(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118871481 A
(43)申请公布日 2024.10.29

(21)申请号 202280089441.6
(22)申请日 2022.11.16
(30)优先权数据
2022-009539 2022.01.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/042578 2022.11.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/145203 JA 2023.08.03
(71)申请人 国立研究开发法人科学技术振兴机构
地址 日本埼玉县
(72)发明人 正井宏 寺尾润
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 赵阳
(51)Int.Cl.
C08F 30/08(2006.01)
C07F 7/08(2006.01)

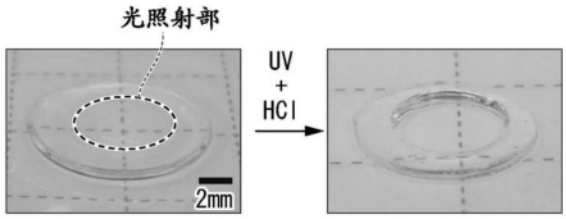
权利要求书2页 说明书31页 附图6页

(54)发明名称

高分子化合物、反应性化合物、高分子交联剂、高分子改性剂、交联部形成方法、高分子修饰方法、高分子化合物的聚合方法及分解方法

(57)摘要

本高分子化合物包含硅原子与稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构。



CN 118871481 A

1.一种高分子化合物,其包含硅原子与稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构。

2.根据权利要求1所述的高分子化合物,其中,光照射是利用包含以能键断裂的形式键合而成的结构所具有的吸收波长区域的光进行的照射光。

3.根据权利要求1或2所述的高分子化合物,其还具有侧链,

所述结构被包含于所述侧链。

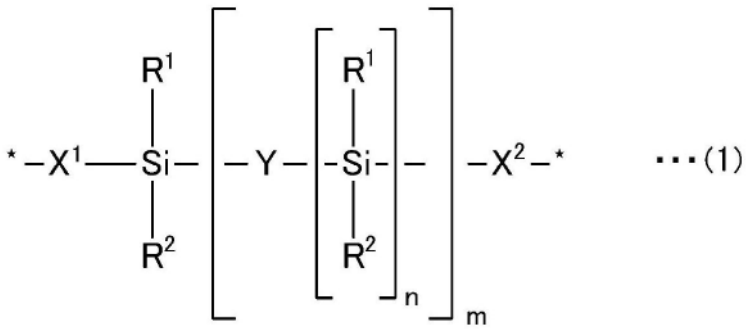
4.根据权利要求1或2所述的高分子化合物,其还具有将主链彼此键合的交联部,

所述结构被包含于所述交联部。

5.根据权利要求1或2所述的高分子化合物,其中,所述结构被包含于主链。

6.根据权利要求1或2所述的高分子化合物,其中,所述结构由下述式(1)表示,

[化学式1]



式(1)中,X^1为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^2为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键,Y为单键、氧原子或亚烷基,R^1为烷基或烷氧基,R^2为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键;其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m为1。

7.根据权利要求6所述的高分子化合物,其中,所述X^1及所述X^2的所述稠合多环式芳香环基由2～6个芳香环稠合而成。

8.根据权利要求7所述的高分子化合物,其中,所述m为0。

9.根据权利要求7所述的高分子化合物,其中,所述m为1。

10.根据权利要求6所述的高分子化合物,其中,所述R^1为甲基或乙基,所述R^2为甲基或乙基。

11.根据权利要求6所述的高分子化合物,其中,所述X^2的所述稠合多环式芳香环基为取代或未取代的亚芘基。

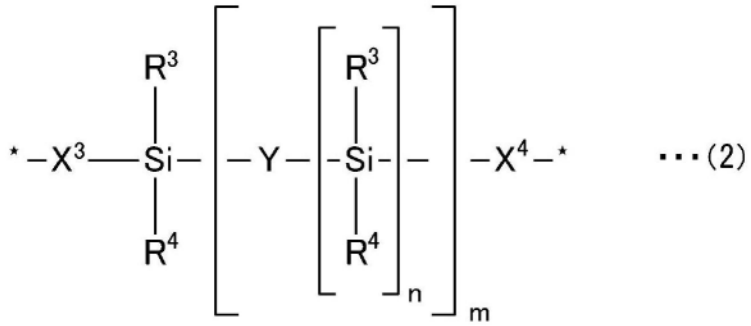
12.一种反应性化合物,其具有硅元素与稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构,并且,

所述反应性化合物具有1个以上的能与其他化合物键合的官能团。

13.根据权利要求12所述的反应性化合物,其中,光照射是利用包含以能键断裂的形式键合而成的结构所具有的吸收波长区域的光进行的照射光。

14.根据权利要求12或13所述的反应性化合物,其中,所述结构由下述式(2)表示,

[化学式2]



式(2)中,X^3为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^4为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键,Y为单键、氧原子或亚烷基,R^3为烷基或烷氧基,R^4为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键;其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m为1。

15.根据权利要求14所述的反应性化合物,其中,所述X^3及所述X^4的所述稠合多环式芳香环基由2~6个芳香环稠合而成。

16.根据权利要求15所述的反应性化合物,其中,所述m为0。

17.根据权利要求15所述的反应性化合物,其中,所述m为1。

18.根据权利要求14所述的反应性化合物,其中,所述R^3为甲基或乙基,所述R^4为甲基或乙基。

19.根据权利要求14所述的反应性化合物,其中,所述X^4的所述稠合多环式芳香环基为取代或未取代的亚芘基。

20.一种高分子交联剂,其包含权利要求12所述的反应性化合物。

21.一种高分子改性剂,其包含权利要求12所述的反应性化合物。

22.一种交联部形成方法,其包括下述工序:

使权利要求12所述的反应性化合物的所述官能团、与成为主链的高分子化合物所具有的能与其他化合物键合的官能团进行化学键合,由此形成交联部。

23.一种高分子修饰方法,其包括下述工序:

使权利要求12所述的反应性化合物的所述官能团、与成为主链的高分子化合物所具有的能与其他化合物键合的官能团进行化学键合,由此对所述高分子化合物进行修饰。

24.一种高分子化合物的聚合方法,其包括将权利要求12所述的反应性化合物与聚合性单体聚合的工序。

25.一种分解方法,其包括在酸存在下对权利要求1所述的高分子化合物照射光,由此将所述结构分解的工序。

高分子化合物、反应性化合物、高分子交联剂、高分子改性剂、交联部形成方法、高分子修饰方法、高分子化合物的聚合方法及分解方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子化合物、反应性化合物、高分子交联剂、高分子改性剂、交联部形成方法、高分子修饰方法、高分子化合物的聚合方法及分解方法。

[0002] 本申请基于2022年1月25日在日本提出申请的特愿2022-9539号主张优先权,在此引用其内容。

背景技术

[0003] 正在进行利用光进行分解等的能进行光加工的材料的研究。但是,能进行光加工的材料基本上对光不稳定,材料会因环境光而变性。因此,通过光加工而赋予了新功能的材料存在在环境光下难以利用的问题。

[0004] 为了解决该问题,非专利文献1中公开了将仅在光和酸的共存下断裂的铂络合物导入高分子的发明。由此,通过在加工时利用光照射与酸的协同作用进行加工,同时在加工后除去任一方的刺激(光照射或酸),能够兼顾对环境光的稳定性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:拉舍尔大马顿・金子俊一・稻森大贵・正井宏・寺尾润“利用由酸/光诱发的铂乙炔化物络合物的键断裂反应的凝胶-溶胶转换技术(酸/光によって誘発される白金アセチリド錯体の結合開裂反応を利用したゲル-ゾル変換技術)”,CSJ化学Festa 2018预稿集,P2-075。

[0008] 非专利文献2:Shin-ichi Kondo、Yuka Taguchi、YiBie,“Solvent dependent intramolecular excimer emission of di(1-pyrenyl)silane and di(1-pyrenyl)methane derivative(二(1-芘基)硅烷和二(1-芘基)甲烷衍生物的溶剂依赖性分子内准分子放出)”,RSC Advances,2015,5,5846-89。

[0009] 非专利文献3:桑屿翼、近藤焰一,“二芳基甲烷及硅烷衍生物的荧光物性和溶剂依赖性(ジアリールメタンおよびシラン誘導体の蛍光物性と溶媒依存性)”,第30次纪念万有仙台学术报告会预稿集,P-12。

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 但是,非专利文献1的铂络合物使用昂贵的铂。因此,要求更廉价且在环境光下稳定的能进行光加工的材料。

[0012] 本发明是鉴于上述情况而完成的发明,其目的在于提供廉价且在环境光下稳定、并且能够光加工的高分子化合物、反应性化合物、高分子交联剂、高分子改性剂、交联部形成方法、高分子修饰方法、高分子化合物的聚合方法及分解方法。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 为了解决上述课题,本发明提出以下手段。

[0015] <1>本发明的一个方式的高分子化合物包含硅原子与稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构。

[0016] <2>上述<1>所述的高分子化合物,其中也可以是,光照射是利用包含以能键断裂的形式键合而成的结构所具有的吸收波长区域的光进行的照射光。

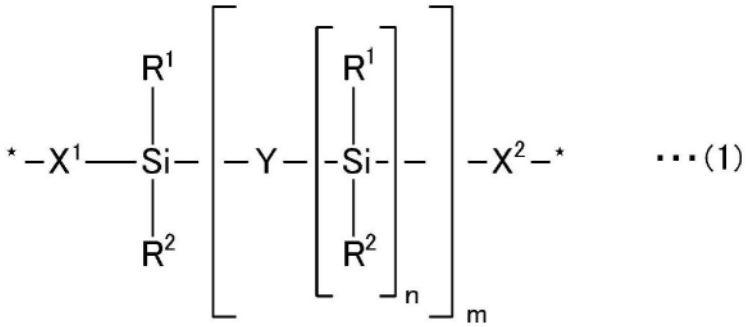
[0017] <3>上述<1>或<2>所述的高分子化合物,其中也可以是,还具有侧链,上述结构被包含于上述侧链。

[0018] <4>上述<1>或<2>所述的高分子化合物,其中也可以是,还具有将主链彼此键合的交联部,上述结构被包含于上述交联部。

[0019] <5>上述<1>或<2>所述的高分子化合物,其中也可以是,上述结构被包含于主链。

[0020] <6>上述<1>~<5>中任一项所述的高分子化合物,其中也可以是,上述结构由下述式(1)表示。

[0021] [化学式1]

[0022] 

···(1)

[0023] (式(1)中,X^1为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^2为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键,Y为单键、氧原子或亚烷基,R^1为烷基或烷氧基,R^2为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键;其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m为1)。

[0024] <7>上述<6>所述的高分子化合物,其中也可以是,上述X^1及上述X^2的上述稠合多环式芳香环基由2~6个芳香环稠合而成。

[0025] <8>上述<7>所述的高分子化合物,其中也可以是,上述m为0。

[0026] <9>上述<7>所述的高分子化合物,其中也可以是,上述m为1。

[0027] <10>上述<6>~<9>中任一项所述的高分子化合物,其中也可以是,上述R^1为甲基或乙基,上述R^2为甲基或乙基。

[0028] <11>上述<6>~<10>中任一项所述的高分子化合物,其中也可以是,上述X^2的上述稠合多环式芳香环基为取代或未取代的亚芘基。

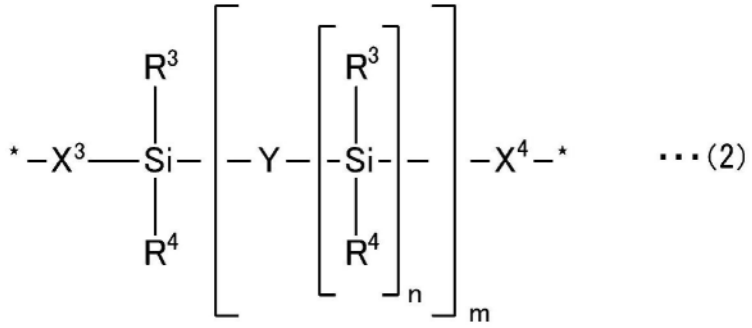
[0029] <12>本发明的一个方式的反应性化合物具有硅元素与稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构,并且,上述反应性化合物具有1个以上的能与其他化合物键合的官能团。

[0030] <13>上述<12>所述的反应性化合物,其中也可以是,光照射是利用包含以能键断裂的形式键合而成的结构所具有的吸收波长区域的光进行的照射光。

[0031] <14>上述<12>或<13>所述的反应性化合物,其中也可以是,上述结构由下述式(2)

表示。

[0032] [化学式2]

[0033] 

[0034] (式(2)中,X^3为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^4为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键,Y为单键、氧原子或亚烷基,R^3为烷基或烷氧基,R^4为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键;其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m为1。)

[0035] <15>上述<14>所述的反应性化合物,其中也可以是,上述X^3及上述X^4的上述稠合多环式芳香环基由2~6个芳香环稠合而成。

[0036] <16>上述<15>所述的反应性化合物,其中也可以是,上述m为0。

[0037] <17>上述<15>所述的反应性化合物,其中也可以是,上述m为1。

[0038] <18>上述<14>~<17>中任一项所述的反应性化合物,其中也可以是,上述R^3为甲基或乙基,上述R^4为甲基或乙基。

[0039] <19>上述<14>~<18>中任一项所述的反应性化合物,其中也可以是,上述X^4的上述稠合多环式芳香环基为取代或未取代的亚芘基。

[0040] <20>本发明的一个方式的高分子交联剂包含上述<12>~<19>中任一项所述的反应性化合物。

[0041] <21>本发明的一个方式的高分子改性剂包含上述<12>~<19>中任一项所述的反应性化合物。

[0042] <22>本发明的一个方式的交联部形成方法包括下述工序:

[0043] 使上述<12>~<19>中任一项所述的反应性化合物的上述官能团、与成为主链的高分子化合物所具有的能与其他化合物键合的官能团进行化学键合,由此形成交联部。

[0044] <23>本发明的一个方式的高分子修饰方法包括下述工序:

[0045] 使上述<12>~<19>中任一项所述的反应性化合物的上述官能团、与成为主链的高分子化合物所具有的能与其他化合物键合的官能团进行化学键合,由此对上述高分子化合物进行修饰

[0046] <24>本发明的一个方式的高分子化合物的聚合方法包括将上述<12>~<19>中任一项所述的反应性化合物与聚合性单体聚合的工序。

[0047] <25>本发明的一个方式的分解方法包括在酸存在下对上述<1>~<11>中任一项所述的高分子化合物照射光,由此将上述结构分解的工序。

[0048] 发明效果

[0049] 根据本发明的上述方式,能够提供廉价且在环境光下稳定、并且能进行光加工的高分子化合物、反应性化合物、高分子交联剂、高分子改性剂、交联部形成方法、高分子修饰

方法、高分子化合物的聚合方法及分解方法。

附图说明

[0050] [图1]是示出实施例1的高分子化合物的光照射前的观察结果、和在酸存在下照射光后的观察结果的图。

[0051] [图2]是示出对在酸存在下进行了光照射处理的情况下的溶胀度、仅进行了光照射处理的情况下的溶胀度、以及仅进行了酸处理的情况下的溶胀度进行比较的结果的图。

[0052] [图3]是示出在酸存在下进行光照射处理后用水进行了溶胀的凝胶的侧面的、紫外线(365nm)照射下的观察结果的图。

[0053] [图4]是示出在酸存在下进行光照射处理后用水进行了溶胀的凝胶的上表面的、紫外线(365nm)照射下的观察结果的图。

[0054] [图5]是在酸存在下进行光照射处理后用水进行了溶胀的凝胶的、使用高光谱相机测定的发光光谱。

[0055] [图6]是示出仅进行光照射处理后用水进行了溶胀的凝胶的侧面的、紫外线(365nm)照射下的观察结果的图。

[0056] [图7]是示出仅进行光照射处理后用水进行了溶胀的凝胶的上表面的、紫外线(365nm)照射下的观察结果的图。

[0057] [图8]是示出仅进行酸处理后用水进行了溶胀的凝胶的侧面的、紫外线(365nm)照射下的观察结果的图。

[0058] [图9]是示出仅进行酸处理后用水进行了溶胀的凝胶的上表面的、紫外线(365nm)照射下的观察结果的图。

[0059] [图10]是示出在酸存在下一边间歇地进行光照射一边进行粘弹性测定时的经过时间与储能模量G'的关系的图。

[0060] [图11]是示出一边照射光一边进行粘弹性测定时的各酸浓度下的经过时间与储能模量G'的关系的图。

[0061] [图12]是示出一边照射光一边进行粘弹性测定时的各照射强度下的经过时间与储能模量G'的关系的图。

[0062] [图13]是示出对干燥状态的凝胶(溶胀度:1),在酸存在下一边进行光照射一边进行粘弹性测定时的光照射时间与储能模量G'的关系的图。

[0063] [图14]是示出对溶胀状态的凝胶(溶胀度:3.4),在酸存在下一边进行光照射一边进行粘弹性测定时的光照射时间与储能模量G'的关系的图。

[0064] [图15]是示出对溶胀状态的凝胶(溶胀度:5.4),在酸存在下一边进行光照射一边进行粘弹性测定时的光照射时间与储能模量G'的关系的图。

具体实施方式

[0065] 本申请的发明人对在环境光下稳定的能进行光加工的材料进行了深入研究,结果发现,针对二甲基二芘基硅烷这样的稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子、与硅原子键合而成的结构,通过在酸存在下对其照射光,由此共轭系碳原子与硅原子的键断裂。对于二芘基硅烷而言,如非专利文献2及非专利文献3中记载的那样,以往对荧光传感器等光

响应特性进行了研究,但没有通过上述这样的光照射与酸的协同作用而使得共轭系碳原子与硅原子的键断裂的报告。本发明是基于上述见解的发明。

[0066] 需要说明的是,在此,所谓“照射光”是指例如照射包含上述能“键断裂”的结构所具有的吸收波长区域的光。另外,所谓“光照射与酸的协同作用”是指,例如,为了使共轭系碳原子与硅原子的键断裂,具有不同作用的光照射与酸各自在使该键断裂所需的机理中分担任务/作用的同时共同作用,由此使该键断裂成为可能的机制。“光照射与酸的协同作用”可以是光照射与直接赋予的酸的协同作用,也可以是光照射与间接赋予的酸的协同作用。“光照射与间接赋予的酸的协同作用”的情况下,为了使酸间接地作用,也可通过加入使高分子的母材预先具有酸的方法,由此替换成光照射与直接赋予的水的表面的协同作用。

[0067] (第1实施方式)

[0068] 首先,对本发明的第1实施方式的高分子化合物进行说明。

[0069] (第1实施方式的高分子化合物)

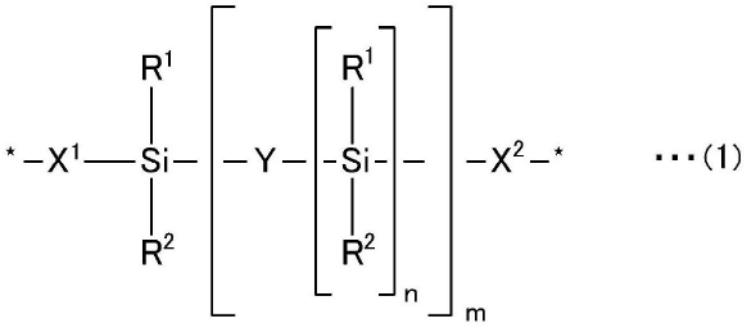
[0070] 本发明的第1实施方式的高分子化合物包含硅原子与稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构。对于共轭系碳原子与硅原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构而言,例如为稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子与硅原子直接形成共价键,且在硅原子上键合有烷基或烷氧基这样的供电子基团的结构。第1实施方式的高分子化合物具有主链和将主链彼此键合的交联部。

[0071] “交联部”

[0072] 交联部包含稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子与硅原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构(以下,有时称为能断裂的结构)。第1实施方式的高分子化合物中,经由能断裂的结构,高分子化合物中的主链彼此交联。通过在酸存在下对能断裂的结构照射光,由此共轭系碳原子与硅原子的键发生断裂从而使得光加工成为可能。即,通过光照射与酸的协同作用而使得共轭系碳原子与硅原子的键断裂,由此使得光加工成为可能。对于第1实施方式的高分子化合物而言,如果没有酸,则即使照射光,共轭系碳原子与硅原子的键也不会断裂,因此在环境光下是稳定的。作为引起键断裂的推断机理之一,例如,认为是:通过在酸存在下对能断裂的结构照射光,由此经过了形成以Wheland中间体为代表的质子化的芳香环或、具有与这样的中间体相同作用的结构体的反应过程的、机理,等等。

[0073] 共轭系碳原子与硅原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构优选为下述式(1)表示的结构。下述式(1)中,X^1为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基,X^2为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键。Y为单键、氧原子或亚烷基,R^1为烷基或烷氧基,R^2为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键。其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m为1。m可以是0,也可以是1。

[0074] [化学式3]

[0075] 

[0076] X^1为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基，X^2为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键。X^1及X^2可以相同也可以不同。这里，2价的稠合多环式芳香环基是从稠合多环式芳香环除去2个氢原子后的基团。稠合多环式芳香环是指2个以上的单环将各自的环的边相互仅共有1个(稠合)而形成的芳香环。构成稠合多环式芳香环基的环可以仅为芳香环，也可以为芳香杂环，还可以是包含芳香环及芳香杂环的环。优选仅为芳香环。

[0077] 稠合多环式芳香环中的环数为2以上。更优选的环数为4以上。稠合多环式芳香环中的环数优选为9以下。更优选地，稠合多环式芳香环中的环数为6以下。稠合多环式芳香环基优选2～6个芳香环稠合而成，特别优选4个芳香环稠合而成。

[0078] 在构成2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合多环烃的情况下，作为稠合多环烃，可举出例如并环戊二烯(pentalene)、茚、萘、薁、庚搭烯(heptalene)、亚联苯基、as-引达省(as-indacene)、s-引达省、二氢苊、芴、非那烯(Phenalene)、菲、蒽、荧蒽、醋菲烯(acephenanthrylene)、醋蒽烯、芘、䓛、并四苯、偕双烯型化合物(pleiadiene)、二萘品苯(picene)、二萘嵌苯、戊芬、并五苯、四邻亚苯、己芬，等。作为稠合多环烃，例如优选芘。此时，2价的稠合多环式芳香环基成为亚芘基。

[0079] 在构成2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合杂环的情况下，作为稠合杂环，可举出吲哚、吲哚啉、吲唑、苯并吡喃、喹啉、异喹啉、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉、咔唑、吩嗪、菲啶、吩恶嗪等。

[0080] 2价的稠合多环式芳香环基的环结构中的氢原子可以被取代。作为取代环结构中的氢原子的取代基，只要不抑制光反应，就没有特别限定。例如，作为取代基，可举出烷基、烷氧基、羧基、羟基、氰基、硝基等。取代基的数量只要不抑制光反应则没有特别限定。例如，2价的稠合多环式芳香环基中的取代基的数量为1～4。

[0081] R^1及R^2为烷基或烷氧基。R^1及R^2可以相同也可以不同。作为烷基，可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等，优选直链低级烷基。R^1及R^2为烷基时，优选为甲基或乙基。另外，作为烷氧基，可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基等，优选直链低级烷氧基。R^1及R^2为烷氧基时，优选为甲氧基或乙氧基。通过作为R^1及R^2使用甲基或乙基这样的直链低级烷基、或者甲氧基或乙氧基这样的直链低级烷氧基，可降低空间位阻的影响。

[0082] “主链”

[0083] 第1实施方式的高分子化合物的主链的结构没有特别限定。例如，作为可用于主链的高分子，可举出聚合性单体的聚合物等。聚合反应没有特别限定，可以使用缩聚、加聚等逐次聚合、自由基聚合、开环聚合、点击反应等。

[0084] 作为能开环聚合的聚合性单体,例如可举出降冰片烯、乙酰基降冰片烯、环氧乙烷、环氧丙烷、乙烯亚胺、三亚甲基氧化物、四氢呋喃、β-丙内酯、γ-丁内酯、ε-己内酯等。

[0085] 作为能自由基聚合的聚合性单体,例如可举出乙烯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯或乙烯基甲苯等乙烯基芳基单体,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯及硬脂酸乙烯酯等具有1～18个碳原子的单羧酸与乙烯醇的酯,丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸及衣康酸等具有3～6个碳原子的α,β-单烯键式不饱和单羧酸及二羧酸,丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯及丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、马来酸二甲酯、马来酸二正丁酯等具有1～12个碳原子的烷醇与α,β-单烯键式不饱和单羧酸及二羧酸的酯,丙烯酸苄酯等丙烯酸芳基酯,丙烯腈等α,β-单烯键式不饱和羧酸的腈,N-异丙基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺等丙烯酰胺,丙烯酸2-羟乙酯等含羟基的丙烯酸酯,以及1,3-丁二烯及异戊二烯等C4～C8共轭二烯等。进行自由基聚合时,作为聚合性单体,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸2-羟基乙酯及N-异丙基丙烯酰胺中的1种以上。

[0086] 作为其他聚合性单体,可举出富马酸、马来酸、中康酸、琥珀酸、柠檬酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等多元羧酸单体,乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、己二醇等多元醇单体,二甲基二氯硅烷等硅烷系单体,2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯等多元异氰酸酯等。

[0087] 合成聚合物时,在能用单独的单体聚合的情况下,可以单独使用上述聚合性单体,也可以通过使用2种以上而制成无规共聚物。为了得到所希望的特性,可选择适当的单体进行聚合。

[0088] 可用作主链的高分子化合物(有时称为主链聚合物)的具体例子例如为聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚酰亚胺、聚酰胺、聚丁二烯、二甲基聚硅氧烷、聚乙酰降冰片烯等。

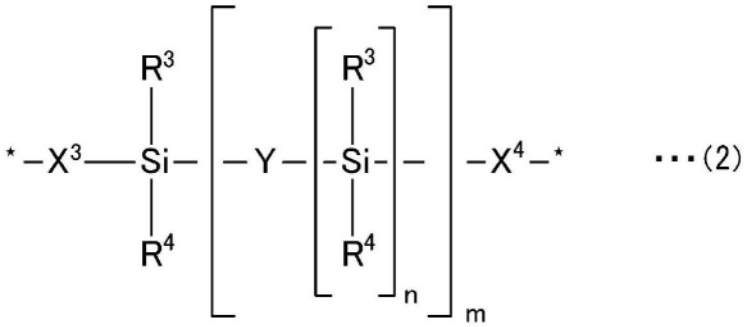
[0089] <反应性化合物>

[0090] 第1实施方式涉及的反应性化合物具有稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子与硅元素以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构(能断裂的结构),并且具有2个以上的能与其他化合物键合的官能团。以下,对各部进行说明。

[0091] “能断裂的结构”

[0092] 反应性化合物的能断裂的结构优选为下述式(2)表示的结构。下述式(2)中,X^3为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基,X^4为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键,Y为单键、氧原子或亚烷基,R^3为烷基或烷氧基,R^4为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键。其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m为1。X^3及X^4的结合键可以与能与其他化合物键合的官能团键合,也可以与其他官能团等键合。m可以是0,也可以是1。

[0093] [化学式4]

[0094] 

[0095] X^3为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基，X^4为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键。X^3及X^4可以相同也可以不同。2价的稠合多环式芳香环基是从稠合多环式芳香环除去2个氢原子后的基团。构成稠合多环式芳香环基的环可以仅为芳香环，也可以为芳香杂环，还可以是包含芳香环及芳香杂环的环。优选仅为芳香环。

[0096] 稠合多环式芳香环中的环数为2以上。更优选的环数为4以上。稠合多环式芳香环中的环数优选为9以下。更优选地，稠合多环式芳香环中的环数为6以下。稠合多环式芳香环基优选2～6个芳香环缩合而成，特别优选4个芳香环缩合而成。

[0097] 在构成2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合多环烃的情况下，作为稠合多环烃，可举出例如并环戊二烯、茚、萘、蒽、庚搭烯、亚联苯基、as-引达省、s-引达省、二氢芘、芴、非那烯、菲、蒽、荧蒽、醋菲烯、醋蒽烯、芘、䓛、并四苯、偕双烯型化合物、二萘品苯、二萘嵌苯、戊芬、并五苯、四邻亚苯、己芬，等。作为稠合多环烃，例如优选芘。此时，2价的稠合多环式芳香环基成为亚芘基。

[0098] 在构成2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合杂环的情况下，作为稠合杂环，可举出吲哚、吲哚啉、吲唑、苯并吡喃、喹啉、异喹啉、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉、咔唑、吩嗪、菲啶、吩恶嗪等。

[0099] 2价的稠合多环式芳香环基的环结构中的氢原子可以被取代。作为取代环结构中的氢原子的取代基，只要不抑制光反应，就没有特别限定。例如，作为取代基，可举出烷基、烷氧基、羧基、羟基、氰基、硝基等。取代基的数量只要不抑制光反应则没有特别限定。例如，2价的稠合多环式芳香环基中的取代基的数量为1～4。

[0100] R^3及R^4为烷基或烷氧基。R^3及R^4可以相同也可以不同。作为烷基，可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等，优选直链低级烷基。R^3及R^4为烷基时，优选为甲基或乙基。另外，作为烷氧基，可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基等，优选直链低级烷氧基。R^3及R^4为烷氧基时，优选为甲氧基或乙氧基。通过作为R^3及R^4使用甲基或乙基这样的直链低级烷基、或者甲氧基或乙氧基这样的直链低级烷氧基，可降低空间位阻的影响。

[0101] “能与其他化合物键合的官能团”

[0102] 反应性化合物的“能与其他化合物键合的官能团”只要能与其他化合物键合即可，没有特别限定。上述官能团可以与2价的稠合多环式芳香环基直接键合，也可以经由其他官能团(即，取代基)与2价的稠合多环式芳香环基键合。上述官能团的数量为2以上。通过具有2个以上的上述官能团，本发明的反应性化合物作为高分子交联剂发挥功能。另外，如在关于后述的其他实施方式的说明中叙述的那样，通过具有1个上述官能聚合性基团，本发明的

反应性化合物作为高分子改性剂发挥功能。

[0103] 上述官能团具有选自由羟基、羧基、氨基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、N-羟基琥珀酰亚胺基、环氧基、炔基、叠氮基、硫醇基、链烯基、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯酰基、环烯基、芳基烯基、降冰片烯基组成的组中的至少1者。这里,“(甲基)丙烯酰胺”表示丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基。

[0104] 作为具有羟基的官能团,例如可举出羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟戊基、羟己基、羟环丙基、羟苯基等。

[0105] 作为具有羧基的官能团,例如可举出羧基甲基、羧基乙基、羧基丙基、羧基丁基、羧基戊基、羧基己基、羧基环丙基、羧基苯基等。

[0106] 作为具有氨基的官能团,例如可举出氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、氨基丁基、氨基戊基、氨基己基、氨基环丙基、氨基苯基等。

[0107] 作为具有异氰酸酯基的官能团,例如可举出异氰酸酯甲基、异氰酸酯乙基、异氰酸酯丙基、异氰酸酯丁基、异氰酸酯戊基、异氰酸酯己基、异氰酸酯苯基等。

[0108] 作为具有异硫氰酸酯基的官能团,例如可举出异硫氰酸酯基、甲基异硫氰酸酯甲基、异硫氰酸酯乙基、异硫氰酸酯丙基、异硫氰酸酯丁基、异硫氰酸酯戊基、异硫氰酸酯己基、异硫氰酸酯环丙基、异硫氰酸酯苯基等。

[0109] 具有N-羟基琥珀酰亚胺基的官能团包括例如NHS酯基,其是通过N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)将普通的酯活化而得的官能团。

[0110] 作为具有环氧基的官能团,例如可举出缩水甘油基、甲基缩水甘油基等。

[0111] 当上述官能团为炔基时,可举出乙炔基(ethynyl group)、乙炔基(acethylenyl group)、1-丙炔基、炔丙基、1-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、1-己炔基、1-庚炔基等。

[0112] 作为具有叠氮基的官能团,可举出叠氮甲基、叠氮乙基、叠氮丙基、叠氮丁基、叠氮戊基、叠氮己基、叠氮环丙基、叠氮苯基等。

[0113] 作为具有硫醇基的官能团,可举出硫醇甲基、硫醇乙基、硫醇丙基、硫醇丁基、硫醇戊基、硫醇己基、硫醇环丙基、苯硫酚基等。

[0114] 在上述官能团为链烯基的情况下,可举出乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基等。

[0115] 作为具有(甲基)丙烯酰胺基的官能团,可举出(甲基)丙烯酰胺甲基、(甲基)丙烯酰胺乙基、(甲基)丙烯酰胺丙基、(甲基)丙烯酰胺丁基、(甲基)丙烯酰胺甲基丙基等。

[0116] 作为具有(甲基)丙烯酰基的官能团,可举出(甲基)丙烯酰基甲基、(甲基)丙烯酰基乙基、(甲基)丙烯酰基丙基、2-丙基(甲基)(甲基)丙烯酰基丁基等。

[0117] 在上述官能团为环烯基的情况下,可举出环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基等。

[0118] 作为具有芳基烯基的官能团,可举出苯乙烯基、苯乙烯基甲基等。

[0119] 作为具有降冰片烯基的官能团,可举出甲基降冰片烯基、乙基降冰片烯基、丁基降冰片烯基。

[0120] 上述官能团可以具有2个以上的官能团。在具有2个以上的官能团的情况下,作为官能团,可举出二醇基、二羧基、二氨基、二异氰酸酯基等。

[0121] 上述官能团与其他化合物的官能团的反应只要能够形成键即可,没有特别限定。

例如,可举出叠氮基与炔基的反应、链烯基与硫醇基的反应,等等。上述官能团可以根据位于高分子的侧链等的官能团的种类、或聚合物聚合时的聚合反应的种类适当选择。

[0122] (第1实施方式的高分子化合物的制造方法)

[0123] 对第1实施方式的高分子化合物的制造方法进行说明。第1实施方式的高分子化合物的制造方法包括通过使第1实施方式的反应性化合物的官能团与成为主链的高分子化合物所具有的能与其他化合物键合的官能团化学键合而形成交联部的工序(交联部形成方法)。

[0124] “交联部形成方法”

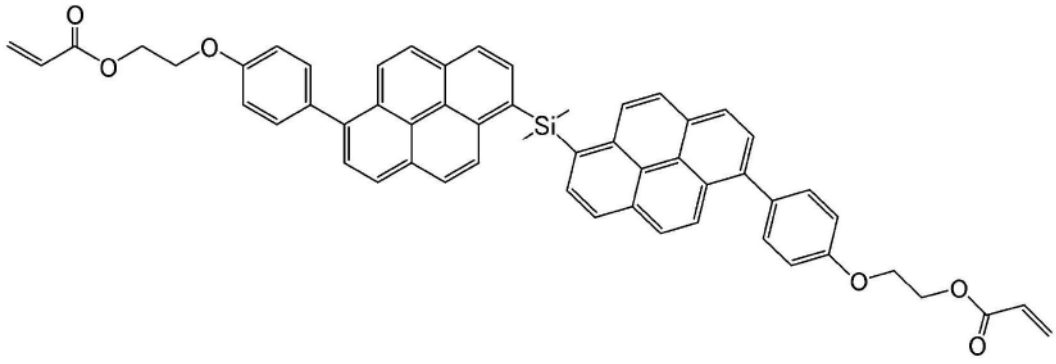
[0125] 形成交联部的方法只要能够将主链彼此交联即可,没有特别限定。例如,可以使位于构成主链的高分子化合物的侧链的官能团与第1实施方式的反应性化合物的官能团化学键合。或者,也可以通过使构成主链的高分子化合物的原料(聚合性单体)与第1实施方式的反应性化合物一起键合,由此使构成主链的高分子化合物的官能团与第1实施方式的反应性化合物的官能团化学键合。第1实施方式的反应性化合物中具有2个以上的上述官能团,因此在主链彼此之间形成交联部。这里,对将聚合性单体与第1实施方式的反应性化合物一起聚合的方法进行说明,但本发明并不限定于以下的方法。需要说明的是,在使反应性化合物的官能团化学键合于侧链的官能团的情况下,可使用已知的方法。

[0126] (第1实施方式的反应性化合物)

[0127] 第1实施方式的反应性化合物的官能团可根据主链的聚合反应适当选择。在主链聚合物通过自由基聚合合成的情况下,反应性化合物是能自由基聚合的官能团。作为自由基聚合中使用的反应性化合物,例如可举出下述式(3)表示的(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-2,1-二基)二丙烯酸酯((((dimethylsilanediyl)bis(pyrene-6,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl)diacrylate)。

[0128] [化学式5]

[0129]



…(3)

[0130] 作为主链聚合物的原料的聚合性单体没有特别限定。在开环聚合的情况下,作为聚合性单体例如可举出降冰片烯、乙酰基降冰片烯、环氧乙烷、环氧丙烷、乙烯亚胺、三亚甲基氧化物、四氢呋喃、β-丙内酯、γ-丁内酯、ε-己内酯等。

[0131] 进行自由基聚合的情况下,作为聚合性单体,例如可举出乙烯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯或乙烯基甲苯等乙烯基芳基单体,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯及硬脂酸乙烯酯等具有1~18个碳原子的单羧酸与乙烯醇的酯,丙烯酸、

甲基丙烯酸、马来酸、富马酸及衣康酸等具有3～6个碳原子的α,β-单烯键式不饱和单羧酸及二羧酸,丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯及丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、马来酸二甲酯、马来酸二正丁酯等具有1～12个碳原子的烷醇与α,β-单烯键式不饱和单羧酸及二羧酸的酯,丙烯酸苄酯等丙烯酸芳基酯,丙烯腈等α,β-单烯键式不饱和羧酸的腈,N-异丙基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺等丙烯酰胺,丙烯酸2-羟乙酯等含羟基的丙烯酸酯,以及1,3-丁二烯及异戊二烯等C4～C8共轭二烯等。进行自由基聚合时,作为聚合性单体,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸2-羟基乙酯及N-异丙基丙烯酰胺中的1种以上。

[0132] 作为其他聚合性单体,可举出富马酸、马来酸、中康酸、琥珀酸、柠檬酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等多元羧酸单体,乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、己二醇等多元醇单体,二甲基二氯硅烷等硅烷系单体,2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯等多元异氰酸酯等。

[0133] 合成聚合物时,在能用单独的单体聚合的情况下,可以单独使用上述聚合性单体,也可以通过使用2种以上而制成无规共聚物。

[0134] 在聚合性单体与反应性化合物的键合反应中可以使用催化剂或引发剂。催化剂或引发剂只要能够由聚合性单体、反应性化合物合成高分子化合物即可,没有特别限定。例如,作为催化剂,可举出Grubb催化剂、Hoveyda-Grubb催化剂、Ru络合物、氯化钨、四甲基锡等。另外,作为引发剂,可举出偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化氢-铁(II)盐、过硫酸盐-亚硫酸氢钠、三乙基硼烷等。

[0135] 通过使聚合性单体、第1实施方式的反应性化合物和根据需要添加的催化剂或引发剂等来进行共聚,可得到第1实施方式的高分子化合物。

[0136] (第1实施方式的高分子化合物的分解方法)

[0137] 第1实施方式的高分子化合物的分解方法包括通过在酸存在下照射光而将能断裂的结构分解的工序。

[0138] “酸条件”

[0139] 酸的类型没有特别限制,只要可通过在酸存在下照射光而将能断裂的结构分解即可。作为酸,可以使用布朗斯台德酸。具体而言,酸可举出氯化氢、溴化氢等卤化氢、硫酸、硝酸等含氧酸、乙酸、磺酸等有机酸。

[0140] 酸的浓度没有特别限定。酸的浓度越高,分解反应越进行。

[0141] 酸的导入方法没有特别限定。可以将酸与光照射直接赋予高分子化合物,也可以向高分子化合物与光照射间接地赋予酸。在间接地赋予酸的情况下,优选预先在非活性状态下赋予酸。在此,非活性状态是指即使照射光,也不发生光照射与酸的协同作用的状态。作为直接赋予酸的方法,有在酸溶液中浸渍第1实施方式的高分子化合物的方法、向装有第1实施方式的高分子化合物的容器中导入气体状酸的方法。另外,作为间接地赋予非活性状态的酸的方法,例如可举出在高分子化合物(凝胶)溶胀的状态下导入酸,酸进入高分子化合物的内部后,将溶胀的高分子化合物干燥的方法,等等。通过干燥高分子化合物,可抑制酸在高分子化合物内发生作用。由此,能够抑制光照射与酸的协同作用。

[0142] “光照射条件”

[0143] 优选将能断裂的结构所具有的吸收波长区域设为照射光的波长。通过照射吸收波长区域的光,能够利用光照射与酸的协同作用使能断裂的结构中的键断裂。光的强度没有特别限定。需要说明的是,光的强度越高,分解反应越进行。

[0144] “反应时间”

[0145] 反应时间越长,分解反应越进行。反应时间可根据酸的强度、酸的浓度、光的强度来适当设定。酸越强、酸的浓度越高、照射的光的强度越高,则越可缩短反应时间。

[0146] “反应后的处理”

[0147] 分解反应结束后的酸的除去方法没有特别限定。例如,可以通过将高分子化合物浸渍于不含酸的溶液中来除去分解反应后的酸,也可以通过在减压环境下放置分解反应后的高分子化合物来除去酸。

[0148] 以上,对第1实施方式的高分子化合物进行了详述。本实施方式的高分子化合物可通过在酸存在下照射光而使键断裂,因此能进行光加工,另外,如果没有酸,则即使照射光也不会发生键的断裂,因此第1实施方式的高分子化合物在环境光下稳定。另外,在第1实施方式的高分子化合物的能断裂的结构中,由于使用硅,因此是廉价的。

[0149] (第2实施方式)

[0150] 接着,对本发明的第2实施方式的高分子化合物进行说明。

[0151] (第2实施方式的高分子化合物)

[0152] 第2实施方式的高分子化合物含有稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子与硅原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构。第2实施方式的高分子化合物具有主链和侧链。

[0153] “侧链”

[0154] 第2实施方式的高分子化合物中,在侧链包含能断裂的结构。通过在酸存在下对能断裂的结构照射光,由此通过使共轭系碳原子与硅原子的键断裂而能进行光加工。对于第2实施方式的高分子化合物而言,如果没有酸,则即使照射光,共轭系碳原子与硅原子的键也不会断裂,因此在环境光下是稳定的。在键断裂而被除去的那侧的侧链部位也可以具有液晶性的官能团、发光性的官能团或重原子等。

[0155] 对于共轭系碳原子与硅原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构而言,优选为上述式(1)表示的结构。第2实施方式中,上述式(1)中,X^1为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^2为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键,Y为单键、氧原子或亚烷基,R^1为烷基或烷氧基,R^2为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键。其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m为1。需要说明的是,第2实施方式的高分子化合物中,X^1为未取代的1价稠合多环式芳香环基时,X^1的结合键与环结构中的氢键合。m可以是0,也可以是1。

[0156] X^1为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基。X^2为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键。X^1及X^2的稠合多环式芳香环基中的稠合多环式芳香环可以相同也可以不同。这里,1价的稠合多环式芳香环基是从稠合多环式芳香环除去1个氢原子后的基团。构成稠合多环式芳香环基的环可以仅为芳香环,也可以为芳香杂环,还可以是包含芳香环及芳香杂环的环。优选仅为芳香环。

[0157] 稠合多环式芳香环中的环数为2以上。更优选的环数为4以上。稠合多环式芳香环中的环数优选为9以下。更优选地,稠合多环式芳香环中的环数为6以下。稠合多环式芳香环基优选2～6个芳香环稠合而成,特别优选4个芳香环稠合而成。

[0158] 在构成1价或2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合多环烃的情况下,作为稠合多环烃,可举出例如并环戊二烯、茚、萘、薁、庚搭烯、亚联苯基、as-引达省、s-引达省、二氢苊、芴、非那烯、菲、蒽、荧蒽、醋菲烯、醋蒽烯、苊、䓛、并四苯、偕双烯型化合物、二萘品苯、二萘嵌苯、戊芬、并五苯、四邻亚苯、己芬,等。作为稠合多环烃,例如优选苊。在苊的情况下,2价的稠合多环式芳香环基成为亚苊基。1价的稠合多环式芳香环基成为苊基。

[0159] 在构成1价或2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合杂环的情况下,作为稠合杂环,可举出吲哚、吲哚啉、吲唑、苯并吡喃、喹啉、异喹啉、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉、咔唑、吩嗪、菲啶、吩恶嗪等。

[0160] 1价或2价的稠合多环式芳香环基的环结构中的氢原子可以被取代。作为取代环结构中的氢原子的取代基,只要不抑制光反应,就没有特别限定。例如,作为取代基,可举出烷基、烷氧基、羧基、羟基、氰基、硝基等。取代基的数量只要不抑制光反应则没有特别限定。例如,2价的稠合多环式芳香环基中的取代基的数量为1～4。

[0161] R^1及R^2为烷基或烷氧基。R^1及R^2可以相同也可以不同。作为烷基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等,优选直链低级烷基。R^1及R^2为烷基时,优选为甲基或乙基。另外,作为烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基等,优选直链低级烷氧基。R^1及R^2为烷氧基时,优选为甲氧基或乙氧基。通过作为R^1及R^2使用甲基或乙基这样的直链低级烷基、或者甲氧基或乙氧基这样的直链低级烷氧基,可降低空间位阻的影响。

[0162] [主链]

[0163] 第2实施方式的高分子化合物的主链的结构没有特别限定。例如,作为主链聚合物,可举出聚合性单体的聚合物等。反应没有特别限定,可以使用缩聚、加聚等逐次聚合、自由基聚合、开环聚合、点击反应等。作为主链,可使用第1实施方式中举出的主链聚合物。

[0164] <第2实施方式的反应性化合物>

[0165] 第2实施方式的反应性化合物具有稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子与硅元素以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构(能断裂的结构),并且具有1个或2个以上、优选1个能与其他化合物键合的官能团。第2实施方式的反应性化合物具有1个或2个以上、优选具有1个官能团,因此可用作高分子改性剂。第2实施方式涉及的反应性化合物可以具有液晶性官能团、发光性官能团或重原子等。以下,对各部进行说明。

[0166] “能断裂的结构”

[0167] 反应性化合物的能断裂的结构优选为上述式(2)表示的结构。第2实施方式中,上述式(2)中,X^3为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^4为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键,Y为单键、氧原子或亚烷基,R^3为烷基或烷氧基,R^4为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键。其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m

为1。X^3及X^4的结合键可以与能与其他化合物键合的官能团键合,也可以与其他官能团等键合。第2实施方式的反应性化合物中,X^3为未取代的1价稠合多环式芳香环基时,X^3的结合键与环结构中的氢键合。m可以是0,也可以是1。

[0168] X^3为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^4为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键。X^3及X^4的稠合多环式芳香环基中的稠合多环式芳香环可以相同也可以不同。构成稠合多环式芳香环基的环可以仅为芳香环,也可以为芳香杂环,还可以是包含芳香环及芳香杂环的环。优选仅为芳香环。

[0169] 稠合多环式芳香环中的环数为2以上。更优选的环数为4以上。稠合多环式芳香环中的环数优选为9以下。更优选地,稠合多环式芳香环中的环数为6以下。稠合多环式芳香环基优选2～6个芳香环缩合而成,特别优选4个芳香环缩合而成。

[0170] 在构成1价或2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合多环烃的情况下,作为稠合多环烃,可举出例如并环戊二烯、茚、萘、薁、庚搭烯、亚联苯基、as-引达省、s-引达省、二氢苊、芴、非那烯、菲、蒽、荧蒽、醋菲烯、醋蒽烯、苉、䓛、并四苯、偕双烯型化合物、二萘品苯、二萘嵌苯、戊芬、并五苯、四邻亚苯、己芬,等。作为稠合多环烃,例如优选苉。此时,2价的稠合多环式芳香环基成为亚苉基。

[0171] 在构成1价或2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合杂环的情况下,作为稠合杂环,可举出吲哚、吲哚啉、吲唑、苯并吡喃、喹啉、异喹啉、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉、咔唑、吩嗪、菲啶、吩恶嗪等。

[0172] 1价或2价的稠合多环式芳香环基的环结构中的氢原子可以被取代。作为取代环结构中的氢原子的取代基,只要不抑制光反应,就没有特别限定。例如,作为取代基,可举出烷基、烷氧基、羧基、羟基、氰基、硝基等。取代基的数量只要不抑制光反应则没有特别限定。例如,2价的稠合多环式芳香环基中的取代基的数量为1～4。

[0173] R^3及R^4为烷基或烷氧基。R^3及R^4可以相同也可以不同。作为烷基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等,优选直链低级烷基。R^3及R^4为烷基时,优选为甲基或乙基。另外,作为烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基等,优选直链低级烷氧基。R^3及R^4为烷氧基时,优选为甲氧基或乙氧基。通过作为R^3及R^4使用甲基或乙基这样的直链低级烷基、或者甲氧基或乙氧基这样的直链低级烷氧基,可降低空间位阻的影响。

[0174] “能与其他化合物键合的官能团”

[0175] 反应性化合物的“能与其他化合物键合的官能团”只要能够与第2实施方式的高分子化合物中的侧链的官能团键合,或者能够与构成主链的主链聚合物的原料形成化学键,就没有特别限定。作为上述官能团,可使用作为第1实施方式的反应性化合物的官能团而举出的官能团。

[0176] (第2实施方式的高分子化合物的制造方法)

[0177] 对第2实施方式的高分子化合物的制造方法进行说明。第2实施方式的高分子化合物的制造方法包括通过使第2实施方式的反应性化合物的官能团与成为主链的高分子化合物所具有的能与其他化合物键合的官能团化学键合,由此修饰高分子化合物的工序(高分子修饰方法)。

[0178] “高分子修饰方法”

[0179] 高分子修饰方法只要能够在高分子化合物的侧链导入能断裂的结构,就没有特别限定。例如,可以使位于构成主链的高分子化合物的侧链的官能团与第2实施方式的反应性化合物的官能团化学键合。或者,也可以通过将构成主链的高分子化合物的原料(聚合性单体)与第2实施方式的反应性化合物一起聚合,由此使构成主链的高分子化合物的官能团与第2实施方式的反应性化合物的官能团化学键合。第2实施方式的反应性化合物中具有1个或2个以上的官能团,因此可在侧链导入能断裂的结构。这里,对将聚合性单体和第2实施方式的反应性化合物一起聚合的方法进行说明,但本发明并不限定于以下的方法。需要说明的是,在使反应性化合物的聚合性基团与侧链的官能团化学键合的情况下,可以使用已知的方法。

[0180] (第2实施方式的反应性化合物)

[0181] 第2实施方式的反应性化合物的官能团可根据主链的聚合反应适当选择。在主链聚合物通过自由基聚合合成的情况下,反应性化合物具有能自由基聚合的官能团。

[0182] 成为主链聚合物的原料的聚合性单体没有特别限定。在开环聚合的情况下,作为聚合性单体,例如可举出降冰片烯、乙酰基降冰片烯、环氧乙烷、环氧丙烷、乙烯亚胺、三亚甲基氧化物、四氢呋喃、β-丙内酯、γ-丁内酯、ε-己内酯等。

[0183] 进行自由基聚合的情况下,作为聚合性单体,可举出例如乙烯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯或乙烯基甲苯等乙烯基芳基单体,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯及硬脂酸乙烯酯等具有1～18个碳原子的单羧酸与乙烯醇的酯,丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸及衣康酸等具有3～6个碳原子的α,β-单烯键式不饱和单羧酸及二羧酸,丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯及丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、马来酸二甲酯、马来酸二正丁酯等具有1～12个碳原子的烷醇与α,β-单烯键式不饱和单羧酸及二羧酸的酯,丙烯酸苄酯等丙烯酸芳基酯,丙烯腈等α,β-单烯键式不饱和羧酸的腈,N-异丙基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺等丙烯酰胺,丙烯酸2-羟乙酯等含羟基的丙烯酸酯,以及1,3-丁二烯及异戊二烯等C4～C8共轭二烯等。进行自由基聚合时,作为聚合性单体,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸2-羟基乙酯及N-异丙基丙烯酰胺中的1种以上。

[0184] 作为其他聚合性单体,可举出富马酸、马来酸、中康酸、琥珀酸、柠檬酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等多元羧酸单体,乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、己二醇等多元醇单体,二甲基二氯硅烷等硅烷系单体,2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯等多元异氰酸酯等。

[0185] 合成聚合物时,在能够单独聚合的情况下,可以单独使用上述单体,也可以通过使用2种以上而制成无规共聚物。

[0186] 在聚合性单体与反应性化合物的聚合反应中可以根据聚合反应的种类使用催化剂或引发剂。只要可以由聚合性单体、反应性化合物合成高分子化合物,就没有特别限定。例如,作为催化剂,可举出例如Grubb催化剂、Hoveyda-Grubb催化剂、Ru络合物、氯化钨、四甲基锡等。另外,作为引发剂,可举出偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过

氧化氢-铁(II)盐、过硫酸盐-亚硫酸氢钠、三乙基硼烷等。

[0187] 通过使聚合性单体、第2实施方式的反应性化合物和根据需要添加的催化剂或引发剂等来进行共聚,可得到第2实施方式的高分子化合物。

[0188] (第2实施方式的高分子化合物的特性控制方法)

[0189] 第2实施方式的高分子化合物的特性控制方法包括通过在酸存在下照射光,由此将能断裂的结构分解的工序。光照射条件及酸导入条件可以使用第1实施方式的高分子化合物的分解方法的条件。通过在酸存在下对第2实施方式的高分子化合物照射光,由此可切断具有能断裂的结构的侧链。由此,能够改变发光特性、偏振特性以及折射率等特性。

[0190] 以上,对第2实施方式的高分子化合物进行了详述。第2实施方式的高分子化合物可通过在酸存在下照射光而使键断裂,因此能够使进行光加工成为可能。第2实施方式的高分子化合物在侧链具有能断裂的结构。在键断裂而被除去的那侧的侧链部位具有液晶性官能团、发光性官能团或重原子等的情况下,通过在酸存在下照射光,可除去对各特性产生影响的部位。由此,可调整高分子化合物的发光特性、偏振特性、折射率等特性。如果没有酸,则即使照射光也不会发生键的断裂,因此第2实施方式的高分子化合物在环境光下稳定。另外,在第2实施方式的高分子化合物的能断裂的结构中,由于使用硅,因此是廉价的。

[0191] (第3实施方式)

[0192] 接着,对本发明的第3实施方式的高分子化合物进行说明。

[0193] (第3实施方式的高分子化合物)

[0194] 第3实施方式的高分子化合物含有稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子与硅原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构。第3实施方式的高分子化合物具有主链。

[0195] “主链”

[0196] 第3实施方式的高分子化合物中,在主链包含能断裂的结构。通过在酸存在下对能断裂的结构照射光,由此通过使共轭系碳原子与硅原子的键断裂从而使光加工成为可能。第3实施方式的高分子化合物如果没有酸,则即使照射光,共轭系碳原子与硅原子的键也不会断裂,因此在环境光下稳定。能断裂的结构可以在主链的末端,也可以在末端与末端之间。在为了控制分子量而导入的情况下,优选在末端与末端之间具有能断裂的结构。

[0197] 对于共轭系碳原子与硅原子以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构而言,其优选为上述式(1)表示的结构。第3实施方式中,上述式(1)中,X^1为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^2为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键。Y为单键、氧原子或亚烷基,R^1为烷基或烷氧基,R^2为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键。其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m为1。需要说明的是,第3实施方式的高分子化合物中,能断裂的结构位于第3实施方式的高分子化合物的末端,且X^1为未取代的1价稠合多环式芳香环基时,X^1的键合结合键与环结构中的氢键合。m可以是0,也可以是1。

[0198] X^1为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^2为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键。X^1及X^2的稠合多环式芳香环基中的稠合多环式芳香环可以相同也可以不同。这里,构成稠合多环式芳香环基的环可以仅为芳香环,也可以为芳香杂环,还可以是包含芳香环及芳香杂环的环。优选仅为芳香环。

[0199] 稠合多环式芳香环中的环数为2以上。更优选的环数为4以上。稠合多环式芳香环中的环数优选为9以下。更优选地,稠合多环式芳香环中的环数为6以下。稠合多环式芳香环基优选2～6个芳香环稠合而成,特别优选4个芳香环稠合而成。

[0200] 在构成1价或2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合多环烃的情况下,作为稠合多环烃,可举出例如并环戊二烯、茚、萘、薁、庚搭烯、亚联苯基、as-引达省、s-引达省、二氢苊、芴、非那烯、菲、蒽、荧蒽、醋菲烯、醋蒽烯、苊、䓛、并四苯、偕双烯型化合物、二萘品苯、二萘嵌苯、戊芬、并五苯、四邻亚苯、己芬,等。作为稠合多环烃,例如优选苊。此时,2价的稠合多环式芳香环基成为亚苊基。

[0201] 在构成1价或2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合杂环的情况下,作为稠合杂环,可举出吲哚、吲哚啉、吲唑、苯并吡喃、喹啉、异喹啉、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉、咔唑、吩嗪、菲啶、吩恶嗪等。

[0202] 1价或2价的稠合多环式芳香环基的环结构中的氢原子可以被取代。作为取代环结构中的氢原子的取代基,只要不抑制光反应,就没有特别限定。例如,作为取代基,可举出烷基、烷氧基、羧基、羟基、氰基、硝基等。取代基的数量只要不抑制光反应则没有特别限定。例如,2价的稠合多环式芳香环基中的取代基的数量为1～4。

[0203] R^1及R^2为烷基或烷氧基。R^1及R^2可以相同也可以不同。作为烷基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等,优选直链低级烷基。R^1及R^2为烷基时,优选为甲基或乙基。另外,作为烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基等,优选直链低级烷氧基。R^1及R^2为烷氧基时,优选为甲氧基或乙氧基。通过作为R^1及R^2使用甲基或乙基这样的直链低级烷基、或者甲氧基或乙氧基这样的直链低级烷氧基,可降低空间位阻的影响。

[0204] “主链中的能断裂的结构以外的结构”

[0205] 第3实施方式的高分子化合物的主链中的能断裂的结构以外的结构没有特别限定。例如,作为能用于主链的高分子化合物,可举出聚合性单体的聚合物等。反应没有特别限定,可以使用缩聚、加聚等逐次聚合、自由基聚合、开环聚合、点击反应等。作为主链中的能断裂的结构以外的结构,可使用第1实施方式中举出的主链聚合物。

[0206] <第3实施方式的反应性化合物>

[0207] 第3实施方式涉及的反应性化合物具有稠合多环式芳香环基所具有的共轭系碳原子与硅元素以通过光照射与酸的协同作用而能键断裂的形式键合而成的结构(能断裂的结构),并且具有1个或2个以上的能与其他化合物键合的官能团。第3实施方式的反应性化合物由于具有1个或2个以上的官能团,因此可将能断裂的结构导入主链。以下,对各部进行说明。

[0208] “能断裂的结构”

[0209] 反应性化合物的能断裂的结构优选为上述式(2)表示的结构。上述式(2)中,X^3为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^4为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键,Y为单键、氧原子或亚烷基,R^3为烷基或烷氧基,R^4为烷基或烷氧基,n为0或1,m为0至5的整数,*为结合键。其中,Y为单键时n为0,Y为氧原子且n为0时m为1。m可以是0,也可以是1。X^3及X^4的结合键可以与能与其他化合物键合的官能团键合,也可以与其他官能

团等键合。第3实施方式的反应性化合物中,X^3为未取代的1价稠合多环式芳香环基时,X^3的结合键与环结构中的氢键合。

[0210] X^3为取代或未取代的1价或2价的稠合多环式芳香环基,X^4为取代或未取代的2价的稠合多环式芳香环基或单键。X^3及X^4的稠合多环式芳香环基中的稠合多环式芳香环可以相同也可以不同。构成稠合多环式芳香环基的环可以仅为芳香环,也可以为芳香杂环,还可以是包含芳香环及芳香杂环的环。优选仅为芳香环。

[0211] 稠合多环式芳香环中的环数为2以上。更优选的环数为4以上。稠合多环式芳香环中的环数优选为9以下。更优选地,稠合多环式芳香环中的环数为6以下。稠合多环式芳香环基优选2～6个芳香环缩合而成,特别优选4个芳香环缩合而成。

[0212] 在构成1价或2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合多环烃的情况下,作为稠合多环烃,可举出例如并环戊二烯、茚、萘、薁、庚搭烯、亚联苯基、as-引达省、s-引达省、二氢苊、芴、非那烯、菲、蒽、荧蒽、醋菲烯、醋蒽烯、芘、䓛、并四苯、偕双烯型化合物、二萘品苯、二萘嵌苯、戊芬、并五苯、四邻亚苯、己芬,等。作为稠合多环烃,例如优选芘。此时,2价的稠合多环式芳香环基成为亚芘基。

[0213] 在构成1价或2价的稠合多环式芳香环基的稠合多环式芳香环为稠合杂环的情况下,作为稠合杂环,可举出吲哚、吲哚啉、吲唑、苯并吡喃、喹啉、异喹啉、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉、咔唑、吩嗪、菲啶、吩恶嗪等。

[0214] 1价或2价的稠合多环式芳香环基的环结构中的氢原子可以被取代。作为取代环结构中的氢原子的取代基,只要不抑制光反应,就没有特别限定。例如,作为取代基,可举出烷基、烷氧基、羧基、羟基、氰基、硝基等。取代基的数量只要不抑制光反应则没有特别限定。例如,2价的稠合多环式芳香环基中的取代基的数量为1～4。

[0215] R^3及R^4为烷基或烷氧基。R^3及R^4可以相同也可以不同。作为烷基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等,优选直链低级烷基。R^3及R^4为烷基时,优选为甲基或乙基。另外,作为烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基等,优选直链低级烷氧基。R^3及R^4为烷氧基时,优选为甲氧基或乙氧基。通过作为R^3及R^4使用甲基或乙基这样的直链低级烷基、或者甲氧基或乙氧基这样的直链低级烷氧基,可降低空间位阻的影响。

[0216] “能与其他化合物键合的官能团”

[0217] 反应性化合物的“能与其他化合物键合的官能团”只要能够向第3实施方式的高分子化合物的主链中导入能断裂的结构,就没有特别限定。作为上述官能团,可使用作为第1实施方式的反应性化合物的官能团而举出的官能团。

[0218] (第3实施方式的高分子化合物的制造方法)

[0219] 对第3实施方式的高分子化合物的制造方法进行说明。第3实施方式的高分子化合物的制造方法包括将作为成为主链的高分子化合物的原料的聚合性单体与第3实施方式的反应性化合物聚合的工序(高分子化合物的聚合方法)。

[0220] “高分子化合物的聚合方法”

[0221] 高分子合成方法只要能够向高分子化合物的主链导入能断裂的结构,就没有特别限定。例如,将构成主链的高分子化合物的原料(聚合性单体)与第3实施方式的反应性化合

物一起聚合。第3实施方式的反应性化合物中具有1个或2个以上的官能团,因此可将能断裂的结构导入主链。

[0222] 反应性化合物

[0223] 反应性化合物的官能团可根据主链的聚合反应适当选择。在主链聚合物通过自由基聚合合成的情况下,反应性化合物具有能自由基聚合的官能团。在高分子化合物的末端导入能断裂的结构的情况下,官能团的数量优选为1。在末端间导入能断裂的结构的情况下,官能团的数量优选为2以上。

[0224] 成为主链聚合物的原料的聚合性单体没有特别限定。在开环聚合的情况下,作为聚合性单体,例如可举出降冰片烯、乙酰基降冰片烯、环氧乙烷、环氧丙烷、乙烯亚胺、三亚甲基氧化物、四氢呋喃、β-丙内酯、γ-丁内酯、ε-己内酯等。

[0225] 进行自由基聚合的情况下,作为聚合性单体,可举出例如乙烯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯或乙烯基甲苯等乙烯基芳基单体,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯及硬脂酸乙烯酯等具有1～18个碳原子的单羧酸与乙烯醇的酯,丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸及衣康酸等具有3～6个碳原子的α,β-单烯键式不饱和单羧酸及二羧酸,丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯及丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、马来酸二甲酯、马来酸二正丁酯等具有1～12个碳原子的烷醇与α,β-单烯键式不饱和单羧酸及二羧酸的酯,丙烯酸苄酯等丙烯酸芳基酯,丙烯腈等α,β-单烯键式不饱和羧酸的腈,N-异丙基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺等丙烯酰胺,丙烯酸2-羟乙酯等含羟基的丙烯酸酯,以及1,3-丁二烯及异戊二烯等C4～C8共轭二烯等。进行自由基聚合时,作为聚合性单体,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸2-羟基乙酯及N-异丙基丙烯酰胺中的1种以上。

[0226] 作为其他聚合性单体,可举出富马酸、马来酸、中康酸、琥珀酸、柠檬酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等多元羧酸单体,乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、己二醇等多元醇单体,二甲基二氯硅烷等硅烷系单体,2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯等多元异氰酸酯等。

[0227] 合成聚合物时,在能够单独聚合的情况下,可以单独使用上述单体,也可以通过使用2种以上而制成无规共聚物。

[0228] 在聚合性单体与反应性化合物的聚合反应中可以根据聚合反应的种类使用催化剂或引发剂。只要可以由聚合性单体、反应性化合物合成高分子化合物,就没有特别限定。例如,作为催化剂,可举出例如Grubb催化剂、Hoveyda-Grubb催化剂、Ru络合物、氯化钨、四甲基锡等。另外,作为引发剂,可举出偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化氢-铁(II)盐、过硫酸盐-亚硫酸氢钠、三乙基硼烷等。

[0229] 通过使聚合性单体、第3实施方式的反应性化合物和根据需要添加的催化剂或引发剂等来进行共聚,可得到第3实施方式的高分子化合物。

[0230] (第3实施方式的高分子化合物的分子量调节方法)

[0231] 第3实施方式的高分子化合物的分子量调节方法包括通过在酸存在下照射光而将能断裂的结构分解的工序。光照射条件及酸导入条件可使用第1实施方式的高分子化合物

的分解方法的条件。通过在酸存在下对第3实施方式的高分子化合物照射光,可将能断裂的结构切断。由此,可降低第3实施方式的高分子化合物的分子量。

[0232] 在第3实施方式的高分子化合物中,通过光照射与酸的协同作用,使键的断裂进一步进行,由此可将第3实施方式的高分子化合物分解(溶胶化)。另外,对于进行了基于光照射与酸的协同作用之加工的化合物而言,通过除去酸而对光稳定。因此,例如在365nm的光激发下,发出来源于骨架中的芘结构的蓝色荧光。因此,对于第3实施方式的高分子化合物,可以在使用基于使用光掩模的图案化之光加工的同时活用荧光发光特性。由此,也可以将本发明材料用作能进行光加工的发光材料。

[0233] 以上,对第3实施方式的高分子化合物进行了详述。第3实施方式的高分子化合物可通过在酸存在下照射光而使键断裂,因此使进行光加工成为可能。第3实施方式的高分子化合物在主链具有能断裂的结构。通过在酸存在下照射光,由此可调整高分子化合物的分子量。如果没有酸,则即使照射光也不会发生键的断裂,因此第3实施方式的高分子化合物在环境光下稳定。另外,在第3实施方式的高分子化合物的能断裂的结构中,由于使用硅,因此是廉价的。

[0234] 另外,本发明的技术范围并不限定于上述实施方式,在不脱离本发明的主旨的范围内能够施加各种变更。此外,在不脱离本发明的主旨的范围内,能够适当地将上述实施方式中的构成要素替换为已知的构成要素,另外,也可以适当地组合上述的实施方式。

[0235] 实施例

[0236] 接着,对本发明的实施例进行说明,但实施例中的条件是为了确认本发明的实施可能性及效果而采用的一个条件例,本发明并不限定于该一个条件例。本发明只要不脱离本发明的主旨而实现本发明的目的,则可以采用各种条件。

[0237] (4-(6-溴芘-1-基)苯酚(4-(6-bromopyren-1-yl)phenol)的合成)

[0238] 在氮气气氛下,将1,6-二溴芘(2g,5.56mmol)、4-羟基苯基硼酸(766.7mg,5.56mmol)及碳酸钾(2.3g,16.67mmol)混合于1,4-二恶烷(100mL)与水(5ml)的混合液中后,向其中加入二氯(三三苯基膦)钯络合物(195mg,0.278mmol)。将得到的混合液在80℃搅拌过夜(一晚),然后向上述混合物中加入4-羟基苯基硼酸(350mg)。需要说明的是,一晚是指12小时以上24小时以内。进而将得到的混合液在80℃搅拌2.5小时。通过在室温下向这样得到的反应溶液中加入水,将上述反应溶液骤冷。使用二氯甲烷·四氢呋喃从骤冷后的反应溶液中萃取目标物(4-(6-溴芘-1-基)苯酚)。将含有萃取出的目标物的溶液用硫酸镁脱水,过滤后,馏去溶剂。接着,通过硅胶柱色谱法(己烷:二氯甲烷=1:1→0:1)及重结晶(二氯甲烷·己烷)分离目标物,得到白色固体(879mg,收率42%)。通过^{1}H-NMR确认得到的化合物为(4-(6-溴芘-1-基)苯酚)。

[0239] ^{1}H-NMR(500MHz;$CDCl_3$):δ8.46(d,J=9.1Hz,1H),8.26(d,J=6.0Hz,1H),8.25(d,J=6.2Hz,1H),8.20(d,J=9.1,2H),8.01-7.97(m,3H),7.50(d,J=8.4Hz,2H),7.04(d,J=8.4Hz,2H),4.88(s,1H)

[0240] (2-(2-(4-(6-溴芘-1-基)苯氧基)乙氧基)四氢-2H-吡喃(2-(2-(4-(6-bromopyren-1-yl)phenoxy)ethoxy)tetrahydro-2H-pyran)的合成)

[0241] 在氮气气氛下,将(4-(6-溴芘-1-基)苯酚)(860mg,2.06mmol)及碳酸钾(954mg,6.18mmol)混合到N,N-二甲基甲酰胺(15mL)中,然后向其中加入2-(2-溴乙氧基)四氢-2H-

吡喃(643μL,4.12mmol)。将得到的混合液在70℃搅拌过夜(一晚)后,在室温下向得到的反应溶液中加入水,由此将上述反应溶液骤冷。用二氯甲烷从骤冷后的反应溶液中萃取目标物(2-(2-(4-(6-溴芘-1-基)苯氧基)乙氧基)四氢-2H-吡喃)后,用饱和食盐水清洗含有所萃取的目标物的溶液。将得到的溶液用硫酸镁脱水,过滤后,馏去溶剂。接着,利用硅胶柱色谱法(己烷:二氯甲烷=1:1→0:1))分离目标物,得到淡黄色固体(459mg,收率44%)。通过^{1}H-NMR确认得到的化合物为2-(2-(4-(6-溴芘-1-基)苯氧基)乙氧基)四氢-2H-吡喃)。

[0242] ^{1}H-NMR(500MHz;$CDCl_3$):δ8.46(d,J=9.2Hz,1H),8.22(m,4H),8.01-7.96(m,3H),7.54(d,J=8.7Hz,2H),7.14(d,J=8.7Hz,2H),4.78(t,J=3.6Hz,1H),4.30-4.28(m,2H),4.16-4.12(m,1H),3.94(m,2H),3.60-3.56(m,1H),1.92-1.56(m,6H).

[0243] (二甲基双(6-(4-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)乙氧基)苯基)芘-1-基)硅烷(dimethylbis(6-(4-(2-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)ethoxy)phenyl)pyren-1-yl)silane)的合成)

[0244] 在氮气气氛下,使(2-(2-(4-(6-溴芘-1-基)苯氧基)乙氧基)四氢-2H-吡喃)(459mg,0.939mmol)溶解于四氢呋喃(20mL)后,在-70℃以下向所得溶解液中加入正丁基锂己烷溶液(1.6M,645μL)。将得到的溶解液在-70℃以下搅拌30分钟。接着,在-70℃以下向得到的溶解液中加入二甲基二氯硅烷(51μL,0.422mmol)后,在将得到的溶解液从-70℃恢复至室温的同时搅拌过夜(一晚)。在室温下向得到的反应溶液中加入水,由此将上述反应溶液骤冷。用二氯甲烷从骤冷后的反应溶液中萃取目标物(二甲基双(6-(4-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)乙氧基)苯基)芘-1-基)硅烷)后,用硫酸镁对包含所萃取的目标物的溶液进行脱水,过滤后,馏去溶剂。然后通过分离尺寸排阻色谱法从得到的固体中分离目标物,得到黄色固体(368mg,收率78%)。通过^{1}H-NMR确认得到的化合物为二甲基双(6-(4-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)乙氧基)苯基)芘-1-基)硅烷。

[0245] ^{1}H-NMR(500MHz;$CDCl_3$):δ8.42(d,J=7.6Hz,1H),8.23-8.19(m,3H),8.08(d,J=7.9Hz,1H),8.03(d,J=9.4Hz,1H),7.89(d,J=7.8Hz,1H),7.82(d,J=9.2Hz,1H),7.52(d,J=8.7Hz,2H),7.12(d,J=8.7Hz,2H),4.77(t,J=3.8Hz,1H),4.30-4.27(m,2H),4.15-4.11(m,1H),3.98-3.88(m,2H),3.60-3.55(m,1H),1.92-1.57(m,6H),1.09(s,3H).

[0246] (2,2'-(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-1醇)(2,2'-((((dimethylsilanediyl)bis(pyrene-6,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(oxy))bis(ethan-1-ol))的合成)

[0247] 在氮气气氛下,使(二甲基双(6-(4-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)乙氧基)苯基)芘-1-基)硅烷)(290mg,0.32mmol)溶解于四氢呋喃(20mL)与甲醇(20mL)的混合液后,向其中加入对甲苯磺酸一水合物(40mg,0.21mmol)。然后将所得混合物在室温搅拌过夜(一晚)。通过在室温下向这样得到的反应溶液中加入水,将上述反应溶液骤冷。使用二氯甲烷从骤冷后的反应溶液中萃取目标物。将含有萃取的目标物(2,2'-(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-1醇))的溶液用饱和食盐水清洗。将得到的溶液用硫酸镁脱水,过滤后,馏去溶剂。接着,用甲醇清洗得到的固体,由此得到黄色固体形式的上述目标物(164mg,收率70%)。

[0248] 通过^{1}H-NMR确认得到的化合物为2,2'-(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-1醇)。

[0249] ^{1}H-NMR(500MHz;$CDCl_3$):δ8.42(d,J=7.6Hz,1H),8.23-8.19(m,3H),8.08(d,J=7.8Hz,1H),8.04(d,J=9.3Hz,1H),7.89(d,J=7.8Hz,1H),7.82(d,J=9.2Hz,1H),7.53(d,J=8.7Hz,2H),7.11(d,J=8.7Hz,2H),4.22(t,J=4.5Hz,2H),4.05(dt,J=5.9,4.6Hz,2H),2.08(t,J=6.3Hz,1H),1.10(s,3H).

[0250] (三甲基(芘-1-基)硅烷(trimethyl(pyren-1-yl)silane)的合成)

[0251] 在氮气气氛下,使1-溴芘(500mg,1.79mmol)溶解于四氢呋喃(20mL)中后,在-70℃以下向得到的溶解液中加入正丁基锂己烷溶液(1.6M,1.45mL)。将得到的溶解液在-70℃以下搅拌30分钟。接着,在-70℃以下向得到的溶解液中加入氯三甲基硅烷(292μL,2.32mmol)后,将得到的溶解液从-70℃恢复至室温的同时搅拌过夜(一晚)。在室温下向得到的反应溶液中加入水,由此将上述反应溶液骤冷。使用二氯甲烷从骤冷后的反应溶液中萃取目标物(三甲基(芘-1-基)硅烷)后,用硫酸镁对包含所萃取的目标物的溶液进行脱水,过滤后,馏去溶剂。然后使用分离尺寸排阻色谱法从得到的固体中分离目标物,得到棕色固体(358mg,收率73%)。通过^{1}H-NMR确认得到的化合物为三甲基(芘-1-基)硅烷。

[0252] (NMR)

[0253] ^{1}H-NMR(500MHz;$CDCl_3$):δ°8.37(d,J=9.1Hz,1H),8.21-8.12(m,5H),8.08(d,J=8.9Hz,1H),8.06(d,J=8.9Hz,1H),8.01(t,J=7.6Hz,1H),0.60(s,6H).

[0254] 需要说明的是,对于得到的目标物(三甲基(芘-1-基)硅烷),通过后述的“键断裂确认实验”,确认在该低分子中,通过在酸存在下进行照射光照射(即,通过照射与酸的协同作用)在能断裂的结构中是否发生断裂。

[0255] (二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷(dimethyl(phenyl)(pyren-1-yl)silane)的合成)

[0256] 在氮气气氛下,使1-溴芘(500mg,1.79mmol)溶解于四氢呋喃(20mL)中后,在-70℃以下向所得溶解液中加入正丁基锂己烷溶液(1.6M,1.45mL)。将得到的溶解液在-70℃以下搅拌30分钟。接着,在-70℃以下向得到的溶解液中加入氯二甲基苯基硅烷(369μL,2.32mmol)后,将得到的溶解液从-70℃恢复至室温的同时搅拌过夜(一晚)。在室温下向得到的反应溶液中加入水,由此将上述反应溶液骤冷。使用二氯甲烷从骤冷后的反应溶液中萃取目标物(二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷)后,用硫酸镁对包含所萃取的目标物的溶液进行脱水,过滤后,馏去溶剂。接着,使用分离尺寸排阻色谱法从得到的固体进行分离,由此以白色固体(532mg)的形式得到上述目标物。通过^{1}H-NMR确认得到的化合物为二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷。需要说明的是,得到的目标物的纯度(基于NMR峰的分配)为90%以上。

[0257] (NMR)

[0258] ^{1}H-NMR(500MHz;$CDCl_3$):δ°8.24(d,J=7.6Hz,1H),8.21-8.15(m,4H),8.09(m,2H),8.01-7.97(m,2H),7.60-7.58(m,2H),7.38-7.34(m,3H),0.84(s,6H).

[0259] 需要说明的是,得到的目标物(二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷)通过后述的“键断裂确认实验”,确认在该低分子中,通过在酸存在下照射光照射(即,通过照射与酸的协同作用)在能断裂的结构中是否发生断裂。

[0260] (1,1,3,3-四甲基-1,3-二(芘-1-基)二硅氧烷(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-di(pyren-1-yl)disiloxane)的合成)

[0261] 在氮气气氛下,使1-溴芘(500mg,1.79mmol)溶解于四氢呋喃(20mL)中后,在-70℃以下向得到的溶解液中加入正丁基锂己烷溶液(1.6M,1.23mL)。将得到的溶解液在-70℃以

下搅拌30分钟。接着,在-70℃以下向得到的溶解液中加入1,3-二氯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(1,3-Dichloro-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(157μL,0.804mmol)后,将得到的溶解液从-70℃恢复至室温的同时搅拌过夜(一晚)。在室温下向得到的反应溶液中加入水,由此将上述反应溶液骤冷。使用二氯甲烷从骤冷后的反应溶液中萃取目标物(1,1,3,3-四甲基-1,3-二(芘-1-基)二硅氧烷)后,用硫酸镁对包含所萃取的目标物的溶液进行脱水,过滤后,馏去溶剂。接着,使用分离尺寸排阻色谱从得到的固体中进行分离,由此以茶色固体(83.4mg,收率17%)的形式得到上述目标物。通过^{1}H-NMR确认得到的化合物为1,1,3,3-四甲基-1,3-二(芘-1-基)二硅氧烷。

[0262] (NMR)

[0263] ^{1}H-NMR(500MHz;$CDCl_3$):δ°8.48(d,J=9.1Hz,2H),8.22(d,J=7.6Hz,2H),8.16(d,J=7.6Hz,2H),8.10-8.06(m,6H),7.99(m,4H),7.87(d,J=9.2Hz,2H),0.65(s,12H).

[0264] 需要说明的是,对于得到的目标物(1,1,3,3-四甲基-1,3-二(芘-1-基)二硅氧烷),通过后述的"键断裂确认实验",确认在该低分子中,通过在酸存在下照射光照射(即,通过照射与酸的协同作用)在能断裂的结构中是否发生断裂。

[0265] (1,2-双(二甲基(芘-1-基)甲硅烷基)乙烷(1,2-bis(dimethyl(pyren-1-yl)silyl)ethane)的合成)

[0266] 在氮气气氛下,使1-溴芘(500mg,1.79mmol)溶解于四氢呋喃(27mL)中后,在-70℃以下向得到的溶解液中加入正丁基锂己烷溶液(1.6M,1.22mL)。将得到的溶解液在-70℃以下搅拌30分钟。接着,在-70℃以下向得到的溶解液中加入1,2-双(氯二甲基甲硅烷基)乙烷(1,2-Bis(chlorodimethylsilyl)ethane)(171mg,0.799mmol)后,将得到的溶解液从-70℃恢复至室温的同时搅拌过夜(一晚)。在室温下向得到的反应溶液中加入水,由此将上述反应溶液骤冷。使用二氯甲烷从骤冷后的反应溶液中萃取目标物(1,2-双(二甲基(芘-1-基)甲硅烷基)乙烷)后,用硫酸镁对含有所萃取的目标物的溶液进行脱水,过滤后,馏去溶剂。接着,使用分离尺寸排阻色谱法从得到的固体中进行分离所述目标物,由此得到目标物(326mg,收率67%)。

[0267] 通过^{1}H-NMR确认得到的化合物为1,2-双(二甲基(芘-1-基)甲硅烷基)乙烷。

[0268] (NMR)

[0269] ^{1}H-NMR(500MHz;$CDCl_3$):δ8.16(d,J=7.0Hz,2H),8.13-7.96(m,16H),7.76(d,J=9.0Hz,2H),1.04(s,4H),0.53(s,12H).

[0270] 需要说明的是,对于得到的目标物(1,2-双(二甲基(芘-1-基)甲硅烷基)乙烷),通过后述的"键断裂确认实验",确认在该低分子中,通过在酸存在下照射光照射(即,通过照射与酸的协同作用)在能断裂的结构中是否发生断裂。

[0271] (反应性化合物1的合成)

[0272] 在氮气气氛下,使(2,2'-(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-1醇))(105mg,0.144mmol)溶解于二氯甲烷(15mL)与三乙胺(300μL)的混合液中后,在0℃向所得的溶解液中加入丙烯酰氯(93.4mL,1.15mmol)。将得到的溶解液在室温搅拌2小时后,在室温下向得到的反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液,由此将上述反应溶液骤冷。用二氯甲烷从上述反应溶液中萃取目标物(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-2,1-二基)二丙烯酸酯)后,用饱和食盐水

清洗萃取出的目标物。将得到的溶液用硫酸镁脱水,过滤后,馏去溶剂。

[0273] 然后通过分离尺寸排阻色谱法从得到的固体进行分离,由此以黄色固体(66mg,收率55%)的形式得到目标物。

[0274] 通过^{1}H-NMR确认得到的反应性化合物1为(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-2,1-二基)二丙烯酸酯)(((dimethylsilanediyl)bis(pyrene-6,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl)diacrylate)。

[0275] ^{1}H-NMR(500MHz;$CDCl_3$):δ8.42(d,J=7.6Hz,1H),8.20(m,3H),8.08(d,J=7.9Hz,2H),8.03(d,J=9.4Hz,2H),7.89(d,J=7.8Hz,1H),7.82(d,J=9.3Hz,1H),7.53(d,J=8.7Hz,2H),7.11(d,J=8.7Hz,2H),6.49(dd,J=17.3,1.4Hz,1H),6.21(dd,J=17.3,10.5Hz,1H),5.89(dd,J=10.5,1.4Hz,1H),4.60(t,J=4.8Hz,2H),4.34(t,J=4.8Hz,2H),1.10(s,3H).

[0276] (实施例1的高分子化合物的合成)

[0277] 将甲基丙烯酸甲酯(371μL)、反应性化合物1(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-2,1-二基)二丙烯酸酯)(2.64mg,3.15×10^{-3}mmol)以及2,2'-偶氮(2,4-二甲基戊腈)(2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitorile))(0.52mg,2.1×10^{-3}mmol)溶解于N,N-二甲基甲酰胺(173μL)后,将得到的溶解液放入特氟隆(注册商标)制容器内,使其在60℃反应18小时。用N,N-二甲基甲酰胺和二氯甲烷使特氟隆(注册商标)制容器内生成的凝胶溶胀后,通过使其在甲醇中收缩,将溶解成分作为杂质除去。接着,通过使得到的不溶解成分(即,经收缩的凝胶)在N,N-二甲基甲酰胺中溶胀,得到凝胶A(实施例1的高分子化合物)。

[0278] (实施例2的高分子化合物的合成)

[0279] 将甲基丙烯酸甲酯(371μL)、反应性化合物1(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-2,1-二基)二丙烯酸酯)(1.76mg,2.1×10^{-3}mmol),N,将N'-亚甲基双(丙烯酰胺)(N'-methylenbis(acrylamide))(0.16mg,1.05×10^{-3}mmol)和2,2'-偶氮(2,4-二甲基戊腈)(0.52mg,2.1×10^{-3}mmol)溶解于N,N-二甲基甲酰胺(173μL)中后,将得到的溶解物放入特氟隆(注册商标)制容器内,使其在60℃反应18小时。用N,N-二甲基甲酰胺和二氯甲烷使特氟隆(注册商标)制容器内生成的凝胶溶胀后,通过使其在甲醇中收缩,将溶解成分作为杂质除去。接着,通过使得到的不溶解成分(即,经收缩的凝胶)在N,N-二甲基甲酰胺中溶胀,得到凝胶B(实施例2的高分子化合物)。

[0280] (实施例3的高分子化合物的合成)

[0281] 通过将N-(2-羟乙基)丙烯酰胺(N-(2-Hydroxyethyl)acrylamide)(333μL)、反应性化合物1(((二甲基硅烷二基)双(芘-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-2,1-二基)二丙烯酸酯)(0.81mg,9.6×10^{-4}mmol)和1-羟基环己基苯基酮(1-hydroxycyclohexylphenyl ketone)(3.5mg,1.7×10^{-2}mmol)溶解于二甲基亚砜(167μL)中来制备预凝胶溶液。接着,将得到的预凝胶溶液封入特氟隆(注册商标)制容器内,通过对特氟隆(注册商标)制容器的整体照射10分钟强度0.5mW/cm^2、波长365nm的UV灯,使其反应。用N,N-二甲基甲酰胺使特氟隆(注册商标)制容器内生成的凝胶溶胀后,用二氯甲烷和丙酮使其收缩,由此将溶解成分作为杂质除去。接着,用N,N-二甲基甲酰胺使得到的不溶解成分

(即,经收缩的凝胶)溶胀,由此得到凝胶C(实施例3的高分子化合物)。

[0282] (实施例4的高分子化合物的合成)

[0283] 将丙烯酸甲酯(372μL)、反应性化合物1(((二甲基硅烷二基)双(茚-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-2,1-二基)二丙烯酸酯)(3.1mg,3.7×10^{-3}mmol)及2,2'-偶氮(2,4-二甲基戊腈)(1.02mg,4.1×10^{-3}mmol)溶解于N,N-二甲基甲酰胺(174μL)后,将得到的溶解液放入特氟隆(注册商标)制容器内,使其在60℃反应18小时。用N,N-二甲基甲酰胺和二氯甲烷使特氟隆(注册商标)制容器内生成的凝胶溶胀后,通过使其在甲醇中收缩,除去溶解成分。接着,通过使得到的不溶成分(即,经收缩的凝胶)在N,N-二甲基甲酰胺中溶胀,得到凝胶D(实施例1的高分子化合物)。

[0284] (实施例5的高分子化合物的合成)

[0285] 将丙烯酸(220μL)、反应性化合物1(((二甲基硅烷二基)双(茚-6,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-2,1-二基)二丙烯酸酯)(1.35mg,1.61×10^{-3}mmol)以及2,2'-偶氮(2,4-二甲基戊腈)(0.4.23mg,1.7×10^{-2}mmol)溶解于二甲基亚砜(110μL)后,将得到的溶解液放入特氟隆(注册商标)制容器内,使其在60℃反应18小时。用丙酮使特氟隆(注册商标)制容器内生成的凝胶溶胀后,使其在真空下收缩,由此得到干燥高分子材料E(实施例5的高分子化合物)。

[0286] (光照射与酸的协同作用的确认实验1)

[0287] 使凝胶A(实施例1的高分子化合物)在甲醇中收缩。接着,在包含0.2M氯化氢的乙酸乙酯溶液中溶胀2小时后,对其部分地照射强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯10分钟。

[0288] 将这样经酸和紫外光同时处理的凝胶A用乙酸乙酯清洗后,用甲醇使其收缩,进行抽真空。通过使得到的经收缩的凝胶A在N,N-甲基甲酰胺中溶胀,观察得到的凝胶的形状。

[0289] 得到的结果如图1所示。图1是示出实施例1的高分子化合物的光照射前的观察结果和在酸存在下照射光后的观察结果的图。图1的左图是照射光之前的凝胶A(实施例1的高分子化合物)的照片,图1的右图是在酸存在下照射光之后的凝胶A的照片。由图1可以确认,实施例1的高分子化合物只有光照射部分发生了分解。

[0290] (光照射与酸的协同作用的确认实验2)

[0291] 接着,研究因处理条件的不同而导致的溶胀度的不同。具体而言,比较了在酸存在下进行光照射处理的情况下的溶胀度,仅进行光照射处理的情况下的溶胀度,以及仅进行酸处理的情况下的溶胀度。以下,说明具体的条件。

[0292] (在酸存在下进行光照射处理的情况下的溶胀度)

[0293] 测定凝胶B(实施例2的高分子化合物)的质量(S_0)。使凝胶B在甲醇中收缩。接着,在包含0.2M氯化氢的乙酸乙酯溶液中溶胀2小时后,对其照射强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯10分钟。将这样得到的经酸和紫外光同时处理的凝胶B用乙酸乙酯清洗后,用甲醇使其收缩,进行抽真空。通过使所得的经收缩的凝胶在N,N-二甲基甲酰胺中溶胀,观察所得的凝胶的形状,然后测定质量(S_1),测定凝胶B的溶胀度($S=S_1/S_0$)。

[0294] (仅进行光照射处理的情况下的溶胀度)

[0295] 测定凝胶B(实施例2的高分子化合物)的质量(S_0)。使凝胶B在甲醇中收缩。接着,在乙酸乙酯中溶胀2小时后,对其照射强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯10分钟。

[0296] 将这样得到的仅用紫外光处理过的凝胶用乙酸乙酯清洗后,用甲醇使其收缩,进

行抽真空。通过使所得的经收缩的凝胶在N,N-二甲基甲酰胺中溶胀,观察所得的凝胶的形状,然后测定质量(S_1),测定凝胶B的溶胀度($S=S_1/S_0$)。

[0297] (仅进行酸处理的情况下的溶胀度)

[0298] 测定凝胶B(实施例2的高分子化合物)的质量(S_0)。使凝胶B在甲醇中收缩。接着,在包含0.2M氯化氢的乙酸乙酯溶液中溶胀2小时后,将其以10分钟于40℃加热。将这样得到的仅用酸处理过的凝胶B用乙酸乙酯清洗后,用甲醇使其收缩,进行抽真空。通过使得到的经收缩的凝胶B在N,N-二甲基甲酰胺中溶胀,观察得到的凝胶的形状,然后测定质量(S_1),测定凝胶B的溶胀度($S=S_1/S_0$)。

[0299] 得到的结果如图2所示。图2是对在酸存在下进行了光照射处理的情况下的凝胶B的溶胀度、仅进行了光照射处理的情况下的凝胶B的溶胀度、以及仅进行了酸处理的情况下的凝胶B的溶胀度进行比较的图表。图2的纵轴为溶胀度S_1/S_0。横轴的HCl&UV表示在酸存在下进行光照射处理的情况,UV表示仅进行光照射处理的情况,HCl表示仅进行酸处理的情况。由图2可知,在仅进行光照射、仅进行酸处理的情况下,未发现溶胀度不同,但另一方面,仅在酸存在下照射光的情况下,溶胀度才大幅上升。认为这是因为在酸存在下能断裂的结构中的键发生断裂,交联密度降低。由该结果可确认,实施例2的高分子化合物仅在酸存在下照射光的情况下才能分解。

[0300] (光照射与酸的协同作用的确认实验3)

[0301] 接着,研究由断裂引起的发光光谱的变化。具体而言,比较在酸存在下进行光照射处理的情况下的形状观察及高光谱测定、仅进行光照射处理的情况下的形状观察和仅进行酸处理的情况下的形状观察。以下,说明具体的条件。需要说明的是,形状观察是在照射365nm的光的环境下进行观察。

[0302] (在酸存在下进行光照射处理)

[0303] 使凝胶C(实施例3的高分子化合物)在包含0.2M氯化氢的N,N-二甲基甲酰胺/水溶液(N,N-二甲基甲酰胺与水的混合比(v/v)为98/2)中溶胀2小时后,对其照射强度15mW/cm^2、波长365nm的UV灯10分钟。将这样得到的经酸和紫外光同时处理的凝胶用N,N-二甲基甲酰胺清洗后,用二氯甲烷及丙酮使其收缩。通过用水使收缩的凝胶溶胀,在波长365nm的光照射下观察所得凝胶C的形状,然后使用高光谱相机测定凝胶C的发光光谱(波长365nm光照射下)。

[0304] (光照射处理)

[0305] 使凝胶C(实施例3的高分子化合物)在N,N-二甲基甲酰胺/水混合液(N,N-二甲基甲酰胺与水的混合比(v/v)为98/2)中溶胀2小时后,对其照射强度15mW/cm^2、波长365nm的UV灯10分钟。通过在水中使这样得到的仅用紫外光处理过的凝胶溶胀,在365nm光照射下观察得到的凝胶的形状。

[0306] (酸处理)

[0307] 使凝胶C(实施例3的高分子化合物)在包含0.2M氯化氢的N,N-二甲基甲酰胺/水溶液(N,N-二甲基甲酰胺与水的混合比(v/v)为98/2)中溶胀2小时后,将其以10分钟于40℃加热。

[0308] 将由此得到的仅用酸处理过的凝胶用N,N-二甲基甲酰胺清洗,然后在二氯甲烷及丙酮中使其收缩。通过用水使经收缩的凝胶溶胀,在365nm光照射下观察所得凝胶的形状。

[0309] (形状观察图像)

[0310] 用高光谱相机(Eba Japan,NH-8)测定凝胶的形状观察图像。通过乘以校正系数来收集数据。校正系数由利用光致发光装置(岛津制作所公司制PF-6000)测定氙光源(朝日分光公司制MAX-303)的光谱而得的值与利用高光谱相机测定的值之比来确定。

[0311] (发光光谱测定)

[0312] 使用高光谱相机(Eba Japan,NH-8)测量发光光谱。

[0313] 将在酸存在下进行光照射处理的情况下的结果示于图3～5。图3是在酸存在下进行光照射处理后,用水进行了溶胀的凝胶的侧面的、365nm光照射下的形状观察图像。图4是在酸存在下进行光照射处理后,用水进行了溶胀的凝胶的上表面的、365nm光照射下的形状观察图像。由图3及图4可知,光照射部由于水而大幅溶胀。

[0314] 图5是将在酸存在下进行光照射处理后,用水进行了溶胀的凝胶在365nm光照射下使用高光谱相机测定的发光光谱。图5的纵轴表示发光强度(a.u.(任意单位)),横轴表示波长。如图5所示,可知加工部位的发光光谱的峰值位置向短波长侧移动。由该结果可确认,通过交联结构的断裂和茁骨架的聚集性(准分子形成)变化,发光特性发生了变化。

[0315] 图6及图7中示出仅进行光照射处理的情况下的结果。图6是仅进行光照射处理后用水进行了溶胀的凝胶的侧面的、365nm光照射下的形状观察图像。图7是仅进行光照射处理后用水进行了溶胀的凝胶的上表面的、365nm光照射下的形状观察图像。由图6及图7可知,与在酸存在下照射光的情况相比,溶胀度低。在高光谱图像中虽然在加工部位和未加工部位发现若干差异,但几乎没有变化。因此,确认仅通过光照射,化学结构几乎没有变化。

[0316] 将仅进行酸处理的情况下的结果示于图8及图9。图8是仅进行酸处理后用水进行了溶胀的凝胶的侧面的、365nm光照射下的形状观察图像。图9是仅进行酸处理后用水进行了溶胀的凝胶的上表面的、365nm光照射下的形状观察图像。由图8及图9可知,与在酸存在下照射光的情况相比,溶胀度低。另外,在高光谱图像中,加工部位和未加工部位没有变化。因此,确认仅通过酸处理,化学结构没有变化。

[0317] (光照射与酸的协同作用的确认实验4)

[0318] 接着,调查断裂对粘弹性特性的影响。具体而言,通过在酸存在下一边间歇性地照射光一边测定凝胶的粘弹性特性,由此确认到凝胶的粘弹性特性的变化是基于光照射。同样地,通过改变光的照射条件及酸浓度条件,也研究了光照射及酸浓度对凝胶的粘弹性特性的影响。以下,对具体的条件进行说明。

[0319] (酸存在下的光照射处理)

[0320] 使凝胶D(实施例4的高分子化合物)在包含0.2M氯化氢的N,N-二甲基甲酰胺/乙酸乙酯溶液(N,N-二甲基甲酰胺和乙酸乙酯的混合比(v/v)为19/1)中溶胀2小时。然后,使用粘弹性测定装置(Anton paar公司制MCR 302e),一边间歇地照射光一边测定粘弹性。光的照射是至粘弹性测定结束为止,反复进行用UV灯(强度4mW/cm^2,波长365nm)照射120s后、停止照射120s的处理。另外,对于凝胶D,改变酸浓度的条件(0M～0.2M),一边照射光(2mW)一边测定凝胶D的粘弹性特性。同样地,在酸存在下(0.2M氯化氢),改变光照射的条件(0.2mW～3.8mW),一边照射光一边进行凝胶D的粘弹性测定。另外,在任一粘弹性测定中,应变条件均为剪切应变1%、频率1Hz。

[0321] 图10是示出在酸存在下一边间歇地进行光照射一边进行粘弹性测定时的经过时

间与储能模量的关系的图。需要说明的是,在上述测定中,在最初的60秒内不进行光照射而进行粘弹性测定,然后,一边间歇地进行光照射一边进行粘弹性测定。横轴是经过时间(s),纵轴是用光照射前的储能模量进行了归一化的储能模量。如图10所示,在照射光的期间,储能模量持续降低,而在停止照射的期间储能模量未降低。根据该结果,确认粘弹性的变化是基于光照射。

[0322] 图11是示出一边照射光一边进行粘弹性测定时的各酸浓度下的经过时间与储能模量的关系的图。需要说明的是,在上述测定中,在最初的60秒不进行光照射而进行粘弹性测定,然后,一边间歇地进行光照射一边进行粘弹性测定。横轴是经过时间(s),纵轴是用光照射前的储能模量进行了归一化的储能模量。如图11所示,随着酸的浓度变高,因照射光而引起的储能模量的降低显著。另外,储能模量相应于照射光的时间而降低。由此可以确认,仅用光的情况下储能模量不降低(键不断裂)。

[0323] 图12是示出一边照射光一边进行粘弹性测定时的各照射强度下的经过时间与储能模量的关系的图。需要说明的是,在上述测定中,在最初的60秒不进行光照射而进行粘弹性测定,然后,一边间歇地进行光照射一边进行粘弹性测定。横轴是经过时间(s),纵轴是用光照射前的储能模量进行了归一化的储能模量。如图12所示,随着光的照射强度变高,因照射光而引起的储能模量的降低显著。另外,储能模量相应于照射光的时间而降低。由此确认,仅通过酸的情况下,储能模量不降低(键不断裂)。

[0324] 以上,可确认键的断裂依赖于酸浓度和/或光照射强度。因此可知,该断裂反应是光与酸的协同作用。

[0325] (光照射与酸的协同作用的确认实验5)

[0326] 接着,研究凝胶的溶胀状态对光照射与酸的协同作用的影响。具体而言,通过测定在酸存在下一边照射光一边改变溶胀度的凝胶的粘弹性特性,确认溶胀度(即,凝胶质量相对干燥质量之比)的影响。以下,对具体的条件进行说明。

[0327] 对于干燥高分子材料E(实施例5的高分子化合物),使用粘弹性测定装置(Anton paar公司制MCR 302e),一边照射光一边测定所得干燥高分子材料E的粘弹性。光的照射用UV灯(强度1mW/cm^2,波长365nm)进行。用水使干燥高分子材料E以如下所示的不同溶胀度溶胀,与干燥状态同样地进行粘弹性测定。需要说明的是,粘弹性测定中的应变条件为剪切应变1%、频率1Hz。

[0328] 图13是示出对干燥状态(溶胀度:1)的凝胶,一边进行光照射一边进行粘弹性测定时的光照射时间与储能模量G'的关系的图。

[0329] 图13的横轴是照射时间(min),纵轴是用初始的储能模量G'(0)(kPa)将储能模量G'(kPa)归一化后的值。如图13所示,在干燥状态下,即使照射光,归一化储能模量G'/G'(0)也不降低。因此可知,在干燥状态下,酸在材料中不具有运动性,因此断裂反应受到抑制。

[0330] 图14是示出对溶胀状态(71%w/w,溶胀度:3.4,添加高分子材料E的质量的2倍量的水而成的溶胀状态)的凝胶,一边进行光照射一边进行粘弹性测定时的光照射时间与储能模量G'的关系的图。图14的横轴是照射时间(min),纵轴是用初始的储能模量G'(0)(kPa)将储能模量G'(kPa)归一化后的值。图15是示出对平衡溶胀状态(81%w/w,溶胀度:5.4,使高分子材料E在水中完全溶胀而成的平衡溶胀状态)的凝胶,一边进行光照射一边进行粘弹性测定时的光照射时间与储能模量G'的关系的图。图15的横轴是照射时间(min),纵轴是用

初始的储能模量G'(0)(kPa)将储能模量G'(kPa)归一化后的值。如图14及图15所示,光的照射时间越长,归一化储能模量G'/G'(0)越低。另外,溶胀度越高,该倾向越显著。如图13～图15所示,确认到溶胀度越高,断裂反应越进行。从以上结果可以确认,通过预先使酸进入干燥状态的高分子化合物的内部,在需要时用水使高分子化合物溶胀,使酸在高分子化合物内作用,由此可以使该高分子化合物分解。

[0331] (键断裂确认实验)

[0332] 接着,对于低分子,通过在酸存在下照射光照射(即,通过照射与酸的协同作用),确认在能断裂的结构中是否发生断裂。

[0333] (在酸存在下对三甲基(茚-1-基)硅烷进行光照射处理的情况下的反应)

[0334] 制备三甲基(茚-1-基)硅烷(CAS号18662-97-0)的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入浓盐酸(37%)0.2mL。通过将强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯从1cm的距离向得到的溶液照射10分钟而使其反应。向反应后的反应溶液加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。通过内标法评价收率。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认以收率7%生成了茚。

[0335] (对三甲基(茚-1-基)硅烷仅进行光照射处理的情况下的反应)

[0336] 制备三甲基(茚-1-基)硅烷(CAS号18662-97-0)的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入0.2mL水。通过将强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯从1cm的距离对得到的溶液照射10分钟而使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认就茚的生成量而言收率<1%。

[0337] (对三甲基(茚-1-基)硅烷仅进行酸处理的情况下的反应)

[0338] 制备三甲基(茚-1-基)硅烷(CAS号18662-97-0)的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入浓盐酸(37%)0.2mL。将得到的溶液在40℃下加热搅拌10分钟,使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认就茚的生成量而言收率<1%。

[0339] 由以上结果确认到,通过在酸存在下对三甲基(茚-1-基)硅烷照射光,键断裂,得到茚。另一方面,确认了即使仅进行光照射处理或仅进行酸处理,三甲基(茚-1-基)硅烷的键也不断裂。

[0340] (在酸存在下对二甲基(苯基)(茚-1-基)硅烷进行光照射处理的情况下的反应)

[0341] 制备二甲基(苯基)(茚-1-基)硅烷的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入浓盐酸(37%)0.2mL。将强度50mW/m^2、波长365nm的UV灯从1cm的距离对得到的溶液照射10分钟,由此使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁

基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认以收率6%生成了芘。

[0342] (对二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷仅进行光照射处理的情况下的反应)

[0343] 制备二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入0.2mL水。通过将强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯从1cm的距离对得到的溶液照射10分钟而使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认就芘的生成量而言收率<1%。

[0344] (对二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷仅进行酸处理的情况下的反应)

[0345] 制备二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入浓盐酸(37%)0.2mL。将得到的溶液在40℃加热搅拌10分钟,使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认就芘的生成量而言收率<1%。

[0346] 由以上确认到,通过在酸存在下对二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷照射光,键断裂,得到芘。另一方面,确认了即使仅进行光照射处理或仅进行酸处理,二甲基(苯基)(芘-1-基)硅烷的键也不会断裂。

[0347] (在酸存在下对1,1,3,3-四甲基-1,3-二(芘-1-基)二硅氧烷进行光照射处理的情况下的反应)

[0348] 制备1,1,3,3-四甲基-1,3-二(芘-1-基)二硅氧烷的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入浓盐酸(37%)0.2mL。通过将强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯从1cm的距离对得到的溶液照射10分钟而使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认以收率9%生成了芘。

[0349] (对1,1,3,3-四甲基-1,3-二(芘-1-基)二硅氧烷仅进行光照射处理的情况下的反应)

[0350] 制备1,1,3,3-四甲基-1,3-二(芘-1-基)二硅氧烷的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入0.2mL水。通过将强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯从1cm的距离对得到的溶液照射10分钟而使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认就芘的生成量而言收率<1%。

[0351] (对1,1,3,3-四甲基-1,3-二(茀-1-基)二硅氧烷仅进行酸处理的情况下的反应)

[0352] 制备1,1,3,3-四甲基-1,3-二(茀-1-基)二硅氧烷的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入浓盐酸(37%)0.2mL。将得到的溶液在40℃加热搅拌10分钟,使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认以收率5%生成了茀。

[0353] (对1,2-双(二甲基(茀-1-基)甲硅烷基)乙烷在酸存在下进行光照射处理的情况下的反应)

[0354] 制备1,2-双(二甲基(茀-1-基)甲硅烷基)乙烷的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入浓盐酸(37%)0.2mL。通过将强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯从1cm的距离对得到的溶液照射10分钟而使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。通过内标法评价收率。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认以收率15%生成了茀。

[0355] (对1,2-双(二甲基(茀-1-基)甲硅烷基)乙烷仅进行光照射处理的情况下的反应)

[0356] 制备1,2-双(二甲基(茀-1-基)甲硅烷基)乙烷的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入0.2mL水。通过将强度50mW/cm^2、波长365nm的UV灯从1cm的距离对得到的溶液照射10分钟而使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认就茀的生成量而言收率<1%。

[0357] (对1,2-双(二甲基(茀-1-基)甲硅烷基)乙烷仅进行酸处理的情况下的反应)

[0358] 制备1,2-双(二甲基(茀-1-基)甲硅烷基)乙烷的N,N-二甲基甲酰胺溶液(1mg/mL)。将0.20mL所得溶液用0.80mLN,N-二甲基甲酰胺稀释后,向所得稀释液中加入浓盐酸(37%)0.2mL。将得到的溶液在40℃加热搅拌10分钟,使其反应。向反应后的反应溶液中加入水5mL和饱和食盐水5mL,由此将上述反应溶液骤冷。添加三叔丁基苯作为内标后,使用乙酸乙酯萃取反应溶液中所含的生成物。使用气相色谱(使用岛津制作所公司制GC-2010)对包含生成物的萃取溶液进行生成物的定量,结果确认就茀的生成量而言收率为1%。

[0359] 由以上结果可确认,通过在酸存在下对1,2-双(二甲基(茀-1-基)甲硅烷基)乙烷照射光,由此键断裂,可得到茀。另一方面,确认到即使仅进行光照射处理或仅进行酸处理,1,2-双(二甲基(茀-1-基)甲硅烷基)乙烷的键也不会断裂。

[0360] 产业上的可利用性

[0361] 本发明的高分子化合物、反应性化合物、高分子交联剂、高分子改性剂、交联部形成方法、高分子修饰方法、高分子化合物的聚合方法及分解方法是廉价的,在环境光下稳定并且能进行光加工,因此产业上的可利用性高。

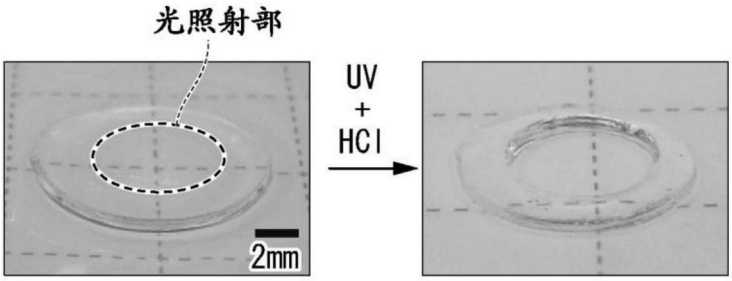


图1

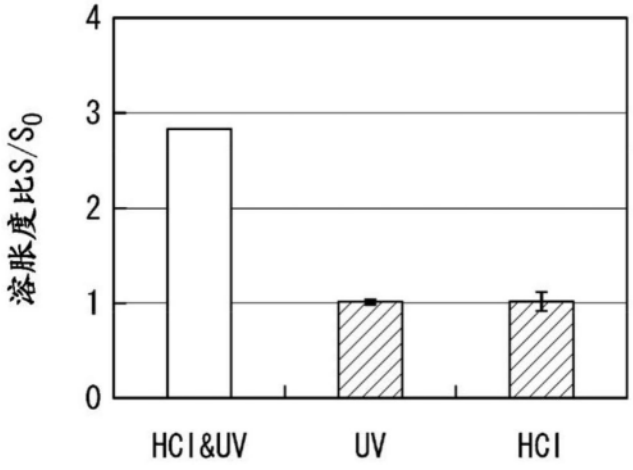


图2

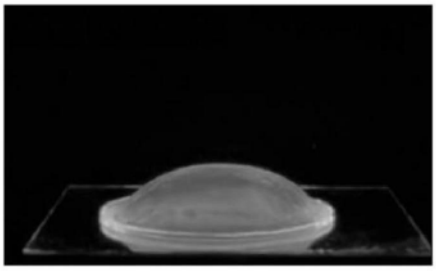


图3

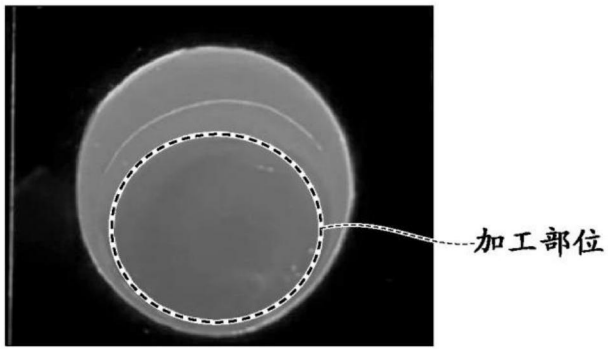

加工部位

图4

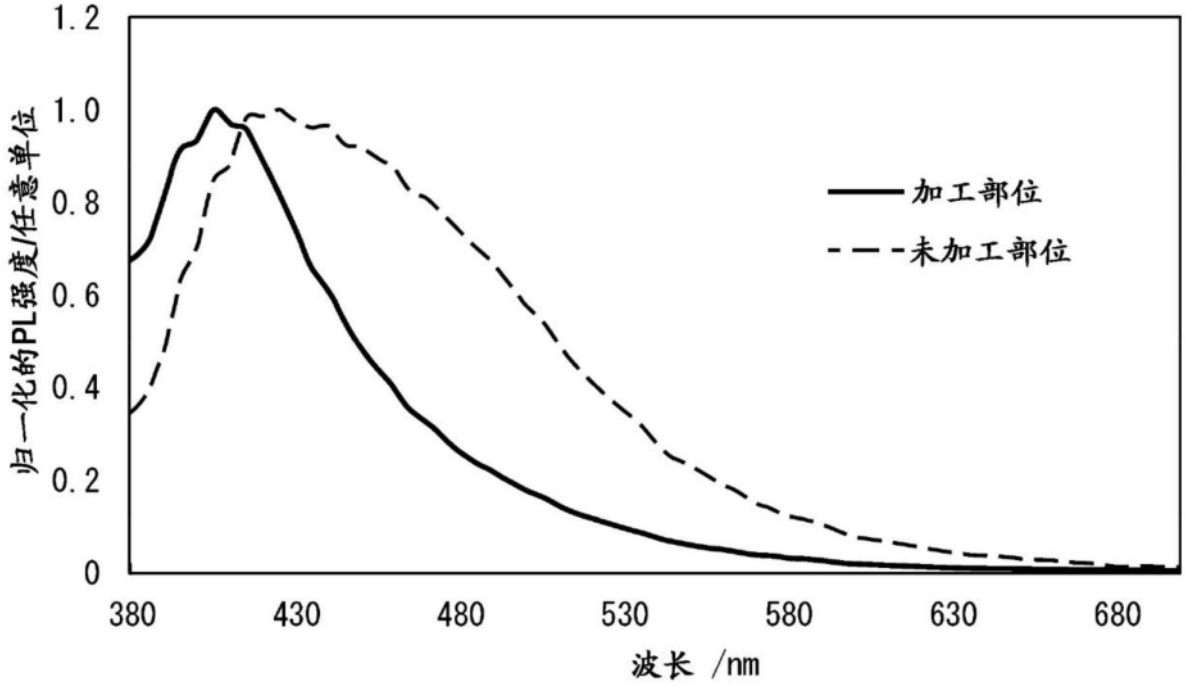

1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
归一化的PL强度/任意单位
380
430
480
530
580
630
680
波长 /nm
加工部位
未加工部位

图5

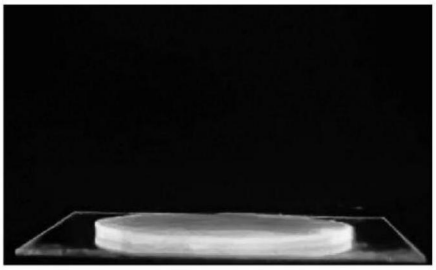


图6

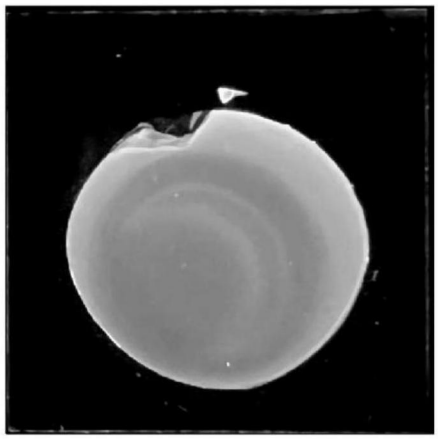


图7

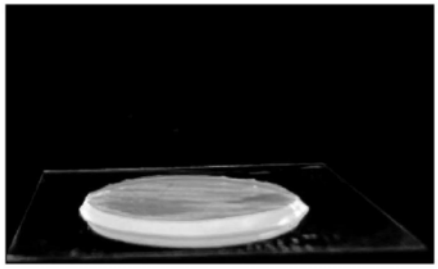


图8

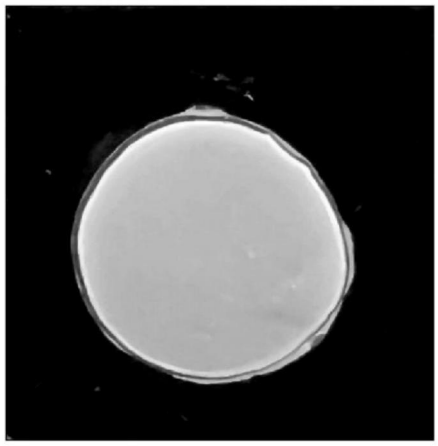


图9

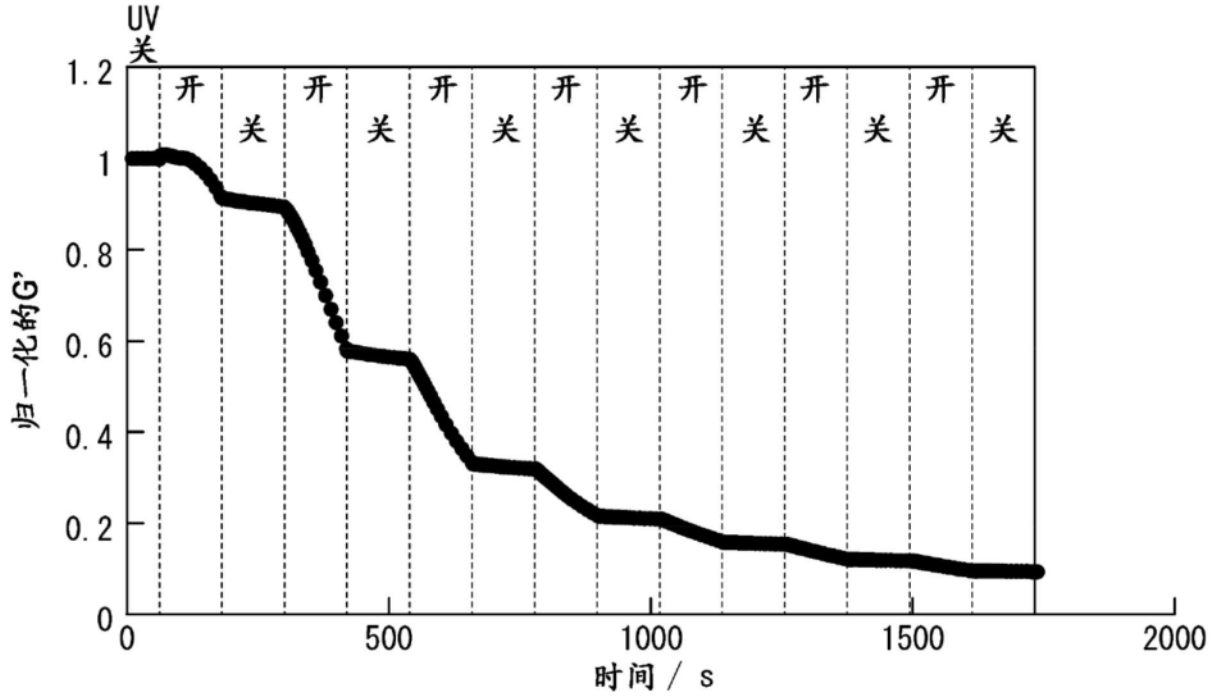

UV
关
开
关
开
关
开
关
开
关
开
关
开
关
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
归一化的G'
0
500
1000
1500
2000
时间 / s

图10

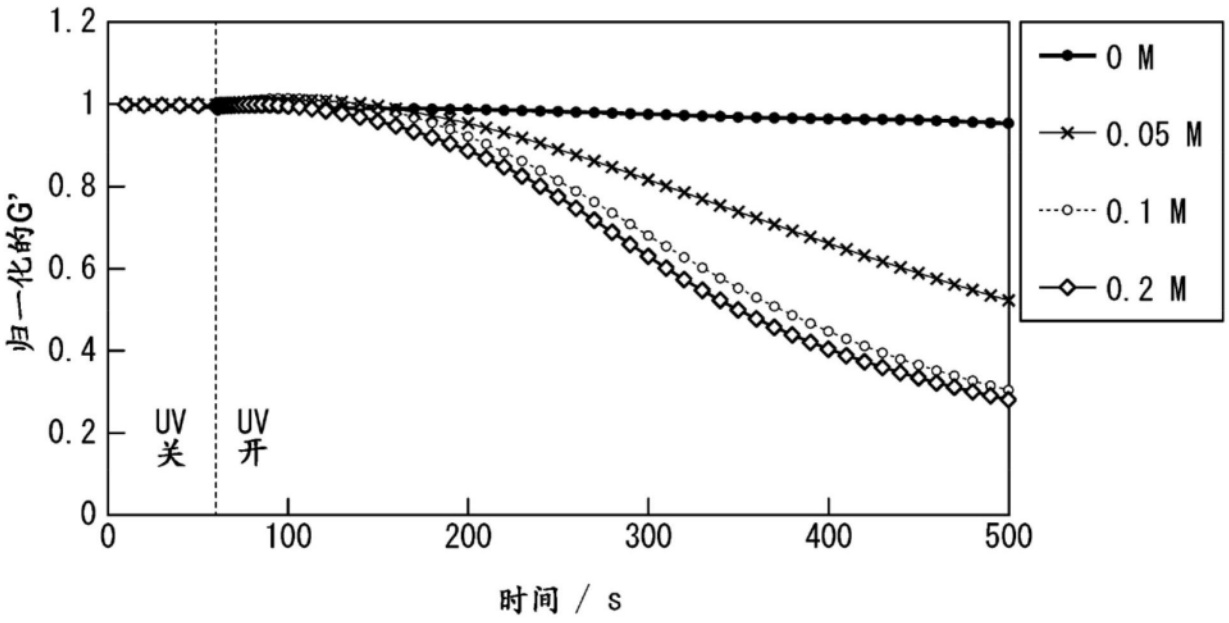

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
归一化的G'
UV
关
UV
开
0
100
200
300
400
500
时间 / s
0 M
0.05 M
0.1 M
0.2 M

图11

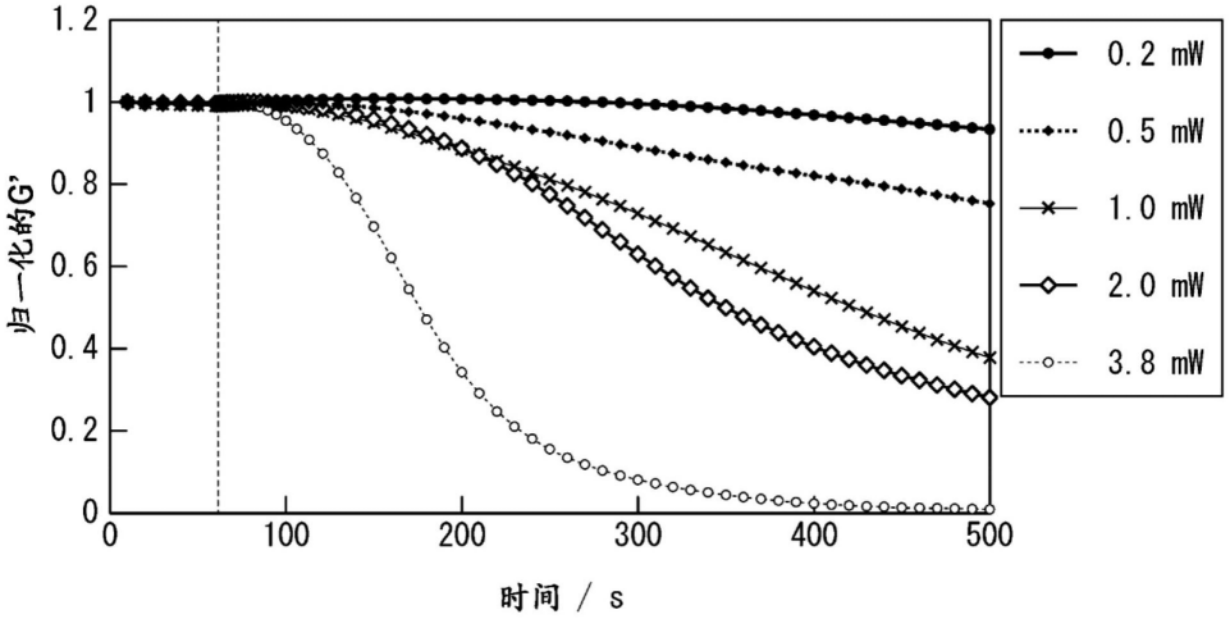

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
归一化的G'
0
100
200
300
400
500
时间 / s
0.2 mW
0.5 mW
1.0 mW
2.0 mW
3.8 mW

图12

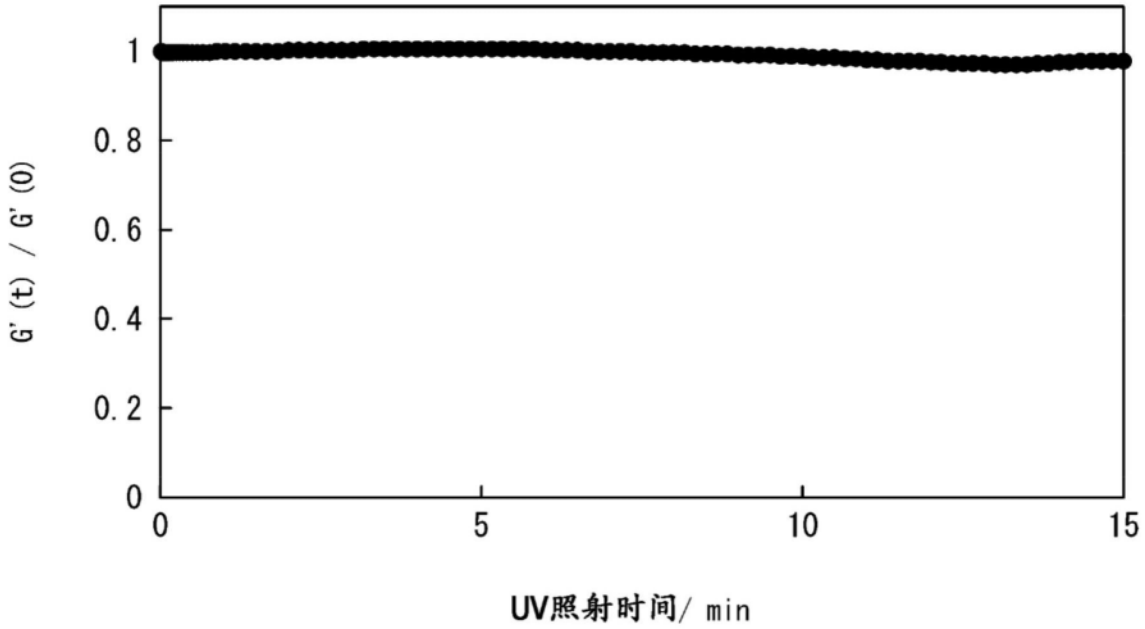

1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
G'(t) / G'(0)
0
5
10
15
UV照射时间/ min

图13

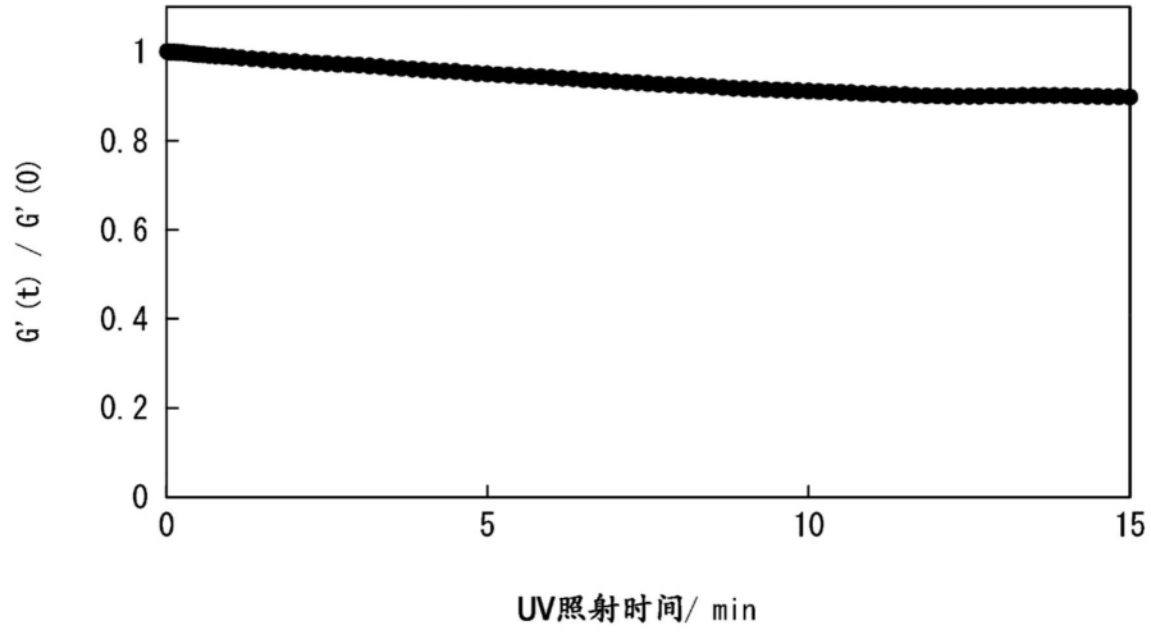

1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
G'(t) / G'(0)
0
5
10
15
UV照射时间/ min

图14

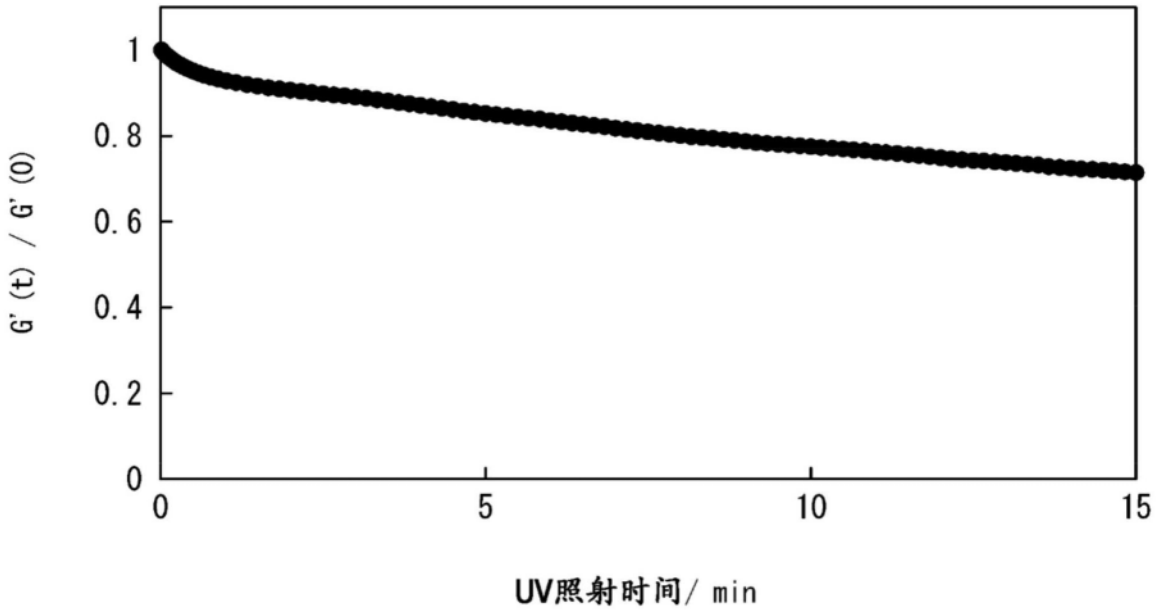

1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
G'(t) / G'(0)
0
5
10
15
UV照射时间/ min

图15