

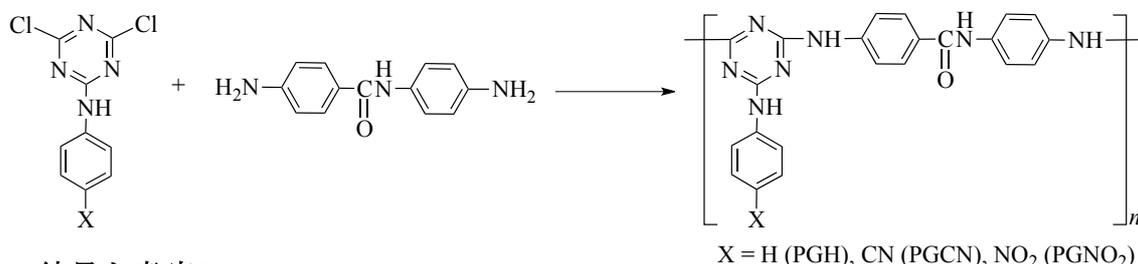
# 超高屈折率芳香族ポリグアナミンの合成と特性

岩手大院工 加美山 睦・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>シアノアニリノおよびニトロ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、高分子量の芳香族ポリグアナミンを合成した。このポリマーは非プロトン性極性溶媒に可溶であり、透明で強靱なキャストフィルムを得ることができた。キャストフィルムは、241~268 °C の高いガラス転移温度、6~11 ppm/°C の低い線膨張率 (CTE)、および 1.8~1.9 の高い面内屈折率 ( $n_{TE}$ , d 線) を示した。

<緒言> 高屈折率透明樹脂は、光学レンズ、反射防止膜、LED 用素子コート材などの光学分野で広く使用され、受光効率や集光効率を向上させるためには、1.8 以上の超高屈折率が要求されている。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、屈折率 ( $n$ ) を高くするために、分子屈折 ( $[R]$ ) を大きくし、分子容 ( $V$ ) を小さくする設計が必要である。これまでは、分子屈折  $[R]$  を大きくする分子設計が数多く研究されてきたが、屈折率が 1.75 を超えることは難しい<sup>1)</sup>。一方、積極的に分子容 ( $V$ ) を小さくして屈折率を高くするという研究例は少ない。筆者らは、強い分子間凝集力を有するメラミン構造に着目し、芳香族ポリグアナミンを合成したところ、1.7~1.8 の高屈折率を示すことを報告してきた<sup>2)</sup>。また、さらに高屈折率化を目指して、分極の大きなシアノ基やニトロ基を導入したポリグアナミンのコーティング膜が屈折率 1.8 を超えることを見いだしている<sup>3)</sup>。そこで、本研究では、シアノ基やニトロ基を有する芳香族ポリグアナミンを合成し、自己支持性の透明なキャストフィルムを作製して、その諸特性におよぼす官能基の影響を明らかにすることを目的とした。



## <結果と考察>

トリアジンジクロリドはジカルボン酸ジクロリドより反応性が劣るものの、芳香族ジアミンとの溶液重縮合を 100 °C で行うことにより、高分子量の芳香族ポリグアナミンを簡便に合成することができた。対数粘度 ( $\eta_{inh}$ ) は 0.61~0.77 dL/g、数平均

分子量 ( $M_n$ ) は 24000~29000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 2.3~2.8 であった。

ポリグアナミンは非プロトン性極性溶媒である NMP や DMI に高い溶解性を示し、NMP 溶液から透明で強靱なキャストフィルム (20~30  $\mu$ m) を作製することができた。これらのフィルムの 5%重量減少温度 ( $T_{d5}$ ) は空气中で 396~426 °C と高い値を示した。フィルムのガラス転移温度 ( $T_g$ ) については、PGH (241 °C) < PGCN (260 °C) < PGNO<sub>2</sub>

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

Polymer	Solvent (mL)	Yield (%)	$\eta_{inh}^b$ (dL/g)	$M_n^c/10^4$	$M_w^c/M_n$
PGH	19	60	0.77	2.4	2.8
PGCN	11	78	0.66	2.7	2.3
PGNO <sub>2</sub>	11	82	0.61	2.9	2.3

a) Monomer, 5.0 mmol; solvent, NMP; temp., 100 °C; time, 18 h.

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

c) Measured by GPC.

(268°C) の順で高い値を示し、線膨張率 (CTE) については、**PGH** (45 ppm/°C) > **PGCN** (11 ppm/°C) > **PGNO<sub>2</sub>** (5.8 ppm/°C) の順で低い値を示した。これは、分極の大きい官能基は分子間相互作用が強く、高  $T_g$  および低 CTE を示すと考えられる。また、フィルムの引張試験では、引張強度/破断伸び/引張弾性率がそれぞれ 113~181 MPa / 1.7~8.2% / 4.2~7.1 GPa であり、特に **PGCN** は強靱で、181 MPa / 4.2% / 7.1 GPa の値を示した。**PGH** と **PGCN** のフィルムのカットオフ波長 ( $\lambda_{\text{cutoff}}$ ) は、364~365 nm で無色透明を示した。一方、**PGNO<sub>2</sub>** の  $\lambda_{\text{cutoff}}$  は 442 nm で黄色であった。また、フィルムの面内屈折率 ( $n_{\text{TE}}$ , d 線) は、1.823~1.916 と非常に高い値を示し、**PGH** (1.823) < **PGCN** (1.873) < **PGNO<sub>2</sub>** (1.916) の順になった。フィルムの面外屈折率 ( $n_{\text{TM}}$ , d 線) は  $n_{\text{TE}}$  より小さく、複屈折 ( $\Delta n = n_{\text{TE}} - n_{\text{TM}}$ ) は、0.165~0.312 と大きく、**PGH** (0.165) < **PGCN** (0.275) < **PGNO<sub>2</sub>** (0.312) の順に大きな値を示した。これらの光学特性は、分極の大きな官能基の分子間凝集力によるもので、強く面内配向していると考えられる。実際に、フィルムの密度を測定したところ、**PGH** (1.337) < **PGCN** (1.372) < **PGNO<sub>2</sub>** (1.437) の順となり、光学特性を裏付けている。また、フィルムのアッベ数 ( $v_d$ ) は、6.9~10.4 と小さい値となった。

**Table 2.** Thermal properties of polyguanamines

Polymer	$T_g$ (°C)			CTE <sup>d)</sup> (ppm/°C)	$T_{d5}^e$ (°C)		$T_{d10}^f$ (°C)		Char yield <sup>g)</sup> (%)
	DSC <sup>a)</sup>	TMA <sup>b)</sup>	DMA <sup>c)</sup>		in air	in N <sub>2</sub>	in air	in N <sub>2</sub>	
<b>PGH</b>	241	252	248	45	426	426	457	450	52
<b>PGCN</b>	260	268	260	11	425	427	460	460	51
<b>PGNO<sub>2</sub></b>	268	260	276	6	396	394	429	429	62

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 140 °C and 190 °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 polyguanamine films

Polymer	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{\text{cutoff}}^a)$ (nm)	$T_{600}^b)$ (%)	Mode <sup>c)</sup>	$n_F$	$n_d$	$n_C$	$v_d^d)$	$\Delta n_d^e)$	$d^f)$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>PGH</b>	30	364	84	TE	1.881	1.823	1.802	10.4	0.165	1.337
				TM	1.687	1.658	1.649	17.3		
<b>PGCN</b>	26	365	82	TE	1.939	1.873	1.850	9.8	0.275	1.372
				TM	1.624	1.598	1.588	16.6		
<b>PGNO<sub>2</sub></b>	21	442	82	TE	2.019	1.916	1.886	6.9	0.312	1.437
				TM	1.645	1.604	1.592	11.3		

a) Cutoff wavelength. b) Transmittance at 600 nm. 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. f) Film density.

## < 結論 >

シアノ基やニトロ基置換の芳香族ポリグアミンは、分子間凝集により強く面内配向を示し、高いガラス転移温度と超高屈折率を有している。

## 参考文献

- 1) T. Higashihara and M. Ueda, *Macromolecules*, 48, 1915 (2015).
- 2) 加美山 睦, 菅尾聡也, 佐々木茂子, 芝崎祐二, 大石好行, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2016, (財)繊維工業振興会, 121 (2016).
- 3) 石井宏寿, 那須野一郎, 原田洋介, 大石好行, 第 24 回ポリマー材料フォーラム予稿集, 1PB11 (2015)