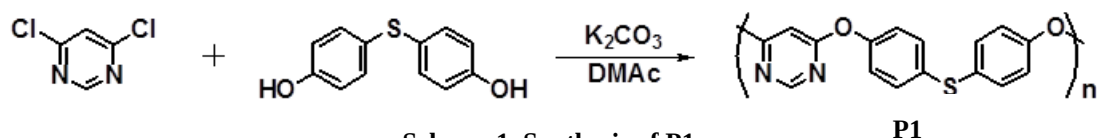


高透明性・高屈折率を有する耐熱性ポリマーの合成

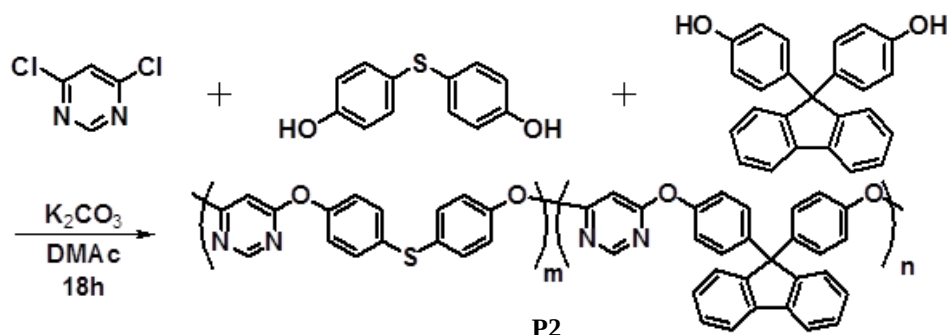
山形大院理工¹ 東工大院理工²○今井貴之¹・中林千浩¹・安藤慎治²・東原知哉¹・森秀晴¹・上田充¹

【緒言】 高透明性かつ高屈折率ポリマー材料は先端技術分野を支える重要な材料となっており、光学特性の高性能化が求められている。Lorentz-Lorenz の式より、高屈折率化には分極率の高い元素あるいは結合の導入が効果的であり、すなわち、フッ素以外のハロゲン原子、芳香族環、硫黄原子、金属原子を導入することで高屈折率化が達成できる。また、N=N=C 結合や C=N=C 結合は C=C 結合と比べて高い分子屈折を示すことも報告されている。これらを考慮すると、ピリミジン環やピリダジン環などの含窒素複素環の導入は、高屈折率化に有効であると考えられる。そこで本研究では、高屈折率、高透明性を兼ね備えた耐熱性高分子材料の開発を目的として、ピリミジン環含有ポリマーの合成と特性評価を行った。

【実験方法】 4,6-Dichloropyrimidine と Bis(4-hydroxyphenyl) Sulfide を炭酸カリウム存在下、*N,N*-ジメチルアセトアミド中で重縮合反応を行い、**P1** を得た(**Scheme 1**)。さらに、4,6-Dichloropyrimidine、Bis(4-hydroxyphenyl) Sulfide、および 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl) Fluorene (モル比 2:1:1) の共重合反応を行い、**P2** を得た(**Scheme 2**)。**P1** および **P2** 生成物の構造及び特性解析は、¹H NMR、¹³C NMR、SEC、TG/DTA 測定により行った。



Scheme 1. Synthesis of P1.



Scheme 2. Synthesis of P2.

Synthesis of Highly Transparent and Refractive, and Thermally Stable Polymers

Takayuki IMAI¹, Kazuhiro NAKABAYASHI¹, Shinji ANDO², Tomoya HIGASHIHARA¹, Hideharu MORI¹, and Mitsuru UEDA¹ (¹Department of Polymer Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan; ²Department of Polymer Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 E4-5 Okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.)

Tel: 0238-26-3749, Fax: 0238-26-3749, E-mail: tk53074@st.yamagata-u.ac.jp

Key Word: pyrimidine/ polycondensation/ thermally stable polymer/ high refractive index material

Abstract: We developed highly transparent and refractive, and thermally stable polymers with pyrimidine units by a precise polycondensation from 4,6-dichloropyrimidine and bis(4-hydroxyphenyl) sulfide. The colorless polymer with the high molecular weight was successfully obtained in a high yield. Furthermore, the polymer exhibited high refractive index of 1.673 at 633 nm, which should be derived from the introduction of pyrimidine units.

〔結果・考察〕 4,6-Dichloropyrimidine、Bis(4-hydroxyphenyl) Sulfide の重縮合反応の結果を **Table 1** に示す。重合温度 120、140 °C の系では生成物に着色が見られた。一方で、重合温度 100 °C では、比較的短時間(6 h) でも高分子量($M_n = 108,000$) かつ高収率(91%) で **P1** を得ることに成功した。重合温度 60、80 °C の系でも高分子量体が得られたが、収率を考慮すると重合温度 100 °C が最適条件と言える。**P1** 薄膜(膜厚:10 μm) の光透過性を評価したところ波長 350 nm で 90% 以上の高い光透過率を示した。

また、加熱処理 (窒素下、230 °C、6 時間) 後も透過性は変化せず優れた耐熱性を示すことが明らかとなった (**Figure 1**)。

さらに、プリズムカプラによる屈折率測定の結果、**P1** は $n_{633} = 1.673$ と高い屈折率を示した(**Figure 2**)。これにはピリミジン環の導入が大きく寄与していると考えられる。

一方で、**P1** はその剛直な構造のため有機溶媒への溶解性に乏しく、成型性に問題があった。そこで溶解性の改善を図り、フルオレンモノマーとの共重合体(**P2**)を合成した。4,6-Dichloropyrimidine、Bis(4-hydroxyphenyl) Sulfide、および 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl) Fluorene の共重合反応の結果を **Table 2** に示す。重合条件を検討した結果、重合温度 80 °C で高分子量($M_n = 92,000$) かつ高収率(92%) で **P2** を得ることに成功した。また、**P2** はクロロホルムやテトラクロロエタン、シクロヘキサノンなどの有機溶媒に優れた溶解性を示した。さらにプリズムカプラによる屈折率測定の結果、**P1** と同様に **P2** も $n_{633} = 1.680$ と高い屈折率を示した。

Table 1. Polymerization results of P1

Run	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%)	M_n^a (SEC)	M_w/M_n^a (SEC)	Color of the product
1	140	18	75	3,900	2.52	Brown
2	120	18	98	38,000	2.12	Yellow
3	100	18	91	62,000	2.12	White
4	100	6	91	108,000	1.76	White
5	80	18	85	84,000	1.76	White
6	60	18	69	22,000	1.88	White

^aMeasured by size-exclusion chromatography (SEC) using polystyrene standards in chloroform.

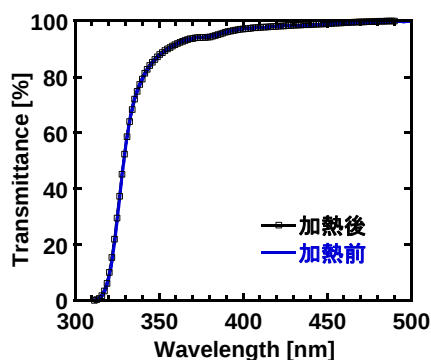


Figure 1. UV-vis spectrum of P1.

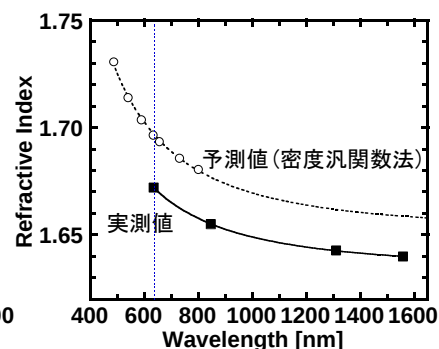


Figure 2. Refractive index of P1.

Table 2. Polymerization results of P2

Run	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%)	M_n^a (SEC)	M_w/M_n^a (SEC)	Color of the product
1	100	18	65	94,000	2.07	White
2	80	18	92	92,000	2.07	White
3	60	18	97	56,000	1.60	White

^aMeasured by size-exclusion chromatography (SEC) using polystyrene standards in chloroform.

〔参考文献〕¹ You, N.-H.; Nakamura, Y.; Suzuki, Y.; Higashihara, T.; Ando, S.; Ueda, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 4886-4894.

〔謝辞〕 本研究成果は JSR 株式会社の研究支援により得られたものです。