

# カルコン基を有する光架橋性芳香族ポリシアヌレートの合成と特性

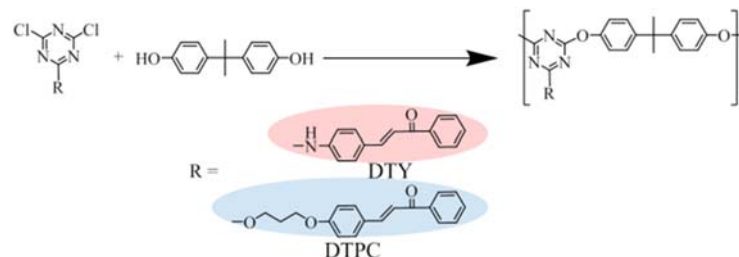
岩手大院工 ○高橋 昂也、芝崎 祐二、大石 好行

## 要 旨

本研究ではカルコン基含有光架橋性芳香族ポリシアヌレートの合成と UV 照射前後の特性評価を行った。合成したポリマーは UV 照射により光二量化反応することを確認した。作製したフィルムに UV 照射すると耐溶剤性、耐熱性が向上し、屈折率は減少することが分かった。これらの特性の変化は、カルコン基が二量化して架橋したために引き起こされたと考えられる。以上のように耐溶剤性、耐熱性および光学特性を制御できることを明らかにした。

## 1. 緒 言

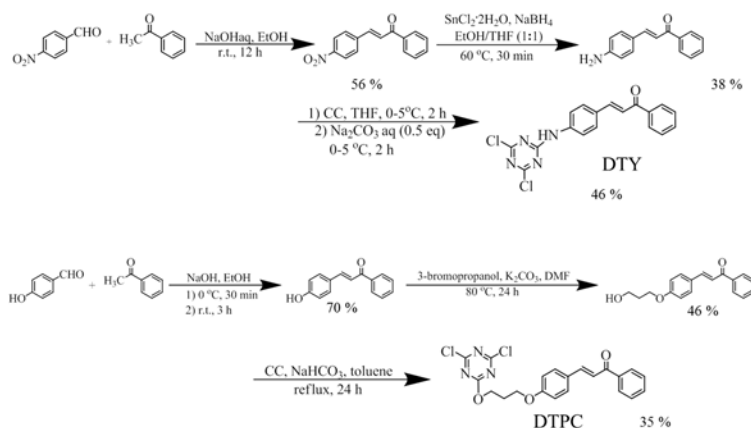
光架橋基を側鎖に有する光架橋性ポリマーは UV 照射により架橋し、耐薬性、熱、機械特性が向上するため様々な分野に応用されている。光架橋基はケイ皮酸、クマリン、カルコンなどあるが中でもカルコンは高い光反応性を有し長波長の UV 光で光反応し材料の劣化を防ぐことができるため古くから注目されている官能基である。カルコン含有ポリマーの例として液晶配向膜材料として主鎖にカルコン基を含むポリイミド<sup>[1]</sup>やフォトレジスト材料として感光性ポリアクリレートの合成<sup>[2]</sup>が報告されている。またポリアリーレンエーテル<sup>[3]</sup>やポリスルホン<sup>[4]</sup>にカルコン基を導入した例もあり、UV 照射によりポリマーが不溶化したという報告もある。またトリアジンジクロリドとビスフェノールをモノマーとした重縮合から得られるポリシアヌレートは、高い透明性、高い熱安定性、高屈折率を有しており、簡便に高分子量体の合成を行うことが可能であるといった多くの利点を有している。機能性官能基の導入が容易であり、当研究室では長鎖アルキル基の導入や各種芳香族アミノ基を導入し屈折率が約 1.63 で透明なフィルムが得られたことを報告してきた。しかし欠点として低い耐溶剤性が挙げられ、これにより応用の範囲が制限されてしまう。そこで本研究では側鎖にカルコン基を有するポリシアヌレートの合成を目的として研究を行った。これにより高透明性、耐溶剤性、高耐熱性、屈折率制御のできる材料を得ることが期待できる。2 種類のジクロリドモノマーを合成し、ビスフェノール A と重合することでポリマーを合成した(Scheme 1)。モノマーは主鎖と直接結合している DTY とプロピルスパーサーを有する DTPC を用いた。スパーサーを導入することでさらなる反応性、透明性の向上が期待できる。そして各種特性評価と光反応性、光架橋前後における物性の変化を調べた。



Scheme 1. Synthesis of polycyanurates

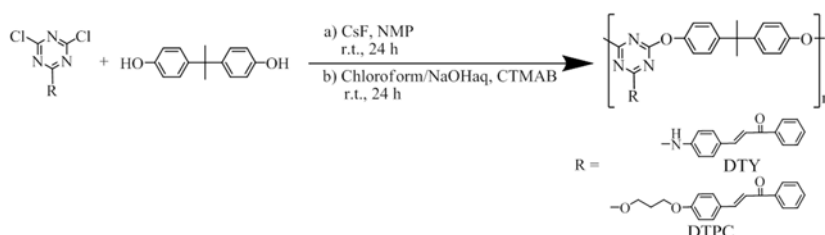
## 2. 実験

モノマーの合成経路をスキーム 2 に示す。4-ニトロベンズアルデヒドとアセトフェンを出発物質とし、エタノール中塩基条件下で反応することで 4-ニトロカルコンを収率 56% で合成した<sup>[5]</sup>。続いて塩化スズ・2 水和物を用いた還元法により 4-アミノカルコンを収率 38% で合成した<sup>[6]</sup>。最後に塩化シアヌルと 0°C で反応することで DTY を収率 46% で合成した。また 4-ヒドロキシベンズアルデヒドとアセトフェンを出発物質とし、エタノール中塩基条件下で反応することで 4-ヒドロキシカルコンを収率 70% で合成した。次いで 3-ブromo-1-プロパノールと DMF 中反応することでアルキルスパーサーを有するカルコンを収率 46% で合成した<sup>[7]</sup>。最後に塩化シアヌルと反応させることで DTPC を収率 35% で合成した。



Scheme 2. Synthesis of DTY (top) and DTPC (bottom)

ポリマーの合成法をスキーム 3 に示す。Poly(DTY-BisA)は A で示す条件、Poly(DTPC-BisA)は B で示す条件により合成した。収率はそれぞれ 57、83% となった。



Scheme 3. Synthesis of Poly(DTY-BisA) and Poly(DTPC-BisA)

## 3. 結果と考察

各モノマーはそれぞれ 3 段階の反応により合成した。各種 NMR、FT-IR、元素分析により構造確認を行っている。ポリマー合成は 2 通りの方法で行った。Poly(DTY-BisA)は NMP を溶媒とする溶液重合法、Poly(DTPC-BisA)はクロロホルム/水による 2 相系重合法により行い、どちらも数平均分子量が約 70,000 の高分子量体を得ることができた。

各ポリマーの熱特性をテーブル 1 に示す。ガラス転移温度はそれぞれ 198°C、92°C となった。Poly(DTPC-BisA)は側鎖にプロピルスパーサーを有しているためポリマー鎖間の分子間相互作用の減少によりガラス転移温度が減少したと考えられる<sup>[4]</sup>。5%重量減少温度は窒素下でそれぞれ 384、352°C となり、側鎖にスパーサーを導入

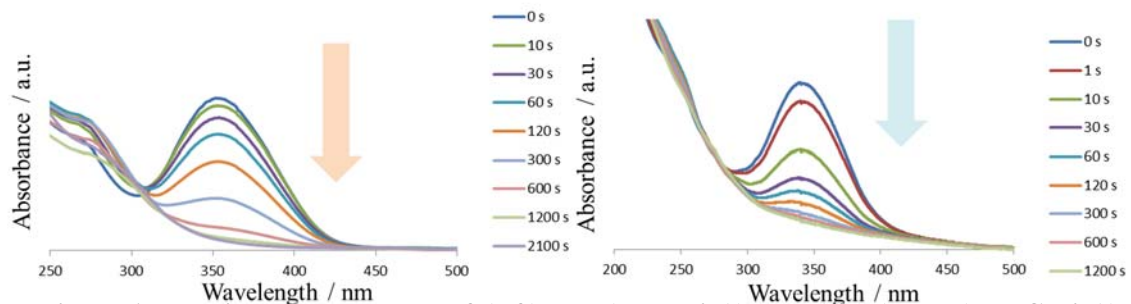
Table 1. Thermal properties of Polymer

Polymer	$T_g^a$ (°C)	$T_{d5}^b$ (°C)		$T_{d10}^b$ (°C)	
		in Air	in N <sub>2</sub>	in Air	in N <sub>2</sub>
Poly(DTY-BisA)	198	347	384	379	404
Poly(DTPC-BisA)	92	342	352	353	361

a) Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 20 °C/min. b) 5 % and 10 % weight loss temperatures by TG measurement in nitrogen or air at a heating rate of 10 °C/min.

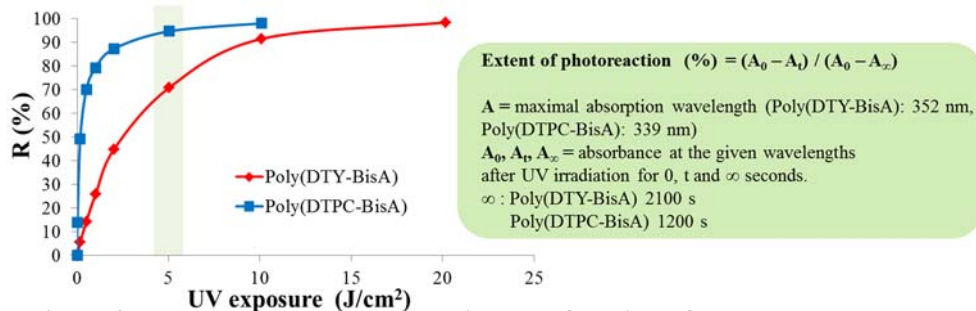
することで耐熱性が減少するという結果となった。

ポリマーの薄膜を作成し、吸収スペクトル測定を行った結果を図 1 に示す。Poly(DTY-BisA)が 352nm、Poly(DTPC-BisA)が 339nm にカルコン基に由来する極大吸収が見られた。この薄膜に水銀ランプで UV 照射を行ったところ、照射時間と共に吸収の減少が観察された。これはポリマー中のカルコン基が環化二量化反応したことに起因する<sup>[8]</sup>。Poly(DTY-BisA)が 20 分、Poly(DTPC-BisA)が 10 分の UV 照射でほぼ吸収が見られなくなったことから光反応が終了したと考えられる。



**Figure 1. UV-vis spectra change of (left) Poly(DTY-BisA) and (right) Poly(DTPC-BisA) film during the course of irradiation with the UV light at room temperature. (Irradiation intensity: 16.8 mW/cm<sup>2</sup> at 365 nm, film thickness: DTY-BisA 4 μm, DTPC-BisA 1 μm)**

吸収スペクトルから図 2 中に示す式を用いて反応率のプロットを作成した結果を示す。グラフより 5J/cm<sup>2</sup> の照射エネルギーの地点で Poly(DTY-BisA)は 70%、Poly(DTPC-BisA)が 90%反応していることが分かり、Poly(DTPC-BisA)がより光反応性が高いという結果が得られた。これはプロピルスパーサーの導入により自由運動性が増加し、カルコン基同士が反応しやすくなったためと考えられる。



**Figure 2. The reaction ratio (R) varying as a function of the exposure energy.**

作製したフィルムに各時間 UV 照射し、 $T_g$ 測定を行った。室温下での UV 照射では  $T_g$ の向上が見られなかった。おそらく十分に光架橋が進行しなかったことが考えられる。そこでフィルムをホットプレート上で加熱しながら UV 照射を行った。これ以降の検討では Poly(DTY-BisA)は 210 °C、

**Table 2. Thermal properties of Polymer after UV irradiation**

Polymer	Time (min)	$T_g$
----- Non crosslinked -----		
Poly(DTY-BisA)	15	207
	30	212
	45	215
----- Non crosslinked -----		
Poly(DTPC-BisA)	15	139
	30	158
	45	153

a) Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 20 °C/min.

Poly(DTPC-BisA)は130°Cで加熱しながらUV照射したフィルムを使用している。UV照射後の $T_g$ 測定の結果をテーブル2に示す。どちらのポリマーもUV照射時間に伴い $T_g$ が増加するのが見られた。これは光架橋により形成した3次元ネットワークにより主鎖の運動が抑制されたため $T_g$ が向上したと考えられる。

UV照射前後のフィルムの屈折率をテーブル3に示す。各ポリマーの屈折率はUV照射前でそれぞれ1.7、1.65であったが、45分UV照射するとそれぞれ1.64、1.62と減少することが分かった。これはUV照射によりカルコン基部分の共役が切断され、ポリマー鎖の電子分極率が減少したためと考えられる<sup>[3]</sup>。またUV照射によりアッベ数の向上が見られた。

UV照射前後のフィルムの溶解性をテーブル4に示す。フィルムはUV照射前はNMPやTHFなどの溶媒に可溶であったがUV照射後はどの溶媒にも不溶となった。これは光架橋による3次元ネットワークの形成に起因する。

**Table 3. Refractive index of Polymer after UV irradiation**

Polymer	Irradiation time	Refractive index	
		594 nm	$V_d^{(j)}$
Poly(DTY-BisA)	0 min	1.700	10
	45 min	1.644	20
Poly(DTPC-BisA)	0 min	1.652	15
	45 min	1.618	29

**Table 4. Solubility of Polymer after UV irradiation**

Polymer	Irradiation time	NMP	DMAc	THF	Chloroform
Poly(DTY-BisA)	0 min	+	+	+	+
	45 min	-	-	-	-
Poly(DTPC-BisA)	0 min	+	+	+	+
	45 min	±	±	-	-

#### 4. 結論

2種類のカルコン基含有ジクロリドからポリシアヌレートを合成した。得られたポリマーは優れた熱安定性と高い屈折率を示した。UV照射したポリマーは照射前と比較すると $T_g$ がそれぞれ215°C、158°Cに上昇し、屈折率は減少、アッベ数は向上した。また架橋フィルムはNMPなどの溶媒に不溶となることが分かった。以上の結果からポリシアヌレートにカルコン基を導入することで耐溶剤性、耐熱性および光学特性を制御できることを明らかにした。

#### 5. 参考文献

- [1] Guo, M.; Wang, M, *European Polymer Journal*, **2009**, 45, 888-898. [2] Subramanian, K.; Krishnasamy, V.; Nanjundan, S.; Reddy, A, V, R, *European Polymer Journal*, **2000**, 36, 2343-2350. [3] Li, X.; Zhong, Z.; Kim, J.; Lee, M, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1090-1094. [4] Tie, W.; Zhong, Z.; Li, L.; Zhang, A.; Shen, F.; Lee, M.; Li, X, *Eur. Polym. J.*, **2012**, 48, 2070-2075. [5] Malhotra, P.; Pattan, S.; Nikalje, A, *IJPPS*, **2010**, 2, 21-26. [6] Satoh, T.; Mitsuo, N.; Nishiki, M.; Inoue, Y.; Ooi, Y, *Chem. Pharm. Bull.*, **1981**, 29, 1443-1445. [7] Zhang, Y.; Hreha, R, D.; Jabbour, G, E.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Marder, S, R, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1703-1708. [8] Tamilvanan, M.; Pandurangan, A.; Subramanian, K.; Reddy, B, S, R, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 1218-1225