

機関番号：32702

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750223

研究課題名（和文）環状多分岐高分子のナノ空孔を利用する屈折率制御ポリマーの創製

研究課題名（英文）Creation of Controllable Refractive Index Polymers Using Nano-pore of Macrocyclic Hyperbranched Polymers

研究代表者

宮坂 誠 (MAKOTO MIYASAKA)

神奈川大学・工学部・助手

研究者番号：90468893

研究成果の概要（和文）：光学分野において、反射防止膜、光導波路への需要から、低屈折率のポリマーの開発は重要な課題の一つである。高透明性、低屈折、低複屈折、小さい光伝達損失といった物性を有すフッ素系ポリマーがその代表的な材料であるが、環境問題との関係から市場においても脱フッ素化の流れが見られる。工業的な観点からも、フッ素代替物での低屈折率材料の開発は非常に重要な研究課題である。このような背景のもと、新規低屈折ポリマー創製のルートとして、多官能性環状モノマー(ダブルデッカー型シルセスキオキサン、カリックスアレーン、アダマンタン)から得られる多分岐高分子(HBP)により発現するユニークな分子内空隙(小さな密度)に着目した低屈折率化を検討したところ、HBP が対応する直鎖状または環構造を用いないモノマーからなる HBP と比較して低い低屈折率を示すことを明らかにした。本研究の研究成果の概要を以下に記載するが、得られた成果の詳細は以下に記載した学術論文として公表した。

研究成果の概要（英文）：Designing a novel low refractive index material based on a new concept is an important and a challenging research topic. This work aimed to design novel low-refractive index materials using hyperbranched polymers (HBPs). The fluorine content of the HBPs could be controlled by changing the feed ratio and the refractive index values of the HBPs, and it tended to decrease with increasing fluorine content. The values of the refractive index of HBPs based on double-decker-shaped silsesquioxane tended to decrease with increasing structure size of co-monomers. Furthermore, HBP based on calix[8]arene showed a higher  $T_g$  and a lower  $n_D$  due to the combination of large rigid cavity structure of monomer and branched structure of polymer. Their three-dimensional rigid cavity structures with highly branched architecture prevent the increasing density of polymers due to the presence of microgels, and lead to a relatively lower  $n_D$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ハイパーブランチポリマー、低屈折

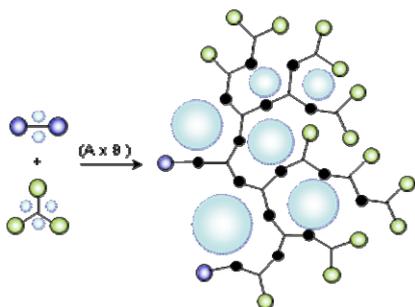
## 1. 研究開始当初の背景

光産業、情報産業の急激な発展に伴い伝送容量は飛躍的に増大し、ネットワークの高

速・大容量化のニーズは飛躍的に高まっている。それを可能にした技術が光ファイバーの開発であり、その代表的な材料がフッ素系ポ

リマーである。高透明性、低屈折、低複屈折、小さい光伝達損失といった物性を有しながら近年、フッ素化合物は環境問題との関係から市場においても脱フッ素化の流れが見られる。例えば、現在、屈折率低減といった課題に対しては、組成調整でのフッ素含有量の制御による低屈折率化という手法をとり、根本的な課題解決には到っていない。このように工業的な観点からも、フッ素代替物での低屈折率材料の開発は非常に重要な研究課題である。

光機能性高分子、特に屈折率に着目した高分子の合成研究が進められている。低屈折率高分子達成の方法の一つとして、含フッ素直鎖状ポリマーを用い、そのフッ素含有量と屈折率の相関が報告されている。一方で、屈折率変換材料の主骨格に多くの官能基を有する環状化合物を用いた検討では、例えばカリックス[n]アレーン(CA)骨格の屈折率は、nが大きい誘導体(n=8)で顕著な屈折率の低減(1.626→1.592)、またカリックス[n]レゾルシンアレーン(CRA)では、置換基(Y)によって形成されるキャビティー(環)サイズによる屈折率の違いが観察されている。屈折率は一般に Lorentz-Lorenz の式(式 1)で表され、屈折率の低減は、小さい $\rho R$  項(小さい[R]と $\rho$ )で達成できることから、環状化合物を形成するキャビティーと屈折率に相関があると考えられる。さらに、Boc 化したラダー型環状オリゴマー(Noria)が 1.50、ラダー型ポリマー(CRA-polymer)が 1.489 という低い屈折率を示し、いずれも Boc 化したノボラックポリマーのそれ(1.517)や類似の CA、CRA と比較して低い値となったことから、大きなラダー型環状主鎖骨格が屈折率低減の要因だと結論付けている。



このような背景のもと、研究代表者は低屈折ポリマー創製することを目的とし、達成手段として多官能性環状モノマーから得られる多分岐高分子により発現するユニークな分子内空隙(小さな $\rho$ )に着目した。高分子内の空隙に着目した屈折率に関する研究は従来なく、新しいアプローチである。

$$n_D = \sqrt{(M + 2\rho R)/(M - \rho R)} \quad (\text{式 1})$$

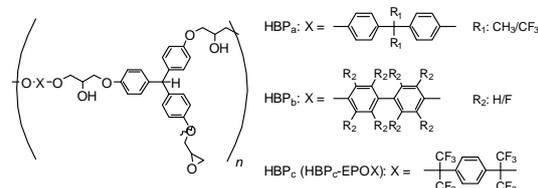
M: 分子量; R: 分子屈折 (一般に原子屈折の和);  $\rho$ : 密度

## 2. 研究の目的

低屈折率ポリマーの開発方法として、モノマーの持つ空孔と多分岐骨格による分子内空隙といった分子の構造を利用した、分子の低密度化により達成することを本研究の目的とし、以下に挙げた点に着目して研究を進めた。

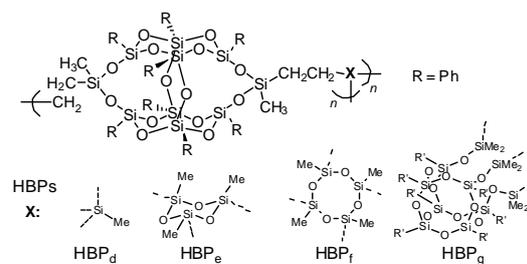
### (1) 三次元剛直分子を用いたハイパーブランチポリマーと屈折率の関係

グリシジル誘導体とカルボン酸(構造異性体含む)やアルコール誘導体との重付加反応による含フッ素量をコントロールした直鎖・多分岐高分子を合成し、フッ素含有量およびモノマー・ポリマーの 3 次元構造とその光学特性の相関を明確にする。



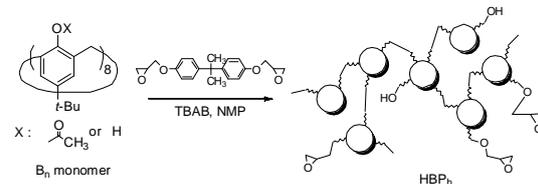
### (2) かご型ポリシルセスキオキサンの分子内空隙とハイパーブランチ化による高分子内空隙を利用した低屈折率ポリマーの開発

原子屈折の比較的小さいケイ素原子からなるかご型構造の化合物に着目し、モノマー分子の分子内空隙と多分岐化による高分子自身の分子密度の低下を利用することで、低屈折率化を実証し、空隙の持つ三次元骨格の効果を証明することを目的とした。



### (3) 主鎖骨格に空孔を有する多官能性モノマーとハイパーブランチポリマーによる低屈折率化

分子内に空孔をもつ分子群は、ホスト-ゲスト化学をはじめ幅広い分野で研究されている。本研究では、カリックスアレーン誘導体に着目し、その多分岐化による高分子自身の分子密度の低下を利用し、非フッ素系での



低屈折材料を検証することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 三次元剛直分子を用いたハイパーブランチポリマーと屈折率の関係

多官能性エポキシ化合物を固定し、種々のジカルボン酸またはジオールとの重付加反応によりワンポットでフッ素含量の異なるハイパーブランチポリマーを合成した。さらに多官能性モノマー間の反応は、その条件により末端官能基の制御ができることに着目し、末端官能基の制御されたハイパーブランチポリマーを合成し、末端機能性基の導入を行った。得られたポリマーの光硬化または光異性化前後における光特性を高分子構造の変化と関係づけて検討する。

#### (2) かご型ポリシルセスキオキサンの分子内空隙とハイパーブランチ化による高分子内空隙を利用した低屈折率ポリマーの開発

かご型シルセスキオキサン(POSS)は、無機部位のシロキサン結合からなるかご状クラスター構造と有機置換基を有する規則的なナノ構造を持つ有機-無機ハイブリッド材料である。この特殊骨格を  $A_2$  型モノマーとし白金触媒によるオレフィン誘導体とのヒドロシリル化反応でハイパーブランチポリマーを合成した。得られた高分子の熱特性、光学特性(屈折率や誘電率)を評価する

#### (3) 主鎖に空孔を有する多官能性モノマーとハイパーブランチポリマーによる低屈折率化

分子内空隙をもつ多官能性モノマーとして *p*-tert-ブチルカリックス[8]アレーン(BCA[8])とビスフェノール A ジグリシジルエーテル(BPGE)との重付加反応により、ハイパーブランチポリマーの合成条件について詳細に検討を行った。さらに、得られた重合条件に基づき、末端にメタクリロイル基を有し、主鎖に BCA 骨格を有するハイパーブランチポリマーの合成とそれらの光反応性および屈折率特性について評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) 三次元剛直分子を用いたハイパーブランチポリマーと屈折率の関係

ポリマー骨格による効果は、含フッ素ハイパーブランチポリマーを用いて検討を行った。トリエポキシ化合物とジオール類との重付加反応により合成し、その屈折率について対応する直鎖状ポリマーと比較したところ、ハイパーブランチポリマーは高い芳香族含有率を有するにもかかわらず、対応する直鎖状ポリマーよりもわずかではあるが低い屈折率を有することを明らかにした。また、含フッ素量により屈折率の制御が可能であることも併せて確認した。さらに、平面性の高いビフェニル型モノマーと比較して、ビスフ

エノール型モノマーを用いた場合、屈曲した構造を示すため、低い屈折率を示す傾向を見出した。

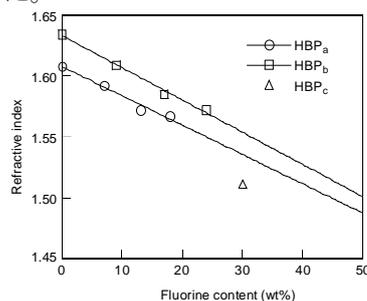
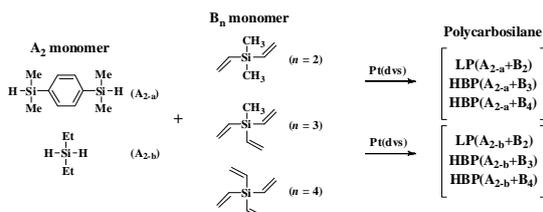


図. 屈折率とハイパーブランチポリマーのフッ素含有量

#### (2) かご型ポリシルセスキオキサンの分子内空隙とハイパーブランチ化による高分子内空隙を利用した低屈折率ポリマーの開発

モノマーとして購入または比較的簡便な方法で合成できかつ、一般に原子屈折の低い元素シラン類やダブルデッカー型シルセスキオキサンに着目しポリマー合成を行った。 $(A_2+B_n)$ 法を用い、シラン誘導体( $A_2$ モノマー)と *n*-ビニルシラン化合物( $B_n$ モノマー,  $n = 2, 3, 4$ )を白金触媒を用いたヒドロシリル化



反応により、分岐度の異なる種々のポリカルボシランを合成した結果、得られたポリマーのガラス転移点が室温以上のものは、*n*の増加に伴い、屈折率の値は減少する傾向を示し、これは、フィルム状態において分岐した構造のために密度が下がったためと考察した。これに対し、ガラス転移点が室温以下のカルボシランは、分岐度が大きくなると屈折率は上昇する傾向を確認した。

Table 1. Polycarbosilanes by reaction of  $A_{2-b} + B_n$  method ( $n = 2, 3, \text{ or } 4$ ).

Polymer	$M_n^a$ ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n^a$	$T_g^b$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$n_D^c$
LP( $A_{2-b}+B_2$ )	1.2	2.8	N.D.	1.489
HBP( $A_{2-b}+B_3$ )	2.7	26.4	-60	1.506
HBP( $A_{2-b}+B_4$ )	2.2	7.9	-25	1.517

a) Estimated by SEC (THF). b) Determined by DSC at heating rate  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  under  $\text{N}_2$ . c) Measured by the abbe refractometer (sodium D ray ; 589 nm)

一方ダブルデッカー型シルセスキオキサンの様な嵩高いモノマーを用いた場合、モノマーの構造に伴い屈折率が減少する傾向を示し(Table 2)、1.49 という屈折率が得られている。これらシルセスキオキサンを含むハイパーブランチポリマーは剛直で多くの空隙を持つ構造のため、比較的大きな熱光学係

数を示した。

Table 2. Properties of hyperbranched polymers

Sample	$M_n^a$ ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n^a$	$T_g^{5\%b}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g^c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$n_D^d$	$\epsilon^e$	Thermo-optic coefficient <sup>f</sup> (ppm/K)
HBP <sub>d</sub>	9.8	5.30	483	103	1.551	2.88	-297
HBP <sub>e</sub>	0.52	2.80	383	65	1.541	2.85	-275
HBP <sub>f</sub>	1.2	3.28	396	61	1.544	<sup>h</sup>	
HBP <sub>g</sub>	1.3	3.32	458	<sup>g</sup>	1.531	<sup>h</sup>	-310

<sup>a</sup>Estimated by SEC (eluent: THF) based on polystyrene standards.

<sup>b</sup>Determined by TG-DTA at heating rate 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  under  $\text{N}_2$ . <sup>c</sup>Determined by DSC at heating rate 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  under  $\text{N}_2$ . <sup>d</sup>Average value of refractive index determined by the ellipsometer with 632.8 nm laser ray. <sup>e</sup>Dielectric constant at 100 kHz at 25  $^{\circ}\text{C}$ . <sup>f</sup>Calculated from ellipsometry data. <sup>g</sup>No  $T_g$  was observed. <sup>h</sup>Not measure.

(3) 主鎖に空孔を有する多官能性モノマーとハイパーブランチポリマーによる低屈折率化

大きな空隙を有するハイパーブランチポリマー(HBP<sub>h</sub>)の合成を目的として *p-tert*-ブチルカリックス[8]アレーン(BCA[8])と酢酸クロリドとの反応により部分アセチル化された多官能性モノマー(BCA[8]-OH<sub>3.5</sub>)を新しく合成した。その後、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル(BPGE)と BCA[8]-OH<sub>3.5</sub>との重付加反応により、ハイパーブランチポリマーの合成条件について詳細に検討を行った。例えば、重付加反応における、総モノマー濃度効果(1.0, 1.5, 2.0 M)について検討を行ったところ、総モノマー濃度の増加に伴い、可溶性ポリマーの収率が減少し、ゲル収率が増加した。得られた可溶性ポリマーについて屈折率を測定したところ、すべての場合においてほぼ同一な値を示した。濃度 1.5 M において、分子量分布 13.4 と広い分子量分布を示していることから、マイクロゲルの生成が考えられるが、屈折率の値は変化しないことから、このことは、分子内のカリックスアレーン構造に起因するものであると考えられる。

Table 3. Effect of reaction concentration on the polyaddition of BPGE with BCA[8]-OH<sub>3.5</sub>.

Conc. (mol/L)	Yield <sup>b</sup> (%)	$M_n^c$	$M_w/M_n^c$	$n_D^d$
1.0	46	4,400	1.8	1.547
1.5	26 (12) <sup>e</sup>	10,700	13.4	1.544
2.0	12 (56) <sup>e</sup>	10,500	2.4	1.540

<sup>a</sup> Insoluble parts in *n*-hexane. <sup>b</sup> Estimated by SEC (THF) based on polystyrene standards. <sup>c</sup> Average value of refractive-index of ellipsometer using 632.8 nm ray. <sup>d</sup> Insoluble part in THF.

さらに、各モノマー濃度を用い反応時間効果を検討したところ、1.0 M では 30 時間、1.5 M では 10 時間まで、分子量は時間とともに増加したが、分子量分布は、大きな増加を示さなかった。このことは、この反応系において、大きな分子サイズのモノマーであるカリックスアレーン骨格がマイクロゲルの生成を抑制したためと考察した。主鎖に BCA を有するハイパーブランチポリマーにおいても、類似直鎖状ポリマーおよびハイパーブランチ

ポリマーと比較してカリックスアレーン骨格由来の環状構造の影響と思われる屈折率の低減を示した。

主鎖に空孔を導入するため、新たに 10 個の炭素がダイヤモンドの構造と同様に配置され機械的強度に優れているアダマンタン骨格を主鎖に有する含フッ素ハイパーブランチポリマーをパーフルオロ 1,3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタンと 1,3,5-アダマンタントリカルボン酸との重付加反応により、ポリマー分子量は濃度の増加に伴い増加したが、2.0 M の条件では、ポリマーのゲル化が観察された。得られたポリマー屈折率は  $n_D = 1.47\text{--}1.50$  の範囲で反応溶液濃度の増加に伴い上昇した。また、分子量分布も濃度の増加に伴い増加していたことから、マイクロゲルの生成による、屈折率の上昇を示唆していると考察した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- (1) M. Miyasaka, N. Koike, Y. Fujiwara, H. Kudo, T. Nishikubo, "Synthesis of Hyperbranched Fluorinated Polymers with Controllable Refractive Indices", *Polym. J.* 43, 325-329 (2011), 査読有
- (2) H. Kudo, Y. Fujiwara, M. Miyasaka, T. Nishikubo, "Synthesis of Polycarbosilanes by  $A_2+B_n$  ( $n = 2, 3, \text{ and } 4$ ) Type Hydrosilylation Reaction and Evaluation of Their Refractive Index Properties", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 48, 5746-5751 (2010), 査読有
- (3) M. Miyasaka, T. Takazoe, H. Kudo, T. Nishikubo, "Synthesis of Hyperbranched Polycarbonate by Novel Polymerization of Di-*tert*-butyl Tricarbonate (DTBC) with 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethane (THPE)", *Polym. J.* 42, 852-859 (2010), 査読有
- (4) M. Miyasaka, Y. Fujiwara, H. Kudo, T. Nishikubo, "Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polymer Consist of Silsesquioxane Derivatives", *Polym. J.* 42, 799-803 (2010), 査読有

[学会発表] (計 1 件)

- (1) 藤原祐輔、宮坂誠、工藤宏人、西久保忠臣 "A<sub>2</sub>+B<sub>n</sub>法によるポリカルボシランの合成と性質" 第 58 回高分子討論会、2009 年 9 月 18 日、熊本大学

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

宮坂 誠 (MIYASAKA MAKOTO)

神奈川大学・工学部・助手

研究者番号：90468893

(2)研究分担者

無し ( )

研究者番号：

(3)連携研究者

無し ( )

研究者番号：