

Synthesis of Heteroatom-containing High Refractive Index Poly(phenylene sulfide)s and Their Optical Property Tuning Enabled by Post-polymerization Modification

ヘテロ元素を置換した高屈折率ポリフェニレンスルフィドの合成と
高分子反応による光学機能制御

Seigo Watanabe

Junior Researcher (Assistant Professor)

Research Institute for Science and Engineering, Waseda University

渡辺 清瑚

早稲田大学 理工学術院総合研究所 次席研究員 (研究院講師)

Email: swatanabe@aoni.waseda.jp

Poly(phenylene sulfide) (PPS) is a well-known super-engineering plastic with good thermostability, high dimensional stability, and mechanical properties, although their application field has been limited due to its difficult processability and poor solubility. On the other hand, PPS derivatives with additional side groups are the solution to afford functionalities to the pristine PPS, affording amorphous nature, better solubility, and optical properties suitable for various optoelectronic applications. However, their accessible chemical structures have been limited to the derivatives bearing electron-donating side chains (e.g., alkyl and alkoxy groups), due to the electrophilic substitution reaction mechanism in the oxidative polymerization of aromatic disulfides, which is the common synthetic route for the PPS derivatives. Therefore, synthesis of heteroatom-containing PPS, such as heteroaromatic PPS and halogen-containing PPS, has been challenging to date.

Herein, we succeeded in the synthesis of heteroatom-containing PPS, such as dibenzothiophene and fluorine-containing PPS, using superacid as a polymerization catalyst. Addition of superacid (e.g., trifluoromethane sulfonic acid) facilitates the stabilization of active sulfonium cation species and enables the positive shifting of redox potential of the oxidants, finally accelerating the electrophilic substitution of the electron-deficient monomers to give the corresponding PPS with reasonable molecular weight ($M_w \sim 3 \times 10^3$). Corresponding to the substructure, the resulting PPS derivatives display ultrahigh refractive indices ($n_D \sim 1.85$) or low dielectric losses ($D_k \sim 2.8$ and $D_f \sim 2.0 \times 10^{-3}$), which have rarely been achieved in the polymer materials. We also expanded the molecular design to poly(thiourea)s, which display fascinating optical properties attributed to the polarizable yet random hydrogen bonds unique to the heteroatom-containing structures.

ポリ(フェニレンスルフィド)は耐熱性や寸法安定性などに優れるスーパーエンジニアリングプラスチックであるが、溶解性や成形加工性が低いことから、光学・電氣的性質に優れる硫黄原子を多量に含みながらも、応用できる用途が限られていた。一方で、PPS の側鎖に官能基を導入した PPS 誘導体は有機溶媒に可溶であるため、官能基の構造 (特に極性や分極率) に応じて様々な光・電氣的性質を示すことが従来見出されてきた。しかし、PPS 誘導体の一般的な合成法である芳香族ジスル

フィドの酸化重合法は芳香族求電子置換反応により進行することから、導入できる側鎖は電子供与性の官能基 (アルキル、アルコキシ基) に限定され、さらなる高屈折率・低誘電率化を見込めるヘテロ元素を導入した PPS 誘導体の合成は達成されていなかった。

本研究課題では、PPS 誘導体合成における重合触媒として超強酸を適用し、酸化剤へのプロトン供与の促進と重合活性種 (三中心スルホニウムカチオン) の安定化を同時に図ることで、酸化電位の高い電子求引性官能基や、縮環構造を有する芳香族ジスルフィドであっても重合が進行することを見出した。得られた PPS 誘導体は構造に応じた超高屈折率 ($n_D \sim 1.85$) や低誘電損失 ($D_k \sim 2.8$ および $D_f \sim 2.0 \times 10^{-3}$) を示し、ヘテロ元素の導入が PPS 誘導体の光・電気的特性を向上できることを実証した。併せて、本概念をポリ(チオウレア)高分子の分子設計にも拡張し、ヘテロ元素を豊富に含むチオウレア基とスペーサーの構造を分極率や水素結合性の観点から最適化することで、高屈折率・高透明性・高機械強度を両立できることを見出した。