

芳香族ポリウレタン主鎖における光フリース転位と屈折率変化

(神奈川大工) ○高橋 明

【要旨】

芳香族ジイソシアネートと2官能性アルコール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254 nmの光照射を行った際のUV-visおよびFT-IRスペクトル変化から、選択的な光フリース転位反応の進行が支持された。また、エリプソメータより60分の光照射により屈折率が最大で0.041増加することが分かり、汎用高分子である芳香族ポリウレタンが光屈折率増加材料になりうることを見出した。

【緒言】。

特定の外部刺激により屈折率を制御可能なポリマーは、光スイッチなど種々の光学材料への応用が期待されている。これらのポリマー材料の有効な設計手法として、光反応性を有する分子をポリマー構造中に導入する手法が挙げられる。例えば、堀江らはノルボルナジエン構造を繰り返し単位にもつポリアミドへ光照射を行うことで、ノルボルナジエンからクアドリシクランへの光異性化反応が起こり、屈折率 n が約0.006減少することを見出した[1]。また、西久保らはアゾベンゼンの*trans-cis*光異性化、およびアントラセンの光二量化をラダー型ポリシスセキオキサンの側鎖にて行うことで、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た[2]。一方、光化学反応に伴い屈折率が増加する系も報告されている。Kemらは、チオシアネート基を側鎖に有するポリスチレンに光照射を行うことで、イソチオシアネート基への光異性化に伴って屈折率が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および芳香族アミドの光フリース転位により、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[4,5]。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。

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

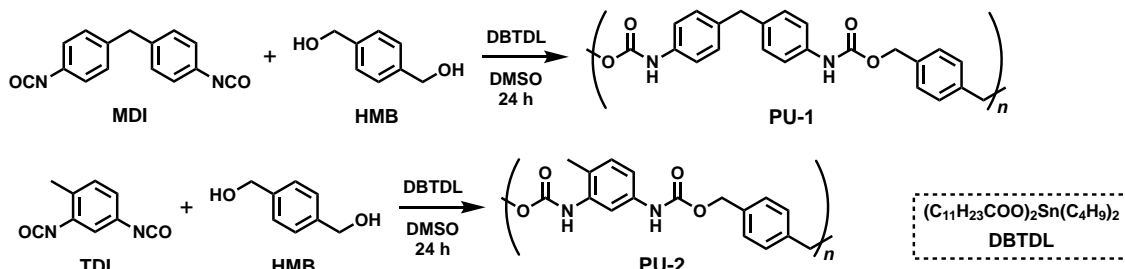
当研究室では以前、S-(2-ベンゾオキサゾリル)チオエステルから3-アシルベンゾオキサゾリン-2-チオンへの熱転位反応、およびトリアリールシアヌレートからイソシアヌレートへの熱転位反応に伴う屈折率増加を報告した[6,7]。さらに最近、我々は芳香族ウレタン骨格が光照射により光フリース転位を起こすことに着目し[8]、芳香族ポリウレタンへの254 nm光の照射に伴う選択的な光フリース転移反応および屈折率増加が起こることを見出した[9]。今回、種々の構造をもつ芳香族ポリウレタンを芳香族ジイソシアネートを用いた重付加反応により合成し、ポリウレタンの構造と光フリース転移および屈折率増加との相関について検討した結果を報告する。

【実験】

ジラウリン酸ジブチルズズ (DBTDL) 触媒存在下、DMSO 中で芳香族ジイソシアネートと2官能性アルコールを24時間行うことで、芳香族ポリウレタン PU-1~5 を合成した。芳香族ジイソシアネートとしては、4,4'-ジイソシアネート酸メチレンジフェニル (MDI) とトリレン-2,4-ジイソシアネート (TDI) を用いた。2官能性アルコールとしては、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 (MPDO) を用いた。芳香族ポリウレタンのフィルム調製はスピンコート法により行い、石英、KBr および Si 基板上にそれぞれ調製した。照射は254 nm バンドパスフィルターを備えたキセノンランプにより行った。屈折率はエリプソメータ (633 nm) を用いて測定した。偏光多角入分解分光(pMAIRS)スペクトルは、日本分光製 MAIRS 測定用ユニット AM-4000、赤外分光装置 FT-IR 4200、およびワイヤグリッド偏光子を組み合わせ、窒素気流下にて赤外線の入射角を 9°~44° の範囲で 7° 間隔で変化させて測定を行った。

【結果と考察】

まず2官能性アルコールとして HMB を用いて、芳香族ジイソシアネート MDI および TDI とそれぞれ重付加反応を行うことで2種類の芳香族ポリウレタン PU-1 および PU-2 を合成した (Scheme 1)。生成物の 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 の伸縮振動に由来するピークを確認し、¹H-NMR 測定から PU-1 および PU-2 に対応する構造を確認した。また、GPC 測定より分子量数万程度のポリマーが得られたことが分かった (Table 1)。PU-1a (M_n: 38,000, M_w/M_n: 1.71) および PU-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、PU-1a では 250 °C 以下にガラス転移温度 (T_g) が見られなかった一方、PU-2c は 138 °C に T_g を示した。さらに、PU-1a は DMSO や NMP などの非プロトン性極性溶媒以外には



Scheme 1. Synthetic scheme for aromatic polyurethanes PU-1 and PU-2.

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)
PU-1a	MDI (1.02)	2.15	1.96	rt	72	38,000	1.71	>250 ^{c)}
PU-1b	MDI (1.02)	2.18	1.88	60	94	12,800	1.54	—
PU-1c	MDI (1.04)	2.33	1.95	80	72	57,900	2.14	—
PU-2a	TDI (1.00)	2.14	1.98	rt	67	13,300	3.77	—
PU-2b	TDI (1.05)	1.33	1.00	rt	81	15,800	3.35	—
PU-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.

不溶だったのに対し、PU-2c では THF や 1,4-ジオキサンなど比較的低極性の溶媒へ溶解した。それぞれの芳香族ポリウレタンの構造に着目すると、PU-1 は対称性の良い直線的な構造を持つのに対し、PU-2 は TDI 部分の芳香環上にメチル基をもつ非対称な構造となっている。すなわち、芳香族系高分子に特徴的な分子鎖間の相互作用において PU-1 は PU-2 よりも有利な構造的特徴を有しており、これが T_g や溶解性における物性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を検討した。ここで、光反応におけるラジカル中間体の拡散による副反応を抑制するため[10]、本研究ではフィルム状態における光反応を検討した。まず、PU-1a と PU-2c のフィルムをそれぞれスピコートにより石英基板上へ調製し、254 nm (1.75 mW/cm^2) の光照射を行った際の UV-vis スペクトル変化を追跡した。その結果、極大吸収波長 (λ_{max}) ピークの減少および長波長域における吸収の増加とともに、等吸収点を確認したことから選択的な光反応の進行が示唆された (Figure 1a, 1b)。この光反応に伴う芳香族ポリウレタンの構造変化について知見を得るため、KBr 基板上に調製した PU-1a および PU-2c フィルムへの 254 nm (1.75 mW/cm^2) の光照射を 60 分間行い、FT-IR スペクトル変化を検討した。光照射後、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、および 3368 cm^{-1} の N-H 由来のピークの増加が見られ (Figure 1c, 1d)。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対応したスペクトル変化を確認した。一方、UV-vis スペクトル測定と比較して変化が小さかったことから、フィルムの膜厚など実験条件の最適化が必要なが示唆された。

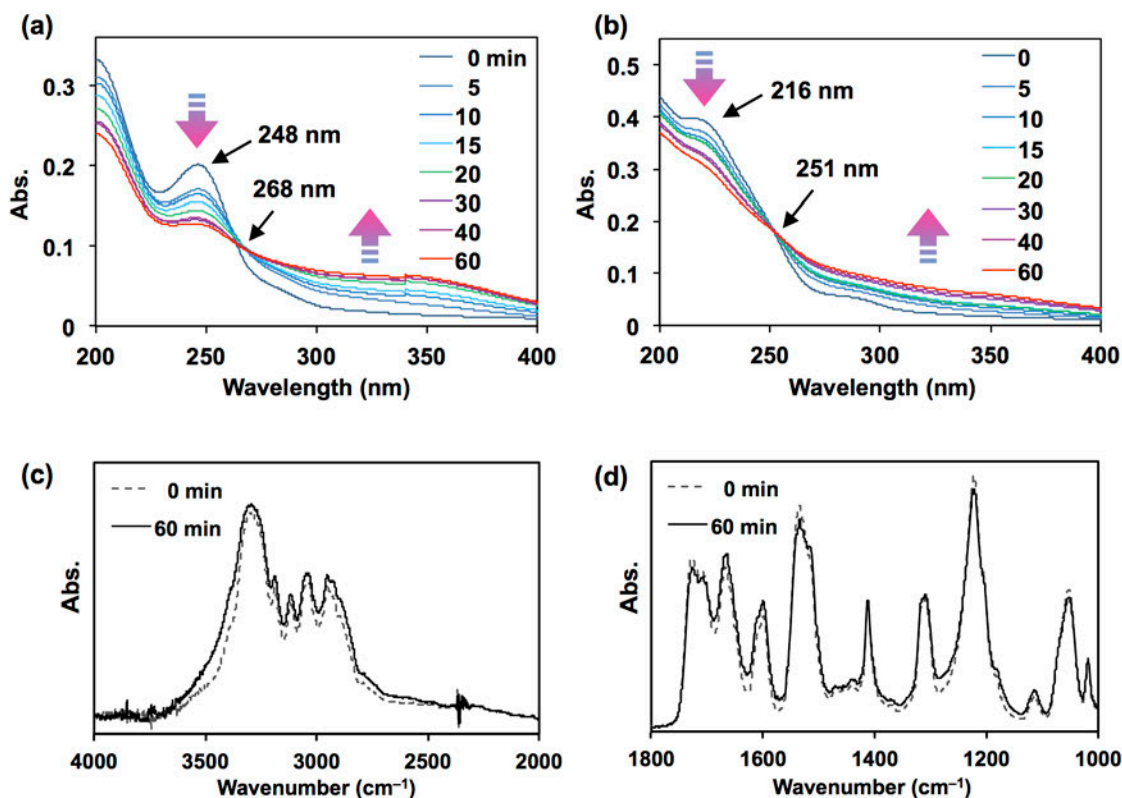


Figure 1. (a,b) UV-vis spectral change of PU-1a (a) and P-2c (b) films during the photo-irradiation at 254 nm (1.75 mW/cm^2). (c,d) FT-IR spectra of PU-1a film before and after photo-irradiation at 254 nm (1.75 mW/cm^2).

続いて、芳香族ポリウレタンへの光照射に伴う屈折率変化をエリプソメータにより評価した。Si 基板上に芳香族ポリウレタン PU-1a および PU-2c のフィルムを、膜厚が約 100 nm となるようスピコート法により調製し、254 nm (1.75 mW/cm²) の光照射を行った。その結果、光照射開始直後から屈折率の増加が見られ、60 分後には PU-1a で 0.041, PU-2c で 0.0358 と大きく屈折率が増加した (Figure 2)。以上の結果から、芳香族ポリウレタンへの 254 nm 光の照射に伴って光フリース転位が進行し、屈折率が増加することが明らかとなった。

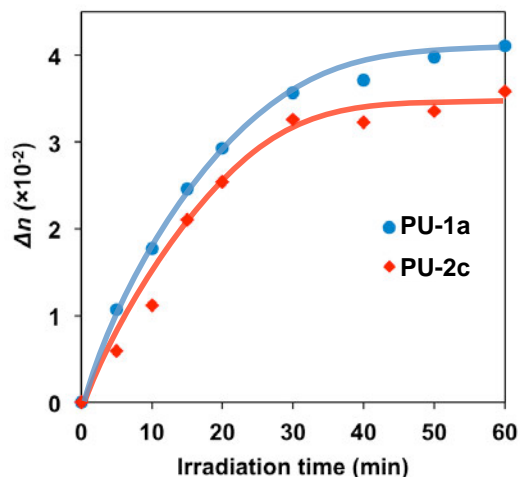
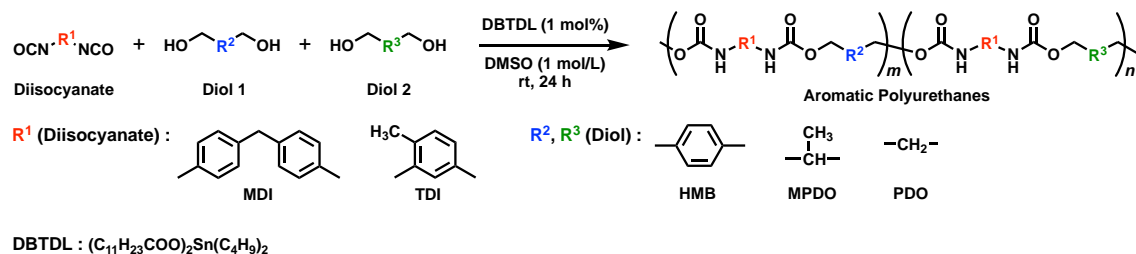


Figure 2. Refractive index increases of PU-1a and PU-2c during photo-irradiation at 254 nm (1.75 mW/cm²).

これらの知見を基に、芳香族ポリウレタンの構造と光照射に伴う光フリース転位および屈折率変化との相関について検討した。特に、PU-1 のように剛直性の高い構造では溶解性に乏しく取り扱いが容易でないことから、柔軟性の向上を指向して脂肪族系の 2 官能性アルコールを用いた種々の芳香族ポリウレタン PU-3~7 を合成した (Scheme 2)。その結果、数万程度の分子量と 100~130 °C の T_g をもつポリウレタン PU-3~7 を得た (Table 2)。これらのポリウレタンは脂肪族部分の割合が大きくなるほど THF やジオキサンなどエーテル系溶媒への溶解性が高い傾向を示し、柔軟鎖の導入による効果が見られた。



Scheme 2. Synthetic scheme for aromatic polyurethanes using several dialcohols.

Table 2. Synthetic conditions and results of the aromatic polyurethanes PU-3~7

Polym.	Feed					Yield (%)	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>M_n</i> ^{a)}	<i>M_w/M_n</i> ^{a)}	<i>T_g</i> ^{b)} (°C)
	MDI	TDI	HMB	MPDO	PDO						
PU-3	1.01	–	0.500	0.500	–	89	49	46	34700	3.21	127
PU-4	1.01	–	0.500	–	0.500	93	84	84	60600	1.96	129
PU-5	1.02	–	–	1.00	–	80	–	143	51000	6.73	124
PU-6	–	1.01	0.500	0.500	–	93	104	107	60700	2.38	122
PU-7	–	1.00	–	1.00	–	91	–	181	47700	2.58	104

a) Determined by GPC using DMF solution of 10 mM LiBr and 10 mM phosphoric acid as the eluent and poly-styrene as the standard. b) Determined by DSC at the heating rate of 10 °C/min under N₂ flow.

得られた芳香族ポリウレタン PU-3 のフィルムをスピコート法により石英基板上へ調製し、254 nm の照射 (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、PU-1,2 と同様に初期の極大吸収ピークの減少および長波長域での吸光度増加が見られ (Figure 3)、さらにこの変化は PU-4-7 においても同様であった。このことから、今回合成した全ての芳香族ポリウレタンにおいて、フィルム状態での 254 nm の照射により選択的に光フリース転位反応が進行することが示唆された。

次に、照射に伴う初期の λ_{\max} における吸光度減少率を照射時間に対してプロットしたところ、芳香族ジイソシアネートとして MDI を、およびジオールとして HMB を用いて合成したポリウレタンが光反応性に優れることが分かった (Figure 4)。一方、MDI および MPDO を用いて合成した PU-5 において 60 分後の λ_{\max} 吸光度減少率が最も大きい結果となった。

続いて、PU-3-7 フィルムの照射に伴う屈折率変化について検討した。Si 基板上に各芳香族ポリウレタンのフィルムを、膜厚が約 100 nm となるようスピコート法により調製し、254 nm (1.85 mW/cm²) の照射を行った際の屈折率をエリプソメータにより評価した。その結果、芳香族系ジオールである HMB を用いて合成したポリウレタン (PU-3,4,6) ほど屈折率増加が大きく、最大 0.0363 屈折率が増加した (Figure 5)。意外にも、HMB を用いずに合成したポリウレタン PU-5 と PU-7 では屈折率変化が小さく、特に PU-5 において UV-vis スペクトルの経時変化とは異なる傾向となった。

ここで、今回合成した芳香族ポリウレタン PU-1~7 の構造および照射に伴う物性変化の一覧を Table 3 に示す。今回合成した芳香族ポリウレタンへの照射に伴う屈折率増加は、PU-1>PU-4>PU-2>PU-3>PU-6>>PU-5>PU-7 の順に大きい結果となった。ここで、0.03 以上の大きな屈折率増加を示した芳香族ポリウレタンはいずれも照射によって

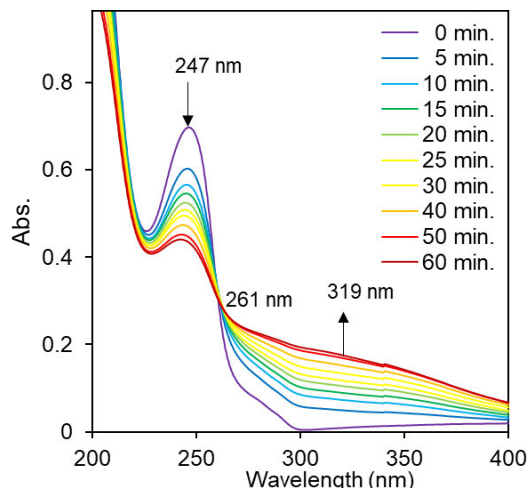


Figure 3. UV-vis spectral change of PU-3 during photo-irradiation at 254 nm (1.85 mW/cm²).

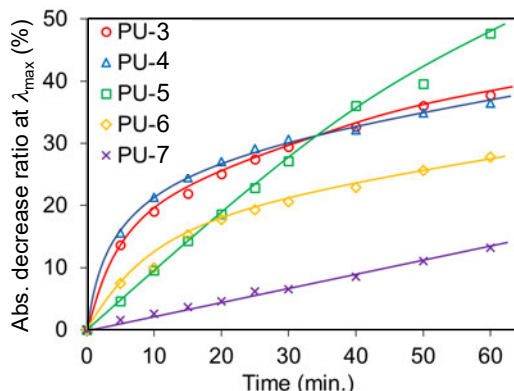


Figure 4. The plots of Abs. decrease ratio at λ_{\max} during photo-irradiation of PU films at 254 nm (1.85 mW/cm²).

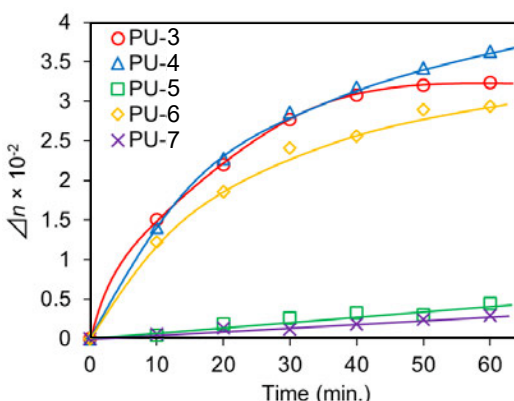


Figure 5. Refractive index increases of PU films during photo-irradiation at 254 nm (1.85 mW/cm²).

Table 3. Structures and properties of aromatic polyurethanes PU-1~7 prepared in this work

PU ^{a)}	R ¹	R ²	R ³	M _n	M _w /M _n	T _g (°C)	n	Δn ^{c)}	Δd (%) ^{d)}
1 ^{e)}			—	38,000	1.71	250<	1.6024	+0.0411	-8.0
2 ^{e)}			—	18,700	2.49	138	1.5850	+0.0358	-11.3
3 ^{f)}				34700	3.21	127	1.6111	+0.0324	-5.7
4 ^{f)}				60600	1.96	129	1.6159	+0.0363	-5.6
5 ^{f)}			—	51000	6.73	124	1.5952	+0.0044	-1.0
6 ^{f)}				60700	2.38	122	1.5915	+0.0294	-7.4
7 ^{f)}			—	47700	2.58	104	1.5685	+0.0029	-1.1

a) Refractive index (*n*) was measured by ellipsometer at 633 nm. Film thickness (*d*) is *ca.* 100 nm.
 b) Refractive index before photo-irradiation. c) Refractive index change by photo-irradiation for 60 min.
 d) Ratio of film thickness before and after photo-irradiation. e) Irradiated at 254 nm (1.75 mW/cm²).
 f) Irradiated at 254 nm (1.85 mW/cm²).

フィルムの膜厚が5~11%減少した。ここで、ポリマーの屈折率 *n* は Lorentz-Lorenz 式(1)より $[R]/V$ と正の相関関係にあることを考慮すると、大きな屈折率増加を示した芳香族ポリウレタンでは膜厚の減少に伴う分子体積 *V* の減少が大きく寄与していたと考えられる。また、これらはいずれも芳香環をもつジオールである HMB を用いて合成したポリウレタンであり、剛直な構造をもつポリウレタンにおいて特に光照射におけるフィルム状態変化が大きいことが示唆された。

そこで、光照射に伴うポリウレタンの高次構造変化について知見を得るため、両面研磨 Si 基板上に PU-3 のフィルム (膜厚: 約 150 nm) をスピコート法にて調製し、254 nm (1.85 mW/cm², 60 分) の光照射前後における偏光多角入分解分光(pMAIRS)スペクトル測定を行った (Figure 6)。ここでは、式(2)よりポリウレタン PU-3 中の各官能基の

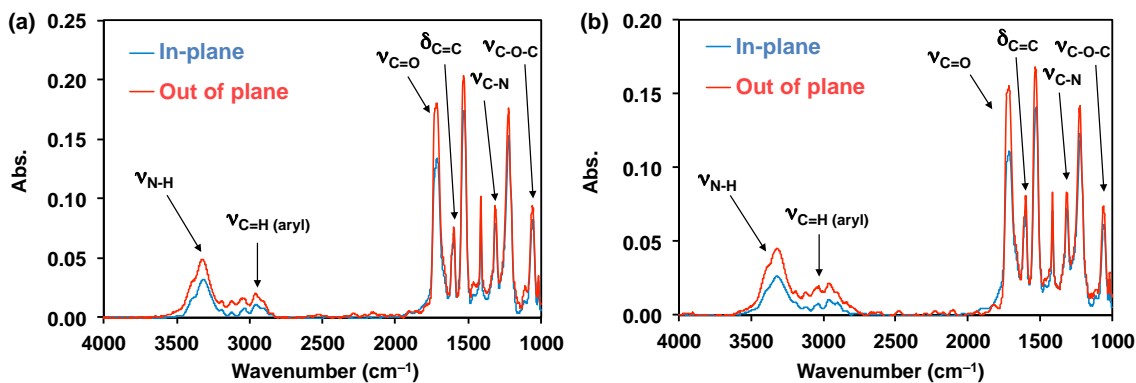


Figure 6. pMAIRS spectra of PU-3 films (a) before and (b) after photo-irradiation at 254 nm (1.85 mW/cm²) for 60 min.

配向度 S ($-0.5 \leq S \leq 1$, ここでは $S = -0.5, 0, 1$ がそれぞれ完全面内配向、ランダム配向、完全垂直配向に対応する) を、面内 (in-plane, IP) ・面外 (out of plane, OP) それぞれの pMAIRS スペクトル中の各官能基のピーク面積から算出し、光照射に伴うポリマー鎖の配向変化を評価した (Table 4)。

$$S = \frac{P_{IP} - P_{OP}}{2P_{IP} + P_{OP}} \quad (2)$$

Table 4. Orientation order parameter changes of PU-3 functionalities by photo-irradiation

	N-H	C-H (aryl)	C=O	C=C	C-N	C-O-C
S before	0.10	0.08	0.08	0.02	0.02	-0.01
S after	0.18	0.10	0.12	0.06	0.07	0.07
ΔS	+0.08	+0.02	+0.04	+0.04	+0.05	+0.08

ここで、 P_{IP} は面内方向の官能基ピーク面積、 P_{OP} は面外方向の官能基ピーク面積である。測定の結果、全ての官能基において S が増加したことから、今回用いた条件では光照射によってポリマーの主鎖・側鎖ともフィルムの面外に配向するような状態変化が起こっていることが示唆された。今後、このフィルム状態変化についてより詳細な検討を行っていく。

【結論】

本研究では、芳香族ジイソシアネートである MDI および TDI と、種々の 2 官能性アルコールとの重付加反応により芳香族ポリウレタン PU-1~7 を合成し、その光フリース転位反応に伴う屈折率増加、およびそれらと分子構造との相関について明らかにした。また、pMAIRS 測定から光照射に伴う芳香族ポリウレタンの配向状態変化について有用な知見を得た。芳香族ポリウレタンは現代社会で最も汎用的に用いられているポリマー材料の 1 つであり、本研究で明らかにした知見が広範なポリウレタン材料のさらなる機能化・応用展開につながることを期待される。

【謝辞】

本研究を行うにあたり多大なご協力をいただきました、東京工業大学物質理工学院 応用化学系教授 安藤慎治先生、同助教 石毛亮平先生、ならびに pMAIRS 測定を行っていただいた原 昇平氏に深く感謝申し上げます。

【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] A. Takahashi, T. Watanabe, S. Ando, A. Kameyama, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **32**, 243 (2019).
- [10] S. Koodanjeri, V. Ramamurthy *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3207 (2003).