

# 新規光重合系の開発

亀山 敦\* 岩倉 いずみ\* 高橋 明\*\* 宇都宮 伸\*\*\*

## Development of Novel Photo-polymerization System

Atsushi KAMEYAMA\* Izumi IWAKURA\* Akira TAKAHASHI\*\* Shin UTSUNOMIYA\*\*\*

### 1. 緒言

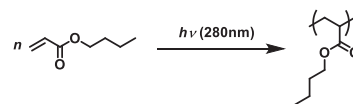
本プロジェクト研究では、LED 光照射器の高照度光を利用し、高効率で進行する新規光重合を確立し、反応速度が制御された光ラジカル重合、および環状トポロジーを有するポリマーの新規な重合方法を開発することを目的とする。1) 環境調和型光重合：既存の光重合系では、光開始剤を添加する必要があるが、もし開始剤なしで光重合を行うことができれば、SDGs の観点から社会に貢献するところが大きい。2) 新規光環拡大重合による環状ポリマーの合成法の開発：環状ポリマーはそのユニークなトポロジーに基づく特性が注目されている。本研究では、まだ有用な合成方法が確立されていないスチレン誘導体、メタクリル酸エステル誘導体の環状ポリマーに着目し、芳香族複素環を環状開始剤として用いたスチレン誘導体の光環拡大重合について基礎研究を行った。

### 2. 開始剤なし光重合

光重合開始剤を用いたアクリレート類の光重合は簡便に高速硬化性を得ることができるため、表面コーティング、塗装、印刷、接着、フォトリソグラフィなど、産業の様々な分野に使われている。しかしながら、光重合開始剤は臭気や着色の発生、分解生成物による機械強度や耐候性、光透過性の低下を引き起こすなどの欠点もある。また、光重合開始剤のモル吸光係数は大きく、照射面から内部に行くに従い照射光の照度が大きく減衰する為、表面と内部で反応状態に差が発生する。光重合開始剤は照射光を効率よく利用できる反面、これらの課題によって光重合の適用される範囲を制限する要素ともなっている。

光重合開始剤を用いない光重合としては、低圧水銀灯や水銀-キセノンランプから発生する 254 nm の UV 光を用いた事例が報告されているが[1]、低圧水銀灯や水銀-キセノンランプは発光強度が低いことから、従来は実用性に乏しいと見られてきた。一方、近年の半導体技術の急速な進展により 265 nm や 280 nm の短波長で発光強度が極めて高い UV-LED が実用化され、市販のスポット型 UV-LED 照射装置でも数 100 mW/cm<sup>2</sup> の照度が得られる装置が入手可能となっ

てきた。このような高照度に於いては、従来の低照度照射と異なる反応状態も期待される。光重合開始剤の制限から解放された新たな光重合の実用化検討の基礎として、UV-LED 照射によるアクリレートの光重合について検討を行った。



Scheme 1. Photo-polymerization of butyl acrylate.

UV-LED 照射器 EFICET 8332C に 280 nm の LED ヘッドを装着し、集光レンズで  $\phi$  3 mm に集光して光照射を行った。焦点照度は 580 mW/cm<sup>2</sup> (ウシオ電機 UIT-250 プローブ 254 nm) であった。モノマーとして、Butyl Acrylate (富士フイルム和光純薬) を用い、モノマーと同量の 1 M-NaOH 水溶液で抽出を 2 回行い、禁止剤を除去した。残留禁止剤量は HPLC で定量を行い、検出限界(1 ppm)以下であることを確認した。

石英製バイアルに Butyl Acrylate 1.0 g および攪拌子を入れ、N<sub>2</sub> をバブリングして溶存酸素を除去した後、攪拌しながらバイアル側面から、580 mW/cm<sup>2</sup> at 254 nm の照度で光照射を 60 分間行った。実験装置の外観を Fig. 1 に示す。280 nm の UV 光を照射すると Butyl Acrylate の粘度は徐々に上昇し、粘稠性の透明固形物が生成した。Fig. 2 の左の写真は、UV 照射前のバイアルを逆さにした状態、右の写真は UV 照射後のバイアルを逆さにした状態で、光照射により固形物が生成したことが明らかである。

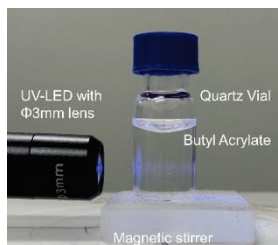


Fig. 1. Overview of the photo-polymerization.

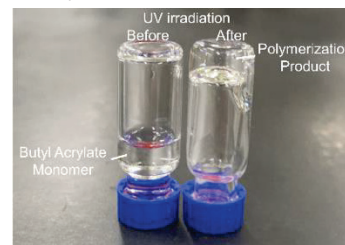


Fig. 2. Drastic viscosity increases after UV irradiation.

以上の結果から、Butyl Acrylate モノマーに 280 nm LED 光 (580 mW/cm<sup>2</sup> at 254 nm) を照射することにより、Butyl Acrylate の重合が進行し、ポリマーが生成したことが確認された。今後は、この UV-LED を用いた開始剤なしの光重合の詳細について検討を行い、光重合としての特徴、有用性を明らかにする予定である。

\*教授 化学教室

Professor, Dept. of Chemistry

\*\*助教 化学教室

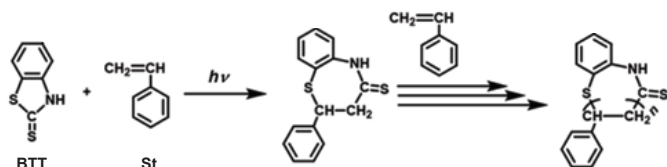
Assistant Professor, Dept. of Chemistry

\*\*\*客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute of Engineering

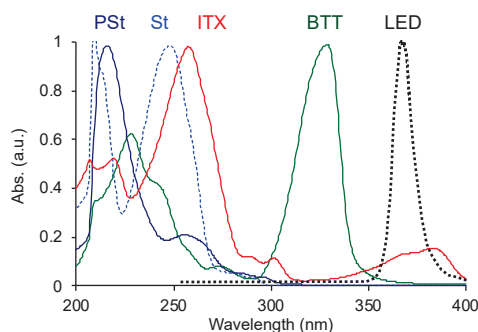
### 3. 芳香族複素環を環状開始剤として用いたスチレン誘導体の光環拡大重合

環状構造を有するポリマーは、同じ分子量を持つ鎖状のポリマーと比較して低い粘性や高いガラス転移温度を示す特徴が知られている。環状開始剤の活性基へとモノマーが連続的に挿入する様式で進行する環拡大重合は、環状ポリマーを選択的に得ることのできる有用な方法である。これまで様々な環拡大重合が開発されてきたが[2]、ラジカル重合様式で進行する環拡大重合の例は非常に限定的であり[3,4]、同手法による構造の明確に規定された環状高分子の精密合成は未だ困難である。ラジカル重合はその汎用性と簡便性から工業的に最も普及した重合法の1つであり、これに基づく環拡大重合法の確立は基礎・応用の両面からも重要な課題である。そこで、本研究では光重合を駆使した環拡大ラジカル重合に基づくビニルポリマーの精密合成手法の確立を目的とする。今年度は3*H*-ベンゾチアゾール-2-チオン (BTT) を環状光開始剤、365 nm LED ランプを光源に用いたスチレン類の光環拡大重合 (Scheme 2) を検討した結果について報告する。



**Scheme 2.** Photo-induced ring-expansion polymerization of styrene using BTT derivatives as the cyclic initiators under UV-irradiation.

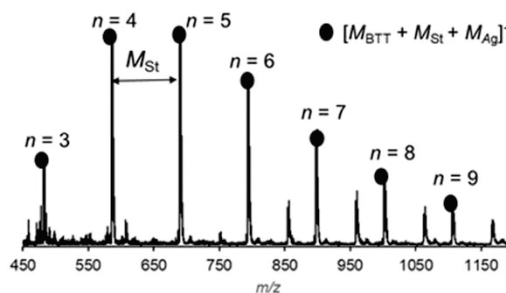
初めに、BTT 開始剤およびスチレンモノマーの紫外/可視吸収スペクトル測定を1,4-ジオキサン溶液中で行い、365 nm LED 光のスペクトルと比較した。その結果、スチレンモノマーは254 nm 付近に極大吸収を持ち、365 nm には吸収を持たないが、BTT は330 nm 付近に極大吸収を持ち、その吸収端がLEDの照射波長の領域まで伸びていることが分かった (Fig. 3)。このことから、今回用いる光照射条件においてはStモノマーはLED光を吸収しないが、BTTはLED光を吸収して励起できることが示唆された。



**Fig. 3.** UV-vis spectra of BTT, St, PSt, and ITX along with the emission spectrum of 365 nm LED lamp.

1,4-ジオキサン中、BTT 開始剤およびStモノマーを1/10の比率で、Stの濃度が15 mol/Lとなるよう溶解させ、365 nm LED ランプ (600 mW/cm<sup>2</sup>) を用いて光照射を4時間行った。Stの転化率53%、収率44%で淡黄色粘性固体を得た。生成物のFT-IRスペクトルより、1242 cm<sup>-1</sup>および1437 cm<sup>-1</sup>に開始剤由来のピークを、および2924

cm<sup>-1</sup>にアルキル主鎖由来のピークを確認した。<sup>1</sup>H-NMRより、7.5~8.2 ppm領域に開始構造由来の、および1.3~4.6 ppm領域にポリスチレン主鎖由来のピークが見られた。<sup>13</sup>C-NMRスペクトルより、生成物中のSt部分同士が主としてhead-to-tail様式で結合していることが示唆された。GPC測定より、生成物のM<sub>n</sub>は519、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.90であった。さらに、MALDI-TOF MSスペクトルより、BTT 1分子から成る環状PStに銀イオンが付加した精密質量に相当するピークを確認した (Fig. 4)。このことから、目的とする光環拡大重合が進行したことが明らかとなった。



**Fig. 4.** MALDI-TOF MS spectrum of the photopolymerization product by using BTT and St (10 eq) in 1,4-dioxane (15 mol/L for St) under 365 nm irradiation (LED, 453 mW/cm<sup>2</sup>) at r.t. for 4 h.

ここで、得られたPStのUV-visスペクトルを測定したところ、BTT由来の開始構造が含まれているにも関わらず、365 nm LED光の照射波長域における吸収効率が低いことが示唆された (Fig. 3)。これは、BTTへStが付加するとジチオウレタン構造がチオアミド構造へと変化するためと考えられる (Scheme 2)。そこで、生成ポリマーの光吸収効率を高めるため、増感剤である2-イソプロピルチオキサントン (ITX) を加えて光環拡大重合を行ったところSt転化率の向上が見られ (Table 1)、ITXがBTTを開始剤に用いたStの光環拡大重合に有効に働くことが分かった[5]。

**Table 1.** Polymerization conditions and results<sup>a)</sup>

Feed (St/BTT)	ITX (eq.)	Conv. (%)	Yield (%)	GPC <sup>b)</sup>	
				M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
20/1	-	53.0	43.6	519	1.90
20/1	0.1	60.7	43.5	535	1.60
10/1	-	38.9	40.7	630	3.10
10/1	0.1	55.1	34.8	660	2.90

a) Polymerization was carried out in 1,4-dioxane (15 mol/L for St) under 365 nm irradiation (LED, 453 mW/cm<sup>2</sup>) at r.t. for 4 h. b) Estimated by GPC (eluent: DMF, standard: PSt).

### 4. 参考文献

- [1] M. Furutani, T. Ide, S. Kinoshita, R. Horiguchi, I. Mori, K. Sakai, K. Arimitsu, *Polym. Int.*, 68, 79–82 (2019).
- [2] H. R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 48, 251–284 (2010).
- [3] T. He, G.-H. Zheng, C. Pan, *Macromolecules*, 36, 5960–5966 (2003).
- [4] A. Narumi, S. Zeidler, H. Barqawi, C. Enders, W. H. Binder, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 48, 3402–3416 (2010).
- [5] 大須賀達也、高橋 明、亀山 敦、第11回CSJ化学フェスタ、P9-092、2021年。