

| | |
|--------------|---|
| Title | ヨードニウム塩およびスルフォニウム塩を用いた放射線カチオン重合 |
| Author(s) | 馬, 暁華 |
| Citation | 大阪大学, 1988, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/35966 |
| 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

【24】

| | | | |
|---------|--|------|-----|
| 氏名・(本籍) | 馬 | 暁 | 華 |
| 学位の種類 | 理 | 学 | 博 士 |
| 学位記番号 | 第 | 8072 | 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和63年3月25日 | | |
| 学位授与の要件 | 理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当 | | |
| 学位論文題目 | ヨードニウム塩およびスルフォニウム塩を用いた放射線カチオン重合 | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 林 晃一郎 (副査) 教授 野桜 俊一 教授 中村 晃 助教授 蒲池 幹治 | | |

論文内容の要旨

ジフェニルヨードニウム塩やトリフェニルスルフォニウム塩は、紫外線照射により分解し、ブレンステズ酸を生成するためカチオン重合の光開始剤として用いられている。本研究では、これらの塩を用いた放射線カチオン重合をおこない、パルスラジオリシス法により重合開始過程における塩の効果を検討した。

テトラヒドロフラン (THF) を放射線照射すると、重合開始種であるカチオンが生成するが、重合反応は開始されない。これは、カチオンが同時に生成する溶媒和電子との中和反応により速やかに消失するためである。 $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ や $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ を添加した THF では、溶媒和電子が塩により捕捉され、THF のリビングカチオン重合が開始されることがわかった。パルスラジオリシス法により溶媒和電子による一電子還元反応の動力学的解析をおこなった。 $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ は、 $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ に比べ極めて高い重合収率を与え、 $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ からの連鎖反応機構によるブレンステズ酸の生成が示唆された。

フェニル基やアルキル基、ベンジル基を置換基とする種々のスルフォニウム塩を合成し、これらの塩を用いて THF の光および放射線重合をおこなった。光重合ではベンジル基とフェニル基を持つ塩が高い重合開始効率を示すのに対し、放射線重合では塩による顕著な差異は見られなかった。この結果は溶媒和電子の高い反応性を示すものである。

$\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ および $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ の放射線分解における溶媒の影響を検討した。THF の場合と同じようにエーテルやアルコールのような含酸素溶媒では、塩は溶媒和電子による一電子還元により分解すること、および $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ は溶媒より生成するラジカルの酸化反応を含む連鎖反応機構で分解することがわかった。塩化メチレンのような電子捕捉剤である溶媒では、塩の分解速度は低く、励起状態からの

分解のみが起こるものと考えられる。アセトニトリル溶液では、塩は溶媒和電子による一電子還元で分解するが、 $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ と $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ に顕著な差異が見られなかった。これは、アセトニトリルから生成するラジカルの還元電位が低く、 $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ の連鎖反応による分解が開始されないためである。

芳香族化合物の塩化メチレン溶液のパルスラジオリシスにおいて、溶質ラジカルカチオンの生成が $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ の添加により促進されることを見出した。この結果については、溶媒から生成するラジカルの酸化と芳香族化合物への電荷移動を含む機構を提案した。

論文の審査結果の要旨

放射線や紫外線によって開始される重合反応は樹脂の硬化技術に応用され、種々の重合開始剤が開発されている。紫外線に比べ透過性に優れる放射線を用いた硬化技術の開発は、加速器の発達とともに重要となっている。

ジフェニルヨードニウム塩やトリフェニルスルフォニウム塩は、紫外線照射により分解し、ブレンステズ酸を生成するためカチオン重合の光開始剤として用いられている。馬君はこれらの塩を用いた放射線カチオン重合について光重合とは異なる開始機構を明らかにした。これらの塩は溶媒和電子を捕捉し、一電子還元によって分解し、カチオン重合を開始する。このような塩の効果はテトラヒドロフランの放射線カチオン重合についてパルスラジオリシスと重合動力学的解析により明らかにした。ヨードニウム塩の著しく高い重合開始効率については、ラジカルの酸化反応を含む連鎖反応機構を提案した。また種々の置換基を持つスルフォニウム塩を合成し、光および放射線カチオン重合の開始効率に対する置換基の効果を明らかにした。さらにヨードニウム塩とスルフォニウム塩の放射線分解における溶媒効果を検討した。ヨードニウム塩については連鎖反応による分解速度と溶媒から生成するラジカルの酸化還元電位との相関関係を明示した。

馬君の研究は、放射線化学反応の特異性を明らかにした上で、カチオン重合の開始剤に要求される反応性について基礎的知見を提供したものであり、理学博士の学位論文として十分の価値のあるものと認める。