

学 位 論 文 題 名

Design and Application of Photo - Curable Oxetane System

（オキセタニル基を有する光開始重合系の設計と光硬化材料への応用）

学位論文内容の要旨

我々人類は地球上に生まれ、地球環境と密接に関わりを持って生活をしている。しかしながら、産業革命の時代に蒸気機関という新しい工業技術を手にしてから20世紀に至るまで、人類は主として自分達の生活環境を向上する技術のみを追い求め、その技術が地球環境に及ぼす影響についてはほとんど注意を払ってきてはいない。近年、種々の地球環境問題が顕在化してきており、その中でも、オゾンホールや大気汚染等に代表される有機溶剤による環境破壊が大きな問題となっている。

有機溶剤を用いる材料系としてコーティングや塗装などが広く一般に用いられている。この有機溶剤の大気中への拡散による環境破壊を改善するための有用な技術として、本質的に無害である水を溶剤として用いた水性樹脂材料と無溶剤型である光硬化（重合）型材料が注目を集めている。しかし、水性樹脂の塗膜を得るためには、水の蒸発に多大なエネルギーが必要であり、また、有機溶剤型のものと比較すると、得られる塗膜の物性が劣る場合が多い。無溶剤型である光硬化型材料はその重合速度が速いため、硬化に必要なエネルギーは少なく、さらに、得られる塗膜の物性は一般的に優れている。これまで、光硬化型材料として、主に重合性基としてアクリル基を有する重合系に関する研究が行われてきている。しかし、重合様式がラジカル重合であるため、空気中の酸素により重合が阻害されること、また、最近アクリル基を有する材料が発ガン性を有することが明らかになり、アクリル基に変わる新規な反応性基を有する光硬化材料が求められている。

近年、オニウム塩の光分解反応による酸発生反応が非常に高い量子効率で進行し、その発生した酸を利用するとオレフィン類や環状エーテル類がカチオン重合することが報告され、光カチオン重合法として提案されている。これは前述のアクリル基を用いたラジカル重合型の光硬化材料の欠点を改良できるものとして注目を集めているが、光硬化型材料に要求される種々の要求特性（低毒性、速硬化、形成する塗膜の物性等）を満足する光カチオン硬化型材料は未だ提案されていない。

本研究は溶媒を使用しない光開始重合に適した重合性基の検索、適切な重合性基を有する光開始重合系の設計と光硬化材料の開発を目的とした。

本論文は7章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では環状エーテルの塩基性を分子軌道法により見積もった。カチオン開環重合においては、環状化合物の塩基性と環歪みエネルギーがその反応性に大きく影響するが、環

状化合物の塩基性については、簡便な測定法はこれまでに提案されていない。本研究では、環状エーテルの塩基性が見積りが半経験的およびab initio分子軌道法を用いた計算機化学により可能であることを見出した。そして、本予測法に基づきオキシタンが重合性基として優れていることが示唆された。そこで、3-エチル-3-(フェノキシメチル)-オキシタンを分子設計し、その光カチオン重合性をreal time FT-IR法により検討した結果、オキシタンが光カチオン重合に対して計算予測通り高い反応性を有していることが明らかとなった。

第3章では半経験的分子軌道法を用いた計算機化学により、三員環環状エーテルであるオキシランと4員環のオキシタンのカチオン開環重合機構を検討した。オキシタンのカチオン重合において、少量のオキシランの添加によりオキシタンの重合が加速されることは以前に報告されていたが、その機構についてはこれまでに明確にはなっていなかった。半経験的分子軌道法を用いた計算機化学により、オキシタンの重合では $S_N2$ 反応に起因した導入期間が存在すること、一方、オキシランの重合反応は競争的な $S_N1$ と $S_N2$ 反応により進行することを明らかにした。また、この計算機化学に基づく重合機構により、real time FT-IR法を用いてオキシランとオキシタンの反応性を比較した実験結果が十分に説明できた。

第4章ではオキシタンの光カチオン重合におけるラジカル反応関与の高速重合について検討を行った。光カチオン重合においては、オニウム塩を光酸発生剤として使用しており、この反応機構はオニウム塩がラジカル反応により分解し、酸を発生する機構が提案されている。本研究において、窒素中でオキシタンの光カチオン重合を行った際、オキシタンの重合速度が大きく加速されることを見いだした。real time FT-IR法を用いた反応性の検討、および、生成ポリマーの分子量分布の検討により、オキシタンの光カチオン重合においてラジカル反応関与による光開始剤の分解反応(酸発生反応)が連鎖的に生じ、その結果、オキシタンの重合速度が大きく加速されること、空気中の重合においては発生したラジカルが酸素により失活することなどを明らかにした。

第5章ではオキシタニル基を有する多官能性オリゴマーの設計について検討を行った。光硬化材料の設計において、良好な物性を有する硬化塗膜を得るためには重合性基の選択のみならず、多官能性オリゴマーの主鎖構造の選択が重要である。光カチオン重合による光硬化材料に適したオリゴマーの主鎖構造を明らかにするため、主鎖中に種々の官能基を有する26種類のオキシタンオリゴマーを合成し、real time IR法、ゲル化時間測定、および光DSCを用いてその反応性と主鎖構造との関係を明らかにした。

第6章では側鎖にオキシタニル基を有する新規反応性ポリマーの合成とその光カチオン重合性についての検討を行った。3-エチル-3-((オキシタニルメトキシ)メチル)-オキシタンのオキシラン環を選択的にアニオン重合すると、副反応を生じることなく側鎖にオキシタニル基を有する新規反応性ポリマーが高収率で合成できることを明らかにした。また、生成した反応性ポリマーが光カチオン重合に対して高い反応性を有していることも見出した。

第7章は、本論文の総括であり、各章において得られた重要な結果を簡潔にまとめた。

本研究で設計されたオキシタニル基を有する光開始重合系は無溶剤型の光硬化材料として有用であり、現在の有機溶剤問題を大きくクリアすることができる新規光硬化材料となり得ることを示した。

# 学位論文審査の要旨

|     |     |         |
|-----|-----|---------|
| 主 査 | 教 授 | 戸 倉 清 一 |
| 副 査 | 教 授 | 西 則 雄   |
| 副 査 | 教 授 | 横 田 和 明 |
| 副 査 | 助教授 | 覚 知 豊 次 |

## 学 位 論 文 題 名

### Design and Application of Photo - Curable Oxetane System

(オキセタニル基を有する光開始重合系の設計と光硬化材料への応用)

有機溶剤を用いる材料系としてコーティングや塗装などが広く一般に用いられているが、近年有機溶剤の大気中への拡散による環境破壊が問題視されている。このことを改善するための有用な技術として、本質的に無害である水を溶剤として用いた水性樹脂材料と無溶剤型である光硬化（重合）型材料が注目を集めている。水性樹脂の塗膜を得るためには、水の蒸発に多大なエネルギーが必要であるが、無溶剤型である光硬化型材料はその重合速度が速いため、硬化に必要なエネルギーは少ない。これまで、光硬化型材料として、主に重合性基としてアクリル基を有する重合系に関する研究が行われてきているが、重合様式がラジカル重合であるため、空気中の酸素により重合が阻害されること、また、最近アクリル基を有する材料が発ガン性を有することが明らかになり、アクリル基に変わる新規な反応性基を有する光硬化材料が求められている。

この様な背景にあって、本論文では、計算機化学を用いて無溶剤タイプの光開始重合に適した重合性基を理論的に検討し、更に、適切な重合性基を有する光開始重合系の設計を基礎に新規な光カチオン硬化材料の合成について詳しく議論している。本論文は七章からなり第一章では光開始重合系の必要性や新しい重合性基を用いた光硬化材料への応用などの背景、目的およびその意義について述べている。

第二章では、これまで簡便な測定法が提案されていなかった環状エーテルの塩基性の見積りが半経験的および *ab initio* 分子軌道法を用いた計算機化学により可能であることを見出した。そして、本予測法に基づきオキセタンが重合性基として優れていることが示唆され、このことをオキセタンの光カチオン重合に実証した。

第三章では、半経験的分子軌道法を用いた計算機化学により、三員環環状エーテルであるオキシランと4員環のオキセタンのカチオン開環重合機構を検討

した。半経験的分子軌道法を用いた計算機化学により、オキセタンの重合では  $S_N2$  反応に起因した導入期間が存在すること、一方、オキシランの重合反応は競争的な  $S_N1$  と  $S_N2$  反応により進行することを明らかにした。また、オキシランとオキセタンの反応性を比較した実験結果はこの計算機化学に基づく重合機構により十分に説明できた。

第四章では、窒素中でオキセタンの光カチオン重合を行った際、オキセタンの重合速度が大きく加速されることを見いだした。real time FT-IR 法を用いた反応性の検討、および、生成ポリマーの分子量分布の検討により、オキセタンの光カチオン重合においてラジカル反応関与による光開始剤の分解反応（酸発生反応）が連鎖的に生じ、その結果、オキセタンの重合速度が大きく加速されること、空気中の重合においては発生したラジカルが酸素により失活することなどを明らかにした。

第五章では、良好な硬化塗膜物性を有する光硬化材料を得るために、オキセタニル基を有する多官能性オリゴマーの設計を行った。主鎖中に種々の官能基を有する 26 種類のオキセタンオリゴマーを合成し、光カチオン重合による光硬化材料に適したオリゴマーの主鎖構造を明らかにした。

第六章では側鎖にオキセタニル基を有する新規反応性ポリマーを合成し、このポリマーが光カチオン重合に対して高い反応性を有していることも見出した。

第 7 章は、本論文の総括であり、各章において得られた重要な結果を簡潔にまとめた。

以上のように、本論文で設計されたオキセタニル基を有する光開始重合系は無溶剤型の光硬化材料として有用であり、現在の有機溶剤問題を大きくクリアする新規光硬化材料となることが大いに期待される。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や単位取得なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。