

イソブチレン部分を有する芳香族ポリウレタンの光フリース転位と屈折率増加

神奈川県大工¹・東工大物質² ○高橋 明¹・岸 祐太朗¹・石毛亮平²・安藤慎治²・亀山 敦¹

＜緒言＞

光照射により屈折率が制御可能なポリマーは種々の光学材料への応用が期待されている。昨年、当研究室では芳香族ポリウレタン主鎖の光フリース転位 (Scheme 1) により屈折率が増加することを報告したが¹⁾、ポリマーの溶解性が低く、転位挙動の詳細な評価には至らなかった。本研究では、溶解性向上を目的として側鎖メチル基を有する柔軟なイソブチレン部分を含む芳香族ポリウレタンの合成を行い、光フリース転位後の生成物の構造確認、およびポリマーの構造と屈折率変化の関連について検討した。

＜実験・結果・考察＞

4,4'-ジイソシアネート酸メチレンジフェニル (MDI)、2,4-トリレンジイソシアネート (TDI)、1,4-ビス (ヒドロキシメチル) ベンゼン (HMB)、2-メチル-1,3-プロパンジオール (MPDO)、および 1,3-プロパンジオール (PDO) モノマーを種々の組合せで用い、ジウラリン酸ジブチルスズ (DBTDL) 触媒存在下 DMSO 中で重付加反応を行うことで芳香族ポリウレタン PU-1～PU-5 を合成した (Scheme 2, Table 1)。MDI を用いて合成したポリウレタンの溶解性は PU-3

> PU-1 > PU-2 の順に高く、イソブチレン部分による溶解性向上効果を確認した。次に、石英基板上に PU-3 のフィルムを調製し、光照射 (254 nm, 1.85 mW/cm²) を行った際の UV-vis スペク

トル変化を検討

した。その結果、247 nm の極大吸収の減少と 319 nm 付近の吸収の増加を、および 261 nm に等吸収点を確認した (Figure 1)。このことから、副反応なく光フリース転位が進行したことが示唆された。続いて、254 nm, 1.85 mW/cm²での光照射を 60 分間行った PU-3,4 のフィルムを重 DMSO に溶解して ¹H-NMR 測定を行ったところ、いずれもアミノ基に由来すると思われるシグナルを確認し、光フリース転位の進行が支持された。続いて、Si ウェハ上に調製したフィルムに対して同様の光照射を 60 分間行い、屈折率変化をエリプソメータにて評価したところ、全てのポリウレタンにおいて屈折率増加が見られた。その増加幅は PU-2 > PU-1 > PU-4 > PU-3 ≥ PU-5 の順に大きく、PU-2 は 0.036 の高い値を示した。以上、種々の芳香族ポリウレタンの光フリース転位に伴う構造変化と屈折率増加について明らかにした。

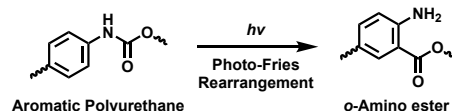
＜参考文献＞

1) 亀山 敦、高橋 明、渡部太一、安藤慎治、ポリイミド・芳香族系高分子会議, 2018, P-04.

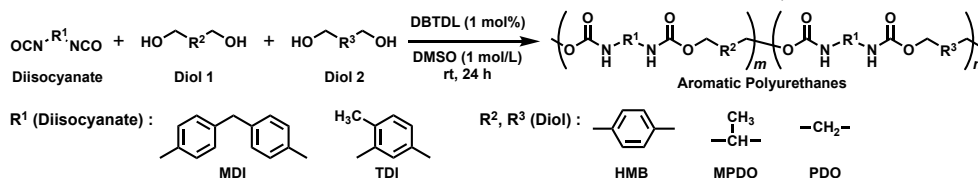
Photo-Fries rearrangement and refractive index increase of aromatic polyurethanes that contain isobutylene moiety

Akira Takahashi¹, Yuutaro Kishi¹, Ryohei Ishige², Shinji Ando², Atsushi Kameyama¹ (¹Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, Japan; ² School of Materials and Chemical Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

¹Tel: +81-45-481-5661, Fax: +81-45-413-9770, E-mail: kameya01@kanagawa-u.ac.jp



Scheme 1. Photo-Fries rearrangement of *N*-aromatic polyurethanes.



Scheme 2. Synthetic scheme of aromatic polyurethanes.

Table 1. Synthetic conditions and results of aromatic polyurethanes

Polymer	Feed					Yield (%)	$M_n^{a)}$	$M_w/M_n^{a)}$
	MDI	TDI	HMB	MPDO	PDO			
PU-1	2.02	—	1.00	3.21	—	89	34,700	3.21
PU-2	2.02	—	1.00	1.96	1.00	93	60,600	1.96
PU-3	2.04	—	—	6.73	—	80	51,000	6.73
PU-4	—	2.02	1.00	2.38	—	93	60,700	2.38
PU-5	—	2.00	—	2.58	—	91	47,700	2.58

a) Estimated by GPC.

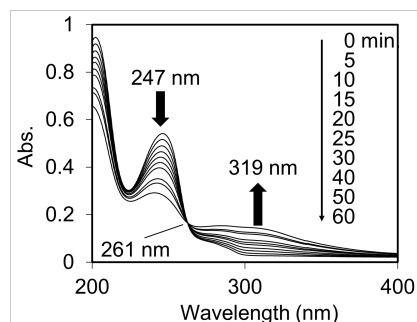


Figure 1. UV-vis spectral change of PU-3 film during the photo-irradiation at 254 nm (1.85 mW/cm²).