

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	高屈折率・低複屈折特性を有するリン含有高分子の開発
Title(English)	Development of Phosphorus-Containing Polymers for High Refractive and Low Birefringent Materials
著者(和文)	一二三遼祐
Author(English)	Ryoyu Hifumi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11108号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,小坂田 耕太郎,穠田 宗隆,小泉 武昭,稲木 信介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11108号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)  
(Dissertation Doctorate)

# 論 文 要 旨

(和文2000字程度)

## Dissertation Summary (approx. 2000 characters in Japanese)

報告番号 For administrative use only	乙 第	号	氏 名 Name	一二三 遼祐
---	-----	---	-------------	--------

### ( 要 旨 )

#### (Summary)

本論文は「Development of Phosphorus-Containing Polymers for High Refractive and Low Birefringent Materials」と題し、高屈折率、低アッベ数、低複屈折および高透明性等の優れた光学特性を示すリン含有高分子材料の開発について述べられたものであり、英文で書かれ、六章から構成されている。

第一章「General Introduction」では、プラスチックレンズ材料の物性およびリン含有高分子の光学特性について概説し、本研究の目的・意義について述べている。

第二章「Synthesis and High Refractive Index Properties of Poly(thiophosphonate)s」では、ポリチオホスホネート類の合成およびそれらの熱・光学特性について述べている。すなわち、フェニルチオホスホン酸ジクロリドと各種ビスフェノール類の重縮合によりポリ（チオホスホネート）類を合成し、これらのポリマーが優れた耐熱性 ( $T_{d5} > 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、比較的高いガラス転移温度 ( $T_g = 117\text{--}204\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) および可視光領域での高い透明性を示すことを明らかにしている。さらに、それらのポリマーが分極率の高い硫黄およびリン原子を含有することを反映し、高屈折率 ( $n_D = 1.626\text{--}1.687$ ) を示すことを明らかにしている。

第三章「Low Birefringent Properties of Poly(phosphonate) Derivatives」では、ビスフェノール A から合成されるポリ（ホスホネート）およびポリ（チオホスホネート）の複屈折特性について述べている。それらの配向複屈折はそれぞれ  $C_R = +1.5 \times 10^{-9}\text{ Pa}^{-1}$  および  $C_R = +1.2 \times 10^{-9}\text{ Pa}^{-1}$  であり、ポリカーボネート等の従来のビスフェノール A 型ポリマーに比べて顕著な低複屈折特性を示すことを明らかにしている。さらに、DFT 計算の結果をもとにポリ（ホスホネート）類の低複屈折特性の発現機構を考察し、それらが主鎖に対して直交した配座をもつ  $\text{P}=\text{X}$  基 ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) およびフェニル基の存在に起因することを明らかにしている。

第四章「Development of High Refractive and Low Birefringent Materials Based on Poly(phosphonate) Derivatives」では、種々のビスフェノールから得られるポリ（ホスホネート）類の熱・光学特性およびそれらのレンズ材料への応用の可能性について述べている。これらのポリマーは、優れた耐熱性 ( $T_{d5} > 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、射出成形に適したガラス転移温度 ( $T_g = 107\text{--}173\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) および可視光領域での高い透明性を示すことを明らかにしている。さらに、これらのポリマーのうちのいくつかは、高屈折率 ( $n_D > 1.65$ )、低アッベ数 ( $v_D = 23.1\text{--}25.4$ ) および低配向複屈折 ( $C_R < \pm 1.0 \times 10^{-9}\text{ Pa}^{-1}$ ) を兼備しており、色収差補正レンズとして好適な物性を有することを明らかにしている。

第五章「High Refractive and Low Birefringent Materials Based on Poly(arylene ether phosphine oxide)s and Poly(arylene ether phosphine sulfide)s」では、ポリ（アリーレンエーテルホスフィンオキシド）およびポリ（アリーレンエーテルホスフィンスルフィド）の合成および熱・光学特性について述べている。ポリ（アリーレ

ンエーテルホスフィンオキシド) は、ビス (4-フルオロフェニル) フェニルホスフィンオキシドと種々のビスフェノールの芳香族求核置換反応により合成し、さらにそれらのローソン試薬を用いた硫化によりポリ (アリーレンエーテルホスフィンスルフィド) を合成している。これらのポリマーは、優れた耐熱性 ( $T_{d5} > 490$  °C)、高いガラス転移温度 ( $T_g = 198$ – $281$  °C) および可視光領域での高い透明性を示すことを明らかにしている。また、それらのポリマーが分極率の高い P = X 基 (X = O, S) および多数の芳香環を有することを反映し、高屈折率 ( $n_D = 1.649$ – $1.691$ ) を示すことを明らかにしている。さらに、それらのポリマーの配向複屈折が  $C_R = +0.7 \times 10^{-9}$  Pa<sup>-1</sup> から  $C_R = +3.0 \times 10^{-9}$  Pa<sup>-1</sup> の範囲にあり、他の芳香族ポリエーテル類よりも低複屈折であることを明らかにしている。

第六章「Summary」では、本論文を総括し今後の展望について述べている。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Dissertation summaries must be written in either of the following formats: (A) both in Japanese (approx. 2000 characters) and in English (approx. 300 words), or (B) in English (approx. 800 words).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Important: Dissertation summaries will be published online on the Tokyo Tech Research Repository (T2R2). Do not include information treated as confidential under certain circumstances.

(論文博士)  
(Dissertation Doctorate)

論 文 要 旨 ( 英 文 )

(300語

程度)

Dissertation Summary (approx. 300 words in English)

報告番号 For administrative use only	乙 第 号	氏 名 Name	一二三 遼祐
<p>( 要 旨 ) (Summary)</p> <p>This thesis has dealt with the synthesis of phosphorus-containing polymers, namely poly(phosphonate)s, poly(thiophosphonate)s, poly(arylene ether phosphine oxide)s, and poly(arylene ether phosphine sulfide)s and their optical properties such as refractive indices, the Abbe numbers, and birefringent properties.</p> <p>In Chapter 2, novel high-refractive-index materials consisting of poly(thiophosphonate)s were developed. These polymers achieve high refractive indices of 1.626–1.687 owing to the highly polarizable sulfur and phosphorus atoms in their backbones and relatively high Abbe numbers of 21.3–27.5.</p> <p>In Chapter 3, the birefringent properties of bisphenol A-based poly(phosphonate) and poly(thiophosphonate) were investigated. The orientational birefringences (<math>C_R</math> values) of the poly(phosphonate) derivatives are in the range from <math>+1.2 \times 10^{-9}</math> to <math>+1.5 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}</math>, which are less than half of those of the conventional bisphenol A-based polymers. In addition, their photoelastic birefringences (<math>C_D</math> values) are in the range from <math>+5.7 \times 10^{-11}</math> to <math>+6.1 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}</math>, which are also lower than those of the conventional bisphenol A-based polymers. From the DFT calculations of the polarizability anisotropies of the model compounds, it was suggested that the low birefringent properties of the poly(phosphonate) derivatives are due to the presence of the P=O and P=S groups and the phenyl substituents perpendicularly oriented to the main chain direction.</p> <p>In Chapter 4, high-molecular-weight poly(phosphonate)s and poly(thiophosphonate)s were successfully synthesized from various bisphenols. These polymers achieve high refractive indices above 1.65, low Abbe numbers (23.1–25.4), and low orientational birefringences (<math>C_R &lt; \pm 1.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}</math>), which are suitable to low Abbe lens materials for compensating the chromatic aberration.</p> <p>In Chapter 5, high-molecular-weight poly(arylene ether phosphine oxide)s and poly(arylene ether phosphine sulfide)s were successfully synthesized. These polymers achieve high refractive indices of 1.649–1.675 for the poly(arylene ether phosphine oxide)s and 1.671–1.691 for the poly(arylene ether phosphine sulfide)s owing to the highly polarizable P=X (X = O, S) groups in their backbones. Their orientational birefringences (<math>C_R</math> values) are in the range from <math>+0.7 \times 10^{-9}</math> to <math>+3.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}</math>, which are lower than those of the conventional poly(arylene ether ketone) and poly(arylene ether sulfone).</p> <p>In Chapter 6, the studies described in Chapters 2–5 are summarized and future perspectives are described.</p>			

Note: Dissertation summaries must be written in either of the following formats: (A) both in Japanese (approx. 2000 characters) and in English (approx. 300 words), or (B) in English (approx. 800 words).

Important: Dissertation summaries will be published online on the Tokyo Tech Research Repository (T2R2). Do not include information treated as confidential under certain circumstances.