

# ラマン分光法を用いたマレイミド化合物の紫外線硬化挙動の解析

高分子材料研究所 光硬化グループ 岡崎栄一

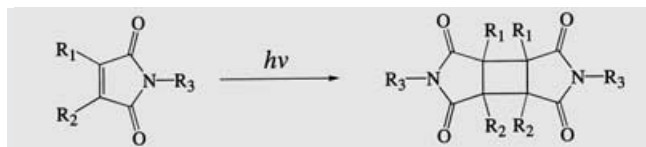
ラマン分光法を用いて、マレイミドアクリレートおよびマレイミド基含有ポリマーの紫外線(UV)照射下における反応性の解析を試みた。

ラマン分光法を用いることにより、マレイミドアクリレートのマレイミド基とアクリロイル基の反応率の変化をうまく追跡できることがわかった。マレイミド基は、酸素による重合阻害を受けにくいいため、UV照射初期に誘導期は見られず、また薄い膜厚の方が反応率は高かった。光開始剤を添加するとマレイミド基の反応率は低下したが、アクリロイル基の反応率は増大した。

マレイミド基を有するポリマーを使用した場合においても、同様にマレイミド基の反応率を測定することができ、光二量化反応の進行が追跡できた。マレイミド基含有ポリマーに多官能アクリレート(MFA)を配合すると、UV照射によりMFAのアクリロイル基の重合が進行していることが確認された。また、MFAの配合により、マレイミド基の反応性も向上することがわかった。MFA未配合と比較し、マレイミド基の反応性の向上およびMFAの架橋により、UV照射後の塗膜の硬度と耐溶剤性が格段に向上した。

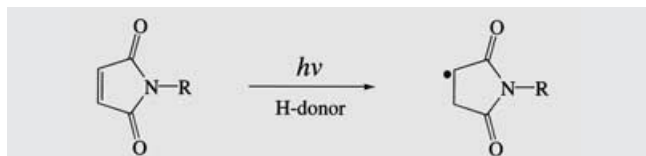
## 1 緒言

これまでにマレイミド化合物の光反応は詳細に検討されており、三重項励起状態を経て二量化反応することが報告されている。<sup>1)2)</sup>すでにいくつかのマレイミド基をペンダントしたポリマーが感光性ポリマーとしての使用を検討されている。<sup>3)5)</sup>



Scheme 1

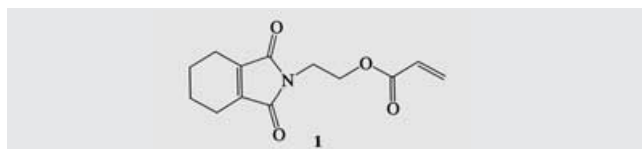
最近になって、無置換マレイミドを利用して、アクリレートの光開始重合が光開始剤無しで進行することが報告された。これらの反応では、三重項励起のマレイミドが水素引き抜きにより発生させたラジカルが重合開始していると説明されている。<sup>6)</sup>



Scheme 2

一方、我々のグループでも二置換マレイミドとアクリロイル基を分子内に有する3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドエチルアクリレート(1)は、光開始剤無しでUV硬化することを報告している。<sup>7)</sup>

これまでにリアルタイム-IRを用いマレイミドの不飽和二重結合の反応率追跡ができることが報告されている。<sup>8)</sup>しかしリアルタイム-IR法をマレイミドアクリレート1の反応性解析に適用したところ、マレイミド基とエステルのカルボニル基の吸収が重なり、うまく測定ができなかった。



Scheme 3

通常、IRとラマン測定において同じ結合に起因する吸収は同じ波数に現れるが、その強度は異なることが多い。つまりIRで分離できない吸収がラマンでは分離できる可能性がある。そこで本研究では、ラマン測定を用い1のマレイミド基とアクリロイル基のそれぞれの反応性を評価できないか検討をおこなった。

また、無置換あるいはモノ置換マレイミド基を有する(メタ)アクリレートの場合、ゲル化を起こし直鎖上のポリマーを得ることができないが、ジ置換マレイミドモノマーを用いると、ジ置換マレイミドの不飽和二重結合はラジカル重合中には不活性なので、容易にマレイミド基を有するポリマーを合成する事ができる。

そこで、1を用いマレイミド基含有ポリマーを合成し、その反応性の解析を試みた。さらに合成したポリマーに多官能アクリレート(MFA)を配合し、光二量化反応によるポリマー中のマレイミド基の架橋とラジカル発生によるMFAのアクリロイル基の架橋の2種の反応が同時に進行すると期待される配合物を作成し、そのマレイミド基とアクリロイル基の反応性の挙動を調査し、MFAの配合の効果を評価した。

## 2 実験

### 2.1 原料

使用したマレイミド化合物は、すでに報告されている方法にしたがって合成した。<sup>9)</sup> また、すべての試薬は、さらなる精製を行わずそのまま使用した。合成したマレイミド化合物は減圧で蒸留し、使用した。光開始剤として使用した1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(HCPK)は、チバスペシャルティケミカルズ社から入手したIrgacure184を用いた。MFAであるEO-TMPTA(エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート)は、東亜合成社製アロニックスM-350を使用した。

### 2.2 マレイミドアクリレート1のポリマーの合成

1のポリマーは、報告されている方法を用い、合成した。<sup>10)</sup> 11) ポリマーの分子量を調整するために、連鎖移動剤としてオクチルチオグリコレート(OTG)を使用した。重合後、ポリマーの水分散体を安定化させるために、トリエチルアミンを添加し、水分散体のpHを7-8に調整した。

### 2.3 UV照射方法

#### 2.3.1 マレイミドアクリレート1の反応性解析

所望の膜厚の塗膜を得るために、対応するパーコーターを用い鉄板に塗布したものをを用いた。UV照射機は、80W/cm<sup>2</sup>の高圧水銀灯を装着したアイグラフィックス社製のコンベアタイプ(UB062-5B)を使用した。コンベアスピードを10m/minとした時、トータルエネルギーは照射1回につき90mJ/cm<sup>2</sup>で、最大強度 256mW/cm<sup>2</sup>であった。照射量は、UVランプ下を繰り返し塗膜物を通してることにより調整した。

#### 2.3.2 マレイミド基含有ポリマーの反応性解析

マレイミド基含有ポリマーの水分散体は、パーコーター(No.50)を用いガラス板に塗布した。UV照射前に水を乾燥させるために60℃で10分間加熱した。乾燥後の膜厚は約20μmであった。UV照射機は、120W/cm<sup>2</sup>のHバルブを装着したフュージョン社製のコンベアタイプのもの(F450-10UV)を使用した。コンベアスピードを9.5m/minとした時、トータルエネルギーは照射1回につき100mJ/cm<sup>2</sup>、最大強度 416mW/cm<sup>2</sup>であった。照射量は、コンベアのスピードを変化させることにより調整した。

### 2.4 IRおよびラマン測定

IR測定にはニコレー社製 Magna750を用いた。ラマン測定は、raman accessoryを付属した同じ機器を用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 マレイミドアクリレート1の反応性解析

本研究では、我々の装置上の制限によりリアルタイム法を適用できなかったが、光ラジカル反応および光二量反応の場合、光

照射の停止により速やかに反応が停止し、再度照射により反応が開始するので、段階的にUV照射しても、積算照射量と反応率の解析が可能と思われる。

Fig.1に1のIRスペクトルとラマンスペクトルを示した。IRでは1709cm<sup>-1</sup>のエステルカルボニル基の吸収が強すぎて、マレイミド環の炭素-炭素二重結合を独立して追跡することはできない。しかしながら、ラマンでは、マレイミド環の炭素-炭素二重結合とアクリロイル基の炭素-炭素二重結合の吸収がそれぞれ独立して1673cm<sup>-1</sup>と1640cm<sup>-1</sup>に観察される。

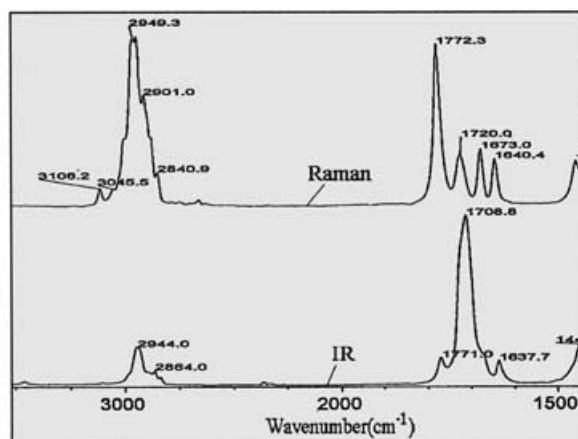


Fig.1 Raman and IR spectrum of 1

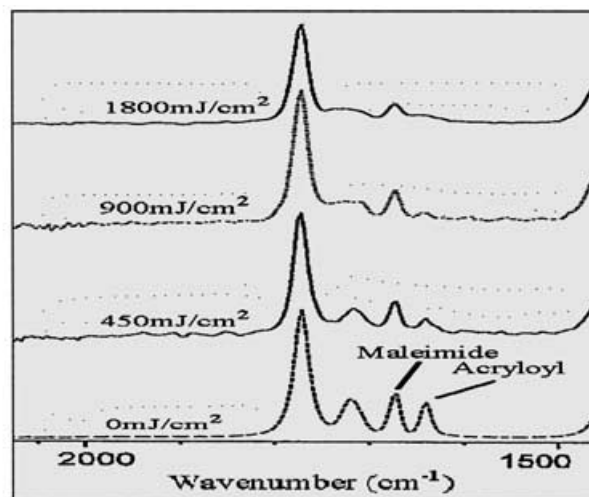


Fig.2 Raman spectra of 1 during UV irradiation

Fig.2にUV照射前と90mJ/cm<sup>2</sup>の照射を繰り返した後の光開始剤を添加していない1のラマンスペクトルを示した。UV照射時のマレイミド基とアクリロイル基の吸収の変化がそれぞれ独立にモニターできることがわかる。

次に、光開始剤の添加効果を見るために、光開始剤を添加して1の反応性を追跡した。光開始剤としてはアセトフェノン系のHCPKを用いた。(0.5Wt%、2.0Wt%)UV照射後のラマンスペクトルより計算したそれぞれの反応率をFig.3、Fig.4に示した。

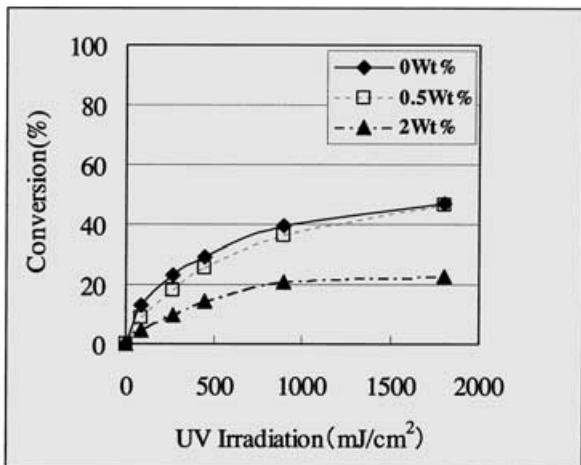


Fig.3 Conversions of maleimide group for 1 containing 0, 0.5 and 2Wt% of HCPK in 10  $\mu\text{m}$  film thickness

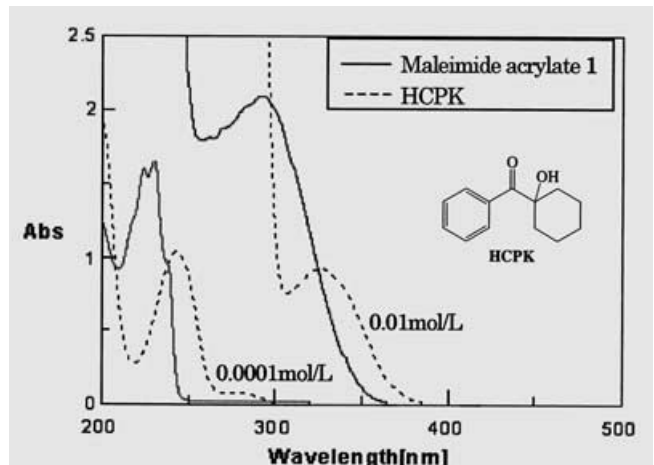


Fig.5 UV absorption of 1 and HCPK in acetonitrile (0.01 mol/L, 0.0001 mol/L)

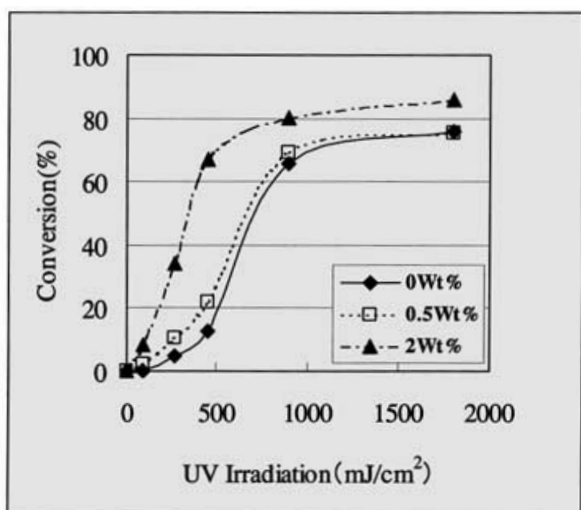
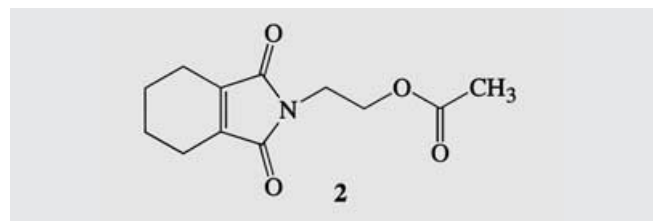


Fig.4 Conversions of acryloyl group for 1 containing 0, 0.5 and 2Wt% of HCPK in 10  $\mu\text{m}$  film thickness



Scheme 4

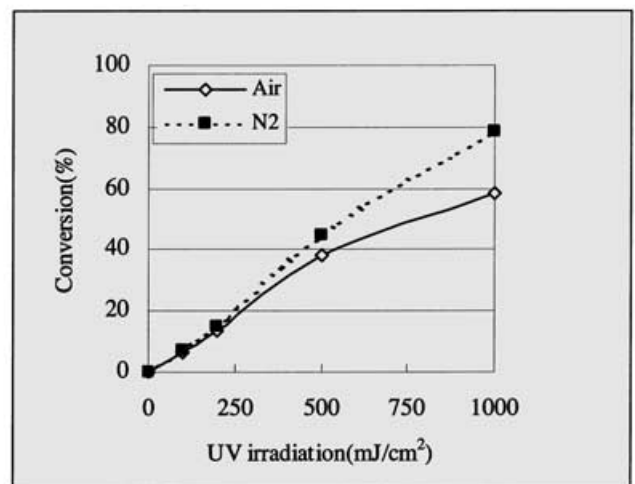


Fig.6 Conversion of 2 under Air or N<sub>2</sub> atmosphere at 1  $\mu\text{m}$

マレイミド基の光反応では、誘導期は見られず、酸素による重合阻害に対し敏感ではないことがわかった。また、最終的に到達する反応率は比較的低い(20-50%)ことがわかった。これはラジカル重合により生成したアクリルポリマーによりマレイミド基の運動性が制限され反応性が低下したものと思われる。また光開始剤HCPKを添加するとより反応率が低下したが、これはHCPKの添加によりアクリロイル基の反応が早く進行して硬化が進み、このためマレイミド基の運動性が低下したためと思われる。また、Fig.5に示すようにHCPKと1は、ほぼ同じ領域にUV吸収帯を有するため、マレイミド基が吸収する光量が低下した可能性もある。

一方、アクリロイル基の反応率は高い傾向に有るが、特に光開始剤を添加しない場合あるいは添加量が少ない場合には顕著に誘導期が見られ、単官能アクリレートには典型的なS字カーブが得られた。光開始剤の添加により反応率は増大した。

次に、空気中の酸素による重合阻害について詳細に調べるために、実際に空気および窒素雰囲気下でUV照射して、その反応性を比較した。ここでは、マレイミド基の運動性に影響を与える可能性のあるアクリロイル基を有しないマレイミド2を使用した。

反応率の推移をまとめた結果をFig.6に示す。200mJ/cm<sup>2</sup>以下のUV照射量では、双方の反応率はほとんど差が無かったが、500あるいは1000mJ/cm<sup>2</sup>照射後の2の反応率は、それぞれ空気雰囲気下が39%、58%、窒素雰囲気下が45%、79%であった。反応の進行に従い、酸素による重合阻害が顕著になっている。これは、二量化反応により系の粘度が上昇し、マレイミド基の運動性が抑制されるため、三重項に励起されたマレイミド基の一部が反応せず、失活しているためと推定している。

また一般に、アクリレートを用いる光ラジカル重合では、空気

中の酸素による重合阻害を受けるため、薄膜での反応性が悪いことが分かっている。マレイミドは酸素による重合阻害を受けづらいため異なる挙動を示すと思われる。2を使用して、膜厚の違いによる影響を検討した結果をFig.7に示した。

1000mJ/cm<sup>2</sup>照射後の二重結合の反応率は、1μmの塗膜の場合100%であったが、50μmでは約5%であった。膜厚が大きくなるほど、深部へのUV光の透過が妨げられているため、反応率が低下していると思われる。

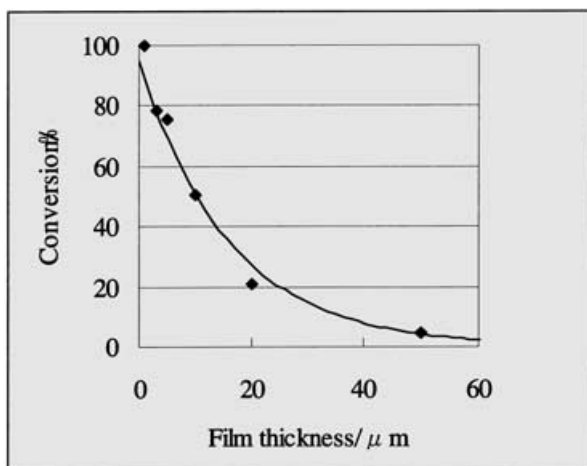


Fig.7 Conversions versus film thickness of maleimide 2 after 1000mJ/cm<sup>2</sup> of UV irradiation

### 3.2 マレイミド基含有ポリマーの反応性解析

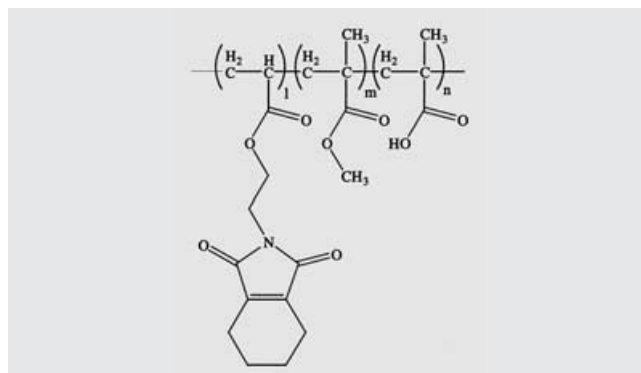
本研究では、ソープフリー重合法を用いて合成した1のポリマーを用いた。<sup>10)</sup>その組成と分子量をTable 1に、化学構造をScheme 5に示す。塗布したポリマーの水分散体は、UV照射前に60 において10分間加熱し、完全に水を乾燥した。

Fig.8にP-2のUV照射前後のラマンスペクトルを示した。ラマン分光法を用いることにより、UV照射中のポリマー中のマレイミド基の反応率変化をうまく検出できることがわかった。

Table 1. The composition and property for synthesized polymer with maleimide-group

Polymer	Maleimide acrylate(1) (wt%)	MMA (wt%)	MAA (wt%)	OTG (wt%)	Mn/Mw <sup>a</sup>
P-1	50	32	15	3	6100/33600
P-2	30	52	15	3	6300/33000
P-3	10	72	15	3	6000/28000

<sup>a</sup>Measured by GPC



Scheme 5. Structure of polymer P-1, P-2, and P-3

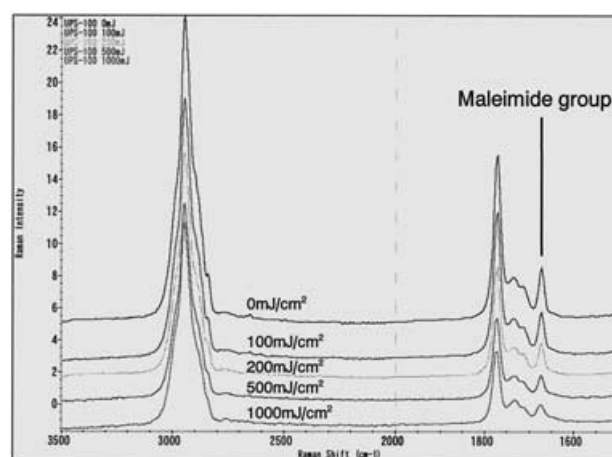


Fig.8 Raman spectra of P-2 during UV irradiation

1をそれぞれ50、30、10Wt%共重合したP-1、P-2、P-3を用い、UV照射時の反応性の比較を行った。ラマン測定から求めたUV照射量と反応率の関係を図.9に示した。1000mJ/cm<sup>2</sup>照射後の反応率は、P-1、P-2、P-3がそれぞれ58、64、94%であった。マレイミド基の濃度が高いポリマーの反応率は、UV光の透過が悪くなるので、低くなる傾向にあった。

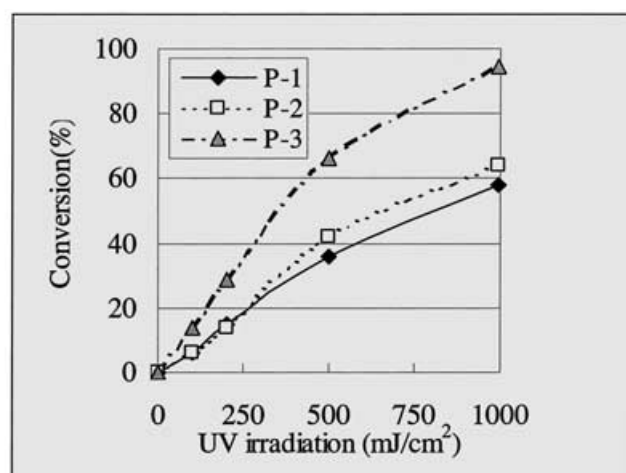
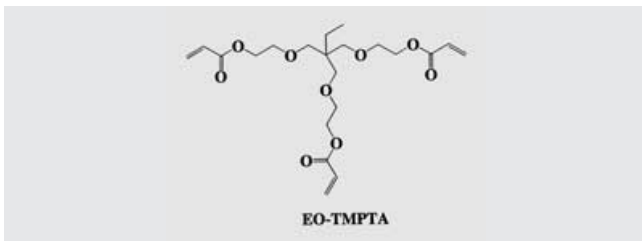


Fig.9 Conversion of maleimide-group for P-1, P-2 and P-3 during UV irradiation



次に、ポリマーの水分散体P-2に多官能アクリレートとしてEO-TMPTAを配合したBL-2(固形分換算でP-2/EO-TMPTA=65/35Wt%)の反応性を評価した。図10にP-2とBL-2のマレイミド基とアクリロイル基の反応率を示す。

マレイミド基の反応率は、P-2よりBL-2が優れた。これは、柔軟な構造のMFAによって形成されるポリマーマトリックス中でマレイミドの運動性が高くなっているためか、あるいはMFAの配合によりマレイミド基の濃度が低下し、光の透過が良くなっているためと思われる。また、BL-2のアクリロイル基の反応率は、1000mJ/cm<sup>2</sup>で90%であり、ポリマー中のマレイミド基は二量化反応だけでなく、確かにUV照射によりラジカル種を発生させ、MFAのアクリロイル基の重合を開始させていることが確認された。MFAのアクリロイル基には誘導期は見られなかった。また、MFAの添加により、硬化塗膜の硬度、耐溶剤性が格段に向上した。(Table 2)



Scheme 6 Structure of EO-TMPTA

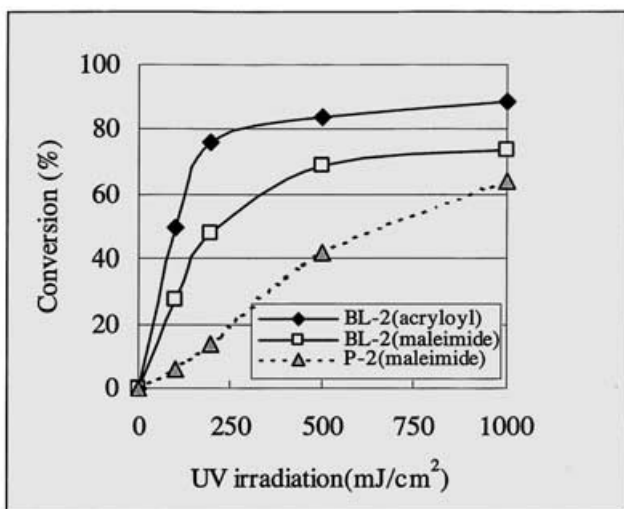


Fig.10 Conversion of P-2 and BL-2 during UV irradiation

Table 2. Physical properties <sup>a</sup> of P-2 and BL-2

	P-2	BL-2
Pencil Hardness	HB	2H
Acetone rubbing test (times)	20	>50

<sup>a</sup>After 500mJ/cm<sup>2</sup> of UV irradiation on glass plate at 20 μ m

本研究ではラマン分光法を用い、マレイミドアクリレートおよびマレイミド基含有ポリマーのUV照射下における反応性の解析を試みた。

マレイミドアクリレートの場合、マレイミド基とアクリロイル基の反応率の変化をうまく追跡できることがわかった。マレイミド基は、酸素による重合阻害を受けにくいいため、UV照射初期に誘導期は見られず、また薄い膜厚の方が反応率は高かった。光開始剤を添加するとマレイミド基の反応率は低下したが、アクリロイル基の反応率は増大した。

マレイミド基を有するポリマーを使用した場合においても、ラマン分光法を用いることにより、マレイミド基の反応率を測定することができ、光二量化反応の進行が追跡できた。マレイミド基含有ポリマーにMFAを配合すると、UV照射によりMFAのアクリロイル基の重合が進行していることが確認された。また、MFAの配合により、マレイミド基の反応性も向上することがわかった。MFA未配合と比較し、マレイミド基の反応性の向上およびMFAの架橋により、UV照射後の塗膜の硬度と耐溶剤性が格段に向上した。

#### 引用文献

- Put, J.; De schryver, F.C. *J. Amer. Chem. Soc.* 1973, 95, 137.
- De schryver, F.C.; Boens, N.; Smets, G. *J. Amer. Chem. Soc.* 1974, 96, 6463.
- Ichimura, K.; Watanabe, S.; Ochi, H. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1976, 14, 207.
- Zweifel, H. *Photographic Science and Engineering*, 1983, 27, 114.
- Nagao, T. *Network Polymer*, 1997, 21.
- Jonsson, S.E.; Hultgren, J.; Sundell, P.; Shimose, M.; Owens, J.; Vaughn, K.; Hoyle, C.E. *Radtech Europe95 academic day Proceedings*, 1995, 34.
- Okazaki, E. *Jitsumatsu, T.; Radtech Asia97 Proceedings*, 1997, 353.
- Kato, K.; Yoshida, M.; Ishikawa, Y. *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, 1972, 30, 897
- Okazaki, E.; Ito, A. *ACS POLY Polym prep*, 2001. (in press)
- Kato, S.; Sato, K.; Maeda, D.; Nomura, M. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1999, 153, 127.
- Okazaki, E. *Radtech Europe2001, Proceedings*, 2001. (in press)