



Title	ヨウ素－アミン系によるメタクリル酸メチルの光重合
Author(s)	坂井, 在廣
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31301
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	坂 井 在 廣
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 2 8 8 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 3 月 15 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	ヨウ素—アミン系によるメタクリル酸メチル の光重合
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 野 桜 俊 一 (副査) 教 授 谷 久 也 教 授 湯 川 泰 秀 教 授 林 晃 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

ヨウ素によるビニルモノマーのラジカル重合は、ヨウ素が強力なラジカル補捉剤として作用し、重合は全く禁止されることが知られている。しかし、ヨウ素はアミン類と電荷移動錯体(CT錯体)を形成することがよく知られており、ヨウ素に種々のアミンを添加した系でビニルモノマーの重合が開始されることを見出した。そこで本研究では、ヨウ素—アミン系によるメタクリル酸メチル(MMA)の光重合を動力学的に検討するとともに、併せてヨウ素とアミンの反応生成物を検討することによりこの系での光重合開始機構を解明した。この系での光増感効果はアミンの種類により差があり、第2、第3アミンは重合促進効果があるが、第1アミン、芳香族アミンでは増感効果は認められなかった。オキシアルキルアミンはいずれも著しい増感効果を示し、ポリアミン類も光増感効果を示すが熱重合開始能もある。 I_2 —トリエチルアミン(TEA)系、 I_2 —モノエタノールアミン(MEA)系によるMMAの光重合は2分子停止を伴うラジカル重合で、 I_2 濃度とアミン濃度の比により誘導期が変化する。また、これらの系からアミンのヨウ化水素酸塩と油状物が得られ、HI塩は殆んど増感作用を示さないのに対し、油状物は誘導期なしに光重合を開始することがわかった。これらの事実より I_2 -TEA系および I_2 -MEA系ではCT錯体の分解により夫々のアミンのHI塩と $(Et)_2N-CHI-CH_3$ および $HOCH_2CH_2N=CHCH_2OH$ と推定される油状物が生成し、これらの生成物の光分解により生ずるラジカルから重合が開始する機構を提案した。さらにTEAの代わりにポリ(N,N-ジエチルアリルアミン)を用いた系でグラフトポリマーが得られることから、この機構が支持された。また光照射でヨウ素原子とフェニルラジカルに解離することが知られているヨードベンゼン(IBz)とTEA系での光重合を検討し、大部分はフェニルラジカルから重合開始するが一部は生成した I_2 -TEA系からも重合の起っていることを明らかに

した。さらにアミンの果す役割を明確にするために IBz-Na₂S₂O₃ 系での光重合を行ない、禁止作用を有する I₂ を Na₂S₂O₃ が還元することで重合が開始することを明らかにした。従ってアミンは I₂ の捕捉剤となりその禁止作用を抑制するばかりでなく、I₂-アミンの反応生成物が開始剤にもなるという I₂ とアミンの興味ある挙動と相互関係が、研究を通じて明らかにされた。また I₂ と種々のアミンとの反応もこの関係を裏付けるものであり、I₂ による置換反応で生成した HI を過剰のアミンが捕捉し、常温でアミンのヨウ素置換体を生成することを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

ヨウ素はメタクリル酸メチルなどのラジカル重合において強力な禁止作用を示すことが知られている。これにある種のアミンが共存すると逆に光増感効果を示すことを坂井君は見出した。本論文はこのようなヨウ素-アミン系による光増感重合について、その開始機構を明らかにしたものである。

代表的な開始系として、ヨウ素-トリエチルアミン系およびヨウ素-モノエタノールアミン系を選び、まず、動力学的および共重合の手法によってこの重合反応がラジカル機構で進行することを推定した。次に、ヨウ素とアミンの反応をくわしく調べた結果、反応中間体として Et₂N-CHI-CH₃ および HOCH₂CH=NCH₂CH₂OH と推定される物質がそれぞれの系で生成し、これらの光分解によって開始ラジカルが生成する機構を提案した。この系での光増感重合では多くの場合誘導期が認められたが、その原因は未反応のヨウ素によるものであることを明らかにした。

さらに、ポリマーアミンを開始剤の一部としてヨウ素と組合せて用い、グラフトコポリマーの生成を確かめることによって、この開始機構を支持する結果を得ている、したがって、アミンはヨウ素の捕捉剤としてその禁止作用を抑えるのみでなく、ヨウ素との反応によって開始剤をも与えることが明らかとなった。

このように本論文はメタクリル酸メチルの光重合におけるヨウ素-アミン系の光増感機構を明らかにしたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。