

| | |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title | (2+2) 付加型感光性樹脂に関する研究 |
| Author(s) | 田中, 秀明 |
| Citation | 大阪大学, 1979, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/32389 |
| 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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | |
|---------|-------------------------------|
| 氏名・(本籍) | 田 中 秀 明 |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 4 4 5 1 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 54 年 1 月 6 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 | (2+2) 付加型感光性樹脂に関する研究 |
| 論文審査委員 | (主査) 教 授 櫻井 洸 |
| | 教 授 松田 治和 教 授 園田 昇 教 授 大平 愛信 |
| | 教 授 阿河 利男 教 授 竹本 喜一 教 授 笠井 暢民 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光架橋反応を行う高分子の内、優れた物性をもつ (2+2) 付加型感光性樹脂の開発をめざして、光化学的な観点から研究した結果をまとめたもので、緒言および5章からなっている。

第1章ではケイ皮酸置換体を感光基とする感光性樹脂を合成し、パラニトロ体がパラメトキシ体や無置換体と異り三重項状態での反応の寄与が大きいことを見出している。

第2章ではケイ皮酸よりも二重結合の多いシンナミリデン酢酸を感光基とするポリ(ビニルシンナミリデンアセテート)を合成し、これが(2+2)付加型光化学反応を起して、しかもケイ皮酸では感光しない600nm近くの長波長光によっても増感されることを認めている。

第3章ではケイ皮酸およびシンナミリデン酢酸の α 位置置換体を感光基とする感光性樹脂を合成し、その中でポリビニル α -シアノシンナミリデンアセテートが三重項増感剤であるローズベンガルによって波長600nmまで増感され、また暗所での熱的な反応が少く、長期間安定に貯蔵出来る優れた性能をもつことを見出している。また感光基の分子構造の平面的なものが感光度が高く、かさ高い置換基によって分子がねじれているものでは低いことを見出している。

第4章ではシンナミリデン酢酸系の感光性樹脂が光可逆反応の特性をもつことを見出している。すなわち350nm以上の長波長光を照射すると(2+2)付加反応が起るが、254nmの短波長光によりこの付加体は分解してもとのオレフィンを生成し、しかもこの反応はくり返すことが出来る等の現象について詳述している。

第5章ではケイ皮酸のベンゼン核をナフタレン核に代えた1および2-ナフチルアクリル酸のエチレングリコールジエステルについて、光照射による(2+2)付加反応とシーストランス異性化反応

を検討し、これら感光基を高分子物質に導入した感光性樹脂の光化学反応に関する反応機構を推定している。すなわち(2+2)付加反応は2-ナフチルアクリル酸が1-ナフチルアクリル酸に比してはるかに速く、二重結合がナフタレン核の平面からのねじれによる立体障害的影響を受けるものと考えている。またトランス-シス異性化反応の量子収率は溶媒の極性によって増大するが、(2+2)付加反応と蛍光の量子収率の溶媒極性依存性はその逆の傾向を示すことを見出している。この結果より異性化反応は三重項状態から起り、付加反応は一重項状態から起っているものと考察している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、オフセット印刷あるいは金属の光エッチング等に注目をあびている(2+2)付加型感光性樹脂について、長波長の光にも高感度を示し、かつ暗所では熱反応が少い安定性の優れたものを見出すことを目的として、ケイ皮酸およびシナミリデン酢酸の各種誘導体を感光基とする樹脂を合成し、光化学的観点から総合的に研究したものである。

- 1) ケイ皮酸よりも二重結合の多いシナミリデン酢酸を感光基とする樹脂は、ケイ皮酸では感光しない600nm近くの長波長光によっても増感され、(2+2)付加型光化学反応が起ることを見出している。
- 2) シアノ基を α 位置換基にもつ α -シアノシナミリデンアセテートを感光基とする樹脂は、三重項増感剤であるローズベンガルによる波長600nmの光に対しても増感され、目標の感度に達していることを認めると共に、暗所での熱的な反応が少く、長時間安定に貯蔵出来る優れた性能をもつ実用に供し得るものであると述べている。
- 3) シナミリデン酢酸系樹脂は300nm以上の長波長光で架橋した後、短波長の254nm光を照射すると、分解してシナミリデン基が再生するという特殊用途が考えられる特性を見出している。
- 4) ケイ皮酸およびシナミリデン酢酸を感光基とする樹脂の(2+2)付加反応の機構を解明するため、1および2-ナフチルアクリル酸のエチレングリコールジエステルのような低分子化合物について研究し、感光基の分子構造が平面的なものが感光度高く、反応も速く、分子のねじれによる立体障害の影響があることを考察している。

以上のように、本論文は利用開発が益々期待される(2+2)付加型感光性樹脂に関する多くの新見見を含み、その応用に対しても示唆を与えるものであり、学術ならびに工学上貢献する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。