



Title	Time-Resolved ESR Studies on Fragmentation of Initiators and Initiation Step in Photopolymerization
Author(s)	小西, 由也
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3065989
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 小 西 由 也

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 1 0 5 5 9 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 5 年 3 月 15 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 名 **Time-Resolved ESR Studies on Fragmentation of Initiators and Initiation Step in Photopolymerization**

(光重合における開始剤の解離と開始過程の時間分解 ESR 法による研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 桑 田 敏 治

(副査)
教 授 馬 場 宏 教 授 蒲 池 幹 治
教 授 大 野 健

論 文 内 容 の 要 旨

ラジカル重合は、重合開始剤の分解によるラジカルの生成とそのラジカルのモノマー分子への付加反応である開始過程、モノマーがポリマーの末端ラジカルへ付加して成長する成長過程、ポリマーのラジカル末端間の再結合反応もしくは不均化反応によって成長が停止する停止過程からなる。光重合反応においては、開始剤は光分解によってラジカルを生成する。定常光照射では反応系は停止反応速度と開始反応速度が等しくなり、ラジカル濃度が一定の定常状態に達し重合が進行する。定常 ESR 法によるラジカル重合の研究ではポリマーのラジカル末端の信号が観測され、主にその構造についての研究が行われてきた。しかし開始過程そのものについては、開始剤ラジカルおよびそれがモノマーに付加して生成する第一段目の成長ラジカルの濃度が重合が進行したポリマーのラジカル末端濃度に比べて非常に小さいことなどから定常状態においては困難であった。本研究においては時間分解 ESR 法を用いることにより開始剤の光分解反応及び開始剤ラジカルのモノマーへの付加反応について観測し、光重合における開始過程の ESR 法による直接的な研究を行った。

2, 4, 6 トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (TMDPO) は光重合開始剤として用いられる。TMDPO の光分解反応によりジフェニルホスフィノイルラジカルと 2, 4, 6 トリメチルベンゾイルラジカルが生成し、これらのラジカルの時間分解 ESR 信号が報告されている。しかしこれらのラジカルの ESR 信号が全吸収型を示し、その減衰はマイクロ波パワーの変化に依存しないことから減衰が CIDEP の緩和によるものであるという証拠は得られておらず、また信号が CIDEP によるものであることも確認されていなかった。本研究では安定ラジカル ATEMPO の存在下で TMDPO の光分解を行い、ATEMPO の全吸収型 CIDEP 信号を観測した。これは TMDPO の光分解における三重項機構による全吸収型分極がスピン分極移動したものであると考えられる。また TMDPO から生成するラジカルの信号に三重項消光剤であるナフタレンの添加効果がないことから、スピン分極移動は生成したラジカルと安定ラジカルの間におこったことが明かになった。また緩和試薬クロムアセチルアセトネイト錯体によりこれら開始剤ラジカルの ESR 信号の減衰が加速され、観測されている信号が CIDEP によるものである証拠が得られた。以上から TMDPO の光分解は三重項状態から起こり生成したラジカルは CIDEP を示していることが確認された。また他のアシルホスフィン化合物の光分解についても時間分解 ESR を測定した。このようにして開始剤の光分解についての時間分解 ESR 法による研究を行った。つぎにビニルモノマーの存在下で TMDPO の光分解を行いジフェニルホスフィノイルラジカルがモノマーに付加して生成したラジカルの時間分解 ESR 信号を観測した。これはリン核の超

微細構造により第一段目の成長ラジカルであることは明かであり、開始過程の生成物を直接観測することができた。またこの信号が付加反応による全吸収型 CIDEP のスピン分極移動によることもしめされた。ジフェニルホスフィノイルラジカルの ESR 信号の減衰は付加反応により加速された。これから直接付加反応速度定数を決定し、過度吸収法により報告されている値と良い一致が得られた。一次の化学反応を含んだ修正プロッホ方程式の解析解より ESR 信号の減衰については議論を行った。また一般的な重合開始剤である AIBN のモノマー中での光分解についても時間分解 ESR を測定して比較を行った。このようにして付加反応の時間分解 ESR 法による直接的な研究を行った。

論文審査の結果の要旨

小西君は、光照射によって開始されるラジカル重合について、開始剤の解離と重合開始過程の時間分解 ESR 法による研究を行った。本研究論文は、ラジカル重合の開始過程に関する直接の実験的研究として多くの新しい重要な知見を含み、重合反応機構の解明に寄与するところが大きいと考えられる。よって博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。