

論文内容の要旨

博士論文題目

Studies on solid-state photopolymerization of styrene derivatives bearing 1,3,4-thiadiazole group

(1,3,4-チアジアゾール基を有するスチレン誘導体の固相光重合に関する研究)

氏名 古川 彰

(論文内容の要旨)

従来、光ラジカル重合に関する研究および産業上の応用は(メタ)アクリル酸誘導体がほとんどであり、スチレン誘導体は、耐久性、耐薬品性、強度、コストの面で優れているものの、重合速度が顕著に遅いため用途が限定されていた。本研究では、光重合活性の高い新規なスチレン誘導体を見出し、それらのポリマーマトリクス中での固相光重合挙動を解析することを目的とした。

1,3,4-チアジアゾール環を有する新規なスチレン誘導体の特異的に高い光重合性を示すこと、365nm 単色光照射に対してビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン誘導体が光重合開始剤として最も有効であることを見出した。さらに、同様なチアジアゾール基を側鎖に有するポリマーマトリクスが、重合速度および重合率を飛躍的に増加させることが分かった。時間分解FT-IR 分光法を利用して、モノマーのビニル基の減少速度と光開始剤の分解速度を測定した結果、重合を通して成長ラジカル濃度が一定であり、定常状態でのラジカル重合が固相中においても進行しており、主たる停止反応は、成長ラジカルの開始剤分子への破壊的連鎖移動によるものと推測された。

重合速度はモノマー濃度の一次に比例し、成長速度定数および成長ラジカル濃度はモノマー濃度に依らず一定であるという興味深い結果を得た。重合速度と開始剤分解速度の比から求めた動学的鎖長の値は、モノマー濃度と開始剤濃度の比に比例し、最大でも40程度の小さい値を示した。この原因を固相中においてモノマー同士が会合したドメイン構造を形成しているためと推測し、透過型電子顕微鏡観察によりドメインの形成を確認した。

ポリスチレンマトリクス中における光重合では、チアジアゾール基の5位のアルキル置換基の嵩高さに依らずほぼ一定の重合速度を示したが、同様なチアジアゾール基を側鎖に有するポリマーマトリクス中では、重合速度はアルキル鎖が長くなると顕著に減少した。構造が類似しているモノマーとポリマーマトリクスの側鎖間の会合により、モノマーの運動の自由度が制限されるため重合速度が低下したと考察した。

側鎖にビニル基を導入したポリマーマトリクスとチアジアゾール基を有するモノマーの固相光重合において、側鎖ビニル基はモノマーと同様な速度で重合することを見出した。この結果は、上記のポリマー側鎖とモノマーの会合により両者のビニル基が近接したためと説明される。

以上の研究結果より、ポリマーマトリクスを用いた固相光重合において、チアジアゾール基を有するスチレン誘導体が高実用性の高い新規光重合性モノマーであることを示すとともに、その重合メカニズムを明らかにした。

(論文審査結果の要旨)

耐久性、耐薬品性、強度、コストにおいて従来のアクリル酸誘導体より優れているスチレン誘導体の光ラジカル重合系を確立することは、学術上および産業上大変重要な課題である。本論文では光重合活性の高い新規なスチレン誘導体を見出し、そのポリマーマトリクス中での固相光重合挙動を解析することを目的として、以下に示す成果を挙げた。

- (1) 1,3,4-チアジアゾール環を有する新規なスチレン誘導体の特異的に高い光重合性を示すこと、同様なチアジアゾール基を側鎖に有するポリマーマトリクスが、重合速度および重合率を飛躍的に増加させることを見いだした。
- (2) 本重合反応の速度論的解析から、成長速度定数および成長ラジカル濃度はモノマー濃度に依らず一定であるという興味深い結果を得た。重合速度と開始剤分解速度の比から求めた動力学的鎖長の値は、モノマー濃度と開始剤濃度の比に比例し、最大でも40程度の小さい値を示した。この原因を固相中においてモノマー同士が会合したドメイン構造を形成しているためと推測し、実際に透過型電子顕微鏡観察によりドメインの形成を確認した。
- (3) 側鎖にビニル基を導入したポリマーマトリクスとチアジアゾール基を有するモノマーの固相光重合において、側鎖ビニル基はモノマーと同様な速度で重合することを見出した。この結果は、類似した構造を持つポリマー側鎖とモノマーとの会合により、両者のビニル基が近接したためと説明された。

以上のように本論文は、新規な光ラジカル重合活性の高いスチレン誘導体を見だし、その実用性の決め手となる特徴的な重合機構の解明を、速度論的な解析から提案し、実測によりこれを証明した。本研究成果は実用的な感光性樹脂開発の基盤技術となるものであり、その新規性と有用性から、学術上および実用上の貢献が大である。よって、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。