

キシリレン構造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

(神奈川大工) ○高橋 明、渡邊太一、亀山 敦* (東工大物質) 安藤慎治

【要旨】

芳香族ジイソシアネートと 1,4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン(HMB)より芳香族ポリウレタンを合成し、その光反応特性と屈折率変化について検討した。ポリウレタンフィルムへの 254 nm の光照射を行った際の UV-vis スペクトル変化より、選択的な光反応の進行が示唆された。また、FT-IR スペクトル変化から光フリース転位の進行が支持された。さらに、60 分の光照射後の屈折率をエリプソメータにより評価したところ最大 0.041 の屈折率増加が見られた。

【緒言】

光照射により屈折率が制御可能なポリマーは、光スイッチや導波路など種々の光学材料への応用が期待されている。このようなポリマー材料を設計する有効な手法の一つとして、光反応性を有する分子の導入が挙げられる。例えば、堀江・西久保らはノルボルナジエン構造を繰り返し単位に有するポリアミドへの光照射により、ノルボルナジエンからクアドリシ克蘭への光異性化反応が起こることで屈折率 n が約 0.006 減少することを明らかにした[1]。また、西久保らはラダー型ポリシスセキオキサン側鎖においてアゾベンゼンの *trans-cis* 光異性化やアントラセンの光二量化を起こすことで、ポリマーの屈折率がそれぞれ 0.009 および 0.116 減少することを報告している[2]。一方、Kernらはチオシアネート基を側鎖に有するポリスチレンを用いて、イソチオシアネート基への光異性化に伴い、屈折率が 0.03 増加することを報告した[3]。さらに、ポリオレフィン側鎖に導入した芳香族エステル[4]および芳香族アミド[5]の光フリース転位によって、一部副反応を伴うもののそれぞれ屈折率が 0.07 および 0.1 増加することも明らかにした。また、当研究室では *S*-(2-ベンゾオキサゾリル)チオエステルから 3-アシルベンゾオキサゾリン-2-チオンへの熱転位反応[6]、およびトリアリールシアヌレートからイソシアヌレートへの熱転位反応[7]に伴う屈折率増加を報告した。これらの屈折率変化は Lorentz-Lorenz の式 (1) により説明できる。すなわち、光反応によって官能基や結合次数が変化し、それに伴って分子屈折 $[R]$ と分子体積 V の比が変化することで屈折率が変化すると考えられる。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{[R]}{V} \quad (1)$$

こうした屈折率変化に利用可能な分子構造として、我々は芳香族ウレタンに着目した。芳香族ウレタンは光照射に伴い光フリース転位を起こすことが知られており[8]、N-C(O)結合の開裂を経て高い分子屈折を持つ芳香族アミノ基[9]を生成する。従って、この反応により屈折率が増加すると期待されるが、ウレタン構造の光転位による屈折率変

化については未だ報告されていない。本研究では、芳香族ジイソシアネートを用いた重付加反応により芳香族ポリウレタンを合成し、その光反応挙動と屈折率変化を評価した。

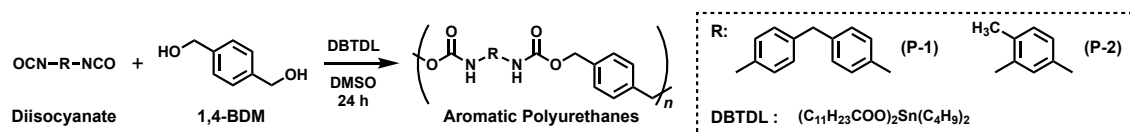
【実験】

ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTDL) 触媒の存在下、DMSO 中で 4,4'-ジイソシアネート酸メチレンジフェニル (MDI) またはトリレン-2,4-ジイソシアナート (TDI) と 1,4-ビス (ヒドロキシメチル) ベンゼン (HMB) の重付加反応を 24 時間行い、芳香族ポリウレタン P-1, P-2 を合成した (Scheme 1, Table 1)。スピコート法により P-1 と P-2 のフィルムを、石英または Si 基板上に調製し、キセノンランプを用いた光照射 (254 nm, 1.75 mW/cm²) により光フリース転位反応を検討した。屈折率はエリプソメータ (633 nm) を用いて測定した。

【結果と考察】

芳香族ウレタンにおいて、ウレタン結合中の O 原子上に結合した置換基が芳香環の場合、ウレタンの光フリース転位によって芳香族エステルが生じるため、さらなる光フリース転位も進行しうることが予想される。この二次的な転位反応を避けるため、ジオールモノマーにはジアルコールである HMB を用いた。HMB と芳香族ジイソシアネート MDI または TDI を用いた重付加反応により、2 種類の芳香族ポリウレタン P-1 と P-2 を種々の条件で合成した (Table 1)。P-1 および P-2 の FT-IR スペクトルにおいて 3300 cm⁻¹ に N-H、1710 cm⁻¹ に C=O、および 1046 cm⁻¹ に C-O に由来するピークより、ウレタン結合の形成を確認した。また、¹H-NMR スペクトル測定より P-1 および P-2 に対応する構造を確認した (Figure 1)。また、GPC 測定より分子量 1 万～6 万程度のポリマーが得られたことが分かった。

得られたポリマーのうち、P-1a (M_n : 38,000, M_w/M_n : 1.71) および P-2c (M_n : 18,700, M_w/M_n : 2.49) を用いて DSC 測定を行ったところ、P-1a では 250 °C 以下までにガラス転移温度 (T_g) が観測されなかった。一方、P-2c では 138 °C に T_g が見られた。さらに、P-1a は NMP, DMSO, DMAc といった非プロトン性極性溶媒以外の溶媒へは不溶だったのに対し、P-2c では THF や 1,4-ジオキサンなどのより低極性の溶媒へも溶解した。これらの



Scheme 1. Synthetic scheme of aromatic polyurethanes.

Table 1. Synthetic conditions and results of the aromatic polyurethanes

Polym.	Diisocyanate (eq.)	DBTDL (mol%)	DMSO (mol/L)	Temp. (°C)	Yield (%)	M_n^a	M_w/M_n^a	T_g^b (°C)
P-1a	MDI (1.02)	2.15	1.96	rt	72	38,000	1.71	>250 ^c
P-1b	MDI (1.02)	2.18	1.88	60	94	12,800	1.54	—
P-1c	MDI (1.04)	2.33	1.95	80	72	57,900	2.14	—
P-2a	TDI (1.00)	2.14	1.98	rt	67	13,300	3.77	—
P-2b	TDI (1.05)	1.33	1.00	rt	81	15,800	3.35	—
P-2c	TDI (1.04)	1.02	0.973	60	56	18,700	2.49	138

a) Estimated by GPC (RI) using polystyrene as the standard. b) Determined by DSC. c) Not observed in the range of -20 to 250 °C.

結果は、P-1 における主鎖間の相互作用が P-2 よりも強固であることを示唆している。各芳香族ポリウレタンの化学構造に着目すると、P-1 は芳香環が全てパラ位で置換された対称性の良い構造であるが、P-2 は TDI 部分において2つのウレタン結合がメタ位に位置し、さらに同一芳香環上にメチル基を有している。すなわち、P-1 は P-2 よりも主鎖間における水素結合や π スタッキングなどの相互作用において有利な構造的特徴を有していると考えられ、この違いが T_g や溶解性といった物理的性質の差を与えたと考えられる。

次に、得られた芳香族ポリウレタンの光反応特性について評価した。ここで、均一開裂を経て進行する化学反応ではラジカル中間体の拡散に基づいて副反応が起こることが知られているため[10]、本研究における光反応の検討は全てフィルム状態にて行った。石英基板上へのスピンコートにより調製した P-1a および P-2c のフィルムへ 254 nm の光照射を行い、UV-vis スペクトル変化を追跡した。その結果、極大吸収波長の減少および長波長領域における吸収の増加とともに、等吸収点を確認した (Figure 2)。これは選択的な光転位反応の進行を支持する重要な結果である。

続いて、KBr 基板上に調製した芳香族ポリウレタンのフィルムへの 254 nm の光照射を 60 分間行い、FT-IR スペクトル測定により光照射前後における構造変化について評価した。ウレタン結合に由来する 1730 cm^{-1} (N-H), 1538 cm^{-1} (C=O), および 1220 cm^{-1} (C(O)NH, Amide II) のピークの減少とともに、 3368 cm^{-1} の N-H 由来のピークの増加を確認した (Figure 3)。この変化はポリウレタンの光フリース転位に伴う構造変化 (Scheme 2) と一致している。一方、UV-vis スペクトル測定において見られたほど変化の程度が顕著でなく、この理由について現在より詳細な検討を行っている。

これらの知見を基に、芳香族ポリウレタンへの光照射に伴う屈折率変化について検討を行った。Si 基板上に芳香族ポリウレタン P-1a および P-2c のフィルムを調製し、254 nm の光照射を 60 分間行った際の屈折率変化をエリプソメータを用いて評価した。その結果、P-1a では 0.041, P-2c では

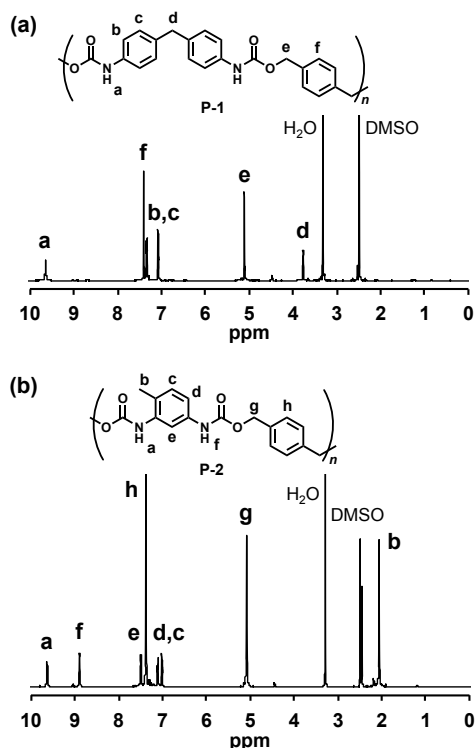


Fig. 1. Representative ^1H -NMR spectra of the obtained aromatic polyurethanes: (a) P-1a and (b) P-2c.

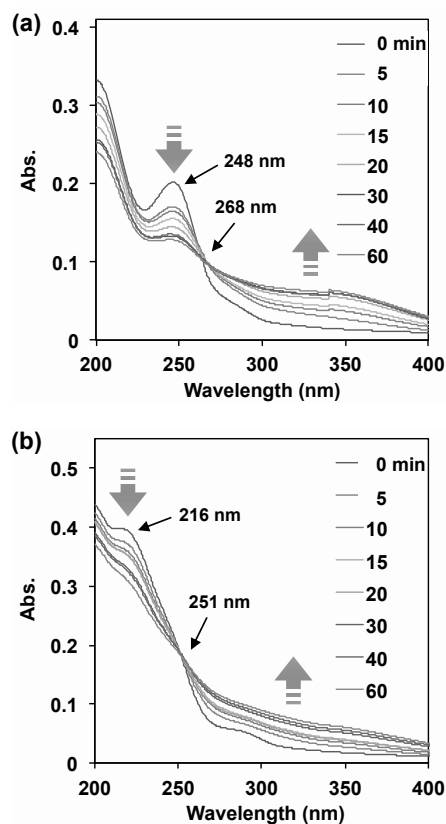
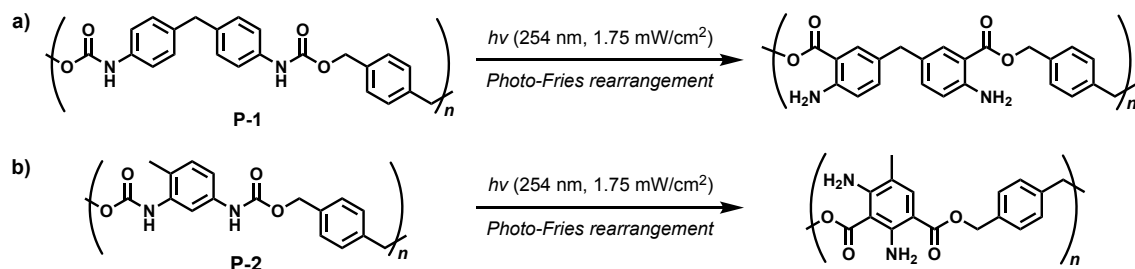


Fig. 2. UV-vis spectral change of (a) P-1a and (b) P-2c films during the photoirradiation at 254 nm (1.75 mW/cm^2).



Scheme 2. Ideal reaction scheme of photo-Fries rearrangement of (a) P-1 and (b) P-2.

0.0358 と、いずれの芳香族ポリウレタンも屈折率が大きく増加した。以上の結果より、芳香族ポリウレタンの光フリース転位に伴い屈折率が増加することが明らかとなった。

【結論】

本研究では、芳香族ジイソシアネートである MDI または TDI と、ジオールである HMB との重付加反応により芳香族ポリウレタン P-1 および P-2 を合成し、その光フリース転位挙動とそれに伴う大きな屈折率増加について明らかにした。芳香族ポリウレタンは工業的にも最も汎用的なポリマーの 1 つであり、本研究で明らかにした知見は広範なポリマー材料へと適用可能な屈折率増加の方法論になることが期待される。

【参考文献】

- [1] K. Horie, T. Nishikubo *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**, 121 (1994).
- [2] H. Kudo, M. Yamamoto, T. Nishikubo, *Macromolecules*, **39**, 1759 (2006).
- [3] G. Langer, W. Kern *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3459 (2001).
- [4] T. Höfler, T. Griesser, G. Trimmel, W. Kern *et al.*, *Polymer*, **48**, 1930 (2007).
- [5] T. Griesser, W. Kern, G. Trimmel *et al.*, *Macromolecules*, **42**, 725 (2009).
- [6] M. Miyasaka, A. Higurashi, A. Kameyama, *Chem. Lett.*, **40**, 1363 (2011).
- [7] A. Kameyama, M. Ueda *et al.*, *Chem. Lett.*, **44**, 1110 (2015).
- [8] C. Wilhelm, A. Rivaton, J. -L. Gradette, *Polymer*, **39**, 1223 (1998).
- [9] 安藤慎治, *光学*, **44**, 298 (2015).
- [10] S. Koodanjeri, V. Ramamurthy *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3207 (2003).

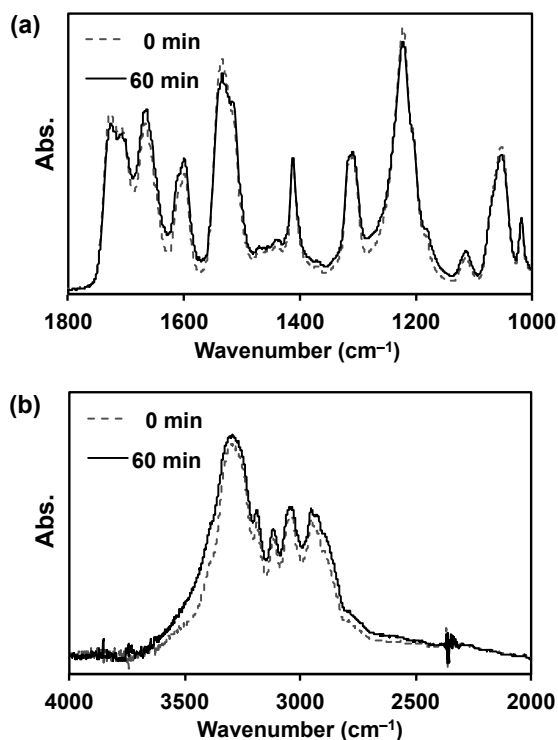


Fig. 3. FT-IR spectra of P-1a film before and after photo-irradiation at 254 nm ($1.75\ \text{mW/cm}^2$).