

研究内容及び成果

異種のビスマスモノマーの組み合わせによる架橋度を制御可能な高屈折率樹脂の開発と 機能性架橋剤としての応用

山形大学大学院理工学研究科 松村 吉将

<緒言>

第 15 族の高周期元素であるビスマスは、厳密には放射性元素に分類されているが、その半減期が 190 京年と、宇宙の年齢よりも遥かに長いため、事実上の最重安定元素とみなすことができる¹⁾。また、金や鉛などと同周期の元素であるにもかかわらず、安価で毒性が低いため、材料への応用に適している。例えば、次サリチル酸ビスマスは胃腸薬の有効成分として使われている。しかしながら、有機化合物、特にポリマーとの複合化については、炭素-ビスマス (C-Bi) 結合が弱い²⁾ため、わずか数例³⁻⁴⁾が報告されているのみである。従って、ビスマスをポリマーと分子レベルで安定に複合化することができれば、ビスマスの安全さと安価さを活かした高屈折率ポリマーの実現が期待される。

申請者はこれまでに、トリスチリルビスムチン (TStBi) の熱硬化による高屈折率ポリマーフィルム (屈折率 (n_D): 1.69) の合成を報告している。しかし、三官能性モノマーである TStBi の重合から得られたフィルムは架橋密度が高いため、非常に脆く機械強度に劣っていた。さらに、TStBi は常温で結晶性の固体 (m.p. = 70.8-72.1 °C) であるため、フィルムへの成型が困難である。アクリレートなどの汎用モノマーに TStBi を溶解させて共重合を行えば、架橋密度の制御が可能であり、理想的な機械強度を付与することが容易であるが、ビスマスの含有量 (≒屈折率) がモノマーの使用量に応じて減少してしまう。

そこで、常温でオイル状の単官能性モノマーであるジフェニルモノスチリルビスムチン (MStBi) に TStBi を溶解させたものを混合モノマー液として共重合する方法で、架橋密度の制御を試みた (図 1)。

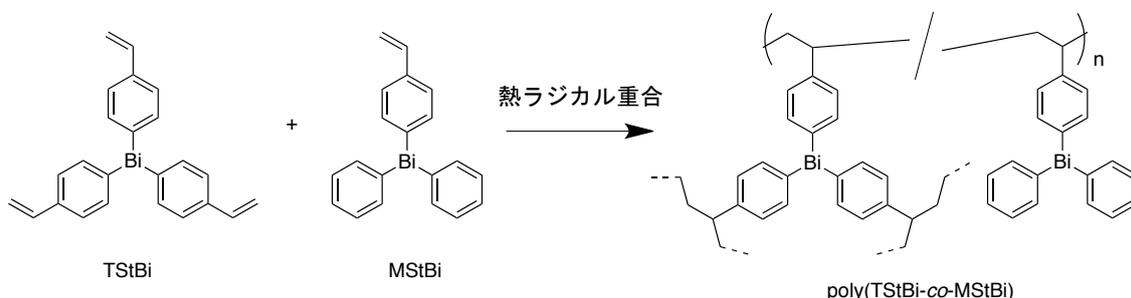


図 1 重合性官能基数の異なるビスマスモノマーの共重合による架橋密度の制御

<結果>

MStBi: TStBi の重量比をそれぞれ 100:0、70:30、50:50、および 30:70 の4つの割合で混合したモノマーを調整し、開始剤としてベンゾイルパーオキシドを用いた熱ラジカル重合による共重合を検討したところ、いずれの場合にも黄色のポリマーフィルムが得られた。得られたフィルムは全て有機溶剤には不溶性であった。重合の進行は、赤外吸収分光法により、ビニル基の消失から確認した。ポリマーフィルムの n_D はいずれも 1.71~1.72 とほぼ同じ値であった。ビスマスを含含有していないポリスチレンの n_D が 1.59 であるため、ビスマスを複合したことによって有機物の中では高い屈折率が付与されたと言える。

ポリマーフィルムの耐熱性を熱重量分析によって評価したところ、5%重量減少温度は TStBi の割合が高いほど高くなる傾向にあった。また、三点折り曲げ試験により算出した曲げ弾性率も、TStBi の割合が高いほど高くなる (=硬くなる) 傾向にあった。これらの結果は、架橋性モノマーである TStBi の割合を増やすほど、ポリマーの架橋密度が向上したことを示している。以上より、MStBi と TStBi の混合比によって、屈折率はほぼ一定のまま、架橋密度を制御可能であることがわかった。

本混合モノマーはスチレンやメチルメタクリレートなどの汎用モノマーとも共重合可能であったため、屈折率と架橋密度を精密に制御可能な機能性架橋剤としての応用が期待できる。

<参考文献>

- 1) P. Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, J. P. Moalic, *Nature*, **2003**, *422*, 876.
- 2) Y. Matano, T. Ikegami, Organobismuth(III) Compounds. In Organobismuth Chemistry. 1st ed.; Suzuki, H., Matano, Y. Eds.; Elsevier, 2001; pp. 21–240.
- 3) J. Fritsch, D. Mansfeld, M. Mehring, R. Wursche, J. Grothe, S. Kaskel, *Polymer*, **2011**, *52*, 3263.
- 4) G. Chatterjee, F. Ignatious, I. Cabasso, J. Smid, *Polymer*, **1995**, *36*, 2289.