

称号及び氏名	博士（工学） 大場 忠裕
学位授与の日付	平成 2007 年 3 月 31 日
論 文 名	「Development of Photobase Generators and Their Applications to Photocrosslinking System」 (光塩基発生剤の開発と光架橋系への応用)
論文審査委員	主査 白井 正充 副査 水野 一彦 副査 中澄 博行 副査 谷口 久次

## 論文要旨

光硬化系は、熱硬化系に比べて短時間での硬化が可能であり、省エネルギー・低コスト・低 VOC (Volatile Organic Compounds) といった利点を有している。現在、光硬化材料は、フォトレジストや塗料、印刷、接着剤等の多くの分野で利用されている。光硬化系は、硬化・架橋が可能なモノマーやポリマーと光開始剤からなっている。光開始剤としては、主として、光照射によってラジカルを生成する光ラジカル開始剤と光照射によって強酸を生成する光酸発生剤が用いられている。光ラジカル開始剤を用いる多官能アクリルモノマーの光硬化は、硬化速度が速いが、空気中の酸素によって、硬化が阻害される欠点がある。一方、光酸発生剤は多官能エポキシ化合物やビニルエーテルの光硬化の開始剤として用いられている。この硬化系は酸素の阻害を受けることがない。しかしながら、光酸発生剤を用いた光硬化系は、系中に残存する酸が金属材料の腐食を引き起こすなど、用途によっては使用が困難である。このような問題点を解決するために、光照射によってアミンのような塩基性物質を発生する光塩基発生剤を用いた光硬化系が注目されている。光塩基発生剤を用いた硬化系は酸素の阻害を受けにくく、多官能エポキシドをはじめ多くの硬化反応に利用することができる。しかしながら、光塩基発生剤を用いた効率の良い光硬化系の報告例は少ない。

このような背景に基づいて、本研究では高効率な光塩基発生剤の開発および光塩基発生剤を用いた新たな光硬化・架橋系の開発を目的として行い、その研究成果をここにまとめた。本論文は 6 章から構成されている。

第1章では、光塩基発生剤の開発と光塩基発生剤の光架橋系への応用の現状と本研究の目的について述べた。

第2章では、アシルオキシイミノ基を有する新規二官能光塩基発生剤の合成と254 nm光による光反応性およびポリグリシジルメタクリレート(PGMA)を用いた光架橋系への応用を検討した。二官能光塩基発生剤である2-アセトナフトン= $O,O'$ -1,3-フェニレンジアセチルジオキシムとアセトフェノン= $O,O'$ -1,3-フェニレンジアセチルジオキシムの254 nm光における光分解の量子収率は、それぞれ対応する単官能化合物である2-アセトナフトン= $O$ -フェニルアセチルオキシムやアセトフェノン= $O$ -フェニルアセチルオキシムと同等であった。また、254 nm光照射によるジアミンの生成収率は光分解率の約50%であり、単官能化合物のモノアミン発生効率と同等であった。しかしながら、光塩基発生剤を含んだPGMAの光架橋系では、二官能光塩基発生剤を用いたほうが単官能光塩基発生剤を用いた場合よりも効率よく架橋した。二官能光塩基発生剤は高効率な光架橋系の構築に有用であることを明らかにした。

第3章では、多官能光塩基発生剤を開発する立場から、光塩基発生型モノマーとしての2-アセトナフトン= $O$ -アクリロイルオキシム(AANO)とメチルアクリレート(MA)のコポリマーを合成し、光塩基発生剤としての性能を評価した。光塩基発生型ポリマーとしては、ABA型トリブロックコポリマーとランダムコポリマーを可逆的付加-開裂連鎖移動(RAFT)重合法によって合成した。ポリマー中のモノマー配列の違いによる光反応性やPGMAに対する光架橋剤としての効率の違いを検討した。トリブロックコポリマー(AANO-*block*-MA-*block*-AANO)とランダムコポリマー(AANO-*ran*-MA)の254 nm光照射におけるアシルオキシイミノユニットの光反応性は、ほとんど同じであり、ポリマー中のモノマー配列の違いによる差は見られなかった。一方、AANO-*block*-MA-*block*-AANOとAANO-*ran*-MAを含むPGMAの光架橋においては、AANO-*ran*-MAよりもAANO-*block*-MA-*block*-AANOのほうが高効率な架橋剤として作用した。光架橋剤としての効率はポリマー中に生成するアミノ基の配列に強く依存することがわかった。

第4章では、光塩基発生剤を用いた再可溶化型光架橋系の構築について述べた。熱分解しやすいカルボン酸の第三級エステルと架橋ユニットとしてのエポキシを有する1-メチル-1-(6-メチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチルメタクリレート(MOBH)の重合によりオリゴマー(oligo(MOBH))を得た。光塩基発生剤を添加したoligo(MOBH)薄膜は光照射とそれに続く160 °C以下の加熱により架橋し、有機溶媒に不溶となった。一方、架橋したoligo(MOBH)は180 °C以上の加熱処理によって熱分解ユニットが分解し、架橋構造が崩壊するためにメタノールに可溶となった。この系での光架橋と再可溶化挙動はポリマーの分子量に依存し、高分子量体では再可溶化挙動は見られなかった。2-アセトナフトン= $O$ -アクリロイルオキシム(AANO)とMOBHのコオリゴマーでは、光照射後

140~180 °Cで加熱を行うと有機溶媒に不溶となり、不溶化効率は架橋部位となる AANO ユニットの割合が多い程、高かった。一方、再可溶化においては、200 °C以上の加熱を行うことで、有機溶媒に可溶となったが、AANO ユニットの割合が多いコオリゴマーは、有機溶媒に完全には溶解しなかった。AANO の光分解によって生成したアミノ基と MOBH の熱分解によって生成したカルボン酸とのイオンコンプレックスによる架橋構造形成のためと考えた。分子量や組成を制御することで光塩基発生剤を用いた再可溶化型光架橋系の構築が可能であることがわかった。

第5章では、アシルオキシイミノ基あるいはカルバモイルオキシイミノ基を側鎖に有するポリマー型光塩基発生剤の可視光増感反応とそれらを用いた可視光架橋反応について述べた。アセトナフトンオキシムあるいはアセトフェノンオキシムから誘導したアシルオキシイミノ型およびカルバモイルオキシイミノ型光塩基発生剤の 405 nm 光における光分解の量子収率は用いた増感剤に依存し、イソプロピルチオキサントン > 7,7'-ジデカノキシ-3,3'-ケトビスクマリリン > 7,7'-ビス(ジエチルアミノ)-3,3'-ケトビスクマリリンの順で減少した。この順は増感剤の三重項エネルギー準位の低下する順と一致していた。光分解の量子収率は光塩基発生剤のオキシム部位の構造にも依存しており、三重項エネルギーの低いアセトナフトンオキシムから誘導した光塩基発生剤の方が優れていた。光塩基発生剤のモデル化合物を用いた増感剤のりん光消光の結果から、増感剤を添加したポリマー型光塩基発生剤の光反応は三重項エネルギー移動によって起こるものと考えた。

アシルオキシイミノ基を側鎖に有するポリマーでは、光照射とその後の加熱処理により有機溶媒に不溶となった。不溶化は発生したアミノ基間での水素結合により架橋構造が形成されるためと考えた。一方、カルバモイルオキシイミノ基を側鎖に有するポリマーの光不溶化は、光照射により発生したアミノラジカル同士の再結合によるものと考えた。光増感剤を用いたポリマー型光塩基発生剤の可視光架橋系を構築することができた。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめた。

## 審査結果の要旨

本論文は、紫外線照射によりアルキルアミンを生成する新規光塩基発生剤の開発とそれらを用いたエポキシ基含有ポリマーの光架橋材料の開発に関する研究成果をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

(1) アシルオキシイミノ基を有する新規二官能光塩基発生剤を合成した。254 nm 光における光分解の量子収率およびアミン生成の量子収率は、対応する単官能化合物と同等

であることを見出した。また、エポキシ含有ポリマーの光架橋においては、二官能光塩基発生剤は単官能同族体に比べ、高効率であることを見出した。

(2) 多官能光塩基発生剤として、ABA 型トリブロックコポリマーとランダムコポリマーを可逆的付加 - 開裂連鎖移動重合法によって合成した。トリブロックコポリマーとランダムコポリマーの 254 nm 照射における光反応性は、ほとんど同じであり、ポリマー中のモノマー配列の違いによる差は見られなかった。しかしながら、エポキシ基含有ポリマーの光架橋においては、ランダムコポリマーよりもトリブロックコポリマーのほうが高効率な架橋剤として作用することを明らかにした。

(3) 熱分解しやすいカルボン酸の第三級エステルと架橋ユニットとしてのエポキシを有するモノマーの重合によりベースポリマーを得た。光塩基発生剤を添加した薄膜は照射により架橋し、有機溶媒に不溶となった。一方、架橋したポリマーは 180 °C 以上の加熱処理によってメタノールに可溶となった。光塩基発生剤を用いた再可溶化型光架橋系を新規に開発した。

(4) アシルオキシイミノ型およびカルバモイルオキシイミノ型光塩基発生剤の 405 nm 光を用いる光分解の増感剤として、ケトクマリン系化合物に着目し、その増感能と増感機構を明らかにした。光塩基発生剤による増感剤のりん光消光の結果から、増感剤を添加したポリマー型光塩基発生剤の光反応は三重項エネルギー移動によって起こる事を明らかにした。さらに、増感能は増感剤の三重項エネルギー準位と光塩基発生剤の三重項エネルギーの差に依存することを示した。

以上の結果は、光塩基発生剤を用いた光架橋性樹脂材料の開発に関して、新しい材料設計の指針を与えるものであり、今後の光架橋・硬化材料の開発に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。

本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。