

氏 名	まつ だ たつ ひと 松 田 立 人
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3544 号
学位授与の日付	平 成 12 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Optical Materials with High Refractive Indices Prepared by Copolymerization of Various Methacrylic Acid Esters (種々のメタクリル酸エステルの共重合により調整される高屈折率光学材料)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 條 善 樹 教 授 伊 藤 嘉 彦 教 授 増 田 俊 夫

本論文は、レンズ等の光学材料として有用な新規高屈折率光学材料を分子設計し、モノマー合成及び最適性能発現のためのポリマー組成検討を行い、耐衝撃性・耐熱性・低比重・耐候性等の諸性能にも優れた材料を創製することを目的になされた研究をまとめたものであり、序章と8章から成っている。

序章では、本研究の背景を述べ、次いで本研究の目的及び得られた結果の要旨をまとめている。

第1章では、スチレン（高屈折率成分）、二官能性メタクリレート（架橋成分）、アクリロニトリル（弾性成分）という汎用モノマー組成から高性能の高屈折率光学材料が得られることを見出した。また、架橋成分の分子構造及び含有量と耐衝撃性、耐熱性等の諸物性との相関関係を明らかにし、高性能光学材料を分子設計する上での指針を示した。耐熱性の面では架橋剤量は40～50 wt%が最適であり、それ以下でも以上でも耐熱性は低下する。耐衝撃性では、二官能性メタクリレートの中間部のエチレンオキシド鎖が3、4個の方が2個の場合よりも耐衝撃性に優れていることが分かった。重合条件の違いが耐衝撃性や耐熱性に影響を与えることも明らかにした。

第2章では、第1章をさらに進めて、架橋剤をトリエチレングリコールジメタクリレートとテトラエチレングリコールジメタクリレートの2種に絞り、高屈折率・低分散で耐衝撃性と耐熱性に優れ低比重な眼鏡用レンズに適した光学材料を分子設計するべく組成検討を加えた。その結果、テトラエチレングリコールジメタクリレート／アクリロニトリル／スチレン／ α -メチルスチレン／1, 3-ブタンジオールジメタクリレートの5成分から成るトータルバランスの取れたレンズ材料を調製した。

第3章では、弾性成分であるアクリロニトリルを用いず、C, H, O のみの元素からなるスチレン、メタクリレートモノマー組成でも、耐衝撃性に優れた低比重で高屈折率の光学材料が得られることを見出した。さらに、注型重合の収率向上に、シリル基、エポキシ基、アルコール性水酸基等をもつモノマーの共重合が効果的なことも見出した。

第4章以降は高屈折率モノマーを設計するのに硫黄原子に着目し、分子中に様々な形で硫黄原子を導入し、その効果を調べた。

第4章では、脂肪族チオメタクリレート及び脂環基含有チオメタクリレートを合成し、硫黄原子の導入により高屈折率で低分散のポリマーが得られることを実証した。特に、メチルメタクリレートのエステル部位をチオエステルに変えただけで、そのポリマーの屈折率が1.49から1.58へ大幅に増大することで、硫黄原子導入の有効性を示した点は興味深い。

第5章では、芳香族環を含むチオメタクリレートを合成し、高屈折率光学材料として提案した。S-ベンジルチオメタクリレートやS-[2-(フェニルチオ)エチル]チオメタクリレートはそのホモポリマーの屈折率／アッペ数が1.625／31.6および1.649／27.8と高屈折率／低分散な光学材料として有望なことを示し、これらを含んだ高屈折率光学材料用組成例をいくつか示し、これらの有用性を明らかにした。

第6章では、第4章と第5章を合わせた形とも言える含硫黄芳香族化合物であるチオフエンを分子中に有する単官能と二官能のメタクリレートを各種合成し、その高屈折率光学材料としての可能性を示した。チオフエン核に臭素を導入することで、さらに高屈折率になることも示しているが、その際は比重が若干大きくなっている。

第7、8章は硫黄原子を含む架橋性モノマーである新規な二官能性チオメタクリレートの分子設計に基づく合成と、その

ポリマーについて述べたものである。

第7章では、合成方法について述べている。ジメルカプタンとメタクリル酸クロリドとから合成する際に、相間移動触媒を用いた水/有機溶媒の2相系の新しい反応方法を開発した。ジメルカプタンのカリウム塩水溶液とメタクリル酸クロリドとを水/有機溶媒中へ同時に滴下することにより、副反応を抑制して収率よく目的とする高沸点のジチオメタクリレートを経留することなく濃縮のみで高純度で得る方法を見出した。また、相間移動触媒の水/有機溶媒への分配係数から効果的な触媒を見出した。

第8章では、第7章で得られた新規なジチオメタクリレートのポリマーとしての性能を調べた。高屈折率の架橋剤というもの非常に少ない中であって、これらのものは1.57から1.62という高い屈折率を有することを見出した。これによって前章までで得られた種々の高屈折率モノマーと組み合わせることで、非常に広範囲に高屈折率光学材料を設計することが可能となり、応用展開に大きな進展が期待できることを示した。中でも、スチレンやアクリロニトリル等と組み合わせることによって、高屈折率(1.60)、低分散(アッベ数31)で耐衝撃性、耐熱性等に優れた諸物性のバランスの取れたレンズ用材料を提案している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、レンズ等の光学材料として有用な新規高屈折率光学材料を分子設計し、モノマー合成及び最適性能発現のためのポリマー組成検討を行い、耐衝撃性・耐熱性・低比重・耐候性等の諸性能にも優れた材料を創製することを目的になされた研究をまとめたものであり、得られた成果は次の通りである。

1. スチレン、二官能性メタクリレート、アクリロニトリルという汎用モノマー組成から高性能の高屈折率光学材料が得られることを見出した。また、架橋成分の分子構造及び含有量と耐衝撃性、耐熱性等の諸物性との相関関係を明らかにし、高性能光学材料を分子設計する上での指針を示した。
2. アクリロニトリルを用いずC, H, Oのみの元素からなるスチレン、メタクリレートモノマー組成で、耐衝撃性に優れた低比重で高屈折率の光学材料が得られることを見出した。さらに、注重合の収率向上に、シリル基、エポキシ基、アルコール性水酸基等をもつモノマーの共重合が効果的なことも見出した。
3. より高屈折率で耐衝撃性、耐熱性に優れた光学材料を得るために、硫黄原子の導入が効果的なことを見出した。芳香環と硫黄原子あるいは脂肪族環と硫黄を分子内に含むメタクリレート、チオフェンメタクリレート等の新規なモノマーを設計し、他の諸物性をも同時に満たす組成物を探索し、提案した。
4. 硫黄原子を含み、高屈折率で耐衝撃性に優れ、取り扱いや混合性に優れた常温で液体である架橋性チオメタクリレートを分子設計し、同時にそのモノマー合成法も開発した。それらの新規な二官能性チオメタクリレートをを用いて組成検討を加え、軽量で高屈折率、低分散、耐衝撃性に優れた有用な光学材料の設計に成功した。

以上のように、本論文ではメタクリレートを主成分として用いた新しい高屈折率光学材料を開発したものであり、材料分野での応用発展が期待されるとともに、各成分モノマーの諸物性に及ぼす効果を分子設計の面から明らかにするなど、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成12年8月10日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。