

氏 名	おお おか まさ たか 大 岡 正 孝
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3799 号
学位授与の日付	平 成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	カルバゾール系モノマーの重合過程に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 西 本 清 一 教 授 中 條 善 樹

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、カルバゾール系モノマーの重合機構や重合速度を、主として光重合を中心に研究した成果をまとめたものであって、3部9章からなっている。

第1章は序論であり、研究の背景を述べるとともに、研究対象とした励起錯体の分光的特徴や光反応の概要、重合成長反応速度評価法ならびに精密重合法について、関連する研究の経緯と学術的意義について述べ、さらに第2章以下の本研究の概要を記している。

第I部では、励起電荷移動錯体の関与するN-ビニルカルバゾール (VCZ) の光重合についての研究成果を述べている。

第2章では、VCZと、電子受容体 (A) としてベンゼンカルボン酸メチルエステル誘導体とを用い、各種溶媒中でVCZが形成する励起錯体の特性を詳細な分光測定により研究した。非極性溶媒中ではVCZはAとの間の光電子移動により1:1の励起錯体を形成することを明らかにした。さらに溶媒の極性を変化させることによって、励起錯体が極めて大きな極性構造を有することを明らかにした。さらにこの系の全素過程の反応速度定数を決定し、励起錯体形成が拡散律速で起こり、その解離にはA分子の電子親和力と溶媒の極性が大きく影響することを見出した。

第3章では、レーザーフォトリシスによりナノ秒域での過渡吸収スペクトルを測定し、極性溶媒中においてVCZカチオンラジカルの吸収、A分子のアニオンラジカルの吸収を捉えることに成功した。極性溶媒中でこれらの吸収を解析することにより、過渡種はカチオンラジカルとアニオンラジカルの再結合によって失活することを示し、さらにフリーイオンラジカル濃度の定量化のために光電流を測定した結果、イオン解離の収量は溶媒の極性によって支配されていることを明らかにした。またA分子の電子親和力を変化させ、逆電子移動速度定数をイオン化収率より求めた。これらの事実より、重合開始種であると考えられるイオンラジカルの量子収率を向上するためには、溶媒の極性と電子受容種の選択により逆電子移動を抑制することが重要であることを明らかにした。

第4章では、VCZ-A系での光反応生成物の分析により、反応機構を解析した。VCZカチオンラジカルは環化二量体を主生成物として与え、スチレン (St) 誘導体の光反応で見られるテトラリン型二量体やメトキシ付加物が検出できないことから、VCZカチオンラジカルのカチオン性が非常に弱いことを示した。添加剤の効果ではカチオン禁止剤の添加により、二量体カチオンラジカルのカチオン部を捕捉することによってラジカル重合が進行した。一方、ラジカル禁止剤を添加するとVCZカチオンラジカルのラジカル部位が捕捉され、カチオン重合が進行した。このようにカチオンラジカルのカチオン部またはラジカル部を捕捉することによって重合反応機構を制御できることを示した。

第II部では、パルスレーザー重合 (PLP) 法をVCZに適用し、これまで確定されていなかったVCZのラジカル重合の成長反応速度定数を決定することに成功している。

第5章では、PLP法の優れた特徴を概説するとともに、本研究で用いた装置と光重合開始剤系によりStのラジカル重合の成長速度定数 k_p を求めた。またその結果をIUPACグループのデータと比較し、測定法の検証を行った。続いて、PLP

法をより汎用の測定法にするために、レーザー光に代えて、簡便に励起波長を選択できる水銀灯を用いることを試みた。水銀灯の光を回転セクターによりパルス化することにより、PLP法の原理に従って、VCZのラジカル重合の成長速度定数 k_p を測定できることを示した。さらに計算機シミュレーションにより、回転セクターを用いた簡便法の適用範囲と妥当性を明らかにした。

第6章では、これまで不確定であったVCZの成長反応速度定数をPLP法を用いて正確に測定した。351nmのエキシマレーザー光により励起できる光開始剤を用いることにより、明瞭な分子量分布の変曲点が観測された。得られたデータからアレニウスパラメーターを決定するために非線形最小自乗法を使い k_p を評価したところ、30℃、ベンゼン中の値は、 $k_p = 4.16 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ となり、これまでの回転セクターディラトメトリー法により求められていた他の研究者のTHF中での報告値の約300倍、またベンゼン中での値の4.5倍となることを示した。

第7章では、これまで未知であったN-ビニルインドール (VI) の成長速度定数を30℃から70℃までの広い温度範囲でPLP法によって測定した。旧来の重合速度測定法では副反応が観測されるため速度論的解析が困難であったが、PLP法ではサイズ排除クロマトグラフィーにより分子量分布曲線に特徴的な極大が観測された。これにより、はじめてVIのラジカル成長反応速度定数を決定し、小さな活性化エネルギーと高い反応性をもつというVIの特徴的な性質を明らかにした。

第Ⅲ部では、カルバゾール基を有する機能性モノマーの精密重合に関する研究を展開している。

第8章では、光機能性を有するカルバゾール誘導体モノマー (CzEMA) の制御重合を目指して、原子移動ラジカル重合を行った。また、電子励起エネルギーの受容基であるアントラセン (An) 基を持つ開始剤を新たに合成してリビングラジカル重合を試み、分子量分布が狭く設計通りの分子量をもつ高分子を合成することに成功した。また¹H NMRスペクトルや吸収スペクトルよりAn基がポリマー末端に定量的に導入されることを確認した。得られた高分子の蛍光分光測定より、カルバゾール基から鎖末端のAn基へ高効率で励起エネルギーが移動する光増感系であることを示し、この高分子系が光機能性材料を作製する有用な方法であることを示した。

第9章では、カルバゾール基をもつジアセチレン結晶の固相光重合を研究した。An基をもつジアセチレンとの混晶を用いて重合過程を検討した結果、光重合では放射線重合と異なり誘導期はみられず、光吸収後の初期段階で起こるエネルギー移動により、効率よくジアセチレンの光重合が開始されるという機構を明らかにした。

結論では、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光・電子機能材料として有用なカルバゾール系高分子を合成する重合過程を、主として光重合の立場から研究した結果をまとめたものである。レーザー励起分光、光電流測定等による詳細な実験結果をもとに重合機構や反応速度を定量的に明らかにし、さらに、制御ラジカル重合、固相重合によるカルバゾール系高分子の精密合成について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. イオン化ポテンシャルの低いモノマーであるN-ビニルカルバゾールが各種電子受容体との間で1:1の励起電荷移動錯体を形成し、この錯体が光重合の開始種となることを見出した。溶媒の極性や電子受容体の電子親和力に依存して、モノマー蛍光の消光や錯体蛍光の収量が大きく系統的に変化することを示し、これらの適切な選択により光重合を効率良く開始できることを明らかにした。
2. パルスレーザー励起による過渡吸収分光測定ならびに光電流測定により、イオンラジカルの定量とフリーイオンの定量を行った。これにより、光励起を起点とする錯体形成速度、解離速度等が明らかになり、溶媒極性と逆電子移動の関係から、重合開始種の量子収量を向上させるためには溶媒極性が重要な要素であることを示した。
3. N-ビニルカルバゾールと電子受容体の光重合系において、反応生成物の一つである環化二量体の構造を明らかにした。これによりカチオンラジカルとその二量体を經由する反応機構を解明した。また、適切な添加剤によりカチオン部あるいはラジカル部を捕捉することにより、重合反応を制御できることを明らかにした。
4. パルスレーザー重合法をN-ビニルカルバゾールおよびN-ビニルインドールに適用し、これまで未確定であったラジカル重合成長速度定数を決定することに成功した。これにより同モノマーの高い成長反応性を定量的に示した。

5. カルバゾール基を有する機能性モノマーの精密重合を行った。メタクリル酸エステル型のモノマーでは原子移動ラジカル重合法によるリビング重合が可能であることを示し、分子量が制御されたカルバゾール系高分子を基に、開始末端への光機能基の導入やブロック重合体の合成が可能であることを実証した。またジアセチレン型モノマーの固相光重合では、その光初期過程を明らかにした。これらは新たな機能性高分子の精密合成に有用な知見を与えている。

以上のように本論文は、光・電子機能性材料として重要なカルバゾール系モノマーの重合過程について、励起電荷移動錯体に関与する光重合機構を解明するとともに、ラジカル重合成長反応速度定数を定量し、さらに精密重合に展開させたものであり、その研究成果は、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16年2月2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。