

Title	ピリジニウム塩によるメタクリル酸メチルの光重合
Author(s)	田淵, 研三
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34832
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)	た ぶち けん ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6 7 3 8 号
学位授与の日付	昭 和 60 年 3 月 4 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	ピリジニウム塩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 阿 河 利 男 教 授 松 田 治 和 教 授 園 田 昇 教 授 大 平 愛 信 教 授 竹 本 喜 一 教 授 笠 井 暢 民

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、特異的で選択的な新しい型の光増感剤としてピリジニウム塩に着目し、これによるメタクリル酸メチル (MMA) の光重合を行ない、光増感機構の解明とその有効利用について検討したものであり、8章より構成されている。

第1章では、ピリジニウム塩の光増感性を知るための研究を行い、臭素光増感重合における開始機構とピリジンなどの添加物効果を調べている。

第2章では、ピリジン-臭素錯体による MMA の光重合について検討し、この場合の真の光増感種は重合系内で生成する臭化 N-置換ピリジニウムであることを明らかにしている。

第3章では、ピリジン-臭素錯体とメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルから得られる臭化 N-置換ピリジニウムについて、 ^{13}C -NMR スペクトルにより構造解析を行なっている。

第4章では、臭化 N-ベンジルピリジニウムを用いてメタクリル酸メチルの光重合を行ない、ピリジニウム塩の光増感機構を調べている。その結果、溶液中のピリジニウム塩はフリーイオン、イオン対および CT 錯体の平衡状態で存在し、このうちの CT 錯体が光に敏感で、容易に光分解してピリジニルラジカルとハロゲノラジカルを生成し、不安定なハロゲノラジカルは重合を開始し、安定なピリジニルラジカルは重合の停止反応に関与することを明らかにしている。

第5章では、ピリジニウム塩光増感重合に 1, 2-ジブプロモエタンや四塩化炭素のようなハロアルカンを追加すると重合が促進されることについて検討を行っている。

第6章では、チオシアン化 N-ベンジルピリジニウムが光増感剤としてすぐれていること、また塩化 N-ベンジルピリジニウム-KSCN- CCl_4 系が水-有機 2 相中で相間移動型の光増感剤として利用で

きることを明らかにしている。

第7章では、臭化N-ベンジルピリジニウムによるメタクリル酸メチルの光重合で得られたオリゴマーが再び重合を開始すること、そしてこれはオリゴマー末端に含まれる1,4-ジヒドロピリジン残基に起因することを示している。

第8章では、1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (BNAH)によるメタクリル酸メチルの光重合について動力学および蛍光分析により光開始機構を検討し、励起状態のBNAH (BNAH*)とメタクリル酸メチルの間で電子移動、プロトン移動がおり、1-ベンジル-3-カルバモイルピリジニルラジカルとイソ酪酸メチルラジカルを生成することを明らかにしている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、高分子の合成に関連してビニル重合の開始反応に着目する新しい触媒系を開発し、反応機構の解明とともに、その利用について一連の検討を行ったもので、その主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) メタクリル酸メチルの光重合を、ピリジン・臭素錯体の存在下において研究し、重合系内で生成する臭化N-置換ピリジニウムが反応の光増感種であることを構造解析によって示した。
- (2) 関連化合物である臭化N-ベンジルピリジニウムを用いて同モノマーの光重合を行い、その光増感機構を検討して開始反応の詳細を明らかにし、かつハロアルカン類が重合を促進することを見出した。
- (3) チオシアン化N-ベンジルピリジニウムや1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミドなどの存在によるメタクリル酸メチルの光重合を、動力学ならびに蛍光分析によって研究し、その活性種および開始機構を明らかにし、得られた知見にもとづいて、工業的利用への基礎を確立した。

以上の研究結果は、高分子化学の基礎ならびに工業的応用の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。