

高屈折率を有する 熱可塑性芳香族ポリシアヌレート合成と光学特性

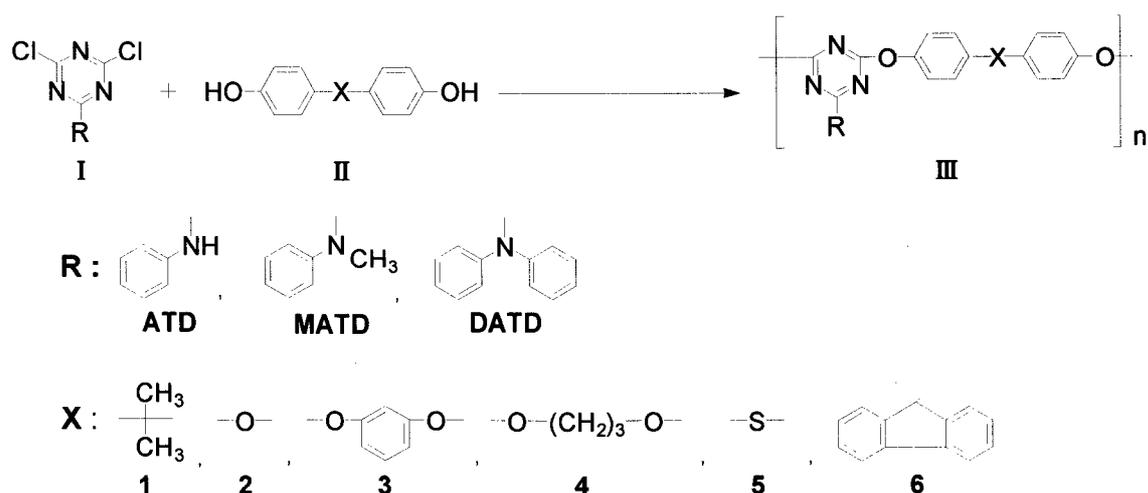
岩手大学工学部 花田和輝・芝崎祐二・大石好行*
*Tel / Fax : 019 - 621 - 6930 E - mail : yoshiyu@iwate - u. ac. jp

【要旨】安価な塩化シアヌルを出発原料として3種類のN-フェニル置換したトリアジンジクロリドを合成し、5種類のビスフェノールとの重縮合により、高分子量のポリシアヌレートを得た。得られたポリマーは汎用の有機溶媒に可溶であり、N-メチルピロリドン(NMP)やクロロホルムに溶解させ、キャスト法によりフィルムを作製した。ガラス転移温度は98°Cから237°C、また、窒素気流下における10%重量減少温度は400°C以上であり、耐熱性に優れていた。UV-vis測定によるフィルムのカットオフ波長は298から312 nmであり可視領域で吸収はなく透明性は良好であった。屈折率は1.62から1.68であり、アッペ数は20から26であった。

1. 緒言

近年、高屈折率、低複屈折率および高アッペ数で加工性に優れた新規なレンズ材料が求められている。従来の射出成形可能な熱可塑性樹脂のプラスチックレンズの素材として、ポリカーボネート(PC、 $n=1.59$)が知られているが、屈折率が低く、また複屈折率が高い($\Delta n=0.106$)ことが問題とされている。一方、フルオレン骨格を有するポリエステルは屈折率がPCよりも高く、またカルド構造による複屈折の低下が報告されている¹⁻²⁾。

そこで本研究では、分極率の高いC=N結合を構造内に含むため高屈折率が期待されるトリアジンジクロリドと様々なビスフェノールから芳香族ポリシアヌレート合成し、その光学特性などの諸特性を明らかにした。



Scheme 1. Synthesis of polycyanurates.

2. 実験

6-アニリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド : 500 mL の三口フラスコに、塩化シアヌル(55.5 g, 0.30 mol)とテトラヒドロフラン(THF, 150 mL)を入れ溶解させた。アニリン(28.3 g, 0.30 mol)を THF(80 mL)に溶かした溶液を 0~5°C で滴下し、0~5°C で 2 時間撹拌した。次に、炭酸ナトリウム(15.9 g, 0.15 mol)を蒸留水(90 mL)に溶かした水溶液を 0~5°C で滴下し、0~5°C で 2 時間撹拌した。THF 層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水後 THF を留去し、粗生成物を得た。トルエン/*n*-ヘキサンで 2 回再結晶し、得られた淡黄色結晶を 80°C で 8 時間減圧乾燥した。収量は 54.0 g (収率 74%)であり、構造の同定は、NMR、IR、元素分析により行った。

4,4'-ビス(ベンジルオキシ)-1,1'-[1,3-プロパンジイルビス(オキシ)ビス[ベンゼン] : 300 mL の三口フラスコに、トルエン 90 mL と蒸留水 40 mL を加え、そこに 4-(ベンジルオキシ)フェノール(26.4 g, 0.13 mol)、水酸化カリウム(20.2 g, 0.36 mol)とテトラブチルアンモニウムブロミド(5.8 g, 0.018 mol)を入れ、1 h リフラックスした。次に 1,3-ジプロモプロパン(12.1 g, 0.06 mol)を滴下して加え、その後、3 日間撹拌した。反応終了後、トルエンと 1N 水酸化ナトリウムで抽出し、硫酸マグネシウムで脱水後、トルエンを留去し、粗生成物を得た。アセトンで再結晶し、得られた結晶を 80°C で 6 時間減圧乾燥した。収量は 13.3 g (収率 50%)であり、構造の同定は、NMR、IR、元素分析により行った。

1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルオキシ)プロパン : 300 mL の三口フラスコに 4,4'-ビス(ベンジルオキシ)-1,1'-[1,3-プロパンジイルビス(オキシ)ビス[ベンゼン] (11.6 g, 9 mmol)を入れ、1,4-ジオキササン 90 mL とメタノール 25 mL を加えた。次に 5% Pd/C (2.0 g)を加え、室温で 30 分間撹拌した。その後、水素置換し 50°C で 17 時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、粗生成物を得た。アセトン/*n*-ヘキサンで再結晶し、得られた結晶を 80°C で 6 時間減圧乾燥した。収量は 4.75 g (収率 69%)であり、構造の同定は、NMR、IR、元素分析により行った。

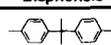
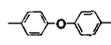
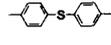
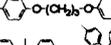
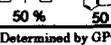
ポリシアヌレートの合成 : 1M の NaOH 水溶液(5.1 mL)にビスフェノール (II 1~II 5, 2.5 mmol)を加え溶解させ、そこに相間移動触媒としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTMAB, 0.3 eq., 0.75 mmol)を加えた。さらに、合成したトリアジンジクロリドのニトロベンゼン溶液を加え、室温で 18 時間撹拌することでポリマーを得た。また、フルオレン含有ビスフェノール(II 6)の場合は溶液重縮合を用い、さらにビスフェノール A(II 1)と共重合した。窒素雰囲気下、*N*-メチルピロリドン(NMP)に炭酸セシウム(4.0 eq., 10 mmol)およびビスフェノール(II 1 および II 6, 各 1.25 mmol)を加え、フェノレートとした後に、トリアジンジクロリド(2.5 mmol)を加え室温で 3 時間撹拌することでポリマーを得た。

3. 結果と考察

ポリシアヌレートの合成

フルオレン含有ビスフェノールは溶液重縮合を用い、それ以外のビスフェノールの場合には相間移動触媒を用いる界面重縮合を用いてポリシアヌレートを作成した。得られたポリシアヌレートの数平均分子量 (M_n) は 22,000~240,000 と十分に高分子量であった (表 1)。

Table 1. Synthesis of polycyanurates^{a)}

Bisphenols	ATD		MATD		DATD	
	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
	10.0	2.3	15.0	2.2	16.4	2.1
	6.1	2.4	4.5	1.4	5.0	2.3
	7.3	2.6	11.7	1.5	24.0	2.3
	15.2	2.6	2.2	1.9	7.3	2.7
	7.3	3.8	12.0	2.0	8.5	1.7

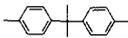
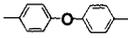
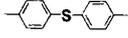
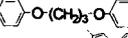
a) Determined by GPC (PSt, THF).

ポリシアヌレートの性質

得られたポリシアヌレートの溶解試験の結果を表2に示した。得られたポリマーはジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、NMPなどの非プロトン性極性溶媒に加え、THFや1,4-ジオキサンなどに溶解した。またジクロリドにMATDとDATDを用いたポリマーはクロロホルムにも溶解した。ATDタイプのポリマーはNMPに、MATD、DATDタイプのポリマーはクロロホルムに溶解させ、キャスト法によりフィルムを作製した。

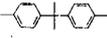
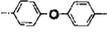
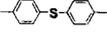
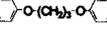
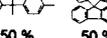
次に、得られたポリシアヌレートの熱特性を検討した。表3に示差走査熱量測定(DSC)により測定したガラス転移温度(T_g)を示した。得られたポリマーの T_g は98~237°Cであり、MATD<ATD<DATD系のポリマーの順に高くなった。DATDはかさ高いジフェニルアミノ基が置換されているために、また、ATDは極性基のNH基が存在するために、ポリマー鎖の分子運動が抑制され、MATDよりも高い値を示したと考えられる。表4にはジクロリドにATDを用いた場合の熱重量測定(TG)の結果を示した。空気中の5%重量減少温度(T_{d5})は352~421°C、10%重量減少温度(T_{d10})は368~432°Cであった。

Table 3. T_g ^{a)} of polycyanurates

Bisphenols	ATD	MATD	DATD
	191	172	198
	186	166	195
	177	158	187
	100	98	128
	217	209	237

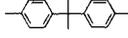
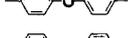
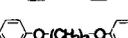
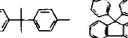
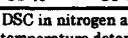
a) Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 20°C/min.

Table 2. Solubility of polycyanurates

Bisphenols	R	DMSO	DMAc	DMF	NMP	THF	Dioxane	CHCl ₃
	ATD	++	++	++	++	++	++	-
	MATD	-	++	++	++	++	++	++
	DATD	++	++	++	++	++	++	++
	ATD	++	++	++	++	++	++	-
	MATD	++	++	++	++	++	++	++
	DATD	++	++	++	++	++	++	++
	ATD	++	++	++	++	++	++	-
	MATD	++	++	++	++	++	++	++
	DATD	++	++	++	++	++	-	++
	ATD	++	++	++	++	-	++	-
	MATD	++	++	++	++	++	++	++
	DATD	++	++	++	++	++	++	++
	ATD	++	++	++	++	++	++	-
	MATD	-	++	++	++	++	++	++
	DATD	++	++	++	++	++	++	++

Polymer : Solvent = 10 mg : 5 mL.
++ : soluble at room temperature,
- : insoluble

Table 4. Thermal properties of polycyanurates

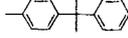
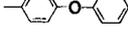
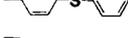
R	Bisphenols	T_{d5} ^{b)} (°C)		T_{d10} ^{c)} (°C)	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
ATD		378	383	395	399
		368	388	404	408
		374	374	392	399
		352	384	368	402
		421	426	432	437

a) Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 20°C/min.

b) 5% weight loss temperature determined by TGA (N₂ or Air, heating rate 10°C/min)

c) 10% weight loss temperature determined by TGA (N₂ or Air, heating rate 10°C/min)

Table 5. Optical properties of polycyanurates

R	Bisphenols	d ^{a)} (μm)	λ_{cutoff} ^{b)} (nm)	$\lambda_{80\%}$ ^{c)} (nm)
ATD		6.0	307	325
		2.0	300	315
		2.0	312	324
		2.0	307	326
		1.0	313	326

a) Sample film thickness. b) Cutoff wavelength. c) 80% transmittance.

次に、得られたポリシアヌレートの光学特性を検討した。表5にジクロリドにATDを用いた場合の透過率測定の結果を示した。得られたポリシアヌレートのカットオフ波長は300~313 nm、80%透過率は315~326 nmであり、良好な透明性を示した。

表6に得られたポリシアヌレートのD線における屈折率とアッペ数を示した。屈折率は1.616~1.681であり、MATD<DATD<ATD系のポリマーの順に高くなった。これはATD系ポリマーのアニリノ置換基 N-H 結合が分極しているためであり、DATD系ポリマーには芳香環が多く含まれているためである。また、ビスフェノールに着目すると構造内に硫黄を導入したときにもっとも高い値を示した。アッペ数は20から26と比較的小さい値を示した。ビスフェノールに脂肪族鎖を導入したときにもっとも高くなった。

また、複屈折については現在測定を依頼中である。

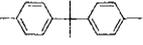
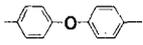
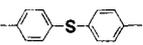
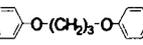
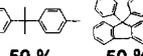
4. 結論

安価な塩化シアヌルを出発原料として3種類のN-フェニル置換したトリアジンジクロリドを合成し、5種類のビスフェノールとの重縮合により、高分子量のポリシアヌレートを合成した。得られたポリマーは汎用の有機溶媒に可溶であり、N-メチルピロリドン(NMP)やクロロホルムに溶解させ、キャスト法によりフィルムを作製した。ガラス転移温度は98°Cから237°C、また、窒素気流下における10%重量減少温度は400°C以上であり、耐熱性に優れていた。UV-vis測定によるフィルムのカットオフ波長は298から312 nmであり可視領域で吸収はなく透明性は良好であった。屈折率は1.63から1.68であり、側鎖にアニリノ基、主鎖に硫黄を導入したときにもっとも高い値を示した。アッペ数は20から26であり、主鎖に脂肪族を導入したときにもっとも高い値を示した。

[文献]

- 1) S. Kawasaki et al, *Macromolecules*, **40**, 5284 (2007).
- 2) 日本化学会編；透明ポリマーの屈折率制御, 学会出版センター (1998).

Table 6. Optical properties of polycyanurates

Bisphenols	ATD		MATD		DATD	
	n_D^a	v_D^b	n_D^a	v_D^b	n_D^a	v_D^b
	1.631	23	1.625	23	1.630	23
	1.659	21	1.636	25	1.647	24
	1.681	20	1.671	24	1.675	20
	1.626	26	1.616	27	1.624	26
	1.658	22	1.648	22	1.652	22

a) Refractive index by Abbe's refractometer, b) Abbe's number.