

氏 名	さか い わたる 坂 井 亙
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1633 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Photochemical Reactions via Two-Photon Ionization in Polymer Solids (高分子固体中における二光子イオン化経路光反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 山 本 雅 英 教 授 宮 本 武 明 教 授 山 岡 仁 史

論 文 内 容 の 要 旨

高分子固体中における光誘起電子移動反応の特性を明らかにすることは光機能性高分子の分子設計の上で重要である。本論文は、高分子固体中における低分子芳香族発色団の二光子イオン化反応において、放出電子や電荷再結合反応の特性を明らかにするとともに、捕捉電子により誘起される高分子媒体の分解反応の機構を解明した研究成果をまとめたものであり、序論および2編7章からなっている。

序論では本研究の目的とその背景、そして本論文の概要をまとめている。

第1編では、高分子固体中における低分子芳香族化合物の二光子イオン化過程を、発光や光吸収、過渡吸収などの分光学的測定により検討している。第1章は、エステル基を持つ高分子のフィルム中にベリレン発色団を分散させ、二光子イオン化により生成する親カチオンと放出電子との間で起こる電荷再結合反応に及ぼす高分子媒体の影響を調べている。その結果、電荷分離の寿命は高分子媒体の分子運動や電子親和力に依存することを明らかにしている。

第2章では、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 媒体中に分散させたテトラメチル-*p*-フェニレンジアミン (TMPD) あるいはテトラメチルベンジジン発色団の二光子イオン化により生成する親カチオンと放出電子との間で起こる電荷再結合反応について、電子トンネリングによる長距離型電子移動モデルを用いて実験結果をよくシミュレーションで見出している。その結果、放出電子は親カチオンから約3 nm離れた位置を中心として分布していることを明らかにしている。

第3章では、TMPDとともに低分子電子捕捉剤をPMMA中に分散させ、TMPDの一光子的電子移動による蛍光消光反応、および二光子イオン化におけるアニオンラジカル生成反応における電子捕捉半径をペランモデルを用いて推定している。その結果、一光子過程においては電子捕捉剤の活性半径は約1 nmであるが、二光子過程では3 nm以上となることを見出している。

第4章では、電子供与基であるカルバゾール基と電子受容基であるテレフタレート基をメチレン鎖やシクロヘキサン環でつないだ分子内電子移動系を合成し、その一光子蛍光消光あるいは二光子イオン化反応に

について検討している。その結果、一光子的にはペランモデルによる静的な電子移動の解釈が可能であるが、二光子イオン化においては放出電子は余剰エネルギーを持つものとして、動的な考察が必要であることを示している。

第2編では、高分子媒体中に分散した発色団の二光子イオン化により誘起される媒体高分子の分解反応について検討している。第5章では、TMPDを分散させたPMMAにレーザー光を照射した後の分子量分布をGPCを用いて測定し、その溶出曲線のシミュレーションから切断効率を求めている。その結果、電子捕捉により生成したPMMAアニオンラジカルを反応開始種とする主鎖切断反応が起こることを実証し、その反応効率をPMMAアニオンラジカルに対して約0.3と求めている。

第6章では、第5章で示されたPMMAの光増感分解反応をESR測定を用いて観測し、スペクトル解析から反応機構を検討している。その結果、反応開始種は放出電子捕捉により生じた側鎖エステルアニオンラジカルであることを示し、またそのエステル側鎖の分解および脱離によって主鎖3級ラジカルが生成すること、およびその主鎖ラジカルの β 切断によって主鎖切断が起こることを明らかにしている。

第7章では、幾種類かのポリメタクリル酸アルキルエステルおよびポリメチルイソプロペニルケトン媒体とした場合に起こる光増感分解反応をESR測定およびGPC測定により検討している。その結果、いずれの高分子の場合にも、第5章、第6章で確認されたものと同様な機構で分解が起こることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

高分子固体中における光誘起電子移動反応の特性を明らかにすることは光機能性高分子材料を設計する上で重要である。本論文は、高分子固体中において長寿命の電荷分離を起こす二光子イオン化反応について、放出電子や電荷再結合反応の特性を明らかにすると共に、捕捉電子により誘起される高分子媒体の分解反応の機構を解明したものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 二光子イオン化において、長寿命の電荷分離状態を実現するには、電子親和力が大きく、 T_g の高い高分子が望ましいことを明らかにした。

2. 電荷再結合反応は電子トンネリングによる長距離型電子移動で説明できることを明らかにした。また二光子イオン化においては、電子の放出距離は3～4 nmであることを明らかにした。

3. ポリメタクリル酸メチルやポリメチルイソプロペニルケトンは、溶質分子の二光子イオン化によって放出される電子の捕捉により主鎖切断反応が起こることを見出した。

4. 主鎖切断の反応機構としては、電子捕捉によって生じた側鎖エステルアニオンラジカルが開始種であること、側鎖エステルの脱離によって生じた主鎖3級ラジカルからの β 切断により主鎖切断が起こることを明らかにした。その反応効率は側鎖エステルアニオンラジカルに対して約0.3と求められた。

以上要するに本論文は、高分子固体中で起こる二光子イオン化反応の特性を明らかにするとともに、電子捕捉により起こる高分子媒体の分解反応の機構を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また平成9年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。