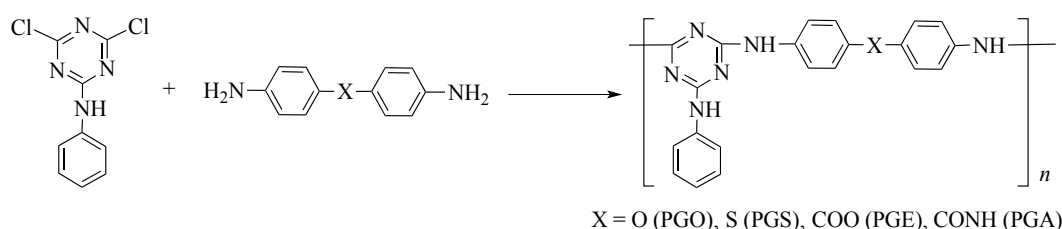


高屈折率芳香族ポリグアミンの合成と特性

岩手大工 加美山 睦・菅尾聡也・佐々木茂子・芝崎祐二・大石好行
Tel/Fax: 019-621-6930, E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp

【要旨】 アニリノ置換トリアジンジクロリドと芳香族ジアミンの高温溶液重縮合により、高分子量の芳香族ポリグアミンを合成した。ポリグアミンは非プロトン性極性溶媒に可溶であり、透明で柔軟なキャストフィルムを作製することができた。このキャストフィルムは、200~240°Cのガラス転移温度と400°C付近の熱分解温度を示し、1.72~1.82の高い屈折率(D線)を有していた。

【緒言】 透明樹脂は光学レンズ、反射防止膜、LED用素子コート材などの光学材料として広く使用されている。これらの分野では、透明性のみならず受光効率や集光効率を向上させるために屈折率が1.8以上の高屈折率の高分子材料が求められている。高分子材料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、屈折率(n)を高くするためには分子屈折($[R]$)を大きくし、分子容(V)を小さくする必要がある。これまで、原子屈折の大きな塩素原子、臭素原子、硫黄原子や芳香環を導入することで屈折率を高くするという分子設計が数多く行われてきた¹⁾。しかし、屈折率が1.8を超えることは難しい。一方、水素結合を有する芳香族ポリアミドは高い屈折率を有することが報告されているが^{2,3)}、積極的に分子容を小さくして屈折率を高くするという研究例はない。そこで筆者らは、分子間凝集があっても結晶化しない化学構造としてメラミン構造に着目した。以前に、塩化シアヌル(B_3)と芳香族ジアミン(A_2)の重合^{4,5)}、トリアジン含有芳香族トリアミン(B_3)とトリアジンジクロリド(A_2)の重合^{6,7)}および芳香族トリカルボン酸(B_3)とトリアジン含有芳香族ジアミン(A_2)の重合^{8,9)}により、メラミン構造を有する多分岐ポリマーを合成し、有機溶媒に可溶で1.7~1.8の高い屈折率を示すことを報告してきた。しかし、これらの多分岐ポリマーからは自己支持性のフィルムを作製することは困難であった。本報では、アニリノ置換トリアジンジクロリドと芳香族ジアミンの溶液重縮合により線状の芳香族ポリグアミンを合成し、溶液キャスト法により自己支持性のキャストフィルムを作製してその諸特性を評価した(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of aromatic polyguanamines.

【実験】 塩化シアヌルとアニリンから誘導されるアニリノ置換トリアジンジクロリドと芳香族ジアミンをNMPに溶解させ、窒素雰囲気下100°Cで20時間攪拌した。粘稠な重合溶液をメタノールに注ぎ、沈殿したポリマーを回収した。ポリマーをNMPに溶解させ、メタノールで再沈殿させて精製し、室温で減圧乾燥した。このポリマーの15~20 wt%のNMP溶液を調製しガラス板上に流延して、200°Cで3時間さらに220°Cで6時間減圧乾燥して、無色透明なキャストフィルムを作製した。

[結果と考察] ポリグアナミンの合成: アニリの置換トリアジンジクロリドはジカルボン酸クロリドより反応性が劣るものの、芳香族ジアミンと *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中で 100°C で 20 時間の溶液重縮合を行うことにより、簡便に高分子量の芳香族ポリグアナミンを合成することができた。得られたポリグアナミンの対数粘度 (η_{inh}) は 0.50~0.77 dL/g、数平均分子量 (M_n) は 16,000~29,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.1~2.8 であった (Table 1)。

Table 1. Synthesis of aromatic polyguanamines^{a)}

Polymer	Solvent (mL)	Yield (%)	η_{inh}^b (dL/g)	$M_n^c/10^4$	M_w^c/M_n
PGO	11	78	0.54	2.5	2.5
PGS	9	64	0.57	2.9	2.2
PGE	13	75	0.50	1.6	2.1
PGA	19	60	0.77	2.4	2.8

a) Monomer, 5.0 mmol; solvent, NMP; temp., 100 °C; time, 20 h.

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

c) Measured by GPC.

ポリグアナミンの特性: ポリグアナミンは汎用の有機溶媒には不溶であるが、非プロトン性極性溶媒である NMP や 1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン (DMI) に高い溶解性を示した。そこで、NMP 溶液からキャストフィルムの作製を行った。エステル結合を有するポリグアナミン (PGE) は脆いフィルムとなったが、エーテル結合、チオエーテル結合およびアミド結合を有するポリグアナミン (PGO, PGS, PGA) からは無色透明で強靱なキャストフィルム (約 30 μ m) を作製することができた。

ポリグアナミンフィルムの TG 曲線を Figure 1 に示す。また、TMA 曲線および DMA 曲線をそれぞれ Figure 2 と Figure 3 に示す。これらの熱分析から得られる熱特性を Table 2 にまとめた。ポリグアナミンの 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は空気中および窒素中で 430~460°C と良好な耐熱性を示した。ただし、PGE の T_{d5} は 390°C と低く、

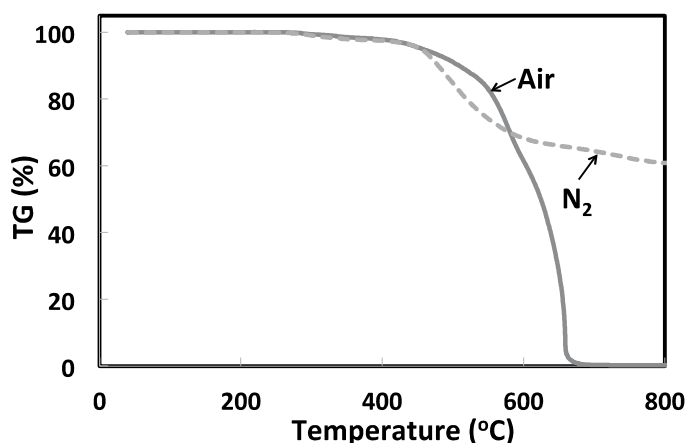


Figure 1. Thermogravimetric curves of PGO at a heating rate of 10 °C/min.

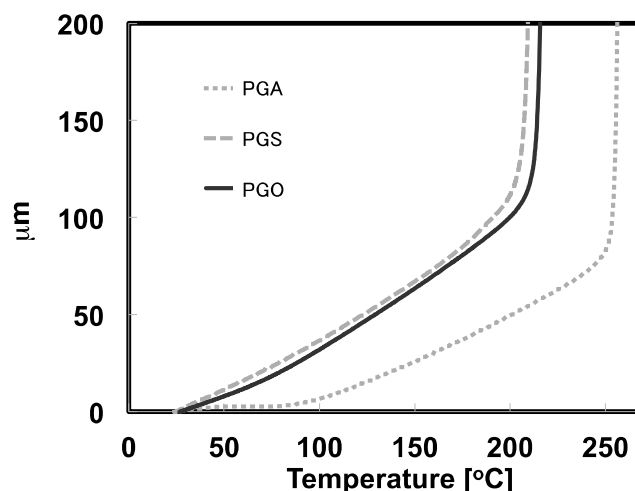


Figure 2. Thermomechanical analysis (TMA) curves of polyguanamines at a heating rate of 10 °C/min.

エステル結合によるものと考えられる。ポリグアナミンのガラス転移温度 (T_g) は 199~243°C であり、チオエーテル結合を有する PGS、エーテル結合を有する PGO、エステル結合を有する PGE、アミド結合を有する PGA の順に高い値を示した。また、フィルムの熱膨張係数 (CTE) については、エーテル結合を有する PGO やチオエーテル結合を有する PGS が 63~65 ppm/°C と大きく、アミド結合を有する PGA が 45 ppm/°C と低い値を示した。アミド構造やグアナミン構造のパッキングが低熱膨張に寄与していると考えられる。

ポリグアナミンフィルムの引張試験では、PGO の引張強度 (T) / 破断伸び (E) / 引張弾性率 (M) はそれぞれ 126 MPa / 3.4 % / 4.3 GPa であり、PGA はさらに強靱な特性を示し、引張特性がそれぞれ 135 MPa / 8.2 % / 4.2 GPa となった。

つぎに、ポリグアナミンフィルムの紫外-可視吸収スペクトルを測定した (Figure 4)。カットオフ波長 (λ_{cutoff}) は 331~364 nm であり、PGO < PGE < PGS < PGA の順で長波長までの吸収が見られ、無色から淡黄色で透明性に優れていた。

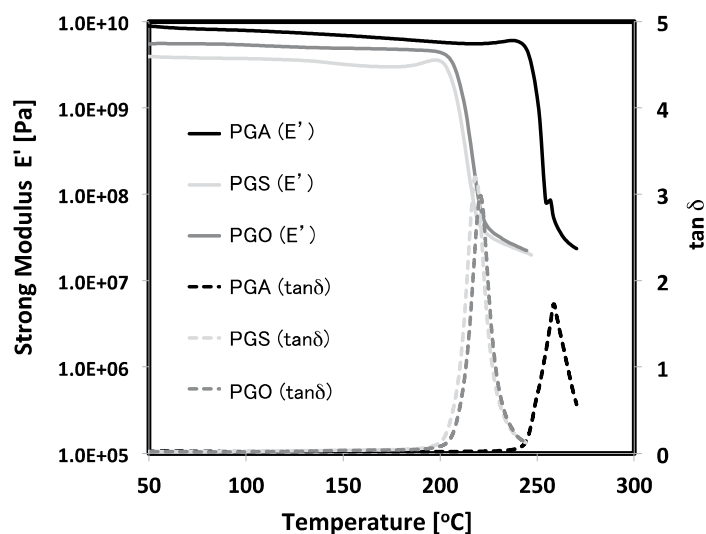


Figure 3. Dynamic mechanical analyses (DMA) of polyguanamines at a heating rate of 2 °C/min.

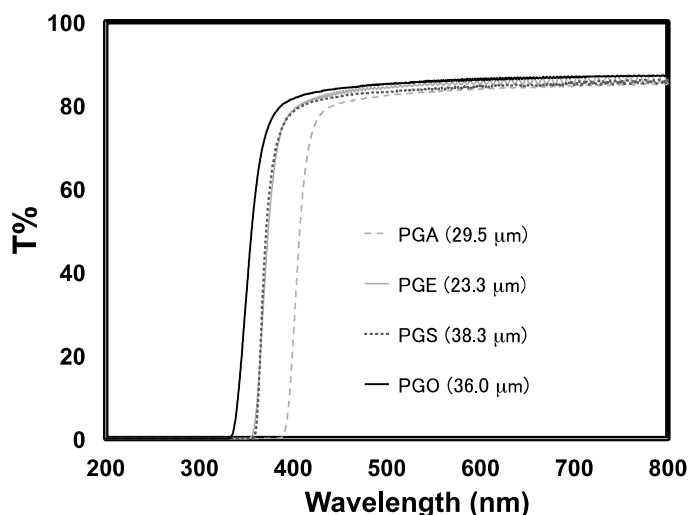


Figure 4. UV-vis spectra of polyguanamine films.

Table 2. Thermal properties of aromatic polyguanamines

Polymer	T_g (°C)			CTE ^{d)} (ppm/°C)	T_{d5}^e (°C)		T_{d10}^f (°C)		Char yield ^{g)} (%)
	DSC ^{a)}	TMA ^{b)}	DMA ^{c)}		in air	in N ₂	in air	in N ₂	
PGO	205	212	210	65	436	438	484	457	55
PGS	199	205	208	63	468	446	484	460	45
PGE	208	-	-	-	393	393	422	413	43
PGA	243	252	248	45	426	426	457	450	52

a) Determined by DSC at a heating rate of 20 °C/min. b) Determined by TMA at a heating rate of 10 °C/min. c) Determined by DMA at a heating rate of 2 °C/min. d) Coefficient of thermal expansion between 100 °C and 150 °C. e) 5% weight loss temperature by TG at a heating rate of 10 °C/min. f) 10% weight loss temperature. g) At 800 °C in nitrogen.

Table 3. Optical properties of polyguanamines.

Polymer	Thickness (μm)	Mode ^{a)}	n_{473}	n_{594}	n_{657}	ν_D ^{b)}	$\lambda_{\text{cutoff}}^{\text{c)}$ (nm)	$\lambda_{80}^{\text{c)}$ (nm)
PGO	36	TE	1.768	1.726	1.715	15.6	331	388
		TM	1.766	1.725	1.713	15.8		
PGS	38	TE	1.816	1.765	1.752	13.6	356	411
		TM	1.815	1.764	1.751	13.8		
PGE	23	TE	1.824	1.768	1.752	12.3	354	408
		TM	1.705	1.664	1.654	15.3		
PGA	30	TE	1.893	1.821	1.802	10.4	364	444
		TM	1.693	1.657	1.649	17.3		

a) TE, in-plane refractive index; TM, out-of-plane refractive index. b) Abbe's number: $\nu_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$.
c) Cutoff wavelength. d) Wavelength at transmittance of 80%.

プリズムカップラー法によりキャストフィルムの屈折率 (n_D) を測定した。PGO の面内屈折率 (n_{TE}) は 1.726、面外屈折率 (n_{TM}) は 1.725 であり、高い屈折率を有していた。また、複屈折率 ($\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$) は 0.001 と小さく、分子は配向していないと考えられる。硫黄含有の PGS は 1.765 (n_{TE}) のより高い屈折率を示し、複屈折率は同様に小さい。一方、PGA の n_{TE} と n_{TM} の値はそれぞれ 1.817 と 1.667 であり、1.8 を超える高い屈折率を示した。しかし、 Δn は 0.150 と大きな値を示した。エステル結合を有する PGE においても、大きな複屈折率が認められた。これは、剛直な構造のポリグアナミンでは分子の面内配向性が増加するためと推測される。キャストフィルムの密度を測定したところ、PGO (1.305 g/cm^3) < PGS (1.326 g/cm^3) < PGA (1.337 g/cm^3) の順に大きくなり、密度が大きいほど屈折率が高くなるという傾向を確認した。

以上のように、芳香族ポリグアナミンでは、メラミン構造による凝集構造が形成されており、そのために、高いガラス転移温度と高い屈折率を示す透明な高分子である。今後の研究により、光学材料として展開されることを期待している。

文献

- 1) T. Higashihara and M. Ueda: *Macromolecules*, **48**, 1915 (2015).
- 2) H. G. Rogers et al.: *Macromolecules*, **18**, 1058 (1985).
- 3) R. A. Gaudiana et al.: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A28**, 831 (1991).
- 4) N. Nishimura, Y. Shibasaki, M. Ozawa and Y. Oishi: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **25**, 355 (2012).
- 5) 小比類巻亘, 西村直也, 芝崎祐二, 大石好行: 第 61 回高分子学会年次大会, **61**, 236 (2012).
- 6) 東本玄太, 芝崎祐二, 大石好行: 第 61 回高分子学会年次大会, **61**, 451 (2012).
- 7) 大石好行, 芝崎祐二: 特開 2014-98101 (2014).
- 8) 佐藤信文, 芝崎祐二, 大石好行: 第 63 回高分子討論会, **63**, 4224 (2014).
- 9) 大石好行, 芝崎祐二, 西村直也: 特開 2016-50293 (2016).