

# ビスマレイミド化合物の光反応挙動の解析

機能材料研究所 光硬化グループ 岡崎 栄一

無置換、一置換および二置換のマレイミド基を有するビスマレイミドを合成し、光照射過程の転化率、ゲル分率、弾性率の変化を比較した。また、マレイミド基の吸光度を測定し Lambert - Beer 則に基づき転化率を算出することを試みたところ、今回合成したようなマレイミド基濃度が低い化合物の場合でも、簡便に測定が可能であることを見出した。

光反応は、無置換体が最も早く進行し、二置換マレイミドは最も遅く、一置換マレイミドは二置換体よりやや速く進行した。ゲル分率の推移は、無置換体、一置換体、二置換体の順に遅くなったが、一置換体と二置換体の間に顕著な差があった。また、無置換体、一置換体、二置換体の順に、最終的に到達する貯蔵弾性率( $G'$ )が徐々に低下した。

ビスマレイミドの光反応をさらに解析するために、モノマレイミド化合物の光反応生成物から反応様式を推定した結果、無置換体は光二量反応だけでなくラジカル重合反応がともに主反応として進行するため、転化率、ゲル分率および弾性率の上昇が最も早いと考えられた。また一置換体の場合、主として光二量反応が進行するが、わずかにラジカル重合が進行するため、二置換体よりも転化率の上昇はやや早く、ラジカル重合を起こすと反応生成物はゲルを生じるので、二置換体と比較すると明らかにゲル分率の上昇が早くなっていると考えられる。

## 1 緒言

光(UV)および電子線(EB)硬化技術は、ゼロエミッション、省エネルギー、高生産性などの優れた特徴を有するため、効果的に環境負荷低減が可能で、塗料、インキ、フォトレジスト、接着剤などの材料に応用され、各種産業分野において広く利用されている。

しかしながら、近年では光重合開始剤の分解物による毒性や臭気が問題視されるようになってきた。その回避策として、分解物の揮発を抑制するために高分子化した光重合開始剤<sup>1)</sup>や分解物が発生しない機構で重合が開始するマレイミド化合物<sup>2)</sup>、アセトアセトン化合物<sup>3)</sup>などのさまざまな試みが始まっている。

著者らは、すでにマレイミド化合物を利用した光重合開始剤を使用しない水系UVコーティング材料<sup>4)</sup>や無溶剤型UV接着剤<sup>5)</sup>を提案している。

しかしながら、マレイミド基の不飽和二重結合に付随する置換基の違いによる光反応性についてはこれまで報告された例は無かった。本稿では、無置換、一置換および二置換のマレイミド基を有す

るビスマレイミドを合成し (Scheme 1) その光反応性を比較した。

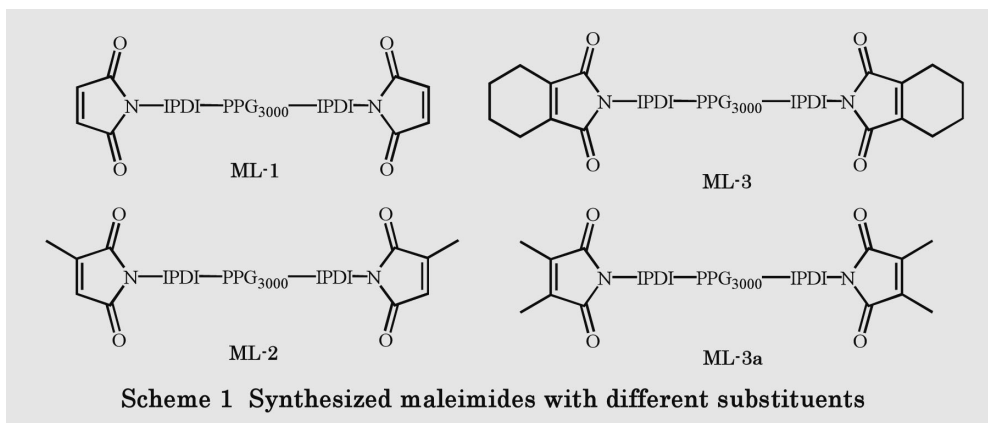
ビスマレイミドの光反応生成物は架橋体となるため、溶剤に不溶で、その構造解析が難しい。そのため、ビスマレイミドの光反応性を詳細に調査するために、モデル化合物としてマレイミドエチルアセテートを合成し、光反応生成物の解析を行い、その結果を参考にして、ビスマレイミドの光反応性挙動を考察した。

## 2 実験

### 2.1 合成

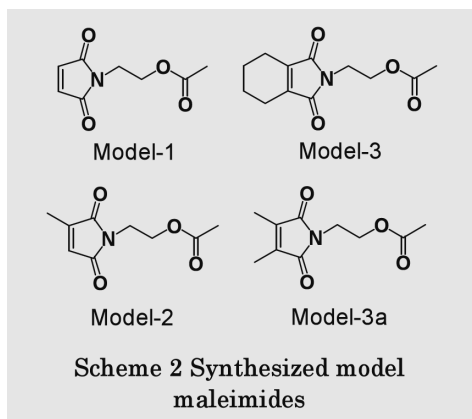
#### 2.1.1 ビスマレイミドの合成

ビスマレイミド (ML-1, ML-2, ML-3, ML-3a) は、対応する構造のマレイミドアルコールとイソボルジエンシアネートおよびポリプロピレングリコール (分子量 3,000) より合成した<sup>4)</sup>。マレイミドアルコールはすでに報告されている方法により合成した<sup>6)</sup>。合成されたマレイミドアルコールは、使用前に減圧蒸留あるいは再結晶を行い精製したものを使用した。



## 2.1.2 マレイミドエチルアセテートの合成

マレイミドエチルアセテート (Model-1, 2, 3, 3a) は、マレイミドエタノールと酢酸から既報に従い合成した<sup>6)</sup>。合成後、減圧蒸留を行い精製して使用した。(Scheme 2)

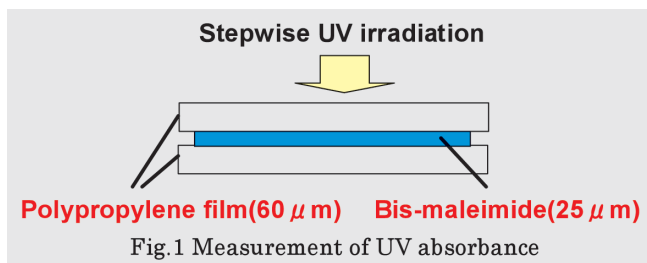


## 2.2 光反応性の評価方法

### 2.2.1 転化率

液状サンプルをポリプロピレンフィルム (60 $\mu$ m) にパーコーターを用いて約25 $\mu$ mの厚みになるように塗工し、もう一枚のポリプロピレンフィルムを被せた (Fig.1)。液状サンプルが二枚のフィルムに挟まれた状態で、80W/cmの集光型高圧水銀灯 (アイテラフィックス社製コンベアタイプUB062-5B) の下をコンベアに乗せ、通過させることにより光照射を行った。コンベアの速度を11m/minとしたときの光照射線量は200mJ/cm<sup>2</sup>であった。200mJ/cm<sup>2</sup>以上の光照射をする場合は、複数回繰り返し照射することによりその光照射量を調整した。吸光度は紫外・可視分光光度計 (JASCO社製V-550) を用いて測定した<sup>5)</sup>。

ビスマレイミドの転化率は、光照射前後の吸光度を測定し、Lambert-Beer則に基づき算出した。計算には、使用したポリプロピレンフィルムが吸収を持たない波長である310nmを用いた。



### 2.2.2 ゲル分率

液状サンプルをボンデライト鋼板にパーコーターを用いて約25 $\mu$ mの厚みになるように塗工し、前述の転化率を求めた条件と同様の方法で光照射を行った後、室温でテトラヒドロフラン (THF) を用いて抽出し、ゲル分率を求めた。

### 2.2.3 リアルタイムDRA

リアルタイムDRA (Dynamic Rheological Analysis) 測定は、佐々木らが報告している方法を用いて行った<sup>7)</sup>。

測定は、平行プレート (=10mm) を取り付けられたVAR-50 Viscoanalyser (Rheologica Inst. A. B.) を用いて、クォーツプレート上の液状サンプルに対して下側から紫外線照射 (浜松ホトニクス社製200W Hg-Xeランプ) し、60 $^\circ$ で測定した。365nmにおける光強度は10mW/cm<sup>2</sup>に調整した。なお、ギャップは50 $\mu$ mとし、歪制御モード (歪:1%) で測定を行った。

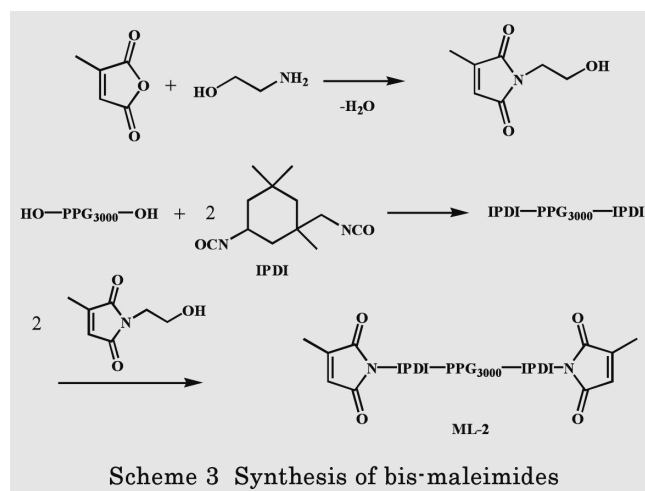
### 2.2.4 光反応生成物のGPC分析

モデル化合物として合成した4種のマレイミドエチルアセテートの50wt% DMF溶液を調整し、前述のゲル分率を求めた条件と同様の方法で2,000mJ/cm<sup>2</sup>の光照射を行い、光反応物をTHFに溶解してGPC測定 (島津製作所社製SCL-6B) を行った。

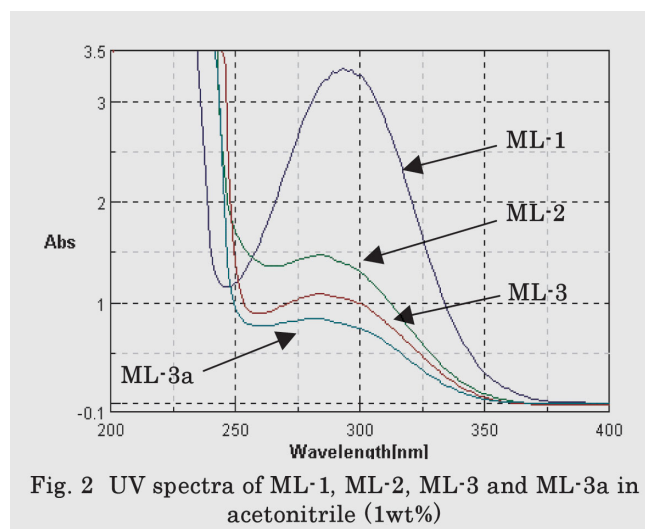
## 3 結果と考察

### 3.1 合成したビスマレイミドの紫外・可視スペクトル

4種の置換基が異なるビスマレイミドは、常法により合成され、精製はせずそのまま光反応性の評価に用いられた。(Scheme 3)



合成されたビスマレイミドの紫外・可視スペクトルをFig.2に、最大吸光度における波長 ( $\lambda_{max}$ ) とその時のモル吸光係数をTable 1に示す。



無置換マレイミド (ML - 1) のモル吸光係数が  $623 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  であるのに対し、一置換マレイミド (ML - 2) は  $277 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ 、二置換マレイミド (ML - 3, ML - 3a) では  $209$  および  $159 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  で、無置換体が最も大きく、置換基が付くことによりモル吸光係数が低下した。また max の値は  $10\text{nm}$  程度短波長側にシフトした。

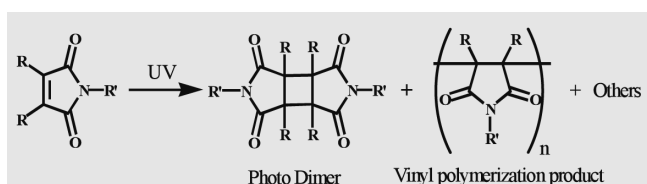
Table 1 Extinction coefficient ( $\epsilon$ ) of maleimides at  $\lambda \text{ max}$

	$\lambda \text{ max}(\text{nm})$	$\epsilon$
ML-1	293	623
ML-2	284	277
ML-3	284	209
ML-3a	282	159

### 3 2 ビスマレイミドの光反応性

#### 3 2.1 マレイミドの光反応

マレイミドの光反応では、光二量化反応とラジカル重合の両方が進行する可能性がある。ラジカル重合は、光照射により励起されたマレイミド基が、水素供与体から水素を引き抜き、マレイミド環上にラジカルが発生し、そのラジカルにより開始されると考えられている (Scheme 4)。



Scheme 4 Photo-reactions of Maleimide

ビスマレイミドは分子内に光反応性部位を二個有するいわゆる二官能性化合物のため、光二量化反応が進行すると直線状に鎖が伸張したポリマーが得られるが、一方、ラジカル重合の場合には架橋体を得られる。

#### 3 2.2 紫外・可視スペクトルによる転化率の算出

すでに FT - IR によりマレイミドの転化率を求める方法が報告されている<sup>2)</sup>。また、著者らもラマン分光法を用いてマレイミド基とアクリロイル基の転化率を同時に求める方法を報告している<sup>8)</sup>。

合成したビスマレイミドにこれらの方法を適用したが、マレイミド基濃度が低いため、精度良く転化率を求めることができなかったため、今回、吸光度による転化率の測定を試みた。吸光度は、基質濃度 ( $c$ )、光路長 ( $l$ )、モル吸光係数 ( $\epsilon$ ) に比例する値で、紫外・可視スペクトルの縦軸にも使用される。つまり、同じ基質を同じ膜厚で吸光度を測定すれば、その値は未反応の基質濃度に比例するため、簡便に転化率を測定できる可能性がある。

$$[\text{吸光度}] = c \cdot l \cdot \epsilon \quad (\text{Lambert - Beer 則より})$$

Fig.3にML - 2の光照射過程における紫外・可視スペクトルを示した。光照射とともに、吸収が低減しているのがわかる。310nmにおける吸光度から算出した転化率をFig.4に示した。本方法を用いることにより、リアルタイムでの測定はできないものの、光照射過程におけるビスマレイミドの転化率の追跡が可能ということがわかった。

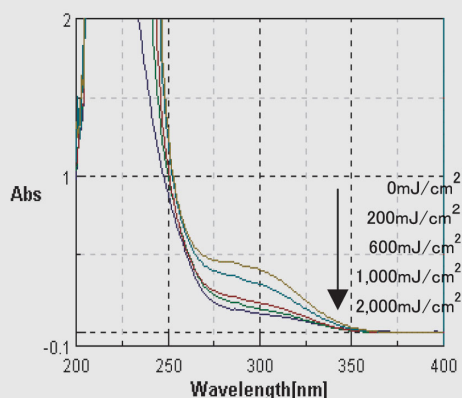


Fig. 3 UV spectra of ML-2 after 0, 200, 600, 1000, 2000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  of UV irradiation

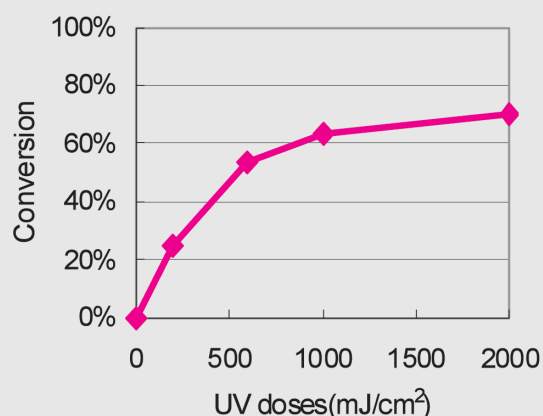


Fig. 4 Conversion calculated from UV absorbance at 310nm versus UV energy for ML-2

#### 3 2.3 光反応の転化率

合成した4種のマレイミドに光照射を行い、転化率を求めた。光重合開始剤は使用しなかった。結果をFig.5に示す。

$200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射後のML - 1, ML - 2, ML - 3, およびML - 3aの転化率は、それぞれ95%, 25%, 8% および14%、 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射後では、それぞれ95%, 53%, 15% および36%であった。

無置換体であるML - 1が最も早く反応が進行し、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の光照射で反応は完了した。一置換体ML - 2は二置換体ML - 3aよりやや速く、ML - 1と比較するとかなり遅い結果であった。一方、二置換体は最も反応が遅かったが、これは連鎖的なラジカル重合を起こさないためと考えられる<sup>9)</sup>。また、ML - 3がML - 3aより遅かったのは、置換基による立体的な要因によると思われる。

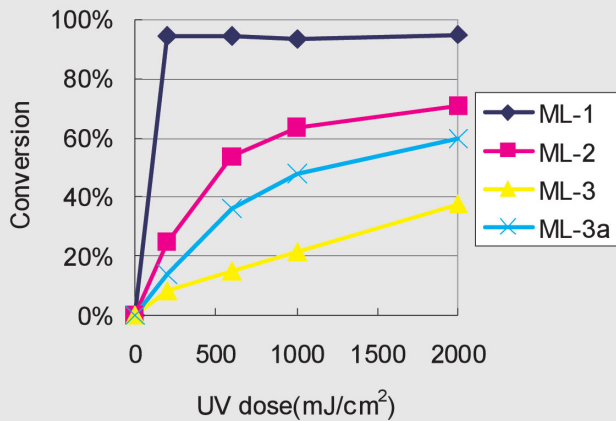


Fig. 5 Conversion of bis-maleimides calculated from UV absorption at 310nm

### 3.2.4 ゲル分率

Fig.6にゲル分率の結果を示した。200mJ/cm<sup>2</sup>照射後のML-1、ML-2、ML-3、およびML-3aのゲル分率は、100%、15%、0% および0%であり、600mJ/cm<sup>2</sup>照射後ではそれぞれ100%、67%、0% および0%であった。転化率の結果と同様に無置換体であるML-1が最も早くゲル化が進行した。一方、二置換体であるML-3、ML-3aはゲル化しなかった。しかしながら、転化率ではML-2とML-3aは比較的差は小さいものの、ゲル分率の比較ではML-2とML-3aの差は顕著であった。また、2,000 mJ/cm<sup>2</sup>照射後には、ラジカル重合が進行しないとされている二置換体のML-3、ML-3aにおいても、それぞれ56および28%のゲル分率となった。その機構は不明だが、マレイミドと類似の反応を起こすベンゾフェノン基を有するポリマーにおいてすでに報告されているような水素引き抜き反応による架橋反応が起きている可能性があるかと推定している<sup>10)</sup>。

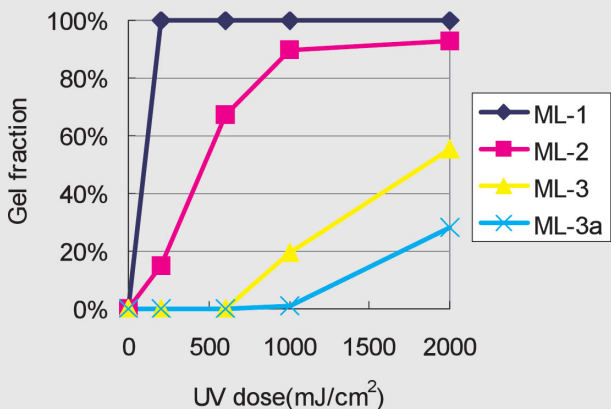


Fig. 6 Gel fraction of bis-maleimides after UV irradiation

### 3.2.5 リアルタイムDRA

ストレス制御型レオメーターを用いることにより、液状サンプルの

下部から紫外線照射を行い光反応中の粘弾性変化をリアルタイムで測定することができる。異なる置換基を有するビスマレイミドを用い、リアルタイムDRA法により測定した60℃における貯蔵弾性率(G')および損失正接(tan δ)の値をFig.7に示す。

ML-1のG'は速やかに増大し、最も短時間で高い値に達した。つまり、ML-1が最も高い架橋度の反応生成物を与えた。一方、一置換体、二置換体と置換基が増加するにつれて、増大する速度が遅くなった。最終的に達したML-1、ML-2およびML-3のG'は、それぞれ $1.0 \times 10^6$ Pa、 $0.7 \times 10^6$ Paおよび $0.4 \times 10^6$ Paであった。

二置換体は主に光二量体反応によってのみ消費されるためG'の増大も遅く、また架橋体が得られにくいと最終的に達するG'の値も最小となったと考えられる。

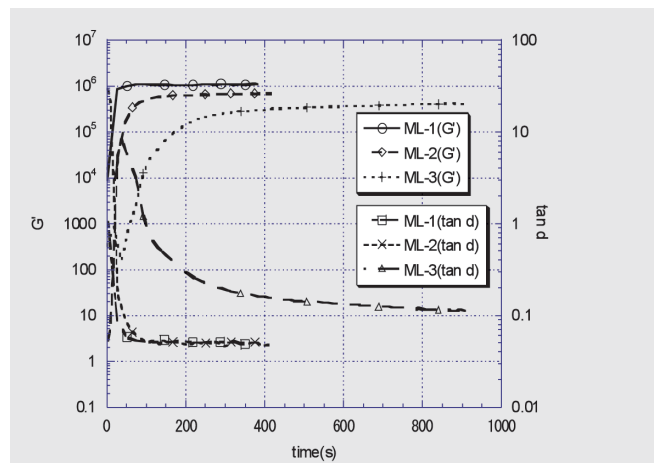


Fig. 7 Real-time DRA at 60°C in 50 μm thickness for bis-maleimides with different substituents

### 3.3 モデル化合物の光反応生成物

ビスマレイミドの光反応性を考察するために、モデル化合物としてマレイミドエチルアセテートを合成した。合成したモデル化合物に2,000mJ/cm<sup>2</sup>の光照射を行い、得られた生成物の分子量をGPCを用いて測定した。結果をFig.8に示す。Model-1は、分子量の異なる二種類の生成物を与えた。高分子量物の方はラジカル重合による生成物、低分子量物は光二量体による生成物と考えられる。高分子量物の生成量は約50%、重量平均分子量は5,000から30,000まで広い分布を持つものであった。

一方、二置換体のモデル化合物であるModel-3および3aは、主に光二量体物に相当する分子量の生成物を与えた。Model-3は約50%の未反応モノマーの残存が認められ、Model-3aよりも反応性が低かった。これはModel-3において反応部位の二重結合に隣接して存在するシクロヘキシル環が、Model-3aのメチル基と比較して立体的に高いため反応性が低下していると推定され、Fig.5に示したビスマレイミドML-3およびML-3aの転化率の順序とも合致する。

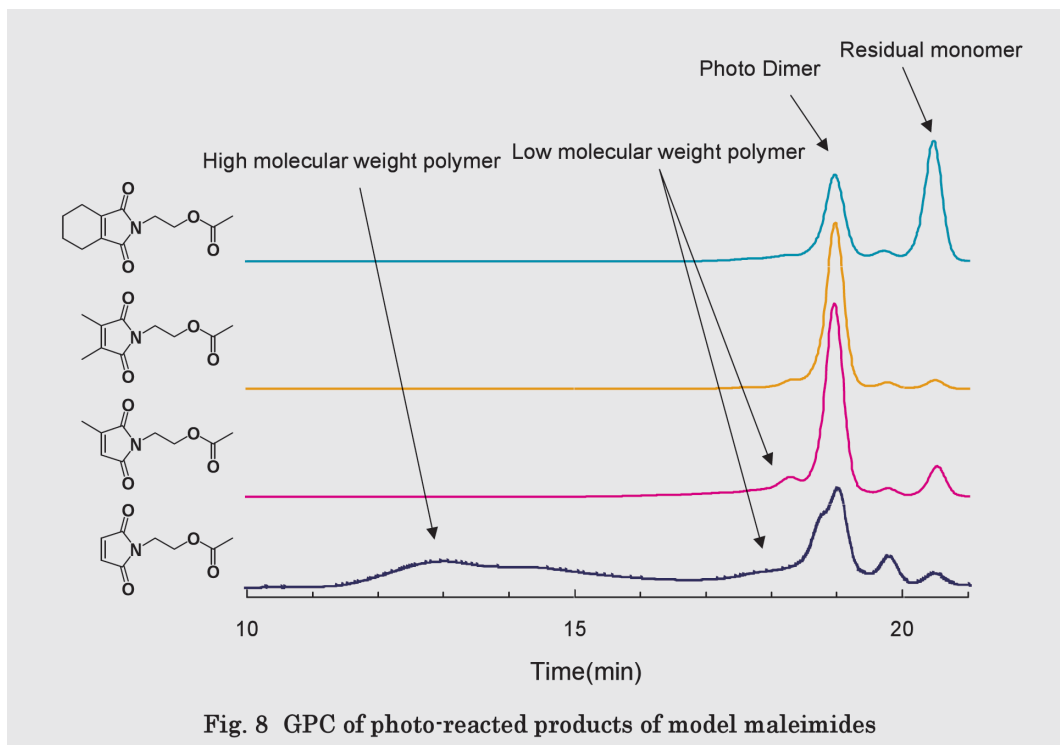


Fig. 8 GPC of photo-reacted products of model maleimides

一置換体マレイミド(シトラコンイミド)のModel - 2では、光二量化合物が主生成物であったが、ラジカル重合生成物と思われる分子量2,000以下の低分子量物も約20%得られた。熱ラジカル開始剤を使用した溶液重合において、立体障害のあるシトラコンイミドは無置換マレイミドと比較して重合度の低いポリマーを生成することが報告されている<sup>11)</sup>。今回のようなバルク状態での光反応においても、シトラコンイミドは同様に無置換マレイミドより重合度の低い生成物を得られることがわかった。

### 3.4 マレイミド化合物の光反応挙動のまとめ

Table 2に異なる置換基を有するマレイミド基の光反応様式の違いとビスマレイミドの光反応性挙動をまとめた。

無置換体は、光二量化反応だけでなくラジカル重合反応がともに主反応として進行するため、ML - 1の光反応においては転化率の上昇が早く、ゲル分率および弾性率の上昇も最も早い。一置換体の場合、光二量化反応が主反応だがわずかにラジカル重合

が進行するため、ML - 2はML - 3aより転化率の上昇はやや早い程度の差となっている。ただし、ビスマレイミドは二官能性であるため、ラジカル重合を起こすと反応生成物はゲルを生じるので、ゲル分率の上昇を比較するとML - 2はML - 3aよりその上昇が早いことがわかる。

著者らは、すでに一置換体であるビスマレイミド(シトラコンイミド)がUV硬化型粘着剤として有用であることを報告している<sup>5)</sup>が、これは一置換マレイミドの光反応においては光二量化反応が主に進行して直線的なポリマーが得られるとともに、協奏的に低重合度のラジカル重合がわずかに進行することにより適度に架橋の役割を果たすため、優れた粘着物性を与えているものと推定している。

これまで、置換基の異なるビスマレイミドの光反応に関する調査は報告されていなかったが、今回、モデル化合物としてモノマレイミドを合成して、その光反応生成物を解析することにより、ビスマレイミドの光反応挙動の理解を深めることができた。

Table 2 モノマレイミドの光反応様式の比較とビスマレイミドの光反応挙動

	モノマレイミドの光反応様式の比較		ビスマレイミドの光反応挙動		
	光二量化反応	ラジカル重合反応	反応性(転化率)	ゲルの生成(ゲル分率)	貯蔵弾性率(G')
無置換体	主反応	主反応 高分子量体が生成	非常に速い	速やかに生じる	最も高い弾性率の 反応生成物が得られる
一置換体 (シトラコンイミド)	主反応	少量進行 低分子量体が生成	二置換体より速い	徐々に生成する	無置換体と二置換体の 中間
二置換体	主反応	進行しない	遅い	低照射量では 生成しない	最も低い弾性率の 反応生成物が得られる

## 4 結 語

無置換、一置換および二置換のマレイミド基を有するビスマレイミドを合成し、光照射過程の転化率、ゲル分率、弾性率の変化を比較した。

転化率の測定から、光反応は無置換体が最も早く進行し、二置換マレイミドは最も遅く、一置換マレイミドは二置換体よりやや速く進行した。ゲル分率の推移は、無置換体、一置換体、二置換体の順に遅くなったが、一置換体と二置換体の間に顕著な差があった。また、無置換体、一置換体、二置換体の順に、最終的に到達する貯蔵弾性率( $G'$ )が徐々に低下した。

ビスマレイミドの光反応をさらに解析するために、モノマレイミド化合物の光反応生成物から反応様式を推定した結果、無置換体は光二量化反応だけでなくラジカル重合反応がともに主反応として進行するため、転化率、ゲル分率および弾性率の上昇が最も早いと考えられた。また一置換体の場合、主として光二量化反応が進行するが、わずかにラジカル重合が進行するため、二置換体よりも転化率の上昇はやや早く、ラジカル重合を起こすと反応生成物はゲルを生じるので、二置換体と比較すると明らかにゲル分率の上昇が早くなっていると考えられる。

## 引用文献

- 1) M. Visconti, M. Cattaneo, G. LiBassi., *Radtech Asia, Proc.*, 279(1997)
- 2) S. Jonsson *et al.*, *Radtech Europe. Academic day*, 34 (1995)
- 3) M. S. Sheridan, T. M. Moy, M. L. Gould, S. Narayan, Sarathy, T. Marino, A. Mejrinski, D. Martin, *Radtech NA, Proc.*, 462(2002)
- 4) E. Okazaki, *Radtech Europe, Proc.*, 729(2001)
- 5) E. Okazaki, D. Kamiya, Y. Taniguchi, *Radtech Europe, Proc.*, 1055(2003)
- 6) E. Okazaki, *Radtech Asia, Proc.*, 353(1997)
- 7) H. Sasaki, *Radtech NA, Proc.*, 64(2002)
- 8) E. Okazaki, A. Ito., *ACS POLY Polym prep*, 374(2001)
- 9) H. Zweifel, *Photographic Science and Engineering*, vol.27, 3, 114(1983)
- 10) K. Schumacher, N. Kato, *Convertech*, 3, 25(2002)
- 11) T. Otsu, H. Watanabe, J. Yang, M. Yoshioka, A. Matsumoto, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 63, 87(1992)