

(様式4)

学 位 論 文 概 要

西暦 2022年 3月 11日

学位申請者

白石 篤志 印

学位論文題目

近赤外光に感度を有するヨードニウム塩系開始剤およびアミジニウム塩系光塩基発生剤の開発

学位論文の要旨

フォトポリマー材料は、光エネルギーに応答し、物理的性質、化学的性質を変化させる感光性樹脂材料であり、微細加工やコーティング等に広く応用されている。近年環境負荷低減の観点から、フォトポリマーを用いた加工プロセスの省エネルギー化や材料の高感度化が求められており、また、従来の水銀灯に変わりLED光源が用いられるようになったことから、新しい光源に適合した材料の開発が求められている。本論文は、フォトポリマーの材料設計において性能の鍵となる開始剤の開発を目指して、開始剤の光反応機構の解明、高感度化のための分子設計を行い、それに基づいてハイブリッド硬化機構による相互侵入ネットワーク (IPN) の形成への応用を行った。

第1章では緒言として、フォトポリマーの応用例、構造、および、感光性樹脂の材料設計について研究背景を総括した。また、開始剤について系統的に分類し、特に光酸発生剤について光カチオン重合開始剤としての機能をまとめ、本論文における光源の長波長化に対する開始剤の開発の目的と意義を明らかにしている。

第2章では、近赤外LEDを光源とするラジカル重合系の開始剤としてヨードニウム塩の構造と反応性を調べた。反応機構に基づき電子移動を効果的に誘起するためには弱配位性アニオンを対イオンとして有することが重要であることを見出し、感光材のモノマー中での電導度と反応性の関係性を明らかにした。また、開始剤のラジカル反応性・酸発生効率における照射光の波長依存性を解明した。これらの知見に基づいて、多官能アジリジンの光カチオン重合に適用しその有用性を示した。

第3章では、近赤外LEDを光源とする光ラジカル/カチオンハイブリッド硬化のための材料設計について述べている。光増感ヨードニウム塩を開始剤とすることでカチオンおよびラジカル両方の活性種を生成できることから、ラジカル重合性およびカチオン重合性モノマー混合物のハイブリッド硬化によりIPN形成に成功した。

第4章では、アミジニウム塩系光塩基発生剤における、増感分子の導入位置の違いによる光分解効率の違いについて述べている。過渡吸収法により増感分子の位置の違いによる消光速度定数について比較し、アニオン部分に増感分子を導入していることが光分解に優位になることを明らかにしている。

第5章では、本論文の総括を示している。

以上のように本論文ではフォトポリマー材料の高性能化および高機能化を実現するための反応機構の解明および開始剤の設計の指針を明らかにした。これらの研究で得られた高機能な開始剤に関する設計指針や知見は、サステイナブルな社会の実現に向け、今後ますます重要性が増すフォトポリマー材料の高度な要求に広く応えるものと期待される。

備 考

1. 要旨は1200字程度にまとめること。
2. 本様式により、ワープロで作成することを原則とする。
3. 用紙はA4版 上質紙を使用すること。

(様式5)

学位論文要旨

西暦 2022年 3月 11日

学位申請者

白石 篤志 印

学位論文題目

近赤外光に感度を有するヨードニウム塩系開始剤およびアミジニウム塩系光塩基発生剤の開発

学位論文の要旨

フォトポリマー材料は、光エネルギーに応答して、物理的性質、化学的性質を変化させる感光性樹脂材料である。本論文では、環境負荷低減の観点から、より少ない露光量で効率よく反応させるフォトポリマー材料の「高感度化」、およびこれまで主流であった水銀ランプから LED 光源への転換にともなう近赤外領域での光反応を可能とする光開始システムの「高感度化」を達成するために、フォトポリマーの機能発現の鍵となる材料の一つである「開始剤」に着眼して、下記のテーマについて研究を行ったものである。

第1章では緒言として、まずフォトポリマーの利用分野、要求課題などの背景を説明し、フォトポリマーで使用される材料や反応形式について概説した。また、光酸発生剤を例に挙げ、これを用いる産業用途の実例について述べた。さらに開始剤について系統的に分類し、特に光酸発生剤について、一般的な光カチオン重合開始剤としての機能について触れ、種々のニーズに応えるためのオニウム塩系光酸発生剤における選定基準の一例を示した。後半では光源の変遷から長波長化について述べ、これに対応するための開始剤自身の長波長吸収化、および増感剤との併用についてまとめた。これらを踏まえて本研究の目的と意義について明らかにした。

第2章では、まず近赤外 LED を光源とする光ラジカル重合系について、開始剤であるヨードニウム塩の対アニオンについて注目し、ラジカル反応性との関係性を検討し、モノマー中でのヨードニウム塩の解離度がラジカル反応性と相関することを明らかにした。これにより弱配位性アニオンがラジカル重合系の開始効率について極めて重要であることを見出した。

また、ラジカル反応性および酸発生効率が、照射される光の波長、すなわち近赤外光 (NIR) と紫外光 (UV) によって異なることを見出し、この違いについてヨードニウム塩の分解メカニズムの違いから明らかにした。

これらの知見を応用して NIR 照射による三官能アジリジンモノマーの光カチオン重合の事例を示した。

第3章では NIR 照射によるラジカル/カチオンハイブリッド硬化システムについて、ラジカルモノマーであるアクリルレート、カチオンモノマーとしてグリシジル、オキセタン、ビニルエーテルなどの汎用モノマーの反応性、ならびにそれらを混合して反応させた場合の反応性を検討した。まず、光分解を起ささない構造を備えた増感剤を用い、従来よりも高出力の NIR-LED 光源を用いることで、NIR 照射による上記汎用モノマーの光カチオン重合を達成した。次いで、用いるヨードニウム塩の対アニオンの配位性の観点からこれらのヨードニウム塩の反応性の違いについて検討し、最終的にアルミ系アニオンを対イオンとするヨードニウム塩を用いたときにモノマー種に関わらず共通して高い反応性を示すことを見出した。

アニオンの違いによる反応性の違いは、計算化学を用いてアニオンの電荷の拡がりやカチオンの立体的遮蔽の程度が反応性に影響していることを明らかにした。

これらを踏まえてラジカル／カチオンハイブリッド硬化の検討を行った。ラジカル重合性モノマーは単独よりも混合系の方が高い反応性を示し、これは周りのカチオン重合性モノマーが可塑化、モノマーの移動を促進する結果であることが分かった。一方、カチオン重合性モノマーではエポキシモノマーとオキセタンモノマーで反応性が異なった。エポキシモノマーでは単独よりも混合系で反応性が低下し、オキセタンモノマーでは単独よりも混合系で反応性が増大した。また、重合過程において反応系の温度が100℃を超えることから、近赤外増感剤の無輻射失活により生じる熱が重合反応を効果的に促進していることを突き止めた。これらの知見を活用してアクリル／カチオン重合モノマー混合系相互侵入ポリマーネットワーク (IPN) の形成を行った。動的粘弾性分析、熱分析によりアクリルモノマー／エポキシモノマー混合系は単一のガラス転移点を示すのに対し、オキセタンモノマーの混合系は複数のガラス転移点を示すことから相分離が起こっていることが分かった。このように、近赤外光増感システムによる硬化システムは、高分子材料製造方法としてUV系では困難である樹脂物性の設計を可能にし、種々の産業用途への応用が可能であることを示した。

第4章ではラジカル、酸に続く重要な開始種である塩基を発生させる光塩基発生剤の高感度化を目指し反応機構の解明と新規材料の開発を行った。塩基性が非常に高く塩基触媒としての活性に優れるため産業的価値が高い DBU に代表されるアミジニウム化合物を第4級アミジニウムボレート塩とし、過渡吸収法を用いて光分解過程を検討した。増感剤と光塩基発生剤を併用した分子間増感系、アミジニウムボレート塩のカチオン側、アニオン側それぞれ増感分子を導入した分子内増感系材料を合成し、増感分子の位置の違いによる光化学の違いを調べた。チオキサントン化合物 (ITX) を増感剤とし、第4級アミジニウムボレート塩の増感メカニズムを調べたところ、三重項励起状態から増感反応が進行していることが示された。アニオン種を BPh_4^- から BuBPh_3^- に代えると消光速度定数が5倍に上昇した。感光部位となるチオキサントン骨格をカチオン側に導入した化合物を合成し分子内増感反応を行うと $1 \sim 2 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 程度まで消光速度定数が増加し、チオキサントン骨格をアニオン側に導入した化合物では $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 程度まで消光速度定数が増加することから、ボレート塩化合物の光分解反応では最初に起こる電子移動の効率化が重要であることが分かった。本メカニズムでは系中の酸素分子との競合が起こることを示唆している。また、これまで光塩基発生剤を用いる系は、従来の光ラジカル重合や光カチオン重合の系に比べ、感度が非常に低いという問題があった。本研究により、第4級アミジニウムボレート塩型光塩基発生剤の光分解過程において酸素阻害を受けることがその低反応性の原因であることを明らかにした。本知見は今後高感度の光塩基発生剤の設計に重要な役割を果たすと期待される。

以上のように、本研究ではフォトポリマー材料の「高感度化」のためにその光重合開始系の「高感度化」を実現するための材料の基礎物性の検討および材料設計について検討を行った。これらの研究で得られた高機能な開始剤に関する設計指針や知見は、サステイナブルな工学技術として、フォトポリマー材料の高度な要求に広く応えるものと期待される。

備 考

1. 要旨は4000字程度にまとめること。
2. 本様式により、ワープロで作成することを原則とする。
3. 用紙はA4版 上質紙を使用すること。

(様式6)

S u m m a r y

Applicant for degree : Engineering

Atsushi Shiraishi

Title of thesis :

Development of NIR sensitized iodonium salt-based initiators and amidinium salt-based photobase generators

Photopolymers are widely applied to microfabrication or coating. Recently, increase in their sensitivity and development of near infrared (NIR) sensitive photoinitiators are one of the most important requirements from a viewpoint of sustainable engineering.

In this thesis, fundamental investigation on the relationship between the structure of the iodonium salts and the reactivity under the NIR photoirradiation were performed. It was found that sensitivities of the iodonium salts with weakly coordinated anions as the counter ions are high owing to the effective electron transfer after photoexcitation. The efficiency of free-radical species and that of cationic species as the photoinitiators depend on the photoirradiation wavelength. Based on these findings, cationic photopolymerization of polyfunctional aziridine compounds with the iodonium salts as the photoinitiators were performed by NIR photoirradiation.

Furthermore, the material design for the NIR induced free-radical / cationic hybrid photocuring system was examined. Since the iodonium salts can generate both cationic and free-radical species, interpenetrating polymer network (IPN) materials was successfully obtained by using the hybrid curing initiator and a mixture of free-radical or cationic polymerization monomers.

Electron transfer quenching rates of several capped DBU were investigated with ultrafast transient absorption measurements. Introducing sensitizing unit on the anion moieties was the most effective for increasing photoactivity owing to accelerating electron transfer from the sensitizer to the salt.

Those fundamental findings are quite important for the developing novel highly reactive photoinitiators and novel photopolymer system sensitive to NIR.

備 考

1. 要旨は300語程度にまとめること。
2. 本様式により、ワープロで作成することを原則とする。
3. 用紙はA4版 上質紙を使用すること。