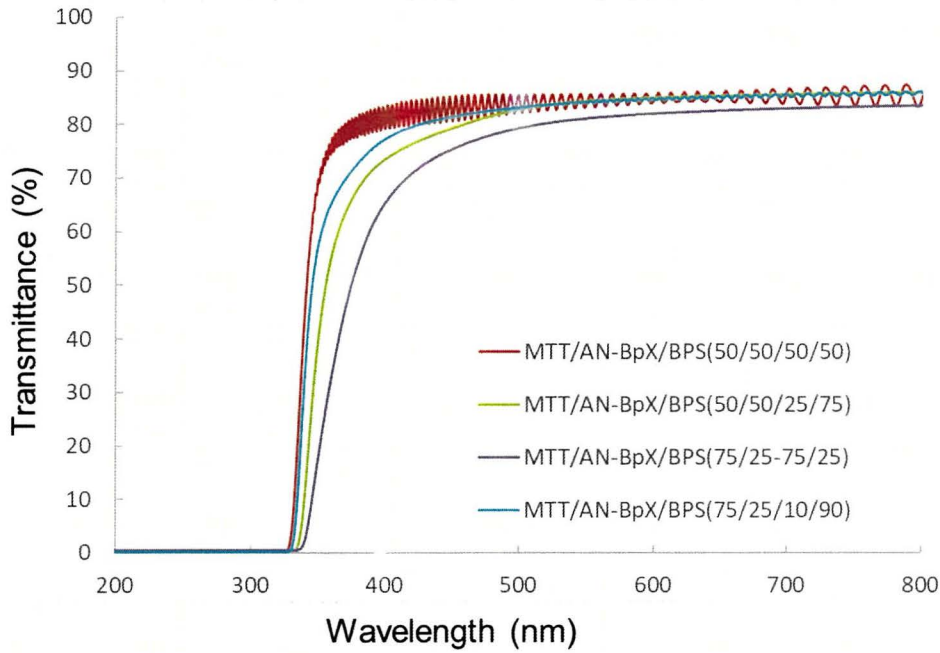


Figure 5.6. UV-vis spectra of polymer films.

Table 5.14 Optical properties of polythiocyanurates

Polymer	d^a (μm)	Mode ^b	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	v_d^c
MTT/AN- BpX/BPS (50/50/50/50)	11	TE	1.7597	1.7375	1.7261	1.7372	22.0
		TM	1.7586	1.7365	1.7254		
		(Δn)	0.0011	0.0010	0.0007		
MTT/AN- BpX/BPS (50/50/25/75)	28	TE	1.7627	1.7399	1.7283	1.7397	21.5
		TM	1.7615	1.7392	1.7281		
		(Δn)	0.0012	0.0007	0.0002		
MTT/AN- BpX/BPS (75/25/25/75)	15	TE	1.7628	1.7402	1.7291	1.7401	22.0
		TM	1.7619	1.7398	1.7287		
		(Δn)	0.0009	0.0004	0.0004		
MTT/AN- BpX/BPS (75/25/10/90)	42	TE	1.7640	1.7417	1.7301	1.7415	21.9
		TM	1.7630	1.7410	1.7297		
		(Δn)	0.0010	0.0007	0.0004		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index. Δn : Birefringence (TE–TM). Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{av} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$

全てのフィルムは、可視領域の範囲に無色透明性を示し、そして各カットオフ波長は 330nm 以下であった。屈折率は 1.73 から 1.74 と高く高屈折率ポリマーができた。これは、高いモル屈折を有する硫黄原子およびトリアジン環に起因する。

5-4 結言

MTT のガラス転移温度を上げるため、AN と DP から共重合体を重合した。得られた共重合体の性質を検討した結果、以下のことが明らかとなった。ジフェニルアミノ基を有する DP と重合する場合は、共重合体のガラス転移温度は 153°C まで上がったが、平均屈折率は 1.72 に低下した。これは嵩高いジフェニル構造により分子容が大きくなる影響と考えられる。

アリミノ基を有する AN と重合する場合は、共重合体の平均屈折率が 1.741 と高くなった、ガラス転移温度は 140°C まで上がった。NH 基を導入すると屈折率が上がることを示した。そして硫黄含有量の高いスルフィド基を有する BPS と重合して、平均屈折率は 1.742 まで上がった。得られたポリマーのキャストフィルムは可視領域に良好な透明性を示した。

以上のことより、合成したポリチオシアヌレートは今まで最も高い屈折率を有するが、1.75 以上にならなかった。目標達成するため、新規な分子屈折の高い構造が必要と思われた。

参考文献

- (1) 史 松炎；岩手大学工学研究科修士論文 (2017)
- (2) M. Ghaemy, S. Shabzendedar, M, Taghavi, *Journal of Polymer Research*, **21**, 1-17 (2014)

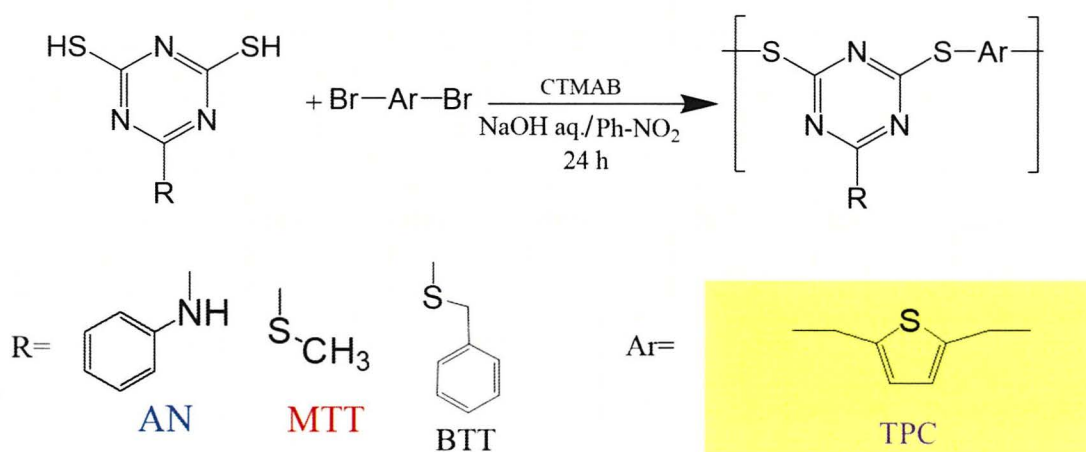
第六章

トリアジンジチオールと 2,5-ビス
(クロメチル)チオフェン (TPC)
からの重縮合によるポリチオシア
ヌレート合成と特性

6-1 緒言

前章の結果より、屈折率 1.75 以上のポリチオシアヌレートを開発するため、さらに高硫黄含有量構造を有するジブロマイドを合成する必要がある。チオフエン構造を有する 2,5 ビス(クロロメチル)チオフエン(TPC)を選択した。チオフエン構造は分子屈折の高いイオウ原子と C=C を含むことから、高屈折率高分子のモノマーとして利用できると思われる。

本章では、高硫黄含有量構造を有する 2,5 ビス(クロロメチル)チオフエン(TPC)を用いて、トリアジンジチオールとの界面重縮合によりポリチオシアヌレートを作成し、その光学特性などの諸特性を評価した。



6-2 実験

6-2-1 試薬と溶媒

・試薬

2-アニリノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (AN)

三協化成株式会社より購入したものを DMF にて再結晶し、ジエチルエーテルで洗浄したものを使用した。

2-メチルチオ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (MTT)

三協化成株式会社より購入したものを THF/ヘキサンにて再結晶し使用した。

2-フェニルメチルチオ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (BTT)

三協化成株式会社より購入したものを THF/ヘキサンにて再結晶し使用した。

ヘキサ-n-デシルトリメチルアンモニウムブロミド (セチルトリメチルアンモニウムブロミド : CTMAB)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

水酸化ナトリウム (97%)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。水酸化ナトリウム (97%)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

チオフェン

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用

トリオキサン

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用

・溶媒

メタノール

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

ニトロベンゼン(Ph-NO₂)

東京化成工業株式会社から購入したものを水素化カルウムにより脱水、減圧蒸留して使用した。

塩酸

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した

6-2-2 モノマー合成

(1) 2,5 ビス(クロロメチル)チオフェン(TPC)の合成

Ogaki らの報告した方法により、以下の条件で TPC を合成した⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。4.5g のトリオキサン (50mmol) および 50mL の濃塩酸(36wt%)を 100mL のフラスコに入れた。室温で 10 分間攪拌し、4mL チオフェン(50mmol)を加えて室温で 5 時間攪拌した。

反応した懸濁液を吸引濾過して、固体をジエチルエーテルで洗って、ろ液を回収して、Na₂CO₃水溶液で中和して、ジエチルエーテルと分液する。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレーターで溶媒を除いた後、黒色オイルが得られた。このオイルを減圧蒸留して、無色オイルを得た。このオイルを冷蔵庫に一晩放置して、無色結晶を得た

形状：無色結晶

収量：3.85g

収率：42%

融点：35 °C (lit 36-37 °C)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4.75 (s, 4H), 6.92 (s, 2H).

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 40.47, 127.51, 141.85.

6-2-2 ポリチオシアヌレートの合成

AN-TPC の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに AN 5907g (2.50 mmol)と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に TPC 0.4525g (2.50 mmol) とニトロベンゼン (3.0 mL) を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は窒素中で 30 °C で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液を、少量の酢酸を加えたメタノール (300 mL) に投入して、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：39%

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMF): δ 4.77 (s, 4H), 7.04-7.12 (2H), 7.25 (1H), 7.49 (2H), 7.93 (2H), 10.45 (1H).

Anal. Calcd. (%):

C:52.30 H:3.51 N:16.26(%); Found (%): C:52.17 H:3.59 N:16.34(%)

MTT-TPC の合成

AN-TPC と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：58%

BTT-TPC の合成

AN-TPC と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：60%

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMF): δ 4.62 (s, 2H), 4.77 (s,4H), 7.09 (2H), 7.47-7.59 (5H).

Anal. Calcd. (%):

C:51.17 H:3.49 N:11.19(%); Found (%): C:51.14 H:3.48 N:11.48(%)

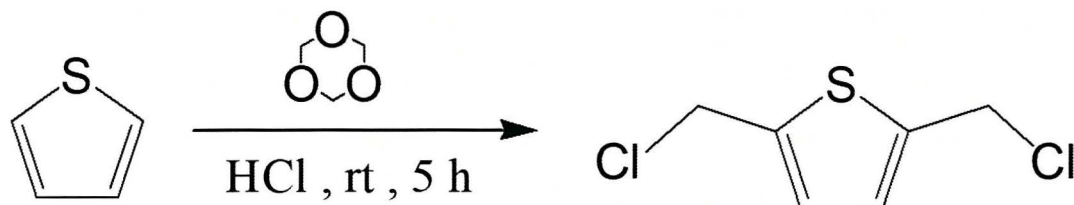
6-2-3 測定および分析機器

2-2-4 と同様に行った。

6-3 結果と考察

6-3-1 モノマー合成

(1) 2,5 ビス(クロロメチル)チオフェン(TPC)の合成



ビス(ブロモメチル)チオフェンが不安定すぎるため、本研究はブロマイドより安定のクロロメチルを合成した。チオフェンとトリオキサンを濃塩酸中で反応

させて、チアンスレンを生成する。反応した懸濁液を吸引濾過して、固体をジエチルエーテルで洗って、ろ液を回収して、 Na_2CO_3 水溶液で中和して、ジエチルエーテルと分液する。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレーターで溶媒除いた後、黒色オイルが得られた。このオイルを減圧蒸留して、無色オイルを得た。このオイルを冷蔵庫に一晩放置して、無色結晶を得た。生成物の同定は ^1H NMR、 ^{13}C NMRにより行い、メチレン基に対応するプロトンのピークは、 ^1H NMR スペクトルで4.75にはっきりと観察された。チオフェン環とメチレン基の(40.47, 127.51, 141.85, ppm)の ^{13}C に対応する炭素の特徴的なピークも明確に観察された。これらのデータから、目的物が合成できていることを確認した。

得られたモノマーは着色しやすいため、低温、窒素中で保存する。

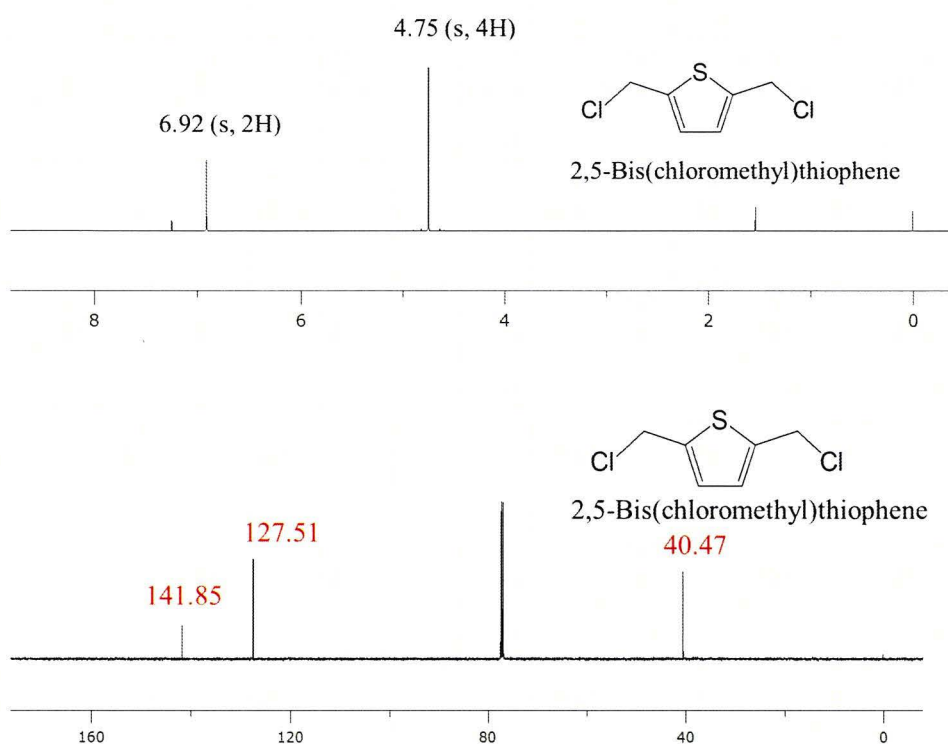
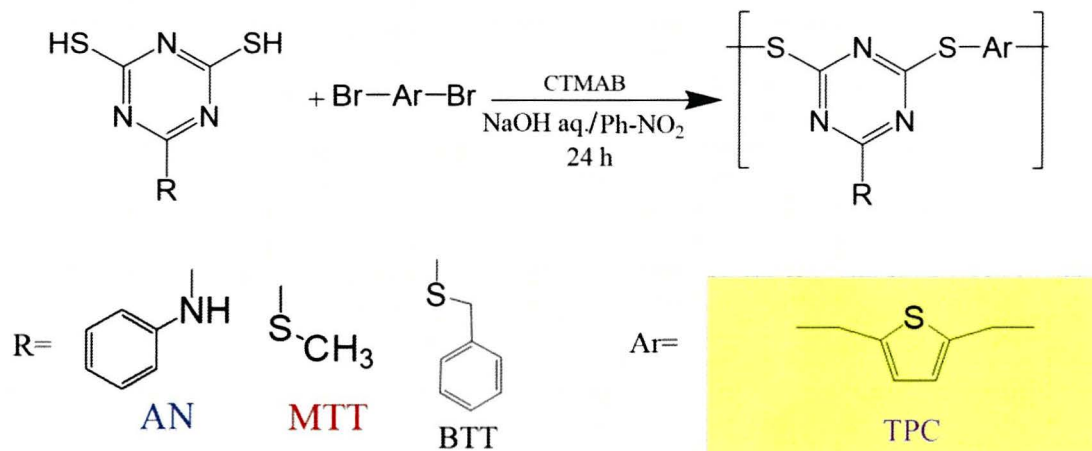


Figure 6.1 ^1H and ^{13}C NMR spectra of TPC samples in CDCl_3

6-3-2 ポリチオシアヌレート合成



この系の重合溶媒については、2-3-1と同様である。

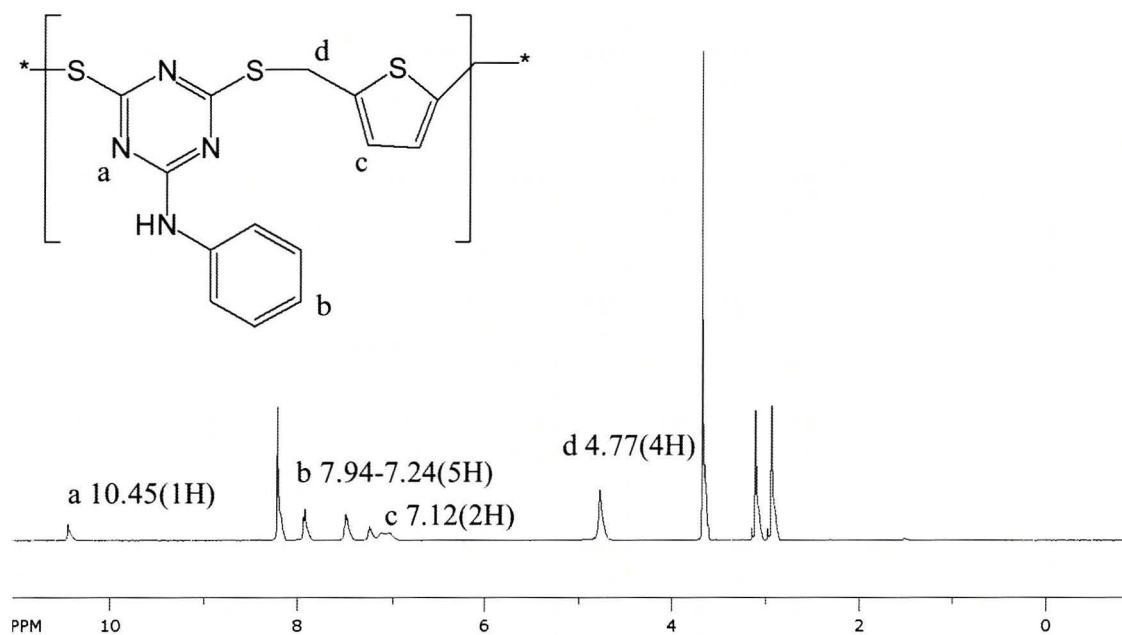


Figure 6.2 ¹H NMR spectra of AN-TPC samples in DMF

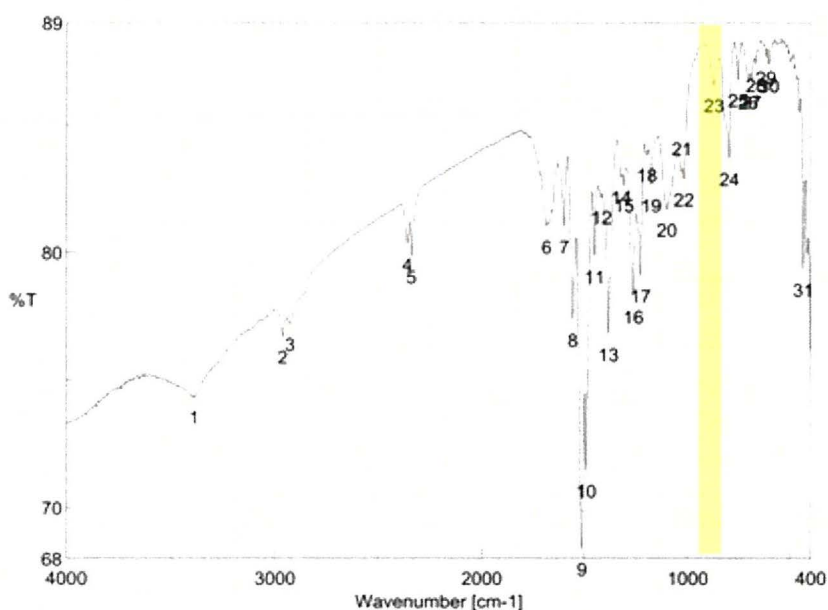


Figure 6.3 FT-IR spectra of BTT-TPC

TPC は空気中に分解性を示した。この劣化を抑えるため、窒素中で重合した。得られたポリマーの同定は $^1\text{H NMR}$ により行い、チオール基に対応するプロトンのピークは消えて、メチレン基のピークが観察された。FT-IR (KBr) では、C-S 結合の特徴的な吸収が 872cm^{-1} に観察された。これらのデータから、目的物が合成できていることを確認した。

得られたポリマーの結果は Table 6.1 に示した。得られたポリマーは数平均分子量 10000 以上の高分子量体ができる。

Table 6.1. Results of polymers ^{a)}

Polymer (mol%)	Temp (°C)	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{\text{inh}}^{\text{b)}$ (dL/g)	$M_n^{\text{c)}} \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{\text{c)}$
AN-TPC	30	5	39	0.31	2.3	1.8
MTT-TPC	30	5	58	0.28	1.2	1.4
BTT-TPC	30	5	60	0.35	3.7	1.8

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

6-3-3 ポリチオシアヌレートの性質

6-3-3-1 溶解性

Table 6.2 に得られたポリチオシアヌレートの溶解性試験の結果を記載した。これらの結果から、得られたポリマーは NMP など極性有機溶媒に可溶であることがわかった。ポリマーを NMP に溶解し、キャストフィルムを作製することができた。

Table 6.2. Solubility of polymers. ^{a)}

Polymer	NMP	DMF	DMAc	Ph-NO ₂	THF	CHCl ₃
MTT-TPC	++	-	-	++	±	-
BTT-TPC	++	-	-	++	±	-
AN-TPC	++	-	-	++	±	-

a) Polymer 10 mg/Solvent 5 mL (++: Soluble at room temperature ±: Partially soluble -: Insoluble)

b) NMP; *N*-methyl-2-pyrrolidone, THF; tetrahydrofuran.

6-3-3-2 熱特性

2-3-3-2 に述べたとおり、ポリマーの熱的性質としてガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)について評価した。

得られたポリマーのガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)は Table 6.3 に示した。TPC から得られたポリマーは BBP、BPS、BpX と比較すると、ガラス転移温度がかなり下がった。これはチオフエンの曲がりくねった構造の影響と考えられる。全てのポリマーは 290°C まで分解せず熱安定性が確認された。熱分解温度とガラス転移温度はかなり大きな差があるため、熱成型できると考えられる。

Table 6.3. Thermal property of polymers.

Polymer (mol%)	T_g^a (°C)	T_{d5}^b (°C)		T_{d10}^b (°C)	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
AN-TPC	111	273	289	284	294
MTT-TPC	87	300	308	308	317
BTT-TPC	72	283	297	286	301

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C/min.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min.

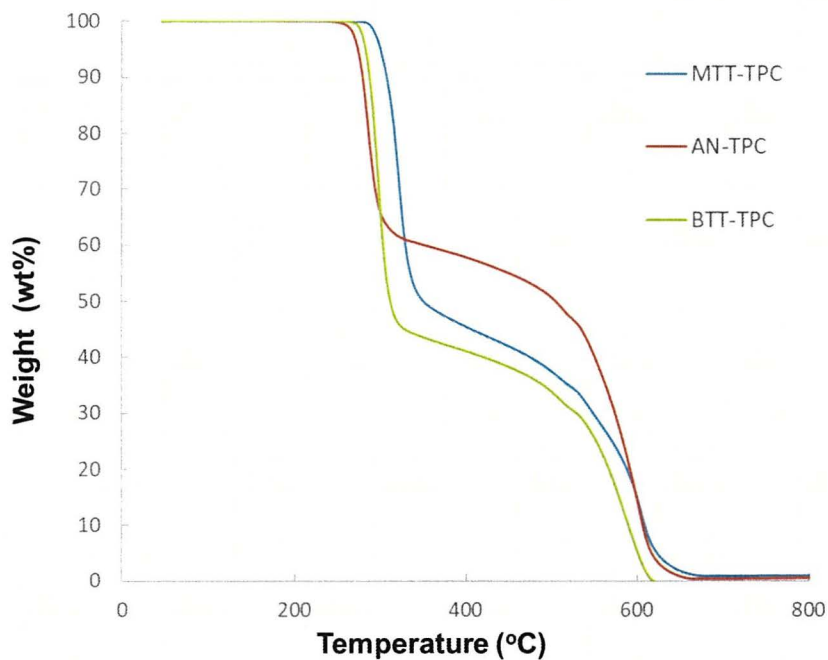


Figure 6.4. TG curves of homopolymers under air.

6-3-3-3 光学特性

光学特性は、高屈折率ポリマーにとって最も重要な特性の1つである。フィルムの透明性は、UV-vis 透過率によって評価した。

Table 6.4 にはポリマーの光学透明性、Table 6.5 には各波長における面内、面外屈折率とそこから算出されたアッベ数を示した。また、Figure 6.2 には作製したポリシアヌレートフィルムの紫外・可視吸収スペクトルにより測定した透過率を示した。

初めに透明性について述べる。全てのポリマーから得られたフィルムの400nm 波長の透過率は50%以下になった。

続いて、屈折率に進む。TPC から得られたポリマーのd線の平均屈折率は1.74~1.75の高い数値を示した。これはチオフェンの高硫黄含有量の影響と考えられる。

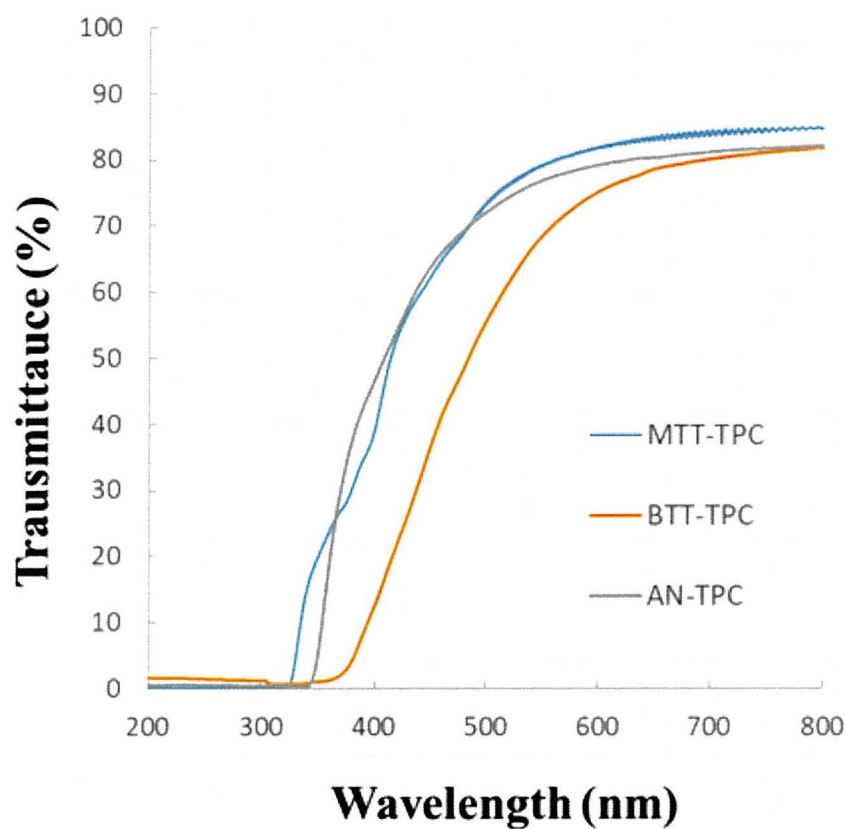


Figure 6.5 UV-vis spectra of polymers films.

Table 6.4. Transparency of polymers

Polymer (mol%)	Thickness	λ_{cutoff} ^{a)} (nm)	T_{400} ^{b)} (%)
AN-TPC	50	342	47
MTT-TPC	31	325	39
BTT-TPC	(70	347	12)

a) Film thickness. b) Cutoff wavelength. c) transmittance at 400 nm.

Table 6.5 Optical properties of polymers

Polymer (mol%)	$d^{a)}$ (μm)	Mode ^{b)}	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	$v_d^{c)}$
AN-TPC	105	TE	1.7692	1.7456	1.7353	1.7458	22.0
		TM	1.7691	1.7463	1.7345		21.6
		(Δn)	0.0001	0.0007	0.0008		
MTT-TPC	31	TE	1.7735	1.7511	1.7409	1.7507	23.0
		TM	1.7709	1.7500	1.7403		24.5
		(Δn)	0.0026	0.0011	0.0006		
BTT-TPC	71	TE	1.7569	1.7366	1.7279	1.7365	25.4
		TM	1.7555	1.7363	1.7270		25.8
		(Δn)	0.0014	0.0003	0.0009		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index.

Δn : Birefringence (TE–TM). Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$.

$$d) n_{\text{av}} = [(2n_{\text{TE}}^2 + n_{\text{TM}}^2) / 3]^{1/2}$$

チオフェン構造を有するTPCから得られたポリマーの屈折率が1.75以上となったが、可視領域に着色性を示した。

6-4 結言

2,5 ビス(クロロメチル)チオフェン(TPC)とトリアジンジチオール(AN, MTT, BTT)からポリチオシアヌレートを合成し、その性質を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

チオフェン構造有するジブロマイド(TPB)は不安定性を示し、取りあつかいが困難であるため、比較的安定なジクロリド体(TPC)に変更した。TPC から得られたポリマーは数平均分子量 10000 以上の高分子量体であり、有機溶媒に溶解性を示した。得られたポリマーの d 線の平均屈折率は 1.75 以上であった、これは高硫黄含有量のチオフェンを主鎖に導入すると、屈折率の向上につながったと考えられる。屈折率の目標が達成したが、可視領域に着色性を示した。これは光学材料の致命的な欠点であり、ほかの高硫黄含有量構造に進むことが必要である。

参考文献

- (1) Takuya Ogaki, Eisuke Ohta, Atsushi Yamamoto, Hiroyasu Sato, Kazuhiko Mizuno, Hiroshi Ikeda, *Tetrahedron Letters*, **55**, 4269-4273 (2014)
- (2) F. Banishoeib, A. Henckens, S. Fourier, G. Vanhooyland, M. Breselge, J. Manca,

- T.J. Cleij, L. Lutsen, D. Vanderzande, Le Huong Nguyen, Helmut Neugebauer, Niyazi Serdar Sariciftci, *Thin Solid Films*, **516**, 3978–3988 (2008).
- (3) Lu-Hui Li, Jin-Xue Zhang, Shao-Kang Jia, Guang Yang, *Transition Met Chem*, **41**, 107–113 (2016)

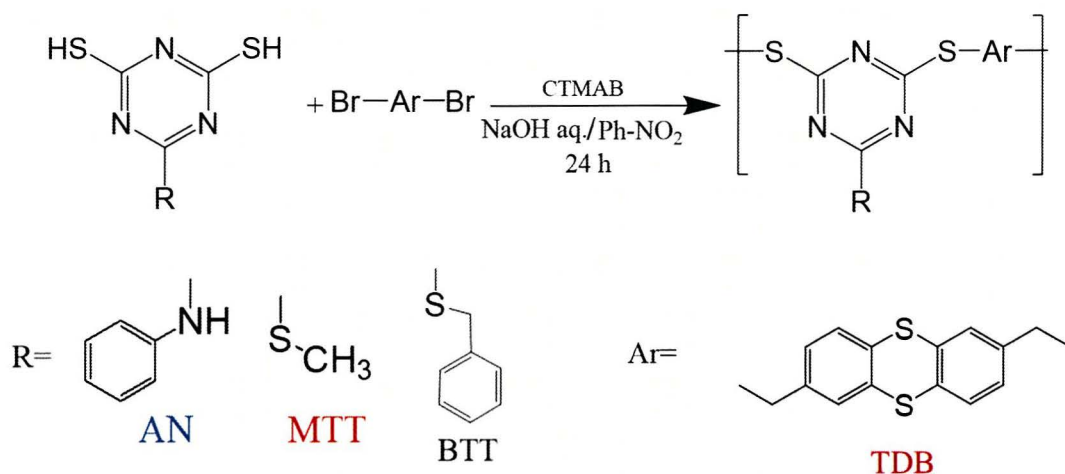
第七章

トリアジンジチオールと 2,7-ビス
(ブロモメチル)チアンスレン
(TDB)からの重縮合によるポリチ
オシアヌレート合成と特性

7-1 緒言

前章の結果より、チオフェン構造を有する TPC から得られたポリマーの d 線の平均屈折率は 1.75 以上にできたが、可視領域に着色性を示したため、イメージセンサーレンズに運用することは不可能であった。新規な高硫黄含有量を有するジブロマイドを開発するため、チアンスレン構造に着目した。近年、上田らはチアンスレン構造を有する高屈折率ポリマーを報告している。報告されたポリマーは可視領域に無色透明で、1.75 以上の屈折率を示したが、ガラス転移温度は高すぎるため、熱可塑性高屈折率樹脂として運用できなかった⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

本章はチアンスレン構造を有する新規なジブロマイド (TDB) を合成して、トリアジンジチオールとの重縮合により、ポリチオシアヌレートを作成し、その光学特性などの諸特性を評価した。



7-2 実験

7-2-1 試薬と溶媒

・試薬

2-アニリノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (AN)

三協化成株式会社より購入したものを DMF にて再結晶し、ジエチルエーテルで洗浄したものを使用した。

2-メチルチオ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (MTT)

三協化成株式会社より購入したものを THF/ヘキサンにて再結晶し使用した。

2-フェニルメチルチオ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール (BTT)

三協化成株式会社より購入したものを THF/ヘキサンにて再結晶し使用した。

α, α' -ジブロモ-m-キシレン (BmX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

α, α' -ジブロモ-p-キシレン (BpX)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

4,4'-ビス(ブロモメチル)ビフェニル (BBP)

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

ビス[4-(ブロモメチル)フェニル]スルフィド(BPS)

2-2-2 で合成したものをヘキサン/酢酸エチル (2:1) にて再結晶し使用した。

ヘキサ-n-デシルトリメチルアンモニウムブロミド (セチルトリメチルアンモニウムブロミド : CTMAB)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

水酸化ナトリウム (97%)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

p-トルエンチオール

東京化成工業株式会社より購入したものをそのまま使用した。

硫酸(98%)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

水酸化カリウム (97%)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

・溶媒

メタノール

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

ニトロベンゼン(Ph-NO₂)

東京化成工業株式会社から購入したものを水素化カルシウムにより脱水、減圧蒸留して使用した。

四塩化炭素

和光純薬工業株式会社から購入したものを五酸化二リンにより脱水、減圧蒸留して使用した

7-2-2 モノマー合成

(1) 2,7-ジメチル-チアンスレン(TDM)の合成

40 g の p-トルエンチオール (320mmol) および 160m L の 98%濃硫酸をトラップを備えた 300mL の三口丸底フラスコに入れた。室温で 24 時間攪拌した。得られた反応溶液を氷水に投入した後、KOH 水溶液で温度が上がらないように中和し、中和したものとジエチルエーテル分液して、有機層を無水硫酸ナトリウムで一晩乾燥して、エバポレーターで溶媒を除いた。粗生成物を 50°C で一晩減圧乾燥し、80°C で昇華精製した。昇華したものをエタノールで再結晶して白色針状結晶を得た。得られた白色針状結晶を 50°C で 12h 減圧乾燥した。

形状：白色針状結晶

収量：9.6g

収率：24.2%

融点：121-122 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.30 (s, 6H), 7.01, (d, 2H) 7.29 (s,2H), 7.32 (d, 2H).

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 20.99, 128.56, 128.57, 129.39, 132.29, 135.98, 137.83.

Anal. Calcd. (%):C:68.81 H:4.95 N:0.00(%); Found (%): C:68.47 H:4.97 N:0.00(%).

(2) チアンスレン-2,7-ジブロモ(TDB)の合成

4.88g の 2,7-ジメチルチアンスレン (TDM) (20mmol)、7.92g N-ブロモスクシンイミド(44mmol)、0.4g 過酸化ベンゾイルおよび 50m L 四塩化炭素を還流冷却器を備えた 100mL のフラスコに入れた。N₂ 中 80°C で 72 時間攪拌した。

反応懸濁液をエバポレーターで溶媒を除いた後、アセトンで粗生成物を洗浄し、120°C で 10 時間減圧乾燥し、粗生成物をクロロホルムから再結晶して白色針状結晶を得た。得られた白色針状結晶を 80°C で 10h 減圧乾燥した。

形状：白色針状結晶

収量：3.1g

収率：39%

融点：202-203 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4.43 (s, 4H), 7.25 (d, H), 7.26 (d, H), 7.41 (s, H), 7.43 (s, H), 7.48 (d, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 32.25, 128.64, 129.11, 129.26, 135.61, 135.96, 137.95.

Anal. Calcd. (%): C:41.81 H:2.51 N:0.00(%); Found (%): C:41.61 H:2.59N:0.00(%)

IR (KBr, cm⁻¹): 2377.8, 1561.1, 1539.9, 1455.0, 1218.8, 819.6

7-2-3 ポリチオシアヌレート of 合成

(1) MTT-TDB の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコにトリアジンジチオール (2.50 mmol) と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器に TDB 1.0050g (2.50 mmol) とニトロベンゼン (6.0 mL) を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70°C で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液を、少量の酢酸を加えたメタノール (300 mL) に投入して、30 分ほど攪拌した。固体を吸引濾過で回収を行った。少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール (300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：51%

¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ 2.36(3H), 4.35 (4H), 7.23-7.55 (6H).

Anal. Calcd. (%):C:50.09 H:3.04 N:9.73(%); Found (%): C:50.35 H:3.28N:9.99(%)

IR (KBr, cm^{-1}): 3044.1, 2373.9, 1577.5, 1559.2, 1473.4, 840.9

AN-TDB の合成

MTT-TDB と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：32%

^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ 4.18-4.31 (4H), 7.02-7.60 (11H), 10.32 (1H).

BTT-TDB の合成

MTT-TDB と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：51%

^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ 4.35 (6H), 7.16-7.53 (11H).

IR (KBr, cm^{-1}): 3025.8, 2920.7, 1541.8, 1475.3, 837.0

(2)BTT,TDB と活性ジブロミドからの共重合ポリマーの合成

BTT-TDB/BpX(50/50)の合成

スターラーチップ、玉入り冷却管を備え付けたナスフラスコに BTT 0.6775g (2.50 mmol)と 5.1mL 水酸化ナトリウム水溶液 (1M, 5.1mmol) を加え室温で完全に溶解させた。これに CTMAB (40 mol%) を加えた。そして別の容器にジブロミド (2.50 mmol) とニトロベンゼン(6.0 mL)を加え加熱をして完全に溶解させた。先のニトロベンゼン溶液をニトロベンゼン (2.0 mL) で流し込んだ。反応溶液は 70 °C で 24 時間激しく攪拌を行った。

反応溶液は少量の酢酸を加えた激しく攪拌したメタノール (300 mL) に投入を行い、粘稠な固体を得た。固体はニトロベンゼンを内包しているため、細かく砕き 30 分ほど攪拌することで除去をした。固体を吸引濾過で回収を行った。

少量の NMP に溶解し、ひだ折りろ紙を通して、攪拌しながらメタノール

(300mL) に滴下させることにより再沈殿させた。得られたポリマーを吸引濾過によってろ別した。これをシャーレに移して室温もしくは 80°C で 8 時間減圧乾燥を行った。

形状：白色繊維状固体

収率：62%

BTT-TDB/BBP(50/50)の合成

BTT-TDB/BpX(50/50)と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：71%

BTT-TDB/BBP(75/25)の合成

BTT-TDB/BpX(50/50)と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

収率：67%

BTT-TDB/BBP(10/90)の合成

BTT-TDB/BpX(50/50)と同様の方法で重合した。

形状：白色繊維状固体

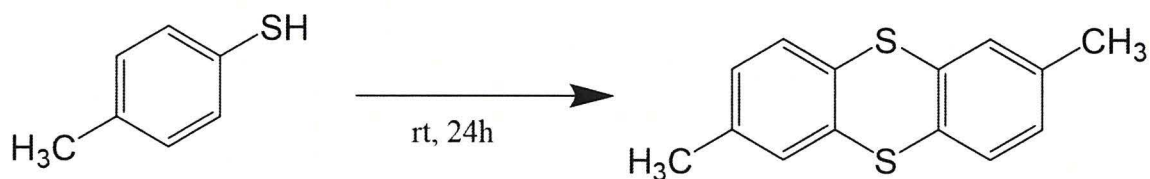
収率：79%

7-2-4 測定および分析機器

2-2-4 と同様に行った。

7-3 結果と考察

7-3-1 モノマー合成



(1)チアンスレン-2,7-ジメチル (TDM)の合成

本研究は、室温で合成を行うことによりチアンスレン基含むジメチルを合成した。Casarini たち報告した方法により、p-トルエンチオールを濃硫酸中で縮合反応させて、チアンスレンを生成する⁽⁴⁾。反応中生成した二酸化硫黄のガスをアルカリ性水溶液トラップで回収する。反応後、反応溶液を氷水に投入し、KOH水溶液で温度上がらないように中和し、中和したものとジエチルエーテル分液して、有機層を無水硫酸ナトリウムで一晩乾燥して、エバポレーターで溶媒を除く、粗生成物を 50℃で一晩減圧乾燥し、80℃で昇華精製する。昇華したものをエタノールで再結晶して白色針状結晶を得た。生成物の同定は ¹H NMR、¹³C NMR により行い、チアンスレン構造に対応するプロトンのピークは、¹H NMR スペクトルで 7.01, 7.29, 7.32, ppm にはっきりと観察された。目的物が合成でき

ていることを確認した。

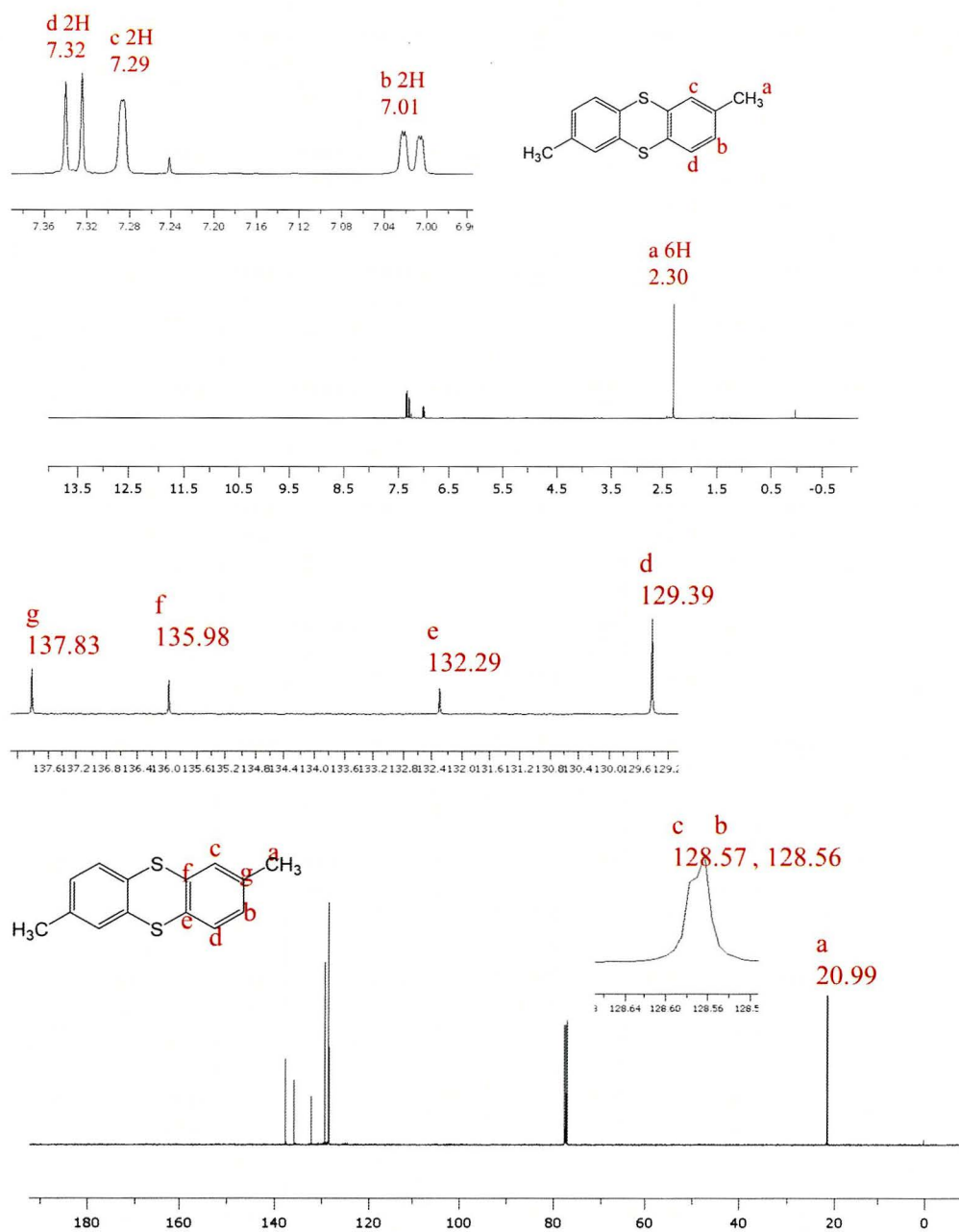
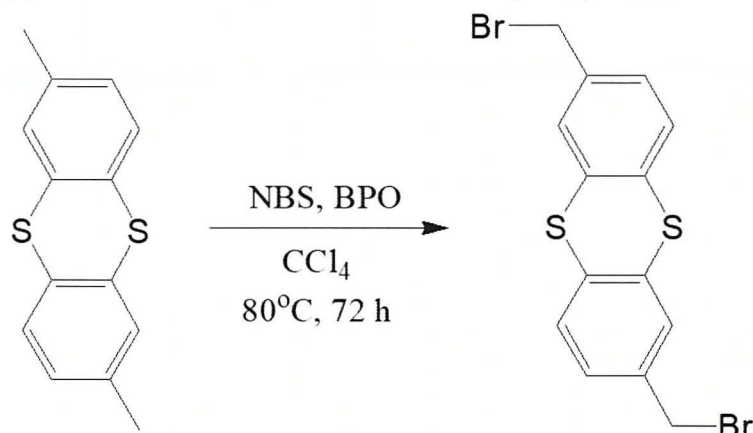
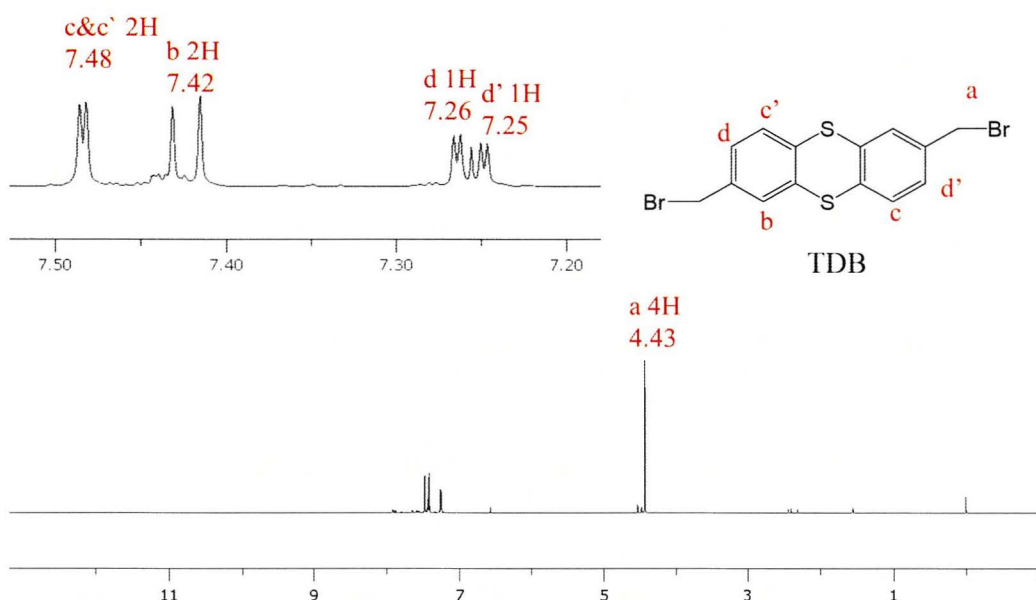


Figure 7.1 ^1H and ^{13}C NMR spectra of TDM samples in CDCl_3

(2)チアンスレン-2,7-ジブロマイド (TDB)の合成



本研究は、80°Cでラジカル反応を行うことによりチアンスレン基含むジブロマイドを合成した。Mathew たちの報告を参考して、この反応条件を選んだ⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。ジメチルチアンスレン (TDM)と2当量のN-ブロモスクシンイミドとラジカル開始剤の過酸化ベンゾイル(BPO)を四塩化炭素中で反応させた。反応後、反応懸濁液をエバポレーターで溶媒を除いた後、アセトンで粗生成物を洗浄し、120°Cで10時間減圧乾燥し、粗生成物をクロロホルムから再結晶して白色針状結晶を得た。得られた白色針状結晶を80°Cで10h減圧乾燥した。生成物の同定は¹H NMR、¹³C NMRにより行い、メチレン基に対応するプロトンのピークは、¹H NMR スペクトルで4.43ppmにはっきりと観察された。メチレン基の(32.25 ppm)の¹³Cに対応する炭素の特徴的なピークも明確に観察された。これらのデータから、目的物が合成できていることを確認した。



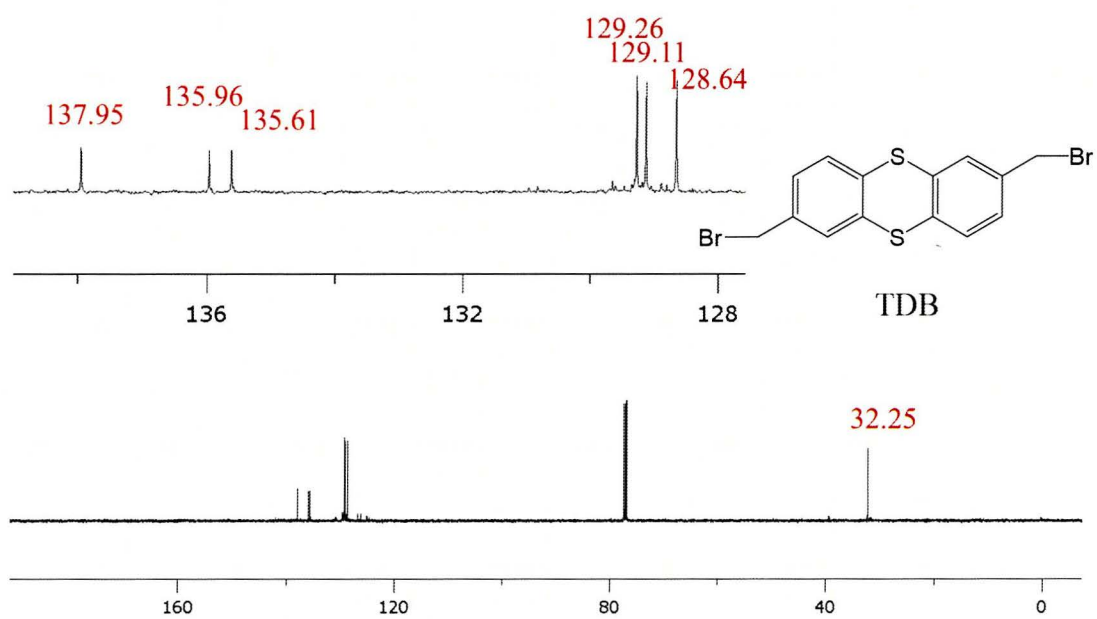


Figure 7.2 ^1H and ^{13}C NMR spectra of TDM samples in CDCl_3

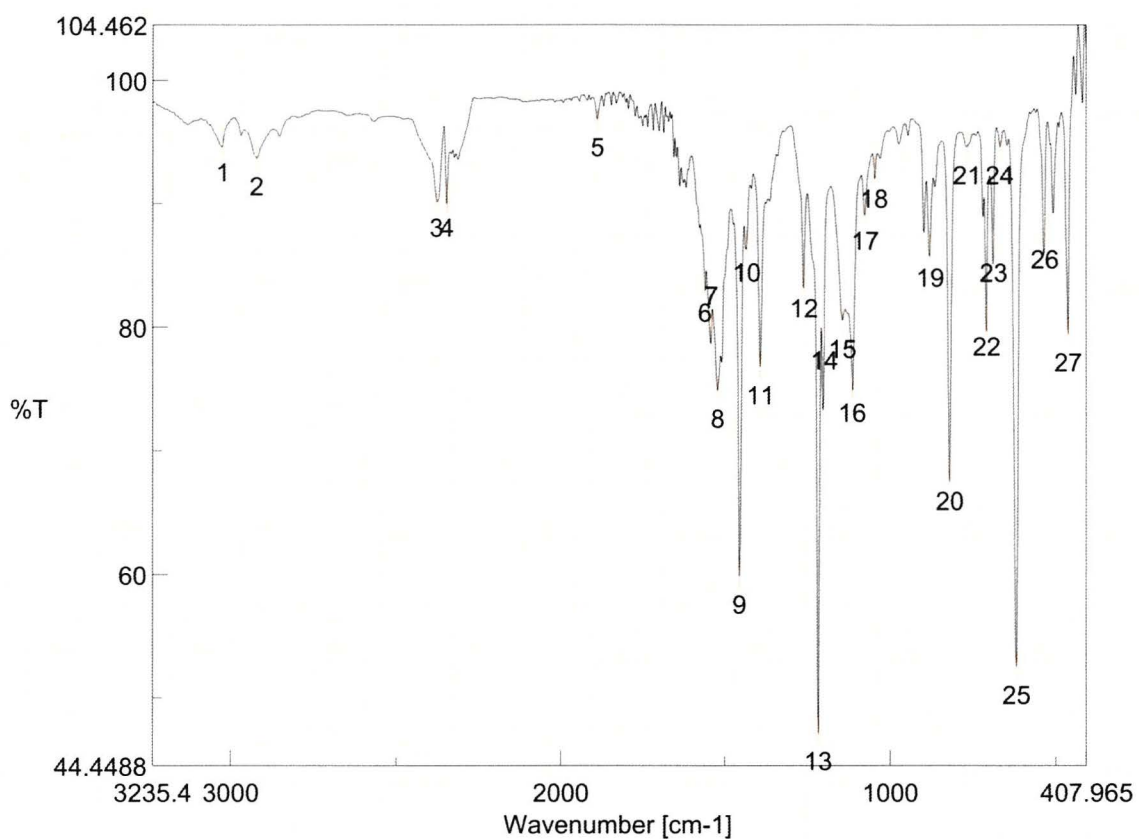
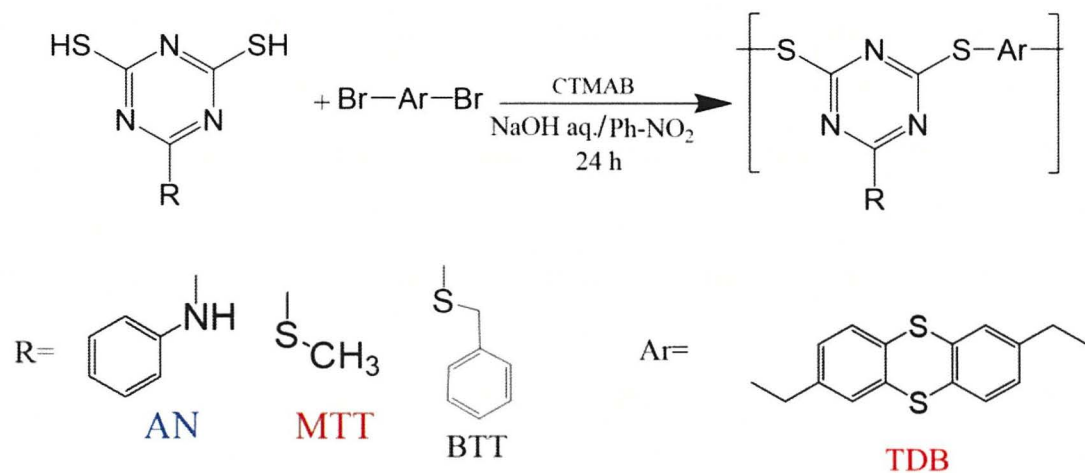


Figure 7.3 FT-IR spectra of TDB

7-3-2 ポリチオシアヌレート合成



この系の重合溶媒については、2-3-1と同様である。

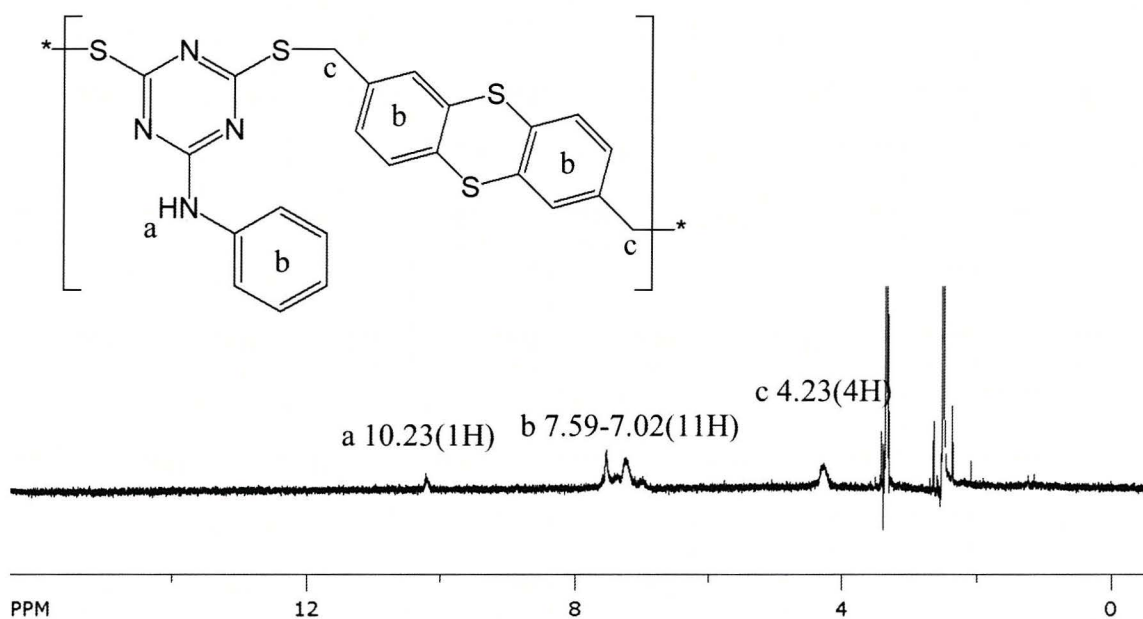


Figure 7.4 ^1H NMR spectra of AN-TDB samples in DMSO

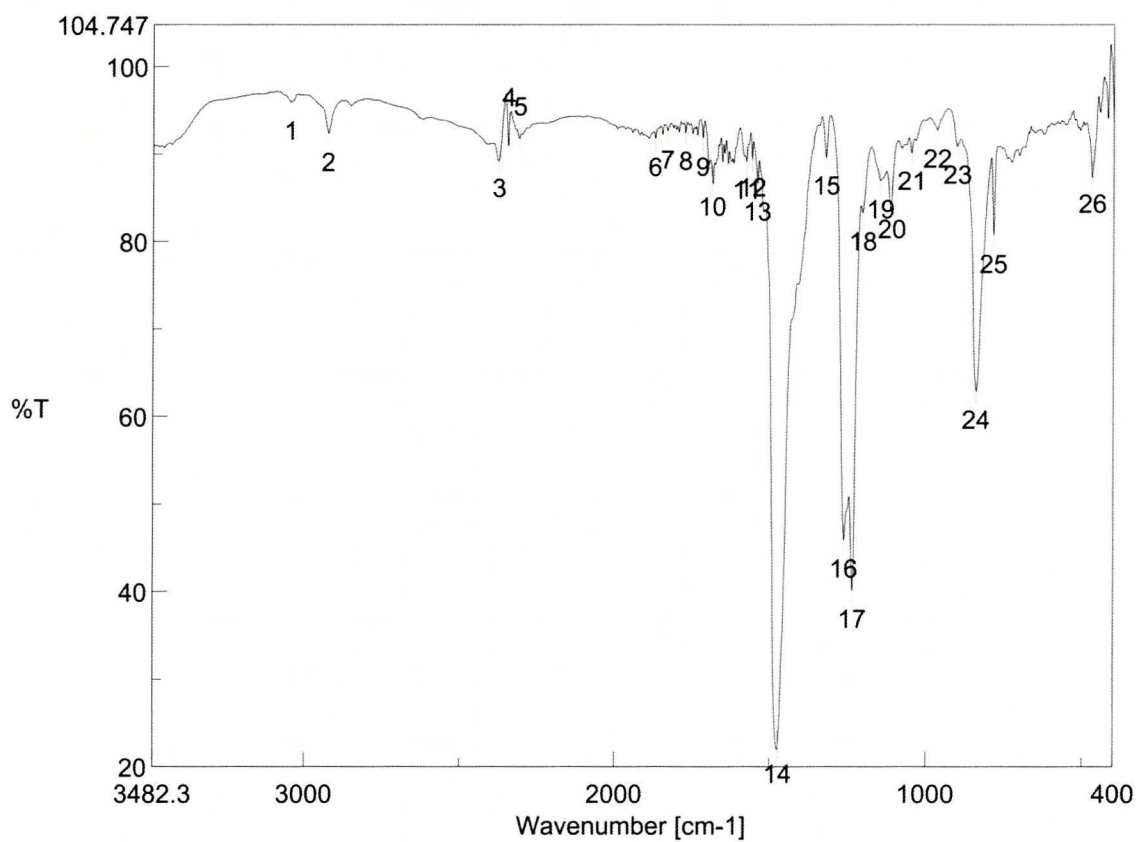


Figure 7.5 FT-IR spectra of MTT-TDB

以上の条件をふまえ、新たなジブロマイドから新規なポリチオシアヌレート合成した。重合溶媒にはニトロベンゼンを用い、適した温度で 24 時間攪

拌しポリマーを得た。

得られたポリマーの同定は $^1\text{H NMR}$ により行い、チオール基に対応するプロトンのピークは消えて、FT-IR (KBr) では、-S-からの特徴的な吸収が 839cm^{-1} に観察された。これらのデータから、目的物が合成できていることを確認した。

得られたポリマーの結果は Table 7.1 に示した。得られたポリマーは数平均分子量 10000 以上の高分子量体できた。

Table 7.1. Results of polymers ^{a)}

Polymer (mol%)	Temp °C	Ph-NO ₂ (mL)	Yield (%)	$\eta_{\text{inh}}^{\text{b)}}$ (dL/g)	$M_n^{\text{c)}}$ × 10 ⁻⁴	$M_w/M_n^{\text{c)}}$
AN-TDB	70	8	32	0.38	4.6	2.9
MTT-TDB	70	8	51	0.21	1.2	1.8
BTT-TDB	70	8	51	0.43	6.1	2.3

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

Table 6.2. Results of copolymer ^{a)}

Polymer (mol%)	Temp °C	Solvent (mL)	Yield (%)	$\eta_{\text{inh}}^{\text{b)}}$ (dL/g)	$M_n^{\text{c)}}$ × 10 ⁻⁴	$M_w/M_n^{\text{c)}}$
BTT-TDB/BpX(50/50)	70	6	62	0.42	4.8	2.7
BTT-TDB/BBP(50/50)	70	6	71	0.67	8.1	2.5
BTT-TDB/BBP(75/25)	70	6	67	0.38	5.3	2.1
BTT-TDB/BBP(90/10)	70	8	79	0.37	4.6	2.3

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, Ph-NO₂/H₂O; base, NaOH (5.1 mmol); catalyst,

Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB) (40 mol%); time, 24 h.

b) NMP, 30 °C, 0.5 g/dL.

c) Determined by GPC (PSt, NMP containing 0.01 M of LiBr).

7-3-3 ポリチオシアヌレート of 性質

7-3-3-1 溶解性

Table 7.3 と Table 7.4 に得られたポリチオシアヌレートの溶解性試験の結果を記載した。これらの結果から、得られたポリマーは NMP など極性有機溶媒に可溶であることがわかった。ポリマーを NMP に溶解し、キャスト法により容易にフィルムを作製することができた。

Table 7.3. Solubility of polymers. ^{a)}

Polymer (mol%)	NMP	DMF	DMAc	Ph-NO ₂	THF	CHCl ₃
AN-TDB	++	++	++	++	++	-
MTT-TDB	++	-	-	++	-	-
BTT-TDB	++	-	-	++	±	-

a) Polymer 10 mg/Solvent 5 mL (++: Soluble at room temperature ±: Partially soluble -: Insoluble)

b) NMP; N-methyl-2-pyrrolidone, THF; tetrahydrofuran.

Table 7.4. Solubility of copolymers. ^{a)}

Polymer (mol%)	NMP	DMF	DMAc	Ph-NO ₂	THF	CHCl ₃
BTT-TDB/BpX(50/50)	++	-	-	++	±	-
BTT-TDB/BBP(50/50)	++	-	-	++	±	-
BTT-TDB/BBP(75/25)	++	-	-	++	±	-
BTT-TDB/BBP(90/10)	++	-	-	++	±	-

a) Polymer 10 mg/Solvent 5 mL (++: Soluble at room temperature ±: Partially soluble -: Insoluble)

b) NMP; N-methyl-2-pyrrolidone, THF; tetrahydrofuran.

7-3-3-2 熱特性

得られたポリマーのガラス転移温度(T_g)および熱分解温度(T_d)は Table 7.5 と Table 7.6 に示した。得られたポリマーの中で、TDB は比較的の高いガラス転移温度(ビフェニル基より 20°C 高い)を示した。これはチアンスレン構造中連続な芳香環と複素環の影響と考えられる。全てのポリマーは 300°C まで分解せず熱

安定性を示した。熱分解温度とガラス転移温度の差が 50°C以上あるため、射出成型に利用できると考えられる。その結果を Table 7.5 と Table 7.6 に示し、ホモポリマーの TG 曲線を Figure 7.6 に示した。

Table 7.5. Thermal property of polymers.

Polymer (mol%)	T_g^a (°C)	$T_{d5}^{b)}$ (°C)		$T_{d10}^{b)}$ (°C)	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
AN-TDB	160	310	313	322	331
MTT-TDB	139	307	307	328	332
BTT-TDB	120	289	298	310	322

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C/min.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min.

Table 7.6. Thermal property of copolymers

Polymer (mol%)	T_g^a (°C)	$T_{d5}^{b)}$ (°C)		$T_{d10}^{b)}$ (°C)	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
BTT-TDB/BpX(50/50)	102	305	312	326	336
BTT-TDB/BBP(50/50)	112	326	336	333	344
BTT-TDB/BBP(75/25)	116	318	334	328	343
BTT-TDB/BBP(90/10)	118	323	333	333	340

a) By DSC in nitrogen at heating rate of 10 °C/min.

b) 5%, 10% weight loss temperature by TG measurement in air or nitrogen at a heating rate of 10 °C/min.

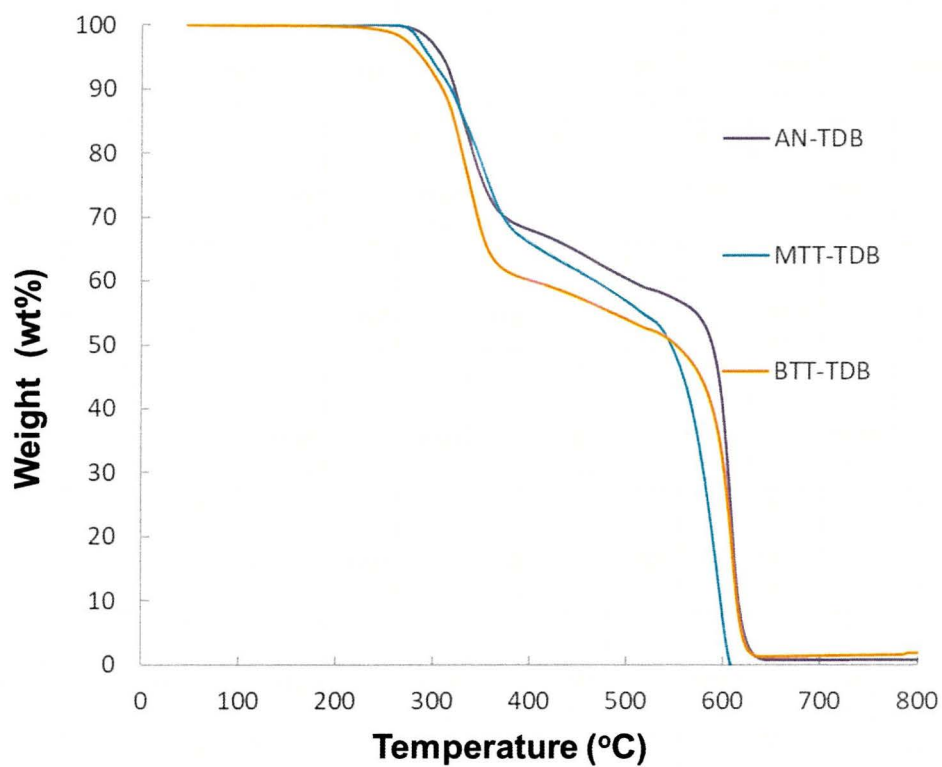


Figure 7.6. TG curves of homopolymers under air.

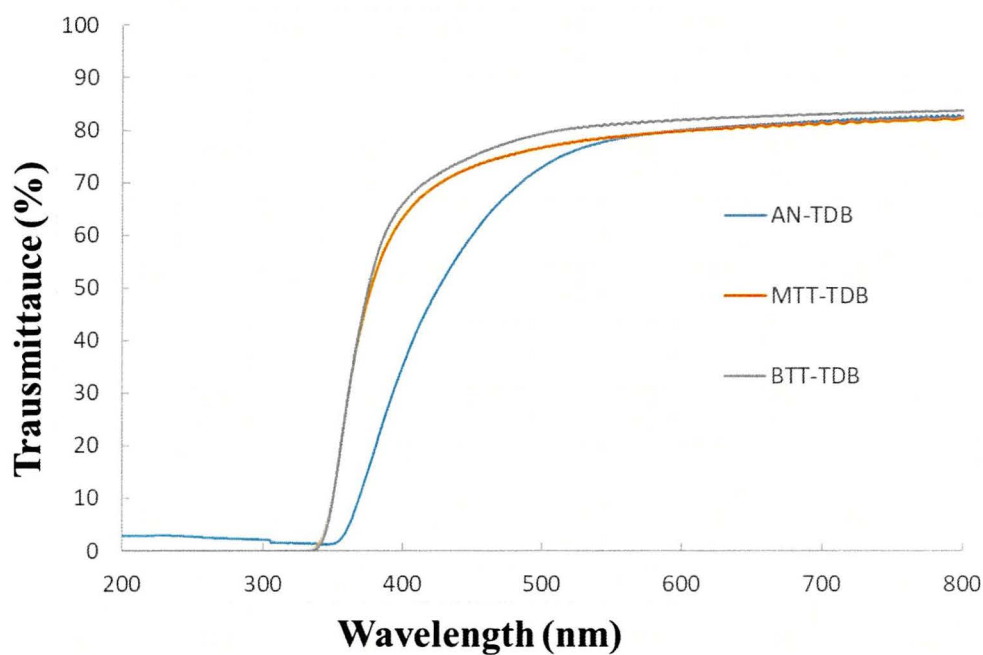


Figure 7.7 UV-vis spectra of polycyanurate films.

7-3-3-3 光学特性

光学特性は、高屈折率ポリマーにとって最も重要な特性の1つである。フィルムの透明性は、UV-vis 透過率によって評価した。

Table7.7 と Table 7.8 にはポリマーの光学透明性、Table 7.9 と Table7.10 には各波長における面内、面外屈折率とそこから算出されたアッベ数を示した。また、Figure7.3 には作製したポリシアヌレートフィルムの紫外・可視吸収スペクトルにより測定した透過率を示した。

初めに透明性について述べる。MTTとBTTから得られたフィルムのカットオフ波長は340nm以下で可視領域に良好な透明性を示した。

続いて、屈折率に進む。TDBから得られたホモポリマーのd線の平均屈折率は1.76 ~ 1.77ほど高い数値を示した。これはチアンスレンの高硫黄含有量の影響と考えられる。その中MTT-TDBは最も高い屈折率1.768を示した。

複屈折を抑えるため、BTTからの共重合体も合成した。得られた共重合体は1.75以上の屈折率を有する。複屈折はゼロまで抑えることができた。

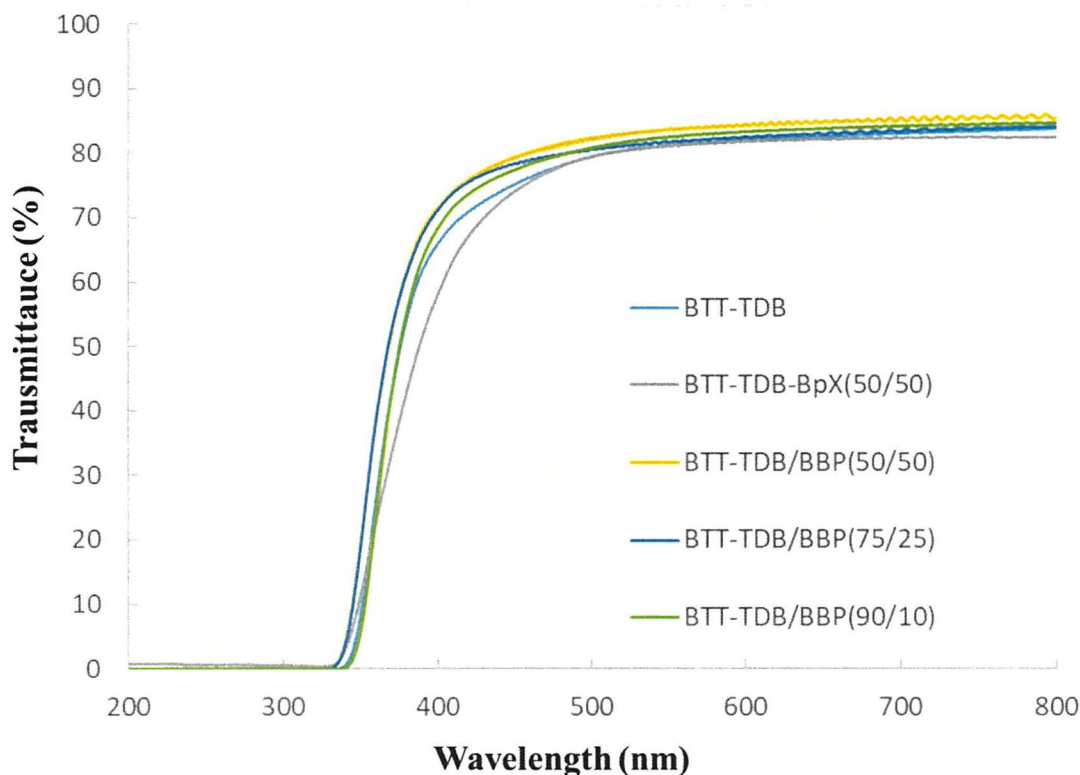


Figure7.8 UV-vis spectra of polymer films.

Table 7.7. Transparency of polymers.

Polymer (mol%)	Thick ness	λ_{cutoff}^{a)} (nm)	T₄₀₀^{b)} (%)
AN-TDB	22	353	35
MTT-TDB	15	338	63
BTT-TDB	17	339	66

a) Cutoff wavelength. b) transmittance at 400 nm.

Table 7.8. Transparency of polymers

Polymer (mol%)	Thick ness	λ_{cutoff}^{a)} (nm)	T₄₀₀^{b)} (%)
BTT-TDB/BpX (50/50)	30	330	58
BTT-TDB/BBP (50/50)	25	333	72
BTT-TDB/BBP (75/25)	22	333	71
BTT-TDB/BBP (90/10)	22	341	68

a) Cutoff wavelength. b) transmittance at 400 nm.

Table 7.9 Optical properties of polymers

Polymer (mol%)	d^a (μm)	Mode ^b	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	v_d^c
AN-TDB	22	TE	1.7874	1.7624	1.7507	1.7621	20.8
		TM	1.7859	1.7614	1.7497		21.1
		(Δn)	0.0015	0.0010	0.0010		
MTT-TDB	15	TE	1.7930	1.7683	1.7564	1.7676	21.0
		TM	1.7874	1.7663	1.7540		23.0
		(Δn)	0.0056	0.0020	0.0024		
BTT-TDB	17	TE	1.7824	1.7600	1.7481	1.7599	22.1
		TM	1.7824	1.7596	1.7482		22.2
		(Δn)	0.0000	0.0004	0.0001		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index. Δn : Birefringence (TE–TM). Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{\text{av}} = [(2n_{\text{TE}}^2 + n_{\text{TM}}^2)/3]^{1/2}$

Table 7.10 Optical properties of polymers

Polymer (mol%)	d^a (μm)	Mode ^b	n_F	n_d	n_C	n_{dav}	v_d^c
BTT-TDB/BpX (50/50)	45	TE	1.7670	1.7454	1.7347	1.7453	23.0
		TM	1.7667	1.7452	1.7341		22.9
		(Δn)	0.0003	0.0002	0.0006		
BTT-TDB/BBP (50/50)	35	TE	1.7702	1.7474	1.7361	1.7472	21.9
		TM	1.7700	1.7469	1.7345		21.1
		(Δn)	0.0002	0.0005	0.0016		
BTT-TDB/BBP (75/25)	22	TE	1.7747	1.7521	1.7417	1.7521	22.8
		TM	1.7740	1.7520	1.7409		22.7
		(Δn)	0.0007	0.0001	0.0008		
BTT-TDB/BBP (90/10)	22	TE	1.7792	1.7561	1.7457	1.7561	22.6
		TM	1.7784	1.7561	1.7453		22.9
		(Δn)	0.0008	0.0000	0.0004		

a) Film thickness. b) TE: In-plane refractive index. TM: Out-of-plane refractive index. Δn : Birefringence (TE–TM). Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 589 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $n_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{\text{av}} = [(2n_{\text{TE}}^2 + n_{\text{TM}}^2)/3]^{1/2}$

7-4 結言

チアンスレン-2,7-ジブロマイド (TDB)とトリアジンジチオール(AN, MTT, BTT)からポリチオシアヌレートを合成し、その性質を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

得られたポリマーは有機溶媒に良い溶解性を示し、キャストフィルムの作製が可能だ。曲げられないチアンスレン構造により、ガラス転移温度は120°C以上になった。得られたポリマーの屈折率は1.75以上であった、これは高硫黄含有量のチアンスレンを主鎖に導入すると、屈折率の向上に繋がったと考えられます。得られたポリマーの中、MTT-TDBは最も高い屈折率1.768を示し、可視領域にも良好な透明性を示した。共重合により複屈折ゼロで屈折率1.75以上の共重合体は

以上のことより、TDBから得られたポリマーは目標特性を達成した。得られたポリマーは有用な熱可塑性高屈折率樹脂に運用する構造が期待できる。

参考文献

- (1) Y. Nakagawa, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules*, **44**, 9180–9186 (2011)
- (2) Jin-gang Liu, Yasuhiro Nakamura, Yuji Shibasaki, Shinji Ando, and Mitsuru Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614-4620 (2007)
- (3) Nuri Oh, Ki-Ho Nam, Munju Goh, Bon-Cheol Ku, Jeung Gon Kim, Nam-Ho You, *Polymer*, **165**, 191–197 (2019)
- (4) Daniele Casarini, Carmine Coluccini, Lodovico Lunazzi, Andrea Mazzanti, *Journal of Organic Chemistry*, **71**, 6248-6250 (2006)
- (5) K. M. Mathew, S. Ravi, V. K. P. Unny, N. Sivaprasad, *J. Label. Compd. Radiopharm.*, **49**, 699–705 (2006)
- (6) R. Rajagopal, S. A. Siddiqui, Thomas Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **210**, 165–169 (2004)
- (7) Zhe Liu, Qi Wang, *Polymer*, **100**, 56-59 (2016)

第八章 総括

本研究の総括

本研究では、高屈折率、低複屈折、高透明性、良好な熱安定性を持つ光学ポリマーの開発を目的とした。当研究室では、以前の研究において、分子屈折が大きく分子間凝集力の大きなトリアジン含有ポリマーが高屈折率を示すことを明らかにしている。そこで、新規硫黄含有トリアジンジチオール及びブロマイドからポリチオシアヌレートを合成し、その特性評価を行った。

第二章では、分子屈折の高いアリミノ基を有するトリアジンジチオール (AN) を用いて、ポリチオシアヌレートを合成し、ブロマイドの構造のポリチオシアヌレートに対する影響を明らかにした。AN から得られたポリマーは 1.74 の高い平均屈折率を示した。

第三章では、硫黄含有量の高いメチルチオ基を有するトリアジンジチオール (MTT) を用いて、ポリチオシアヌレートを合成した、MTT から得られたポリマーは AN と同等な屈折率を示し、ガラス転移温度は AN より下がった。これは NH 基により水素結合がなくなって、分子間相互作用が弱くなる影響と考えられる。

第四章では、分子屈折の高いベンジルチオ基を有するトリアジンジチオール (BTT) を用いてポリチオシアヌレートを合成した、BTT から得られたポリマーは MTT より低いガラス転移温度をと屈折率を示した。これは嵩高い置換基を導入すると、分子間のパッキングが弱くなって、分子容が大きくなるためと考えられた。

第五章では、ホモポリチオシアヌレートの欠点を克服するため、複数のトリアジンジチオールから二相系重縮合法を用いてポリチオシアヌレートの合成を行った。共重合により MTT の熱安定性の問題が改善した。ガラス転移温度は 150°C となった。AN を導入すると、得られたポリチオシアヌレートの分子密度を上げることができるため、ポリチオシアヌレート共重合体の屈折率はホモポリマーより高いことを示した。

第六章では、ポリチオシアヌレートの機能を上げるため、チオフエン基を有する新規なジブロマイドを合成した。得られたポリマーは 1.75 の高い屈折率及び 23 の高いアッペ数を示したが、劣化しやすいチオフエン基の影響で着色した。

第七章では、ポリチオシアヌレート機能の機能を上げるため、チアンスレン基を有する新規なジブロマイドを合成した。チアンスレン基を有するトリアジンジチオールは最も高い屈折率とガラス転移温度を示した。そのMTT-TDBは1.768の高い平均屈折率と139°Cの高いガラス転移温度を示した、そして可視領域に良好な透明性を示した。

以上のことより、d線の平均屈折率が1.75で、可視領域に良好な透明性を示し、熱成型に適したガラス転移温度を有するポリチオシアヌレートが合成できた。これは有用な熱可塑性高屈折率樹脂に運用する構造が期待できる。

発表論文

- 1) Songyan Shi, Yoshihisa Onodera, Tadashi Tsukamoto, Yuji Shibasaki, Yoshiyuki Oishi, Synthesis and characterization of High Refractive Index Polythiocyanurates, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, in press

解説・記事

- 1) 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, "ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2017", 31-32 (2017)

学会発表

- 1) 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66回高分子学会年次大会, Vol.66, 2Pf024, 2017
- 2) 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光学特性, 第34回国際フォトポリマーコンフェレンス, B1-08, 2017
- 3) S. Shi, Y. Shibasaki, and Y. Oishi, Synthesis and optical properties of thermoplastic polythiocyanurates having high refractive indices, 平成29年度化学系学協会東北大会, 2P107, 2017
- 4) 史松炎, 加美山睦, 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35回国際フォトポリマーコンフェレンス, B1-09, 2018
- 5) 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, 2018年度高分子学会東北支部研究発表会, B20, 2018
- 6) 史松炎, 塚本匡, 芝崎祐二, 大石好行, 高屈折率を有する高硫黄含量ポリチオシアヌレートの合成と特性, 第68回高分子学会年次大会, Vol.68, 1Pf036, 2019
- 7) S. Shi, T. Tsukamoto, Y. Shibasaki, and Y. Oishi, Synthesis and Properties of High-Refractive Index Polythiocyanurates from Alkylthiotriazinedithiols, 2019年度化学系学協会東北大会, 1P124, 2019

謝辞

本研究を進めるにあたり、始終御指導御助言頂きました、大石好行教授、芝崎祐二准教授に深く感謝致します。

研究室においてアドバイスをくださいました修士二年生、修士一年生、学士四年生、研究員の皆様に紙面を借りて厚く御礼申し上げます。

研究室の今後ますますの発展を心よりお祈り申し上げます。

令和3年3月