

# 高屈折率熱可塑性ポリチオシアヌレートの合成と特性

岩手大院工 史 松炎・芝崎祐二・大石好行

Tel/Fax: 019-621-6930 E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp

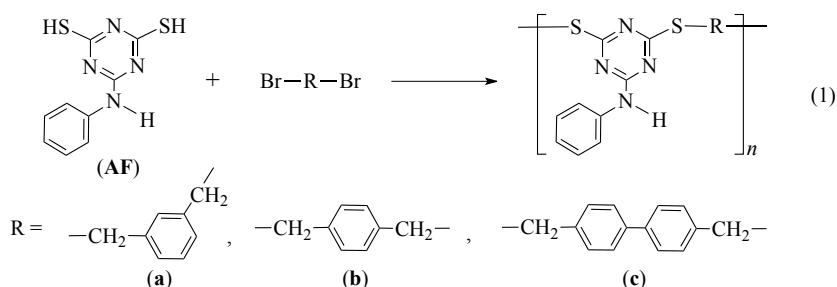
## <要旨>

トリアジンジチオールと活性ベンジル型ジブロミドの相間移動触媒重縮合により、高分子量の芳香族系ポリシアヌレート合成した。このポリマーは THF などの有機溶媒に可溶で、無色透明なキャストフィルムを与えた。キャストフィルムのガラス転移温度は 112~143°C で、熱分解温度は 300°C 付近であった。また、屈折率は 1.73 (d 線)、複屈折率は 0.0009~0.0022、アッペ数は 16~22 であった。

## <緒言>

屈折率が 1.7 以上の熱可塑性透明樹脂は、固体撮像素子用マイクロレンズや撮影用レンズなどの各種レンズ材料として重要な高分子である。高分子の化学構造と屈折率の関係については、Lorentz-Lorenz の式が知られており、イオウ原子や芳香環を導入して分子屈折を大きくすることで、高分子の屈折率を高めることができる。一方、トリアジンジチオールはチオンチオールの互変異性を示し、無臭で酸化安定性であることから取り扱いが容易であり、かつチオール基の求核置換重縮合が可能となる。したがって、トリアジンジチオールはイオウ原子と 1,3,5-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有用であると考えられる<sup>1,2)</sup>。

そこで、本研究では、6 位に置換基を有する 1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (AF) と活性ベンジル型ジブロミド (a~c) の重縮合によりポリチオシアヌレートを合成して、その諸特性を明らかにした。



## <実験>

モノマーの合成：塩化シアヌルとアミン化合物を 0~5°C で反応させてトリアジンジクロリドを合成し、これと硫化水素ナトリウム (3 当量) を 50°C で反応させることでトリアジンジチオールを簡便に合成した。ポリマーの合成：トリアジンジチオールに水酸化ナトリウム水溶液、相間移動触媒としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTMAB, 40 mol%) を加えた。これにニトロベンゼンに溶かした活性ジブロミドを一度に加え、室温または 70°C で激しく攪拌した。重合液をメタノールに投入して沈殿したポリマーを回収し、再沈殿により精製した。

## <結果と考察>

トリアジンジチオールのチオール基は高い求核性を有していることから、活性ベンジル型ジブロミドとの重縮合を、相間移動触媒を用いる有機溶媒/アルカリ水溶液の二相系で行った。

Table 1. Synthesis of polythiocyanurates<sup>a)</sup>

Polymer	Temperature (°C)	Solvent (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^b$ (dL/g)	$M_n^c/10^4$	$M_w^c/M_n$
AF-a	70	5	65	0.42	2.3	2.4
AF-b	70	5	80	0.93	6.2	1.9
AF-c	r. t.	8	81	0.71	5.2	2.8
AF-b/c (50/50)	r. t.	8	82	0.64	4.1	2.5

a) Monomer, 2.5 mmol; solvent, nitrobenzene; 1M NaOH aqueous solution, 5.1 mL; cetyltrimethylammonium chloride (CTMAB), 40 mol%; time, 24 h.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30 °C.

c) Determined by GPC.

その結果、対数粘度が 0.4～0.9 dL/g で数平均分子量 ( $M_n$ ) が 2 万～6 万の高分子量体を簡便に合成することができた (Table 1)。

ポリマーの熱特性については、5%重量減少温度 ( $T_{d5}$ ) が空气中で 314～325℃であり、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 112～143℃であった。剛直なビフェニル構造を導入すると (AF-c)、高いガラス転移温度を得ることができた

(Table 2)。ポリマーは NMP、THF などの有機溶媒に可溶であり、キャストフィルムを容易に作製することができた。

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

**Table 2.** Thermal properties of polythiocyanurates

Polymer	$T_g^{\text{a}}$ (°C)	$T_{d5}^{\text{b}}$ (°C)		$T_{d10}^{\text{c}}$ (°C)	
		in air	in N <sub>2</sub>	in air	in N <sub>2</sub>
AF-a	112	316	335	326	343
AF-b	126	325	334	331	338
AF-c	143	314	344	326	354
AF-b/c (50/50)	132	317	340	327	348

a) Measured by DSC at a heating rate of 20 °C/min.

b) 5% weight loss temperature by TG at a heating rate of 10 °C/min.

c) 10% weight loss temperature.

**Table 3.** Optical properties of polythiocyanurate films

Polymer	Thickness (μm)	$\lambda_{\text{cutoff}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{80}^{\text{b}}$ (nm)	Mode <sup>c</sup>	$n_F$	$n_d$	$n_C$	$v_d^{\text{d}}$	$\Delta n_d^{\text{e}}$
AF-a	32	334	432	TE	1.7549	1.7329	1.7215	21.9	0.0007
				TM	1.7539	1.7322	1.7215	22.6	
AF-b	13	324	395	TE	1.7543	1.7319	1.7205	21.7	0.0008
				TM	1.7530	1.7311	1.7194	21.7	
AF-c	17	327	404	TE	1.7720	1.7397	1.7275	16.6	0.0022
				TM	1.7695	1.7375	1.7252	16.7	
AF-b/c (50/50)	47	330	440	TE	1.7580	1.7343	1.7233	21.2	0.0009
				TM	1.7571	1.7334	1.7221	21.0	

a) Cutoff wavelength. b) Wavelength at 8% transmittance. c) TE, in-plane refractive index; TM, out-of-plane refractive index. d) Abbe's number:  $v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$ . e) Birefringence at d line.

## < 結論 >

トリアジンジチオールと活性なベンジル型ジブロミドから得られるポリチオシアヌレート (AF-b/c) は、ガラス転移温度が 132℃で熱分解温度が 300℃付近であり、無色透明で屈折率が 1.73 と高く、さらに複屈折が 0.0009 と小さいことから、熱可塑性の高屈折率ポリマーとして、光学材料への応用が期待される。

## 参考文献

- 1) Y. Oishi, J. J. Kim, M. Nakamura, H. Hirahara and K. Mori, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 294 (1999).
- 2) J. J. Kim, Y. Oishi, H. Hirahara and K. Mori, *Kobunshi Ronbunshu*, **56**, 159 (1999).