p-置換ケイ皮酸エステルを側鎖に有するポリブタジエンの 合成とその感光性

(1983 年 7 月 29 日 受理)

東 千秋**・高井辰彦・讃井浩平・緒方直哉*

ポリブタジエンのリチウム化とリチウム=3-プロモプロポキンドとのアルキルカップリング反応を経て、*p*-置換ケイ皮酸エステルをトリメチレンを介して *cis*-1,4-ポリブタジエン中に導入した。得られたポリマーのケイ皮酸エステル含量は最大 11 mol% 程度であり、そのガラス転移温度 (T_g) はケイ皮酸エステル含量の増加とともに高くなったが、*p*-置換基の T_g におよぼす影響は見られなかった。*p*-置換ケイ皮酸エステルを有するポリブタジエン構造と感光性の相関性について、トランス-シス光異性化反応が平衡に達したのちの光二量化反応速度を比較すると *p*-置換基が電子求引性であるほど反応が加速されることが明らかとなった。さらに光二量化反応の見かけの速度定数は Hammett 式と直線関係を示した。電子求引性基は光二量化反応に進む一重項励起種濃度を高め反応を加速するが、感光基の拡散律速反応に関してはむしろ逆に作用し反応速度を低下させる効果をもっていることがわかった。*p*-ニトロケイ皮酸エステルを側鎖中に有するポリブタジエンと *p*-メトキシケイ皮酸エステルを有するポリブタジエンを混合して光を照射するとその組成が 5/5 のときにもっとも分子間光二量化反応が起こりやすく、光不溶化に関して有効であることがわかった。

1 緒 言

代表的な機能性高分子である感光性高分子は画像形成材料ばかりでなく印刷インキ、塗料、繊維加工、生化学の分野などに広く利用されている。そのもっとも重要な分野にはホトリソグラフィ—として IC や LSI などの集積回路やプリント回路の製作のための微細加工用ホトレジスト材料がある¹⁾。著者らは市販の主要なホトレジストであるポリ(ケイ皮酸ビニル)²⁾と環化ポリジエン^{3)~5)}の特徴を合わせもつホトレジストの合成を試みた。カルボン酸は酸触媒によって二重結合に付加して相当するエステルを生成し⁶⁾、一方、ポリジエンは酸触媒によって環化することが知られている⁷⁾。

そこで、ケイ皮酸存在下、*p*-トルエンスルホン酸や過塩素酸を

触媒としてポリイソブレン、ポリブタジエンを環化させることにより、ケイ皮酸エステルを最大 20 mol% 含有する環化ポリジエンを得た⁸⁾。高分子マトリックス中での光橋かけ反応はポリマーのガラス転移温度 (T_g) が高くなると反応速度が低下することが報告されている⁹⁾。得られた環化ポリジエンの T_g は環化度やケイ皮酸エステル型の感光基の量が増えると高くなり、したがって感度もそれとともに低下した。この系では感光基が増しても感度が上昇することは必ずしも見られなかった¹⁰⁾。 T_g と感度の関係については従来定性的にいわれていたものであるが、側鎖ケイ皮酸エステルの光二量化反応の速度定数は光照射温度 T と T_g を用いて Arrhenius 型の式

$$k_{\text{obs}} \propto \exp \left[-E_{\text{vis}} / R(T - T_g + 50) \right]$$

という関係式で表わされることを明らかにした¹¹⁾。すぐれた感光基であるケイ皮酸エステルを化学修飾によりポリジエンに導入し

- 上智大学理工学部化学科, 102 東京都千代田区紀尾井町
** 現在 ブラジル連邦立リオデジャネイロ大学高分子研究所
IMA/UFRJ C. P. 68525, Rio de Janeiro 21944 RJ, Brasil
- 1) 永松元太郎, 乾 英夫, “感光性高分子”, 講談社サイエンスフィク (1977) p.11.
 - 2) Kodak Co., U. S. P., 2,690,966(1954).
 - 3) Kodak Co., U. S. P., 2,852,379(1958).
 - 4) 浅海慎五, “R & D レポート No. 7, 感光性樹脂の合成と応用”, 西久保忠臣監修, C. M. C. (1979) p.257.
 - 5) 原田都弘, 同上, p.148.
 - 6) J. March, “Advance Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure”, McGraw-Hill, New York, N. Y. (1968) p.586; Firestone Tire & Rubber Co., Ger Offen P., 1,804,927; 1,804,936(1969).

- 7) 大河原 信, “高分子の化学反応 (上)”, 化学同人 (1972) p.25.
- 8) C. Azuma, K. Sanui, N. Ogata, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1273(1980).
- 9) a) 西久保忠臣, 一条太郎, 高岡恒郎, 日化, 1973, 35.
b) S. Tazuke, N. Hayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16, 2729(1978).
- 10) C. Azuma, K. Sanui, N. Ogata, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2065(1982).
- 11) a) C. Azuma, T. Mitsuboshi, K. Sanui, N. Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 781(1980).
b) 東 千秋, 讃井浩平, 緒方直哉, 高分子論文集, 37, 207(1980).

Fig. 1 NMR spectrum of PB-CM-H-4 in CCl_4

Fig. 2 IR spectrum of PB-CM-H-4 film

から算出した。

ポリマーのガラス転移温度は理学電機製; 低温型示差走査熱量計 (DSC) を用いて $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定し, 転移のはじまる温度をそのガラス転移温度とした。

2.6 ポリマーの光照射

石英板上にポリマーの四塩化炭素溶液をキャストし水平ホットプレート上で 60°C , 20 分間加熱して溶媒を除去することにより, ポリマーの薄膜を石英板上に作製した。このフィルムを紫外吸収スペクトル測定用サンプルホルダーに固定し, 250W の超高圧水銀灯の光源より 45 cm の距離 (約 $11.5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) において 25°C の温度で空気存在下所定時間光を照射した。ケイ皮酸エステルの光反応の追跡は各 *p*-置換ケイ皮酸エステルの紫外吸収極大波長における紫外吸収スペクトルの経時変化によって行なった。

p-ニトロケイ皮酸エステルをもつポリブタジエン (PB-CM-N) と *p*-メトキシケイ皮酸エステル (PB-CM-M) あるいは, *p*-クロロケイ皮酸エステル (PB-CM-C) あるいは無置換ケイ皮酸エステル (PB-CM-H) をもつポリブタジエンとを混合し, その光二量化反応速度を各組成について調べた。光異性化反応が平衡に達したのち, それぞれの成分の吸収係数 (PB-CM-N/-M 系: 320 nm $\epsilon_{\text{NO}_2}=6150$, $\epsilon_{\text{OCH}_3}=12000$, 280 nm $\epsilon_{\text{NO}_2}=14200$, $\epsilon_{\text{OCH}_3}=10900$; PB-CM-N/-H 系: 300 nm $\epsilon_{\text{NO}_2}=11800$, $\epsilon_{\text{H}}=7120$, 284 nm $\epsilon_{\text{NO}_2}=13800$, $\epsilon_{\text{H}}=14000$; PB-CM-N/-C 系: 300 nm $\epsilon_{\text{NO}_2}=11800$, $\epsilon_{\text{Cl}}=10800$, 291 nm $\epsilon_{\text{NO}_2}=13600$, $\epsilon_{\text{Cl}}=15000$) を用い吸収強度の変化から *p*-置換ケイ皮酸エステル類のそれぞれの変化量を求め, 混合系の光二量化反応速度は単位時間あたりに消費されたそれぞれの量の和として計算した。

3 結果と考察

3.1 ポリブタジエンのリチウム化反応

ポリブタジエンのリチウム化反応は箕浦らの方法¹⁴⁾にしたがってヘプタン中, TMEDA を加えて 80°C で行なった。反応の進行とともに黒赤色溶液となり反応後期には少量の暗褐色の沈殿物が生成した。図 2 に示したように最終生成物のポリマーの赤外吸収スペクトルにはヒドロキシル基の吸収が認められず, 導入されたポリブタジエンの側鎖の反応基は完全にケイ皮酸エステル化されていることが判明した。このことからポリブタジエンのリチウム化度は最終生成物であるポリマーのケイ皮酸エステル含有量と同

Table 1 Lithiation of *cis*-1,4-polybutadiene^{a)}, its coupling reaction with lithium 3-bromopropoxide^{b)} and the esterification with cinnamoyl chloride^{c)}

Experimental No.	Amount of <i>n</i> -BuLi ^{d)} / cm^3	Time ^{e)} / min	Amount of cinnamate ^{f)} / mol%	T_g ^{g)} / $^\circ\text{C}$ Polymer
1	3.0	30	1.1	-105 PB-CM-M-1 -105 -H-1 -105 -C-1 -105 -N-1
2	6.0	30	4.2	-100 PB-CM-M-2 -100 -H-2 -98 -C-2 -100 -N-2
3	12	30	8.0	-93 PB-CM-M-3 -93 -H-3 -93 -C-3 -95 -N-3
4	12	60	11	-90 PB-CM-M-4 -90 -H-4 -90 -C-4 -92 -N-4

a) 2 g of *cis*-1,4-polybutadiene (PB) in 100 cm^3 of heptane at 80°C .

b) 120 mol% of lithium 3-bromopropoxide toward *n*-BuLi in THF solution, at room temperature for 3 h.

c) 150 mol% of cinnamoyl chloride toward *n*-BuLi in THF solution at room temperature for 12 h.

d) Amount of *n*-BuLi added.

e) Reaction time.

f) Amount of the incorporated cinnamate group in mol% toward polymer repeating unit, estimated by NMR analyses.

g) Glass transition temperatures of PB-CM-X.

X: M; -OCH₃, H; -H, C; -Cl, N; -NO₂.

一とみなした。

表 1 に示したように *cis*-1,4-PB のリチウム化度は *n*-BuLi の添加量または反応時間を変えることによって調節した。しかしながら, リチウム化度の調節は反応時間を変えることよりも添加す

17) 緒方直哉, 讃井浩平, 東 千秋, 第 30 回高分子討論会予稿集, S3D08(1981).

光度 A_0' の関係は図3に示した異性化反応が平衡に達したのちの吸光度の時間変化を示す直線部分の切片 a を用いてつぎのように表わされる。

$$A_0/A_0' = a \quad (4)$$

また, 見かけの初期 *trans*-ケイ皮酸エステルの濃度と *cis*-ケイ皮酸エステルの濃度の和は初期のケイ皮酸エステルの濃度に等しいとして,

$$[C_{trans}^0] + [C_{cis}^0] = [C^0] \quad (5)$$

さらに初期吸光度とケイ皮酸エステルの濃度の関係から, 見かけの *trans*-ケイ皮酸エステルの濃度と見かけの光二量化反応の速度定数はつぎのようになる。

$$A_0 = \epsilon_t \cdot [C^0] l, \quad A_0' = \epsilon_t [C_{trans}^0] l + \epsilon_c [C_{cis}^0] l \quad (6)$$

$$[C_{trans}^0]/[C^0] = (\epsilon_t - \epsilon_c \cdot a) / (\epsilon_t - \epsilon_c) a \quad (7)$$

$$[C_{trans}^0]/[C_{trans}] = A_0/A \cdot a = k_{obs} [C_{trans}^0] \cdot t + 1 \quad (8)$$

光異性化反応が平衡に達した以後の吸光度変化 A_0/A を直線の切片 a で割った値 $A_0/A \cdot a$ は *trans*-ケイ皮酸エステルの見かけの初期濃度に対する比 $[C_{trans}^0]/[C_{trans}]$ と同じ値となり, 見かけの光二量化反応の速度定数 k_{obs} は (8) 式から求まる。ここで, ϵ_t, ϵ_c は *trans*- および *cis*-ケイ皮酸エステルのモル吸光係数であり, ケイ皮酸メチルおよび *p*-置換ケイ皮酸メチルの値¹⁵⁾ を利用した。

Fig. 4 UV spectral change of PB-CM-M-4 by UV irradiation

Fig. 5 UV spectral change of PB-CM-H-4 by UV irradiation

Fig. 6 UV spectral change of PB-CM-C-4 by UV irradiation

Fig. 7 UV spectral change of PB-CM-N-4 by UV irradiation

図3に見られるように *p*-メトキシ, *p*-クロロ, 無置換では良好な直線関係が得られたが, *p*-ニトロケイ皮酸エステルの場合には光照射時間が長くなると直線からのずれが見られた。これは図4~7の各 *p*-置換ケイ皮酸エステルの光照射による紫外吸収スペクトル変化からわかるように, *p*-ニトロケイ皮酸エステルの場合にはニトロ基の影響で光照射につれて基準とするベースラインがずれてくるためと思われる。そこで *p*-ニトロケイ皮酸エステルについては, 光異性化反応が平衡に達したのちの比較的初期における直線の傾きから見かけの光二量化反応の速度定数を計算した。

3.5 側鎖 *p*-置換ケイ皮酸エステルの光二量化反応と Hammett 式

光二量化反応速度はケイ皮酸エステルの *p*-置換基によって異なり ニトロ>クロロ>無置換>メトキシ の順であり, 電子求引性の置換基ほどその速度は増加した。これに関連して, ポリ(*p*-置換ケイ皮酸ビニル)においてもケイ皮酸の二重結合に共役する電子求引性 *p*-置換基を導入すると感度が上昇することが報告されている¹⁸⁾。そこで *p*-置換ケイ皮酸エステルを有するポリブタジエンの光二量化反応の見かけの速度定数と Hammett 式との関

18) 加藤政雄, “記録用材料と感光性樹脂”, 篠原 功, 土田英俊, 草川英昭編, 学会出版センター (1979) p. 234.

Fig. 8 Relationship between Hammett constants and photodimerization rate constants

● : PB-CM-1, □ : PB-CM-2, △ : PB-CM-3,
○ : PB-CM-4

係を調べると図8のようになり、*p*-クロロ置換基を除いて直線関係が得られた。

光二量化反応の見かけの速度定数と Hammett 式との関係は各素反応速度定数を用いてつぎのように表わされる。

$$\begin{aligned} \ln(k_{\text{obs}}^X/k_{\text{obs}}^H) &= \ln[k_1^X k_2^X (k_3^H + k_4^H) / k_1^H k_2^H (k_3^X + k_4^X)] \\ &= \ln[k_1^X (k_3^H + k_4^H) / k_1^H (k_3^X + k_4^X)] + \ln(k_2^X/k_2^H) \\ &= \sigma_p \rho \end{aligned} \quad (9)$$

定常状態の仮定と $(k_3 + k_4)[C_{\text{trans}}^*] \gg k_2[C_{\text{trans}}^*][C_{\text{trans}}]$ の条件から

$$k_1/(k_3 + k_4) = [C_{\text{trans}}^*]/[C_{\text{trans}}] \quad (10)$$

したがって

$$\begin{aligned} k_1^X(k_3^H + k_4^H)/k_1^H(k_3^X + k_4^X) \\ = [C_{\text{trans},X}^*][C_{\text{trans},H}]/[C_{\text{trans},X}][C_{\text{trans},H}^*] \end{aligned} \quad (11)$$

一方、 k_2^X/k_2^H は二量化反応を拡散律速反応として系の粘性 η^X , η^H によってつぎのように表わされ、

$$k_2^X/k_2^H = \eta^H/\eta^X \quad (12)$$

さらに系の粘性とポリマーの T_g との関係

$$1/\eta = x^{-1} \exp[-E_{\text{vis}}/R(T - T_g + 50)] \quad (13)$$

から、つぎのように表わすことができる。

$$k_2^X/k_2^H = \exp[(E_{\text{vis}}^H - E_{\text{vis}}^X)/R(T - T_g + 50)] \quad (14)$$

ここで、 E_{vis} は系の流動の活性化エネルギーに相当し、 T は光照射温度である。以上のことから、Hammett 関係式は励起種濃度、流動の活性化エネルギーの差および T_g の関数としてつぎの

ようになる。

$$\begin{aligned} \sigma_p \rho &= \ln(k_{\text{obs}}^X/k_{\text{obs}}^H) \\ &= \ln([C_{\text{trans},X}^*][C_{\text{trans},H}]/[C_{\text{trans},X}][C_{\text{trans},H}^*]) \\ &\quad + (E_{\text{vis}}^H - E_{\text{vis}}^X)/R(T - T_g + 50) \end{aligned} \quad (15)$$

このように置換基効果は二つのファクターにわけて考えられ、その第1のファクターである励起種濃度については、励起ケイ皮酸エステルの基底状態にあるケイ皮酸エステルに対する割合を置換基についてくらべたものである。ケイ皮酸エステルの光二量化反応は励起一重項状態のエキシマーを経由するものと励起三重項状態を経由するものとの二つが考えられるが¹⁵⁾¹⁶⁾、この系では光照射実験が空気存在下で行なわれたため励起三重項状態からの二量化反応は無視でき¹⁶⁾、光二量化反応をひき起こす励起種としては励起一重項状態にあるものだけを考え、その濃度が Hammett 関係式の第1項に関与しているものと思われる。

光二量化反応をひき起こす励起一重項の励起種濃度に関連して、光照射ランプの有効波長 300 nm 付近における *p*-置換ケイ皮酸エステルの紫外吸収強度を比較すると *p*-メトキシ > *p*-ニトロ > *p*-クロロ > 無置換 の順であり、Hammett 式との直接的関係は見られなかった。これは光異性化反応も光二量化反応と同時に起こっているためと思われる。また、蛍光スペクトルとの対応に関してはこれら置換ケイ皮酸エステルの蛍光は認められなかった¹⁹⁾。Ishigami らによる *p*-置換ケイ皮酸メチルの光異性化反応の研究¹⁵⁾では、ニトロ基のような強い電子求引性基の場合、トランス→シス光異性化反応は励起三重項状態を経由し、シス→トランス光異性化反応は励起一重項状態を経る。

一方、弱い電子求引性基や無置換、*p*-メトキシル基のような電子供与性基の場合には、トランス→シス光異性化反応およびシス→トランス光異性化反応は励起一重項状態を経て起こることが明らかにされている¹⁵⁾。すなわち電子供与性置換基をもったケイ皮酸エステルほど一重項励起種は光異性化反応に消費されやすいと思われる。したがって、電子求引性置換基ほどケイ皮酸エステルの励起一重項状態にある励起種は光二量化反応へ進むものと思われる。 (15)式の第1項に関して電子求引性が強くなるにつれて光二量化反応速度が速くなると考えられる。*p*-クロロ置換基の場合 Hammett 式からのずれが見られ、これはハロゲンの重原子効果によると思われるが明らかではない。

3.6 光二量化反応におよぼすポリマーのガラス転移温度の影響と置換基効果

見かけの光二量化反応速度定数と Hammett 式との関係(図8)において、ケイ皮酸エステルの濃度が高くなると直線の傾きが小さくなった。これは (15) 式に示した第2項の T_g による影響と考えることができる。光二量化反応の T_g 依存性を図9に示した。

ポリマーの T_g が高くなると光二量化反応の見かけの速度定数は小さくなり、この直線の傾きは系の流動の活性化エネルギー E_{vis} を示している。得られた E_{vis} について $(E_{\text{vis}}^H - E_{\text{vis}}^X)/R$ と Hammett 式との関係を調べると *p*-クロロ置換基を除いて図10に示したように直線関係を示した。

p-ニトロ基のような電子求引性置換基を導入すると光二量化反

* Hammett の *p*-置換基定数 σ_p は、長倉三郎、"有機電子理論", 培風館 (1966) p. 265 から引用した。

19) T. Ishigami, T. Murata, T. Endo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 3578(1976).

 Fig. 9 Relationship between $\ln(K_{\text{obs}})$ and $(T - T_g + 50)^{-1}/K^{-1} \times 10^3$

○ : PB-CM-M, △ : PB-CM-H, □ : PB-CM-C,
● : PB-CM-N

 Fig. 10 Relationship between $(E_{\text{vis}}^{\text{H}} - E_{\text{vis}}^{\text{X}})/R$ and Hammett's substituent constants

応の T_g 依存性が増大し、感光基の拡散のために大きなエネルギーを必要とすることが明らかとなった。これはポリブタジエン主鎖中の二重結合と側鎖中の置換ケイ皮酸エステルの二重結合の静電的な相互作用によるものであると思われる、光二量化するためにはより大きなポリマーセグメントの運動を必要とするものと思われる。このように、感光基の拡散という点から考えるとケイ皮酸エステルに電子求引性の置換基を導入すると逆にポリブタジエン中のケイ皮酸エステルの光二量化反応速度は低下することがわかった。

見かけの光二量化反応速度と Hammett 式との関係は電子求引性基ほど反応速度を高めるが、感光度の拡散の点では電子求引性基は逆に作用し T_g が高くなると Hammett 式の直線の傾き ρ は小さくなり、ポリマーの T_g が図 9 の直線が交差する点 -75°C より高くなると逆に電子求引性基の導入は見かけの光二量化反応速度定数を低下させることが予想される。このようにポリマーの T_g は側鎖中のケイ皮酸エステルの光二量化反応に大きな影響をおよぼし、場合によってはケイ皮酸エステルに対する電子求引性の *p*-置換基の効果が逆に現われることもあり得る。

3.7 ケイ皮酸エステル濃度と光二量化反応速度の関係

ケイ皮酸エステルの濃度と光二量化反応速度との関係を図 11 に示した。光二量化の速度は *p*-ニトロ > クロロ > 無置換 > メト

Fig. 11 Relationship between the concentration of cinnamate and the overall rate of the photo-dimerization

○ : PB-CM-M, △ : PB-CM-H, □ : PB-CM-C,
● : PB-CM-N

キシ の順であったが、ケイ皮酸エステルの濃度が高くなるにつれてポリマーの T_g が高くなり二量化反応の速度定数が低下し、その速度に極大が現われたものである。したがってポリマーの T_g 依存性が小さい無置換や *p*-メトキシケイ皮酸エステルでは、その速度の極大値はもっと高濃度側に現われるものと思われる。

3.8 *p*-置換ケイ皮酸エステルの交差光二量化反応

励起状態にある分子はその基底状態にある分子にくらべて電子供与性あるいは受容性が高い。*p*-置換ケイ皮酸メチルを例にとりそのイオン化ポテンシャル¹⁵⁾を表 2 に示した。*p*-メトキシケイ皮酸メチルのイオン化ポテンシャルはスチレンや α -メチルスチレンよりも小さくかなり電子供与性に富む化合物であり、一方、*p*-ニトロケイ皮酸メチルの方は電子受容性である。*p*-ニトロケイ皮酸メチルは他のケイ皮酸メチルエステルと交差二量化反応することが報告されている¹⁵⁾。

したがって、*p*-ニトロケイ皮酸エステルを側鎖に有するポリブタジエンと *p*-メトキシケイ皮酸エステルを有するポリブタジエンを混合して光照射すればエキシプレックスを形成して分子間の光二量化反応が起こり異なったポリマー鎖同士の分子間橋かけが効率よく起こりネガ型ホトポリマーとしての感度の向上が期待できる。

図 12~14 の破線はそれぞれの成分が交差二量化反応しない場合の反応速度である。*p*-ニトロケイ皮酸エステルを有するポリブ

 Table 2 Ionization potentials of olefins¹⁵⁾

Olefins	IP/eV
α -Methylstyrene	8.30
Styrene	8.41
Methyl cinnamate (<i>trans</i>)	8.78
Methyl(<i>p</i> -substituted)cinnamate (<i>trans</i>)	
<i>p</i> -Methoxy	7.94
<i>p</i> -Chloro	9.08
<i>p</i> -Nitro	9.26

Fig. 12 R_p of blend polymer of PB-CM-N-3 and PB-CM-M-3

Fig. 14 R_p of blend polymer of PB-CM-N-3 and PB-CM-C-3

Fig. 13 R_p of blend polymer of PB-CM-N-3 and PB-CM-H-3

タジエンと *p*-メトキシケイ皮酸エステルを有するポリブタジエンを混合した場合、反応速度は *p*-ニトロケイ皮酸エステルの量が増すと単調に速度が増した。実線の混合時の反応速度と破線の

交差反応が起きないときの速度の差は交差二量化反応に基づく速度と考えられるが、それから判断すると無置換ケイ皮酸エステルを有するポリブタジエンや *p*-クロロケイ皮酸エステルを有するポリブタジエンの場合よりも交差二量化反応が起こりやすいことが認められた。

交差反応はそれぞれの組成が 5/5 のときにもっともよく進行し、*p*-ニトロ/*p*-メトキシでは約 50%、*p*-ニトロ/無置換では約 40%、*p*-ニトロ/*p*-クロロでは約 40% が分子間で橋かけしているものと考えられる。*p*-クロロケイ皮酸エステルとの組み合わせの場合、予想よりも大きな反応速度を示したが、その理由については明らかでない。混合系の光二量化反応速度は *p*-ニトロケイ皮酸エステル単独の場合よりも大きくなることはなかったが、分子間反応である交差二量化反応が優先的に起こり、とくにこの傾向は *p*-ニトロケイ皮酸エステルと *p*-メトキシケイ皮酸エステルの組み合わせの場合にいちじるしかった。したがって、この系は分子間橋かけによるポリマーの不溶化速度が高まりネガ型ホトポリマーとしての感度の向上に有効であると思われる。

(1982 年 5 月, 高分子学会第 31 回高分子年次大会発表)

Special Articles on Photochemical Reactions and Applications

Synthesis and Photosensitivity of Polybutadiene Having Pendant *p*-Substituted Cinnamate

Chiaki AZUMA**, Tatsuhiko TAKAI, Kohei SANUI and Naoya OGATA*

*Department of Chemistry, Sophia University; Kioi-cho, Chiyoda-ku,
Tokyo 102 Japan*

*** Present address: Instituto de Macromoleculas, Universidade Federal
do Rio de Janeiro; C.P. 68525, 21944 Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

Polybutadiene with pendant *p*-substituted cinnamates was synthesized by lithiation of polybutadiene, followed by coupling with lithium 3-bromopropoxide and esterification with *p*-substituted cinnamoyl chlorides. The incorporated amount of the *p*-substituted cinnamate reached a maximum of 11 mol% and was controlled by regulating the amount of butyllithium added and the reaction time. The glass transition temperature (T_g) of the obtained polymer increased with increasing amount of the cinnamate and was not influenced by the nature of the para-substituents of the cinnamate. The rate of photodimerization was measured after *trans-cis* isomerization reached an equilibrium. Electron-attractive para-substituents accelerated the photodimerization. The relationship between the observed rate constants and Hammett's constants was linear.

Electron attractive para-substituents seemed to increase the concentration of species in an excited state which caused the enhancement of the photodimerization and at the same time increased the T_g dependence of the photodimerization due to the interaction between the cinnamate group and the double bonds of polybutadiene. Films of blend polymers of polybutadiene having *p*-methoxy- or unsubstituted cinnamates and polybutadiene having *p*-nitrocinnamate were irradiated in order to enhance intermolecular photodimerization. The photodimerization took place in high efficiency in the case of the polymer blends containing *p*-nitro- and *p*-methoxycinnamates. The highest degree of the intermolecular photodimerization was observed at 50/50 of the mixing ratio.