

【205】

氏 名	藤 本 徳 治 ふじもと とくじ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 219 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	色素増感光重合に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 堀 尾 正 雄 教 授 岡 村 誠 三 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

この研究は、リボフラビン磷酸塩（以下 FMN）を増感剤とする、アクリルアミドその他のビニル化合物の光重合をとり扱ったもので、5章からなっている。

第一章の緒言において、著者は色素増感光重合に関する近年の主要な文献を説明し、これらの研究は個々の重合反応の特性をよく記述しているが、最も重要であると考えられる重合開始機構については十分解明がなされていないことを指摘し、著者のこの研究については、特に開始機構に重点をおいてこれを解明し、重合の動力学ならびに種々な因子が反応に及ぼす影響をこの機構に基づいて説明しえたことを記している。

第2章は、試料、測定装置および測定方法について記述している。反応機構を解明する目的で装置には特別の配慮がなされている。重合速度の測定には重量法、熱量計およびディラトメーター法が用いられている。重量法は、生成物の重合度を併わせ知る必要のある場合に用いられ、熱量計は、高温における高速反応の初期過程の解析に利用される。ディラトメーター法では、誘導期間、重合速度、酸素量、吸収スペクトル、過酸化物量を同時に測定できるように装置の工夫が行なわれた。この方法は、反応の初期過程を解明する上に重要な資料を提供している。酸素量の測定には、ポーログラフ式酸素計が用いられた。光源として著者は、500W タングステンランプおよび 300W 蛍光水銀燈を使用している。後者の場合、適当なフィルターを応用することにより、 $365m\mu$ 、 $408m\mu$ および $436m\mu$ の混合光あるいは、それぞれの単色光を分離して実験に供することができる。吸収光量および量子収率を測定するために光量計を使用する一方、反応系に分光器を連結して蛍光および燐光のスペクトルならびにその寿命の測定を行なっている。アクリルアミドその他のモノマーおよび溶剤等は十分精製したものが用いられている。

第3章は、光重合反応の動力学に対するモノマー濃度、FMN 濃度、吸収光量、酸素濃度および温度の影響について述べるとともに、反応過程における過酸化物量の変化およびリボフラビンの退色について記している。主な結果は次に示すようである。

(1) 誘導期間のモノマー濃度 ($0.3 \sim 2.0 \text{ mole/l}$) の 1 乗に逆比例して減少する。これは、モノマーが開始機構に関与していることを示す。また重合速度のモノマー濃度の 1.5 乗に比例する。これは、ラジカルの生成速度がモノマーの 1 乗に比例し、停止反応がラジカルの二分子反応によって起こると仮定した場合の動力学的結果と一致する。

(2) 誘導期間は光強度の 1 乗に逆比例するが酸素量の減少速度は光強度の 1 乗に正比例する。

(3) FMN 濃度 10^{-6} ないし $2 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$ の間では、誘導期間は FMN 濃度の 1 乗に逆比例する。これは、FMN がモノマーと同様に開始機構に関与していることを示す。一方、定常重合速度は、FMN 濃度が $5 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$ 以上になると急に低下する。これは、FMN あるいはその分解物（主としてルミクロム）が連鎖移動剤として作用するためであると推定される。事実、FMN の濃度が高くなるほど重合度は低下し、重合物はルミクロムと同様の蛍光を示すようになる。

(4) 系中に酸素がない場合は増感光重合は起こらない。すなわち酸素は重合開始のための重要な役割を果たしている。誘導期間は、酸素濃度 10^{-6} mole/l ないし $2.24 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$ （飽和）までは酸素濃度の 1.2 乗に比例して増大する。照射とともに酸素濃度は減少し、ついに零となる。この点で初めて重合が開始する。すなわち誘導期間とは、酸素濃度が零に達するまでの時間を意味する。一方酸素消費速度はモノマー濃度の $\frac{1}{2}$ 乗に比例する。消費された酸素は、重合開始能力をもつ過酸化物に変化する。酸素が誘導期間を延長するのは、励起 FMN 分子を不活性化する作用をもつためであると考えられる。事実、酸素の消費速度は酸素濃度に逆比例する。

(5) 定常状態においては、重合速度は光強度の影響をほとんど受けない。

(6) 重合速度に対する温度の影響は 70°C 以下では非常に小さいが、 70°C 以上では急に顕著になる。 70°C では見掛けの活性化エネルギーは 4.5 Kcal/mole であるが、 70°C 以上では 12.6 Kcal/mole となる。 70°C 以下では光化学的に励起された FMN 分子が一連の反応を誘起して、レドックス機構によってラジカルをつくり、これが重合反応を開始する。これに反して 70°C 以上では、生成した過酸化水素が熱分解して自身ラジカルをつくり、これが重合を開始するものと解せられる。すなわち 70°C 付近を境として反応開始機構に差異のあることが推定される。

(7) すでに述べたように、リボフラビン増感光重合の鍵を握るものは過酸化物である。誘導期間中に溶存酸素の全部が過酸化物に変化する。酸素消費速度がモノマー濃度の $\frac{1}{2}$ 乗に比例したことに対応して、過酸化物の生成速度もまたモノマー濃度の $\frac{1}{2}$ 乗に比例する。さらに過酸化物の生成速度は、FMN の初濃度および光強度の 1 乗に比例する。すなわち過酸化物の生成は励起された FMN 分子の作用に依存していることがわかる。誘導期間の初期の段階では、消失した酸素量に当量の過酸化物の生成していることが確認される。しかし後期においては過酸化物の一部は分解する。

(8) この反応で生成する過酸化物はトリエチルヒ素と反応するのでヒドロパーオキサイドであると推定される。さらにポーラグラフによって半波電位を測定すると、 -1.20 V の値を得る。これは過酸化水素の半波電位に一致し、有機ヒドロパーオキサイドの値と異なる。したがってこの系の中に生成する過酸化物は、過酸化水素であると結論される。

(9) 誘導期間中は FMN の退色は起こらないが、誘導期間が過ぎると急に退色する。誘導期間中は、

FMN の光還元生成物（リユーコ化合物）が酸素と反応して過酸化水素をつくりつつ元の FMN に復帰する。この接触作用のために FMN の分子数よりも遥かに多量の過酸化水素をつくることができる。酸素が全部消費されると、FMN のリユーコ化合物が蓄積して退色が起こる。退色速度は、光強度と FMN 濃度に比例する。

(10) FMN は光により励起分子 FMN' となる。これが水とモノマーとの存在のもとで還元生成物（リユーコ化合物） $\text{FMN}-\text{H}_2$ となる。 $\text{FMN}-\text{H}_2$ は酸素と作用して FMN と H_2O_2 となる。これが誘導期間内に起こる現象である。遊離酸素が全部消費されると、 $\text{FMN}-\text{H}_2$ と H_2O_2 とが作用して OH ラジカルを生成する。このようにレドックス機構により生成したラジカルによって重合が開始する。上に述べた大部分の現象は、この機構によって説明される。

第4章において著者は、上に述べた反応機構に対する考察を裏付けする数多の事実を明らかにするとともに新しい知見を加えている。リボフラビンおよび FMN の水溶液は pH 7 において $373\text{m}\mu$ と $445\text{m}\mu$ に中心をもつ強い吸収を示す。水以外の溶媒あるいは pH の異なる水中における吸収スペクトルを観察すると、 $445\text{m}\mu$ に中心をもつ吸収帯 (I) の位置はほとんど変化しないが、 $373\text{m}\mu$ に中心をもつ吸収帯 (II) の位置は著しく移動する。しかし蛍光の中心は溶剤の如何にかかわらず $534\text{m}\mu$ に固定している。一方水銀燈の $436\text{m}\mu$ の単色光で照射しても、 $365\text{m}\mu$ の単色光で照射しても、重合反応の量子収率にはほとんど差異が見られない。これらの結果を総合すると、FMN 分子は I の吸収帯に該当する光で励起されても II の吸収帯に該当する光で励起されても、共に一旦三重項状態の準位にまで降下し、その状態で準安定に滞留しているうちに化学反応を起こすか、あるいは蛍光を発するか、他の方法でエネルギーを失って基底状態に戻るものと解せられる。すなわち三重項状態が増感反応の機会を与える源となる。若しも水を欠除するか、あるいはモノマーが存在しないときは、三重項状態にある FMN 分子はルミクロムに酸化される。それは吸収スペクトルの変化によって確認される。しかるに、水溶液中でモノマーが共存するときは、三重項状態にある FMN 分子はリユーコ化合物となり退色する。これに空気を送るときは元の FMN に復帰することが吸収スペクトルによって定証される。

この機構において純粋に光化学的な部分は、励起三重項分子がリユーコ化合物に変化するまでの過程である。酸素の存在しない状態で照射してリユーコ化合物をつくり、暗黒中にてこれに酸素を注入すると過酸化物ができてリユーコ化合物は元の色素に帰る。また過酸化物とリユーコ化合物が共存するときは暗黒中においても重合が進行する。すなわち過酸化水素の生成も、ラジカルの生成もともに暗反応である。したがって光重合が進行している途中で光を遮断しても重合は停止しない。そしてリユーコ化合物が全部色素に復帰するまで重合は持続する。定常状態における重合速度がほとんど光強度の影響を受けないのは、開始機構の後半が上記のごとく暗反応であるためである。

リボフラビンがとくにアクリルアミドの重合を促進する理由として、著者は、アクリルアミドが、リボフラビンのイソアロキザジン環の一部と類似の原子配置をもっているため、両分子が会合してエネルギーの授受が容易になるためであると仮定している。

著者はさらにアクリルアミド以外の他の多くのビニル化合物について、FMN による増感重合反応の生起の有無を検討した結果、メタクリアミド、クロトンアミド、アクリル酸、メタクリル酸のように共役二

重結合をもち、水に親和性のあるモノマーには起こり易いが、共役二重結合を欠くか、水に親和性の少ないモノマーには起こり難いことを明らかにしている。

第5章では、これまでの結果をさらに総括的に論じている。

論文審査の結果の要旨

この論文は、リボフラビンリン酸塩（以下 FMN）を増感剤とする、アクリルアミドその他のビニル化合物の光重合に関する研究をとり扱ったもので、とくに色素増感光重合の開始機構に関し、興味ある数多の事実を明らかにしている。これまでの研究においても一応反応機構に関する見解は述べられているが、それらは主としてラジカル生成以後の重合機構に関するものが多く、光の吸収に始まってラジカルが生成するまでの過程に遡ってなされた研究はほとんど見られない。この研究の特徴は、とくにこれらの初期過程を解明している点にある。著者によって明らかにされた開始機構は次のように要約される。

(1) FMN 分子は光により励起されたのち、準安定の三重項状態に到達する。(異なった吸収帯に相当する波長の光で励起されても同一波長の蛍光を発すること、蛍光の寿命の推定結果、燐光の観察等により推論される。)

(2) 三重項状態における FMN 分子は、水とモノマーとの存在のもとでリユコ化合物を生成する。(酸素を含まない系を照射すると退色し、酸素を通ずると復色する。吸収スペクトルの測定によりリユコ化合物の生成が立証される。)

(3) リユール化合物が酸素の作用により元の色素に復帰する際に過酸化水素を生成する。(次の諸点により立証される。(a)酸素を含む系を照射するとある期間退色が起こらない。(b)照射と共に酸素量は減少するが、それに対応して過酸化水素が生成する。(c)酸素消費の動力学と、過酸化水素生成の動力学とは一致し、それらの速度は FMN の濃度と光強度に比例する。(d)ポーラログラフの半波電位は過酸化水素の値に一致する。(e)リユール化合物と酸素との暗反応によっても過酸化水素の生成が立証される。)

(4) (3)の反応によって酸素が全部過酸化水素に変化すると、リユコ化合物が蓄積し始める。すなわち、ここではじめて、リユコ化合物と過酸化水素とが共存することができる。両者が共存するとレドックス系が形成されて OH ラジカルが生成する。そしてこの OH ラジカルが重合を開始する。すなわち、色素増感光重合における誘導期間は、溶存酸素が完全に過酸化水素に還元され、リユコ化合物の蓄積が始まるまで期間に当たる。(リユコ化合物の蓄積は退色によって立証される。レドックス系の形成は暗反応によって証明される。)

(5) 色素増感光重合において、真に光化的な機構は、FMN 分子が光で励起され、それが三重項状態に達し、水およびモノマーの存在のもとにてリユコ化合物を生成するまでの過程であって、リユコ化合物と酸素とによる過酸化水素の生成、および過酸化水素とリユコ化合物とによる OH ラジカルの生成等の一連の反応は光に無関係な暗反応である。従って、定常状態においては、重合速度は光強度の影響をほとんど蒙らず、光を遮断しても、リユコ化合物と過酸化水素が残存する限り重合は進行する。

(6) 上記の機構は 70°C 以下の場合であるが、70°C 以上では、過酸化水素が熱分解して自身で OH ラジカルを生成し、重合を開始する。

これを要するに、この研究は、リボフラビンによるビニル化合物の増感光重合に関し、その開始機構を解明するとともに、数多くの興味ある事実を明らかにしたもので、学術上ならびに実際上貢献するところが少なくない。よって、この論文は、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。