

論文内容要旨 (和文)

平成25年度入学 山形大学大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 物質化学工学専攻分野

氏 名 _____ 長山 真太郎



論 文 題 目

Polymerization of Zinc bis(dithiocarbamate) for Application as Highly Refractive Materials

(亜鉛ビスジチオカルバメートの重合と高屈折材料への応用)

本論文は、高屈折材料の設計に新しい提案を行うものであり、第一章は緒言、第二章は新規亜鉛含有モノマーの合成および光学特性、第三章は亜鉛含有モノマーの熱ラジカル重合と得られたポリマーの構造および特性解析、第四章は亜鉛含有モノマーの光ラジカル重合、第五章は亜鉛含有モノマーのチオール-エン反応、第六章は総括と展望から構成されている。

第一章では、有機-無機ハイブリッド材料について述べている。有機物のみで構成される材料は、成型加工性、軽量性、透明性、柔軟性が優れており、例えばPMMAに代表されるポリ(メタ)アクリレート類は高屈折材料などの光学材料に応用されている。高屈折化のために芳香環、イオウ、ハロゲンなどの導入が検討されているが、有機物のみで構成される材料の屈折率には限界がある。一方、金属(酸化物)の導入は優れた屈折率が付与できるのみならず、機械強度や熱安定性の改善もできる。例えば、酸化ジルコニウムなどが既に高屈折材料として応用されているが、単独では成型加工性と軽量性に欠け、高価であることも問題視されている。これらに対し、双方を組み合わせた有機-無機ハイブリッド材料は、双方の特長を併せ持つのみならず、さらに機能が相乗的に向上した材料と成り得る有望な材料である。この背景を元に、一般的に有機構造と無機構造の親和性は高くなく、両者が共有結合を介して安定に連結させた材料を得るのは容易ではない。そこで、著者(長山真太郎)は、双方に親和性を持つイオウに着目し、有機-イオウ-無機ハイブリッド材料の作製とその高屈折材料への応用を研究した。

第二章では、新規な重合性亜鉛ビス(ジチオカルバメート)錯体の合成と光学特性を述べている。二級アミン、二硫化炭素、および亜鉛塩からの様々な亜鉛ビス(ジチオカルバメート)モノマーの合成を達成した。得られたモノマーは、安定かつ可視光領域に吸収をもち、光学モノマーとして適切な分子設計であることが確認できた。屈折率を測定するに当たって、亜鉛モノマー類は白色の固体であるため、DMFに溶解させ、様々な濃度の屈折率を測定することにより、屈折率を見積もった結果、屈折率は濃度に比例して向上した。この関係を元に、亜鉛モノマー類の屈折率を算出したところ、全て n_{Dcalcd} が 1.60 を超え、高屈折性モノマーとして有望であることがわかった。

第三章では、はじめにアリル基を持つ亜鉛モノマー類の熱ラジカル重合について述べている。第二章で述べたアリル型モノマー類のうち、ジアリル型亜鉛モノマーを用いた重合のみ、低収率ながらも不溶性の白色の固体を得ることができた。構造解析の結果、コア構造を維持しながら重合が進んだことが判明した。次に、アリル亜鉛モノマー類のスチレンおよびMMAとの熱ラジカル共重合を行った。同様に、ジアリル型亜鉛モノマーのみ重合が進行し、透明な硬化物を得ることに成功した。また、THFに不溶性で、かつ膨潤もしないことから、本硬化物は耐溶剤性に優れ

ていることが分かった。

第四章では、アリル型亜鉛モノマーのアクリレートとの光ラジカル重合と、高屈折材料への応用に向けた光学特性の評価について述べている。アリル型亜鉛モノマーと脂環式アクリレートの光ラジカル重合によって透明かつ硬いフィルムが得られた。得られたポリマーの屈折率はアリル型亜鉛モノマーの添加量が増加するにつれて上昇していき、可視光領域の透過率は90%以上と優れていた。また、アクリレート型亜鉛モノマーを用いた場合でも、同様の結果であったが、屈折率はアリル型より低かった。一方、架橋効率も向上し、中でも優れたゲル分率を有したフィルムを得ることに成功した。

第五章では、亜鉛モノマーのチオール-エン反応について述べている。亜鉛モノマー、ジアクリレート、多官能チオールの三元光硬化により、不溶性かつ柔軟な硬化物を得ている。得られた硬化物は、可視光領域の透過率80%以上と優れていた。この場合にも硬化物の屈折率は亜鉛モノマーの添加量に従って増加した。添加量と屈折率の関係から、合成したジアリル型亜鉛モノマーは n_D が 1.7 近くの優れた屈折性をもつことが分かった。また、アクリレート型亜鉛モノマーを用いても柔軟な透明フィルムが得られ、同様に優れたゲル分率であった。

第六章では、総括および本研究の展望について述べている。亜鉛モノマーの光ラジカル重合で得られた透明で硬い硬化物は、高屈折性ハードコートとしての応用が期待できる。一方、チオール-エン反応では、柔軟性に優れた透明高屈折材料が得られた。本硬化物の屈折率を考慮すると、フレキシブルデバイスや光学接着剤への応用が期待される。本博士論文は、イオウを介した新しい有機-無機ハイブリッド材料を提案し、これが高屈折材料へ展開できることを示した。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2016年 8月 4日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 落合 文吾

副査 森 秀晴

副査 伊藤 和明

副査 _____

副査 _____



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻・物質化学工学分野		氏名 長山 真太郎
論文題目	Polymerization of Zinc bis(dithiocarbamate) for Application as Highly Refractive Materials (亜鉛ビスジチオカルバメートの重合と高屈折材料への応用)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2016年7月29日～ 2016年8月4日
論文公聴会	2016年8月4日	場 所	工学部グリーンマテリアル成形加工研究センター 406室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2016年8月4日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)			
<p>本論文は、本論文は高屈折材料の新しい設計として、亜鉛ジチオカルバメートをモノマーとするイオウを介した共有結合型有機-無機ハイブリッド材料を提案するものである。</p> <p>第一章では、様々な高屈折率材料の現状について、特に有機-無機ハイブリッド材料を中心に述べるとともに、残された課題を明らかにし、本論文の背景を述べている。</p> <p>第二章では亜鉛ジチオカルバメートモノマーの合成と光学特性について述べている。ここでは、これまで光学材料として検討されてこなかった亜鉛ジチオカルバメート構造の光学材料への適用性を議論している。</p> <p>第三章では、亜鉛ビスアシルジチオカルバメート類の単独重合について述べている。適切な構造と条件を選択すれば、白色のポリマーが得られており、成形法を検討すれば、光学材料に展開可能であることを示した。</p> <p>第四章では、亜鉛ジチオカルバメート類のラジカル重合による硬化物の作製と光学特性について述べている。光及び熱重合により、透明な硬質フィルムが得られ、屈折率は亜鉛モノマーの添加量に応じて向上した。得られた硬化物は、ディスプレイなどに用いる高屈折率ハードコートへの応用が期待できる。</p> <p>第五章では、亜鉛ジチオカルバメート類のチオール-エン反応による硬化物の作製と光学特性について述べている。ラジカル重合で得られる硬化物とは異なり、フレキシブルな透明フィルムが得られ、屈折率は亜鉛モノマーの添加量に応じて向上した。得られた硬化物は、光ファイバーなどに用いる光学接着剤への応用が期待できる。</p> <p>第六章では、本論文を総括するとともに、研究の将来展望が述べられている。</p> <p>以上の内容は二報の査読付き学術論文に掲載されており、また学術的な価値は学位論文として十分である。このことから審査基準を満たしていると判断し、合格と判定した。</p> <p>なお、本論文には、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、学位論文に関する事項について口頭にて行った。研究の背景となるこれまでの研究ならびに課題、研究の元となる理論的背景、および自身の研究の客観的な状況について十分に理解していると判断された。このことから、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、最終試験を合格と判定した。</p>			