

東京工科大学
博士學位論文

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

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

2022年 3月

白石 篤志

| | |
|---|----|
| 第1章 緒言 | 1 |
| 1-1 : 研究背景 | 1 |
| 1-2 : フォトポリマーの産業応用 | 3 |
| 1-2-1 : 光酸発生剤の応用例 | 4 |
| 1-2-2 : フォトポリマーの市場動向 | 11 |
| 1-3 : 光重合開始剤の種類 | 13 |
| 1-3-1 : 光ラジカル重合開始剤 | 13 |
| 1-3-2 : 光酸発生剤 | 17 |
| 1-3-3 : 光塩基発生剤 | 22 |
| 1-4 : 感光性樹脂の材料設計 | 28 |
| 1-4-1 : 感光性樹脂における重合反応 | 28 |
| 1-4-2 : 光酸発生剤の選定 | 30 |
| 1-4-3 : 近赤外線露光 | 33 |
| 1-5 : 高効率開始剤系に関する研究 | 34 |
| 1-5-1 : より長波長の露光光源への対応 | 35 |
| 1-5-2 : 開始剤の長波長化 | 36 |
| 1-5-3 : 増感剤の利用 | 36 |
| 1-6 : 本研究の目的と意義 | 41 |
| 1-7 : 本論文の構成 | 42 |
| 1-8 : 参考文献 | 43 |
| 第2章 近赤外光を光源とする光重合開始系の開発 | 49 |
| 2-1 : 緒言 | 49 |
| 2-2 : 実験 | 52 |
| 2-2-1 : 材料 | 52 |
| 2-2-2 : 測定 | 52 |
| 2-2-3 : 化合物の合成 | 54 |
| 2-3 結果と考察 | 61 |
| 2-3-1 近赤外光に感光するラジカル重合系での反応開始効率の開始剤依存性 | 61 |
| 2-4 : 弱配位性アニオンの種類と近赤外応答性の検討 | 69 |
| 2-4-1 : アニオンサイズと電導度 | 70 |
| 2-4-2 : ラジカル反応性と電導度 | 71 |
| 2-4-3 : まとめ | 74 |
| 2-5 : 光ラジカル重合性ならびに光酸発生効率の励起波長依存性 | 75 |
| 2-5-1 : 光反応メカニズム | 75 |
| 2-5-2 : 光ラジカル重合性の励起波長依存性 | 76 |
| 2-5-3 : 光酸発生の励起波長依存性 | 80 |

| | |
|------------------------------------|-----|
| 2-5-4: まとめ | 85 |
| 2-6: 近赤外応答性カチオン重合 | 86 |
| 2-6-1: 多官能アジリジンの光カチオン重合 | 87 |
| 2-7: 結論 | 89 |
| 2-8: 参考文献 | 91 |
| 第3章 近赤外光応答性 ラジカル/カチオン ハイブリッド硬化システム | 95 |
| 3-1: 緒言 | 95 |
| 3-2: 実験 | 97 |
| 3-2-1: 材料 | 97 |
| 3-2-2: 測定 | 98 |
| 3-3: 結果と考察 | 101 |
| 3-3-1: 増感剤、ヨードニウム塩およびモノマーの選定 | 101 |
| 3-3-2: 各種ヨードニウム塩のイオン伝導率と反応性 | 105 |
| 3-3-3: モノマーの重合反応性 | 106 |
| 3-3-4: 計算化学によるアニオン種の考察 | 115 |
| 3-3-6: 発生酸の定量 | 116 |
| 3-3-7: ハイブリッド重合における反応挙動の検討 | 118 |
| 3-3-8: 動的粘弾性分析 | 121 |
| 3-4: 結論 | 125 |
| 3-5: 参考文献 | 126 |
| 第4章 高効率光塩基開始剤の開発 | 129 |
| 4-1: 緒言 | 129 |
| 4-2: 実験 | 134 |
| 4-2-1: 化合物の合成 | 134 |
| 4-2-2: 測定 | 139 |
| 4-2-3: 塩基発生 | 140 |
| 4-3: 結果と考察 | 141 |
| 4-3-1: 基底状態における吸収特性 | 141 |
| 4-3-2: 過渡吸収スペクトル測定① (分子間増感) | 142 |
| 4-3-3: 過渡吸収スペクトル測定② (分子内増感①) | 148 |
| 4-3-4: 過渡吸収スペクトル測定③ (分子内増感②) | 150 |
| 4-3-5: まとめ | 152 |
| 4-4: 結論 | 153 |
| 4-5: 参考文献 | 154 |
| 第5章 結言 | 157 |
| 研究業績リスト | 161 |

| | |
|--------------|-----|
| 原著論文..... | 161 |
| 国際学会発表 | 162 |
| 国内学会発表 | 163 |
| 依頼講演..... | 163 |
| 公開特許..... | 164 |
| その他著書..... | 165 |
| 謝辞..... | 167 |

第1章 緒言

1-1 : 研究背景

近年、持続可能な社会の実現に向け、コーティングやインクを始めとする光硬化系分野では、省エネルギー化等環境負荷低減への要求に対応した高感度なフォトポリマー材料が強く求められてきている。また、半導体フォトレジスト分野では、社会的ニーズとして、半導体デバイスの省電力化・小型化が進んでおり、フォトポリマー材料を利用した半導体フォトレジストによる超微細パターン形成や高感度フォトレジストの開発が必要となってきた。

感光性材料とは、外部から光照射することにより化学反応（架橋、重合、分解、異性化など）を起こし、何らかの物性変化（硬度変化、溶解性変化、極性変化、屈折率変化、色相変化など）をもたらす低分子、高分子およびその混合物の総称である。中でもフォトポリマーは高分子材料を製造するための鍵技術として、光照射によって誘起される光重合反応に基づく最も効率的な合成手法の1つであり（Fig.1-1）、産業界にも広く普及し、また昨今の環境問題に対するソリューションの一つとして活発に検討されている⁽⁵⁻⁹⁾。

従来の熱を使用するなど他の合成法と比較して、光重合は、エネルギー消費量が少なく、溶媒を使用せず、常温下でも高速に反応が進行し、理想的には無尽蔵に利用できると思われる太陽光を利用できることが、持続可能な社会実現に貢献する所以と考えられている。光重合の中ではラジカル重合とカチオン重合が最も一般的に使用されている⁽¹⁰⁻¹³⁾。

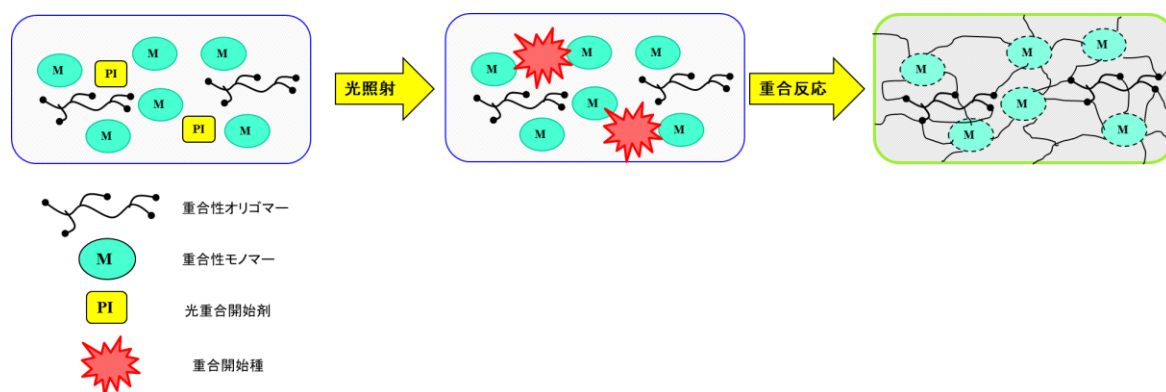


Fig.1-1 : Schematic representation of photo curing system

フォトポリマーの歴史としては、1822年にJ. N. Niépceによって発明された“写真”技術が始まりとされる。それまで情報は文章や絵を書くことによって伝えられていたが、写真によってリアルな画像情報を保存・伝達できるという技術は当時にとっては大きな革新をもたらされた。情報の伝達という観点では1798年のAlois Senefelderによる平板印刷やそれに端を発する石版印刷（リトグラフ）の手法が重要である。それまでは書物や文章は個々に作成していたのに対し、印刷により情報の大量伝達が可能になった。フォトポリマーの発明は写真技術を用いて印刷平板を作成するフォトリソグラフィとして応用されたほか、1940年代のトランジスタの発明以降、フォトレジストと呼ばれるフォトポリマーが登場し、半導体製造用微細加工技術に応用された。これは写真技術では色の濃淡を転写していたのに対し、フォトレジストでは材料の凹凸として形状を転写することに発展したといえる。

電子材料分野におけるフォトレジストのパターン形成においては、小型化、省エネルギーを実現という観点から、高解像度化と高感度化が求められている。解像度は露光光源の波長に比例するため、微細加工を実現するためにはレイリーの式に表されるように、露光波長を短くすることにある。実際、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、EUV（波長13.5nm）など、極短波長の紫外光へ化学反応領域がシフトしてきている。その変遷をFig.1-2に示す。

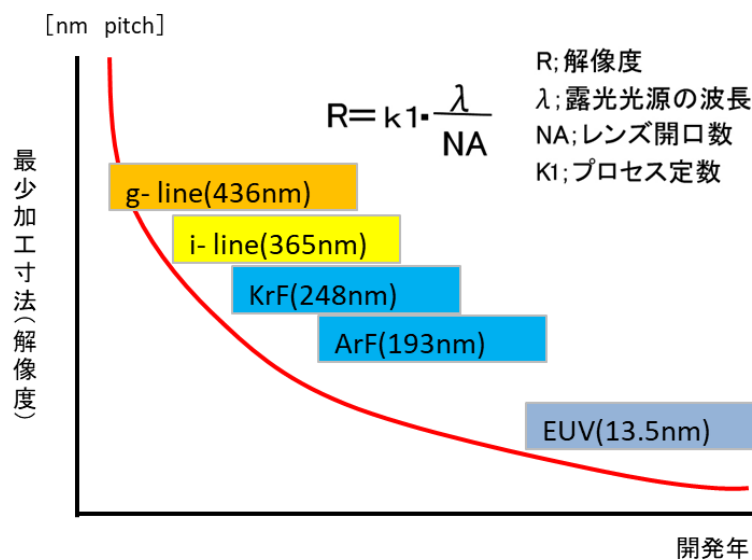


Fig.1-2 : Changes in exposure light sources in the semiconductor manufacturing field

現在では、コーティング、インクジェット用インク、印刷版、フォトレジスト、カラーフィルター、3次元造型、発光塗料、発色マーカー、CD、DVD、光学フィルム、歯科用接着剤など、多種多様な商品に応用されており、医療材料、印刷材料、電子材料、記録材料、光学材料などの各分野で重要性が増している材料技術である。

本章ではフォトポリマーに用いられる重要な材料の一つである「開始剤」について着目し、これまで検討・開発されてきた一連の開始剤について概説し、本研究の目的と意義について述べる。

1-2：フォトポリマーの産業応用

光、特に紫外線（UV）光を使用した重合は、コーティング業界、特に無溶剤塗料のワニスや家具および自動車業界のワニスとして使用されてきた。光照射による反応開始種（ラジカル）の急速な形成の結果として、非常に短時間で高い重合速度を達成することにより、生産ラインの高いスループットをもたらした。

現在では他の多くの産業、例えば、半導体製造のためのフォトリソグラフィ、（球状）レンズの製造のためのマイクロ造形、高分子接着剤の光硬化、および集積回路を実装するためのマイクロエレクトロニクス等でも使用されている。印刷業界においては、プラスチック材料や金属材料への印刷を可能にする光重合の応用が急速に発展しており、最近では 3次元モデルの設計と形成におけるステレオリソグラフィを含む、3D印刷の分野において、光重合プロセスの利用について検討が活発化している⁽¹⁴⁻³³⁾。さらに、光重合プロセスは、生物医学的用途、たとえば医療用途（ヒドロゲルポリマー材料⁽³⁴⁻⁴³⁾、人工骨の生成、組織工学、および薬物送達アレイ）や歯科材料（光硬化性歯科用コンポジット⁽⁴⁴⁻⁵³⁾）用途においても重要な役割を果たしている。また、光化学的手段によって開始される二光子重合および空間的に制御された重合は、その他微細な三次元物体およびパターン化された高分子構造の製造を可能にする。

Fig.1-3 に光酸発生剤を利用した産業用途についていくつか例示する。



Fig.1-3 : Industrial use of PAG

1-2-1 : 光酸発生剤の応用例

1-2-1-1 : 飲料缶用ベースコート⁽⁵⁴⁾

光カチオン重合樹脂が最も数量的に使用されているのは飲料缶コーティング用途で、米国で飲料缶クリヤーコート、ホワイトベースコートに使用されたのが最初である。日本でも飲料缶コーティング用途で光カチオン重合樹脂が採用されている。

溶剤規制をはじめとする環境問題の関心高まりから、製缶コーティング用途においても塗料の水性化とともに UV 硬化も検討されてきた。日本の製缶メーカーにおいても UV コーティングの応用を積極的に検討され、大手メーカーが開発した 2 ピース缶製造に採用された。その製造プロセスを Fig.1-4 に示す。内外面にポリエステルフィルムをラミネートし、塗膜焼付け工程を不要にすることで、従来の製缶工程と比較して溶剤の使用を大幅に削減した。この缶のホワイトベースコートに UV カチオン系コーティングが採用された。このホワイトコートには顔料の酸化チタンが約 50%含有されている。従来の UV ラジカル硬化系では塗膜の密着性と顔料に起因する光透過性の点で適用が難しかったが、光カチオン重合開始剤や増感剤、光源の選択により本用途での UV コーティングが可能になった。

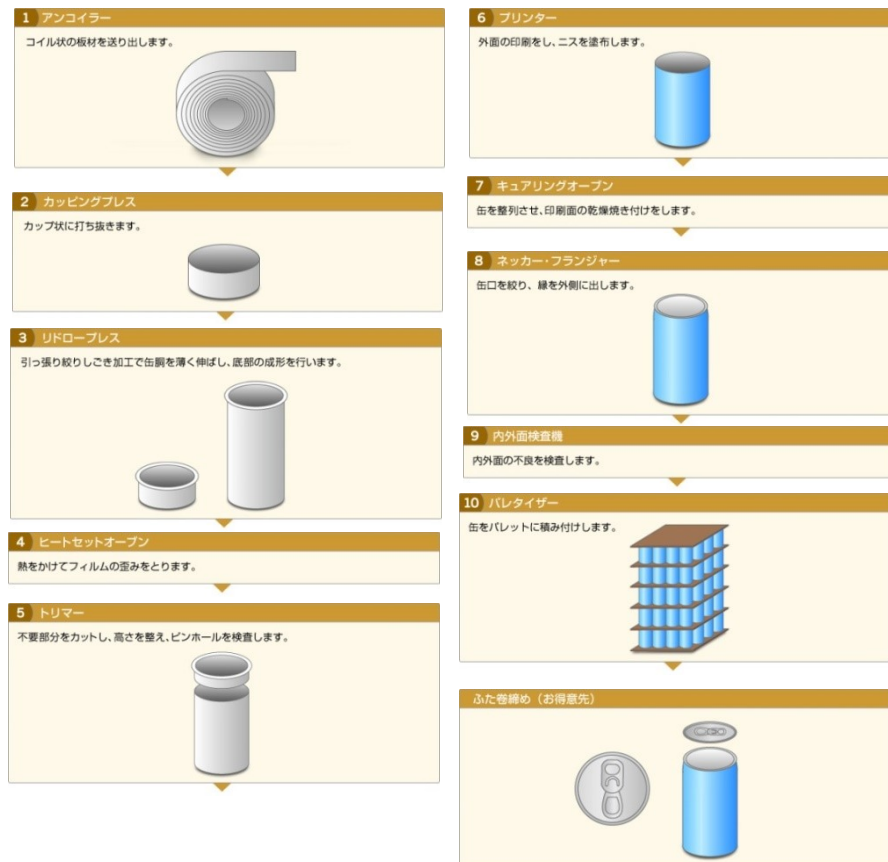


Fig.1-4 : Manufacturing process of can (ref. seikan-kyoukai.jp)

1-2-1-2 : 光造形樹脂用途⁽⁵⁵⁾

液状の感光性樹脂を用いた 3次元光造形法（ステレオリソグラフィー）は、1980年代に日本で発明された技術⁽⁵⁶⁾で、(a) 半導体の生産技術、(b) 印刷技術、(c) CAD 技術（コンピュータ図面からモデルを作成する技術）の 3つの技術の統合から生まれた。この技術は、米国と国内の企業により実用化されている。

最近では、3次元 CAD の普及により、自動車産業、家電業界などの産業分野で、商品設計でのモデルの作成に採用されるようになった。光造形法は CAD で作成した 3次元図面をもとに、光硬化性液状樹脂に紫外線レーザー光を照射して光硬化を行いながら積み上げて成形し 3次元モデルを作成する方法である。

光造形とは、CAD 上で入力された 3次元形状を機械加工することなく、感光性樹脂と感光性樹脂を硬化させるためのレーザー光を照射する装置を用い直接 3次元立体モデルを作成するシステムである。光造形法は加工精度と迅速性により、様々な用途に使用されている。

光造形法による 3次元立体モデルの作成方法の概略図を Fig.1-5 に示す⁽⁵⁷⁾。

まず、コンピュータ上の 3次元 CAD（Computer Aided Design）システムにより作成した立体モデルデータを立体造形用データフォーマット（SIL フォーマット）に変換し、光造形装置内での配置や積層方向サポート材の取り付け位置等を決定した後、所定間隔（通常 0.05~0.2mm）にスライスしてその断面データを作成する。

この断面データを基に液状光硬化性樹脂の表面をレーザー光で走査し、照射部分の樹脂を硬化させて断面データに対応する樹脂硬化層を形成させる。続いてその硬化層上に新たな樹脂層を作り、再びレーザー光を照射し樹脂硬化層を形成させる。以下この工程を繰り返して樹脂硬化層を次々と積層することにより 3次元立体造形モデルが作成される。

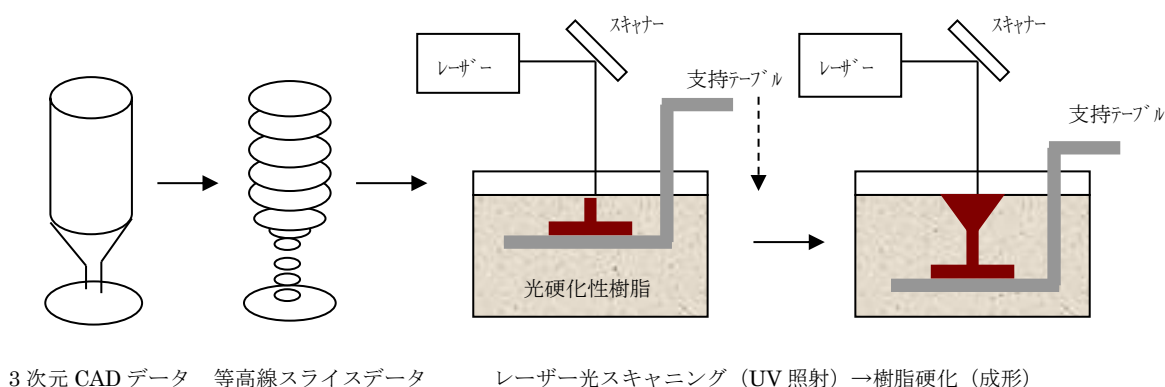


Fig.1-5 : Schematic representation of stereolithography process

光造形システムでは、Ar⁺レーザーや半導体励起固体レーザーを紫外光発生源に用い、機械シャッター、光変調器、光学レンズを通し、X、Y方向の2つのスキャナーミラーで照射位置を制御しながら光硬化性樹脂容器中のテーブル上に光照射し、断面データに基づいて一層ずつ硬化させる。

全層の硬化が終了すれば、支持テーブルを最上段まで引き上げモデルを取り出した後、アルコール等の有機溶剤で未硬化樹脂を洗浄し、ポストキュアして完全に硬化させ、不要なサポート材を取り除き、研磨などを行い仕上げる。

光造形法は上記のように、光硬化性樹脂を用いた光硬化により立体造形物を作成するので、その樹脂設計が最終的な立体モデルの特性を大きく左右する。現在使用されている光硬化性樹脂は、その反応機構により大別して2つに分類される（Table 1-1 参照）。1つはラジカル重合反応タイプで、もう一つはカチオン重合反応タイプである。

Table 1-1 : Features of photocurable resin for stereolithography

| | ラジカル重合タイプ | カチオン重合タイプ |
|----------|-------------|-------------|
| 樹脂 | ウレタンアクリレート系 | エポキシ、オキセタン系 |
| 感度（造形速度） | ○ | × |
| 寸法精度 | × | ○ |
| 造形物の経時変化 | × | ○ |
| 造形物の機械強度 | ○ | × |

ラジカル重合タイプの樹脂はウレタンアクリレート系が使用され、ラジカル反応のため反応速度が速いが、硬化収縮に起因するとされる造形物の反りや精度の点でカチオン重合タイプに劣る。

カチオン重合タイプの樹脂はエポキシ系やオキセタン系が使用され、光酸発生剤の光分解で生成するカチオン種による開環重合反応によって樹脂の硬化が起こる。カチオン重合反応は開環重合（熱反応）のため、重合速度は低いが、硬化収縮が小さく、硬化が遅いため内部応力が蓄積しにくく、造形物の寸法精度が極めて高く、経時変化が少ないことから光造形樹脂の主流となった。

現在は両者の特長を生かすため、アクリル系とエポキシ系のハイブリッドタイプが主流となっている。

Table 1-2 に光造形の主な用途と造形物の例を示す。

Table 1-2 : Application of stereolithography

| 用途 | 概要 |
|--------------------|--|
| デザイン評価（形状確認） | 設計部品組立て、シミュレーション （家電製品、携帯電話、自動車各種部品、エンジン等） |
| 真空注型 鋳造用マスターモデル | 金型作成 |
| 実部品製造 | 水質試験のマニユホールド マイクロ合成用のマイクロ流路 各種センサー、マイクロマシン |
| 医療分野 | 患者CTデータを基にした患部や手術部のモデル形成 （手術手法、手順の確認） |

1-2-1-3 : 接着剤用途⁽⁵⁸⁾

接着剤として従来は、溶剤系や熱硬化型の接着剤が用いられてきたが、VOC 排出による環境問題や、溶剤の乾燥、接着特性発現のための加熱工程での過大なエネルギー消費の問題、省スペース化や生産効率向上の市場ニーズから紫外線で硬化する UV 接着剤が様々な用途で実用化されており、最近ではオプトエレクトロニクス用途で広く用いられている。

UV 硬化型接着剤用途においても、その硬化機構からラジカル重合タイプとカチオン重合タイプがある。カチオン重合タイプは酸素阻害がなく、基材との密着性が良い点がメリットであり、重合開始剤はスルホニウム塩やヨードニウム塩タイプが使用されている。

UV 接着剤には様々なタイプがあり、その特性を Table 1-3⁽⁵⁹⁾にまとめた。

Table 1-3 : Basic properties of curable resin for adhesive

| 硬化系 | 熱硬化 | UV 硬化 | |
|--------|-------------------|--------|--------|
| | エポキシ樹脂 (1液タイプ) | アクリル樹脂 | エポキシ樹脂 |
| 貯蔵安定性 | × | ○ | ◎ |
| 速硬化性 | × | ◎ | △ |
| 低硬化収縮 | ○ | × | ○ |
| 耐熱性 | ○ | △ | △ |
| 耐湿性 | △ | × | △ |
| 接着性 | ◎ | △ | △ |
| 低アウトガス | ○ | △ | ◎ |

UV 接着剤ではラジカル重合反応タイプのアクリル樹脂系とカチオン重合タイプのエポキシ樹脂系が用いられる。

各 UV 接着剤の長所と問題点を下 Table 1-4 にまとめた。

Table 1-4 : Advantages and disadvantages of UV curable resin for adhesive

| 樹脂成分 | アクリル系 | エポキシ系 |
|--------|--------------|----------------|
| 重合システム | ラジカル重合 | カチオン重合 |
| 長所 | 速硬化 | 耐熱性 低硬化収縮 |
| 問題点 | 硬化収縮 酸素阻害 | 水分阻害 (硬化速度) |

各 UV 接着剤ともに、一長一短があり、使用される用途やその特性により部材ごとに選ばれているようである。

光酸発生剤を必須成分とするエポキシ系の UV 接着剤は、上記特長のほかに、光照射後も活性種が失活しないためアフターキュア（後加熱）によりさらに重合反応が進行し、硬化樹脂特性を向上させることが可能である。また、光を透過しない被着体を光照射後に張り合わせることも可能である。重合システムと反応性の概念について Fig.1-6 に示した。

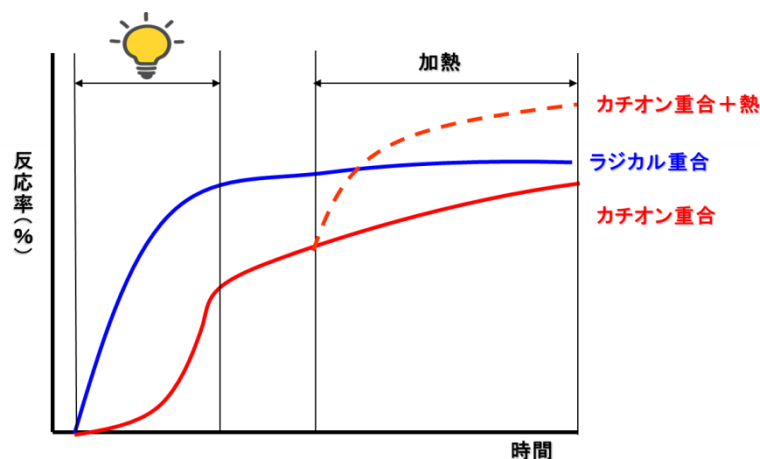


Fig.1-6 : Comparison of reactivity between cationic and radical polymerization

このような特性を生かし、気密性の優れる液晶パネル用シール材や低硬化収縮性による位置あわせ精度と接着強度の高いピックアップレンズ等の光学レンズ用固定材等の用途で使用されている。

Fig.1-7 に液晶パネルの接着工程の一例を示す。液晶パネルの接着において、接着不良を

起こさない接着強度を実現するとともに、部材の精密な位置合わせが重要である。ラジカル重合の場合、酸素阻害による硬化阻害を受けるため、部材張り合わせ後に光を照射する必要があるが、部材によっては光を透過できない場合があり、また硬化収縮による位置ズレを生じる可能性がある。一方カチオン重合では酸素阻害を受けず、適度な硬化速度であることから、まず光照射によりカチオン重合を開始させたのちに部材の位置合わせ、張り合わせを行い、最後に加熱することで硬化を促進し接着強度を高めることができる。

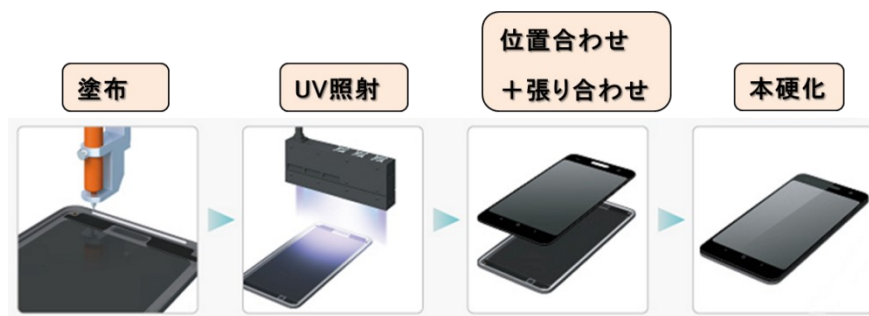


Fig.1-7 : UV curing adhesive for optical components

1-2-1-4 剥離紙コーティング用途⁽⁶⁰⁾

UV硬化技術をシリコーンに応用したのが剥離紙用UV硬化型シリコーンである。剥離紙用シリコーンは、シリコーンの離型性に優れる性質から、通常は紙やフィルムなどの各種基材表面に塗布し、化学反応によってシリコーン硬化皮膜を形成させることで剥離紙となる。剥離紙用シリコーンとして一般的なUV硬化型シリコーンはその硬化機構によって、ラジカル重合タイプとカチオン重合タイプがある。

ラジカル重合の場合はモノマーにアクリル変性シリコーンと光ラジカル開始剤を使用するが、薄膜のため酸素阻害を受けやすいので、窒素雰囲気下で使用する必要があり、またアクリルの硬化収縮による基材のカーリング現象等課題がある。一方、カチオン重合の場合は、エポキシ変性シリコーンとカチオン重合開始剤を使用するので酸素阻害を受けない、また、硬化収縮が少なく基材との密着性にも優れている。カチオン重合開始剤は、シリコーンとの相溶性のよいヨドニウム塩が使用されている。

1-2-1-5 画像形成材料用途

フォトポリマーの中でも大きな位置を占める画像形成（パターン形成）材料は、印刷材料分野や電子材料分野において極めて有用である。そして、近年のレーザー技術の発展に伴い、各種レーザー光源への対応（波長適合性や高感度化）などパターン形成技術としてのさらなる進化が求められている。パターン形成方法について Fig.1-8 に示す。

パターン形成材料は、露光部が架橋反応などにより現像液に不溶化するネガ型と露光部が分解・切断反応などにより現像液に可溶化するポジ型の 2 種に大別される。ネガ型の場合、感度の観点でラジカル重合を利用した光重合性組成物が多いが、上記と同様酸素による重合阻害を回避する手段が必要となる。一方、解像度の観点では酸縮合反応を利用した光酸架橋性組成物が重要である。加熱プロセスは必要となるが、酸素の影響がなく、大気下で微細パターンを構築でき、実用的に有用である。ポジ型では、酸触媒による分解・切断反応などにより現像液に可溶化する反応が利用されている。特に電子材料分野（フォトレジスト）では超微細加工が求められており、絶えず開発が進められている。

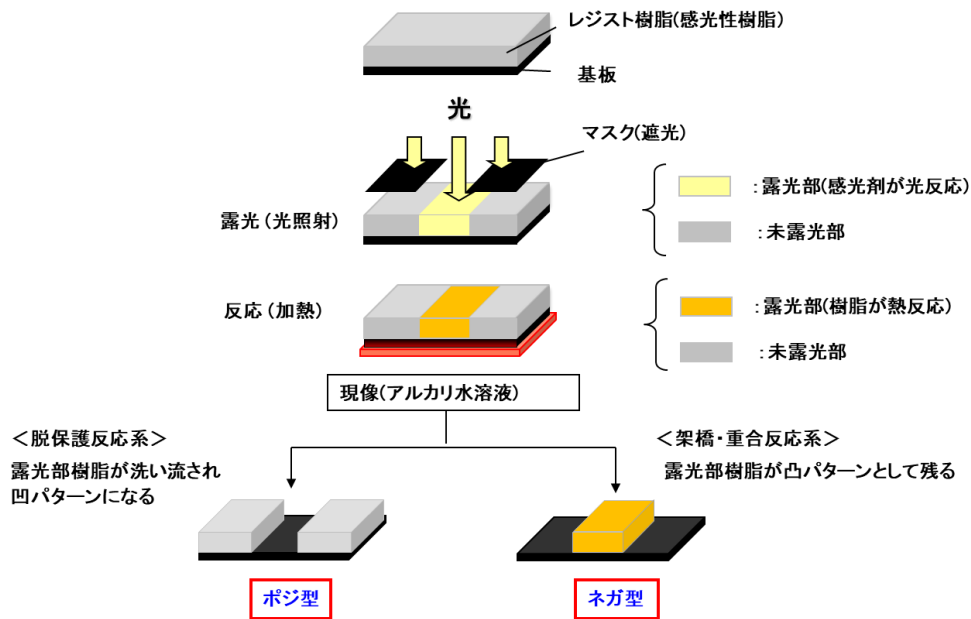


Fig.1-8 : Method of resist pattern formation

1-2-2 : フォトポリマーの市場動向

2019年から2026年までのフォトポリマー製品の世界市場について Fig.1-9 に示す⁽⁶¹⁾。2020年においてフォトポリマーの代表的な製品である UV 硬化材料ならびにフォトレジスト関連材料の世界市場規模は約 130 億ドル程度に達し、今後さらに成長市場であることが予想されている。特に印刷分野、電子材料分野での成長が著しい⁽⁶¹⁾

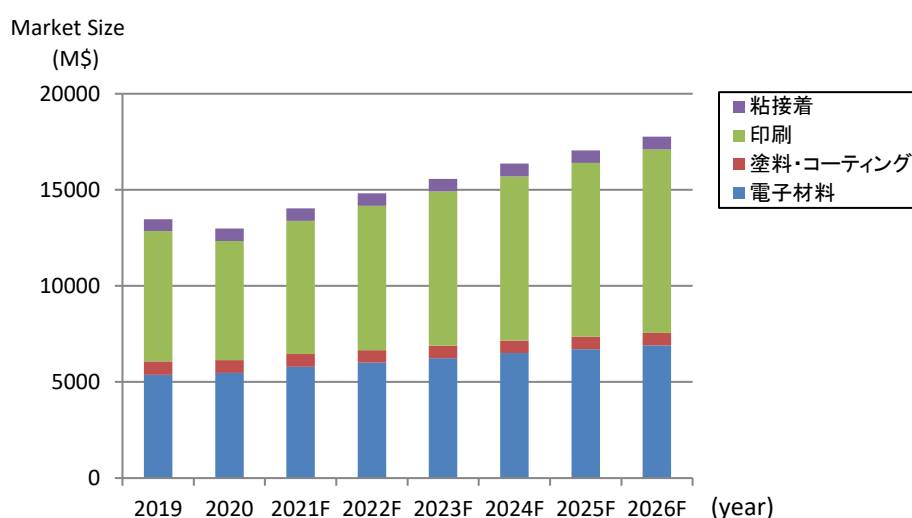


Fig.1-9 : Global photopolymer market size by application (M\$, Forecast after 2021)

これらはすべて、光重合プロセスに基づく技術の応用が驚くほど急速に成長しているだけでなく、この開発のペースを決定する新しい材料の進歩がその成長を支えていることにほかならない。

主要な開始剤である光(ラジカル)開始剤 (Photo Initiator ; PI) および光酸発生剤 (Photo Acid Generator ; PAG) の世界市場について Fig.1-10 に示す⁽⁶¹⁾。2020年において約 11 億ドル、うち約 9%が PAG であるが、2026年には 13 億ドルに達し、うち約 12%が PAG である見通しである。2020年から2026年にかけて、PI が 10%の伸び、PAG が 60%の伸びである。

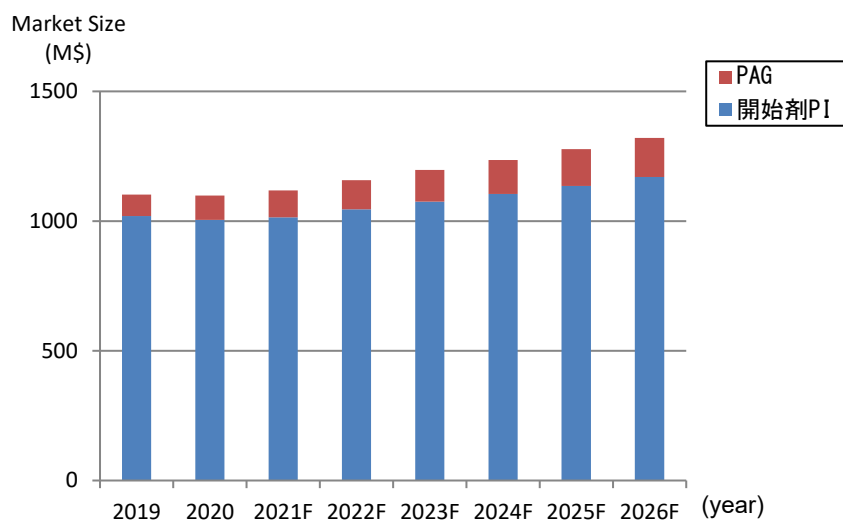


Fig.1-10 : Global photoinitiator market size by application (M\$, Forecast after 2021)

フォトポリマーに用いられる反応としては、重合反応、架橋反応、官能基変換反応、(保護基)切断反応等があり、最終製品に要求される性能や製造プロセスに合わせて適宜反応の設計がなされる。例えば、コーティングやインクの場合、ラジカル重合系やカチオン重合系が用いられ、特に反応速度の観点でラジカル重合系が広く利用されている。ラジカル重合には酸素阻害や硬化収縮といった重要な課題があり、これらを克服するために絶えず開発が進められている。

1-3：光重合開始剤の種類

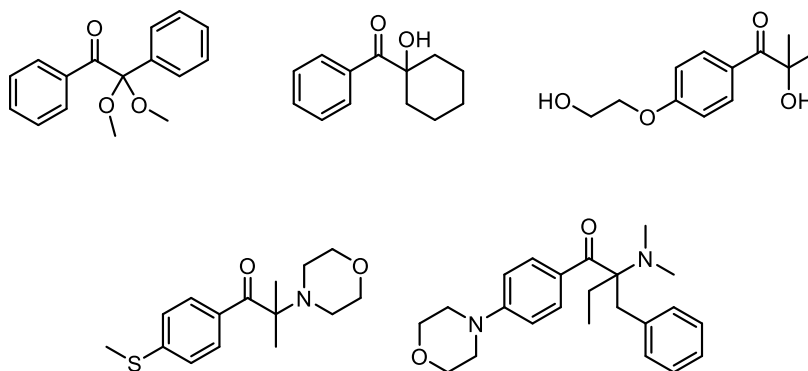
光重合開始剤は、光を利用した高分子合成に必要な不可欠な材料の一つであり、モノマーやオリゴマーと組み合わせて使用される。光重合開始剤の役割は、照射された光を吸収、分解して活性種を発生することにある。発生する活性種がラジカル種の場合光ラジカル重合開始剤、酸（カチオン）の場合光カチオン重合開始剤（または光酸発生剤）、塩基の場合光アニオン重合開始剤（または光塩基発生剤）と呼ばれ、使用される目的、条件によって選択される。

繰り返すが光重合開始剤の役割は、活性種の発生であり、その後続く重合反応はいわゆる熱プロセスで硬化物の物性に直接関与しない。しかしながら活性種の種類や発生量により、反応性の違いや活性種の拡散度合いなどにより後続の反応速度や重合度に大きく影響するため、結果として硬化物の物性に影響を与えることになる。さらに、硬化物の外観（色相変化）や配合物への相溶性や混合下での貯蔵安定性等考慮する点も多い。以下に各種開始剤について説明する。

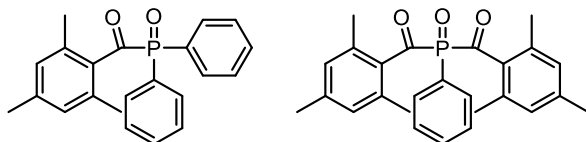
1-3-1：光ラジカル重合開始剤

光ラジカル重合開始剤は、大きく分けて自身が光を吸収して分解し、ラジカルを生成する単分子反応型（Type I）、分子間もしくは分子内で水素を引き抜くことでラジカルを生成する水素引き抜き型、分子間で励起錯体を形成し電子移動を伴ってラジカルを生成する電子移動型等の二分子反応型（Type II）がある。Fig.1-11 に Type I 型の光ラジカル開始剤の代表的な化合物を示した。Fig.1-12 に Type II 型の光ラジカル開始剤の代表的な化合物（カルボニル化合物とアミン化合物）を示した。

<カルボニル化合物>



<アシルホスフィン化合物>



<オキシムエステル化合物>

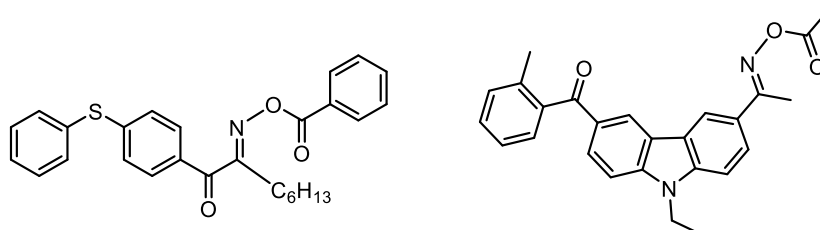
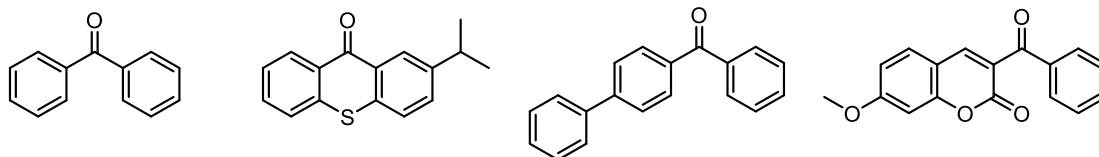


Fig.1-11 : Typical type I photoinitiator : unimolecular fragmentation

<カルボニル化合物>



<アミン化合物：共開始剤>

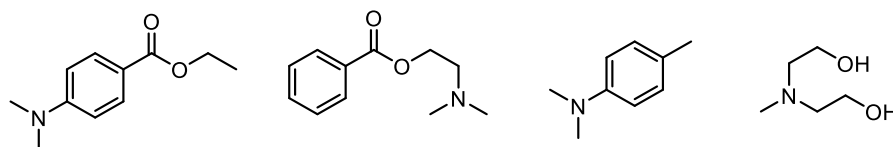


Fig.1-12 : Typical type II photoinitiator : bimolecular reaction

Type I 型の光ラジカル開始剤のラジカル発生メカニズムを Fig.1-13 に示す。本開始剤では、光吸収後、励起一重項から励起三重項を経てカルボニルの炭素とすぐ隣の炭素 (α 位) が開裂することによってベンゾイルラジカルとアルキルラジカルが生成する。

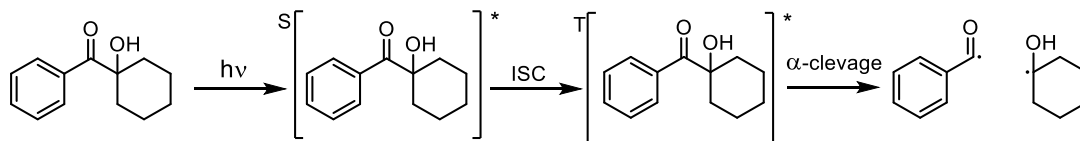


Fig.1-13 : Radical generation mechanism of α -hydroxyacetophenone

Type II 型の光ラジカル開始剤のラジカル発生メカニズムを Fig.1-14 に示す。本開始剤では、主に水素引き抜きまたは電子移動を伴う反応で、代表的なものとして、カルボニル化合物とアミン類との組み合わせである。この組み合わせでは、始めにカルボニル化合物が光を吸収して励起状態となり、水素供与体であるアミン化合物と励起錯体を形成することで電子移動が起こり、次いでアミン化合物から水素が引き抜かれ、ケチルラジカルとアルキルラジカルが生成する。

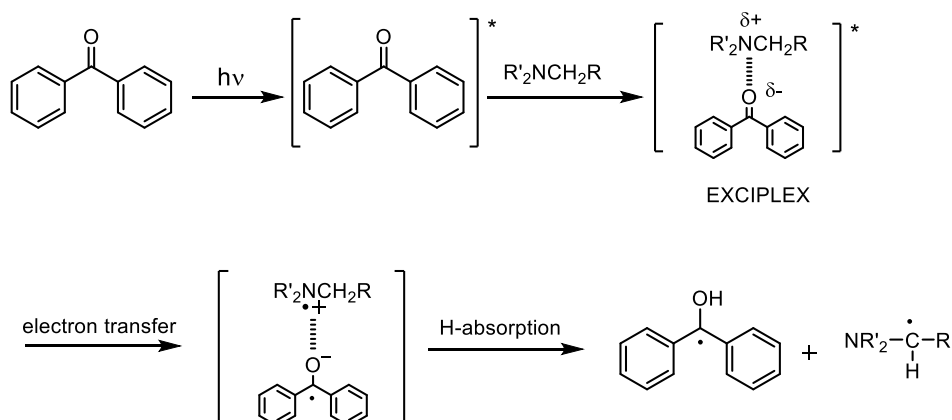


Fig.1-14 : Radical generation mechanism of benzophenone/amine pair

二分子反応型光ラジカル開始剤で、電子移動によりラジカル種を発生する例としては、色素とボレート塩化合物の組み合わせがある⁽⁶²⁾。対応する波長は用いる色素の吸収波長によって決まるので、特に可視～赤外といった長波長領域での用途に利用される。本組み合わせでのラジカル発生メカニズムを Fig.1-15 に示した。この組み合わせでは、色素分子が光を吸収して励起状態となり、次いでボレートアニオンより電子移動が起こり、分解することでラジカルが発生する。その他の組み合わせとして、ビスイミダゾール/色素⁽⁶³⁾、過酸化化合物/色素⁽⁶⁴⁻⁶⁵⁾、S-トリアジン化合物/色素⁽⁶⁶⁾等が利用されている。

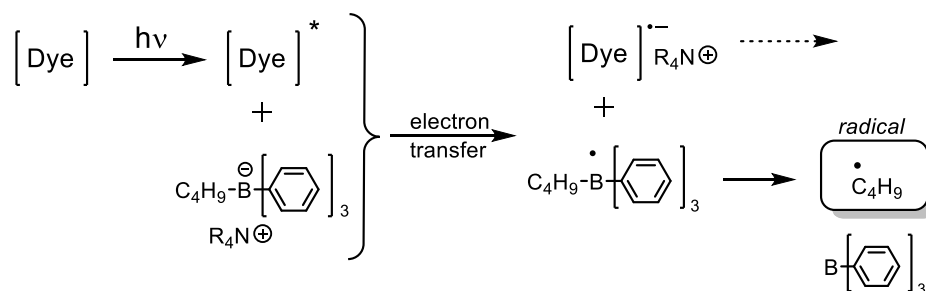


Fig.1-15 : Radical generation mechanism of dye/borate salt pair

<オニウム塩+増感色素>

光酸発生剤であるオニウム塩—ジアリールヨードオニウム塩やトリアリールスルホニウム塩は、アントラセン化合物やチオキサントン化合物のような増感剤により、電子移動により増感され、オニウム塩が持たない長波長領域にも感度を有するようになる。**Fig.1-16** に電子移動の機構を示す。この場合では増感剤が電子供与体、オニウム塩は電子受容体として働く。一般的に利用されている増感剤としては、多環芳香族化合物であるナフタレン、アントラセン、ペリレンの他、複素芳香環化合物である、キサントン、チオキサントン、フェノチアジン等がある。

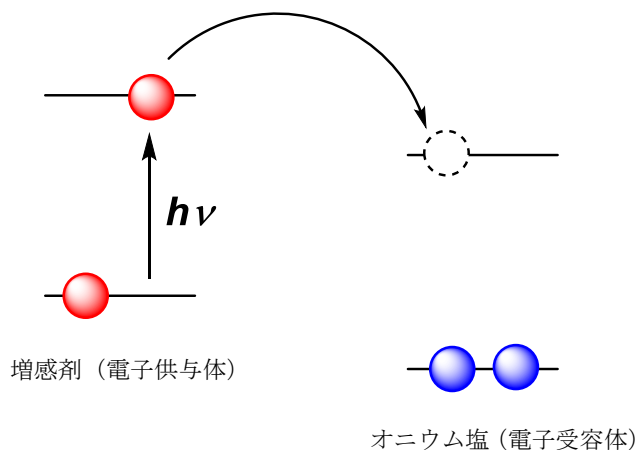


Fig.1-16 : Photo-sensitized electron transfer system for sensitizer/onium salt pair

1-3-2：光酸発生剤

光酸発生剤は、光を照射することにより分解し酸を発生する機能を持つ感光剤であり、光重合樹脂分野ではエポキシ樹脂などの光カチオン重合開始剤としての利用と、電子材料分野では発生した酸を脱保護反応剤として利用する2つの用途が挙げられる。

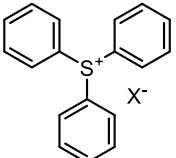
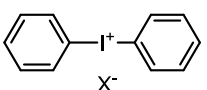
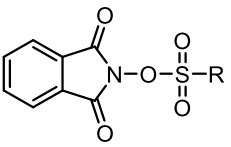
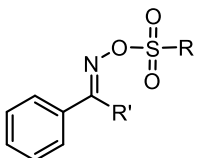
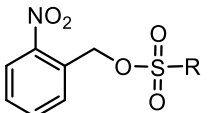
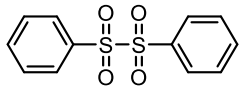
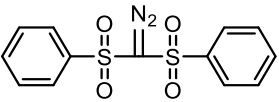
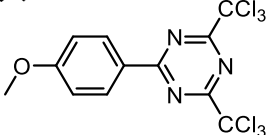
光重合樹脂分野では、無溶剤、常温・速硬化などという特長を生かして、塗料、インキ、接着剤、ネガ型レジストなどの多くの分野で実用化されている。

光重合樹脂としては、アクリル系モノマーやオリゴマーを主原料とする光ラジカル重合樹脂と、脂環式エポキシ樹脂を主原料とする光カチオン重合樹脂があるが、普及しているのは主にラジカル重合系で、カチオン重合系はまだ少ない。しかし、光ラジカル重合は酸素により重合阻害が起きる弱点を有しているのに対して、光カチオン重合は①酸素による重合阻害がない、②硬化収縮が少なく基材との接着性が良い、③モノマーの刺激臭が少ない、④光照射終了後に加熱によりポストキュアができる（暗反応の利用）などの特長があり、近年いろいろの光重合樹脂分野で実用化が進んでいる。

また、電子材料分野では、光照射により発生した酸を脱保護反応に用い主に半導体素子の製造や素子間の配線形成工程などで使用するレジスト材料として光酸発生剤が実用化されている。

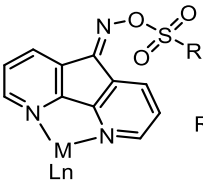
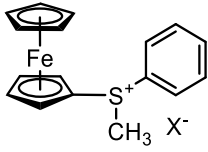
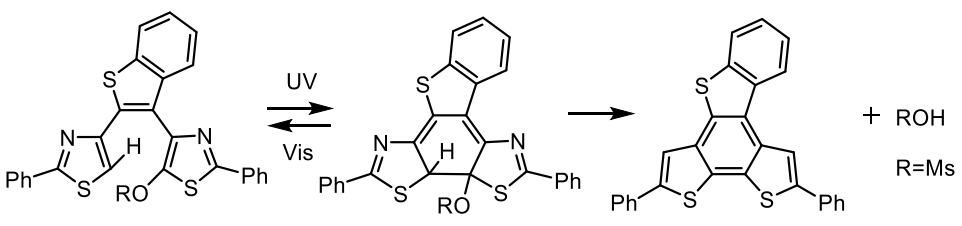
光酸発生剤としては様々なものが提案されている⁽⁶⁸⁻⁷⁰⁾。例えば代表的なものとして Table 1-5 のようなタイプのものが知られている。

Table 1-5 : Classification of PAG ⁽⁷¹⁾

| 分類 | | 構造 | 発生酸 |
|---------------|---|---|-------------------|
| イオンタイプ | オニウム塩 | スルホニウム塩  | 各種酸HX (弱酸～超強酸) |
| | | ヨードニウム塩  | |
| 非イオンタイプ | スルホン酸 エステル化合物 | イミドスルホネート  | スルホン酸 |
| | | オキシムスルホネート  | |
| | | 2-ニトロベンジルスルホネート  | |
| | スルホン化合物 | ジスルホン  | |
| | | スルホニルジアゾメタン  | |
| 有機ハロゲン 化合物 | トリハロメチルτριαジン  | ハロゲン化水素酸 | |

最近光酸発生剤の設計は目的に応じ非常に高度化しており、例えば下記 Table 1-6 のような酸発生剤が提案されている。

Table 1-6 : Structure of newly developed PAG

| | |
|--|---|
| <p>有機金属錯体</p> <p>配位子型 ⁽⁷²⁾</p>  <p>R=Ph, Tol, Mes etc.</p> | <p>フェロセニルスルホニウム塩 ⁽⁷³⁾</p>  <p>CH₃ X⁻</p> |
| <p>ジアリールエテン ⁽⁷⁴⁾</p>  <p>+ ROH R=Ms</p> | |

光酸発生剤の分解機構

ここでは、イオンタイプの代表例であるスルホニウム塩と非イオンタイプの代表例としてイミドスルホネートについて紹介する。スルホニウム塩の構造は、光吸収部位であるカチオン構造（スルホニウム）と、分解後に生成する酸の発生源となるアニオン構造（対アニオン）からなり、対アニオンの種類を変更することにより、弱酸から超強酸まで発生させることができ、様々な分野、用途で使用されている。一方、イミドスルホネートの構造はイミド側の構造が光吸収部位となり、スルホネート側の構造が分解後に発生する酸の構造となる。基本的にスルホン酸エステルの開裂であるため、発生する酸はスルホン酸に限定されるが、スルホネート側の構造を選択することで、アルキルスルホン酸、芳香族スルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸などを発生させることができる。

(A) スルホニウム塩の分解機構

スルホニウム塩の構造とその光分解機構について Fig.1-17 に示す⁽⁷⁵⁾。

光照射により、カチオン部位が光エネルギーを吸収し、励起した後スルホニウム原子 (S^+) と炭素間の結合が開裂する。その際に生じる活性種が、(i) cage 外で溶媒等からプロトンを捕捉して酸を生成する場合、(ii) cage 内で再結合後酸を発生する場合のいずれかの機構を経由するとされ、どちらにしても対応するアニオンの共役酸 (ブレンステッド酸; HX) が生成する。どちらのパスを経由したかは生成する光分解生成物を解析することにより判断できる。

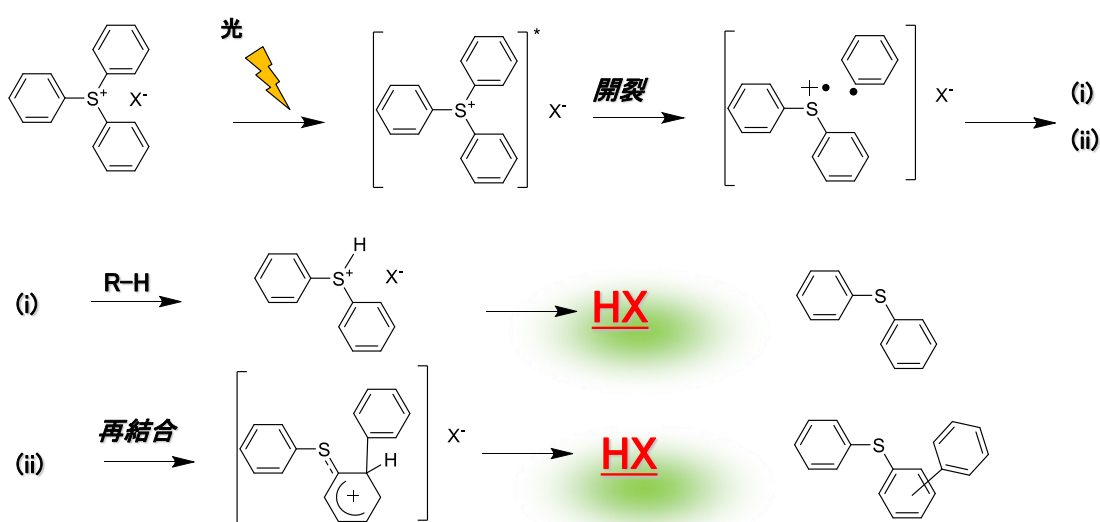


Fig.1-17 : Mechanism of direct photolysis of triarylsulfonium salt

(B) イミドスルホネート化合物の分解機構

光照射によるイミドスルホネート化合物の分解機構は、置換されているスルホン酸の種類によって異なるとされる⁽⁷⁶⁾。どちらも励起一重項から開始するが、吸引性能の高いパーフルオロアルキル基の場合は、 $N-O$ 結合がヘテロリティックに開裂し、カチオン骨格側は系中の水分子と反応してヒドロキシイミド構造になるとともにプロトンを放出しパーフルオロアルキルスルホン酸が生成する。スルホネート側の構造が、アルキル基や芳香族基の場合は、ホモリティックに開裂して、イミノイラジカルとスルホニルオキシラジカルが生成し、系中から水素引き抜きにより対応するスルホン酸が生成する。

一方、別の分解機構も提案されている⁽⁷⁷⁾。その光分解機構を Fig.1-18 に示す。置換され

ているスルホン酸構造がパーフルオロアルキル基であっても、分解反応は励起一重項を経由し N-O 結合がホモリテックに開裂し、イミニルラジカルとスルホニルラジカルを生じる。イミニルラジカルは速やかにイソシアナート～加水分解によるカルバミン酸誘導体を生成する。先のスルホニルラジカルが水素を引き抜いてスルホン酸を形成し、脱炭酸を経由してラクタム化合物を形成する。

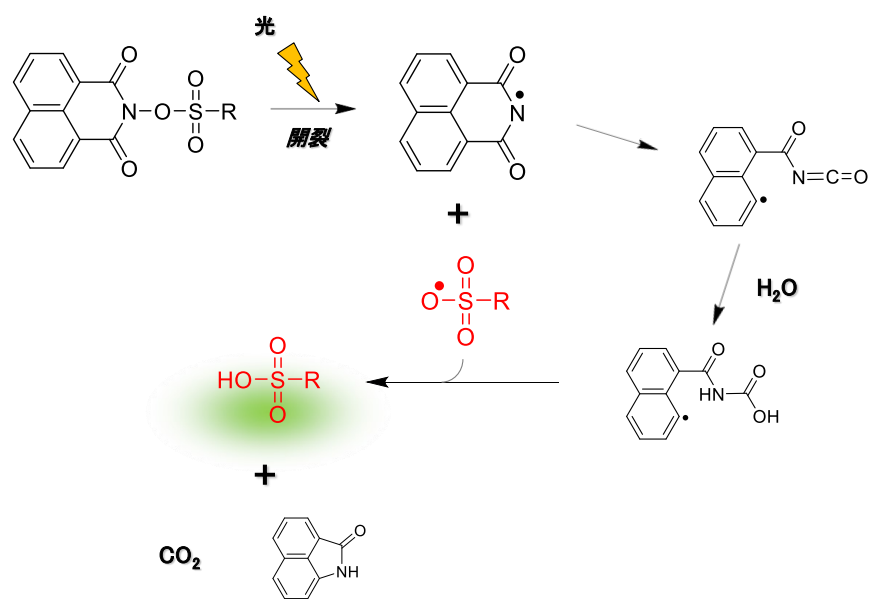


Fig.1-18 : Mechanism of direct photolysis of N-Oxyimidosulfonate

1-3-3 : 光塩基発生剤

光重合反応は、これまで述べてきたように光硬化やコーティングなどの用途で使用される、省エネルギーで環境に優しい技術であり、そのための光開始剤は、本技術の根幹となる重要な材料の 1 つである。先行して多くのタイプの光ラジカル開始剤および光カチオン重合開始剤(光酸発生剤)が開発されている。

しかしながらここで発生させる「酸」は非常に強い酸性度を有しており、これが材料内に残存すると問題になる場合がある。例えば電気デバイスなどに用いる場合、加工後にこのような強酸が残存すると劣化、腐食の原因となり得るため利用できないことがある。また、透明材料では樹脂物性を引き出すために加熱することがあるが、その熱により樹脂を変色させてしまうなどの問題がある。

このような問題を解決するために、「酸」の代わりに「塩基」を発生させる光塩基発生剤 (**Photo Base Generator ; PBG**) が検討されている⁽⁷⁸⁻⁸²⁾。光塩基発生剤は、光照射により活性種として塩基を発生する開始剤である。構造としては、光酸発生剤と同様、イオンタイプと非イオンタイプとがある。

はじめに報告されたいわゆる光塩基発生剤の考え方は、カルバメート基によって保護されたアミン化合物を光照射により脱保護することにより放出することである⁽⁸³⁾。また、**O**-アシルオキシム化合物の光分解において、アミン化合物が生成することが報告されている⁽⁸⁴⁾。これら報告から、**O**-アシルオキシム化合物をはじめとする種々の非イオンタイプの光塩基発生剤が開発された。一例として **Fig.1-19** に第 1 級アミン～第 3 級アミンが生じる非イオンタイプ光塩基発生剤について示した。

これらは架橋反応に供され、最近では塩基触媒としての利用法が検討されている^(82, 85)。光塩基発生剤は空気中での安定性、金属と反応しないなど、ラジカルや酸にない性質があるので、自動車用コーティングや電子材料のような、特に金属基材を使用する用途に最適なものとなりうる。ところがこのような有望で用途が広い性質があるにもかかわらず、光酸発生剤と比較するとあまり開発されていないように思われる。さらに、報告されている化合物(量子収率を含む)のほとんどがアニオン重合を効果的に引き起こすには弱い 1 級から 2 級アミンである⁽⁸⁶⁾。この観点で、最近十年くらいでより強い塩基性をもつアミジン、グアニジン、ホスファゼン、カルベンを発生することができる光塩基発生剤が開発されており、塩基触媒下での重合反応に効果的であることが示されている⁽⁸⁷⁾。これまでのレビュー^(79, 88, 89)で種々の光塩基発生剤が報告されている。

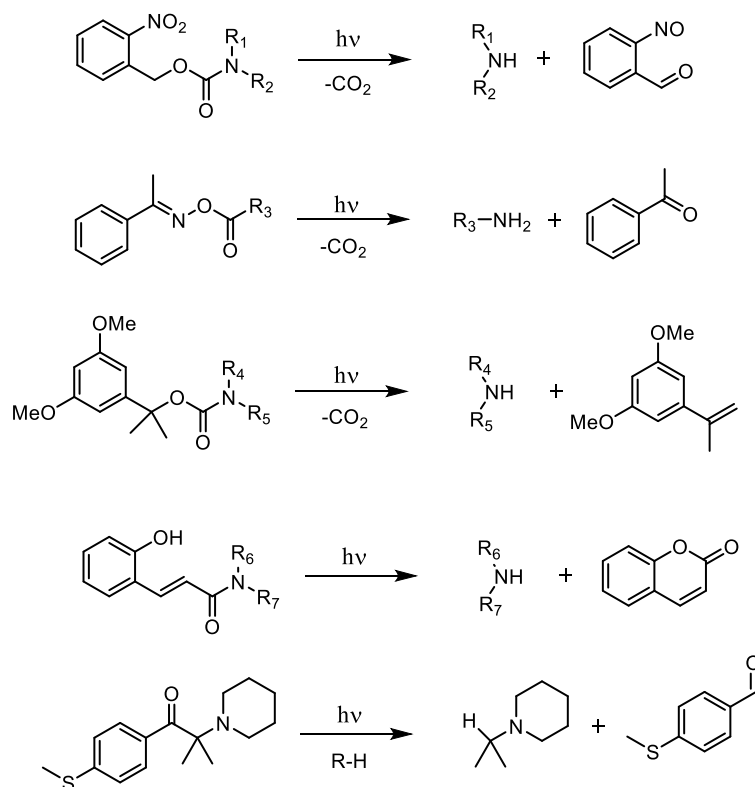


Fig.1-19 : Structures and photochemical reaction of typical PBGs (non-ionic type)

イオンタイプの光塩基発生剤としては、1998年に Sarker ら⁽⁹⁰⁾によって第4級アンモニウム塩として最初に報告され、2000年代初頭にて類似構造のものが相次いで報告された^(79, 91)。代表的なものを Fig.1-20 にイオンタイプ光塩基発生剤について示した。

第4級アンモニウム塩の典型的な構造はクロモフォアと直接結合したものであり、照射によって C-N 結合が切断して対応するアミン化合物が生成する⁽⁹²⁾。当初3級アミンを発生するものであったが非常に多くの塩基が光塩基発生剤として使えるようになった^(80, 87b, 93)。しかしながらこれら化合物は有機溶媒への溶解性や安定性に欠け、耐熱性に不足するものであった⁽⁹⁴⁾。さらに光分解効率は一般的にアミンの構造に依存し^(87b, 92, 93)、第4級アンモニウム塩に組み込まれるアミンの多様性の観点であまり実用的ではないと考えられる。

2008年に Sun らによって環状グアニジン化合物 (TBD) のテトラフェニルボレート塩 (TBDH/BPh₄) が報告されている。プロトンによる中和によって TBD の塩基性を不活性化している^(87c)。254nm を照射することでボレートアニオンが転移し、カチオン部の TBDH から水素を引き抜き、塩基化合物である TBD をリリースする。光活性化による塩基化合物からの脱水素化を含む新しい手法である。さらにボレートアニオンは他の (ホスファゼンやカルベンのような) 非窒素系強塩基⁽⁹⁵⁾でも塩基形成が可能であり、光保護できる塩基の種類が大幅に増えた。

これらメリットは新規な光照射による重合法の検討をもたらし、エポキシ⁽⁹⁶⁾、アルケン⁽⁹⁷⁾、イソシアナート⁽⁹⁸⁾、あるいはこれらを組み合わせたハイブリッド組成の形成⁽⁹⁹⁾を目指した検討が行われている。しかし BPh_4^- アニオンは 254nm 光で量子収率 0.18 と低く、また吸収が少ないのでチオキサントンを増感剤として 350nm を超える波長でも感光できることが示された^(99a)。

さらに、Sun や Arimitsu らによって感光部位（クロモフォア）をアニオン側に導入したタイプも報告されている。 BPh_4^- アニオンと同様にこれらカルボン酸アニオン系 PBG は光によって脱プロトン化し（ただしここでは脱炭酸を伴う）、塩基を発生する。非常に多くのブレンステッド塩基が適用される。さらに興味深いことに、この仕組みではクロモフォア側の構造を変更することで、量子収率 UP や吸収波長の長波長化といった光化学的性質をモデルファイできる。主な用途としては BPh_4^- 塩と同様で^(82, 86, 100)、チオールエンエポキシ系⁽¹⁰¹⁾、チオールチオール結合⁽¹⁰²⁾、ドーパミン重合⁽¹⁰³⁾、アクリルのアミン介在型レドックス重合⁽¹⁰⁴⁾ などの報告がなされている。

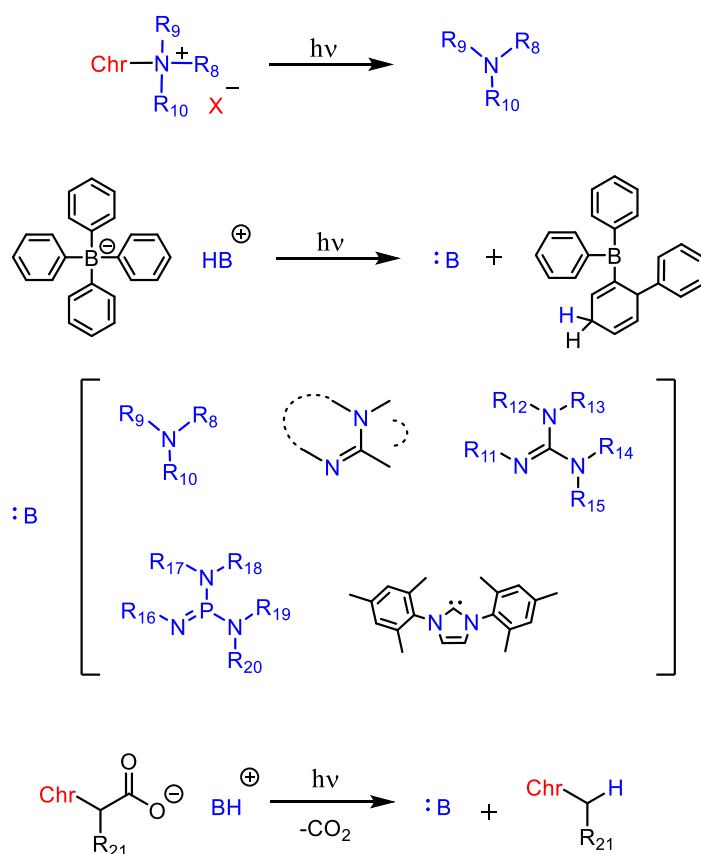


Fig.1-20 : Structures and photochemical reaction of typical PBGs (ionic type)

これまでの高活性光塩基発生剤の検討で、非イオン型 PBG よりもイオン型 PBG が、高い量子収率、長波長化という感光性部位の調整をカチオン、アニオンそれぞれで独立して行いやすく、より簡単にモディファイできるので開発が大きく進んでいると考えられる。さらに、多くのプロトン化塩基が単純な酸塩基中和反応によって行われている。

光塩基発生剤はこれまで先行して開発されてきた光ラジカル開始剤や光酸発生剤が有する課題、例えば酸発生剤であれば酸に起因する金属腐食や水分による重合阻害、ラジカルであれば酸素阻害や硬化物の収縮等があり、これら課題を解決する、いわば補完的役割を担う一面がある。Table 1-7 に、それぞれの硬化機構での特長について簡単にまとめた。

Table 1-7 : Advantages and disadvantages of each photopolymerization mechanism

| | カチオン重合型 | ラジカル重合型 | アニオン重合型 |
|--------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 開始剤の種類 | 光酸発生剤 (Photo Acid Generator) | 光重合開始剤 (Photo Initiator) | 光塩基発生剤 (Photo Base Generator) |
| メリット | 酸素阻害なし 硬化収縮小 (暗反応) | 高速硬化 | 酸素阻害なし 金属腐食なし (暗反応) |
| デメリット | 水分阻害 金属腐食 | 酸素阻害 硬化収縮 | 低感度 |

光塩基発生剤を利用した工業的アプリケーションの一つを示す。半導体製造プロセスで用いられる、層間絶縁性保護膜を得るための感光性ポリイミドに用いられる。Fig.1-21 に製造プロセスを示す。従来のプロセスではポリイミド膜の上層に別途レジスト膜を形成し、露光、現像、エッチング工程を経由してパターンニングすることでポリイミド膜のパターンを形成してきた。しかしながらこのプロセスではパターンを得るために別のレジスト膜のパターンニングを行う必要があった。そこで、ポリイミド前駆体から直接パターンニングを行うことで簡略化が行えることになった。本技術では光酸発生剤、光塩基発生剤それぞれが用いられる方法が存在するが、光塩基発生剤では光照射で生じた塩基化合物を触媒とする環化反応を促進し、結果ネガ型プロセスとなる。反応例について Fig.1-22 に示す⁽¹⁰⁵⁾。

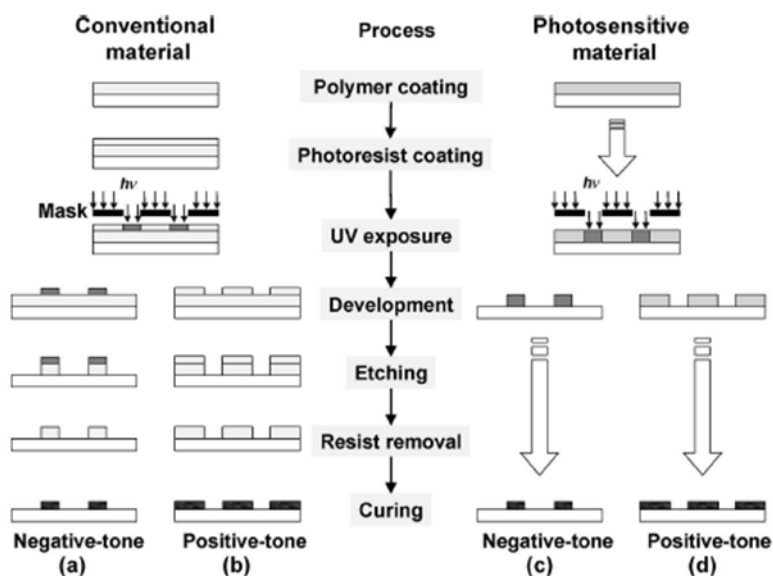


Fig.1-21 : Photolithographic patterning process in conventional methods (left side) and using photosensitive materials (right side).

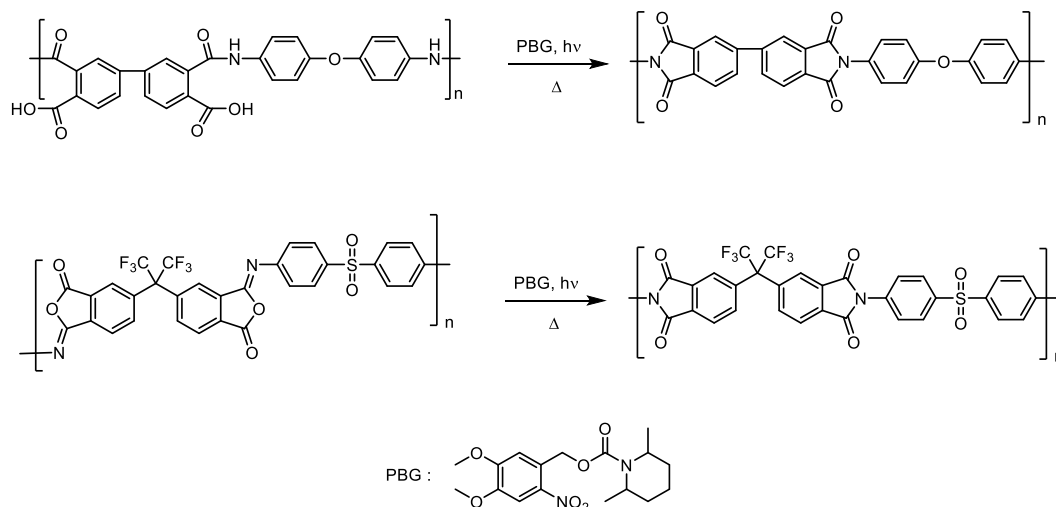


Fig.1-22 : Typical imidization of poly(amic acid) and polyisoimide using a PBG ⁽¹⁰⁵⁾

上記反応例の他、光照射による塩基化合物の遊離により、チオールアクリルのマイケル付加、フォトレジストにおけるエポキシ基の架橋剤との架橋反応およびチオールエポキシ重合などの代替方法を採用した特定の特性（生分解性、低毒性、リサイクル性、優れた機械的耐性等）を備えた新しいフォトポリマーの合成が可能になった。さらに異なるタイプの重合（ラジカル+アニオン等）を同時に開始して、明確な特性を備えた相互侵入ポリマーネットワーク（IPN）を実現できることも報告されている。加熱工程を伴う化学反応には塩基触

媒を用いる系は、例えばウレタン硬化樹脂、エポキシ硬化樹脂等、過去より多岐にわたり検討されてきていることから、トリガーを熱から光にすることによって多くの塩基触媒反応に光塩基発生剤が応用可能であるといえる。

これらを生かし、迅速で環境に優しく安価な技術を介してこれらのポリマーを得るといふポテンシャルは、フォトポリマーを利用する最大のメリットの 1 つである。このフォトポリマーに必須の光酸、光塩基発生剤は今後 3D 印刷、コーティング、接着剤、または医療用途で使用される主要な材料となると確信する。

重合反応に適した効率的な光応答性分子の開発には、各化合物の固有の特性やターゲットアプリケーションなどのいくつかのパラメータ間の評価とバランスが必要となり、より高い量子収率を有し、かつ副生成物は重合に影響を与えない不活性であるといった、これまでよりさらに優れた触媒種への検討は必須である。これまで光塩基発生剤として報告されている多くの化合物は、産業的利用という観点で化学的/熱的安定性が低く、反応速度が遅いという問題がある。さらに、いくつかの変更により、より長い波長をターゲットにすることが可能になってきたが、例えば紫外から長波長化した可視の範囲で満足のいく活性を持つ化合物の設計は、未解決の課題のままである。今後の開発が期待されている。

1-4：感光性樹脂の材料設計

1-4-1：感光性樹脂における重合反応

感光性樹脂は基本的に重合性モノマーやオリゴマー、これに光重合開始剤を加えた系からなる。ここでは光重合開始剤として光酸発生剤を用いる例について、一般的な感光性樹脂の設計の考え方について述べる。

(1) 酸触媒反応の種類

光酸発生剤から生成した「酸」は様々な反応に使用される。

Table 1-8⁽¹⁰⁶⁾に代表的な酸触媒反応を反応のタイプ別に分類した。

Table 1-8 : Class of reactions under acidic catalyst

| 分類 | 反応の種類 | 反応の概要 |
|-----|-------|-----------------------------|
| 重合 | 開環重合 | エポキシ、オキセタン等のオキシラン環の開環重合 |
| | 付加重合 | ビニルエーテル等の不飽和結合のカチオン重合 |
| 架橋 | 縮合反応 | フェノール樹脂類と架橋剤との縮合反応 |
| | | シラノール化合物類の脱水縮合反応 |
| 脱保護 | 脱保護反応 | フェノール性水酸基、カルボン酸基等の保護基の脱保護反応 |

これらの酸触媒反応のうち、工業的な用途の広いエポキシ樹脂のカチオン重合について詳細を述べる。なお、フェノール性水酸基、カルボン酸基等の保護基の脱保護反応ならびにフェノール樹脂類と架橋剤（トリメチロールメラミン等）との縮合反応（架橋反応）はフォトレジスト分野で用いられている反応であり、既に多くの総説^(107, 108)がある。

(2) エポキシ樹脂のカチオン重合

エポキシ樹脂のカチオン重合の場合、光酸発生剤から発生した酸が、カチオン重合を開始する酸として作用する。

まず、光酸発生剤から発生した酸（HX）が、エポキシに配位し、カチオン重合の活性種が生成する。続いて別のエポキシの求核攻撃により開環し、第2の活性種であるオキソニウムカチオンが生成する。その後、エポキシとオキソニウムカチオンとの逐次開環重合が進行し、エポキシ硬化物が生成する。反応機構について Fig.1-23 に示す。

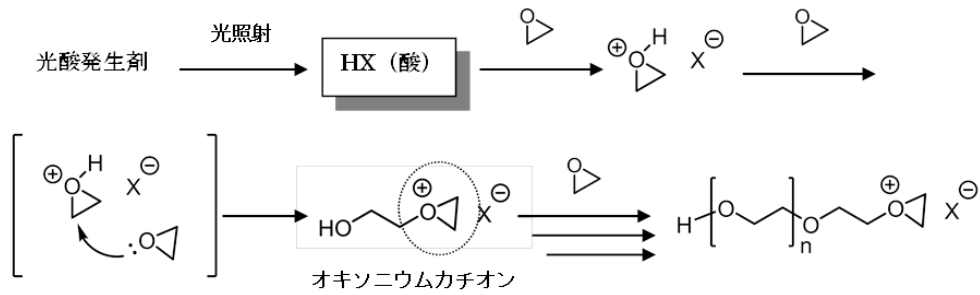


Fig.1-23 : Mechanism of photoinitiated cationic polymerization of epoxide.

なお、カチオン重合可能なモノマーはエポキシ基の他にもあり、その例を Fig.1-24 に示す。

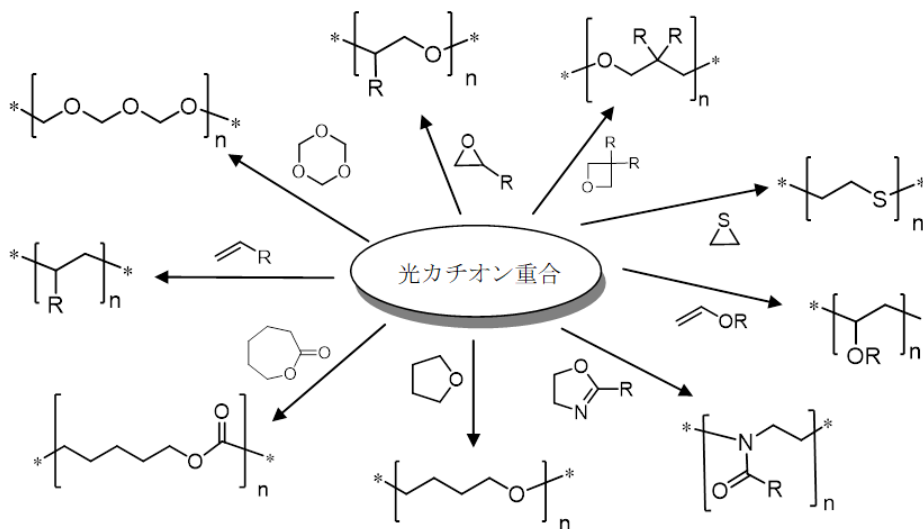


Fig.1-24 : Monomers used in photoinitiated cationic polymerization

上記のように、エポキシ樹脂等のカチオン重合の場合、光酸発生剤は光により最初の活性種を生成する機能を有し、その役割から、光カチオン重合開始剤 (Cationic Photo Initiator) とも呼ばれる。最初の活性種の生成以降は、エポキシの求核的開環重合であり、熱的重合反応で硬化が進行する。光ラジカル重合系と大きく異なるのは、重合開始は光であるが、その後の成長反応が熱的重合反応である点で、照射後も重合が進行する (暗反応) のが大きな特長である。

1-4-2 : 光酸発生剤の選定

上記で触れたように、非イオン型酸発生剤は発生酸がスルホン酸に限定されてしまう。スルホン酸では酸強度が弱く、エポキシ樹脂のカチオン重合には不向きである。このため、光カチオン重合に使用される光酸発生剤はオニウム塩型が選択される場合が多い。ここではエポキシ樹脂のカチオン重合に供する場合でのオニウム塩型光酸発生剤の選定について簡単に述べる。

(1) アニオン部の選定

Table 1-9 に代表的なアニオンについて一般的な特性を示した⁽¹⁰⁹⁾。一般的にエポキシ樹脂のカチオン重合には PF_6^- アニオンや SbF_6^- アニオンが利用されている。

Table1-9 : Features of typical anion species

| 特性 | アニオン種 | | | | | |
|---------|--------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ | SbF_6^- | AsF_6^- | PF_6^- | BF_4^- | CF_3SO_3^- |
| 酸強度 | 強 | | | | | 弱 |
| 求核性 | 小 | | | | | 大 |
| 電荷密度 | 小 | | | | | 大 |
| 分子径 | 大 | | | | | 小 |
| カチオン重合性 | 大 | | | | | 小 |
| 溶解性 | 大 | | | | | 小 |

カチオン重合特性と発生する酸の酸強度と相関があり、強酸であればあるほどカチオン重合活性は高くなる。アニオンを構成する分子構造上、分子サイズの増加と中心元素の電荷密度、求核性の低下がリンクしている。求核性の低下はカチオン重合時の成長末端の失活を抑制している可能性がある。

しかしながら硬化特性の高い SbF_6^- アニオンは中心元素のアンチモンが重金属であり、環境負荷が大きく、また国内法では毒劇物法の劇物に該当し、取扱いや保管条件が煩雑なため、

非 Sb で硬化特性が高いアニオンの開発ニーズが高まっている。

サンアプロ社では上記ニーズに対応するため、中心元素がリンでありフルオロアルキル基を導入した特殊リン系アニオン $[(R_f)_nPF_{6-n}]^-$ を開発し、上市している。また同様の観点で、中心元素がホウ素である $B(C_6F_5)_4^-$ も利用されている。最近、中心元素がアルミニウムである $Al(OC(CF_3)_3)_4^-$ が報告されている⁽¹¹⁰⁾。これらアニオンはイオン液体の対アニオン、不安定カチオン種の安定化に寄与する非求核性アニオン (WCA : Weakly Coordinating Anions) 等の研究で、光カチオン重合とは別に開発されているものが適用されている例も多い (Table 1-10)。

Table 1-10 : Newly developed novel anion structure for PAG

| 中心元素 | 構造 |
|---------|--------------------------------|
| ホウ素 | $B(C_6F_5)_4^-$ $B(CN)_4^-$ |
| ガリウム | $Ga(C_6F_5)_4^-$ |
| アルミニウム | $Al(OC(CF_3)_3)_4^-$ |
| リン | $P(R_f)_nF_{6-n}^-$ |
| 窒素(イミド) | $N(SO_2CF_3)_2^-$ |
| 炭素(メチド) | $C(SO_2CF_3)_3^-$ |

(2) カチオンの選定

光吸収部位となるカチオンの構造選定は、効率よく酸を発生させるため重要となる。カチオンの光分解機構については 1-3-2 で既に触れたので、より基本的な光吸収の観点で触れる。

ここで物質の光化学について、光化学第一法則 (Grotthuss-Draper の法則) および光化学第二法則 (Stark-Einstein の法則) を考える。光化学第一法則は「光化学変化は照射した光量のうち、吸収された光によってのみ起こる」である。また、光化学第二法則は「光の吸収は光量子単位で行われ、1 個の分子が 1 個の光量子を吸収し、それにより 1 個またはそれ以下の分子が反応する (このとき、分子が反応する確率を量子収率、または量子収量という)」

である。

さらに物質の光の透過性に関してランベルトーベール (Lambert-Beer) 則がある。これは光が媒質中を透過する際、これを吸収する物質によって透過する光の量が減少する現象であり、入射光強度 (I_0) と透過光強度 (I) との関係を式で示すと下式 (1-1) のようになる。

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon cd \quad (1-1)$$

ここで c は物質 (例えば光カチオン重合開始剤) のモル濃度、 d は媒質の距離 (例えば塗膜であればその膜厚)、 ϵ は物質 (例えば光カチオン重合開始剤) のモル吸光係数である。

これらの関係性を考慮すると、光カチオン重合開始剤の光吸収特性と光源の発光波長の重なりが重要であることが分かる。つまり、使用する光源の波長領域に高い吸収を有する開始剤を選択することが指針となる。ただし、紫外線領域に吸収を有する別の添加剤を含む場合、それらによって開始剤による吸収が妨げられる要因となりうる。

(3) 増感剤の利用⁽¹¹⁾

効率よく酸を発生させるための方策として、開始剤自身の吸収特性を合わせる他、増感剤を利用することもできる。オニウム塩型の光酸発生剤の場合、光電子移動を伴う増感プロセスであるといわれている。電子移動反応の自由エネルギー変化 (ΔG) が負である場合、熱力学的に有利である。

各種増感剤とスルホニウム塩およびヨードニウム塩の増感効果と自由エネルギー (ΔG) についてまとめた。これを Table1-11 に示す。スルホニウム塩ではアントラセン、ペリレンおよびフェノチアジンで増感効果がある一方、キサントン、チオキサントンおよびベンゾフェノンでは効果がないことがわかる。負の ΔG の絶対値が大きいものが増感していることになる。また、ヨードニウム塩ではベンゾフェノン以外の増感剤に効果があり、オニウム塩が有する還元電位の差が影響していると考えられ、ヨードニウム塩の方が増感剤の選択範囲が広いことを示している。

Table1-11 : Sensitizing effect by combination of sensitizer and onium salt

| 増感剤(励起状態*) | 酸化電位 (eV) | 励起エネルギー (kJmol ⁻¹) | Ph ₂ I ⁺ (還元電位-0.2eV) | | Ph ₃ S ⁺ (還元電位-1.2eV) | |
|------------|--------------|-----------------------------------|---|------|---|------|
| | | | ΔG(kJmol ⁻¹) | 増感効果 | ΔG(kJmol ⁻¹) | 増感効果 |
| アントラセン(S) | 1.1 | 318 | -193 | ○ | -96 | ○ |
| ペリレン(S) | 0.9 | 276 | -171 | ○ | -71 | ○ |
| フェノチアジン(S) | 0.6 | 239 | -159 | ○ | -63 | ○ |
| キサントン(T) | 1.8 | 310 | -126 | ○ | -21 | × |
| チオキサントン(T) | 1.7 | 276 | -92 | ○ | +4 | × |
| ベンゾフェノン(T) | 2.7 | 289 | -9 | × | +88 | × |

*増感剤の励起状態：S；一重項、T；三重項

1-4-3：近赤外線露光

現在では、紫外域から赤外域にまで広がる各種レーザー光源の実用化により、取り扱う光化学反応が、極短波長の紫外光では電子線照射時と類似の反応となり、長波長の赤外光では高温加熱時と類似の反応となるため、従来よりも光化学反応を幅広く捉える必要性が生じている。

印刷材料分野におけるレーザー直描型の印刷システム；CTP (Computer-To-Plate) の画像形成⁽¹¹²⁾では、高生産性・高画質化のための高感度化と熱安定性の両立が必要であり、可視光域でのAr⁺レーザー(波長488nm)、FD-YAGレーザー(波長532nm)、及び赤外域での赤外半導体レーザー(波長830nm)、YAGレーザー(波長1064nm)など、長波長光へ化学反応領域がシフトしてきている。赤外域のレーザー光では、光励起された材料分子が熱的に失活して発熱し、熱が関与する反応が起こることが知られている。

また、バイオメディカル分野では、フォトポリマーではないが、生体内の様々な生命現象をリアルタイムに可視化するバイオイメージングの分野において、生体組織の透過性や生体組織内の光の吸収と散乱が最も小さくなる、700nm~1500nmの近赤外光を用いる技術が盛んに検討されている。Fig.1-25に光の波長と生体組織への光の透過性について模式図を示した⁽¹¹³⁾。1000nm以上の波長では光がより深く届くようになり、特に体内深部のイメージングに有効とされている。

このように、最近ではユーザーニーズの複雑化に伴い、より長波長側に吸収をもつタイプの開始剤が望まれているようである。また、光源自体が高圧水銀灯のような波長範囲が比較的広いものから、LED光源のように単一線に近い光源へシフトしてきている⁽¹¹⁴⁾。LED光源の場合は波長範囲が狭いので開始剤の光吸収特性はより重要となる。さらに膜厚によっては開始剤(場合によっては光分解後の分解生成物)の有するモル吸光係数と添加量により、開始剤自身の吸収による照射光の減衰についても考慮するべきと思われる。その他、溶解性

や貯蔵安定性なども含め組成に合った光開始剤の選択が重要となる。

以上のことから、「光」化学反応といっても電子や熱との境界線が曖昧になってきており、化学反応そのものを広く捉え、材料設計や分子設計を考える必要性が生じてきており、各種光源に適合する高感度化と安定性を両立した感光性材料が強く求められている。これを実現するための開始剤化合物の分子設計が重要な研究課題の一つとなっている。

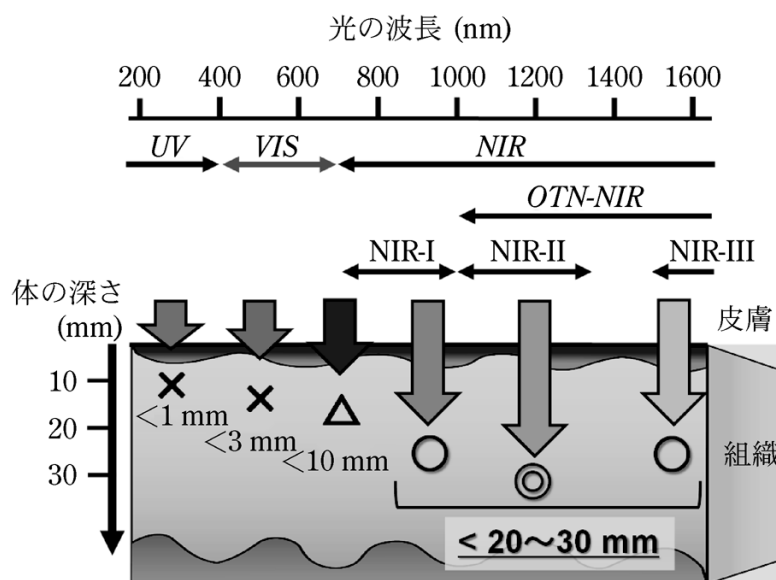


Fig.1-25 : Wavelength and the transmittance of light through a living body

1-5 : 高効率開始剤系に関する研究

光ラジカル重合や光カチオン重合のように光をトリガーとして反応を開始する光開始重合系では、様々な材料への適用が拡大するとともに生産性向上、省エネルギーの観点でより少ない露光量で効率よく反応させることが重要になっており、より高感度な光開始剤が求められている。光硬化反応系の場合、高感度化の設計には高い反応開始速度および高い重合反応速度、より高い架橋密度が要求される。少ない光で高速に重合させるための開始剤系の設計指針としては、高い光吸収効率そこから導かれる高い分解量子収率、及び発生する活性種の高い反応性が重要な因子となる。

1-5-1 : より長波長の露光光源への対応

これまで検討されている光開始剤や光酸発生剤(ヨードニウム塩、スルホニウム塩)では、350nm以上の領域に吸収を持たないものも多い。そのため、特に汎用的に用いられる光源である高圧水銀灯やメタルハライドランプから照射される350nm以上の領域の光を十分に活用できない場合がある。Fig.1-26に高圧水銀灯の発光スペクトルを示した。また、硬化させたい塗膜に紫外線防止剤やフィラーなどを含む場合には、350nm以下の領域の光を吸収、散乱によってやはり十分に活用できない場合がある。さらに、近年では環境負荷低減の観点で、発光エネルギーの低いLED光源や高速スキャンが可能であるLD(レーザーダイオード)の技術が進展し、紫外のみならず、可視～近赤外領域の発光光源として利用されている。Fig.1-27に各LED光源の発光スペクトルを示した。これらの光源は単純に波長が長いだけでなく、波長領域が狭く、従来の開始剤では対応が難しくなってきた。これら長波長光源に対応した高感度な光開始剤系の開発は急務であるといえる。

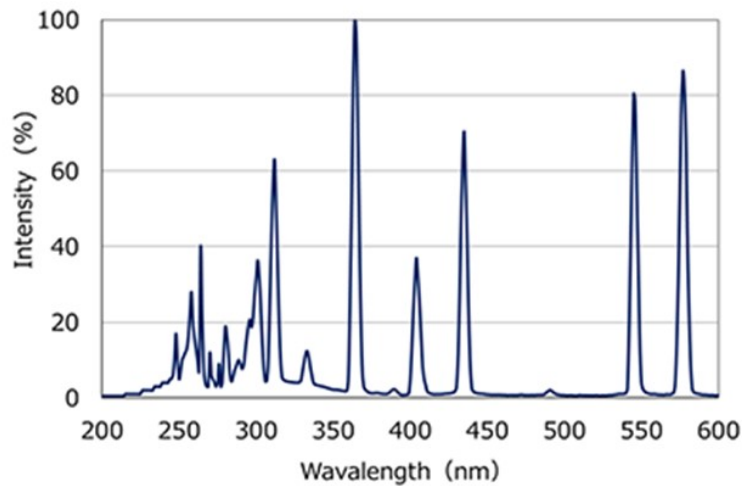


Fig.1-26 : Power intensity of high-pressure mercury lamp

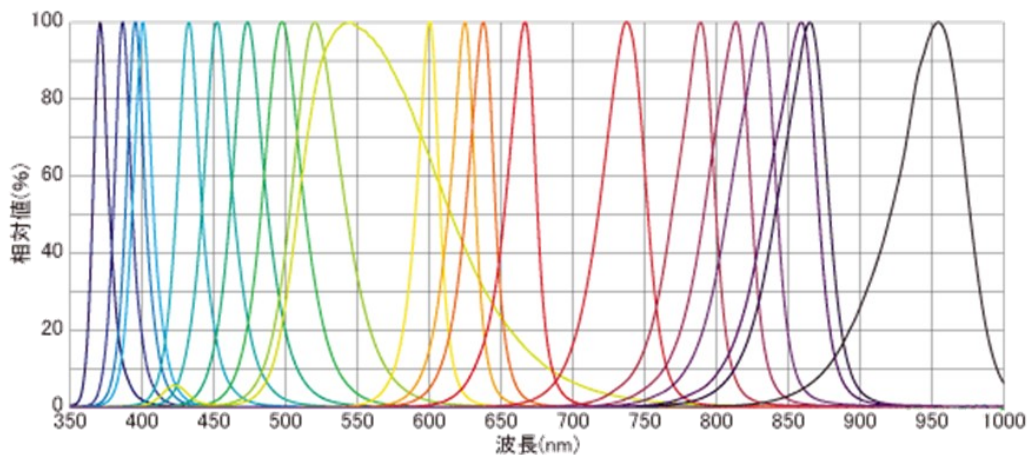


Fig.1-27 : Emission spectra and photo intensity of LED light sources

1-5-2 : 開始剤の長波長化

光開始剤や光酸発生剤に光吸収部位として共役長拡張により長波長化することによって「剤」自体が長波長に対応させることが可能となる。酸発生剤についての例を Fig.1-28 に示す⁽¹¹⁵⁾。

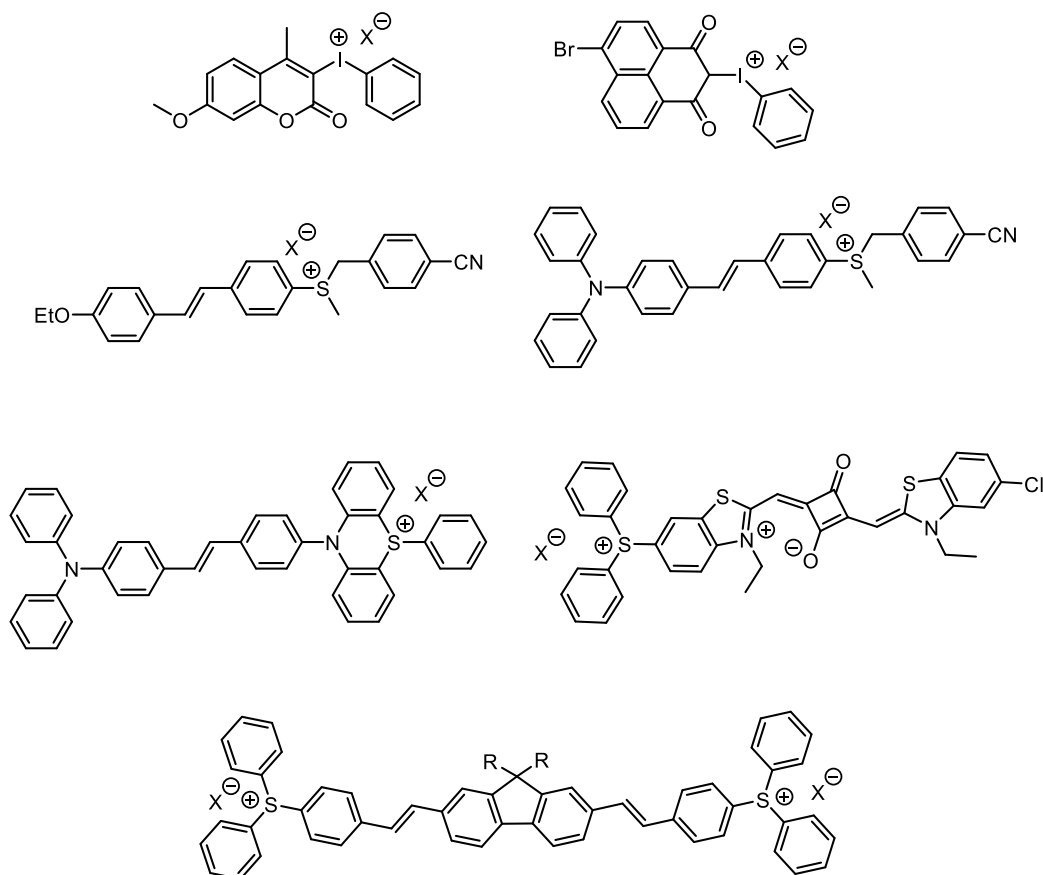


Fig.1-28 : Onium compounds extended π -conjugated system

分子自体に長波長の光を吸収させるので、励起に必要なエネルギーが小さくなるものの、酸発生のための結合切断に用いるエネルギーが不足することにより、分解が進行しづらくなっていく。また、化合物の構造が複雑化することによって合成自体が困難を伴うことになる。

1-5-3 : 増感剤の利用

そこで、光源波長との組み合わせと開始剤系の高効率化の観点から、開始剤を長波長化するのではなく、従来の開始剤に長波長領域に吸収をもつ増感剤（増感色素）を組み合わせた光増感反応を用いる系が広く利用されている。代表的な増感剤について Fig.1-29 に示す。

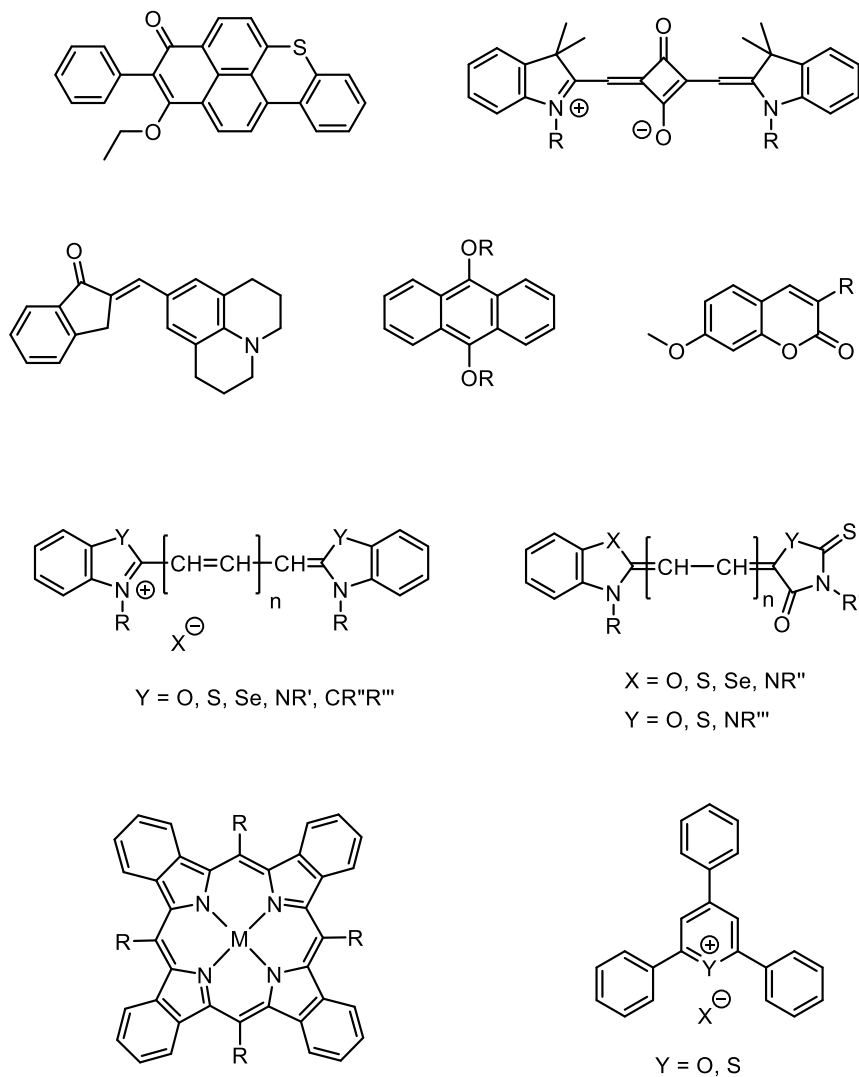


Fig.1-29 : Structure of photosensitizer

1-5-3-1 : エネルギー移動

光増感の機構としては、(1) エネルギー移動 (2) 電子移動の 2 つに分けられる。

エネルギー移動による増感機構は、①双極子-双極子機構 (Förster 機構)⁽¹¹⁶⁾ と②電子交換機構 (Dexter 機構)⁽¹¹⁷⁾の形態があり、これらエネルギー移動はそれぞれ励起一重項、励起三重項から起こる (Fig.1-30、1-31)。

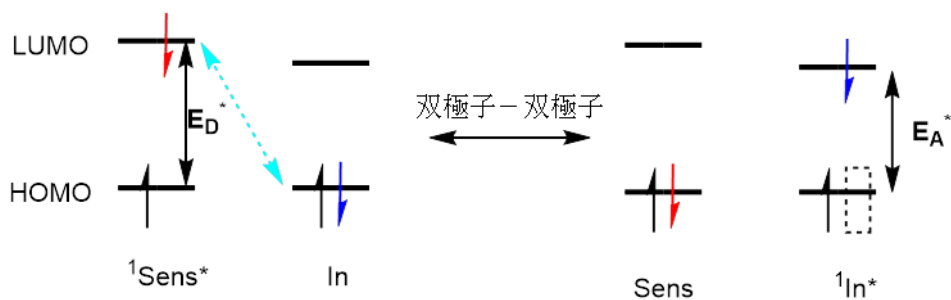


Fig.1-30 : Förster resonant energy transfer mechanism

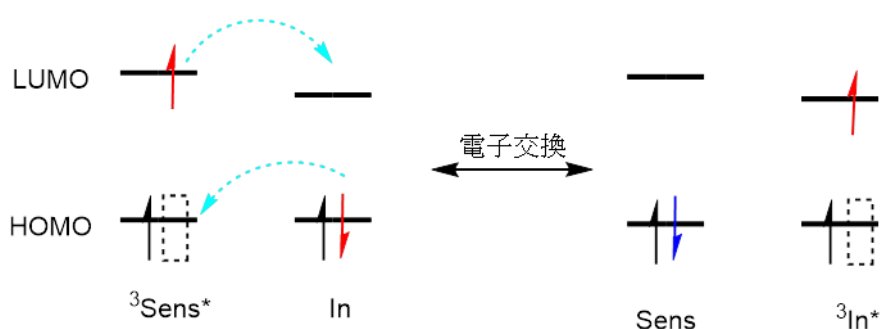


Fig.1-31 : Dexter energy transfer mechanism

双極子-双極子機構はおおよそ一重項励起にて起こり、増感剤 (**Sens**) が励起状態から基底状態へ戻る際の誘起双極子と開始剤 (**In**) が基底状態から励起状態への励起される際の誘起双極子が共鳴することによってエネルギー交換が起こるものである。従ってエネルギー移動は 100\AA 程度の長距離で起こるため拡散による分子の衝突を必要とせず、拡散律速の制限を受けない。

一方、電子交換機構では、励起状態の増感剤と基底状態の開始剤が衝突することで **Sens** の LUMO から **In** の LUMO への電子移動と **In** の HOMO から **Sens** への逆電子移動による電子交換を経てエネルギー授受を行う。一般的に励起状態は三重項の方が一重項に比べて寿命が長いので励起状態の間に分子衝突を起こすことができるので、三重項から電子交換エネルギー移動が起こるのが一般的である。この機構から分かるように **Sens** の三重項エネルギーが **In** の励起状態よりも小さくする必要はある。一方で、光吸収は基底状態から一重項励起状態への電子遷移によるものなので、**Sens** の吸収と **In** の吸収には制限はない。すなわち、**Sens** の吸収が **In** の吸収よりも低エネルギー (長波長) であっても、一重項-三重項エネルギー差が **In** のそれよりも大きければ、**In** の三重項エネルギーは **Sens** の三重項エネルギーよりも大きくなることもあり増感できるため、**In** の吸収がない長波長の領域で増感を利用することができる。

1-5-3-2 : 電子移動

電子移動による増感機構を Fig.1-32 に示す。増感剤（増感色素）の光励起の後 (a) 基底状態の開始剤への電子移動が起こる形態と (b) 基底状態の開始剤から励起状態への増感剤への電子移動が起こる形態とがある。

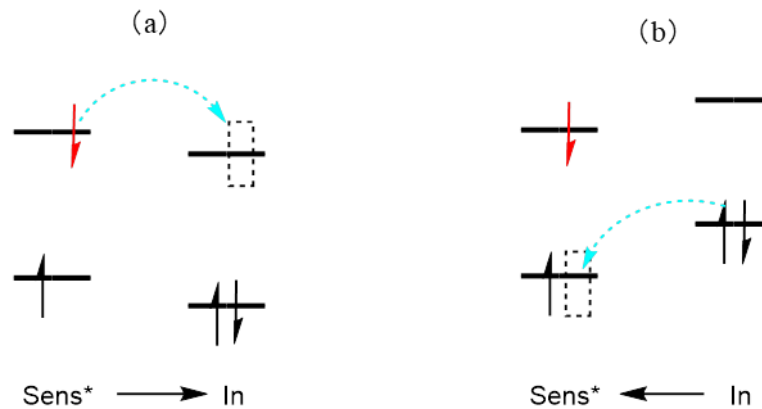


Fig.1-32 : Electron transfer mechanism (a) sensitizer⇒initiator (b) initiator⇒sensitizer

電子移動の起こりやすさは、Rehm-Weller の式 (1-2) によって自由エネルギー変化 (ΔG_{et}) を見積もることができ、増感剤および開始剤の酸化還元電位と増感剤の励起エネルギーから計算することができる。

$$\Delta G_{et} = E_{ox}[D/D^{+\cdot}] - E_{red}[A^{\cdot-}/A] - E_{00} - e^2/\epsilon R_{DA} \quad (1-2)$$

$E_{ox}[D/D^{+\cdot}]$: oxidation potential of photosensitizer

$E_{red}[A^{\cdot-}/A]$: reduction potential of photoinitiator

E_{00} : excitation energy of photosensitizer

ϵ : dielectric constant of medium

R_{DA} : intermolecular distance between photosensitizer and photoinitiator

最後の項はクーロン項であり、寄与が小さく通常無視できる。従って電子移動の効率を向上させるには、Rehm-Weller の式の (ΔG_{et}) が負に大きくすることが有効となる。すなわち、電子の供与分子側の酸化電位、電子受容分子側の還元電位の差を大きくすることが (ΔG_{et}) を大きくすることになる (Fig.1-33)。ある程度大きくなると電子移動速度は拡散律速で進行するようになる。ただしここで得られる (ΔG_{et}) は熱力学的な自由エネルギー変化を示すものであり (=すなわちエネルギー的に有利であるかどうか)、速度論的な反応速度を示すものではない。

一方、(ΔG_{et}) を大きくしすぎると、電子移動前の原系と電子移動後の生成系でポテンシャルエネルギー関数の重なりが乏しくなり、いわゆる Marcus の逆転領域と呼ばれる、電子移動速度が遅くなることが知られている⁽¹¹⁸⁾。

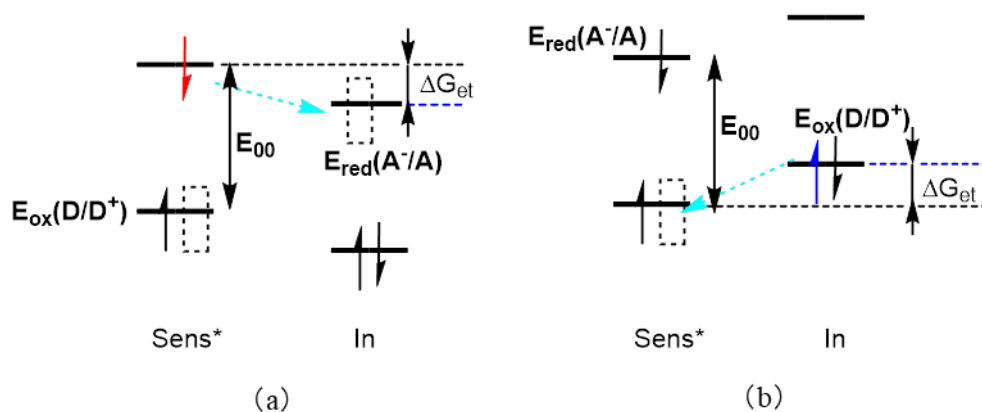


Fig.1-33 : Electron transfer mechanism (a) sensitizer⇒initiator (b) initiator⇒sensitizer

1-5-3-3 : 三成分系電子移動増感系

上記電子移動による増感機構は、(a) 励起状態の増感剤から基底状態の開始剤への電子移動が起こる形態と (b) 基底状態の開始剤から励起状態への増感剤への電子移動が起こる形態とがあることを述べた。この電子移動系に第三成分の化合物を併用する混合開始剤系が検討されている。反応機構について Fig.1-34 に示す。特に励起状態の増感剤から開始剤への電子移動系に電子供与剤を併用し、逆電子移動を抑制しながら開始剤の分解効率を向上させることが可能となる。場合により、増感剤そのものの添加量を減じることが可能となる。ラジカル開始剤系である場合、一つの光子で二個のラジカルを発生させることが可能となる。しかしながら酸発生を必須とするカチオン重合系において、併用する電子供与剤が含窒素化合物をはじめとする塩基性構造を有する化合物を利用することが多いので、酸やカチオンを中和することで反応阻害が生じる場合がある。

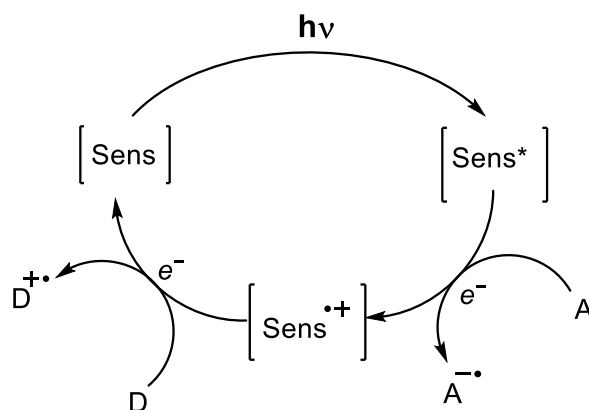


Fig.1-34 : Photosensitization mechanism in three-component system

1-6 : 本研究の目的と意義

これまで述べてきたように、フォトポリマーの分野では生産性向上、省エネルギー、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（光硬化させる）高感度なフォトポリマー材料の要求が高まっている。また、光源においてもこれまで主流であった水銀ランプやメタルハライド系ランプから、LED 光源への転換、そして理想的には太陽光を利用したフォトポリマーのシステム、つまり可視光～近赤外といった従来の紫外領域よりも長い波長領域での利用を可能とする、やはり高感度な光開始システムの開発が望まれている。特に近赤外光励起を用いるフォトポリマーは、最近 10-15 年で注目を集めている材料である。この近赤外光を用いて露光する主なメリットとしては、紫外領域に吸収を有する添加剤（紫外線吸収剤、色材等）を、反応を邪魔することなく用いることができることであるといえる。例えば、ジアリールヨードニウムテトラフェニルボレートは、主に近赤外レーザーを光源とする画像形成システム用途にて、ラジカル開始剤として使用される。ところが画像用途以外、例えばコーティングやインクのような産業用途においてはほとんど用いられていない。その要因の一つは溶解性にあるといわれている。種々の用途で広く用いるために、増感剤（増感色素）、および開始剤として用いられるヨードニウム塩はより良好な溶解性を示すものが求められている。

本研究の第 2 章では、近赤外光を光源とするフォトポリマーに資する開始システムにおいて、これまでラジカル開始剤として用いられてきたジアリールヨードニウム塩の対アニオンに着目した。すなわち、弱配位性アニオンを導入することにより、例えばコーティング用硬化物組成に用いるためのヨードニウム塩の溶解性および反応性を改善する新たなアプローチを示した。弱配位性アニオンは、イオン液体または機能性色素等でも使用される、種々のカチオンの対アニオンとして注目を集めているものである。主としてラジカル重合系での検討についての議論となるが、カチオン重合系での検討結果についても議論する。

また、第 3 章では、第 2 章で得られた知見をもとに発展させ、近赤外光を光源とするラジカル重合とカチオン重合のハイブリッド系の可能性について議論する。汎用なカチオン重合モノマーであるエポキシ、オキセタン、ビニルエーテルに適用するための近赤外増感剤／ヨードニウム塩の組み合わせを見出し、さらにラジカルモノマーと併用した系にて相互侵入ポリマーネットワーク (IPN) 形成への可能性について言及する。

一方で、反応開始種としてラジカル、酸 (カチオン) と共に重要な開始種である塩基 (アニオン) を発生する光塩基発生剤について第 4 章で議論する。特に有機超強塩基化合物である DBU を効率よく発生させるために第 4 級アミジニウム塩にフォーカスした。ここでは UV 光を光源として、光分解の過程について検討し、光吸収分子の位置について光電子移動速度の観点から考察し、高効率な光塩基発生剤のデザインについて議論する。

1-7: 本論文の構成

第 2 章では、近赤外光源に関連したフォトポリマー材料への応用を目指し、ラジカル重合性モノマー下での近赤外吸収色素とジアリールヨードニウム塩の組み合わせによる、高感度なラジカル重合系構築を試みた。特にヨードニウム塩の対アニオンに着目し、そのアニオン種 (弱配位性アニオン) の種類とラジカル重合開始効率について述べた。その比較には、モノマー中でのヨードニウム塩の解離度という尺度を用いて、これまでにない視点でアニオン種と反応性の違いについて述べた。また、ヨードニウム塩は酸発生剤であり、やはり近赤外光照射によって生じる酸の定量を行い、やはりアニオン種と酸発生量との関係性について述べた。最後に、アジリジンを反応基とする架橋系でのカチオン重合性について検討し、近赤外光照射によるカチオン重合の例を示した。

第 3 章では第 2 章での結果を元に、有用と思われる増感剤／ヨードニウム塩の組み合わせを用い、ラジカルモノマーと汎用エポキシカチオンモノマーのハイブリッド硬化について述べた。さらに異なる重合系で得られるポリマーの相互侵入ネットワーク形成の可能性について述べた。

第 4 章では光塩基発生剤における光吸収分子の導入位置と効率について、光電子移動の視点で比較検討を行った。化合物は第 4 級アミジニウム塩であり、産業的にも有用な強塩基性化合物の光塩基発生剤へのアプローチを示した。

1 – 8 : 参考文献

1. N. J. Turro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1986**, 25, 882.
2. A. Albini, M. Fagnoni, *Green Chem.* **2004**, 6, 1.
3. S. Protti, M. Fagnoni, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, 8, 1499.
4. T. P. Yoon, M. A. Ischay,; Du, *J. Nat. Chem.* **2010**, 2, 527.
5. C. Dietlin, S. Schweizer, P. Xiao, J. Zhang, F. M.-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 3895.
6. W. Funke, *Prog. Org. Coat.* **1980**, 8, 110.
7. S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, R. Liska, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 577.
8. Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2010**, 43, 6245.
9. M. Sangermano, N. Razza, J. V. Crivello, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299, 775.
10. J. Ortyl, R. Popielarz, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 1974.
11. J. Ortyl, M. Galek, P. Milart, R. Popielarz, *Polym. Test.* **2012**, 31, 466.
12. C. Noè, S. Malburet, A. B.-Marchand, A. Graillot, C. Loubat, M. Sangermano, *Prog. Org. Coat.* **2019**, 133, 131.
13. J. Ortyl, M. Galica, R. Popielarz, D. Bogdał, *Polish J. Chem. Technol.* **2014**, 16, 75.
14. E. Hola, M. Topa, A. C.-Brekiesz, M. Pilch, P. Fiedor, M. Galek, J. Ortyl, *RSC Adv.* **2020**, 10, 7509.
15. A. C. Weems, K. R. Delle Chiaie, R. Yee, A. P. Dove, *Biomacromolecules* **2020**, 21, 163.
16. Y. Xu, G. Noirbent, D. Brunel, F. Liu, D. Gigmes, K. Sun, Y. Zhang, S. Liu, F. M.-Savary, P. Xiao, F. Dumur, J. Lalevée, *Eur. Polym. J.* **2020**, 132, 109737.
17. L. Tang, J. Nie, X. Zhu, *Polym. Chem.* **2020**, 11, 2855.
18. V. S. Sivasankar, H. S. Sachar, S. Sinha, D. R. Hines, S. Das, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 966.
19. S. You, P. Wang, J. Schimelman, H. H. Hwang, S. Chen, *Addit. Manuf.* **2019**, 30, 100834.
20. J. T. Lin, D. C. Cheng, K. T. Chen, H. W. Liu, *Polymers* **2019**, 11, 1819.
21. A. Malas, D. Isakov, K. Couling, G. J. Gibbons, *Materials* **2019**, 12, 3818.
22. K. Sun, C. Pigot, H. Chen, M. Nechab, D. Gigmes, F. M.-Savary, B. Graff, S. Liu, P. Xiao, F. Dumur, J. Lalevée, *Catalysts* **2020**, 10, 463.
23. J. M. Serrine, A. Zlatanic, V. Meenakshisundaram, J. M. Messman, C. B. Williams, P. R. Dvornic, T. E. Long, *Chem. Phys.* **2019**, 220, 1800425.
24. T. Zhao, R. Yu, X. Li, Y. Zhang, X. Yang, X. Zhao, W. Huang, *J. Mater. Sci.* **2019**, 54, 5101–5111.
25. E. M. Wilts, A. M. Pekkanen, B. T. White, V. Meenakshisundaram, D. C. Aduba, C. B. Williams, T. E. Long, *Polym. Chem.* **2019**, 10, 1442.
26. A. Bagheri, J. Jin, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, 1, 593.
27. D. C. Aduba, E. D. Margareta, A. E. C. Marnot, K. V. Heifferon, W. R. Surbey, N. A. Chartrain,

- A. R. Whittington, T. E. Long, C. B. Williams, *Mater. Today Commun.* **2019**, 19, 204.
28. Z. Chen, J. Li, C. Liu, Y. Liu, J. Zhu, C. Lao, *Ceram. Int.* **2019**, 45, 11549.
29. H. Mokbel, D. Anderson, R. Plenderleith, C. Dietlin, F. M.-Savary, F. Dumur, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Prog. Org. Coat.* **2019**, 132, 50.
30. L. Vaut, G. Zeng, G. Tosello, A. Boisen, *Adv. Mater. Technol.* **2019**, 4, 1900378.
31. B. Metral, A. Bischoff, C. Ley, A. Ibrahim, X. Allonas, *ChemPhotoChem* **2019**, 3, 1109.
32. W. Tomal, M. Pilch, A. C.-Brekiesz, J. Ortyl, *Catalysts* **2019**, 9, 827.
33. P. Fiedor, M. Pilch, P. Szymaszek, A. C.-Brekiesz, M. Galek, J. Ortyl, *Catalysts* **2020**, 10, 284.
34. X. Zuo, F. M.-Savary, M. Schmitt, D. Le Nouën, N. Blanchard, J. P. Goddard, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2018**, 9, 3952.
35. D. Staneva, I. Grabchev, P. Bosch, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2015**, 64, 838.
36. B. Xia, Z. Jiang, D. Debroy, D. Li, J. Oakey, *Biomicrofluidics* **2017**, 11, 044102.
37. E. K. U. Larsen, N. B. Larsen, K. Almdal, E. K. U. Larsen, N. B. Larsen, K. Almdal, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2016**, 54, 1195.
38. S. J. Tseng, C. C. C hien, Z. X. Liao, H. H. Chen, Y. D. Kang, C. L. Wang, Y. Hwu, G. Margaritondo, *Soft Matter* **2012**, 8, 1420.
39. C. J. Young, L. A. P.-Warren, P. J. Martens, *Biotechnol. Bioeng.* **2012**, 109, 1561.
40. J. N. Patton, A. F. Palmer, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 414.
41. A. Schmocker, A. Khoushabi, S. Farahi, D. Pioletti, P. -E. Bourban, J. A. Manson, C. Moser, *Proc. SPIE* **2013**, 8592, 85921D.
42. Y. Zhou, D. Yang, G. Ma, H. Tan, Y. Jin, J. Nie, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 1133.
43. E. Lorusso, W. Ali, M. Hildebrandt, T. M.-Gall, J. S. Gutmann, *Polymers* **2019**, 11, 1329.
44. C. Ingrosso, C. E. Corcione, R. Striani, R. Comparelli, M. Striccoli, A. Agostiano, M. L. Curri, M. Frigione, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 15494.
45. D. Liu, F. Liu, J. He, L. V. J. Lassila, P. K. Vallittu, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2013**, 24, 1595.
46. K. D. Ahn, D. K. Han, S. H. Lee, C. W. Lee, *Chem. Phys.* **2003**, 204, 1628.
47. J. Park, Q. Ye, V. Singh, S. L. Kieweg, A. Misra, P. Spencer, *J. Biomed. Mater. Res.-Part B Appl. Biomater.* **2012**, 100B, 569.
48. M. B.-Zerelli, M. Maier, C. P. Fik, C. Dietlin, F. M.-Savary, J. P. Fouassier, J. E. Klee, J. Lalevée, *Polym. Int.* **2017**, 66, 504.
49. A. Gatti, A. N. S. Rastelli, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, V. S. Bagnato, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 87, 631.
50. L. Andreani, L. L. Silva, M. A. Witt, M. M. Meier, A. C. Joussef, V. Soldi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 725.
51. M. Podgórski, *Dent. Mater.* **2011**, 27, 748.
52. P. Makvandi, M. Ghaemy, A. A. Ghadiri, M. Mohseni, *J. Dent. Res.* **2015**, 94, 1401.

53. P. Makvandi, M. Ghaemy, M. Mohseni, *Eur. Polym. J.* **2016**, 74, 81.
54. ポリファイル編集部, ポリファイル, **1998**, 2, 20.
55. a) 萩原恒夫, JETI, **2000**, 48, 10, 70.
b) 萩原恒夫, JETI, **2000**, 48, 10, 90.
56. a) 小玉秀男、電子情報通信学会論文誌 C, **1981**, J64-C, 4, 237.
b) H. Kodama, *Review of Scientific Instruments* **1998**, 52, 1770.
57. 寺本俊夫、”UV・EB 硬化技術 IV”、市村國宏監修、CMC 出版, **2006**, 255.
58. 上田倫久、中壽賀章、福井弘司、福岡正輝、”UV・EB 硬化技術 IV”、市村國宏監修、CMC 出版, **2006**, 125.
59. 飯田隆文、ラドテック研究会年報 No.22, **2008**, 308.
60. 木田信嗣、”UV・EB 硬化技術 IV”、市村國宏監修、CMC 出版, **2006**, 137.
61. 2021 年 光機能材料・製品市場の全貌, 富士経済 (**2021**)
62. A. Cunningham, M. Kunz, *Proc. RadTech Asia* **1997**, 97, 330.
63. A. Lin, A.D. Trifunac, V. V. Krongauz, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 207.
64. T. Yamaoka, Y. Nakamura, K. Koseki, T. Shirosaki, *Polymer for Adv. Techn.* **1991**, 1, 287.
65. 山岡亞夫、小関健一、サーキットテクノロジー, **1987**, 2, 50.
66. JPA S62-150242
67. 岡英隆他、”UV・EB 硬化技術 IV”、市村國宏監修、CMC 出版, **2006**, 63.
68. 木村秀基、伊達雅志、山元二郎、ネットワークポリマー, **2007**, 28, (3), 101.
69. W. A. Green, “Industrial Photoinitiators A Technical Guide” CRC Press (2010)
70. 土村智孝、“有機合成化学協会誌”, **2020**, 78, (1), 41.
71. 伊藤洋、“レジスト材料”、高分子学会編集、共立出版 (2005)
72. 小玉晋太郎、木曾川悠太、石井洋一、JPA2015-30681
73. Y. Takahashi, S. Kodama, Y. Ishii, *Organometallics* **2018**, 37, 1649.
74. T. Nakashima, et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7023.
75. J. V. Crivello, K. Dietliker, “Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic photopolymerization” 2nd Edition, Vol.III Ed. by G. Bradley, John Wiley and Sons, **1998**, 415.
76. F. Ortica, et. al., *Chem. Mater.* **2000**, 12, 414.
77. J. P. Malval, et. al., *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 443, 323.
78. N. Zivic, P.K. Kuroishi, F. Dumur, D. Gignes, A. P. Dove, H. Sardon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, 58, 10410.
79. K. Suyama, M. Shirai, *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34, 194.
80. K. Suyama, H. Araki, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2006**, 19, 81.
81. K. Arimitsu, R. Endo, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2010**, 23, 135.
82. H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, D. Maréchal, A. Ak, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2012**, 25, 147.
83. J. F. Cameron, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 5919.

84. K.-H. Song, M. Tsunooka, M. Tanaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1988**, 9, 519.
85. a) H. Okamura, T. Terakawa, K. Suyama, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2006**, 19, 85.
b) J. M. J. Fréchet, J. F. Cameron, C. M. Chung, S. A. Haque, C. G. Willson, *Polym. Bull.*, **1993**, 30, 369.
c) K. Dietliker, R. Hüsler, J. L. Birbaum, S. Ilg, S. Villeneuve, K. Studer, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto, H. Oka, *Prog. Org. Coat.*, **2007**, 58, 146.
86. H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, A. Defoin, A. Ak., *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 6577.
87. a) H. Tachi, T. Yamamoto, M. Shirai, M. Tsunooka, *J. Polym. Sci. Part A*, **2001**, 39, 1329.
b) K. Suyama, K. Fuke, T. Yamamoto, Y. Kurokawa, M. Tsunooka, M. Shirai, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2006**, 179, 87.
c) X. Sun, J. P. Gao, Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8130.
88. a) M. Shirai, M. Tsunooka, *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, 21, 1.
b) M. Shirai, M. Tsunooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 2483.
c) M. Tsunooka, K. Suyama, H. Okamura, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2006, 19, 65.
89. J. M. J. Fréchet, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, 64, 1239.
90. A. M. Sarker, Y. Kaneko, A. V. Nikolaitechik, D. C. Neckers, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 5375.
91. K. H. Jensen, J. E. Hanson, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 918.
92. a) Y. Kaneko, A. M. Sarker, D. C. Neckers, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 170.
b) H. Tachu, M. Shirai, M. Tsunooka, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2000**, 13, 153.
93. A. M. Sarker, A. Lungu, A. Mejiritski, Y. Kaneko, D. C. Neckers, *J. Chem. Soc. Parkin Trans. 2*, **1998**, 2315.
94. a) M. Tsunooka, T. Yamamoto, Y. Kurokawa, K. Suyama, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2002**, 15, 47.
b) K. Suyama, K. Fuke, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2004**, 17, 15.
95. J. Pinaud, T. K. H. Trinh, D. Sauvanier, E. Placet, S. Songsee, P. L-Desmazes, J.-M. Becht, B. Tarablsi, J. Lalevée, L. Pichavant, V. Heroguez, A. Chemtob, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 337.
96. a) Y. H. Zhao, D. Vuluga, L. Lecamp, F. Burel, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 32098.
b) A. O. Konuray, Z. F-Francos, X. Ramis, *Polymer*, **2017**, 116, 191.
97. S. Chatani, T. Gong, B. A. Earle, M. Podgórski, C. N. Bowman, *ACS Macro Lett.*, **2014**, 3, 315.
98. J. Shin, J. Lee, H. M. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135, 46070.
99. a) J. Shin, H. Matsushima, C. M. Comer, C. N. Bowman, C. E. Hoyle, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 2616.
b) Y. Jian, Y. He, Y. Sun, H. Yang, W. Yang, J. Nie, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 4481.
c) D. Perrot, C. C-Barghorn, X. Allonas, *J. Polym. Sci. Part A*, **2016**, 54, 3119.
d) A. O. Konuray, F. Liendo, X. F-Francos, À. Serra, M. Sangermano, X. Remis, *Polymer*, **2017**, 113, 193.

- e) A. O. Konuray, X. F-Francos, X. Ramis, *React. Funct. Polym.*, **2018**, 122, 60.
100. a) K. Arimitsu, A. Kushima, R. Endo, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2009**, 22, 663.
b) J. Hwang, D. G. Lee, H. Yeo, J. Rao, Z. Zhu, J. Shin, K. Jeong, S. Kim, H. W. Jung, A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 6700.
c) K. Arimitsu, R. Endo, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 4461.
d) S. Dong, P. Hu, G. Zhu, Z. Li, R. Liu, X. Liu, *RSC adv.*, **2015**, 5, 53342.
e) H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, *Prog. Org. Coat.*, **2016**, 100, 81.
f) K. Arimitsu, K. Fukuda, N. Sakai, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 831.
g) M. B-Zerelli, M. Frigoli, F. Dumur, B. Graff, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Polymer*, **2017**, 124, 151.
h) E. Placet, J. Painaud, O. Gimello, P. L-Desmazes, *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7, 688.
101. Z. Li, W. Shen, X. Liu, R. Liu, *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 1579.
102. N. Feillée, M. De Fina, A. Ponche, C. Vaulot, S. Rigolet, L. Jacomine, H. Majjad, C. Ley, A. Chemtob, *J. Polym. Sci. Part A*, **2017**, 55, 117.
103. D. Perrot, C.C-Barghorn, X. Allonas, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 2635.
104. a) M. He, G. Chen, X. Huang, R. Xu, Z. Zeng, J. Ynag, *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 2951.
b) G. Chen, S. Guan, R. Xu, J. Tian, F. Lu, M. He, J. Yang, *RSC adv.*, **2016**, 6, 77093.
105. a) A. Mochizuki, T. Teranishi, M. Ueda, *Macromolecules*, **1995**, 28, 365.
b) K. Fukukawa, Y. Shibasaki, M. Ueda, *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, 17, 131.
106. 上野巧、”フォトレジスト材料開発の新展開”、上田充監修、CMC 出版、**2009**, 71.
107. 岡秀隆、倉久稔、山戸齊、大和真樹、”UV・EB 硬化技術の最新動向”、上田充監修、CMC 出版、**2006**, 63.
108. 白井正充、”フォトレジスト材料開発の新展開”、上田充監修、CMC 出版、**2009**, 41.
109. H. Kimura, T. Furuta, T. Mukai, I. Suzuki, S. Yamashita, *RadTech Asia 2011 Proceedings*, **2011**, 420.
110. N. Klikovits, P. Knaack, D. Bomze, I. Krossing R. Liska., *Polym. Chem.* **2017**, 8, 4414.
111. 角岡正弘、“光応用技術・材料事典”、山岡亜夫他 光応用技術・材料事典編集委員会編、(株)産業技術サービスセンター、**2006**, 528.
112. a) 近藤俊一、日本印刷学会誌、**2004**, 41 (1) 48 .
b) 占部良彦、印刷雑誌、**2004**, 87, 3.
c) 近藤俊一、工業材料、**2000**, 48, 54.
113. 上村真生、曾我公平、*ぶんせき*、**2019**, 3, 114.
114. 木下忍、“UV,EB 硬化樹脂の最新展開”、有光晃二監修、CMC 出版、**2014**, 7.
115. a) R. Xia, J. P. Malval, M. Jin, A. Spangenberg, D. Wan, H. Pu, T. Vergote, F. Morlet-Savary, H. Chaumeil, P. Baldeck, O. Poizat, O. Soppera, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 237.
b) M. Jin, H. Xu, H. Hong, J. P. Malval, Y. Zhang, A. Ren, D. Wan, H. Pu, *Chem. Commun.*, **2013**,

49, 8480.

c) M. Jin, X. Wu, J. Xie, J. P. Malval, D. Wan, *RSC Advances*, **2015**, 5, 53340.

116. Th. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 2, 55.

117. D. L. Dexter, *J. Phys. Chem.* **1953**, 21, 836.

118. a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966.

b) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155.

第2章 近赤外光を光源とする光重合開始系の開発

2-1：緒言

近年、光をトリガーとする重合反応は、従来の熱を利用した重合反応と比べて省エネルギーで環境にやさしい技術として、様々な産業分野に利用されている。光重合反応にはラジカル重合やカチオン重合が利用されており、それぞれにおいて光照射により分解し生成した活性種が反応を開始させる、いわゆる光開始剤が添加される。これらは光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）と称され、その利用用途の拡大に伴い、多くの種類が開発され使用されている⁽¹⁻⁸⁾。

ここで用いられる光源としては、従来エネルギーの出力が大きいことや経済性の観点から、水銀ランプやハロゲンランプが用いられてきた。しかし近年の環境問題の観点から、このような水銀やハロゲンランプを代替し、UV-LED など LED を光源とするシステムが急速に拡大している。LED 光源は従来の光源よりも劣化寿命が長く、消費電力を抑えることでランニングコストを抑えることができる。しかしながら、水銀ランプは 200~500nm に発光スペクトルを有しているのとは異なり、LED ランプでは単一の波長を発光する。例えば一般的な 395nmLED の場合、最大発光波長が 395nm であり、そのスペクトルの半値幅は 30~50nm となっている。したがって、従来の開始剤との組み合わせではその吸収領域をカバーできない可能性があり、そのため光源の発光波長に合う開始剤システムの構築が求められている。また、適用する光の波長の観点では、近年作業者の安全性などを考慮し、紫外領域からよりエネルギーの小さな可視~近赤外 (NIR) 領域において感光するシステムも求められるようになってきた。

一方、近赤外光に感光するフォトポリマーは、最近 10~15 年で注目を集めている⁽⁹⁻¹⁴⁾。この近赤外光を用いる主なメリットとしては、紫外領域に吸収を有する添加剤（紫外線吸収剤、色材等）を、反応を邪魔することなく用いることができることであるといえる⁽¹⁶⁾。例えば、印刷材料分野では、近赤外レーザーを光源とするレーザー直描型システムであるコンピュータトゥプレート (CtP) の画像形成システムで利用されている⁽⁹⁻¹¹⁾。

そのような近赤外線応答型のフォトポリマーシステムとしては、光開始剤 (PI) システムとして近赤外光増感剤 (Sens) と共開始剤としてラジカル開始剤 (RI)⁽¹¹⁻¹⁵⁾ が用いられる。その際のラジカル開始剤としては主にヨードニウム塩が用いられる⁽¹¹⁾。これまで使用されているヨードニウム塩の多くは、その光吸収領域が短波長 (<300nm) であるため、一般的な光源である高圧水銀灯⁽²⁻³⁾ や、環境負荷低減の観点から広がっている LED 光源^(3, 14, 17-19) および近赤外レーザー^(9, 11, 13, 20) を用いる場合には活性種（ラジカル、カチオン（酸））を発生させるために増感剤を共用する増感システムを用いる^(3, 7)。ここで用いる増感剤は、用いる光源の発光領域において大きな吸収を示す化合物を用いる必要がある。

このシステムでは活性種の生成のために、電子移動を伴う光化学反応が利用されている。

その反応は熱力学的観点により、増感剤の酸化電位、ヨードニウム塩の還元電位、および増感剤の励起エネルギーによって決まる^(3, 9, 11, 13, 14, 20)。すなわち、光吸収によって励起された増感剤の励起一重項状態からヨードニウム塩へ電子移動が起こり、ラジカル種およびプロトンが生成する^(14, 15, 21-23)。ヨードニウム塩は一般的に還元電位が低く電子を受け取りやすい化合物である^(11, 24)ため、可視～近赤外領域など低エネルギー光源でも分解させることができる。

オニウム塩に用いる対アニオンとしては、PF₆⁻やSbF₆⁻などの超強酸（弱配位性）アニオンがよく用いられる⁽²⁵⁻²⁷⁾。光カチオン重合系の場合、発生する酸の共役塩基であるこの対アニオンの求核性は反応性を制御する上で非常に重要である⁽²⁸⁾。ヘキサフルオロリン酸ヨードニウム（PF₆⁻）塩は、特定の条件下においてフッ化水素酸（HF）を発生する可能性があるものの、産業的に用いられているUV硬化システム、特に光カチオン重合システムにおいては長い間用いられてきた⁽²⁹⁻³⁰⁾。これはPF₆⁻塩はカチオン重合硬化に対して十分な反応性を示し、かつ求核性が低く、さらには樹脂やモノマーに対して良好な溶解性を示すためである。従ってアニオンとしてはPF₆⁻と同等以上の性能を有するアニオンが求められている。

また、弱配位性アニオンは不安定なカチオンを安定化させることができるため、オレフィン重合（助）触媒としても使用されている⁽³¹⁻³²⁾。さらに、バッテリー用途における電解質の構成成分としても使用され⁽³³⁻³⁴⁾、イオン液体の構成アニオン⁽³⁵⁻³⁷⁾や機能性色素⁽³⁸⁾としても使用されている。これらのアニオンは無極性溶媒中であっても解離度を上げ、すなわちイオン性相互作用を減少させて融点や粘度を下げる役割がある。

一般的に、アニオンとカチオンにはクーロン引力が働き、その大きさは次式（2-1）で与えられる。クーロン力がイオン間距離に反比例することから、構成するイオンの大きさが大きいほどイオン間に働く引力が小さくなり、十分なイオン解離が起こると考えられる。

$$U_{(r)} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q^+q^-}{r} \quad (2-1)$$

r : contact distance between cation and anion

q : electric charge

ϵ_0 : permittivity in vacuum

固体状態のイオン結晶の格子エネルギー（ U_L ）を表す式としてKapustinskiiの式（2-2）がある。式（2-2）では、アニオンおよびカチオンの大きさが大きくなるにつれて、格子エネルギーが減少することを示す。これは、イオン間相互作用が減少することにより非極性溶媒を含む種々の溶媒への溶解度が高まることを意味する。そのため、弱配位性アニオンは低電荷であり、アニオン構造全体で高度に非局在化し、分極率が低くなければならない。

このような観点から、フッ素原子または複数のフッ素原子を導入した基を有するアニオン

は弱配位性アニオンとして優れていると考えることができる⁽²⁵⁻²⁷⁾。

$$U_L = K \cdot \frac{v \cdot |z^+| \cdot |z^-|}{r^+ + r^-} \cdot \left(1 - \frac{d}{r^+ + r^-}\right) \quad (2-2)$$

r : radii of each cation and anion

z : ion charge

v : number of ions

K : constant, $1.202 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$

d : constant, $3.45 \times 10^{-11} \text{ m}$

これらを踏まえると、近赤外光を利用するフォトポリマーに用いるヨードニウム塩の対アニオンとしては弱配位性アニオンが有効である可能性がある。その一つはトリフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)リン酸アニオン($[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$)であり、このアニオンは PF_6^- によるフッ化水素酸(HF)の発生の危険性を大きく抑制している⁽⁴¹⁾。また、ビス(トリフルオロメチル)スルホニルイミドアニオン(Tf_2N^-)はイオン液体を形成する構成アニオンとして用いられるアニオンの一つであり、これをヨードニウム塩の対アニオンとした場合、多くの樹脂やモノマーに対して大きな溶解性を示し、近赤外光に感光するフォトポリマー組成物でも高い反応性を示した^(12, 14)。これらのアニオンの他、トリス(トリフルオロメチル)スルホニルメチドアニオン(Tf_3C^-)も同様に求核性が低いアニオンとして知られ、光硬化プロセスに用いるためのアニオンとしても興味深い^(12, 14, 39)。

上記のように近年注目されつつある近赤外光を利用するフォトポリマーであるが、実際には印刷材料分野以外、例えば一般的なUVコーティングやインクのような産業用途においては現状ほとんど用いられていない。そこで本研究では、近赤外光を利用するフォトポリマーの産業用途への適用拡大を目指して下記の検討を行った。

(1) ボレートアニオンを中心にいくつかのヨードニウム塩と特定の増感剤を用いた、近赤外LED光を光源とするラジカル重合系の反応性について検討を行った(2-3節)。

(2) モノマー中の解離に有利と考えられる、弱配位性アニオンを有するヨードニウム塩の反応性と電導度との関係について検討し、アニオンの役割について議論した(2-4節)。

(3) NIR-LED または UV-LED を光源として、光ラジカル重合性ならびに酸発生効率における励起波長依存性について検討を行った。用いる光の波長の違いによってヨードニウム塩から生成されるラジカル種あるいはプロトン種の違いについて議論した(2-5節)。

(4) 近赤外LED光を光源とするカチオン重合系への適用の可能性について検討した(2-6節)。

2-2 : 実験

2-2-1 : 材料

近赤外増感剤である**Sens₁**、ヨードニウム塩**1e** はFEW Chemicals社から入手した。紫外増感剤である**Sens₂** (2-Isopropylthioxanthone)、ヨードニウム塩**2h**はTCI社から入手した。ヨードニウム塩**1a**、**1d**、**1o**はHampfold Research社から入手した。これらはさらに精製することなく使用した。他のヨードニウム塩**1g**、**1h**、**1i**、**1j**、**1k**、**1f**、**2b**、**2c**、**1b**、**1l**、**1m**、**1p**は下記に基づき合成した。

アクリレートモノマーTPGDA(トリプロピレングリコールジアクリレート)はSartomer社から入手し、モノマーに含まれる重合禁止剤は、事前に Al₂O₃ (Carl Roth 社)のカラムに通すことによって除去を行った。

上記の他のすべての化学薬品および溶媒は、必要な純度で TCI 社、和光純薬工業、関東化学工業、ナカライテスクおよび Sigma Aldrich 社など試薬会社から入手し、それ以上の精製は行なかった。

アジリジニル基を有するカチオン重合性多官能モノマーである PZ-28 (トリメチロールプロパントリス(2-メチル-1-アジリジニルプロピオネート))および PZ-33 (ペンタエリスリトールトリス(3-(1-アジリジニル)プロピオネート))は PolyAziridineLLC 社から入手した。

2-2-2 : 測定

NMR 測定 :

NMR:Bruker Fourier 300 (1H NMR : 300MHz)、JOEL JNM-ECZ400R (1H NMR : 400MHz, 19F NMR : 376MHz)を用いて測定した。

電導度測定:

モノマー中のヨードニウム塩の電導度は、導電率計(856 導電率計モジュール:Methrohm 社)を使用した。ヨードニウム塩の濃度は 10mM で行った。セル定数は、KCl 水溶液を使用して決定した。

光源 :

790 nm : NIR-LED (LED 790-66-60 : Roithner 社)、395nm : UV-LED (Nichia SMD LED UV NVSU233A-D1 : Lumitronix 社) をそれぞれ用いた。これらの光源の半値幅は、約 60nm であった。発光の空間強度分布はファイバマルチチャンネル分光器 (USB4000 : Ocean Optics 社) を用いて測定した。LED の空間強度分布データは Fig.2-1 に示す。

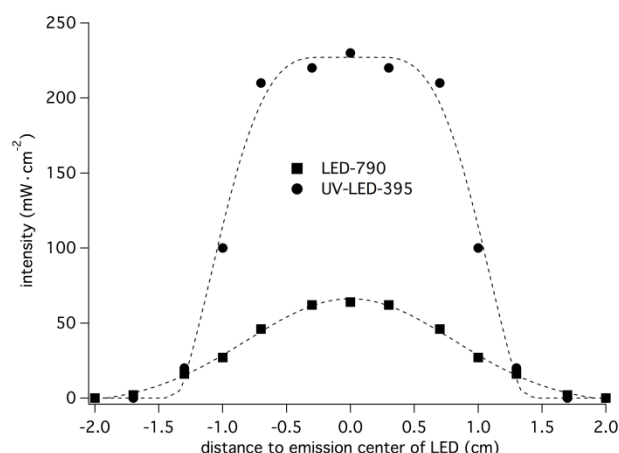


Fig. 2-1 : Emission intensity (taken by a USB 4000 from Ocean Optics) as a function with respect to the central point of emission (changes were carried out by a micrometer screw). Data were taken at a distance from 2cm with respect to the LED.

PhotoDSC 測定 :

光 DSC セットアップは Fig.2-2 に示す⁽¹²⁾。各測定サンプルは、実験で使用する前に 0.45 μ m メンブレンフィルターにて濾過を行った。

LED 光源から照射された光は、DSC (Q2000 : TA-Instruments 社) のヘッドに接続した二股光ファイバーを通して参照側およびサンプル側に照射され⁽¹²⁾、LED 光源とファイバーの間にシャッターを配置し DSC 装置と同期させた。なお、LED 光源からの光はファイバマルチチャンネル分光器 (HR4000 : Ocean Optics 社) を用いて調整した。

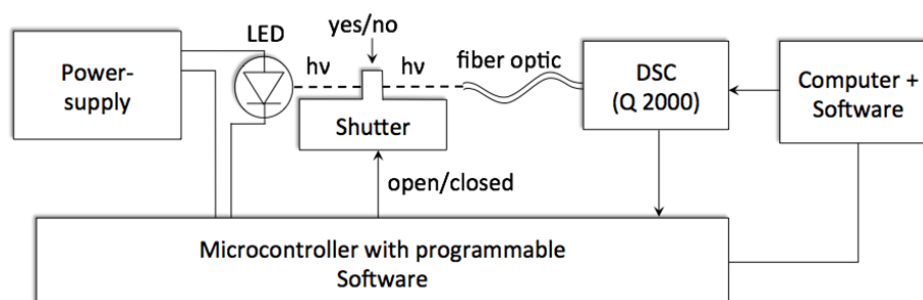


Fig. 2-2 : Set up of PhotoDSC

光照射による酸発生量の測定:

カチオン (プロトン ; H^+) の生成は、指示薬 ; RhodaminB (Sigma Aldrich 社) により定量化を行った。なお、吸収スペクトルは UV-VIS-NIR スペクトル測定装置 (Cary 5000 : Agilent 社) を用いて測定した (使用セル (光路長 = 2mm))。各増感剤およびヨードニウム塩を含む所定濃度のアセトン溶液 10mL を 30mm 径のガラス製シャーレに入れ、上記 LED

アレイ（790nm および 395 nm）を使用して光照射した。照射された溶液をメスフラスコに移し、揮発による溶媒損失を補充した。増感剤の光生成物の吸収スペクトルを測定してから、Rhodamin B 色素を添加して再度測定を行い、556nm での吸収スペクトル測定によって検出した。なお、光生成物と色素とが重複する吸収信号は補正を行い是正した。

光照射によるカチオン重合性モノマーの反応率の測定：

アジリジニル基を有するカチオン重合性多官能モノマーの反応率については ATR-FTIR (Vector22:Bruker 社)により測定を行った。反応率は 1720cm⁻¹のカルボニル基を基準とし、反応前後でのアジリジン固有のピークである 730-740cm⁻¹の減少割合から求めた。

実験は各増感剤およびヨードニウム塩を含むモノマー混合物をスライドガラスにポリスポイトで一滴垂らし、これをもう一枚のスライドガラスで挟み込んだ。これに LED アレイ (790nm) を用いて 10 分間光照射した。UV はベルトコンベア式 UV 照射装置 (LH-6 : Fusion 社) を用いて露光した (500mJcm⁻²/path×6path)。24 時間暗室にて保管後の塗膜について上記方法により反応率を測定した。

2-2-3 : 化合物の合成

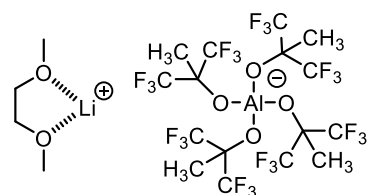
アルミナートリチウム塩(Li-b)の合成 :

よく乾燥した 4 つ口反応容器に LiAlH₄ THF 溶液(1.0M) 25mL と乾燥トルエン 150mL を加えて混合した。さらに 1,2-ジメトキシエタン 4.5g(50mmol) を加えた。滴下漏斗に 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-methyl-2-propanol 24g(132mmol) を加え、反応容器にセットした。

室温にて滴下を行い、水素ガスの発生を確認しながら 2 時間かけて滴下を行った。滴下後さらに室温で 6 時間攪拌を行った。

滴下漏斗のかわりに冷却管を取り付け、反応液を徐々に昇温を行い、加熱還流下でさらに 10 時間反応させた。その後室温まで冷却し静置することで二層分離した。トルエン層 (上層) を抜き取り、残った下層をエバポレーターにて減圧下有機溶媒を減圧留去した。得られた白色固体をさらに 70°C 減圧下で 10 時間乾燥させることで目的物 Li-b をジメトキシエタン付加体として得た (収率 75%)。

Li-b:

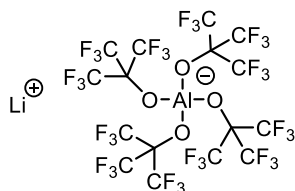


¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 3.41(s, 4H), 3.23(s, 6H), 1.42(s, 12H).

¹⁹F NMR (376MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) -76.37(s).

Li-a は市販 (Iolitec 社) のものを使用した。

Li-a:

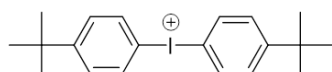


^{19}F NMR (376MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) -72.14(s).

ヨードニウム塩 **1Br** の合成 :

反応容器に 50mL 濃硫酸を加えて氷浴にて 10°C以下に冷却した。10°Cを超えないように注意しながらヨウ素 12.7g(50mmol)、ヨウ素酸カリウム 16g(75mmol)を少しずつ加え、さらに 1 時間攪拌した。そこへ無水酢酸 31g(300mmol)を 0-10°C を保ちながら滴下した。そのまま 30 分攪拌した。得られた黄色懸濁液をあらかじめ別の反応容器に *tert*-ブチルベンゼン 34g(250mmol)を加え、氷浴にて冷却しておき、そこへ少しずつ加えた。5-15°Cにて 3 時間攪拌した。その後 100g の氷水へ反応液を加え 30 分攪拌した。静置後有機層と水層を分液によって分離した。有機層に飽和臭化カリウム水溶液 50mL を加えて 1 時間攪拌し、析出した淡黄色固体をろ過した。この固体をメチルエチルケトンで 3 回洗浄を行った。水層に飽和臭化カリウム水溶液 50mL を加えて 1 時間攪拌した。析出した淡黄色固体をろ過し、メチルエチルケトンで 3 回洗浄した。これら固体を集め、減圧下 55°C で一晩乾燥し、目的物 **1Br** を得た (収率 71%)。

1Br:

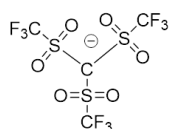
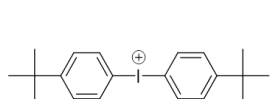


^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 8.09(d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 7.48(d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 1.24(s, 18H).

ヨードニウム塩 **1f** の合成 :

反応容器に、**1Br** (11.8g, 25mmol) を加え窒素置換した。そこへジクロロメタン 100mL を加え均一混合した後、別途 Potassium Tris(trifluoromethanesulfonyl)methanide (10.9g, 26mmol) の 170mL 水溶液を攪拌下で一度に加えた。そのまま室温下で 7 時間攪拌した。静置後分液操作によって水層を除去し、得られた有機層を水 100mL で 5 回洗浄した。次いで飽和食塩水 10mL を加えて洗浄し、静置後分液操作によって水層を除去し、有機層をエバポレーターにて濃縮した。得られた油状残渣にヘキサン 100mL を加え 30 分攪拌した。析出した固体を濾別し、得られた固体をヘキサンで 5 回洗浄した。洗浄後の固体を減圧下 60°C で一晩乾燥することで目的物 **1f** を得た (収率 93%)。

1f:



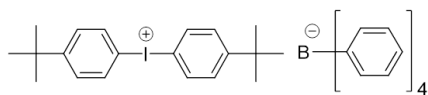
$^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 8.14(d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 7.53(d, $J=8.1\text{Hz}$, 4H), 1.25(s, 18H).

$^{19}\text{F NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) -73.76 (s).

ヨードニウム塩 **1g** の合成 :

反応容器に、**1Br** (4.7g, 10mmol) を加え 2-プロパノール 50mL で溶解し、別の容器にて Sodium Tetrphenylborate (3.4g, 10mmol) を 2-プロパノール 50mL で溶解した。これら溶液を混合し、室温下で 1 時間攪拌した。析出した固体を濾別し、得られた固体を 2-プロパノールで 3 回洗浄した。洗浄後の固体を減圧下 55°C で一晩乾燥することで目的物 **1g** を得た (収率 99%)。

1g:

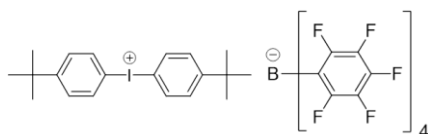


$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.65-7.54 (m, 8H), 7.33 (s, 8H), 7.02 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 8H), 6.82 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 4H), 1.28 (s, 18H).

ヨードニウム塩 **1h** の合成 :

反応容器に、**1Br** (4.7g, 10mmol) と Lithium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate(Diethylether Complex) (8.7g, 10mmol)を加え窒素置換した。そこへ乾燥クロロホルム 50mL と乾燥ジエチルエーテル 50mL 溶液を加え、そのまま室温下で 1 時間攪拌した。析出した固体を濾別し、有機層を濃縮した。析出した固体を減圧下 40°C で一晩乾燥することで目的物 **1h** を得た (収率 80%)。

1h:

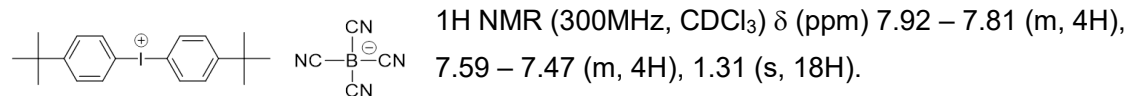


$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.79 - 7.72 (m, 4H), 7.56 - 7.49 (m, 4H), 1.30 (s, 18H).

ヨードニウム塩 **1i** の合成 :

反応容器に、**1Br** (4.7g, 10mmol) を加え窒素置換した。そこへクロロホルム 50mL を加え均一混合した後、別途 Potassium tetracyanoborate (1.6g, 11mmol) の 50mL 水溶液を攪拌下で一度に加えた。そのまま室温下で 1 時間攪拌した。静置後分液操作によって水層を除去し、得られた有機層を水 50mL で 5 回洗浄した。有機層をエバポレーターにて濃縮した。得られた、得られた固体をヘキサンで洗浄し、洗浄後の固体を減圧下室温で一晩乾燥し、さらに 65°C で乾燥することで目的物 **1i** を得た (収率 82%)。

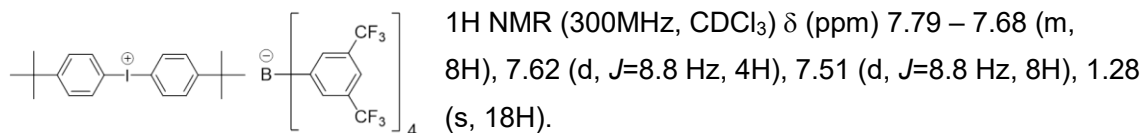
1i:



ヨードニウム塩 **1j** の合成 :

反応容器に、**1Br** (1.6 g, 3.4mmol) をエタノール 20mL に溶解させ、別の容器にて Sodium Tetrakis(3,5-trifluoromethylphenyl) borate (**3g**, 3.4mmol) をエタノール 20mL で溶解させた。これらエタノール溶液を混合し、その際に白色固体が析出した。さらに水 10mL を加えそのまま室温下で 1 時間攪拌した。反応溶液を、無水硫酸ナトリウムを通して濾過を行い、次いで濾液をエバポレーターにて濃縮した。得られた固体をヘキサンで 3 回洗浄した。洗浄後の固体を減圧下室温で一晩乾燥することで目的物 **1j** を得た (収率 80%)。

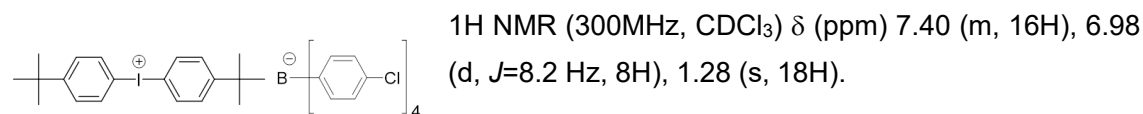
1j:



ヨードニウム塩 **1k** の合成 :

反応容器に、**1Br** (2.8g, 6mmol) をメタノール 100mL に溶解させ、別の容器にて Potassium Tetrakis(4-chlorophenyl) borate (**3g**, 6mmol) をメタノール 100mL で溶解させた。これらメタノール溶液を混合し、その際に白色固体が析出した。さらに水 50mL を加えてそのまま室温下で 1 時間攪拌した。反応溶液を、無水硫酸ナトリウムを通して濾過を行い、次いで濾液をエバポレーターにて濃縮した。得られた固体をヘキサンで 3 回洗浄した。洗浄後の固体を減圧下室温で一晩乾燥することで目的物 **1k** を得た (収率 82%)。

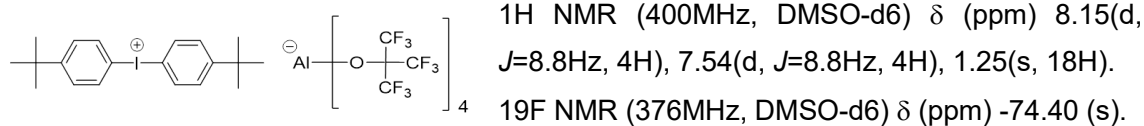
1k:



ヨードニウム塩 **1l** の合成 :

反応容器に、**1Br** (2.1g, 4.4mmol) を加え窒素置換した。そこへ乾燥ジクロロメタン 50mL を加え均一混合した後、別途 **Li-a** (4.7g, 4.8mmol) の 50mL 水溶液を攪拌下で一度に加えた。そのまま室温下で 12 時間攪拌した。静置後分液操作によって水層を除去し、得られた有機層を水 50mL で 5 回洗浄した。次いで飽和食塩水 10mL を加えて洗浄し、静置後分液操作によって水層を除去し、有機層をエバポレーターにて濃縮した。得られた油状残渣にヘキサン 20mL を加え 30 分攪拌した。析出した固体を濾別し、得られた固体をヘキサンで 5 回洗浄した。洗浄後の固体を減圧下で一晩乾燥することで目的物 **1l** を得た (収率 60%)。

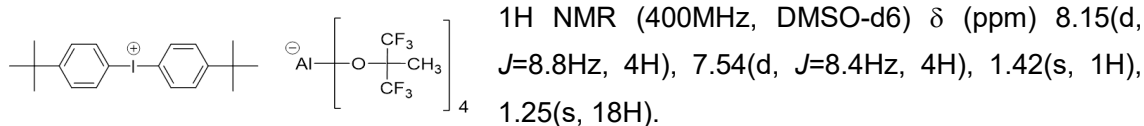
1l:



ヨードニウム塩 **1m** の合成 :

反応容器に、**1Br** (2.1g, 4.4mmol) を加え窒素置換した。そこへ乾燥ジクロロメタン 70mL を加え均一混合した後、別途 **Li-b** (4.2g, 4.8mmol) の 75mL 水溶液を攪拌下で一度に加えた。そのまま室温下で 8 時間攪拌した。静置後分液操作によって水層を除去し、得られた有機層を水 50mL で 5 回洗浄した。次いで飽和食塩水 10mL を加えて洗浄し、静置後分液操作によって水層を除去し、有機層をエバポレーターにて濃縮した。得られた油状残渣にヘキサン 20mL を加え 30 分攪拌した。分離した油状物を再度ヘキサンで 3 回洗浄した。洗浄後の油状物を減圧下 60°C で一晩乾燥することで目的物 **1m** を得た (収率 60%)。

1m:

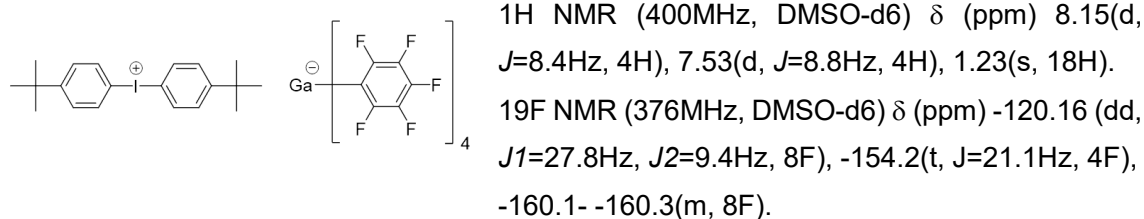


19F NMR (376MHz, DMSO-d6) δ (ppm) -76.36 (s).

ヨードニウム塩 **1p** の合成 :

反応容器に、**1Br** (4.5g, 9.5mmol) を加え窒素置換した。そこへ乾燥ジクロロメタン 100mL を加え均一混合した後、別途 Sodium Tetrakis(pentafluorophenyl)gallate (8.4g, 11mmol) の 70mL 水溶液を攪拌下で一度に加えた。そのまま室温下で 6 時間攪拌した。静置後分液操作によって水層を除去し、得られた有機層を水/メタノール=3/1 (v/v) 100mL で 5 回洗浄した。次いで飽和食塩水 10mL を加えて洗浄し、静置後分液操作によって水層を除去し、有機層をエバポレーターにて濃縮した。得られた油状残渣にジクロロエタン 15mL に溶解し、ヘキサン 100mL を加え 30 分攪拌した。析出した固体を濾別し、得られた固体をヘキサンの 5 回洗浄した。洗浄後の固体を減圧下 60°C で一晩乾燥することで目的物 **1p** を得た (収率 94%)。

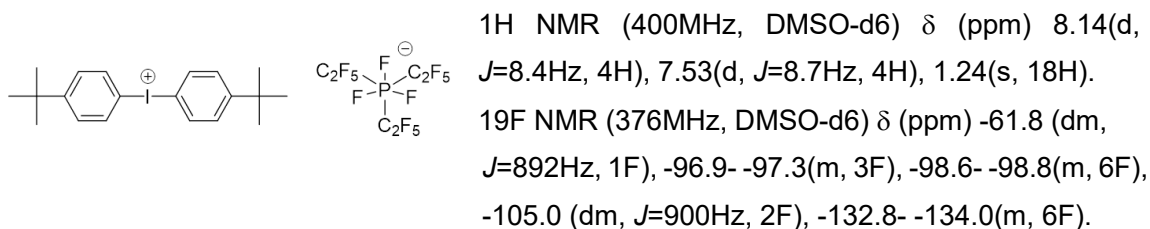
1p:



ヨードニウム塩 **1b** の合成 :

反応容器に、**1Br** (11.3g, 24mmol) を加え窒素置換した。そこへ乾燥ジクロロメタン 100mL を加え均一混合した後、別途 Potassium Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate(12.7g, 26mmol) の 100mL 水溶液を攪拌下で一度に加えた。そのまま室温下で 6 時間攪拌した。静置後分液操作によって水層を除去し、得られた有機層を水 100mL で 5 回洗浄した。次いで飽和食塩水 10mL を加えて洗浄し、静置後分液操作によって水層を除去し、有機層をエバポレーターにて濃縮した。ヘキサン 100mL を加え 30 分攪拌した。析出した固体を濾別し、得られた固体をヘキサンで 5 回洗浄した。洗浄後の固体を減圧下 60°C で一晩乾燥することで目的物 **1b** を得た (収率 75%)。

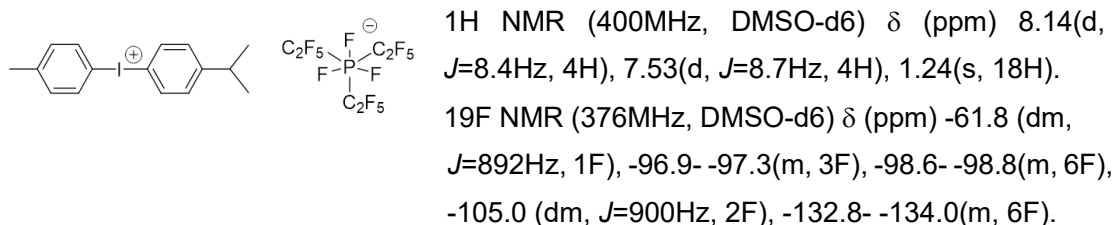
1b:



ヨードニウム塩 **2b** の合成 :

反応容器に、**2Cl** (5.1g, 14mmol) を加え窒素置換した。そこへ乾燥ジクロロメタン 100mL を加え均一混合した後、別途 Potassium Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (12.7g, 26mmol) の 100mL 水溶液を攪拌下で一度に加えた。そのまま室温下で 6 時間攪拌した。静置後分液操作によって水層を除去し、得られた有機層を水 100mL で 5 回洗浄した。次いで飽和食塩水 10mL を加えて洗浄し、静置後分液操作によって水層を除去し、有機層をエバポレーターにて濃縮した。ヘキサン 100mL を加え 30 分攪拌した。析出した固体を濾別し、得られた固体をヘキサンで 5 回洗浄した。洗浄後の固体を減圧下 60°C で一晩乾燥することで目的物 **2b** を得た (収率 75%)。

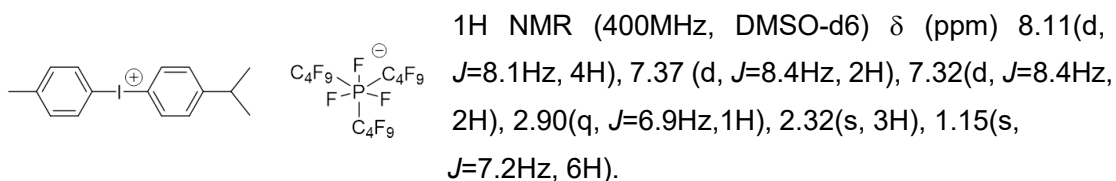
2b:



ヨードニウム塩 **2c** の合成：

反応容器に、**2Cl** (5.1g, 14mmol) を加え窒素置換した。そこへ乾燥ジクロロメタン 100mL を加え均一混合した後、別途 Potassium Tris(perfluorobutyl)trifluorophosphate (11.9g, 15mmol) の 150mL 水溶液を攪拌下で一度に加えた。そのまま室温下で 6 時間攪拌した。静置後分液操作によって水層を除去し、得られた有機層を水 100mL で 5 回洗浄した。静置後分液操作によって水層を除去し、有機層をエバポレーターにて濃縮した。得られた油状物をヘキサンで 5 回洗浄し、洗浄後の油状物を減圧下 55°C で一晩乾燥することで目的物 **2c** を得た (収率 76%)。

2c:



19F NMR (376MHz, DMSO-d6) δ (ppm) -41.6 (dm, $J=904\text{Hz}$, 1F), -77.4- -77.6(m, 9F), -82.0 (dm, $J=924\text{Hz}$, 2F), 109.2(d, $J=84\text{Hz}$, 2F), 110.1(d, $J=96\text{Hz}$, 4F), -116.7(s, 2F), -118.6(s, 4F), -121.9(t, $J=17\text{Hz}$, 4F), -122.4(t, $J=17\text{Hz}$, 2F).

2-3 結果と考察

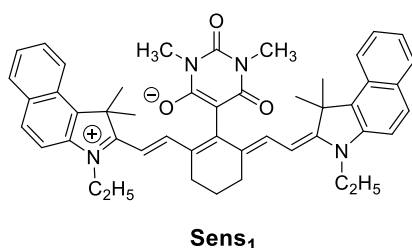
2-3-1 近赤外光に感光するラジカル重合系での反応開始効率の開始剤依存性

近赤外増感剤とヨードニウム塩からなる近赤外に感光するラジカル重合系について、ヨードニウム塩のアニオン構造による反応開始効率への影響について検討を行った。モノマーとしてはトリプロピレングリコールジアクリレート (TPGDA) を用いた。近赤外光増感剤としてはモノマーへの溶解性が高い **Sens₁** を用いた⁽¹²⁾。それぞれの構造は図 Fig.2-3 に示す。また、用いるヨードニウム塩の構造についても同様に Fig.2-3 にその構造を示す。アニオンはラジカル重合開始剤として広く知られるテトラフェニルボレートを中心にいくつかの置換体および光酸発生剤としてよく知られるヘキサフルオロリン酸アニオンおよびその類縁体を検討した。

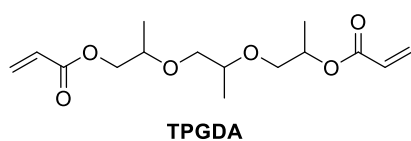
モノマー中での増感剤の吸収スペクトルと LED 発光スペクトルを Fig.2-4 に示す。

Sens₁ が有する吸収は、NIR-LED 光源の 790nm の発光とよく一致することを確認した^(12, 14)。

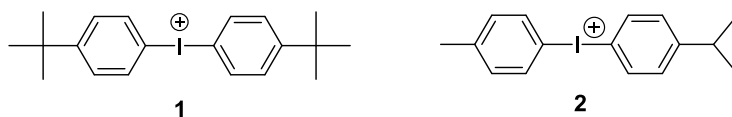
(増感剤)



(モノマー)



(ヨードニウムカチオン)



(対アニオン)

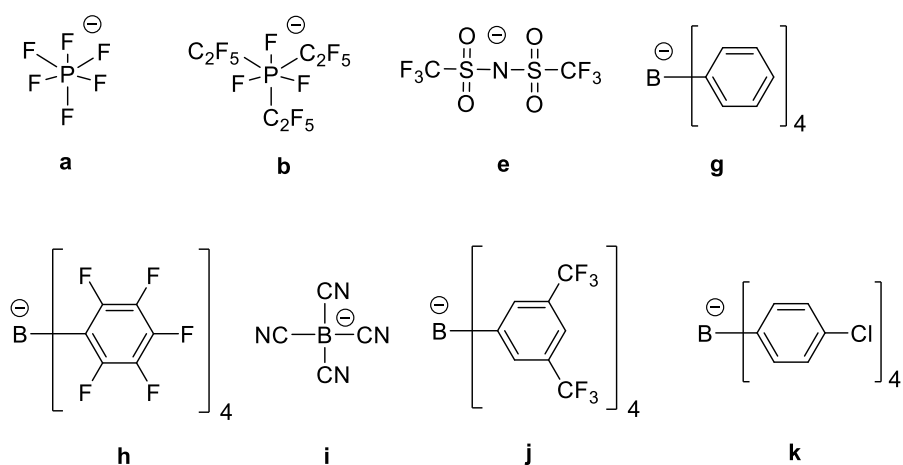


Fig. 2-3 : Chemical structure of sensitizer (**Sens₁**), monomer (TPGDA), and iodonium salts

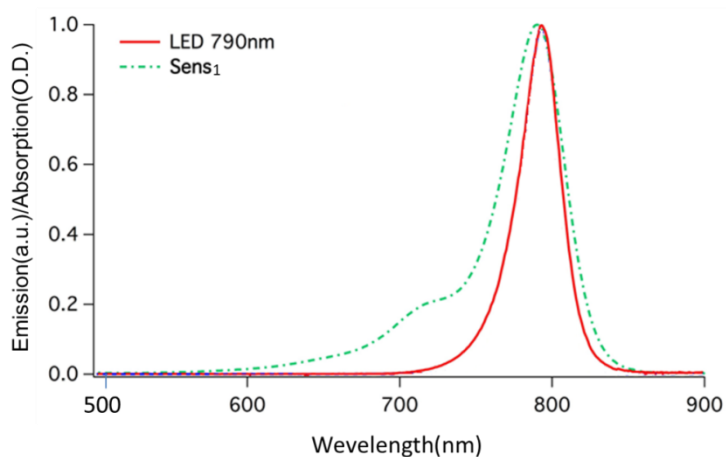


Fig. 2-4 : Emission spectrum of NIR-LED (normalized, red line) and Absorption spectrum of **Sens₁** in TPGDA (normalized, green dashed line). Emission spectrum was measured by using a fiber optical spectrometer (USB-4000: Ocean Optics).

ヨードニウム塩のアニオン構造のラジカル反応性への影響 :

次に、光重合の反応性について **PhotoDSC** を用いて評価を行った。**DSC** は熱量測定装置であり **PhotoDSC** では光照射によって生じる重合熱を測定するものである。光照射下における単位モノマー重量あたりの発熱量 (mW/mg) が求められるので、それが重合速度 R_p に対応する。その最大値である R_p^{max} は材料の反応性の指標となる。 R_p にモノマーのモル質量を掛け、モノマーの官能基モル重合エンタルピー (アクリレート : $84\text{kJ mol}^{-1(44)}$) で除することにより、反応速度 (s^{-1}) が得られ、これらを積分することによりモノマーの転化率 (X) が得られる。

一例として、モノマーとしてトリプロピレングリコールジアクリレート (TPGDA)、増感剤として **Sens₁**、ヨードニウム塩 **2b** を用いた系の PhotoDSC の測定結果を Fig.2-5 に示す。

反応の進行により単位時間あたりの発熱量が大きく上昇し光照射開始から 10 秒あたりで最大値 (R_p^{\max} ; 12.3mW/mg) を示した。その後反応の進行とともにポリマー形成による粘度上昇およびガラス化の進行がおこり分子運動 (モノマーの移動) が制限され、やがて反応熱が非常に小さくなる挙動が観測された。発熱量から計算されるモノマーの転化率 (X) は約 53% となった。

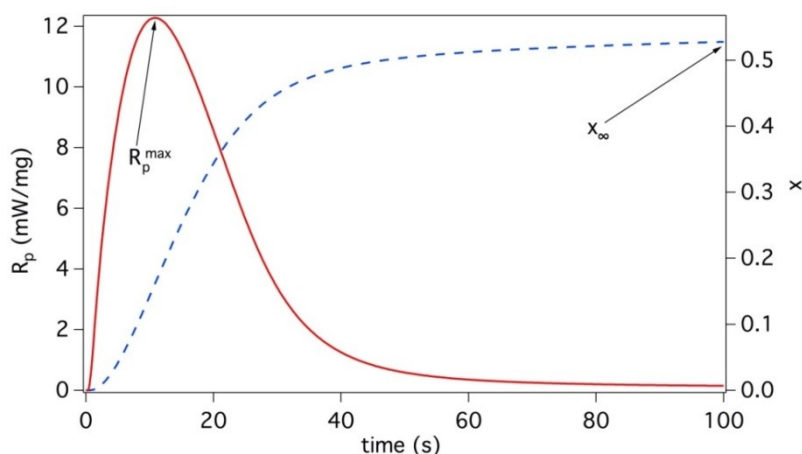


Fig. 2-5 : Radical photopolymerization applying a NIR LED emitting at 790 nm. The sensitizer ($[\text{Sens}_1] = 6.8 \times 10^{-7} \text{ molg}^{-1}$, $[\mathbf{2b}] = 3.7 \times 10^{-5} \text{ molg}^{-1}$) were investigated in TPGDA. Light intensity: 30 mWcm^{-2} .

PhotoDSC 測定により得られた発熱量の最大値 R_p^{\max} を本検討で用いた種々のヨードニウム塩について比較した。その結果を Fig.2-6 に示す。ここで、ボレートアニオンおよびその類縁体 (**g, h, i, j, k**) は緑色で表記し、その他のアニオン (**a, b, e**) は赤色で示した。

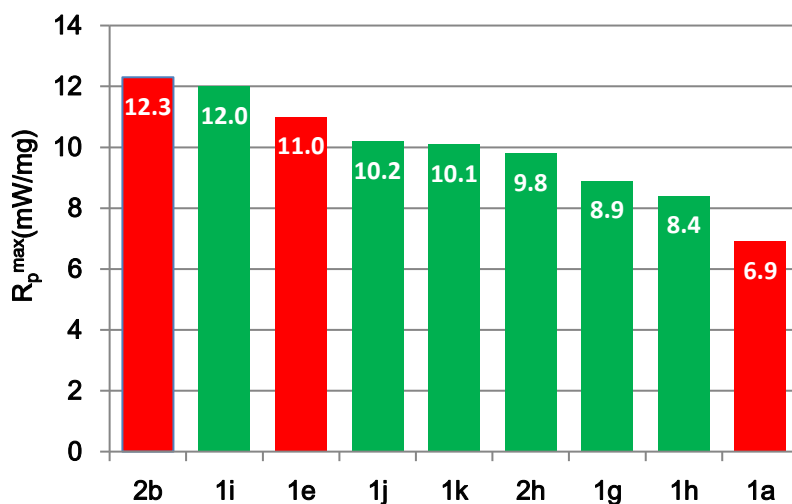


Fig. 2-6 : Comparison of reactivity (R_p^{\max}) of iodonium salts. The sensitizer ($[\text{Sens}_1] = 6.8 \times 10^{-7} \text{ molg}^{-1}$, $[\text{IS}] = 3.7 \times 10^{-5} \text{ molg}^{-1}$) were investigated in TPGDA. Light intensity: 30 mWcm^{-2} .

Fig.2-6 より、**2b** (フルオロアルキルリン酸) および **1i** (テトラシアノボレート) が最も高い反応性を有し、**1a** (ヘキサフルオロリン酸) が最も低い反応性を示すことが分かる。次いで **1e** (トリフルオロスルホニルイミド) が高い反応性を示した。ボレートアニオン系である **1j**, **1k**, **2h** ではほぼ同様の反応性を示し、光ラジカル重合開始剤として知られる **1g** (テトラフェニルボレート) および **1h** では反応性がやや低い結果であった。また、ホウ素上に直接シアノ基を導入したテトラシアノボレートアニオンを有する **1i** は非常に高い反応性を示し、興味深い結果が得られた。

ここで、ボレートアニオンについて考察する。テトラフェニルボレートアニオン(**g**)は電子供与性の高いアニオンで、増感剤と併用することでラジカル開始剤として用いられている。そのラジカル種の発生機構について下記 Fig2-7 に示すようなメカニズムが提唱されている^(45a)。

即ち **Sens** が光励起されると、**Sens***からヨードニウムカチオンに電子移動が起こり、**Sens^{•+}**とヨードニウムラジカルとなる。ヨードニウムラジカルは不安定化されているため速やかに開裂が起こり、ヨウ化アリールとアリルラジカルを生じる。一方 **Sens^{•+}**はテトラフェニルボレートアニオンから電子移動により電子を受け取り、元の **Sens** に還元される。電子を放出したテトラフェニルボレートアニオンはラジカル状態となり不安定化され、速やかに開裂しトリフェニルボランとフェニルラジカルを生じる。

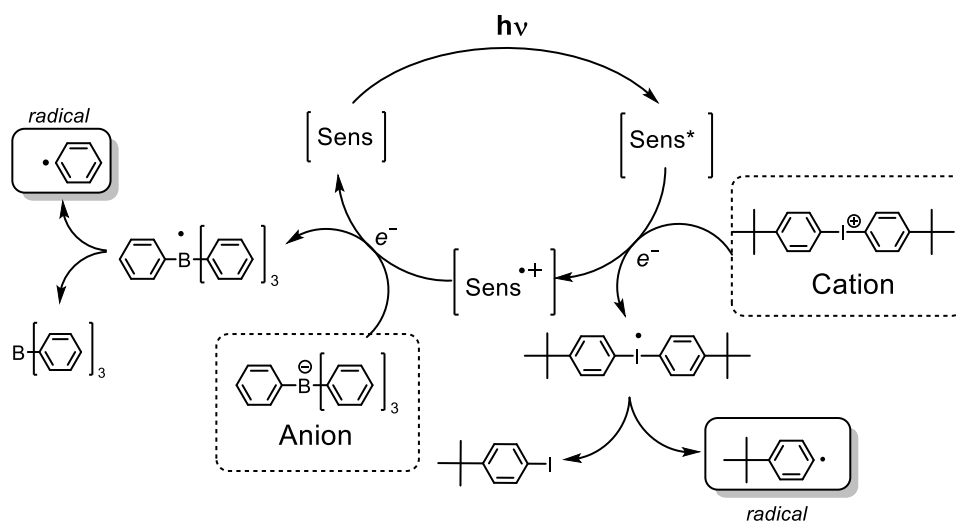


Fig. 2-7 : Mechanism for radical generation from the iodonium tetraphenylborate by photosensitizing based on electron transfer.

対カチオンを有するボレート塩は光ラジカル開始剤としても知られ、その高い酸化性でボレートアニオンの分解から生じるフェニルラジカルが開始種として機能するメカニズムが提唱されている^(45b)。

ここで、ボレートアニオン **h**、**i**、**j**、**k** の電子状態と反応性の相関について考える。**2h** は市販品として最もよく知られるヨードニウム塩であり、UV 光源を用いるエポキシ化合物のカチオン重合開始剤として広く利用されている⁽⁴²⁾。ペンタフルオロフェニル基はシアノ基に匹敵するほど高い電子求引性をもつ。**J** は 2 つのトリフルオロメチル基があり、ペンタフルオロフェニル基と同様の電子求引性がある。**k** は 4 位にクロロ基をもつので電子求引性を有するが **h** や **j** より弱い。このように電子求引性基を導入すると一般的にアニオンが安定化され、酸化されにくくなるので、本系においては **1g** が最もラジカル開始反応に優れていると予想される。しかし実際には、**1i** は非常に高い反応性を示したものの、テトラフェニルボレート (**1g**) は酸化性に劣るアニオンをもつ **1j**、**1k**、**2h** よりも反応性は低かった。この結果から、当初の予想に対しいアニオンの酸化性という観点だけではヨードニウム塩のラジカル反応性を説明できないことが分かった。

一方、ヨードニウム塩の反応性に関して検討すると **2b**、**1e** は標準的なアニオンである PF_6^- を有するヨードニウム塩 **1a** よりも非常に高いラジカル反応性を示し、また、ボレートアニオン系よりも高反応性であった。

2b は FAP アニオンを対アニオンとして有するヨードニウム塩であり、このような特殊リン酸アニオンを有する光酸発生剤が種々検討されているが、これらは、種々のモノマーに対する溶解性が優れており、優れた光硬化性を持つことが知られている⁽⁴³⁾。また、**1e** はイオン液体を構成する対アニオンでよく利用されるアニオン (Tf_2N^-) を有しており、モノマーに対する溶解性が高い (例えばトリプロピレングリコールジアクリレート (TPGDA) 中では $>100\text{gL}^{-1}$ である⁽¹²⁾。)

この結果から、開始剤のラジカル反応性はアニオンの酸化性という要因だけではなく、モノマーへの溶解性が大きく影響しているのではないかと考えた。

モノマーへの開始剤の溶解性とラジカル反応性の関係：

上記のような反応性の挙動を示す原因を探るため、まず開始剤のモノマーへの溶解性を測定し、ラジカル反応性との関連性について調べた。その結果を Fig.2-8 に示す。

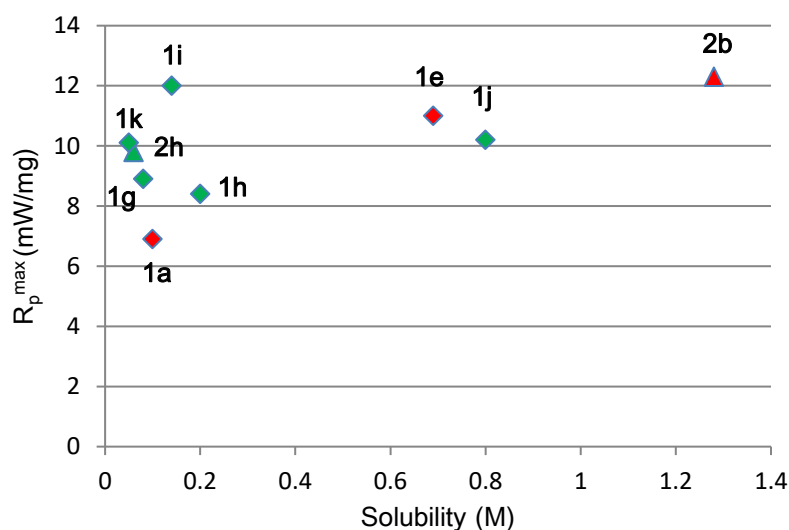


Fig.2-8 : Relationship between the solubility of iodonium salts and reactivity (R_p^{\max}) in TPGDA.

ヨードニウム塩 **2b** はモノマーTPGDA に対し非常に大きな溶解性を示し (>1kg/L)、**1j** および **1e** は **2b** に次いで大きな溶解性を示した。これらはいずれも高いラジカル反応性を示した。しかしその他のヨードニウム塩について溶解性にあまり大きな差はないが、ラジカル反応性は低いものから高いものまでバラツキがあった。したがって、光開始剤の溶解性は重要ではあるものの、反応性と溶解性はあまり相関がないことが判明した。ただし実用的観点からは、固形添加剤やポリマーなどを含む高粘度コーティング材料への適用の用途等においては、開始剤の溶解性を高めること自体は有用である。

モノマー中での電導度とラジカル反応性の関係：

前節までに述べたようにラジカル重合開始剤の反応性はその対アニオンの酸化性やオニウム塩の溶解度等には明確な相関がなかった。その原因としてはモノマー中に加えたすべてのオニウム塩全てが反応性に寄与するわけではないと考えられる。そこで、ヨードニウム塩のモノマー中での溶解状態に着目し、その反応性への影響について調べた。

ヨードニウム塩の溶解状態およびその導電性について B.Strehmel らは Fig.2-9 のような概念図を示している⁽¹²⁾。すなわち、ヨードニウム塩をモノマーに添加するとカチオンとアニオンからなるイオン対、あるいは、その二量体、三量体、またはより高い集合体が形成されると考えられる (Fig.2-9 の左側)。これらの集合体の一部は解離して、カチオン部とアニオン部が分離した溶媒和イオン (黄色) になる。しかしながら、モノマーを含む有機溶媒中では Fig.2-9 の右側に示すような完全な解離状態になることは非常に困難であり、実際にはモノマー種の極性に依りて Fig.2-9 の中央部分に示すような不完全な部分解離状態で存在していると考えられる。

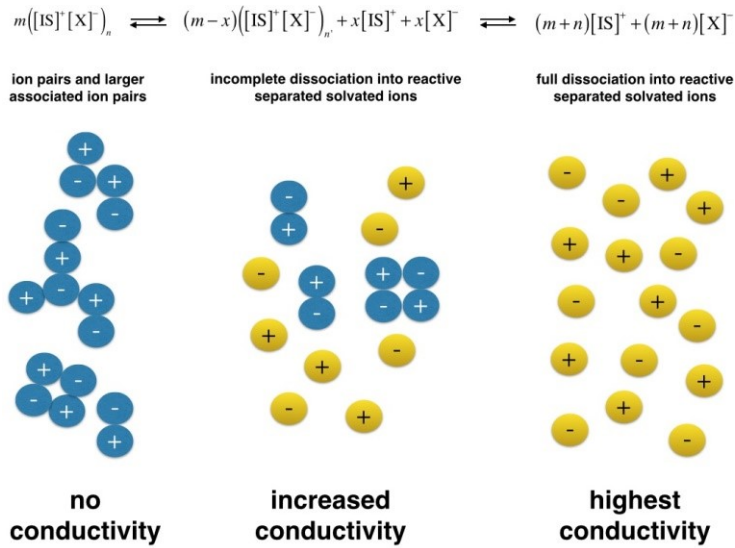


Fig. 2-9 : Schematic sketch describing the dissociation of dissolved iodonium salts.

Left part: no dissociation into solvated ions with no contribution to conductivity (blue), the salts dissolve as dimers, trimers, or higher aggregates; Middle part: partial dissociation of dissolved iodonium salt into solvated ions (yellow) contributing to conductivity; Right part: complete dissociation of dissolved iodonium salt into solvated ions (yellow).

このとき解離したイオンを直接定量することはできないが、解離イオン濃度はイオン電導度に比例するため電導度を測定することによってモノマー中でのヨードニウム塩の解離状態を評価できる。B.Strehmelらはヨードニウム塩を開始剤としたときのラジカル反応性とその材料中におけるイオン移動度 (=電導度) に相関関係があることを示した^(12, 39, 40)。

式 (2-3) に示すように、イオン移動度 (u_i) と電導度 (Λ_m) の間には以下の関係がある。さらに式 (2-4) に示すようにイオン移動度 (u_i) が実効イオンサイズ (R_i^{eff}) に依存することを示す。

$$\Lambda_m = N_a F (a_+ z_+ u_+ + a_- |z_-| u_-) \quad (2-3)$$

N_a : Avogadro constant

F : Faraday constant

u_i : ion mobility of the i th type of ion

z_i : charge of the i th type of ion

$$u_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta R_i^{\text{eff}}} \quad (2-4)$$

z_i : charge of the i th type of ion

e : elementary charge

η : dynamic viscosity

そこで、Fig.2-3 で示したヨードニウム塩の電導度を測定し、ラジカル反応性との関連性について調べた。その結果を Fig.2-10 に示す。

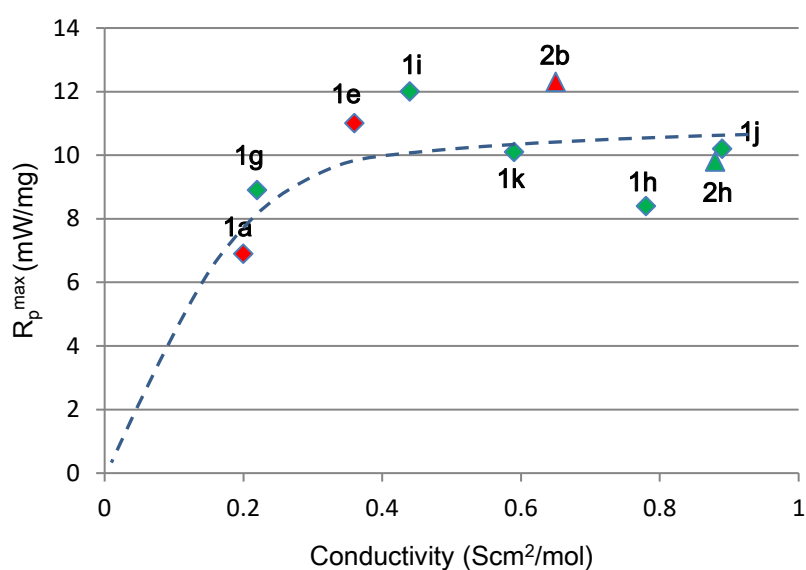


Fig.2-10: Relationship between the reactivity (R_p^{max}) and the conductivity (Λ) of iodonium salts in TPGDA ($[\text{IS}]=10\text{mmolL}^{-1}$).

Fig.2-10 において、解離イオンがない状態では溶液の電導度もゼロになると考えられることから、グラフは原点を通る図中に示すように相関があると考えた。およそ電導度が $0.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ あたりまでは電導度と反応性が比例しているが、電導度がそれより高い領域では反応性が飽和している。

本検討により、ヨードニウム塩のアニオン構造の違いはモノマー中での解離状態の違いをもたらし、それが反応性に寄与していることがわかった。

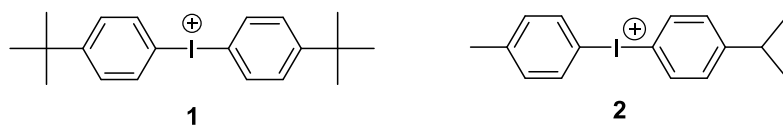
2b, 2h を比較すると、**b** はフッ素化アルキル基を有するリン酸アニオン、**h** はペンタフルオロフェニル基を有するボレートアニオンであり、どちらもアニオンは弱配位性アニオンであり、電導度は高かった。しかし **2h** は電導度の大きさに対してやや反応性が低い結果であった。この理由を明らかにするため、次節でさらに弱配位性アニオンについて検討した。

2-4：弱配位性アニオンの種類と近赤外応答性の検討

2-3節で検討したとおり、近赤外応答性ラジカル重合系において開始剤であるヨードニウム塩の対アニオン種がラジカル反応性に影響すること、また、弱配位性アニオンがモノマー中での良好な解離度をもたらし、これがラジカル反応性に寄与することが分かった。そこで、本節では弱配位性アニオンの種類をさらに拡張し、その種類と反応性への関係性について検討を行う。

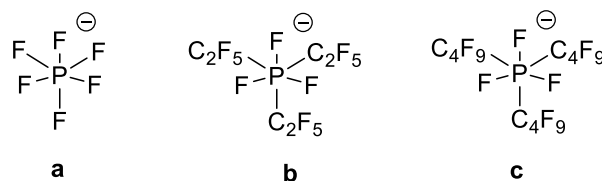
検討に用いたヨードニウム塩の構造を Fig.2-11 に示す。

(ヨードニウムカチオン)

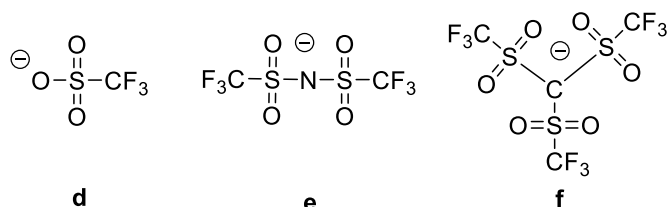


(対アニオン)

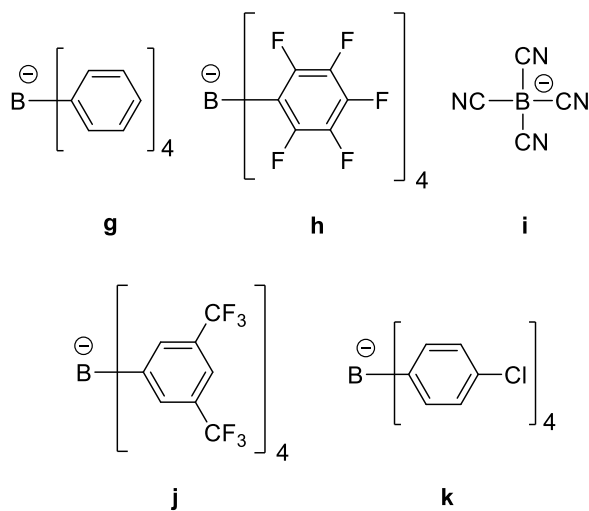
Phosphate



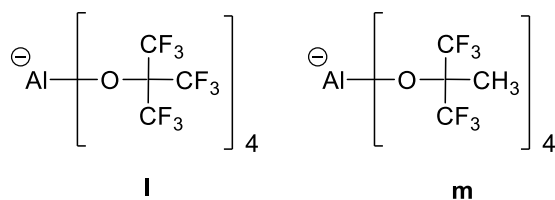
Organic anion



Borate



Aluminate



Others

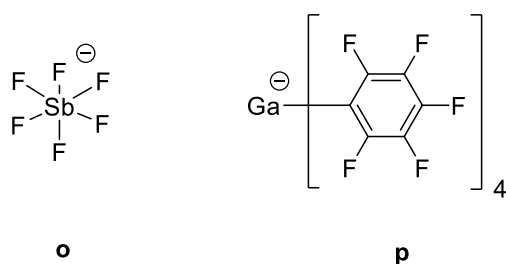


Fig. 2-11 : Chemical structure of iodonium cations (1and2) and anions (a-p).

2-4-1 : アニオンサイズと電導度

反応性について検討をする前に、まず計算化学的手法を用いて対アニオンの大きさを DFT 計算⁽⁴⁶⁾により算出し、それぞれのアニオンの大きさをアニオンサイズと TPGDA 中の電導度との関係について示した。

その結果を Fig.2-12 に示す。

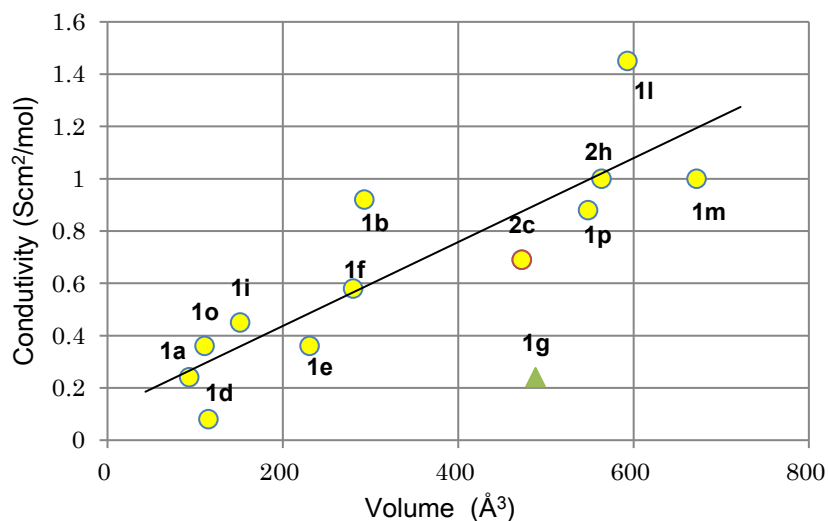


Fig.2-12 : Relationship between the anion size and the conductivity in TPGDA. The conductivity data showed in Table 1. Each anion size was calculated by the DFT calculation (on Gaussian09⁽⁴⁶⁾) according to the B3LYP/6-31+G (d, p) level except to **1l**. **1l** was calculated using the basis set, B3LYP/DGDZVP.

Fig.2-12 に示したように、用いた弱配位性アニオンの大きさと電導度との間に相関関係がある。弱配位性アニオンとして知られる今回用いたアニオンは **1g** (▲) を除き高い電導度を示しており、TPGDA モノマー中で各々のヨードニウム塩の解離度が”十分に”大きいことを示唆している。式 (2-3) で示したように電導度はイオン移動度と解離度に比例する。イオン移動度は式 (2-4) で示したようにイオンの大きさと反比例し、また Fig.2-12 で示したようにアニオンの大きさと電導度とは比例することから、ヨードニウム塩の反応性はモノマー中での解離度が支配的であると考えられる。

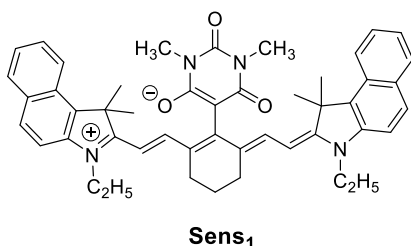
弱配位性アニオンは電荷が非局在化して安定しており、カチオンとのイオン間相互作用が小さく、このためイオン解離に有利となる。テトラフェニルホウ素アニオン **g** は、アニオンサイズは大きいものの、アニオン電荷の非局在化が十分でないため、対カチオンとの相互作用が大きいため解離が不十分であると考えられる。実際、モノマーへの溶解性も低く、その結果、電気伝導度は低い値となっている。

一方、フッ素化アルコールを配位子とした中心金属がアルミアニオン (**l**, **m**) やガリウムアニオン (**p**) は非常に高い電気伝導度を示したことから、モノマー中でのイオンの解離度が高いことを示唆している。したがってこれらのアニオンを含むヨードニウム塩を用いることにより、ポレートアニオン (**h**) よりもさらに高いラジカル反応性を示す材料になると期待される。これらを踏まえ、ラジカル反応性について電導度との関係性を調べた。

2-4-2 : ラジカル反応性と電導度

各ヨードニウム塩 (**IS**) を開始剤とし、ラジカル反応性 (R_p^{\max}) とモノマー転化率 (X_{∞})、およびモノマー中での電気伝導度 (Λ) について検討を行った。Table.2-2 にその結果を示す。なお、モノマーとしてはトリプロピレングリコールジアクリレート (TPGDA) を用い、近赤外光増感剤としてはモノマーへの溶解性が高い **Sens₁** を用いた。構造は Fig.2-13 のとおりである。ヨードニウム塩の構造は Fig.2-11 で示したとおりである。

(増感剤)



(モノマー)

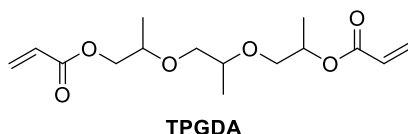


Fig. 2-13 : Chemical structure of NIR Sensitizer (**Sens₁**) and monomer (TPGDA).

Table.2-2 : Summary of photopolymerization parameters obtained various iodonium salts and their comparison data in the monomer (TPGDA). [Sens_1]= $6.8 \times 10^{-7} \text{molg}^{-1}$, [IS]= $3.7 \times 10^{-5} \text{molg}^{-1}$, monomer : TPGDA was used after purification, Light intensity : 30mWcm^{-2} at 790nm. The conductivity of iodonium salts ([IS]= 0.01molL^{-1}) in TPGDA.

| IS | $R_p^{\text{max}}(\text{mW/mg})$ | X_∞ | $\Lambda(\text{Scm}^2/\text{mol})$ |
|----|----------------------------------|------------|------------------------------------|
| 1a | 12.39 | 0.66 | 0.24 |
| 1b | 14.72 | 0.70 | 0.92 |
| 1d | 9.59 | 0.73 | 0.08 |
| 1e | 15.37 | 0.68 | 0.36 |
| 1f | 15.49 | 0.67 | 0.58 |
| 1g | 3.78 | 0.63 | 0.24 |
| 1i | 12.85 | 0.68 | 0.45 |
| 1l | 14.45 | 0.62 | 1.45 |
| 1m | 13.94 | 0.62 | 1.00 |
| 1o | 13.67 | 0.66 | 0.36 |
| 1p | 14.42 | 0.63 | 1.00 |
| 2b | 14.07 | 0.63 | 0.89 |
| 2c | 3.81 | 0.23 | 0.69 |
| 2h | 13.49 | 0.57 | 0.88 |

反応性 (R_p^{max}) は **1g** および **2c** が非常に低い値であったが、他の系は概ね 14mW/mg 程度の値となった。特に、**1e** (イミドアニオン)、**1f** (メチドアニオン) のような有機系アニオンは特に高い値となった。またモノマー転化率 (X_∞) は **2c** を除けばおおよそ同程度 ($0.6 \sim 0.7$) にであった。電導度 (Λ) は開始剤によって $0.24 \text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ から $1.45 \text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ まで分布を示した。電導度が $1.00 \text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ を超えるアルミニウムアニオン (**1l**, **1m**)、ガリウムアニオン (**1p**) は電導度とイオンの解離度の考察から高い反応性が期待されるが、有機系アニオン **1e**、**1f** と同程度あるいは若干反応性が低いという結果であった。

ここで電導度とラジカル反応性との関係を Fig.2-14 に示す。

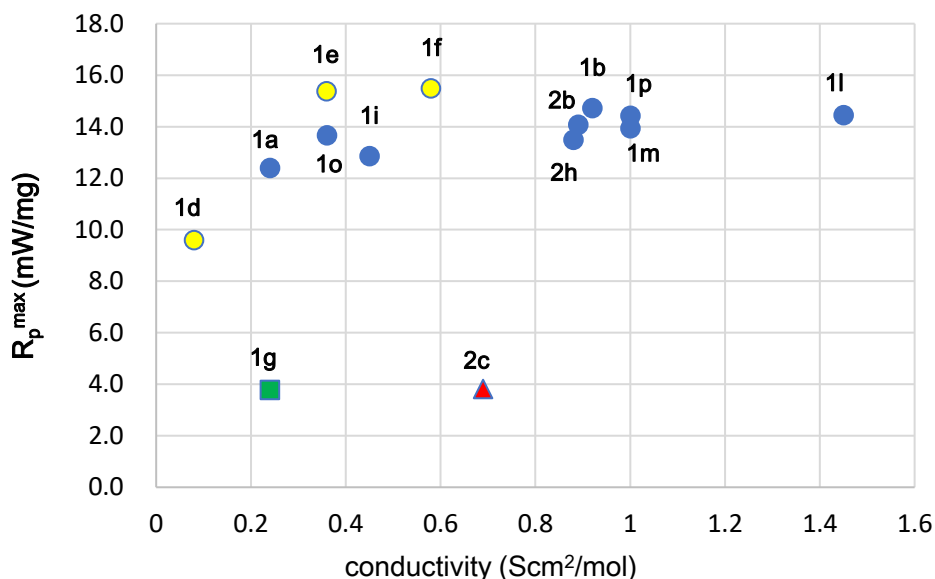


Fig.2-14 : Relationship between conductivity and radical reactivity

TPGDA 中における電導度が $0.36 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ 以上を示すアニオンについては **2c** (▲) を除きおおむね同程度の反応性を示すことがわかる。**1d** (トリフラートアニオン) を基準とすると、電導度が増すに伴い 1.2 倍~1.6 倍に上昇していることがわかる。電導度が $0.5 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ あたりまでは **1g** (■) を除き電導度と反応性が比例し、 $0.5 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ を超えても反応性は一定値に収束している。

1g が例外的に反応性が低いのは、モノマーへの溶解性が悪いためであると考えられる。開始剤の溶解性が悪い場合、一見溶解しているようであってもモノマー中での分散状態が低いため、実質的に開始効率を下げていると考えられる。また、実用的には反応性にムラを生じるという欠点がある。分散状態については Fig.2-9 に示したとおりである。

電気伝導度が高いアルミニウムイオン (**1l** および **1m**)、ガリウムアニオン (**1p**) は、イオンサイズが大きいため格子エネルギーが十分小さく (式 2-2)、イオンの解離が十分に起こっているものと考えられる。その結果、カチオン部 (ヨードニウムカチオン) のルイス酸性が増大し、増感剤と相互作用しやすくなるため、電子移動の観点で、より有利であると考えられる。しかしながら、逆電子移動も同時に起こりやすくなる結果、他のアニオンと大差ない反応率となってしまっていると考えられる。

Fig.2-12 で示したように、**2c** の電導度および分子サイズは他の弱配位性アニオンのプロット上にあることから、**2c** モノマー中での解離度は十分であると考えられるが、Table2-2 に示すように最大反応速度と反応率は共に非常に小さい値となった。

その理由として以下のように考えられる。**2c** は **2b** と比べてさらに長い炭素数 4 のパーフルオロアルキル基を 3 本有している。長鎖パーフルオロアルキル基はしばしば界面活性剤

の疎水基として利用されており、パーフルオロアルキル基が疎水性かつ疎油性であるために空気との界面に移行しやすい。そこで **2c** は長鎖パーフルオロアルキル基含有界面活性剤と同様に試料の空気界面に移動するなどのヨードニウム塩の偏在が起こったと考えられる。ヨードニウム塩が偏在すると増感剤との相互作用が低下し、その結果、電子移動増感の効率が低下し、反応開始効率が低下したと考えられる。

2-4-3 : まとめ

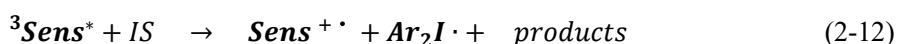
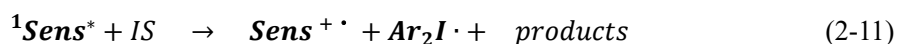
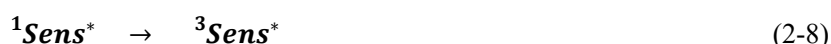
本節では多くの弱配位性アニオンに着目し、アニオンサイズと電導度、およびラジカル反応性の関連性について検討を行った。ラジカル重合性とモノマー中でのヨードニウム塩の電導度を測定することによって、そのイオン解離度を評価し、さらに電導度とラジカル重合性との関係性について調べた。弱配位性アニオンは、例えば PF_6^- や SbF_6^- 、さらにイミドアニオン、メチドアニオン、ボレートアニオン、アルミアニオン等、多岐にわたる中心元素の種類、これに結合する置換基の種類を検討した。

オニウム塩のモノマー中での高い解離度は各種モノマーへの高い溶解性とリンクしており、重要な項目である。本検討で近赤外光に感光して反応を開始させることに対し、種々のモノマーに対して適切な解離状態が増感剤との適切な相互作用を作り出すということが重要であることがわかった。しかし、過度な解離はカチオンと増感剤との過度な相互作用を生み出し、結果競合する逆電子移動を促す形となって反応性が（期待するほど）大きくないことが分かった。そのためにヨードニウム塩の対アニオンとして弱配位性アニオンのグループの中から適切に選ぶことが非常に重要な役割を果たすことが分かった。

2-5 : 光ラジカル重合性ならびに光酸発生効率の励起波長依存性

2-5-1 : 光反応メカニズム

下記反応式(2-5)~式(2-13)に増感剤を用いたフォトポリマーの素反応を示した。



反応は、まず増感剤 (**Sens**) が光を吸収して (すなわちエネルギーを得て) 励起することから始まり、最初の励起一重項状態 (**¹Sens*) が形成される (式 2-5)。**

この反応が最初の重要なステップであり、ここから、蛍光 ($h\nu'$) を放出しながら失活する過程 (式 2-6)、熱を放出しながら失活する過程 (無輻射失活 ; 式 2-7) といった、エネルギーを放出し基底状態へと戻るステップ、ならびに項間交差 (式 2-8) によって励起三重項状態 (**³Sens*) へ転換するステップが存在する。**

励起三重項状態からは、リン光 ($h\nu''$) を放出しながら失活する過程 (式 2-9)、熱を放出しながら失活する過程 (無輻射失活 ; 式 2-10) といった、エネルギーを放出し基底状態へと戻るステップからなる。一般的には近赤外光増感剤、紫外光増感剤いずれを用いても、同様の光物理過程を経て反応がおこるが、項間交差に関しては近赤外光増感剤と紫外光増感剤では挙動が異なっている。近赤外光増感剤として代表的なポリメチン色素の系では、励起三重項への交換交差はほとんど起こらず、また蛍光による失活の割合は低い (<15%⁽¹³⁾)。従って、このような近赤外増感剤を用いた場合には吸収されたエネルギーのほとんどが熱として放出されることになる。一方、紫外光増感剤では高い蛍光量子収率を示し、また高い項間交差速度を示す⁽³⁾。紫外光増感剤として代表的な化合物の一つであるチオキサントンは 100% の割合で項間交差を起こすことが知られている⁽³⁾。

ヨードニウム塩 (**IS**) によるラジカル種の生成は、励起した増感剤分子とヨードニウムカチオンとの間の電子移動によって起こる。この電子移動過程の起こりやすさは、Rehm-Weller の式にあるように、励起した増感剤分子とヨードニウムカチオン間のエネルギー差で表される。一般的に近赤外感光システムにおいては紫外光の場合に比べてエネルギー差が小さいので電子移動の効率が低くなる。

また、増感によるラジカル種の形成は、一重項励起状態および三重項励起状態のどちらからも発生する可能性がある。ただし一重項励起状態は三重項励起状態よりも励起寿命が短いため、失活しやすい。このため、励起一重項を利用する電子移動の効率を上げるためには、電子移動後に生成する化合物が速やかに分解する等、システムを不可逆にする反応を組み込むなどの工夫が必要となる。

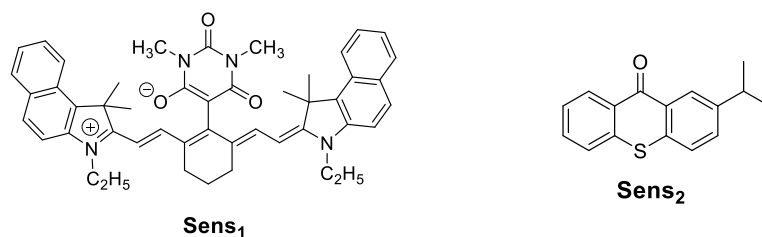
式 (2-11) および式 (2-12) のどちらの反応からも増感剤の酸化種 (**Sens⁺**) が形成される。式 (2-13) にあるように、この酸化種よりカチオン/求電子種 (プロトン; **H⁺**) が生成する。この化学種 (**Sens⁺**) が高速に分解することは、例えば **Sens₁** について、近赤外感光システムでの逆電子移動を避けるための境界条件となる⁽¹⁵⁾。

本研究では、増感システムの反応性を **Photo-DSC** にて測定し、その励起波長依存性について検討した。

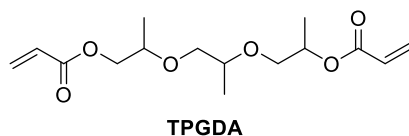
2-5-2: 光ラジカル重合性の励起波長依存性

種々のヨードニウム塩について反応性の励起波長依存性について検討を行った。ヨードニウム塩はアニオンによってリン系アニオン **a~c** (無機アニオンとする) のグループ、およびイミドアニオン **e**、メチドアニオン **f** (有機アニオンとする) のグループに分類し、アニオン構造による差異についても比較した。下図 **Fig.2-15** に化学構造を示した。

(増感剤)

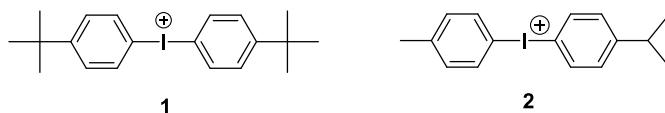


(モノマー)



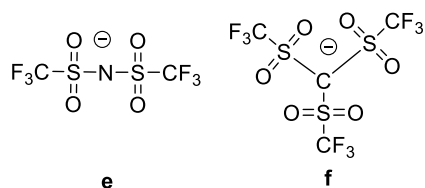
(ヨードニウムカチオン)

Iodonium cation



(対アニオン)

Organic anion



Inorganic anion

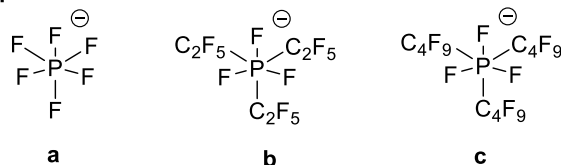
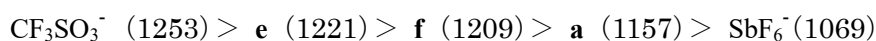


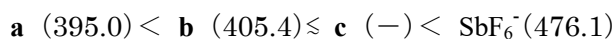
Fig.2-15 : Chemical structure of sensitizer (**Sens₁** and **Sens₂**), monomer (TPGDA), and iodonium salts.

酸強度について :

アニオンの安定性は共役酸の酸性度に依存すると考え、まず、各共役酸の酸性度を見積もった。有機アニオンは共役酸の pK_a に関するデータが報告されていなかったため PF_6^{\ominus} アニオン **a** を基準として、気相酸性度 (ΔG_{acid}) を用いて酸性度を比較した^(47, 48)。ここで、気相酸性度の数値が小さいほどアニオンが容易に解離し、安定であることを示し、下記の順となる (単位; kJmol^{-1})。



また、無機アニオンについて上述の気相酸性度のデータの代わりに、アニオンの安定性の指標となるフッ素イオン親和力 (FIA) を用いて比較した (単位; kJmol^{-1})⁽⁴⁹⁾。



フッ素イオン親和力はルイス酸とフッ素イオンで形成されるアニオンの安定性を示し、下式(2-14)で表される平衡エンタルピーに相当する。



数値が大きいほどアニオンとして安定であり、今回用いたアニオンの安定性は上記の順序となる。**c** は数値を得られていないが、**c** は **b** よりもフッ素化アルキル基鎖長が大きいことからより安定であると仮定した。

これらの気相酸性度の順列と、アニオンの安定性の順列を加味することで、それぞれの共役酸強度の順列は下記ようになる。

$$e < f < a < b \leq c$$

すなわち、共役酸強度としては有機アニオン<無機アニオンということになり、この共役酸強度の影響とラジカル反応性、酸発生量への影響を検証した。

(1) 近赤外線励起による光ラジカル重合反応性

まず NIR-LED を光源として近赤外線励起による光ラジカル重合の反応性を比較した。その結果を Fig.2-16 に示す。

最大反応速度 ($R_{p,max}$) について化合物 **1a** を基準とし、同じカチオンを有する **1a**、**1e**、**1f** を比較したところ、まずまず良好な反応性を示し^(12, 14, 39)、中でも **1f** が最も高い反応性を示した。

さらに、**2b** と **2c** の反応性を比較すると、**2c** の反応性は **2b** より著しく低いことが分かった。**2c** は **2b** との違いはアニオンが有するパーフルオロアルキル基の長さである。**c** は **b** よりもパーフルオロアルキル基鎖長が大きいことからアニオンがより安定になり、反応性が高いと考えたが、2-4-2 で既に述べたように、**c** が有するパーフルオロアルキル基の影響で、モノマー内でヨードニウム塩が偏在したことで反応効率が低下した原因であると考えられる。

また、モノマーの転化率について比較すると、**2c** を除き有機アニオングループ、無機アニオングループのグループ間による大きな差は見られなかった。

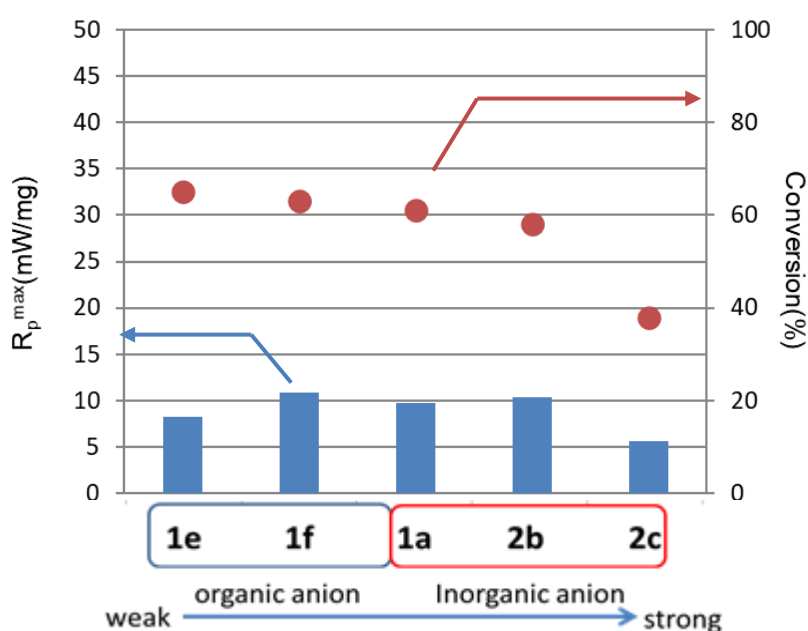


Fig.2-16 : Radical photopolymerization applying a NIR LED emitting at 790 nm. The sensitizer ($[Sens_1] = 6.8 \times 10^{-7} M$; $[IS] = 3.7 \times 10^{-5} M$) were investigated in TPGDA. Light intensity: 30 mWcm^{-2} .

(2) 紫外線励起による光ラジカル重合反応性

次に UV-LED を光源として紫外線励起による光開始ラジカル重合の反応性を比較した。その結果を Fig.2-17 に示す。

最大反応速度 ($R_{p,max}$) およびモノマー転化率について比較したところ、用いるヨードニウム塩の種類に関わらずどちらもほぼ同程度の値を示し、どちらも近赤外励起の結果よりも大きく上回ることが分かった。

ここで、励起波長による反応性の差を考察するため、吸収光量について考える。近赤外露光では 10 分間の照射で積算光量は 18Jcm^{-2} となり、吸収光量は約 $3.2 \times 10^{19} \text{ photon cm}^{-2}$ となる。一方、紫外線露光では 10 分間の照射で積算光量は 45Jcm^{-2} となり、吸収光量は約 $1.0 \times 10^{19} \text{ photon cm}^{-2}$ となる。つまり、増感剤によって吸収された光子数はむしろ近赤外露光の方が約 3 倍多いことになる。

しかしながら、紫外光励起の最大反応速度 $R_{p,max}$ は近赤外励起の 3~4 倍に達し、モノマー転化率は近赤外励起の 1.4 倍程度であった。このことから、紫外光励起と赤外光励起の増感メカニズムに差がある可能性が示唆される。これは酸発生量にも同様の影響があると予想され、次に酸発生量の励起波長依存性を調べた。

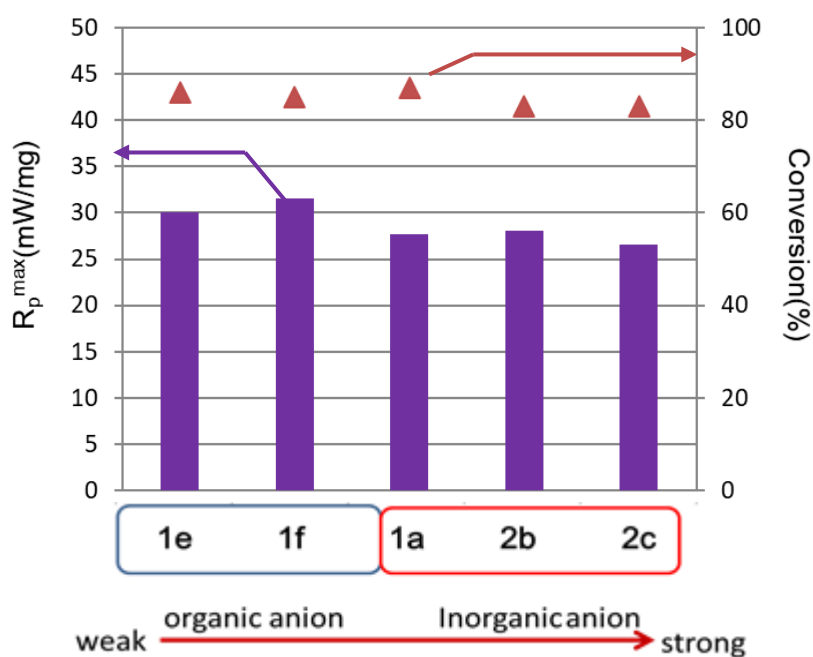


Fig.2-17 : Radical photopolymerization applying a UV- LED emitting at 395 nm. The sensitizer ($[\text{Sens}_2] = 2.35 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{IS}] = 3.7 \times 10^{-5} \text{ M}$) were investigated in TPGDA. Light intensity: 75 mWcm^{-2} .

2-5-3 : 光酸発生の励起波長依存性

上式 (2-13) で示したように、露光により発生するカチオン/求電子種 (プロトン; H^+) の定量について、指示薬としてローダミン B ラクトン (RhB-L) を用いて検討を行った。RhB-L は式 (2-14) で示すように、酸と反応して開環体ローダミン B (RhB-H) となり、強い赤色を呈する⁽¹⁴⁾。その吸光度を測定することで、生成する酸の定量化を行うことができる。ローダミン B (RhB-H) の吸収スペクトルを Fig.2-18 に示した。

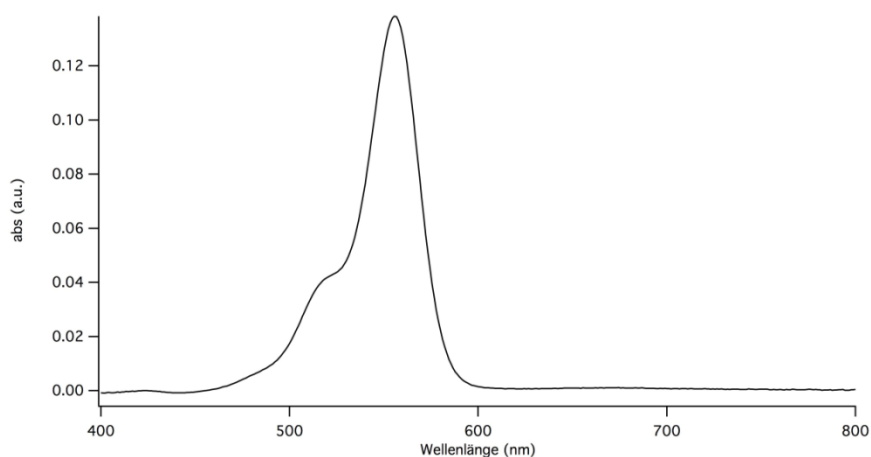
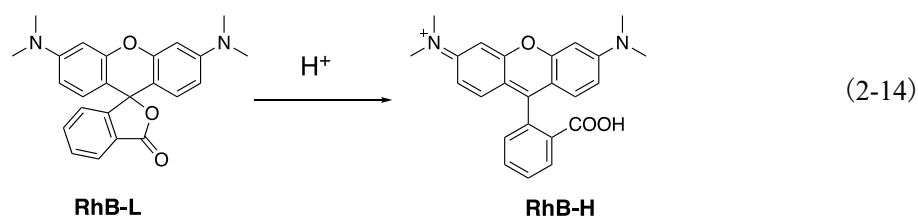


Fig.2-18 : Absorption spectrum of rhodamine B (colored form; RhB-H)

まず、増感剤 $4.1 \times 10^{-5} M$ および開始剤 $5.57 \times 10^{-4} M$ のアセトン溶液に NIR-LED 光源を用いて 790nm の近赤外光 ($50 mW cm^{-2}$) を露光し酸発生量を測定した。Fig.2-19 に酸発生量の経時変化を示す。

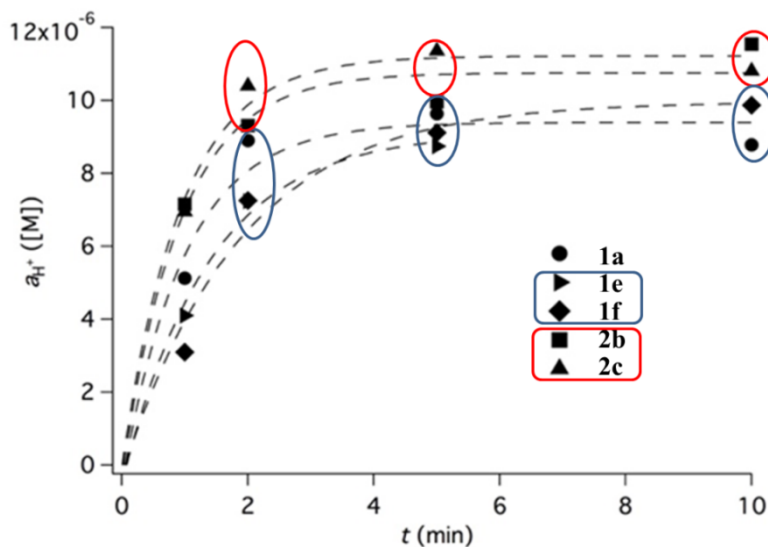


Fig.2-19 : Cation activity observed after exposure of sensitized photopolymerization applying NIR exposure at 790 nm ($[\text{Sens}_1] = 4.1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{IS}] = 5.57 \times 10^{-4} \text{ M}$; Medium acetone, Light intensity: 50 mWcm^{-2}).

1a を基準とし、各系の反応性を比較したところ、2b と 2c は露光初期の酸発生速度が高く、かつ最終的に生成する酸の量が最も多い。また、無機系アニオン (b, c) の方が有機系アニオン (e, f) よりも酸発生酸効率はやや高かった。

次に、同様にして増感剤 $1.14 \times 10^{-4} \text{ M}$ および開始剤 $5.57 \times 10^{-4} \text{ M}$ のアセトン溶液に UV-LED 光源で 395nm (200 mWcm^{-2}) の紫外光を露光し、酸発生量を測定した。Fig.2-20 にその結果を示す。

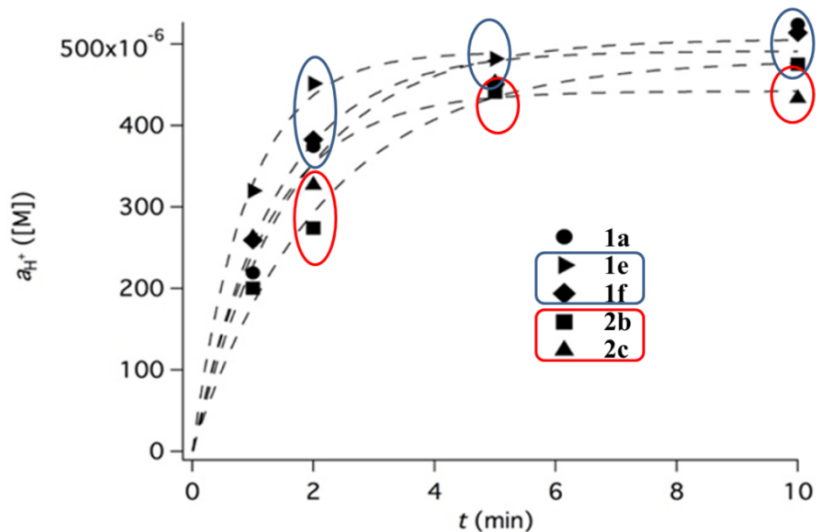


Fig.2-20 : Cation activity observed after exposure of sensitized photopolymerization applying UV-LED exposure at 395 nm ($[\text{Sens}_2] = 1.14 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{IS}] = 5.57 \times 10^{-4} \text{ M}$; Medium acetone, Light intensity: 200 mWcm^{-2}).

紫外光露光の場合、近赤外光露光の場合と逆に **1e** と **1f** が露光初期の酸発生速度が高くなつた。また、有機系アニオン (**e, f**) の方が無機系アニオン (**b, c**) よりも発生酸量やや多い傾向にある。

Table.2-1 に、ヨードニウム塩の種類と照射光の波長 (395nm、790nm) の違いによる酸の最大発生量を比較としてまとめた。

Table.2-1 : Comparison of cation activity observed after exposure during sensitized photopolymerization applying NIR exposure at 790 nm ($[\text{Sens}_1] = 4.1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{IS}] = 5.57 \times 10^{-4} \text{ M}$; Medium acetone, Light intensity: 50 mWcm^{-2}), or UV-LED exposure at 395 nm ($[\text{Sens}_2] = 1.14 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{IS}] = 5.57 \times 10^{-4} \text{ M}$; Medium acetone, Light intensity: 200 mWcm^{-2}).

| IS | $a\text{H}^+ (10^{-6}\text{M})$ | |
|-----------|---------------------------------|-----------------|
| | Sens_1 | Sens_2 |
| 1a | 8.7 | 520 |
| 1e | 8.8 | 480 |
| 1f | 9.9 | 510 |
| 2b | 11.5 | 470 |
| 2c | 10.8 | 430 |

酸発生は上式 (2-13) にて示した反応に従い **Sens** の分解により起こるので、酸の発生量は **Sens** の量に依存すると考えられる。ところが、紫外光露光の場合 Sens_2 の濃度から想定されるよりも多くの酸の発生を示している。例えば、**1a** の場合、 Sens_2 の量 $1.14 \times 10^{-4} \text{ M}$ に対し、それよりも多い $5.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ の酸が発生している。またこれはヨードニウム塩 **1a** の添加量 $5.57 \times 10^{-4} \text{ M}$ の 93% に達している。

ここで吸収光量について考える。紫外光露光では 10 分間の照射で積算光量は 120 Jcm^{-2} となり、吸収光量は約 $1.22 \times 10^{19} \text{ photon cm}^{-2}$ となる。一方近赤外光露光では 10 分間の照射で積算光量は 30 Jcm^{-2} となり吸収光量は約 $1.2 \times 10^{19} \text{ photon cm}^{-2}$ となる。つまり、増感剤によって吸収された光子数はどちらの露光波長でもほぼ同じであった。しかし酸の発生量は 40~50 倍程度の差に達している。やはり、紫外光励起と赤外光励起の増感メカニズムに差がある可能性が示唆される。

そこで、増感機構について考察する。

増感剤 Sens_2 を含む紫外光による増感メカニズムについては既に詳細に検討されており (3, 21, 47)、その概要を Fig.2-21 に示す。増感剤である Sens_2 は紫外光照射により励起し、三重項励起状態となる。この励起分子 Sens_2^* とヨードニウムカチオンでエキシプレックスを

形成後電子移動が起こりヨージルラジカルと酸化体 **Sens₂⁺** が生成する。**Sens₂⁺** はマトリックスから水素引き抜き、カチオンとなった後ケト型に戻る際に酸を放出し、元の **Sens₂** に戻る (右側)。もしくは **Sens₂⁺** が直接水素引き抜きを行いケチルラジカルとなり、これがヨードニウムカチオンにより酸化されカチオン種となり、先ほどと同様に酸を放出して元の **Sens₂** に戻る (左側)。このように、増感剤は水素引き抜きを経て酸を発生しながら再生している。

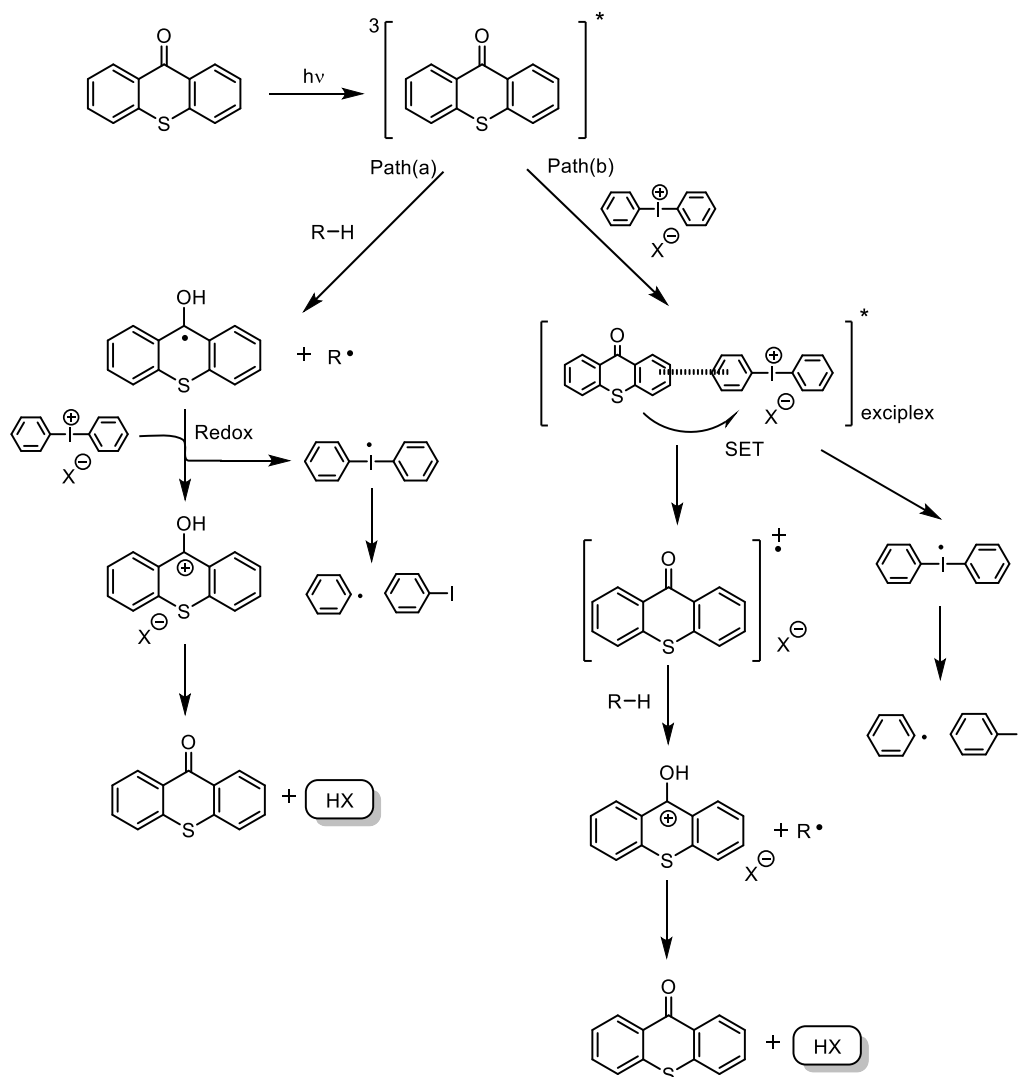


Fig.2-21 : Photosensitization mechanism of iodonium salt with thioxanthone as a sensitizer based on electron and hydrogen transfer.

一方、近赤外増感剤 **Sens₁** を含む近赤外光による増感機構について、その概要を Fig.2-22 に示す。

Sens₁ が近赤外光を吸収して励起一重項状態である **Sens₁^{*}** を形成する。**Sens₁^{*}** からヨードニウムカチオンへの一電子移動により、ヨードニウム塩が還元され、ヨージルラジカルと

酸化体 $\text{Sens}_1^{+\cdot}$ が生成される。 $\text{Sens}_1^{+\cdot}$ は速やかに低分子量の分解生成物に分解し酸を発生するので、電子移動は不可逆的になる。また、ヨージルラジカルは高効率で切断し、開始ラジカルを生成する。

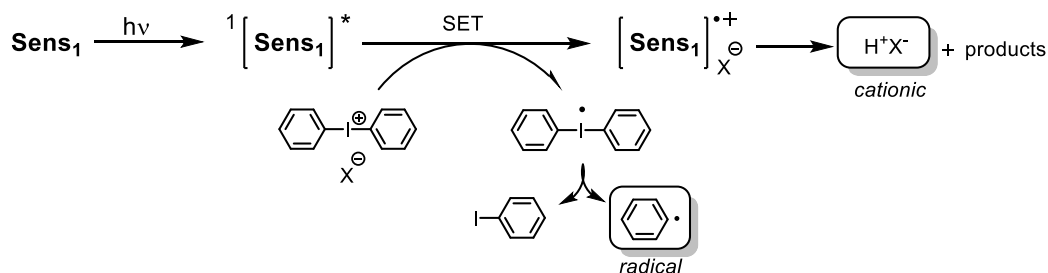


Fig.2-22 : Reaction mechanism for NIR-initiated radical polymerization based on electron transfer. The pathways to generate initiating radicals in the redox system comprising the NIR-dye (Sens_1) as electron donating moiety and the iodonium salt as electron acceptor functioning as radical initiator.

2-5-1でも述べたとおり、一重項励起状態を利用した増感メカニズムを効率よく進めるには、電子移動後に生成する化合物が速やかに分解するなど、逆電子移動の発生を抑制することが必要となる。そうでなければ、ヨージルラジカルと $\text{Sens}^{+\cdot}$ との間の逆電子移動がそのような一重項系で支配的になり、開始剤ラジカル形成の効率が低下することになる。

本系では、ヨージルラジカルと酸化体 $\text{Sens}^{+\cdot}$ が高速で分解するので、逆電子移動の効率が低下する。その結果、近赤外光というエネルギーの弱い光によっても効率よく酸を発生させられたと考えられる。

このように、紫外光の増感機構では励起寿命の長い三重項状態 (寿命 $\sim 10^{-6}\text{s}$) を利用し、かつ増感分子が元に戻る機構であるのに対し、近赤外光の増感機構では励起寿命が短い一重項状態 (寿命 $\sim 10^{-9}\text{s}$) を利用し、不可逆的な分解を利用している点で発生酸量に違いが生じたと考えられる。

また、B.Strehmel らによれば、 Sens_1 と類似化合物 **4** の光分解物を分析した結果、Fig.2-23 に示したような含窒素化合物の生成が認められており、これにより生成した酸の一部がトラップされることを示唆している⁽¹⁵⁾。近赤外増感剤 Sens_1 を用いた場合も同様に塩基性の分解生成物が生じ、それが生成した酸をトラップすることにより見かけの酸生成量が減少している可能性がある^(14, 15)。

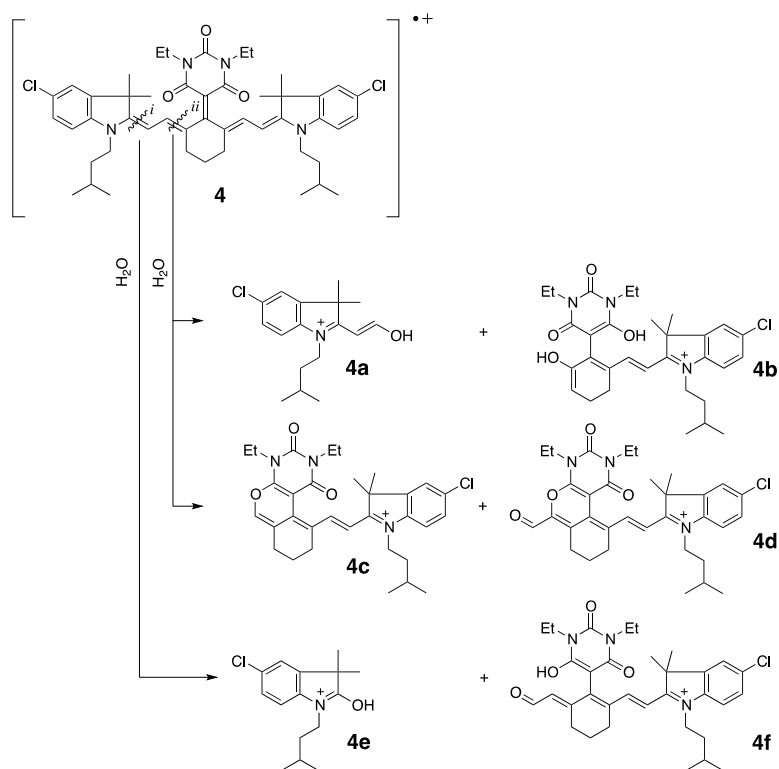


Fig.2-23 : Possible photoproducts of Sensitizer 4⁽¹⁵⁾

2-5-4 : まとめ

本研究によって、これまで産業的に広く利用されてきたヨードニウム塩の対アニオンであるテトラフェニルボレートアニオンや PF_6^- アニオンに代わる、有用なアニオンを見出すことができた。これらは主に弱配位性アニオンで、画像形成用途⁽⁹⁻¹¹⁾や LED を光源とする紫外～近赤外硬化用途全般に広く利用できると考える。また、アニオン **b** および **c** を比較することで、強すぎる疎水性は、単純にモノマーへの高い溶解性をもたらすことがあっても、モノマー中でのヨードニウム塩の解離状態に影響し、親-疎水性の両方の特徴の中間体の溶媒和を必要とする分子内電子移動を低下させる要因になることが予想される。しかしながら、親水性が強いとモノマー中での凝集が促進し溶解性を低下させてしまう主要因となる⁽¹²⁾。従って、アニオンの構造設計において親水性疎水性のバランスを持たせることが必要であることが分かった。

また、励起波長ならびにこれに合わせた増感剤システムの違いにより活性種の発生効率が異なることが分かった。

2-6 : 近赤外応答性カチオン重合

産業的に現状用いられている UV カチオン重合用モノマーとしてはエポキシ、オキサタン、ビニルエーテル等で、いずれも酸素原子を含む（環状）エーテル化合物のみである。そこで光応答性カチオン重合性モノマーの適用拡張の観点で、アジリジン化合物の光重合の可能性を検討した。エポキシ化合物とアジリジン化合物の光カチオン重合機構を Fig.2-24 に示す。エポキシ基のカチオン重合はエポキシ基にプロトンが付加した後エポキシの開環により生じたカルボカチオンが重合末端となり重合が進行するのに対し、アジリジニル基を有するモノマーのカチオン重合における成長反応はアンモニウムカチオンであり求核性の高い窒素原子が α 炭素を求核攻撃して進行する⁽⁴⁸⁾。このときアンモニウムカチオンはカルボカチオンよりも安定であり、また、エポキシのカチオン重合系では少量の水は停止反応の要因となるが、アジリジンの系では水が停止反応に寄与しない。本検討では、カチオン重合性のモノマーとしてアジリジニル基を複数有する多官能モノマーを用い、近赤外照射によるカチオン重合の検討を行った。

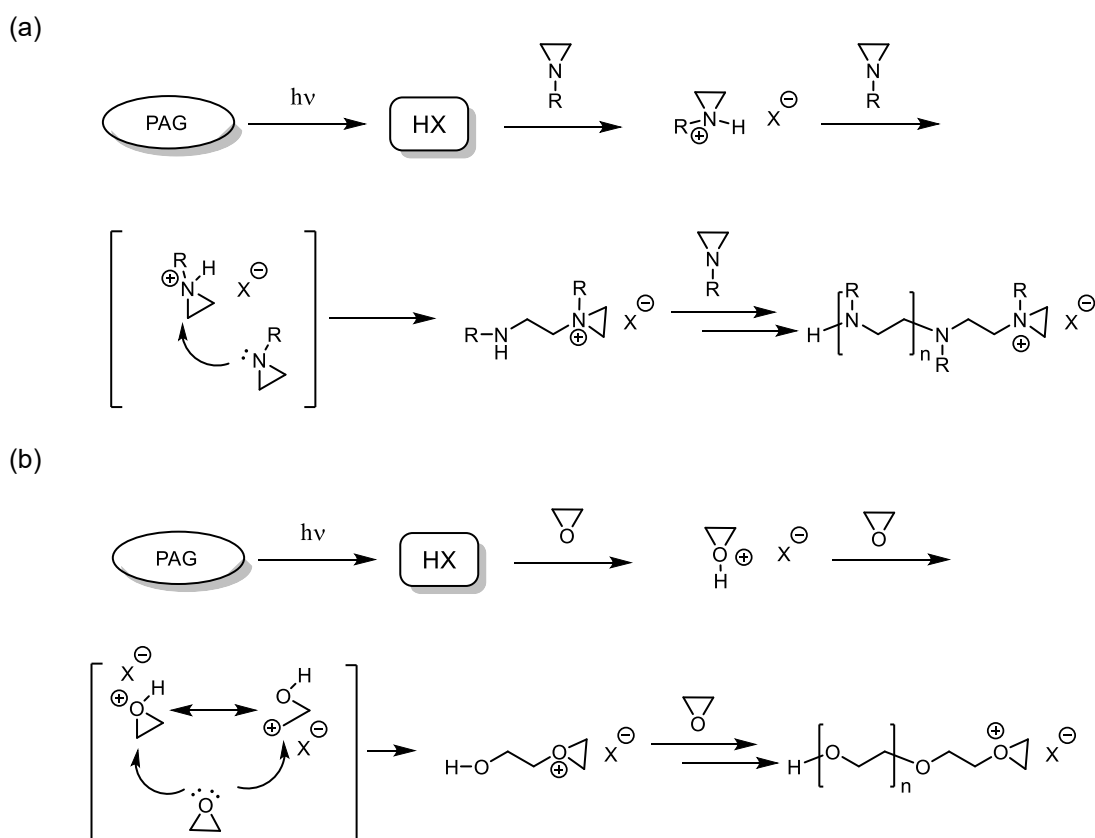
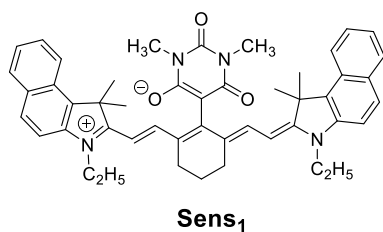


Fig.2-24 : The mechanism of cationic photopolymerization for (a) adiridine and (b) epoxide.

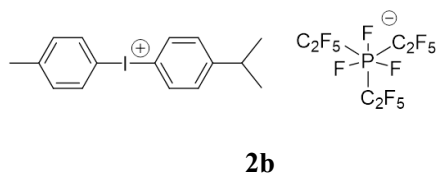
2-6-1: 多官能アジリジンの光カチオン重合

下図 (Fig.2-25) に示すように、アジリジニル基含有モノマーとして **PZ-28** および **PZ-33** を用い、近赤外増感色素として **Sens₁**、開始剤としてヨードニウム塩 **2b** を用いて検討を行った。光源は NIR-LED (790nm) あるいは、高圧水銀灯 (ブロードバンド) を用い、励起波長による違いについて検討した。なお、高圧水銀灯による照射では波長カットフィルターを用いることなく露光し、増感剤なしで反応を行った。FT-IR を用いてアジリジニル基の減少を測定した。

(増感剤)



(ヨードニウム塩)



(モノマー)

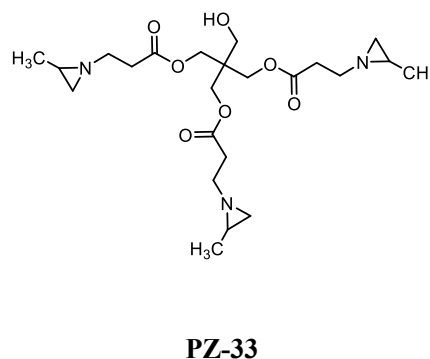
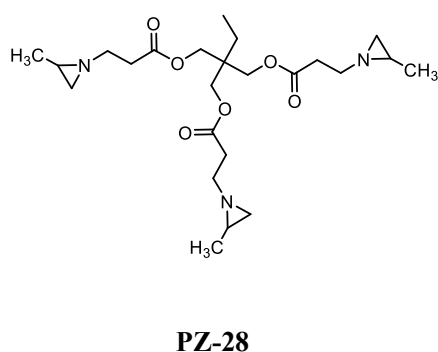


Fig.2-25: Chemical structure of sensitizer (**Sens₁**), iodonium salt **2b**, and aziridine monomers (**PZ-28** and **PZ-33**).

Fig.2-26 にモノマーPZ-33 に近赤外増感剤 Sens₁、開始剤 2b を添加し光照射した後 24 時間放置した硬化フィルム、あるいは PZ-33 に開始剤 2b のみを添加し光照射した後 24 時間放置した硬化フィルムの FT-IR を示す。まず、PZ-33 の赤外吸収スペクトルを測定した。730-740cm⁻¹ に PZ-33 のアジリジン基固有の振動吸収が観察されるが、これに高圧水銀灯を用いて UV 光照射 (300mWcm⁻²) した場合、アジリジニル基が反応し吸光度は 0.19 に減少した。一方、790nm の近赤外光 (30 mWcm⁻²) を照射したときには IR 吸収強度は 0.17 にまで減少した。このように UV あるいは NIR-LED を照射した場合では反応率の違いが観察された。

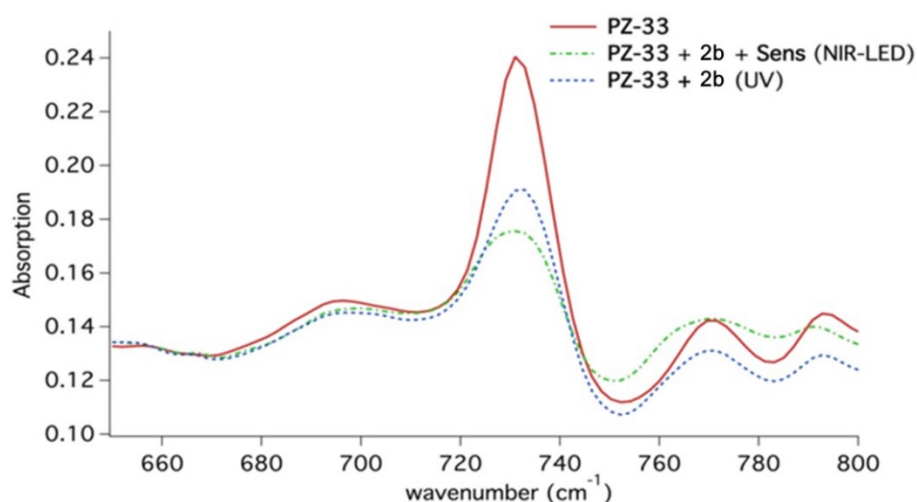


Fig.2-26: Cationic photopolymerization applying a NIR LED (emitting at 790 nm) and UV (high-pressure mercury lamp). The sensitizer ($[\text{Sens}_1] = 6.8 \times 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$, $[\mathbf{2b}] = 2.6 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$) were investigated in PZ. Light intensity: NIR-LED: 50 mWcm⁻², UV: 500mWcm⁻².

次に、紫外光照射 (高圧水銀灯) あるいは近赤外光照射 (NIR-LED) におけるモノマーの転化率を 2 種のモノマーPZ-28 および PZ-33 で比較し、その結果を Table.2-2 に示した。

Table.2-2 : Summary of conversion degree on aziridine groups obtained after NIR LED and UV exposure

| light source | PZ-28 | PZ-33 |
|--------------|-------|-------|
| NIR-LED | 63 | 60 |
| UV | 72 | 37 |

近赤外光照射ではいずれのモノマーも転化率はほぼ同じであったのに対し、紫外光照射の場合 PZ-33 と PZ-28 の場合で転化率に大きな差があった。両モノマーの官能基数は共に

3つで同じであるが、反応性の違いには照射光子数とモノマーの粘度が影響していると考えられる。

そこで照射光子数について考える。紫外光照射では照度が大きい、ベルトコンベア式の高圧水銀灯を用いた。積算光量は 3Jcm^{-2} であったが、1回あたりの照射量は 500mJcm^{-2} でこれを6回繰り返している。また、1回あたりの照射時間は1sであったことから、一秒間あたりの光子数は約 $5.5 \times 10^{18} \text{ photon cm}^{-2}$ となる。近赤外光照射ではLEDアレイを用いており、10分間の照射で積算光量は 30Jcm^{-2} であったが、一秒間あたりの光子数は約 $2.2 \times 10^{17} \text{ photon cm}^{-2}$ となる。すなわち、紫外光照射の場合、単位時間あたりにより多くの光子が照射されたことになり、その結果多くの開始種が急激に発生したと考えられる。

開始種が多く発生することで急速に架橋反応が起こり、多くの未反応モノマーが残ってしまったと考えられる。これを「かご効果」といい、周囲の粘度にも影響される。特に粘度が高いPZ-33はPZ-28に比べ粘度が著しく大きいためこの効果が大きかったと考えられる。

一方、近赤外増感剤を用いた近赤外光照射においてはどちらのモノマーでも同様な反応率で反応が進行した。カチオン重合ではラジカル重合と異なり、活性種の再結合がないので活性種の局所濃度が高くても失活がおこらず、また近赤外光照射では単位時間あたりの光子数が少ないため紫外光照射と比べて発生する活性種の量が少ないながらも、アジリジン重合では水分による停止反応が起こらないことから、暗反応にて十分な架橋反応が起こったと考えられる。

本節ではアジリジンをモノマーとする新規な光カチオン重合が低速ながら進行することが明らかとなった。しかし十分な硬化が進むために常温で24時間必要であった。産業的実用性を考慮すると、加熱などさらに重合速度を高める工夫が必要があると思われる。

2-7：結論

本章では近赤外光LEDを光源とする光ラジカル重合系および光カチオン重合系について、どちらの開始剤でもあるヨードニウム塩について着目し、中でも対アニオンに注目してその構造とモノマーへの溶解性、およびモノマー中での解離度を検討し、これらと反応性について関連性を検討した。カチオン重合性に非常に重要となるアニオンである弱配位性アニオンがラジカル重合系の開始効率に極めて重要であることを見出した。また、照射する光の波長（近赤外と紫外）とその増感機構の違いによる反応性の違いが見出され、ラジカル反応性および酸の発生効率にも差が見出された。この違いについては照射する光が有するエネルギーの差に基づいており、ひいては励起エネルギーの差に関連し、どちらも「励起した増感剤からの電子移動によるヨードニウム塩の分解」という機構でありながら、用いる増感剤の違いとその分解メカニズムに違いがあり、この違いが照射光の波長の違いによる反応性差に繋がっていると考えられる。

また、光カチオン重合では UV 系で用いられるエポキシモノマーではなく、求核性の高いアジリジンを官能基とする多官能モノマーとすることで、NIR-LED を光源とする近赤外光による光カチオン重合を達成した。アジリジン系モノマーは現状熱反応型架橋剤として用いられることが多く、今後アジリジンモノマーを主成分とする新たなフォトポリマーへの応用が期待される。

光子エネルギーは波長に比例するので、紫外から近赤外へと長波長になることでエネルギーが減少する。現状フォトポリマーをけん引する光源は UV 光であり、産業用 LED 光源も非常に出力の大きい光源が開発されている。一方で NIR-LED は UV に比べて出力の点でまだまだ追い付いていない。引き続き高効率な開始剤系を開発していく必要がある。

2 – 8 : 参考文献

1. J. V. Crivello and K. Dietliker, Photoinitiators for free radical cationic and anionic photopolymerisation, 2nd edition; Edited by G. Bradley, John Wiley & Sons, **1998**.
2. W. A. Green, Industrial Photoinitiators: A Technical Guide, CRC Press, **2010**.
3. J.-P. Fouassier and J. Lalevée, Photoinitiators in Polymer Synthesis, Wiley-VCH, **2012**.
4. J. V. Crivello and J.H.W. Lam, *Macromolecules*, **1977**, 10, 1307.
5. J.V. Crivello, *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 62, 1.
6. H.J. Timpe and V. Schikowsky, *J. prakt. Chem.*, **1989**, 331, 447.
7. J.-P. Fouassier, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, X. Allonas and C. Ley, *Materials*, **2010**, 3, 5130.
8. B. Strehmel, C. Schmitz, T. Brömme, A. Halbhuber, D. Oprych and J.S. Gutmann, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2016**, 29, 111.
9. H. Baumann, *Chem. Unserer Zeit*, **2014**, 48, 14.
10. H. Baumann, T. Hoffmann-Walbeck, W. Wenning, H.-J. Lehmann, C.D. Simpson, H. Mustroph, U. Stebani, T. Telser, and A. Weichmann, R. Studenroth, Imaging Technology, 3. Imaging in Graphic Arts, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2015**, p. 1.
11. B. Strehmel, S. Ernst, K. Reiner, D. Keil, H. Lindauer, and H. Baumann, *Z. Phys. Chem.*, **2014**, 228, 129.
12. T. Brömme, D. Oprych, J. Horst, P. S. Pinto, and B. Strehmel, *RSC Advances*, **2015**, 5, 69915.
13. T. Brömme, C. Schmitz, D. Oprych, A. Wenda, V. Strehmel, M. Grabolle, U. Resch-Genger, S. Ernst, K. Reiner, D. Keil, P. Lüs, H. Baumann, and B. Strehmel, *Chem. Eng. Technol.*, **2016**, 39, 13.
14. C. Schmitz, A. Halbhuber, D. Keil, and B. Strehmel, *Prog. Org. Coat.*, **2016**, 100, 32.
15. T. Brömme, C. Schmitz, N. Moszner, P. Burtscher, N. Strehmel, and B. Strehmel, *ChemistrySelect*, **2016**, 1, 524.
16. T. Brömme, J. Moebius, S. Schäfer, C. Schmitz, and B. Strehmel, *Eur. Coat. J.*, **2012**, 9, 20.
17. J. Zhang, X. Sallenave, T.-T. Bui, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier and J. Lalevee, *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, 216, 218.
18. S. Shi, F. Karasu, C. Rocco, X. Allonas and C. Croutxe-Barghorn, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2015**, 28, 31.
19. F. Karasu, C. Croutxe-Barghorn, X. Allonas and L.G.J. Ven, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, 52, 3597.
20. C. Schmitz and B. Strehmel, *ChemPhotoChem*, **2017**, 1, 26.
21. W. D. Cook, S. Chen, F. Chen, M. U. Kahveci and Y. Yagci, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 5474.
22. P. Xiao, F. Dumur, J. Zhang, M. Bouzrati-Zerelli, B. Graff, D. Gigmes, J.-P. Fouassier and J.

- Lalevée, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **2015**, 53, 1806.
23. J.-P. Fouassier, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, X. Allonas and C. Ley, *Materials*, **2010**, 3, 5130.
 24. A. Kunzea, U. Müller, K. Tittes, J.-P. Fouassier, F. Morlet-Savary, *J. Photochem. Photobio. A*, **1997**, 110, 115.
 25. I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, and I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 2.
 26. T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, and I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 789.
 27. I. Krossing, and I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2066.
 28. J. V. Crivello, J. H. W. Lam, J. E. Moore and S. H. Schroeter, *J. Radiat. Curing*, **1978**, 5, 7.
 29. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chem.*, **2001**, 3, 156.
 30. M.-C. Tseng, Y.-M. Liang and Y.-H. Chu, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 6131.
 31. S. D. Ittel, L. K. Johnson and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1169.
 32. W. E. Piers and T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 345.
 33. N. Ignat'ev, and P. Sartori, *J. Fluor. Chem.*, **2000**, 101, 203.
 34. F. Kita, H. Sakata, S. Sinomoto, A. Kawakami, T. Sonoda, H. Nagashima, J. Nie, N. V. Pavlenk and Y. L. Yagupolskii, *J. Power Sources* **2000**, 90, 27.
 35. a) P. Wasserscheid, and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, **2007**.
 b) V. Strehmel, *Chem. Ing. Tech.*, **2011**, 83, 1443.
 c) V. Strehmel, S. Berdzinski, L. Ehrentraut, C. Fassbender, J. Horst, E. Leeb, J. Liepert, M.-P. Ruby, V. Senkowski, P. Strassburg, *P Prog. Org. Coat.*, **2015**, 89, 297.
 36. T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071.
 37. P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772.
 38. N. D. Ignat'ev, A. D. Kucheryna, U. D. Welz-Biermann, and H. P. D. Willner, Merck, DE10357360 A1, 2005.
 39. A. Shiraishi, Y. Ueda, M. Schlöpfer, C. Schmitz, T. Brömme, D. Oprych, and B. Strehmel, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **2016**, 29, 609.
 40. A. Shiraishi, H. Kimura, D. Oprych, C. Schmitz, and B. Strehmel, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **2017**, 30, 633.
 41. Y. S. Vygodskii, D. A. Sapozhnikov, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, N. V. Ignat'ev, M. Schulte, P. S. Vlasov and I. A. Malyshkina, *Polym. J.*, **2011**, 43, 126.
 42. Y. Toba, M. Saito, and Y. Usui, *Macromolecules*, **1999**, 32, 3209.
 43. a) T. Ikeda, T. Mukai, H. Kimura, San-Apro, JP 2012022227 A 20120202, 2012.
 b) H. Kimura, M. Date, San-Apro, JP 2007262401 A 20071011, 2007.
 c) T. Ikeda, JP 2012056915 A 20120322, 2012.
 d) H. Kimura, M. Date, J. Yamamoto, *J. Network Polym., Japan*, **2007**, 28, (3), 101.
 44. G. R. Tryson, and A.R. Schultz, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1979**, 17,

- 2059.
45. a) M. M. Alam, O. Ito, Y. Toba, Y. Usui, *Macromolecules*, **1998**, 31, 6022.
b) Janina Kabatc, Beata Jędrzejewska, Jerzy Pączkowski, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2365.
46. Gaussian 09, Revision D.01
47. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
48. I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. DesMarteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, N. V. Ignat'ev, N. V. Kondratenko, A. Y. Volkonskii, V. M. Vlasov, R. Notario, P.-C. Maria, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3047.
49. I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, and M. Mishima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5114.
50. S. A. Föhrenbacher, M. J. Krahfuss, L. Zapf, A. Friedrich, N. V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 3504.
51. R. Schwalm, *UV Coatings. Basics, Recents Developments and New Applications*, Elsevier, Oxford, **2007**.
52. E. H. Schacht, and E. J. Goethals, *Makromol. Chem.*, **1974**, 175, 3447.

第3章 近赤外光応答性 ラジカル／カチオン ハイブリッド硬化システム

3-1：緒言

光ラジカル重合⁽¹⁻¹⁰⁾または光カチオン重合⁽⁹⁻¹⁰⁾に関する新しい光重合の手法は、最近数年の間で大きな関心を集めている⁽¹¹⁻¹²⁾。また、ポリマーの物性や機能を制御するために分子量およびその分布を制御することを意図したリビング重合法が知られており、これを取り入れた光ラジカル重合に基づく精密重合技術が注目されている^(3, 4, 13-21)。重合方法としてRAFT^(3, 4, 19-21)重合やATRP^(13-15, 22, 23)、照射する光の波長としては紫外⁽¹⁶⁾のみならず、可視⁽¹⁷⁾や近赤外^(13, 18)に至るまで、光を利用した精密重合技術に関連する多くの報告がある。中でも酸素下での光ラジカル精密重合を報告している研究が多く^(6, 8, 19, 21, 24)、注目の高さがうかがえる。一方で、リビングカチオン重合メカニズムに焦点を当てた研究は増えてきたものの、ラジカル重合系と比べるとまだ少ないといえる⁽²⁵⁾。

近年、環境負荷低減の観点から、従来の水銀ランプに代わりに高輝度なLEDデバイスや半導体レーザーといった光源が登場し、簡便かつ高効率に利用できる光源として利用が広がっている^(9, 11, 26-28)。

近赤外増感光重合は、発光波長が808nmまたは980nmを中心とする線状の焦点を備えたcw-NIRレーザーが開発されたことによって印刷分野に登場した⁽²⁹⁻³¹⁾。

また、医療分野、特に歯科材料において、歯の修復のための可視光LEDを光源とする光硬化システムが用いられている^(37, 38)。

紫外光励起による光重合が用いられるコーティングやインク分野では、UV-LEDの導入は徐々になされている。しかしながらUVおよび可視部分に吸収特性を有する添加剤を含む硬化システムにおいて、光の透過性に関して課題が生じている。

そこで、光の透過性を考慮し、近赤外である980nmレーザーを光源としてアップコンバージョンナノ粒子を用いることによってUV光に波長変換し、UV開始剤を含む反応系のラジカル重合を行うことも報告されている⁽³²⁻³⁵⁾。この系では短波長に吸収をもつラジカル重合系であるにもかかわらず、近赤外光を光源とすることにより深い硬化深度が達成されている点に特長がある^(34, 36)。

このように従来のUV光源に代わる新しい可視～紫外LED等の光源に対応する材料の開発が重要な課題となっている。これまでに近赤外光源(NIR-LED)用として増感剤と弱配位性のアニオンを有するジアリアルヨードニウム塩とを組み合わせた開始剤が検討されている^(10, 39-43)。アニオンとしてビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(Tf₂N⁻)は、さまざまなアクリレートコーティング材に用いられている⁽⁴³⁾。フッ素化アルキルリン系アニオン**(b)**^(44, 45)がさらに優れた性能を示し、その適用性は幅広い用途で利用されている⁽⁴⁶⁾。その後、アルミ系アニオン**(d)**を含むヨードニウム塩が報告された^(39, 42)。このアニオンは中心アルミニウムアニオンを保護するパーフルオロアルキル骨格を有し、より優れた

安定性を実現している⁽³⁹⁾。これらの新規材料の開発によって、それまで広く使用されていた PF₆⁻アニオン (**a**) は特定の条件で HF を放出することがあるという問題を解決することができた^(47, 48)。

近赤外光領域に感度をもつ増感カチオン重合は、メソ位にバルビツール酸基を有する近赤外線吸収剤を用いる系で報告されている^(43, 45, 49)。この増感剤を使用した場合、光分解物として塩基性化合物を生成するため、通常のカチオン重合には不利であるが、アジリジンモノマーを用いることでカチオン重合を行うことができる⁽⁵⁰⁾。その後 2019 年には増感剤分子の中央部分に特殊な構造を導入し塩基性光生成物の形成を防止することによってエポキシドのカチオン重合ができること報告されている^(9, 50)。

光カチオン重合性モノマーとしては、アジリジン⁽⁵⁰⁾とエポキシド^(9, 10)のみならず、ビニルエーテル⁽⁵¹⁾またはオキセタン⁽⁵²⁻⁵⁶⁾を含むモノマーも検討されており、これらのモノマーを用いて相互侵入ポリマーネットワーク (IPN) の形成への応用が検討されている^(52, 53)。これらの系では増感剤の内部転換によって生じる熱を利用して反応を制御する技術が用いられている^(11, 26)。オキセタンは、光カチオン重合系での架橋剤として用いることができるため^(52, 53)、電子部品等へ応用されている^(57, 58)。オキセタンはまた、オキソニウムイオンを介して重合するという特徴があるため⁽⁵⁶⁾、エポキシドと比較してアルコールまたはカルボキシ基存在下でも使用できるという特徴がある。

このように光カチオン重合は様々な応用が期待されているが、それを実現するための材料として、光カチオン重合用開始剤の“最良の”アニオンは、いまだに未解明であるといっても差し支えない。R.Liska らによって報告されたアルミ系アニオン **d**⁽³⁹⁾ はカチオン重合性に優れたアニオンであることが示されているが、そのアニオンの分子量が高く (分子量 967) モルあたりでの添加重量が多くなる。産業的観点では添加量はコストに直結する。この欠点を克服するべく、分子量を下げるためにフッ素含有量が少ないアルミ系アニオン **e** (分子量 751) を検討した。同様の観点でアルミ系アニオンより分子量が小さく、カチオン重合性に優れたリン系アニオン **b** (分子量 445)^(44, 46) および **c** (分子量 745) の他、メチドアニオン **f** (分子量 411)⁽⁴⁴⁾ などを用いて比較検討を行った。

3-2 : 実験

3-2-1 : 材料

近赤外増感剤 **1a**、**1d**、**1g** は FEW Chemicals 社から、**1'b** は Spectrum Info 社から入手した。ヨードニウム塩 **2a** は TCI から、**2d** は FEW Chemicals 社から入手し、これらはさらに精製することなく使用した。その他ヨードニウム塩 **2b**、**2c**、**2e**、および **2f** は、第 2 章にて得られたヨードニウム塩を使用した。ラジカルモノマー **M1** (トリメチロールプロパントリアクリレート、TMPTA) およびラジカルモノマー **M1b** (ラウリルメタクリレート、LMA) は Sigma Aldrich 社から購入し、モノマーに含まれる重合禁止剤は、事前に Al_2O_3 (Carl Roth 社) のカラムに通すことによって除去を行った。エポキシモノマー **M2a** は OMNILANEOC1005 として IGM レジン社から入手した。エポキシモノマー **M2b** は Epikote357 として Hexion 社から入手した。ビニルエーテルモノマー **M3** は Sigma Aldrich 社から入手した。オキセタンモノマー **M4a** (OXT-03) および **M4b** (OXT-04) は、Gurun Technology 社から入手した。**M2**~**M4** モノマー類は受け取ったままの状態で使用した。上記の他のすべての化学薬品および溶媒は、それ以上の精製は行うことなく使用した。

光源

395 nm、805 nm、および 870nm で発光する高出力 NIR 光源を使用した。

805nm : 照度 1.2Wcm^{-2} (距離 3cm)、Phoseon 社。

露光サイズ : $8\text{cm} \times 13\text{cm} \times 3\text{cm}$ 、利用可能な露光領域は、前述の距離で 1.4cm^2 。

870nm : 照度 1Wcm^{-2} (距離 1cm)、EASYTEC 社。

リアルタイム FTIR に使用。利用可能な露光領域は、前述の距離で 1cm^2 。

395nm : 照度 1.2Wcm^{-2} (距離 3cm)、EASYTEC 社。

露光サイズは $10\text{cm} \times 20\text{cm} \times 5\text{cm}$ 、利用可能な露光領域は、前述の距離で 3cm^2 。

Fig.3-1 に今回使用した 3 つの LED 光源の一般的な発光スペクトルを示した。

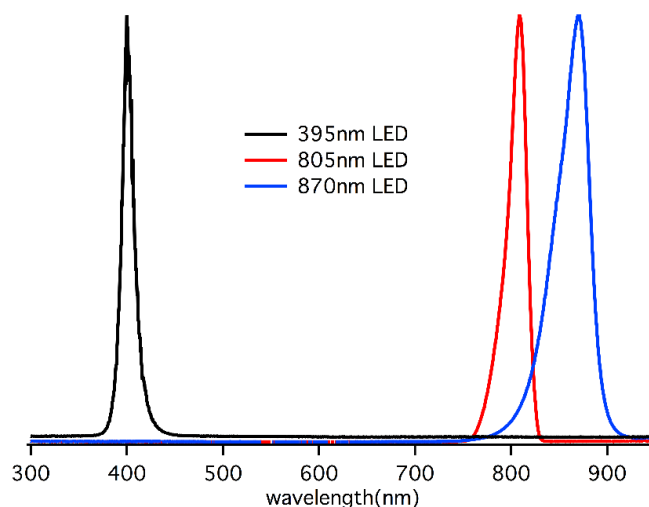


Fig.3-1 : Emission spectra of 805nm NIR-LED(red), Emission spectra of 870nm High-power NIR-LED(blue), Emission spectra of 395nm NIR-LED(black). The measurement of emission spectra and photo intensity was carried out by a fiber optical spectrometer from Ocean Optics (USB4000).

3-2-2 : 測定

UV-VIS-NIR 吸収測定 :

オキセタンモノマーOXT-03 中での増感剤 **1a**, **1d**, **1g**、および **1'b** の UV-VIS-NIR 吸収スペクトルは、UV-VIS-NIR スペクトル測定装置 (Cary 5000 : Agilent 社) を使用して、2 枚のガラスの真ん中にサンプルを入れて測定を行った。

モノマー反応率 (転化率) の測定ーリアルタイム FTIR :

リアルタイム FTIR 測定装置 (Vertex 70 : Bruker 社) を使用して、種々の増感剤とヨードニウム塩を使用したモノマーの光重合の測定を行った。測定サンプルは、NIR 増感剤 ($6 \times 10^{-3} \text{mmolg}^{-1}$) とヨードニウム塩 ($3.8 \times 10^{-2} \text{mmolg}^{-1}$) をそれぞれのモノマーに溶解することによって調製した。露光は、出力 1.2Wcm^{-2} の 805nmNIR-LED、出力 1Wcm^{-2} の 870nmNIR-LED を用いて行った。スペクトルは ATR モードで取得した。膜厚は $20 \mu\text{m}$ で行った。 810cm^{-1} のピーク面積を使用して、ラジカルモノマーM1 の転化率を決定した。同様に 975cm^{-1} のピーク面積を使用してエポキシモノマーM2a の転化率を決定し、 915cm^{-1} を使用してエポキシモノマーM2b のエポキシ基転化率を決定し、 830cm^{-1} のピーク面積を使用してオキセタンモノマーM4a とオキセタンモノマーM4b の転化率を決定し、 1650cm^{-1} のピーク面積を使用してビニルエーテルモノマーM3 の転化率を決定した。

光照射による酸発生量の測定：

酸の発生量は、805nm LED 露光装置 (1.2Wcm^{-2}) で露光した後、指示薬としてローダミン B ラクトンを使用して定量した。ローダミン B ラクトンはプロトン化により開環構造となり、マゼンタ色を呈し、そのスペクトルは最大吸収が 556nm に有する。なおスペクトル測定は、UV-VIS-NIR スペクトル測定装置 (Cary 5000 : Agilent 社) を使用した。

実験は以下の手順で行った。近赤外光増感剤 **1**、**1'** ($4.1 \times 10^{-5}\text{M}$) とヨードニウム塩 **2** ($5.6 \times 10^{-4}\text{M}$) を 10mL のラウリルメタクリレート (LMA) または n-ブチルアセテート (BuAc) に溶解し、ガラス製シャーレ (直径 30mm) 内で上記 LED 露光装置にて露光した。溶液を 10mL メスフラスコに移し、揮発による不足分を補充した。スペクトルは、ローダミン B ラクトン ($1.0 \times 10^{-4}\text{M}$) を添加して得られるスペクトルから、増感剤とその光生成物のスペクトルを差し引くことによって補正した。生成された共役酸濃度は、ローダミン B ラクトンの変換に由来する $a\text{H}^+$ として示した。

温度測定：

LED 光源から照射された光による近赤外光増感剤の作用によって生成する熱量を測定するため、フィルム温度の上昇を次の方法にて測定した。**1d** ($6 \times 10^{-3}\text{mmolg}^{-1}$) と **2d** ($3.8 \times 10^{-2}\text{mmolg}^{-1}$) を含む種々のモノマー溶液を硝子板に挟み込み、これに LED 光源 (Phoseon 社) にて 805nm (1.2Wcm^{-2}) 照射時間は 600 秒で照射した。温度は赤外線高感度カメラ (0563 0885 V7 : TESTO 社) によって測定した。なお硬化物の膜厚は $120\mu\text{m}$ であった。

動的粘弾性分析 (DMA)：

フィルムの粘弾性の測定に、3点曲げクランプを備えた動的粘弾性測定装置 (DMA Q800 : TA Instruments 社) を使用した。温度は 50°C から 250°C まで昇温し、昇温速度は 3°C min^{-1} 、周波数は 1Hz、振幅は $1\mu\text{m}$ 、プリロードは 0.01N。この振動荷重の下、貯蔵弾性率 (E') と $\tan\delta$ を測定した。損失弾性率 (E'') と貯蔵弾性率 E' の比が $\tan\delta$ ($\tan\delta = E''/E'$) となる。ガラス転移温度 (T_g) は、 $\tan\delta$ の最大値の位置で決定した。硬化サンプルは、まず近赤外増感剤 **1d** ($6 \times 10^{-3}\text{mmolg}^{-1}$)、ヨードニウム塩 **2d** ($3.8 \times 10^{-2}\text{mmolg}^{-1}$)、および異なるモノマーを含む混合物を調製した。次にサンプルを 1 枚のガラスに置き、次に別のガラスを使用して最初のガラス基板上のサンプルを覆い、周囲からの酸素の影響を抑制した。約 $120\mu\text{m}$ の膜厚を達成するために、 $40\mu\text{m}$ の厚さの 3 枚のテープを用いてこれをスペーサーとした。露光は、805nm NIR-LED (1.2Wcm^{-2} 、10 分) および 395nm UV-LED ($1.1\text{W} \times \text{cm}^{-2}$ 、2 分) にて露光した。

粘度測定：

粘度測定は、ATS Rheosystems の Stresstech レオメーター (MCR102 : AntonPaar 社) を使用して、大気条件下、25°C、振動周波数 1.0s^{-1} 、一定応力 200Pa で行った。M2a、M2b は CP50-1SN5236 の測定システムで測定した。M3、M4a、M4b は、CP25-1SN49618 の測定システムで測定した。それらは、P-PTD200 + H-PTD200SN82112134-82331887 測定セルで測定した。 1.0s^{-1} の発振周波数は、200Pa の一定応力に設定した。

電導度測定：

モノマー中のヨードニウム塩の電導度は、導電率計 (856 導電率計モジュール Methrohm 社) を使用した。ヨードニウム塩の濃度は、 $3.8 \times 10^{-2} \text{mmol g}^{-1}$ で行った。セル定数は、KCl 水溶液を使用して決定した。

量子化学計算：

Spartan16 (Wavefunction 社) を用いて密度汎関数 (DFT) 法により B3LYP/6-31G* レベルで計算を行った。

3-3 : 結果と考察

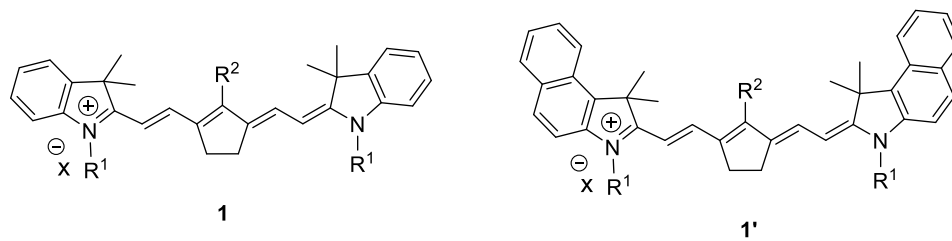
3-3-1 : 増感剤、ヨードニウム塩およびモノマーの選定

近赤外増感剤 :

前章では増感剤の分解によりカチオン重合を阻害する塩基性の分解生成物が形成されることを示した⁽⁴⁹⁾。

近赤外増感剤 **1** および **1'** の構造は対アニオン **X** を有するインドリウム塩構造を有し、インドリウム環およびメソ位置での置換に関して異なり、それぞれ周囲のマトリックスとの適合性と吸収極大の局在化に影響を与える。**Fig.3-2** その構造を示す。インドリウム環の共役構造が **1** から **1'** に拡張された結果、予想される吸収の長波長シフトが生じ、**870 nm NIR** 光源が利用できるようになった。**Table 3-1** に本検討で用いた増感剤の概要を示す。

(増感剤)



(対アニオン **X**)

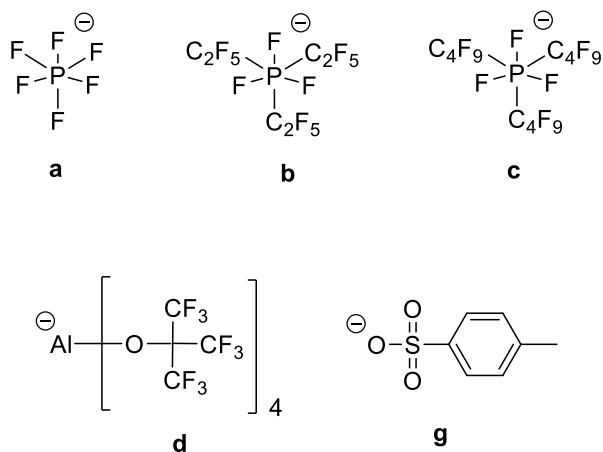


Fig.3-2 : Structure of the NIR sensitizers applied for the investigation of reactivity in cationic photopolymerization.

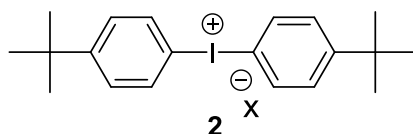
Table 3-1 : Summary of NIR sensitizers used and their respective absorption data in **M4a** taken at 23°C.

| Structure | Anion | R ¹ | R ² | λ _{max} (nm) |
|-----------|----------|---------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 1 | a | n-C ₄ H ₉ | N(Ph) ₂ | 805 |
| 1 | d | n-C ₄ H ₉ | N(Ph) ₂ | 805 |
| 1 | g | n-C ₄ H ₉ | Ph | 799 |
| 1' | b | CH ₃ | N(Ph) ₂ | 849 |

ヨードニウム塩：

用いたヨードニウム塩としては、**Fig.3-3** に構造を示す。第 2 章でも検討に用いたジアリールヨードニウムカチオン **2** ^(43, 49) および対アニオン **a~f** を有する。

(ヨードニウムカチオン)



(対アニオン X)

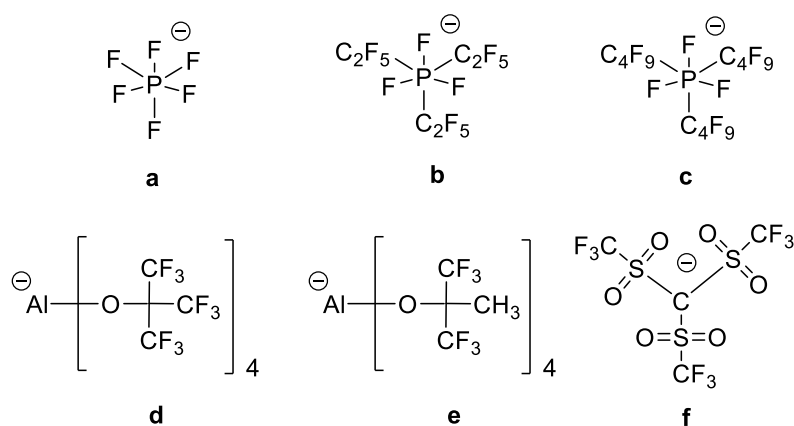


Fig.3-3 : Structure of the iodonium salt

リン酸系アニオン **c** はアニオン **b** と比べさらに長いフッ素化アルキル基を有し、サイズも大きく、アニオンの求核性はさらに低下するために、カチオン重合中の成長するカチオン種との間の相互作用が抑制されることが期待でき、結果カチオン重合性がさらに上昇すると仮定した。さらに、アルミン酸系アニオン **d** の一部の CF₃ 基を CH₃ 基で置き換えたアニ

オン **e** は、この小さな変化がカチオン重合性能にどのように影響を与えるのか検討した。さらに、アニオン **f** は、先に第 2 章にて得た NIR を含む光ラジカル重合での知見を適用するために用いた。また、アニオン **g** は、求核性は高く開始剤には適さないが、より安価で入手しやすいため、実用的観点で利用可能性を検討するために増感剤の対アニオンとして用いた。

また、**1/1'**と **2** は共に対アニオン **X** を有しており、異なるカチオン (**1/1'**と **2**) 間で交換が起こることがあり、特定の状況下ではイオン交換物質の沈殿を引き起こすことがある⁽¹¹⁾。そのため対アニオンの選択には注意が必要となる。

これらを考慮し、**1a/2a**、**1'b/2b**、**1'b/2c**、**1d/2d**、**1d/2e**、**1d/2f**および **1g/2d** の組み合わせを用いて検討を行った。これらのバリエーションにより、**1/1'**と **2** の両方が同じアニオンまたは類似の構造のアニオンを有するため、それぞれの結論を引き出すことができる考えた。

モノマー中での増感剤の吸収特性を確認するために、Fig.3-4 にオキセタンモノマーM4a 中での近赤外増感剤 **1** の吸収スペクトルを示す。同一濃度 ($6 \times 10^{-3} \text{mmol g}^{-1}$) での吸収プロファイルに有意な変化はなく、今回の光重合実験で用いた増感剤の濃度において、凝集体の形成など特に有意な差が見られなかった。

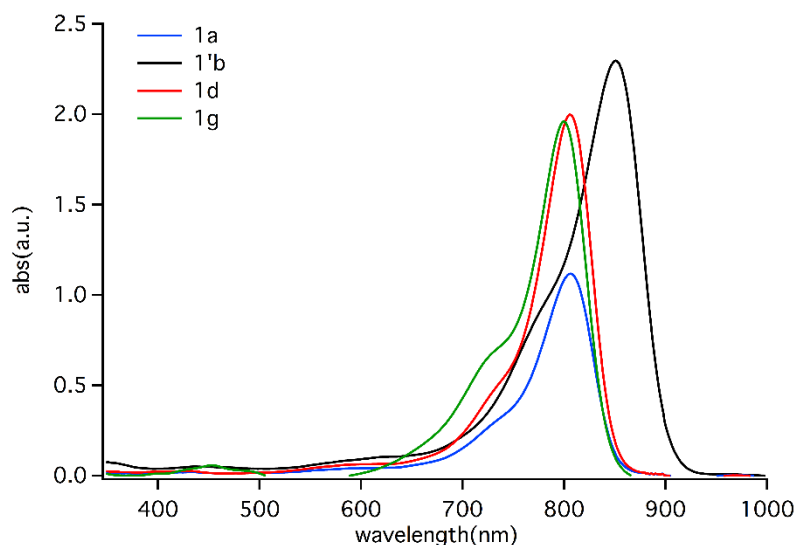


Fig.3-4 : : The absorption spectra of the sensitizers **1a**, **1d**, **1g** and **1'b** in the **M4a** ($[1] = 6 \times 10^{-3} \text{mmol g}^{-1}$).

モノマーの選定：

相互貫入ポリマーネットワーク (IPN) とは複数の架橋ポリマーが互いに共有結合をもたない状態で物理的に絡み合った構造を指す。IPN はポリマーブレンドと異なり、溶媒中で膨潤しても溶出しなく、クリープや流動性が抑止されており、均質なポリマーとして振る舞う。また、各々のポリマーの物理特性が不足していても、これらを一つに組み合わせることによって均質な物性を与え、最終的に材料としての物性向上をもたらす手法である。アクリル樹脂+エポキシ樹脂の系も IPN 形成に検討される組み合わせの一つである。IPN を形成させるには、逐次生成法と同時生成法があり逐次生成法は一つ目の重合により生成した架橋ポリマーを二つ目のモノマーで膨潤させ、次いで重合を行いか架橋させるものである。同時生成法はそれぞれのモノマーが独立して反応し、架橋ポリマーを形成させるものである。本検討では光ラジカル重合と光カチオン重合による同時生成法を検討した。両方が 1 つの相を形成する場合、それらは架橋された M1 と相互貫入ポリマーネットワーク (IPN) を形成する可能性がある。ただし相分離が発生する可能性もあるため、これが問題になる可能性もある^(59, 60)。ラジカル重合は通常カチオン重合よりも速く進行するので⁽⁶¹⁾、ラジカル重合によってすでに形成されたネットワーク中でカチオン重合が進行しづらくなる。したがって、IPN の形成に成功するには加熱などカチオン重合を効果的に進行させるための活性化が必要となる。ヨードニウム塩は分解によってラジカル・酸双方の活性種を生じ、また近赤外光増感剤は失活過程で熱を放出するので、酸⁽¹¹⁾を生成してカチオン重合を開始する近赤外光増感フォトポリマーシステムであれば、IPN 構築により、より優れた物性のポリマーを得ることが期待できる。

Fig.3-5 に、本検討に用いたモノマーを示す。ラジカルモノマーM1 は、ハイブリッドラジカル/カチオン重合システムのラジカル重合の一部を担う。エポキシモノマーM2 およびオキセタンモノマーM4a は、カチオン重合性モノマーであり、架橋剤としての役割をもつ。

オキセタン化合物は、エポキシ化合物とのカチオン重合挙動を比較するためにこの検討に加えた。オキセタン化合物は、求核試薬に対する耐性が低く、共役酸が連鎖成長に顕著な影響を与えることを示しているが⁽⁶²⁾、オキセタン化合物は、アルコールやカルボン酸などの官能基の存在下で耐性が高いオキセタンカチオン⁽⁵⁶⁾を介してポリマー鎖を成長させる。

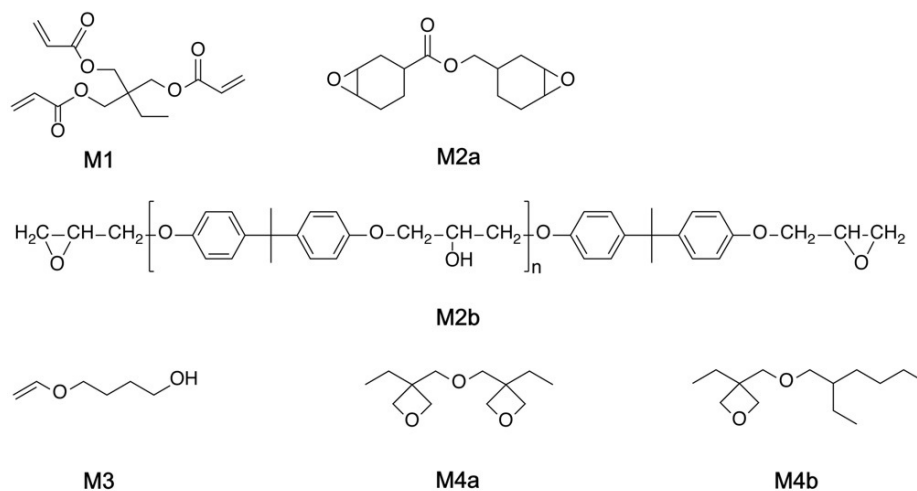


Fig.3-5 : Structure of the different monomers used for radical (**M1**) and cationic (**M2–M4**) polymerization initiated by NIR exposure applying a photoinitiator system comprising **1/1'** and **2**.

3-3-2 : 各種ヨードニウム塩のイオン伝導率と反応性

前章で近赤外光を用いるラジカル重合において、ヨードニウム塩のラジカルモノマー中での解離度が重要であり、これを定量化するためのイオン伝導率（電導度）が、その反応性に一定の相関があることを示した⁽⁴³⁾。すなわちモノマー中でのヨードニウム塩の解離度が高く、電導度が高い場合は反応性が高くなり、電導度が低い場合反応性が低い。

電気化学の分野において、イオン性物質（電解質）の構造と非プロトン性溶媒中のイオン解離の関係を定量的に説明するモデルが知られており、例えば粘度と電導度の間に大まかな反比例の関係があることが知られている（Walden 則）。この法則に則り、Walden-Plot⁽⁶³⁾によってラジカル反応性との関係性を評価したがうまくいかず、モノマーと開始剤を含む系で直接適用することが難しいことを示している。フォトポリマーの分野においては反応性とイオン解離の関係を定量的に説明するモデルは、未だ開発されていない⁽⁴³⁾。

Table 3-2 に今回用いたヨードニウム塩 **2** と各種モノマーの電導度測定結果を示した。オキセタンモノマー **M4a** 中での電導度を比較すると、アニオン **a** は最も低い電導度を示し、アニオン **d** などのより大きなアニオンは高い電導度を示した。つまりアニオンサイズと電導度の間には相関が見られなかった。モノマー中での溶解状態については前章 Fig.2-9 で概念図を示しており、イオン解離し十分に溶媒和したイオンのみが電導度に寄与し、イオンペア集合体は電導度を示さない⁽⁴³⁾。

また、アニオン **b** のフッ素化炭素基が炭素 **2** つだけ拡張されたアニオン **c** の場合、アニオンサイズはわずかに変化しただけであるが、電導度の低下が見られた。さらにアニオ

ン **d** が有する 4 つの CF_3 基を CH_3 基で置き換えたアニオン **e** の場合、電導度の大幅な低下が見られた。反応性に寄与する解離イオンを形成する傾向が減少したと考えられる。

このようにヨードニウム塩のモノマー中での解離性と、近赤外光感光フォトポリマーの反応性を定量的に説明するには、より理論的な研究が今後必要になると考えられる。

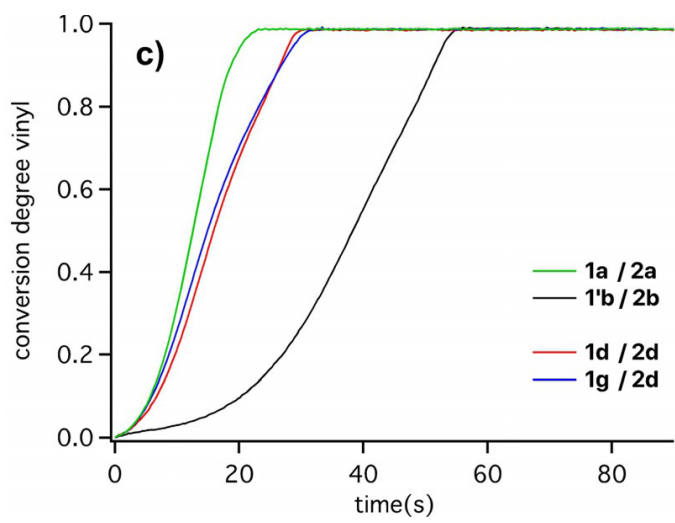
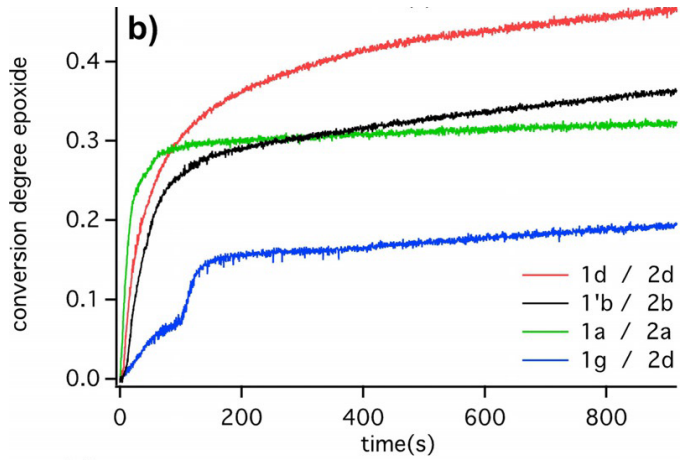
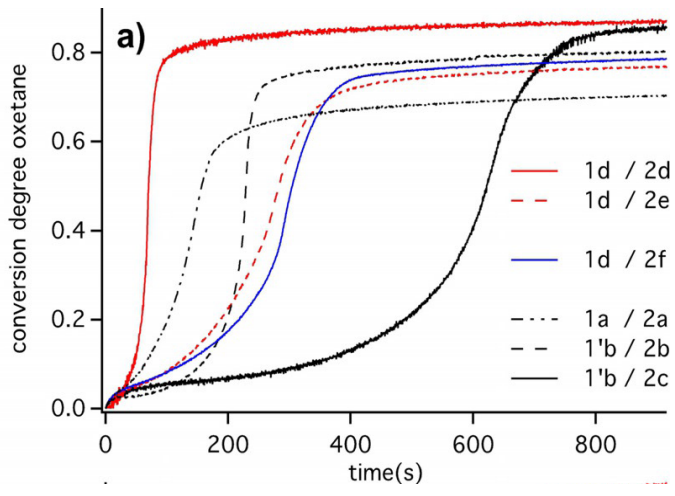
Table 3-2 : Viscosity data of the monomers used (**M2a**, **M3**, **M4a**, **M4b**) and selected conductivity data for the respective iodonium salts (**2**) ($[\mathbf{2}]=3.8 \times 10^{-2} \text{ mmolg}^{-1}$)

| Iodonium salt(2) | | M2a | M3 | M4a | M4b |
|---|-----------|------------|-----------|------------|------------|
| Viscosity (mPa·s) | | 739 | 4.4 | 12.2 | 3.7 |
| Conductivity ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$) | 2a | 0.003 | 0.7 | 0.05 | 0.03 |
| | 2b | | | 0.28 | |
| | 2c | | | 0.08 | |
| | 2d | | | 0.61 | |
| | 2e | | | 0.11 | |
| | 2f | | | 0.29 | |

3-3-3 : モノマーの重合反応性

近赤外増感剤 (**1/1'**) と各ヨードニウム塩 (**2**) の組み合わせによる各種モノマーの反応性についてリアルタイム FTIR により各モノマーの光重合の測定 (モノマー反応率) を行った。励起波長としては 805nm および 870nm について各 LED 光源で照射を行い、励起波長の影響について検討した。その結果を Fig.3-6、Fig.3-7 および Fig.3-8 に示す。

まず、励起波長として 805nm の光を照射した結果を Fig.3-6 に示した。



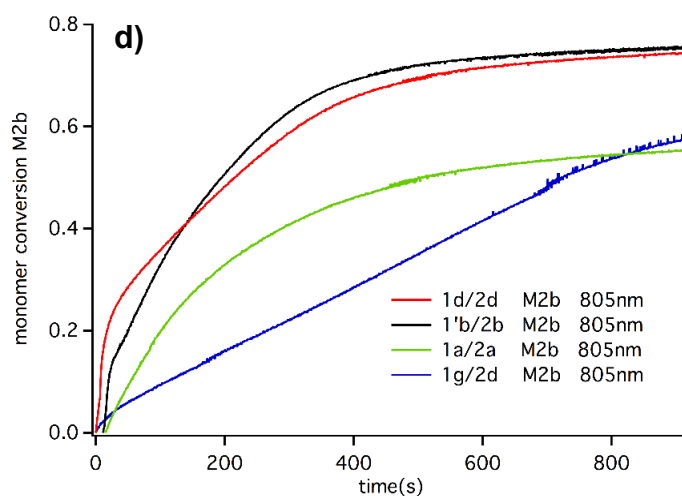


Fig.3-6 : Real-time FTIR conversion degree–time profiles of NIR-sensitized photopolymerization at **805nm** investigated for different combinations of sensitizer **1/1'** and iodonium salt **2** in different cationic polymerizing monomers. a) **M4a**, b) **M2a**, c) **M3** and d) **M2b**. Intensity of the **805nm** LED device was 1.2 Wcm^{-2} ($[\text{Sens}] = 6 \times 10^{-3} \text{ mmolg}^{-1}$, $[\mathbf{2}] = 3.8 \times 10^{-2} \text{ mmolg}^{-1}$).

オキセタンモノマー**M4a**の反応において(Fig.3-6a)、**1d/2d**の組み合わせが最も硬化が速く最も転化率が高い結果であった。また、**1d/2e**、**1d/2f**および**1'b/2b**と比較すると反応速度、転化率がともに低下した。しかし、これらの開始剤系の反応速度および転化率を比較すると、転化率はほぼ同程度であるが、反応速度の順位は(**d** > **f** > **b** ~ **e**)であり、Table3-2で示したモノマー**M4a**中での電導度の順位(**d** > **f** ~ **b** > **e**)とおおよそ相関することが分かった。アニオン**d**と**e**では CF_3 基の数が少し異なるのみの類似した構造であるが、反応性に大きな差があることが分かった。また、**1a/2a**では電導度の値から予想される反応性に反して反応速度が大きいことが分かった。アニオン**a**はFig.3-3で示したアニオンの中では一番小さなサイズのアニオンである。ゆえにモノマーが近接しやすく、その結果成長反応が早く始まったと考えられる。なお、共役酸性度は比較的小さいのでカチオン重合能としては他アニオンより劣ると考えられ、転化率が低かったと考えられる。また、**1'b/2b**と**1'b/2c**で比較するとフッ素化アルキル基の長さが大きく影響しており、アニオン**c**は開始効率が大きく低下していることが分かる。しかしながら最終転化率は**2d**に匹敵する。モノマー中での電導度の値が小さく開始効率が低いと予想されるので、発生酸は他より少ないと考えられるが、共役酸性度は大きいと考えられ、反応がゆっくり進むことにより最終的に高い転化率となったと考えられる。

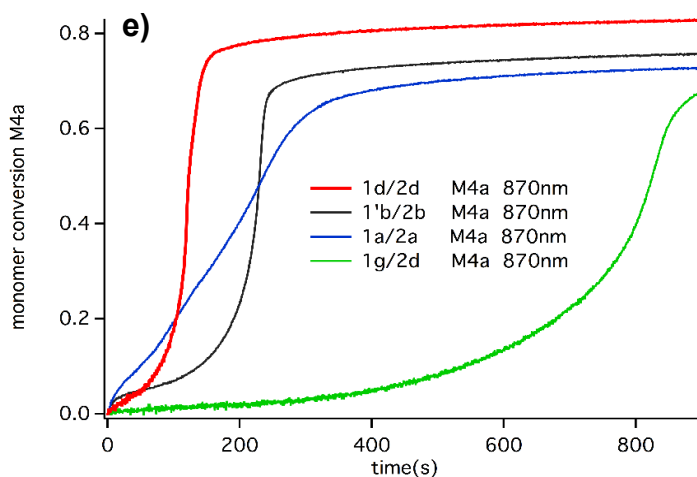
エポキシモノマー**M2a**の反応において(Fig.3-6b)、**1d/2d**の組み合わせが最も転化率が高い結果であった。また、**1a/2a**、**1'b/2b**のようなリン系アニオンの組み合わせでは、反応速度はアニオン**a**が速いが転化率はアニオン**b**が上回った。本系では反応速度はアニオン**a**が最も速かったが、転化率0.3付近で飽和してしまった。上記で述べたようにアニオン**a**はアニオンサイズが小さく、反応初期においてモノマーに近接に有利に働いたと考えられる。しかし共役酸が弱いこと、さら

に初期反応による架橋で粘度が急上昇し、モノマーの移動が制限されたと考えられる。また、求核性の高いアニオンである **g** を有する増感剤 **1g** では **2d** との組み合わせでも反応性が低下した。一部でアニオン交換が起こり、重合が阻害されたと考えられる。

ビニルエーテルモノマー **M3** の反応において (Fig.3-6c)、どの組み合わせでも転化率 100% に達した。**1'b/2b** を除き **1a/2a**、**1d/2d**、**1g/2d** で非常に速い反応速度を示し、特に **1g/2d** でも良好な反応性を示した。先ほどのエポキシモノマー **M2a** では反応性が低下していたので、ビニルエーテル特有の可能性が示唆される。これについて二つの理由が考えられる。一つは反応速度である。一般にビニルエーテルのカチオン重合は開環カチオン重合よりも速いので、**1g/2d** でも阻害されることなく進行したと考えられる。もう一つはアニオン交換の抑制である。**1g/2d** でアニオン交換が起こってしまうと発生する酸は弱酸でカチオン重合性を示さない。このため、本系ではアニオン交換も抑制されていると考えられる。

エポキシモノマー **M2b** の反応において (Fig.3-6d)、**1d/2d**、**1'b/2b** でほぼ同程度の反応速度と転化率を示した。本系では **1a/2a** では反応速度と転化率が低下した。**1g/2d** では直線状に転化率が上昇しており、反応速度が一定でゆっくり進んでいることがわかる。最終転化率が **1a/2a** に匹敵していることから、本系ではアニオン交換による重合阻害ではなく、モノマーの粘度が高くなつ酸の発生量が他よりも少なかったために重合がゆっくりと進んだものと考えられる。

次に励起波長として 870nm の光を照射した結果を Fig.3-7 に示した。



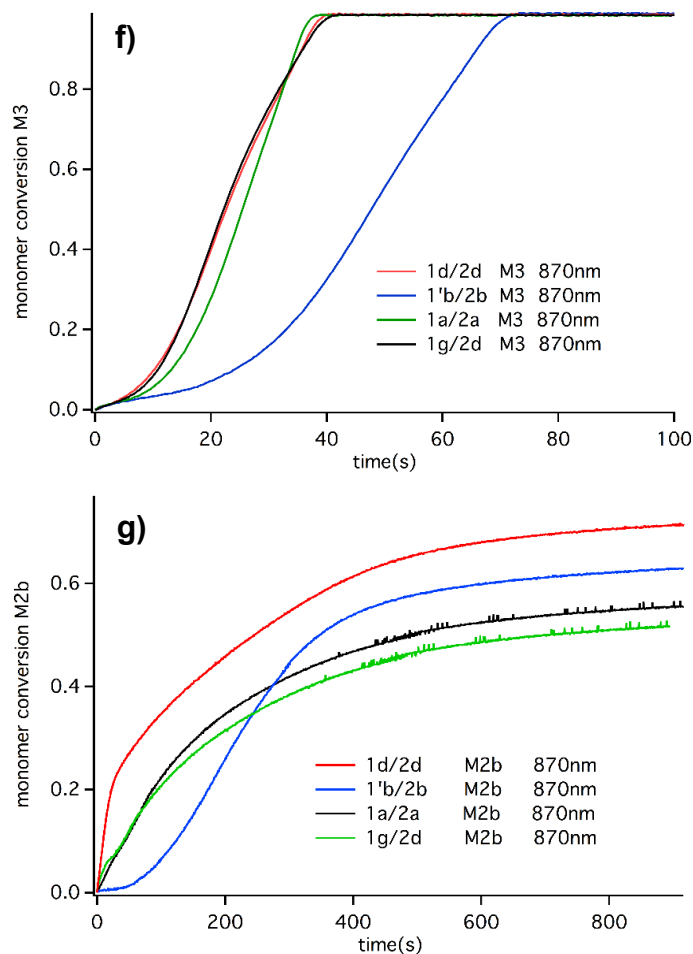


Fig.3-7 : Real-time FTIR conversion degree-time profiles of NIR-sensitized photopolymerization pursued at 870nm investigated for different combinations of sensitizer (**1/1'** and **2**) in different cationic polymerizing monomers e) **M4a**, f) **M3**, g) **M2b**. Intensity of the 870nm LED device was 1Wcm⁻² ([Sens]=6×10⁻³ mmolg⁻¹, [2]=3.8×10⁻² mmolg⁻¹).

オキセタンモノマー**M4a**の反応において(**Fig.3-7e**)、反応プロファイルは805nm照射時とほぼ同じであった。すなわち**1d/2d**の組み合わせが最も硬化が速く最も転化率が高く、**1a/2a**、**1'b/2b**では、反応速度はアニオン**a**が速いが転化率はアニオン**b**が上回った。本系において**1g/2d**は反応速度が非常に遅かった。発生酸が他より少ないことが要因であると考えられる。

ビニルエーテルモノマー**M3**の反応において(**Fig.3-7f**)、反応プロファイルは805nm照射時とほぼ同じであった。どの組み合わせでも転化率100%に達した。**1'b/2b**を除き**1a/2a**、**1d/2d**、**1g/2d**で非常に速い反応速度を示し、本系では**1g/2d**でも良好な反応速度を示した。805nm照射時と同様、**1g/2d**でもアニオンによる硬化阻害なく進行したと考えられる。

エポキシモノマー**M2b**の反応において(**Fig.3-7g**)、**1d/2d**では反応プロファイルは805nm照射時と類似しているが、**1a/2a**、**1g/2d**ではほぼ同程度の反応速度と転化率を示した。**1'b/2b**は

やや反応速度が低下し転化率は 805nm 照射時よりも低下した。エポキシモノマーM2b では、励起波長の違いで反応性に差が生じた。特に **1g/2d** で顕著であるが理由は不明である。

これまで示したように、用いる増感剤／開始剤の組み合わせによって反応性および転化率に影響することが分かる。しかし Fig.3-6 および Fig.3-7 を比較すると、励起波長の違いで反応性の傾向にそれほど影響を与えていないことが示唆される。

しかしながらモノマー種によっては、励起波長が異なる光を照射しているにも関わらず、反応性および転化率が同一となることを見出した。オキセタンモノマーM4b の反応で、励起波長として 805nm および 870nm の光を照射した結果を Fig.3-8 に示す。

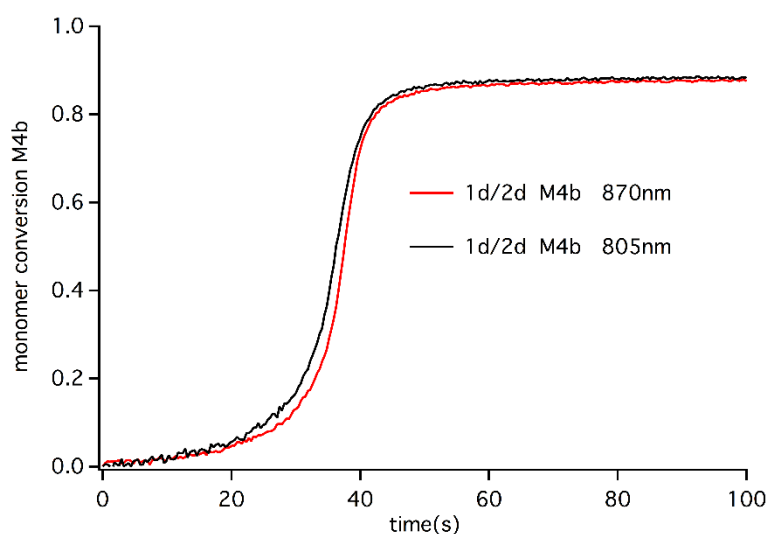


Fig.3-8: Real-time FTIR conversion degree-time profiles of NIR-sensitized photopolymerization pursued at 805nm and 870nm investigated for different combinations of sensitizer (**1/1'** and **2**) in **M4b**, 805nm, 870nm. Intensity of the 805 nm LED was 1.2Wcm^{-2} and 870nm device was 1Wcm^{-2} ($[\text{Sens}] = 6 \times 10^{-3} \text{mmolg}^{-1}$, $[\mathbf{2}] = 3.8 \times 10^{-2} \text{mmolg}^{-1}$).

増感剤／ヨードニウム塩としては **1d/2d** の組み合わせであるが、どちらの照射波長でも反応速度および転化率が同じ結果である。同一の反応性を示すことから、酸発生量はほぼ同じであると考えられる。ここで、増感剤 **1d** の吸収について考える。Fig.3-4 で示したとおり、805nm 光は最大吸収波長に近く吸収が大きい領域であり、膜の表面でほとんど吸収が起こり、つまり表面での酸発生が多いと思われる。一方 870nm 光は吸収が小さい領域であり、膜深部にまで光が届き、故に膜全体で酸が発生したと思われる。このように照射光の波長に対する増感剤の吸収により酸発生に分布が生じていると考えられるが、全体として酸発生量が同程度であったため本系で反応性が同一となったと思われる。

ビニルエーテルモノマーM3 のカチオン重合：

ビニルモノマーは、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性を有し、その反応性はビニル基に結合している置換基の共鳴安定化 (Q 値) と極性効果 (e 値) によって決まる。Q 値はビニル基の共鳴安定性を示す値であり、ラジカル種のモノマーに対する相対反応性の尺度となる。また e 値はビニル基の電子密度を示す値であり、置換基が電子供与性であれば e 値は負となり、電子吸引力であれば e 値は正となる。この置換基効果はハメット置換基定数 σ と相関関係がある。これらの値はスチレンモノマーの値 (Q : 1.0、e : -0.8) を基準として多くのモノマーについてその値が求められ、パラメータとして定量化されたものであり、Q-e スキームと呼ばれる。Fig.3-9 に幾つかのモノマーについてプロットし、ラジカル、カチオン、アニオンそれぞれの重合が起きやすいエリアを示している⁽⁶⁴⁾。

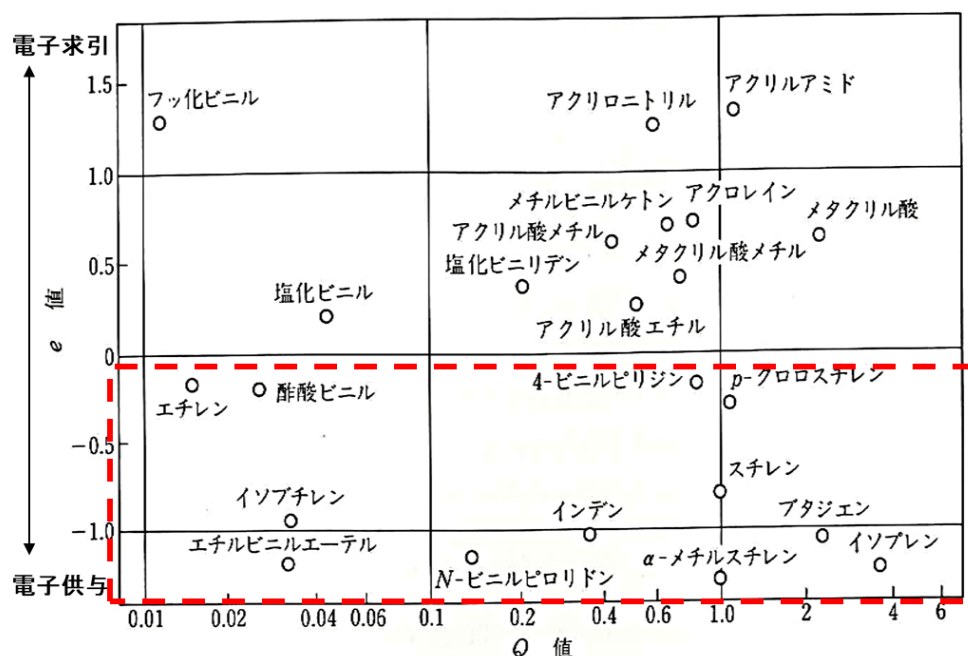


Fig.3-9 : Q-e plot of vinyl monomers and Aria where each polymerization is likely to occur.

これによれば、ビニルエーテルはカチオン重合性に富んでおり、ほとんどラジカル重合が期待できないことが分かる。

近赤外増感剤とジアリールヨードニウム塩を含む開始系は、ラジカル種および酸を生成する。これらは両方とも、ビニルエーテルの二重結合に付加する可能性がある。前者はラジカル重合を引き起こし、後者はカチオン重合を開始する。

そこで、2つの確認実験を行った。

まずビニルエーテルモノマー M3 におけるラジカル重合性を確認するために、光ラジカル重合開始剤である TPO-L (エチル (2,4,6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィネー

ト)⁽⁶⁵⁾を使用してラジカル重合を試みた。しかしながらモノマーM3の重合反応が見られなかった。

次にカチオン重合性を確認するために暗部での反応進行の確認を行った。すなわち、ビニルエーテル M3、近赤外増感剤 1a、およびヨードニウム塩 2a を含む混合物を暗所での硬化を実施して、その重合メカニズムを検討した。FTIR 測定装置 (Vertex 70 : Brukers 社) を使用して、805nm NIR-LED (1.2Wcm⁻²) にて 10 秒間露光を行い、M3 の赤外吸収スペクトルを測定した。その後照射試料を 20 秒、60 秒、120 秒暗所に保管し、それぞれ赤外吸収スペクトルを測定した。Fig.3-10 にその結果を示す。

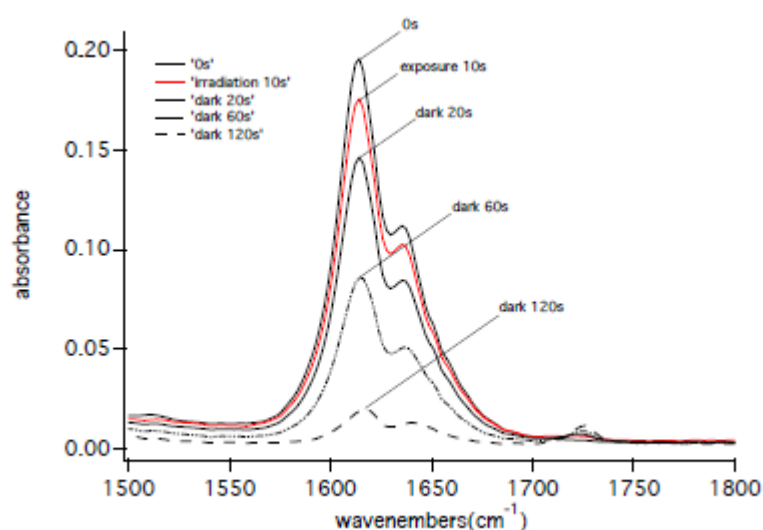


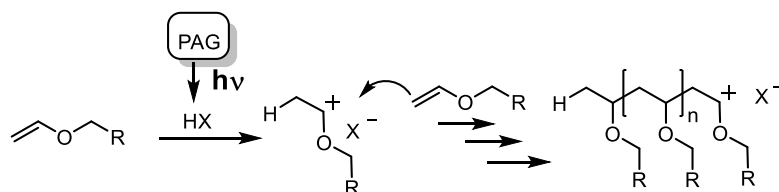
Fig.3-10 : The FTIR spectra of M3 at around 1610cm⁻¹ belonging to the stretching vibration absorption of the carbon-carbon double bond (C=C) of the vinyl ether in different irradiation (0s,10s) and dark time (20s, 60s, 120s). The combination of 1a (6×10⁻³mmolg⁻¹) and 2a (3.8×10⁻²mmolg⁻¹) served as initiator combination for experiments at 805 nm (1.2Wcm⁻²).

ビニルエーテルモノマーは、炭素-炭素二重結合の伸縮振動吸収に属する 1610cm⁻¹ 付近に特有のピークを有しており、このピークは光照射後暗所に静置する時間が長くなるにつれて強度が低下している。これは光照射によって生成した活性種によって、暗部にて重合が進んでいることを示している。したがって近赤外光増感系で、ビニルエーテルのカチオン重合が進行していることがわかる。

上記確認実験より、Fig.3-6c や Fig.3-7f のデータに示されているビニルエーテルモノマー M3 の硬化は、カチオン重合によるものであることが分かった。また、Fig.3-6 に示されるように、露光波長 807nm においてビニルエーテルモノマーM3の反応性 (Fig.3-6c) は他のエポキシモノマーM2a (Fig.3-6a) およびオキセタンモノマーM4a (Fig.3-6b) と比較すると、はるかに速い重合速度と高い反応率が示された。この傾向は Fig.3-7 で示すように露光波長 870nm で検討した系においても同様であった。

ビニルエーテルのカチオン重合機構について Fig.3-11 に示す。通常光酸発生剤より発生する酸による重合は、ビニルエーテルに酸が付加し、生じたカチオンへのビニルエーテルの付加により重合が進行する。ヨードニウム塩を用いる場合は別の重合機構（暗部カチオン重合）が存在し、ヨードニウム塩が分解時に生成するラジカル種がビニルエーテルモノマーの水素を引き抜き、生じたラジカル種とヨードニウム塩とのレドックス反応によりヨードニウム塩の分解がさらに加速される^(66,67)。このメカニズムは光が直接寄与しないので、みかけの分解効率が上昇する。このことがビニルエーテルモノマーM3の、他モノマーより高い反応性を説明する根拠であると考えられる。また、求核性のアニオンである **g** を有する増感剤 **1g** を併用する系では、この光が直接寄与しないメカニズムの寄与が、十分な数の活性種をもたらし、その結果十分な硬化性を示した理由であると考えられる。

(光酸発生剤 (PAG) によるビニルエーテルのカチオン重合)



(ヨードニウム塩とビニルエーテルによる暗部カチオン重合)

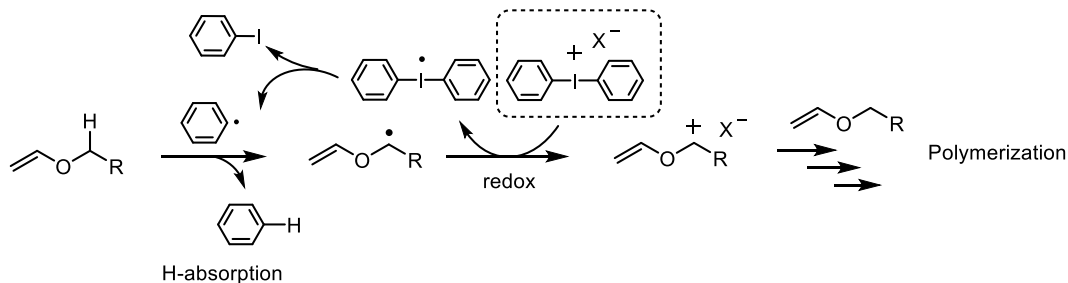


Fig.3-11 : Cationic polymerization mechanism of vinyl ether with iodonium salt

3-3-4 : 計算化学によるアニオン種の考察

重合効率の違いを解明するために、密度汎関数法 (B3LYP/6-31G*) を用いて形状最適化後に各アニオンの静電ポテンシャルを計算し、その違いについて検討を行った。

Fig.3-12 に各アニオンの部分電荷の違いを示す。赤色は負の部分電荷に対応し、青色は正に帯電した領域を示している⁽⁶⁸⁾。アニオン **d** ではすべての CF₃ 基がその立体障害により部分的な負電荷を効果的に遮蔽していることがわかる。これをアニオン **a**~**c** およびアニオン **e** と比較すると大きな違いがあり、これが反応性に関連していると考えられる。したがって、負の部分電荷の分布、つまりプロトンやカチオン種と相互作用しうる求核点は、立体的に遮蔽する必要がある。興味深いことに、アニオン **d** の CF₃ 基の一部を CH₃ 基に変化させたアニオン **e** は、以下に示すように分子サイズが小さくなり、立体的遮蔽効果がアニオン **d** に比べ乏しいことが判明した。これらの結果は、小さな構造的特徴の変化がもたらす反応性への大きな変化を示唆するものである。

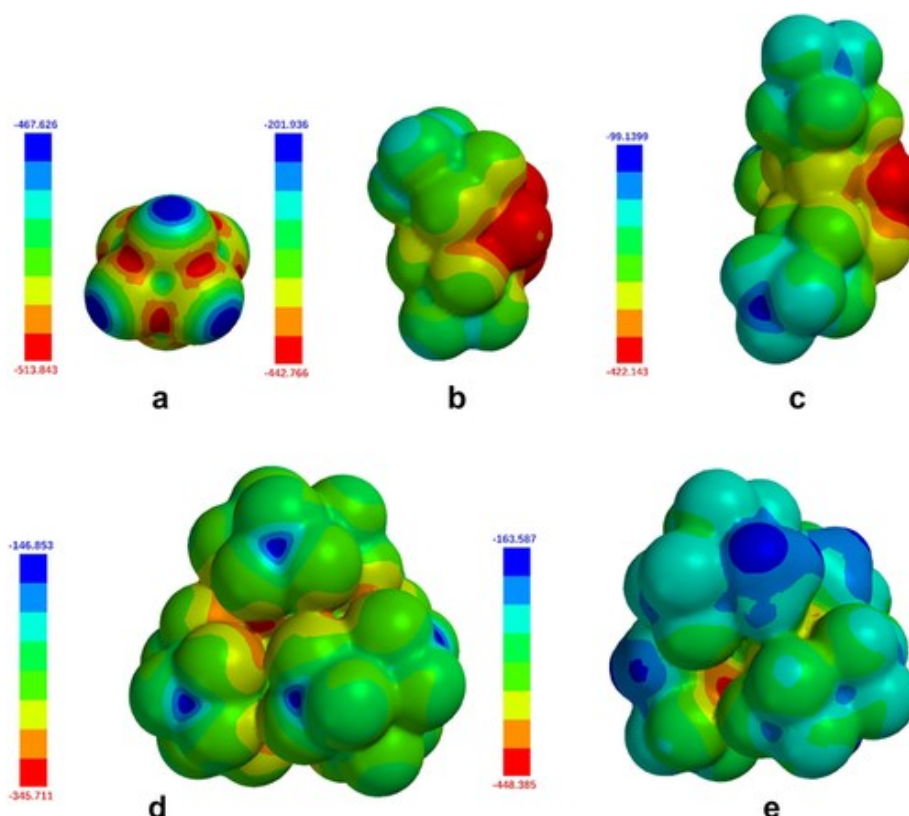


Fig.3-12 : Electrostatic potential surface of the anions **d** and **e** showing the efficient shielding of nucleophilic centers (red) in the anion by the CF₃ groups. Calculation results are based on the density functional theory (B3LYP/6-31G*). Results obtained regarding the volume and surface are as follows: **a**: 84Å³, **b**: 259Å³, **c**: 433Å³, **d**: 582Å³, **e**: 501Å³.

3-3-6 : 発生酸の定量

近赤外光増感剤 **1**、**1'**とヨードニウム塩 **2** を *n*-ブチルアセテート (BuAc) またはラウリルメタクリレート (LMA) に溶解し NIR-LED 露光装置にて露光しローダミン B ラクトン⁽⁵⁰⁾を指示薬として定量した。その結果を Fig.3-13 に示す。生成された酸濃度は、ローダミン B ラクトンの変換に由来する aH^+ として示した^(SI2, 4)。およそ 20 分の照射で $10^{-5}M$ オーダーの酸の発生が認められた。

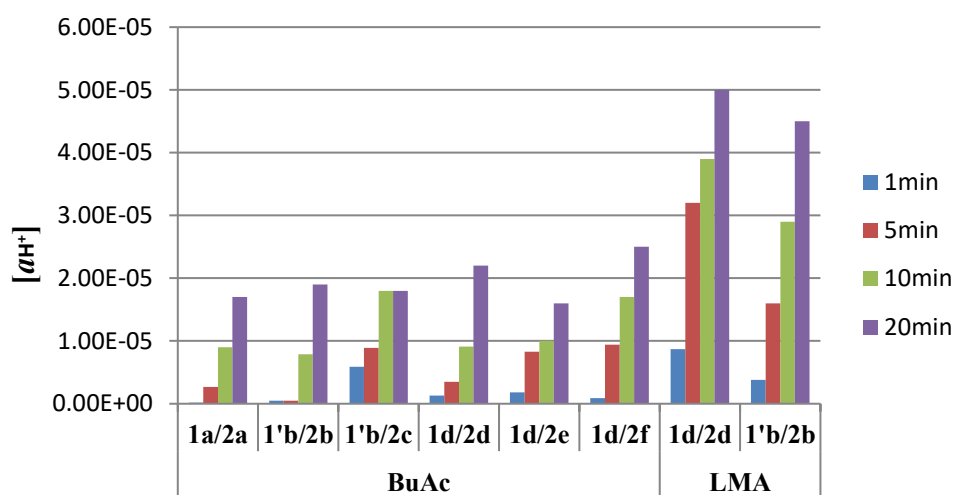


Fig.3-13 : Concentration of conjugated acid of the NIR initiator system ($[Sens]=4.1 \times 10^{-5}M$, $[IS]=5.6 \times 10^{-4}M$) in BuAc or LMA under NIR exposure using the 805nm LED device (Intensity: $1.2 W \times cm^{-2}$, exposure time: 1- 20 minutes).

また、非反応性の *n*-ブチルアセテートよりも、ラジカル反応性モノマーであるラウリルメタクリレート (LMA) のほうが高い酸の生成が認められた。ヨードニウム塩の分解によって生成したラジカルを捉えてラジカル重合できるように環境を変えることにより、より効率よく酸形成がなされたと考えられる。

さらに Fig.3-14 にアニオン **b** とアニオン **d** について、種々の条件での酸の生成量を比較した結果を示す。

1d と **2d** を含む組み合わせは、**1'b** と **2b** からなる組み合わせと比較してより高効率で酸を生成する。アニオン **b** はアニオン **a** の代替として開発され、長い間最良のアニオンであると考えられてきた⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾。しかし、アルミ系アニオン **d**⁽³⁹⁾は、これまで得られたアニオン **b** の結果と比較して、より効率的であった。

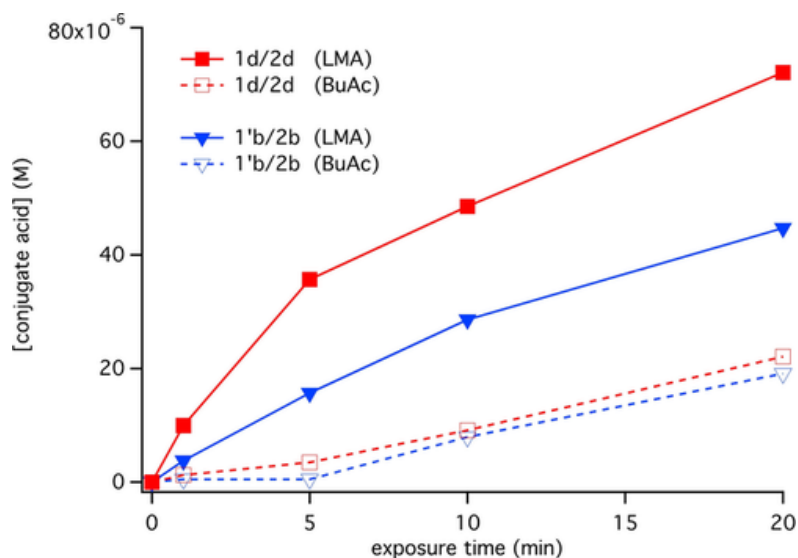


Fig.3-14 : Profiles for formation of conjugated acid as a function of exposure time at 805nm (Intensity: 1.2Wcm^{-2}) according to a previous procedure⁽⁵⁰⁾ using Rhodamine B lactone to quantitatively probe the amount of acidic species. Measurements were carried out in lauryl methacrylate (LMA) and butyl acetate (BuAc) ($[\text{Sens}] = 4.1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{2}] = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$).

ここで、近赤外色素の構造と酸発生量の違いについて考える。近赤外光増感剤 **Sens** は Fig.3-15 に示すメカニズムによって照射後ヨードニウム塩と反応する。

すなわち、照射後励起状態を経て、ヨードニウムカチオンによって酸化され、カチオンラジカル種 (**Sens⁺**) の形成をもたらす。その後の反応が増感剤の構造で異なる。

分子の中心に六員環を形成するトリメチレン基を含む構造の場合、通常ポリメチン鎖で酸化的に切断が起こる (Fig.3-15(a))。この場合酸の発生その他、ポリメチン鎖切断が起こる結果、塩基性生成物を与える。

分子の中心に五員環を形成するジメチレン基を有する構造の場合は酸化してフルベンを形成、ポリメチン鎖に結合切断がなく、その結果、塩基性生成物が形成されない (Fig.3-15(b))^(9,26)。塩基性生成物が形成されないことは、Fig.3-14 で示したように、架橋性物質を形成する能力がないモデルモノマーとしてラウリルメタクリレート (LMA) を含む系で、酸形成の高効率化に寄与していると考えられる。

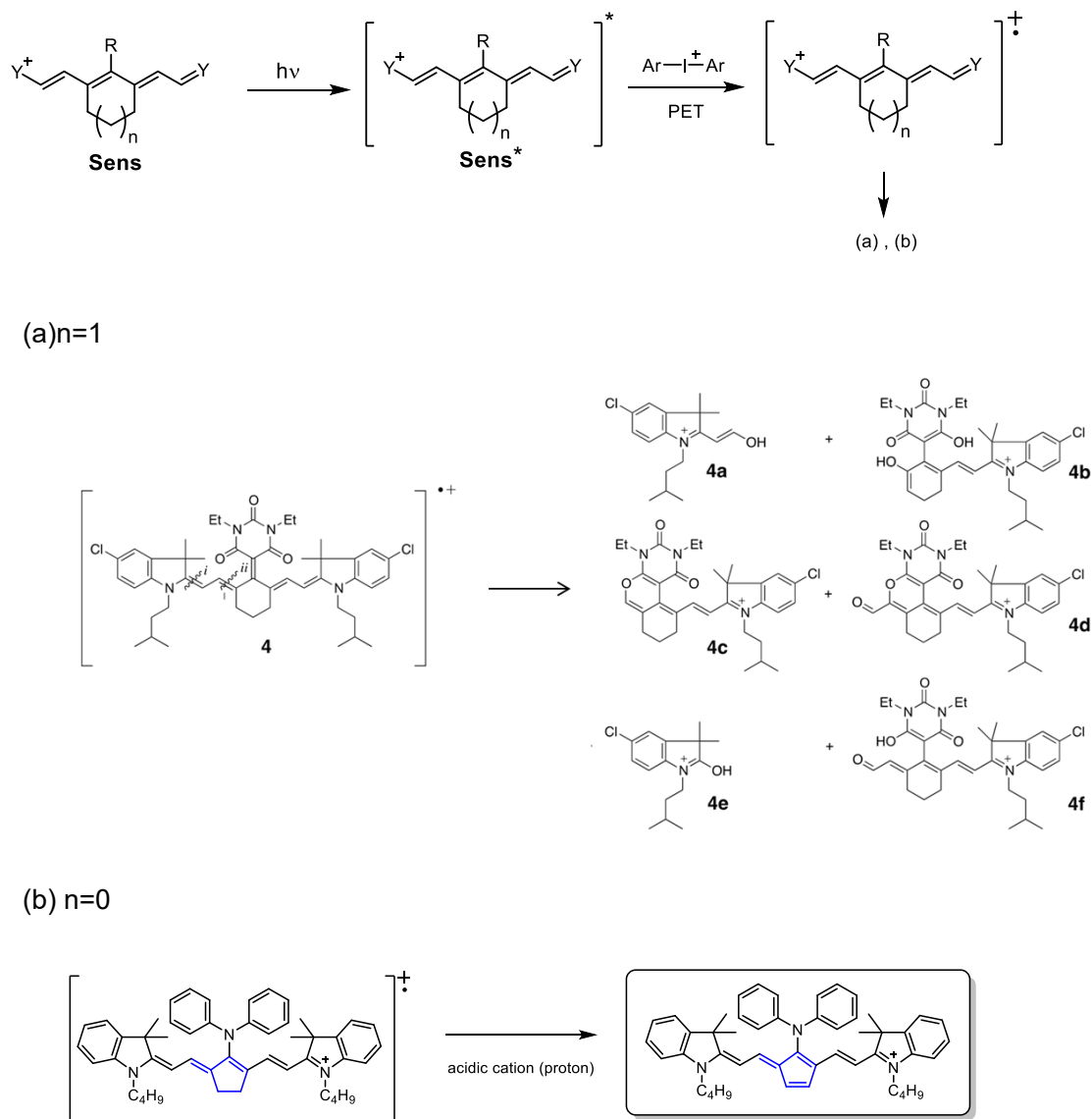


Fig.3-15 : The possible photochemical oxidation mechanism of the cyanine sensitizer; **Sens**. The latter competitively results in (a) cleavage of the polymethine chain and formation of basic compounds or (b) formation of a structure with a fulvene unit(blue).

3-3-7 : ハイブリッド重合における反応挙動の検討

ラジカル/カチオンハイブリッド重合システムを評価するため、**1d/2d** の組み合わせでさらに検討を行った。ラジカル系モノマー**M1** と各カチオン重合系モノマー**M2a**, **M2b** および **M4a** との混合系の反応性 (FTIR による反応率測定結果) について **Fig.3-16** に示す。

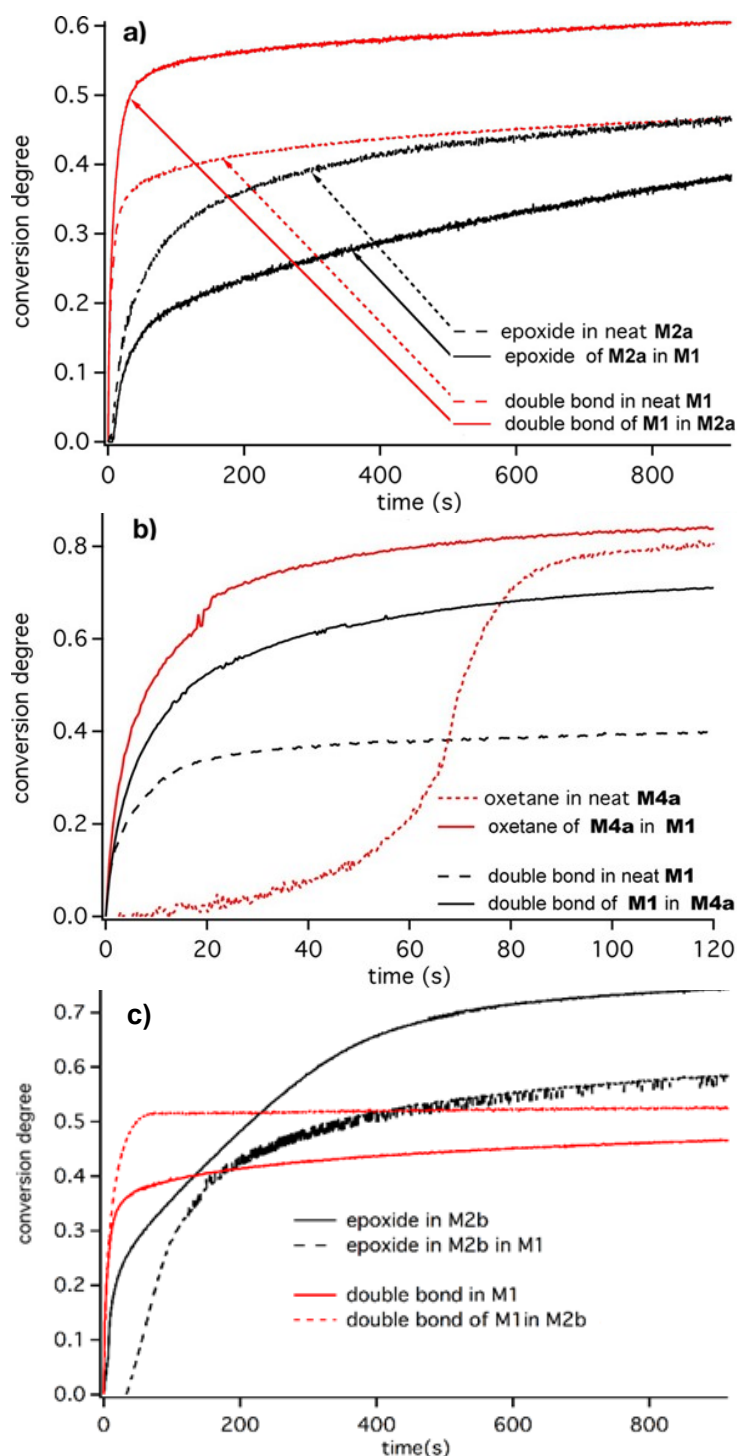


Fig.3-16 : Real-time FTIR conversion degree–time profiles considering the radical polymerizable acrylate group of **M1** with the conversion degree of cationic polymerizable groups comprising the respective monomers a) **M2a**, b) **M4a**, and c) **M2b**, respectively. NIRsensitized photopolymerization was pursued at 805nm investigated by the initiator combination of **1d** and **2d** ($[1d]=6\times 10^{-3}\text{mmolg}^{-1}$, $[2d]=3.8\times 10^{-2}\text{mmolg}^{-1}$). For comparison, polymerization was pursued in the neat monomers **M1**, **M2a**, **M4a**, and **M2b** and mixtures of **M1/ M2a**, **M1/M4a** and **M1/M2b**. Intensity of the 805nm LED device was 1.2Wcm^{-2} .

Fig.3-16 より、ラジカル重合性の観点で、ラジカルモノマーM1 の単独系よりも、エポキシモノマーM2a、M2b およびオキセタンモノマーM4a との混合系のほうがより高い重合性を示した。通常カチオン重合はラジカル重合よりもゆっくりと進行する⁽⁶¹⁾。したがって、エポキシドまたはオキセタンのいずれかであるモノマーは、周囲を可塑化し、 T_g の低下およびモノマーの移動度の増加をもたらすと考えられる。その結果、速度が速いラジカル重合が率先して進行し、モノマー転化率も上昇したと考えられる。また、エポキシモノマーM2a、M2b とオキセタンモノマーM4a の粘度の違いが転化率の違いに影響していると考えられる。

カチオン重合性の観点では、Fig.3-16a、Fig.3-16c で示したようにラジカルモノマーM1 とエポキシモノマーM2a および M2b の混合系ではゆっくりと重合するのに対し、M2a および M2b 単独では混合系よりも速いカチオン重合性を示した。優先して重合したラジカル重合生成物によりさらに系の粘度が上昇したために、混合系ではカチオン重合が阻害されたと考えられる。一方で、Fig.3-16b で示したように、オキセタンモノマーM4a では単独系よりもオキセタンモノマーM4a とラジカルモノマーM1 の混合系がより速く重合する結果を示した。これらの結果より、オキセタンモノマーとエポキシモノマーとでカチオン重合の異なるメカニズムが考えられる。すなわち、形成された酸はポリマー形成を開始するが、オキセタンモノマーの場合、アルキル化オキセタニウムイオンがオキセタンの連鎖成長の中間体として機能する一方で、エポキシモノマーの場合、成長はカルボカチオンを介してより効率的に進行する^(55, 56, 62)。

近赤外増感の場合、励起寿命が短い一重項励起状態を利用しているため、吸収されたすべての光子の約 85% が失活して熱を放出する。この熱により反応の促進に寄与すると考えられる。

そこで、LED 光源から照射された光による近赤外光増感剤の作用によって生成する熱量を測定するため、混合系を含む各モノマーの硬化反応中高感度カメラにてその上昇する温度を測定した。その結果を Fig.3-17 に示す。熱失活過程の寄与により、100°C を超える温度上昇が見られた。特にオキセタンモノマーM4a を含む混合系の温度上昇が大きいことが分かる。

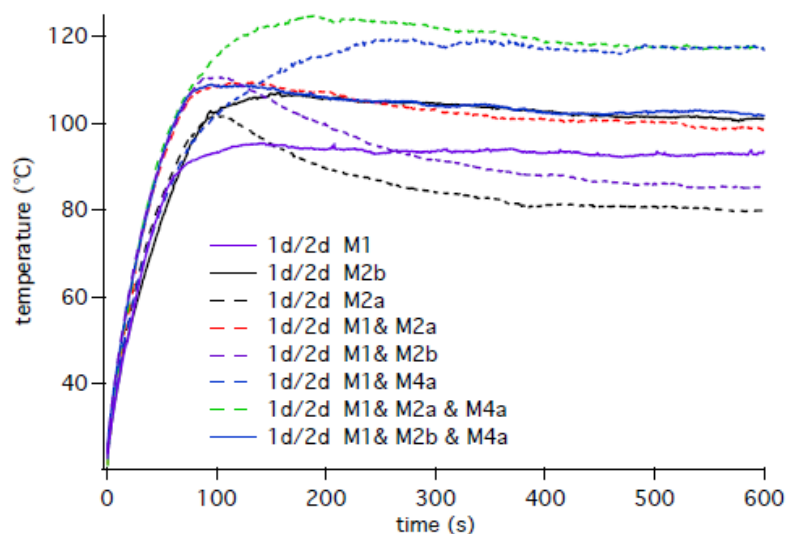


Fig.3-17 : The temperature (T/°C) generated by the samples (thickness is 120µm) in different monomers comprising **1d** ($6 \times 10^{-3} \text{mmolg}^{-1}$) and **2d** ($3.8 \times 10^{-2} \text{mmolg}^{-1}$).

熱による反応促進については、ラジカルモノマー**M1** とオキセタンモノマー**M4a** の混合物におけるオキセタンモノマーがより高い重合効率を示したことも関連すると考えられ、エポキシモノマーでの実験では、これらの現象を確認することはできなかった。カチオン重合は中間体としてのカルボカチオン形成に基づいているが、このようなシステムでは反応はよりゆっくりと進行する。一方、オキセタンモノマーの場合、発生酸はオキセタン基のプロトン化を促進し、カチオン重合の中間体としてオキセタニウムカチオンを形成する⁽⁵⁶⁾。明らかに、酸の濃度が高いほど、オキセタニウム濃度が高くなり、重合速度が大幅に向上している。オキセタンモノマーの重合では、成長反応が速いことも関連する。

3-3-8 : 動的粘弾性分析

UV および近赤外光増感重合によって作成されたポリマーの DMA (動的粘弾性分析) の結果を Fig.3-18、Fig.3-19 および Table 3-3 に示した。tanδ 曲線の最大値は、得られたポリマーのガラス転移温度を示す。

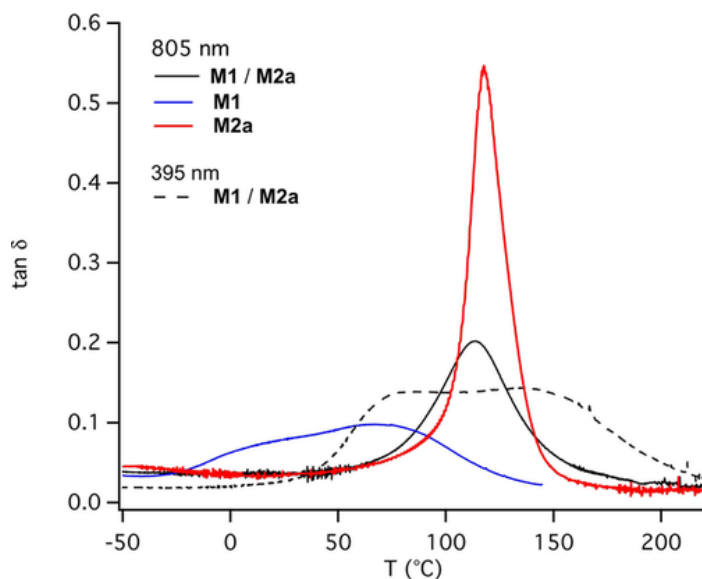


Fig.3-18 : DMA data ($\tan\delta$) of films (thickness: $120\mu\text{m}$) exposed at 395nm (1.1 Wcm^{-2}) and 805nm (1.2 Wcm^{-2}) in the case of the monomers **M1** and **M2a** after 2 min and 10 min exposure at 395nm (1.1 Wcm^{-2}) and 805nm (1.2 Wcm^{-2}), respectively. **ITX** ($0.1\text{wt}\%$) and **2d** ($3.8\times 10^{-2}\text{mmolg}^{-1}$) and the combination of **1d** ($6.0\times 10^{-3}\text{mmolg}^{-1}$) and **2d** ($3.8\times 10^{-2}\text{mmolg}^{-1}$) served as initiator combination for experiments at 395nm and 805nm , respectively.

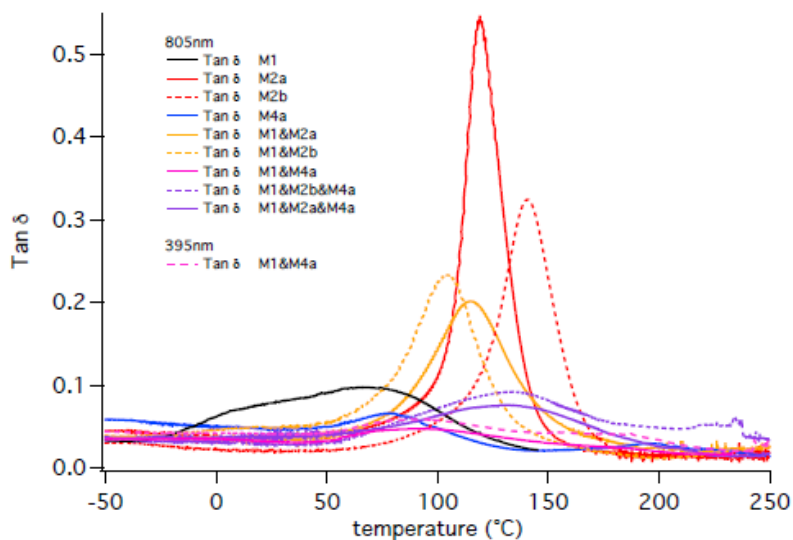


Fig.3-19 : DMA data ($\tan\delta$) of films (thickness: $120\mu\text{m}$) exposed at 395nm (1.1 Wcm^{-2}) and 805nm (1.2 Wcm^{-2}) in the case of the monomers after 2 min and 10 min exposure at 395nm (1.1 Wcm^{-2}) and each conditions of monomers at 805nm (1.1 Wcm^{-2}), respectively. **ITX** ($0.1\text{wt}\%$) and **2d** ($3.8\times 10^{-2}\text{mmolg}^{-1}$) and the combination of **1d** ($6\times 10^{-3}\text{mmolg}^{-1}$) and **2d** ($3.8\times 10^{-2}\text{mmolg}^{-1}$) served as initiator combination for experiments at 395nm and 805nm , respectively.

Fig.3-18 にはラジカルモノマーM1 とエポキシモノマーM2a およびその混合物からなるポリマーの動的熱分析の結果を示したものである。

まず、モノマー単独で得られるポリマーの分析を行ったところ、ラジカルモノマーM1 から得られるポリマーのガラス転移温度は 67°C、エポキシモノマーM2a から得られるポリマーのガラス転移温度は 119°C を示した。

次に、励起波長の違いについて比較した。ラジカルモノマーM1 とエポキシモノマーM2a の混合系で、1d/2d を含む近赤外光増感システムで得られたポリマーの場合、113°C にただ一つのガラス転移温度を示した。一方、増感剤としてイソプロピルチオキサントン (ITX) とヨードニウム塩 2d を含む、紫外光増感システムでは 86°C および 134°C の、2 つのガラス転移温度を示した。先に得られたモノマー単独で得られるポリマーのデータから、1 番目の温度はラジカルモノマーM1 に対応し、2 番目のピークはエポキシモノマーM2a に対応していると考えられる。しかし単独モノマーで得られる硬化物のガラス転移温度よりも約 20°C 上昇しており、相分離を起こしているが硬化物の物性上昇に寄与していることが分かる。

Fig.3-19 には上記モノマーの他、エポキシモノマーM2a および M2b を用いた単独系、および混合系で得られたポリマーの動的熱分析の結果を示したものである。混合系モノマーからなる近赤外光増感で得られたポリマーの $\tan\delta$ 曲線のピークは一つであることがわかる。ラジカルモノマーM1 とオキセタンモノマーM4 の混合系での紫外光増感で得られたポリマーの $\tan\delta$ 曲線のピークはやはり 2 つ認められた。

このように、紫外光増感で反応させる場合、紫外光露光後の混合物における 2 つの相の形成を示していることがわかる。これは、典型的な紫外光増感系においては、相互侵入ポリマーネットワーク (IPN) の形成がなく、重合中に相分離を起こしていることを示している。近赤外光増感システムの場合は IPN の形成を促進していることが判明した。

なお、M1 単独系ではポリマーを形成し、140~150°C での実験中に崩壊した。

紫外光増感の場合に IPN 形成がなされなかったにも関わらず、近赤外光増感剤の場合に IPN 形成がなされた理由については、近赤外光増感によって生成された“熱”が重要な機能を持っていると考えられる。近赤外光増感システムにおいて、カチオン重合性モノマーが単独系よりもはるかに速い重合が進行していることがわかる。これは、Fig.3-17 で示した通り、重合中に生成される温度は 100°C を超える可能性があるため、この温度が重合をアシストしている可能性があると考えられる。

Table 3-3 : Summary of DMA data (T_g: glass transition temperature determined from the maximum of tanδ, E': storage modulus obtained 40 K above T_g where the system can be seen as relaxed) obtained after exposure of 2min at 395nm and 10min at 805nm with a radiation source emitting either 395nm (1.1 Wcm⁻²) or 805nm (1.2 Wcm⁻²) while the conversion degree at this time x_∞ was determined for the monomer polymerizing according to a cationic polymerization mechanism (cat) and/or radical polymerization mechanism (rad). Thickness of the films was 120μm.

| M1 | Monomer | | | 805nm exposure | | | | | 395nm exposure | | | | |
|-----|---------|-----|-----|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------|
| | M2a | M2b | M4a | X _∞ (cat) | X _∞ (rad) | tanδ _{max} | T _g (°C) | E'(MPa) | X _∞ (cat) | X _∞ (rad) | tanδ _{max} | T _g (°C) | E'(MPa) |
| 100 | 0 | 0 | 0 | — | 0.51 | 0.099 | 67 | (a) | | | | | |
| 0 | 100 | 0 | 0 | 0.96 | — | 0.55 | 119 | 7 | | | | | |
| 0 | 0 | 100 | 0 | 0.75 | — | 0.32 | 139 | 57 | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 100 | 0.91 | — | 0.067 | 77 | (b) | 0.96 | — | 0.084 | 96 | |
| | | | | | | 0.030 | 194 | | | | | 175 | |
| 50 | 50 | 0 | 0 | 0.81 | 0.75 | 0.20 | 113 | 63 | 0.89 | 0.90 | 0.13 | 86 | 60 |
| | | | | | | | | | | | 0.14 | 134 | |
| 50 | 0 | 50 | 0 | 0.78 | 0.47 | 0.23 | 103 | 178 | | | | | |
| 50 | 0 | 0 | 50 | 0.60 | 0.69 | 0.048 | 91 | (b) | 0.95 | 0.86 | 0.059 | 91 | (b) |
| | | | | | | | 177 | | | | | 154 | |
| | | | | | | | | | | | | 183 | |
| 40 | 30 | 0 | 30 | 0.67/0.75 | 0.75 | 0.079 | 131 | (b) | | | | | |
| 40 | 0 | 30 | 30 | 0.81/0.52 | 0.67 | 0.093 | 131 | (b) | | | | | |
| | | | | | | | 220 | | | | | | |

(a) Film was broken, no data available. (b) Curve was not fully relaxed.

Table 3-3 には重合に種々のモノマーとその混合物からなる系で得られたデータを示した。また、検出されたガラス転移点より少なくとも 40K 上で緩和されたシステムの貯蔵弾性率もデータに加えた。この値は、ポリマーの架橋密度に関連する。これは、エポキシモノマー M2a および M2b を含むいくつかの系に適用可能であった。ただし、オキセタンモノマー M4 の場合、単独硬化系でも 2 番目のガラス転移温度を示したため、近赤外光増感システムの場合 IPN が形成されるという仮説に反する結果を得た。これはおそらく、紫外光増感によって硬化したラジカルモノマー M1 / オキセタンモノマー M4 システムについても、部分的に相分離を引き起こされることにより、複数のガラス転移温度を有すると考えられる^(52, 53)。なお、オキセタンモノマーの紫外光硬化ポリマーが複数ガラス転移温度を示すことが J.Nie らにより報告されている⁽⁶⁹⁾。ただしこの温度領域での貯蔵弾性率の形状を考慮すると、それはポリマーの融解とは関係ないと考えられる。

したがって、この系は **250°C** まで加熱しても応答した。この温度は非常に高く、得られたデータでは熱損傷の可能性があるため、このシステムの機械的緩和を確実に説明できないと考え、**250°C** を超える温度での実験は行っていない。

3-4 : 結論

近赤外増感光重合において、これに応答するための増感剤として、(1) ポリメチン鎖の結合開裂を回避するための環状構造を備え、(2) その際に生成する塩基性生成物の形成を回避する機能を有する増感剤を用いることで、共開始剤としてジアリールヨードニウム塩と組み合わせた場合に **805nm** で発光する高強度 **NIR-LED** 光源での露光にて、良好な性能を示した。そのような近赤外増感剤としては、インドリウム骨格またはベンゾ[e]インドリウム骨格のいずれかを含む構造を有する。さらに、含有するアニオンの求核部分を最適に遮蔽し、イオン半径が大きいアルミ系アニオン **d** は、リアルタイム **FTIR** 分光法で測定した転化率において最高の性能を示した。これは、用いた増感剤/ヨードニウム塩が有するアニオンが特別な機能を発揮していることを示し、今後同様のシステムを設計するにあたり新たな指針を与えると考えられる。

さらに、紫外光増感系では相互侵入ポリマーネットワーク (**IPN**) を形成できなかったものの、近赤外増感剤によって生成される熱、すなわち無輻射失活のプロセスによって生成される熱は、**IPN** の形成を可能にする。紫外光露光では、架橋アクリレートとエポキシモノマーの間で予想される相分離がもたらされるため、このような近赤外増感システムには特別な機能を果たしている。しかしながら、オキセタンモノマーを用いた場合は、**IPN** の明確な形成を示さなかった。したがって、相分離は依然として形態を制御し、それに伴い硬化物の機械的特性も制御できる。このようなシステムは材料研究の将来にとって、より興味深いものになると考えている。

3 – 5 : 参考文献

1. Z. Wu, K. Jung, C. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 2013.
2. E. H. Discekici, A. Anastasaki, J. Read de Alaniz, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2018**, 51, 7421.
3. Z. Zhang, N. Corrigan, A. Bagheri, J. Jin, C. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 17954.
4. J. Yeow, R. Chapman, A. J. Gormley, C. Boyer, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 4357.
5. S. Dadashi-Silab, S. Doran, Y. Yagci, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10212.
6. A. E. Enciso, L. Fu, A. J. Russell, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 933.
7. H. Mokbel, D. Anderson, R. Plenderleith, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, F. Dumur, D. Gigmès, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Prog. Org. Coat.* **2019**, 132, 50.
8. A. H. Bonardi, F. Dumur, T. M. Grant, G. Noirbent, D. Gigmès, B. H. Lessard, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules* **2018**, 51, 1314.
9. C. Schmitz, Y. Pang, A. Gülz, M. Gläser, J. Horst, M. Jäger, B. Strehmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4400.
10. A. Kocaarslan, C. Kütahya, D. Keil, Y. Yagci, B. Strehmel, *ChemPhotoChem* **2019**, 3, 1127.
11. B. Strehmel, C. Schmitz, C. Kütahya, Y. Pang, A. Drewitz, H. Mustroph, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 415.
12. C. Schmitz, D. Oprych, C. Kütahya, B. Strehmel, in *Photopolymerisation Initiating Systems* (Eds.: J. Lalevée, J.-P. Fouassier), Royal Society of Chemistry, London, **2018**, pp. 431.
13. C. Kütahya, C. Schmitz, V. Strehmel, Y. Yagci, B. Strehmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 7898.
14. C. Kütahya, N. Meckbach, V. Strehmel, J. S. Gutmann, B. Strehmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 10444.
15. N. Corrigan, J. Xu, C. Boyer, *Macromolecules* **2016**, 49, 3274.
16. M. A. Tasdelen, M. Uygun, Y. Yagci, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 58.
17. C. Kütahya, P. Wang, S. Li, S. Liu, J. Li, Z. Chen, B. Strehmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 3166.
18. S. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1036.
19. L. Zhang, C. Wu, K. Jung, Y. H. Ng, C. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 16811.
20. N. Corrigan, J. Yeow, P. Judzewitsch, J. Xu, C. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5170.
21. A. J. Gormley, J. Yeow, G. Ng, Ó. Conway, C. Boyer, R. Chapman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1557.
22. T. G. Ribelli, D. Konkolewicz, S. Bernhard, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13303.
23. T. G. Ribelli, D. Konkolewicz, X. Pan, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2014**, 47, 6316.
24. N. Corrigan, D. Rosli, J. W. J. Jones, J. Xu, C. Boyer, *Macromolecules* **2016**, 49, 6779.
25. M. Ciftci, Y. Yoshikawa, Y. Yagci, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 519–523.

26. Y. Pang, S. Fan, Q. Wang, D. Oprych, A. Feilen, K. Reiner, D. Keil, Y. L. Slominsky, S. Popov, Y. Zou, B. Strehmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 11440.
27. B. Strehmel, C. Schmitz, K. Cremanns, J. Götttert, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 12855.
28. C. Schmitz, B. Strehmel, *Eur. Coat. J.* **2018**, 124, 40.
29. H. Baumann, T. Hoffmann-Walbeck, W. Wenning, H.-J. Lehmann, C. D. Simpson, H. Mustroph, U. Stebani, T. Telser, A. Weichmann, R. Studenroth, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, p. 1.
30. H. Baumann, *Chem. Unserer Zeit* **2015**, 49, 14.
31. B. Strehmel, T. Brömme, C. Schmitz, K. Reiner, S. Ernst, D. Keil, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Wiley, Hoboken, **2015**, pp. 213.
32. D. Oprych, C. Schmitz, C. Ley, X. Allonas, E. Ermilov, R. Erdmann, B. Strehmel, *ChemPhotoChem* **2019**, 3, 1119.
33. Z. Chen, D. Oprych, C. Xie, C. Kütahya, S. Wu, B. Strehmel, *ChemPhotoChem* **2017**, 1, 499.
34. J. Zhu, Q. Zhang, T. Yang, Y. Liu, R. Liu, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 3462.
35. Z. Li, X. Zou, F. Shi, R. Liu, Y. Yagci, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 3560.
36. R. Liu, H. Chen, Z. Li, F. Shi, X. Liu, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 2457.
37. C. T. W. Meereis, F. B. Leal, F. A. Ogliari, *Dent. Mater.* **2016**, 32, 889.
38. F. A. Rueggeberg, *Dent. Mater.* **2011**, 27, 39.
39. N. Klikovits, P. Knaack, D. Bomze, I. Krossing, R. Liska, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 4414.
40. I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066.
41. I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13982.
42. A. Shiraishi (San-Apro Ltd.), JP2019090988, **2019**.
43. T. Brömme, D. Oprych, J. Horst, P. S. Pinto, B. Strehmel, *RSC Adv.* **2015**, 5, 69915.
44. A. Shiraishi, H. Kimura, D. Oprych, C. Schmitz, B. Strehmel, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2017**, 30, 633.
45. A. Shiraishi, Y. Ueda, M. Schlapfer, C. Schmitz, T. Brömme, D. Oprych, B. Strehmel, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2016**, 29, 609.
46. Y. S. Vygodskii, D. A. Sapozhnikov, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, N. V. Ignat'ev, M. Schulte, P. S. Vlasov, I. A. Malyshkina, *Polym. J.* **2011**, 43, 126.
47. S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Molecules* **2009**, 14, 3780.
48. M.-C. Tseng, Y.-M. Liang, Y.-H. Chu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6131.
49. T. Brömme, C. Schmitz, N. Moszner, P. Burtscher, N. Strehmel, B. Strehmel, *ChemistrySelect* **2016**, 1, 524.
50. C. Schmitz, A. Halbhuber, D. Keil, B. Strehmel, *Prog. Org. Coat.* **2016**, 100, 32.
51. R. Tripathy, J. V. Crivello, R. Faust, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, 51, 305.
52. E. Hasa, J. W. Stansbury, C. A. Guymon, *Polymer* **2020**, 202, 122699.

53. E. Hasa, J. P. Scholte, J. L. P. Jessop, J. W. Stansbury, C. A. Guymon, *Macromolecules* **2019**, 52, 2975.
54. Y. F. Deng, Y. Q. Zou, *Prog. Org. Coat.* **2020**, 143, 105608.
55. J. V. Crivello, U. Bulut, *Des. Monomers Polym.* **2005**, 8, 517.
56. U. Bulut, J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, 43, 3205.
57. S. Feser, K. Meerholz, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5001.
58. P. Zacharias, M. C. Gather, A. Koehnen, N. Rehm, K. Meerholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4038.
59. J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Polymers* **2014**, 6, 2588.
60. L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks in Adv. Chem. Ser.*, Vol. 239 (Eds. D. Klemmner, L. H. Sperling, L. A. Utracki), American Chemical Society, Washington, D.C., **1994**, p. 3.
61. G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley, Hoboken, **1981**.
62. U. Bulut, J. V. Crivello, *Macromolecules* **2005**, 38, 3584.
63. C. Austen Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.* **2012**, 154, 9.
64. 中浜精一、野瀬卓平、秋山三郎、讃井浩平、辻田義治、土井正男、堀江一之、“エッセンシャル高分子科学” 講談社サイエンティフィック, **1988**, p.46.
65. U. Kolczak, G. Rist, K. Dietliker, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6477.
66. H. Baumann, H. J. Timpe, *Acta Polym.* **1986**, 37, 309.
67. H. J. Timpe, A. G. Rajendran, *Eur. Polym. J.* **1991**, 27, 77.
68. W. Hehre, S. Ohlinger, Spartan'16, Wavefunction, Inc., Irvine, **2016**.
69. K. Zheng, X. Zhu, X. Qian, J. Li, J. Yang, J. Nie, *Polym. Int.* **2016**, 65, 1486.

第4章 高効率光塩基開始剤の開発

4-1 : 緒言

光重合反応は、光硬化やコーティングなどの用途で使用される、省エネルギーで環境に優しい技術である。光開始剤は、その重合反応系に用いられ、光照射によって活性種を生成する重要な材料の1つである。様々な反応系に合わせて、多くのタイプの光ラジカル開始剤および光カチオン重合開始剤(光酸発生剤)が開発されている。中でも光酸発生剤(Phot Acid Generator ; PAG)は半導体製造に欠かせない化学増幅型レジスト⁽¹⁻⁴⁾や種々の光機能性材料に利用されている⁽⁵⁻¹²⁾。また光酸発生剤は光カチオン重合開始剤(Cationic Photoinitiator)としても利用されており⁽¹³⁻²¹⁾、例えばインキ、コーティング、接着剤および光造形などが用途として挙げられる。しかしながらここで発生させる「酸」は非常に強い酸性度を有しており、これが材料内に残存すると問題になる場合がある。例えば電気デバイスなどに用いる場合、加工後にこのような強酸が残存すると劣化、腐食の原因となり得るため利用できないことがある。また、透明材料では樹脂物性を引き出すために加熱することがあるが、その熱により樹脂を変色させてしまうなどの問題がある。

このような問題を解決するために「酸」の代わりに「塩基」を発生させる光塩基発生剤(Photo Base Generator ; PBG)が検討されている⁽²¹⁻²⁵⁾。光塩基発生剤は、光照射により活性種として塩基を発生する開始剤である。発生する塩基は基本的にはアミン種であり、第1級アミン~第3級アミンが生じる(Fig.4-1)。

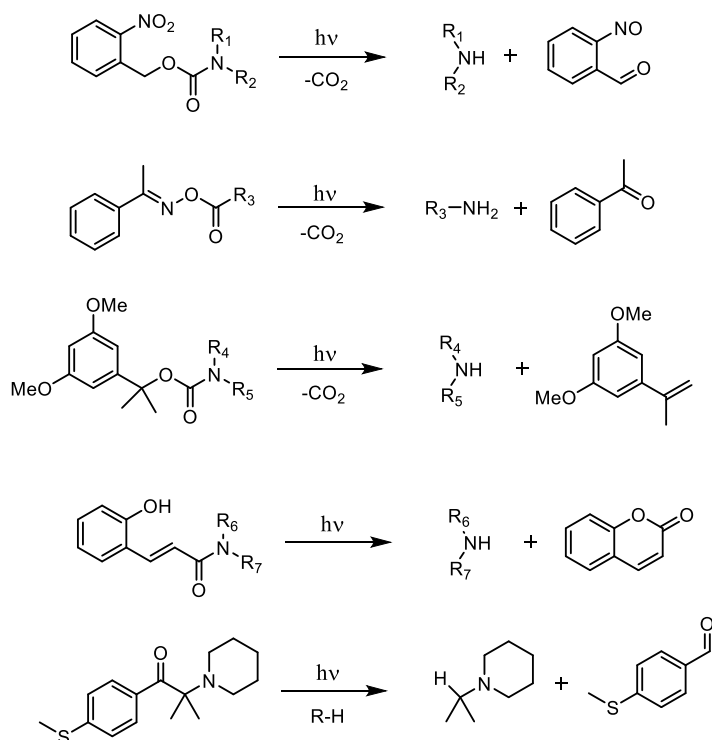


Fig.4-1 : Structures and photochemical reaction of typical PBGs (non-ionic type)

光塩基発生剤はこれまで先行して開発されてきた光ラジカル開始剤や光酸発生剤が有する課題、例えば酸発生剤であれば酸に起因する金属腐食や水分による重合阻害、ラジカルであれば酸素阻害や硬化物の収縮等があり、これら課題を解決する、いわば補完的役割を担う一面がある。Table4-1 に、それぞれの硬化機構での特長について簡単にまとめた。

加熱工程を伴う化学反応には塩基触媒を用いる系は、例えばウレタン硬化樹脂、エポキシ硬化樹脂等、過去より多岐にわたり検討されてきていることから、トリガーを熱から光にすることによって多くの塩基触媒反応に本光塩基発生剤が応用可能であるといえる。

Table4-1 : Advantages and disadvantages of each photopolymerization mechanism

| | カチオン重合型 | ラジカル重合型 | アニオン重合型 |
|--------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 開始剤の種類 | 光酸発生剤 (Photo Acid Generator) | 光重合開始剤 (Photo Initiator) | 光塩基発生剤 (Photo Base Generator) |
| メリット | 酸素阻害なし 硬化収縮小 (暗反応) | 高速硬化 | 酸素阻害なし 金属腐食なし (暗反応) |
| デメリット | 水分阻害 金属腐食 | 酸素阻害 硬化収縮 | 低感度 |

しかしながら光酸発生剤に比べ光塩基発生剤の開発に関する報告は少ない。実用に耐える高い熱安定性と高効率な塩基発生とを両立する光塩基発生剤は現状ほとんどない。

ところで、DBU[®] (1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)および DBN(1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)などの環状アミジン化合物は、強塩基性有機化合物であり、有機、重合、架橋反応の触媒として産業界に広く使用されている。サンアプロ株式会社では特に DBU およびその有機酸塩を、医薬合成用有機塩基、熱硬化型ポリウレタン用触媒やエポキシ硬化促進剤として開発してきた。このような観点から、これら環状アミジン化合物を光照射により発生できれば実用性の高い光塩基発生剤として有用であると考えた。

環状アミジンを発生させる光塩基発生剤としては、下記 Table4-2 のとおりいくつか報告されている。一例を挙げると Suyama らにより、ベンゾホルメートをアニオンとする第 4 級アンモニウム塩型化合物が報告されている⁽²³⁾。この化合物は 254nm の光照射により分解し、フェノールレッドを指示薬として DBU の発生を確認しているが、光分解機構については明らかではない。

Table4-2 : Some examples of PBG generated cyclic amidine compound

| Compound | Type | Ref. |
|----------|--|------|
| | quaternary ammonium salt decarboxylation | (23) |
| | tertiary ammonium salt (acid neutralized) | (24) |
| | tertiary ammonium salt (acid neutralized) | (26) |
| | tertiary ammonium salt (acid neutralized) | (27) |

一方、ボレート塩系化合物はカチオン部で光吸収部位を有するか、もしくは増感剤存在下で光照射するとラジカル種を生じることが知られている⁽³⁰⁾。生じたラジカルを利用して種々反応に用いることができる。Fig.4-2 にボレート塩の光分解機構を示す。

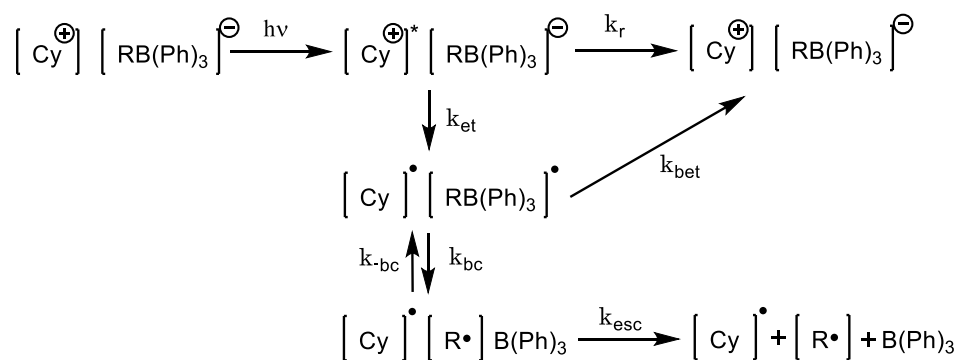


Fig.4-2 : Photolysis mechanism of dye-borate complex

ここでの光分解機構は、光により励起したカチオン部位に対しボレートアニオンから一電子移動が起こり、次いで分解することにより中性ボラン化合物が生成すると報告されている⁽²⁸⁻³⁰⁾。

Neckers らにより、光吸収部位とアンモニオ基をカチオン部に有する第 4 級アンモニウムボレート塩化合物について、光照射により分解シラジカル種とアミンを生成すると報告されている⁽³¹⁻³⁶⁾。Fig.4-3 に第 4 級アンモニウムボレート塩の光分解機構を示す。

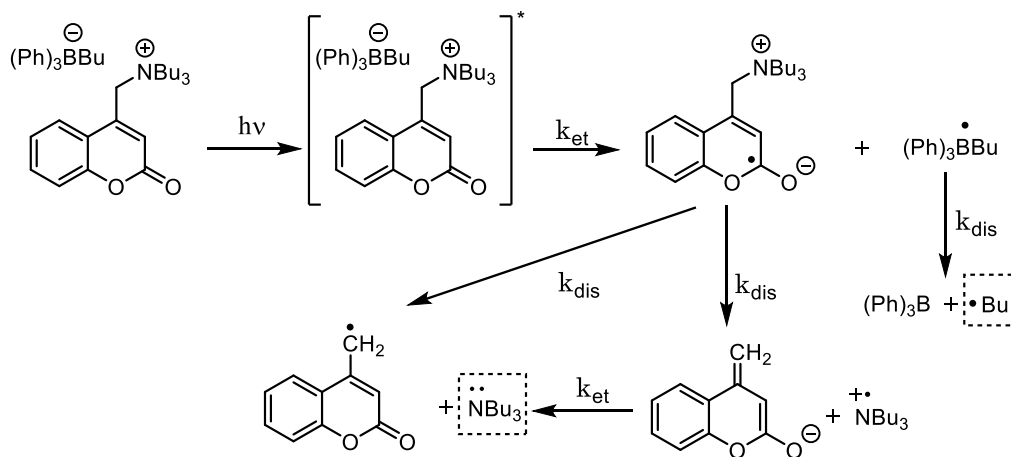


Fig.4-3 : Photolysis mechanism of ammonium borate⁽³⁴⁾

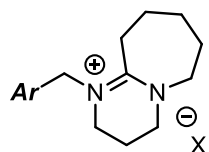
ここでは光により励起したカチオン部に対しボレートアニオンから一電子移動が起こる。その後カチオン部では、いったん解離したラジカルアンモニウムカチオン種がエノラート種より電子を受け取ることでアミンが生成する、もしくはカチオン部内の分解によりアミンが生成するとされる。このことから、DBU や DBN のような環状アミジンについても第 4 級アミジニウムボレート塩とすることで、第 4 級アンモニウムボレート塩の光化学反応と同様のメカニズムにより光照射によって DBU や DBN を生成できるものと考えられる。

本章では、光誘起電子移動プロセスに着目し、以下の設計指針に基づき下 Fig.4-4 に示すような 3 種類のボレート塩を合成した。

- (1) 分子間電子移動 (増感剤を併用するタイプ)
- (2) 分子内電子移動① (光吸収部位をカチオン部に導入したタイプ)
- (3) 分子内電子移動② (光吸収部位をアニオン部に導入したタイプ)

増感剤を用いる光反応について、その増感ユニット (光吸収部位) を分子内に導入したものがより開始効率が良いことが知られている⁽³⁷⁾。従って第 4 級アミジニウムボレート塩において上記 (2) や (3) のような設計を行うことにより、効率的な光電子移動効果が期待できると考えられる。

本研究では強塩基性化合物を発生する光塩基発生剤の開発を念頭に、過渡吸収測定に基づく DBU を発生する第 4 級アミジニウムボレート塩の光化学反応機構について検討を行った。



intermolecular: **1a** $Ar=Ph$, $X=BPh_4$
1b $Ar=Ph$, $X=BuBPh_3$
intramolecular I: **2a** $Ar=Tx$, $X=BPh_4$
2b $Ar=Tx$, $X=BuBPh_3$
intramolecular II: **1c** $Ar=Ph$, $X=c$

Fig.4-4 : Chemical structure of each types of borate salts in this study (Tx: 2-Thioxthanthonyl)

なお、本章で用いた化合物について Fig.4-5 に示す。

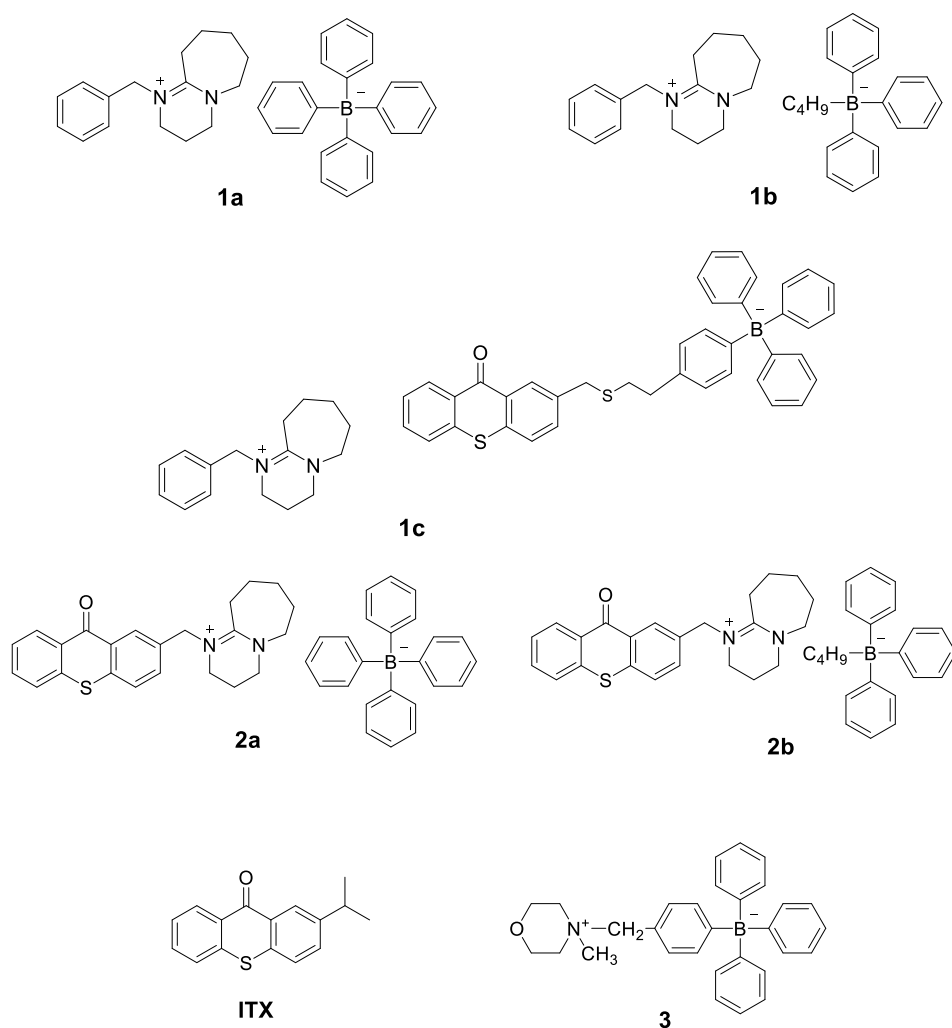


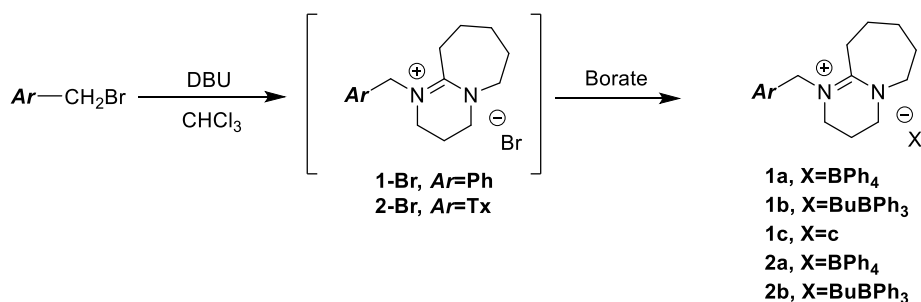
Fig.4-5 : Chemical structure of compounds

4-2 : 実験

4-2-1 : 化合物の合成

合成に用いた試薬、溶媒は、特に記載のない限り、和光純薬、東京化成工業、関東化学工業、ナカライテスク、SigmaAldrich 社各社の市販品を精製することなくそのまま使用した。

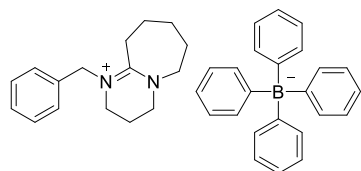
アミジニウム (DBU カチオン) ボレート塩の合成 (**1 and 2**) : 一般的合成法 :



Scheme S1 : Synthesis of amidinium borates

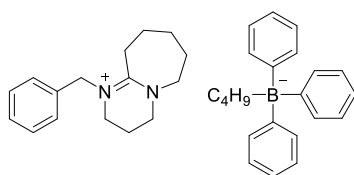
よく乾燥した反応容器に Arylmethylbromide (10mmol) とクロロホルム(50-100mL)に溶解させ、窒素置換を行った。20°C を超えないように 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene (DBU, 1.52g, 10mmol) を滴下して加えた。滴下後 6 時間加熱還流を行った。その後室温まで冷却し、そこへアニオン交換のためのボレート塩水溶液を加えた。このボレート塩水溶液は目的のアニオンを有するアルカリ金属塩(10.5mmol) をイオン交換水(50-100 mL)で予め溶解させたものである。混合物をそのまま 2~6 時間室温下で攪拌した。静置後分液操作により水層を除去し、有機層をイオン交換水 50-100 mL で 5 回洗浄を行った。水層を除去し、有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥し、ろ過を行い、エバポレーターにて有機溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧下 60°C で乾燥し、目的のボレート塩を得た。必要により、再結晶法 (ジクロロメタン-ヘキサン等) による精製を行った。

1a:



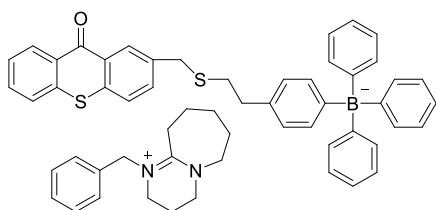
¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ (ppm)7.41-7.31(m, 3H), 7.26(d, *J*=7.6Hz, 2H), 7.25-7.16(m, 8H), 6.94(t, *J*=7.2Hz, 8H), 6.80(t, *J*=7.2Hz, 4H), 4.79(s, 2H), 3.60(m, 2H), 3.46(t, *J*=6.0Hz, 2H), 3.41(t, *J*=6.0Hz, 2H), 2.82(m, 2H), 1.96(m, 2H), 1.67-1.57(br, 4H), 1.47(m, 2H).

1b:



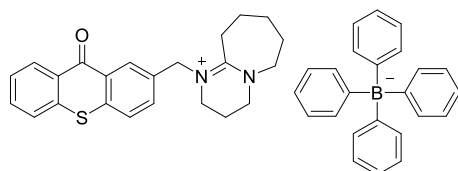
$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 7.41-7.31(m, 3H), 7.27(d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.22(d, $J=6.8\text{Hz}$, 6H), 6.90(t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H), 6.75(t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H), 4.80(s, 2H), 3.61(m, 2H), 3.47(t, $J=5.8\text{Hz}$, 2H), 3.41(t, $J=5.4\text{Hz}$, 2H), 2.82(m, 2H), 1.96(m, 2H), 1.70-1.55(br, 4H), 1.48(m, 2H), 1.20(m, 2H), 0.98-0.89(br, 2H), 0.89-0.81(br, 2H), 0.76(t, $J=7.4\text{Hz}$, 3H). 收率 91%。

1c:



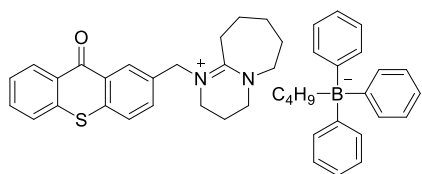
$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 8.46(d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 8.42(s, 1H), 7.88-7.68(m, 3H), 7.58(t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H), 7.43-7.33(m, 3H), 7.27(d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 7.22-7.09(m, 6H), 7.09-7.00(m, 2H), 6.87(t, $J=7.2\text{Hz}$, 6H), 6.82-6.68(m, 5H), 4.82(s, 2H), 3.91(s, 2H), 3.69-3.60(br, 2H), 3.53(t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 3.46(t, $J=5.6\text{Hz}$, 2H), 2.84(m, 2H), 2.72-2.53(br, 4H), 2.00(m, 2H), 1.71-1.54(br, 4H), 1.54-1.40(br, 2H). 收率 82%。

2a:



$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 8.48(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 8.37(s, 1H), 7.89(d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.85(d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.77(t, $J=7.7\text{Hz}$, 1H), 7.67(d, $J=8.7\text{Hz}$, 1H), 7.58(t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.25-7.08(m, 8H), 6.92(t, $J=7.2\text{Hz}$, 8H), 6.78(t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.97(s, 2H), 3.68-3.59(br, 2H), 3.48(m, 4H), 2.88(m, 2H), 1.98(m, 2H), 1.72-1.55(br, 4H), 1.55-1.45(br, 2H). 收率 86%。

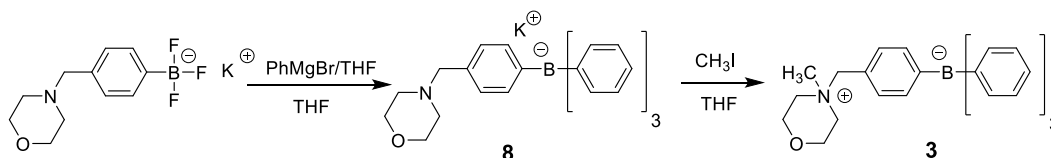
2b:



$^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 8.47(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 8.36(s, 1H), 7.91(d, $J=8.7\text{Hz}$, 1H), 7.87(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 7.77(t, $J=7.2\text{Hz}$, 1H), 7.68(d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.57(t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.15(d, $J=6.6\text{Hz}$, 6H), 6.86(t, $J=7.2\text{Hz}$, 6H), 6.78(t, $J=7.7\text{Hz}$, 3H), 3.70-3.60(br, 2H), 3.50(m, 4H), 2.91(m, 2H), 2.01(m, 2H), 1.74-1.57(br, 4H), 1.57-1.41(br, 2H), 1.16(m, 2H), 0.95-0.78(br, 4H), 0.74(t, $J=7.4\text{Hz}$, 3H). 收率 86%。

分子内イオン型ボレート塩 **3** の合成：

表題のボレート塩 **3** については下記スキーム **S2** に基づき合成した。

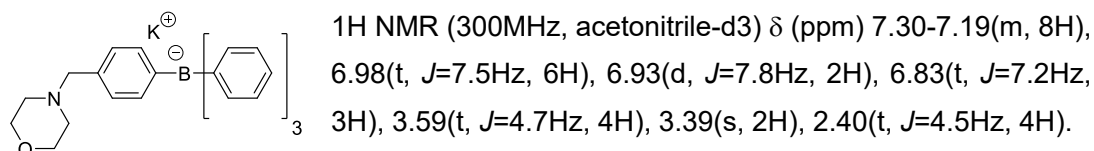


Scheme S2 : Synthesis of compound **3**.

前駆体 **8** の合成：

よく乾燥した滴下漏斗付き反応容器に、Potassium 4-((morpholino)methyl)phenyltrifluoroborate (0.85g, 3.0mmol) を加え窒素置換した。そこへ乾燥 THF 5mL を加え均一混合した後塩氷浴にて 0°C に冷却した。フェニルマグネシウムブロミド THF 溶液(12mL, 12.0mmol) を滴下漏斗にて 5°C を超えないように滴下した。0~5°C にて 30 分攪拌の後、室温にて 2 時間、さらに 50°C にて 2 時間反応させた。その後反応液を攪拌下、20mL の水へ投入し、さらに THF 20mL を加え混合物を 1 時間攪拌した。飽和食塩水 5mL を加えてから静置後分液操作によって水層を除去し、有機層をエバポレーターにて濃縮した。得られた油状残渣にヘキサン 20mL を加え 30 分攪拌した。析出した固体を濾別し、得られた固体をヘキサンで 5 回洗浄した。洗浄後の固体を減圧下で一晩乾燥することで目的物 **8** を得た (収率 79%)。

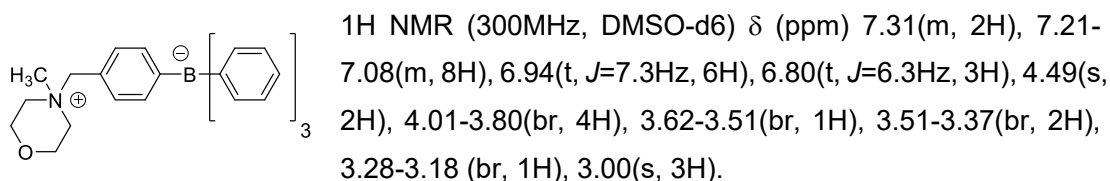
8:



ボレート塩 **3** の合成：

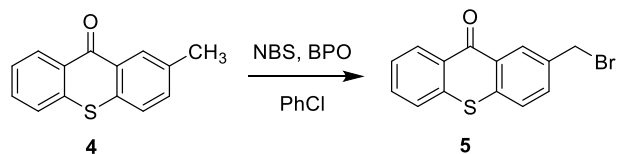
反応容器に化合物 **8** (0.42g, 1.0mmol) と THF (5mL)を加え、均一に混合した。そこへヨウ化メチル (0.78g, 5.5mmol)を加えた。反応液から固体が徐々に析出した。反応混合物をさらに 50°C で 3 時間反応させた。反応後析出物をろ過した。得られた固体を THF にて 3 回洗浄し、50°C で減圧乾燥することで目的物 **3** を得た (収率 67%)。

3:



化合物 **5** の合成 :

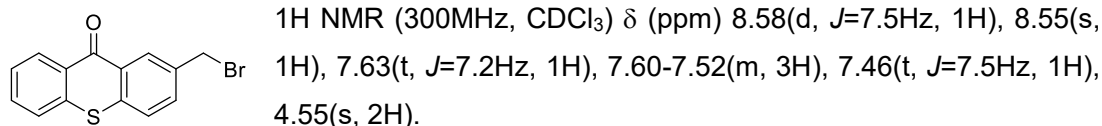
表題の化合物 **5** の合成は下記スキーム **S3** に基づき合成した。



Scheme S3 : Synthesis of compound **5**.

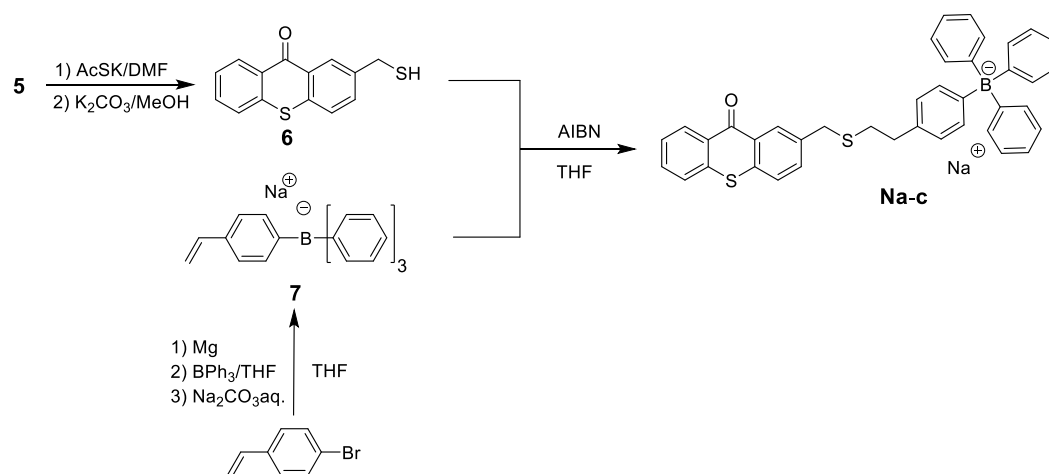
還流冷却管付き反応容器に 2-Methyltioaxanthone **4** ⁽³¹⁾ (22.6g, 0.10mol)、N-ブロモスクシンイミド (NBS, 19.6g, 0.11mol)、過酸化ベンゾイル(BPO, 1.2g, 5mmol)、200mL のクロロベンゼンを加え、均一溶解した。反応溶液を加熱し 90°C にて 3 時間反応を行った。反応液を攪拌下で 300mL の氷水へ投入し、さらにクロロホルムを 400mL 加え混合物を 1 時間攪拌した。静置後分液操作にて水層を除去し、有機層を飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和した。さらに有機層を 3 回水洗した。分液操作にて水層を除去し、有機層をエバポレーターにて減圧留去した。得られた固体を酢酸エチルで再結晶を 3 回行い、60°C で減圧乾燥することにより、目的化合物 **5** を得た (収率 83%)。

5:



ボレートアニオン前駆体 **Na-c** の合成 :

表題の化合物 **Na-c** は下記スキーム **S4** に基づき合成した。



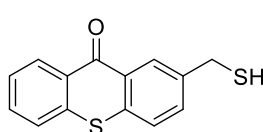
Scheme S4 : Synthesis of compound **Na-c**.

2-sulfanylmethyltioanthone **6** の合成 :

反応容器を窒素置換し、2-Bromomethyltioanthone **5** (1.53g, 5mmol) と DMF 10mL を加えて溶解した。そこへチオ酢酸カリウム (0.68g, 6mmol) の 5mL DMF 溶液を滴下して加えた。固体が徐々に析出し、濁った溶液のまま室温下で 1 時間攪拌した。反応液を水 50mL 酢酸エチル 50mL へ攪拌下で投入し、30 分強攪拌した。静置後分液操作により分離し、水層を酢酸エチル 50mL で 2 回抽出した。先ほど分離した有機層と抽出した酢酸エチルを合わせ、水で 3 回洗浄しさらに飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥し、ろ過を行い、エバポレーターにて減圧濃縮を行った。得られた固体はそのまま次の反応に用いた。

反応容器に得られた固体 (3.0g, 10mmol) と炭酸カリウム (1.66g, 12mmol) を加え、そこへ乾燥メタノール 50mL にて溶解、そのまま室温下で 2 時間反応を行った。反応液に 50mL のクロロホルムと水 30mL を加えて攪拌し、そこへ 1M 塩酸をゆっくりと加えた。さらに 1 時間室温で攪拌を行った。静置後分液操作によって水層を除去し、有機層を水で 5 回、さらに飽和食塩水で洗浄を行った。有機層をエバポレーターにて濃縮し、得られた固体を 50°C で減圧乾燥することにより、目的物 **6** を得た (収率 96%, 2step)。

6:



¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.57(d, J=8.1Hz, 2H), 8.46(s, 1H), 7.65-7.36(m, 5H), 3.84(d, J=7.8Hz, 2H), 1.82(t, J=7.8Hz, 1H).

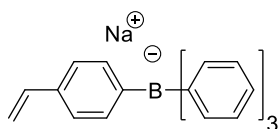
Sodium triphenyl-4-vinylphenyl borate **7** の合成⁽³⁹⁾ :

Grignard 試薬の調製 : よく乾燥した冷却管、ならびに滴下漏斗付き反応容器に削状マグネシウム(1.0g, 42mmol)を加え、真空下 100°C で 1 時間乾燥させた。その後室温まで冷却し、窒素置換を行い乾燥 THF 45mL を加えた。マグネシウム活性化のためにジブロモエタンを 2 滴加え激しく攪拌した。4-bromostyrene (6.7g, 37mmol) を THF 5mL で希釈したものをシリンジで徐々に加えた。反応開始により還流していることを確認し、さらに還流下で 1 時間反応を行った。

ボレート塩 **7** の合成 : 反応容器にトリフェニルボラン THF 溶液(0.25M, 300mL)を加え氷浴にて 0°C にて冷却した。そこへ先ほど合成した Grignard 試薬を、キャヌラーを用いて加え、このまま 0°C で 30 分攪拌した。その後氷浴を外し徐々に室温まで上昇させ、室温下で 18 時間攪拌した。反応液を別容器に移し、そこへ 0.3M 炭酸ナトリウム水溶液 250mL を攪拌下で少しずつ加えた。1 時間室温下で攪拌し、静置した。静置後分液操作によって有機層と水層を分離し、水層より THF100mL で 2 回抽出を行った。抽出液と有機層とを合わせ、飽和食塩水で洗浄を行った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにて濃縮

した。得られた固体をトルエン 30mL で洗浄し、さらにヘキサン 30mL で 3 回洗浄し、減圧下 60°C で乾燥することにより、目的物 **7** を得た (収率 87%)。

7:

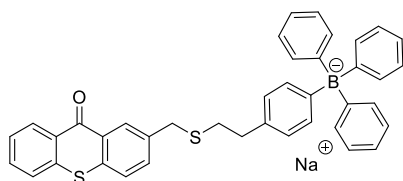


¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 7.23-7.08(m, 8H), 7.02(d, *J*=7.8Hz, 2H), 6.91(t, *J*=7.5Hz, 6H), 6.79(t, *J*=7.2Hz, 3H), 6.57(dd, *J*=17.7Hz, *J*=10.8Hz, 1H), 5.56(dd, *J*=17.7Hz, 1.5Hz, 1H), 4.72 (dd, *J*=10.8Hz, 1.2Hz, 1H).

Synthesis of sodium 4-[(thioxanthone-2-yl)methylthioethyl]phenyltriphenylborate **Na-c** :

反応容器に Sodium triphenyl-4-vinylphenyl borate **7** (1.1g, 3mmol)、2-sulfanylmethylthioxanthone **6** (0.85g, 3.3mmol)および 2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (0.16g, 0.99mmol) を加え、そこへ乾燥 THF 10mL を加え均一に混合した。反応液を 65°C まで徐々に昇温し、65°C で 10 時間反応させた。反応液を濾過し、濾液をエバポレーターにて濃縮した。得られた固体をクロロホルム/ジエチルエーテルで 2 回晶析を行い精製した。減圧下 70°C で乾燥させることにより目的物である **Na-c** を得た (収率 86%)。

Na-c:



¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.45(d, *J*=8.4Hz, 1H), 8.43(s, 1H), 7.85-7.67(m, 4H), 7.56(t, *J*=6.9Hz, 1H), 7.23-7.12(m, 6H), 7.12-7.02(m, 2H), 6.90(t, *J*=7.2Hz, 6H), 6.83-6.66(m, 5H), 3.89(s, 2H), 2.78-2.54(br, 4H).

4-2-2 : 測定

NMR 測定 :

NMR : JOEL JNM-ECA300R (1H NMR : 300MHz)にて測定した。

過渡吸収スペクトル測定 :

原材料と溶液の調整

イソプロピルチオキサントン (**ITX**) は東京化成より購入したものを精製せずにそのまま使用した。アセトニトリル (溶媒) は富士フィルム和光純薬より分光分析用グレードのものを購入し使用した。測定サンプルは特に記載のない限り 1.0×10⁻⁴M に調製したアセトニトリル溶液を、酸素の影響をなくすために予め凍結脱気法により脱気した。

過渡吸収スペクトルの測定：

過渡吸収スペクトルの測定は、ナノ秒時間分解分光測定装置（株式会社ユニソク製 UNISOKU TSP-1000）を用いた。励起光源は Nd:YAG laser (Minilite)の三倍波（5ns, 6mJ/pulse）を用い、モニター光には定常光 Xenon lamp (Hamamatsu C8848)を用いた。過渡吸収はモニター光をモノクロメーター（MD200）で分光し、光電子増倍管を用いて検出し、オシロスコープ(Iwatsu DS-5532A)を用いて積算した。

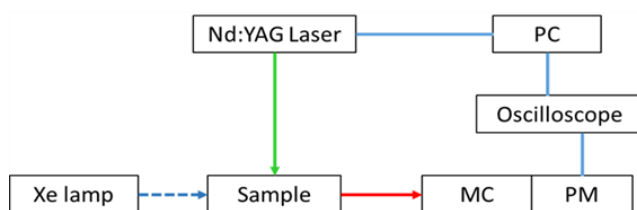
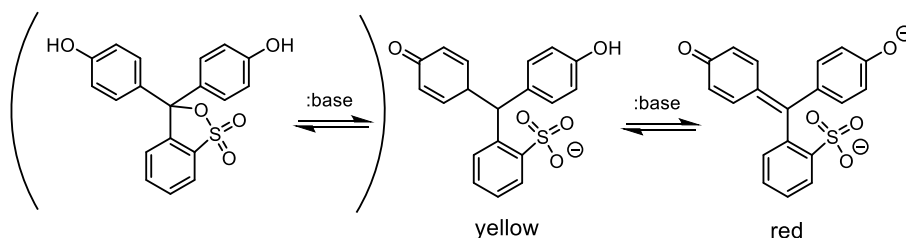


Fig.4-6 : Experimental setup of transient absorption measurement: Nd:YAG Laser; 3rd harmonics, pulse duration of 5ns and pulse energy of 6mJ/pulse, MC: Monochromator, PM: Photo multiplier.

4-2-3 : 塩基発生

一連の化合物について、塩基の生成を確認するために既報の方法^(23,24)に基づき、フェノールレッドを指示薬とし、照射によって生じる化合物が赤色に変わることによって塩基性であることを確認した。フェノールレッドはスピロスルホン酸エステルを有し、フェノール性水酸基を有する化合物であるが、下式のように塩基性条件下では脱プロトン化を経て開環構造となり赤色に着色する (**Scheme 1**)。



Scheme 1 : Chemical structure of Phenolred

4-3 : 結果と考察

4-3-1 : 基底状態における吸収特性

Fig.4-7 (a) に **1a**、**1c**、**2a** および増感剤である 2-イソプロピルチオキサントン (**ITX** と称する) の吸収スペクトルを示す。**1a** は 300nm 以上にほとんど吸収を示さず、ゆえに 355nm 光を直接照射しても励起できないことがわかる。そこで、**ITX** を **1a** の過渡吸収測定における増感剤として利用することとした。一方、**1c**、**2a** はチオキサントン構造を分子内に有しており、**ITX** 同様およそ 380nm 付近に最大吸収を有していることがわかる。Fig.4-7 (b) に波長 300nm~500nm の範囲について拡大したものを示す。**1c** と **ITX** の最大吸収波長はほとんど同じであるが、**2a** ではわずかに短波長側にシフトしていることがわかる。**2a** はチオキサントン構造と DBU カチオンがメチレン基で結合しており、電子吸引性の DBU カチオンの電子効果が影響しているものと思われる。

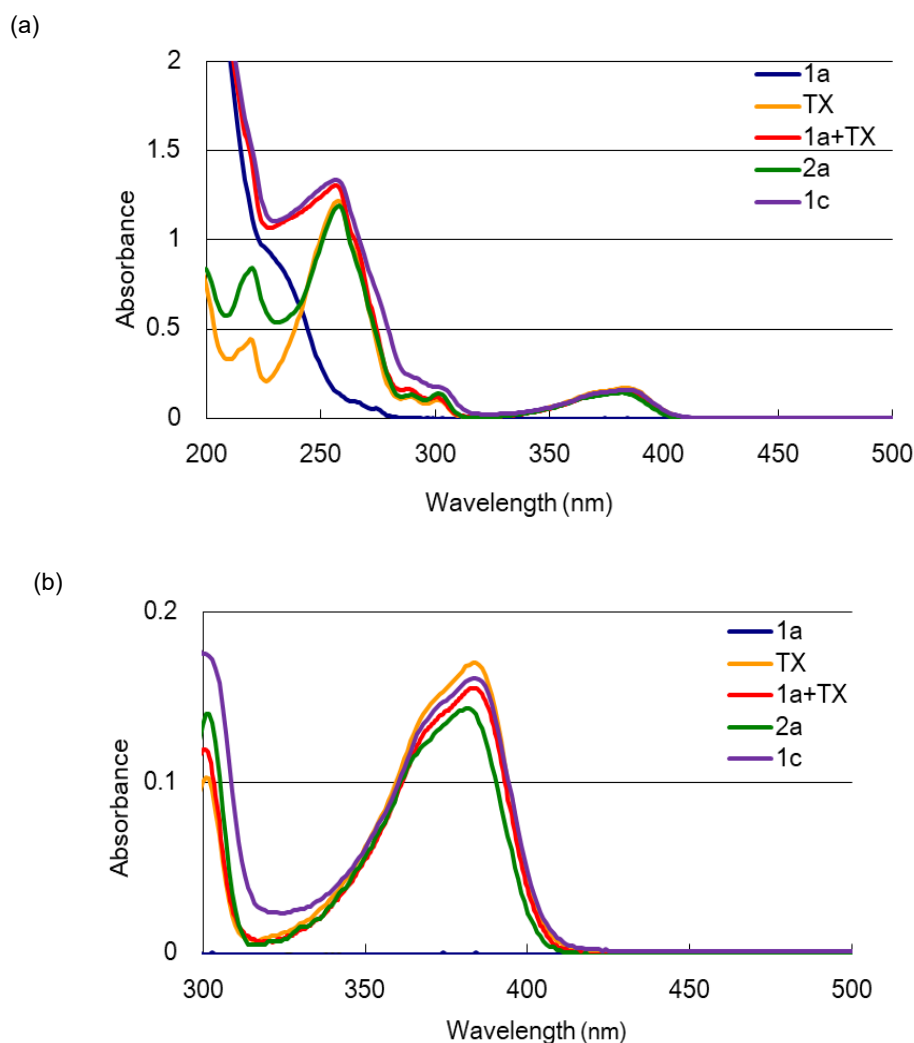


Fig.4-7 : (a) Absorption spectra of **1a**, **1c**, **2a**, and **ITX**. The acetonitrile solution concentration is 1.0×10^{-5} M. (b) Enlarged area of absorption spectra from 300 to 500 nm.

4-3-2 : 過渡吸収スペクトル測定① (分子間増感)

まず増感剤である **ITX** の光物理過程について検証を行った。すなわち **355nm** の励起光を利用した過渡吸収スペクトルの測定を行った。Fig.4-8 にその過渡吸収スペクトルを示す。チオキサントンは光照射により励起し、内部転換によりほぼ **100%** の量子収率で三重項励起状態になることが知られている。Fig.4-8 より、**600nm~700nm** 付近に吸収を有することが分かる。これは **ITX** の三重項励起状態の吸収であることを示している。

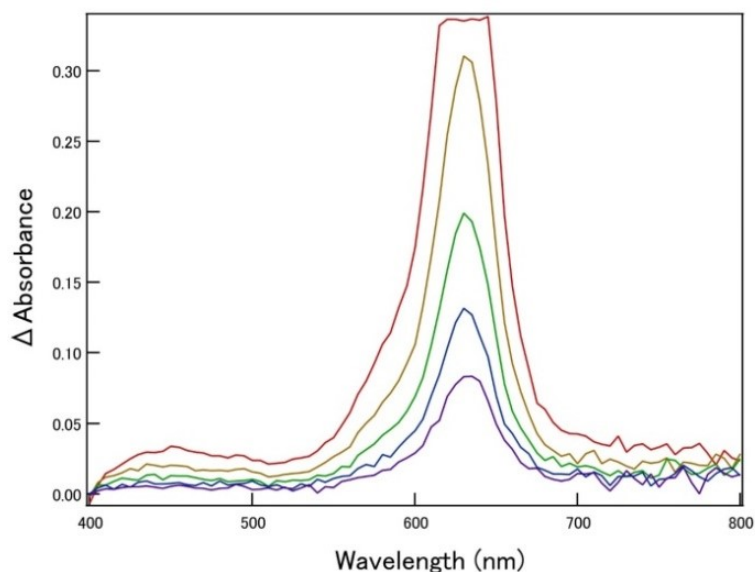


Fig.4-8 : Transient absorption spectra of **ITX** obtained by pumping 1.0×10^{-4} M acetonitrile solution with 355 nm laser pulse. Time delay: red: 0.5 μ s; brown: 1.5 μ s; green: 2.5 μ s; blue: 3.5 μ s; purple 4.5 μ s.

また、マイクロ秒オーダーでの時間経過で吸収が減少していることが分かる。そこで、**625nm** における過渡吸収の減衰について、時間領域減衰曲線を Fig.4-9 に示す。

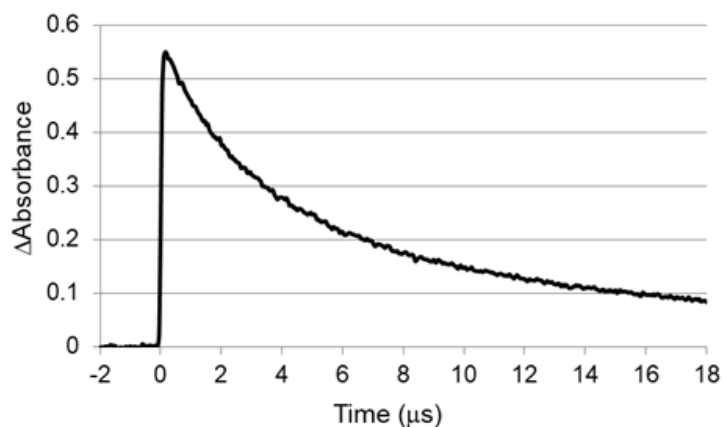


Fig.4-9 : Time domain decaying curve at 625 nm of 1.0×10^{-4} M acetonitrile solution of **ITX**

Fig.4-9 および下式 (4-1) より、ITX の三重項励起状態の寿命はおよそ $10\mu\text{s}$ であると見積もられる。ここで A_0 は $t=0$ における吸光度、 t は時間、 τ は励起状態の寿命を表す。

$$A(t) = A_0 e^{-t/\tau} \quad (4-1)$$

次に、**1a** 存在下での ITX の過渡吸収スペクトルの測定を行った。その結果を Fig.4-10 に示す。

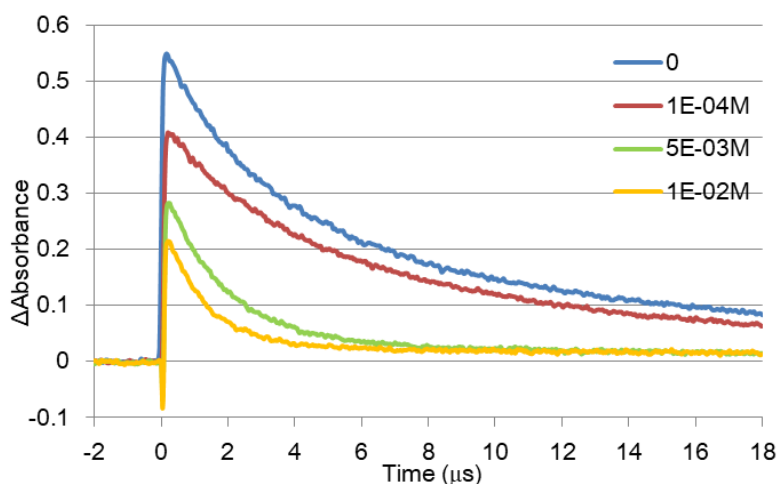


Fig.4-10 : Transient absorption of ITX; 10^{-4} M acetonitrile solution with several concentrations of **1a**. blue: zero; red: 1.0×10^{-4} M; green: 5.0×10^{-3} M; yellow: 1.0×10^{-2} M.

ITX の三重項励起状態の寿命は、**1a** 存在下で減少しており、その濃度に依存する。これは ITX の三重項励起状態 ($^3\text{ITX}^*$) が **1a** によって消光されていることを意味する。式 (4-1) を用いて、**1a** の濃度が $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 、 $5.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ での $^3\text{ITX}^*$ の励起寿命を求めるとそれぞれ $9.8\mu\text{s}$ 、 $2.9\mu\text{s}$ 、 $2.0\mu\text{s}$ となる。ここで、**1a** の濃度に対する $^3\text{ITX}^*$ の励起寿命について式 (4-2) を用いて Stern-Volmer プロットを行った。その結果を Fig.4-11 に示す。

$$\tau_0/\tau_q = 1 + k_q[\text{Q}] \quad (4-2)$$

ここで τ_0 は消光剤 **Q** が存在しないときの $^3\text{ITX}^*$ 励起寿命、 τ_q は消光剤 **Q** が存在するときの $^3\text{ITX}^*$ 励起寿命、 $[\text{Q}]$ は消光剤のモル濃度、 k_q は消光速度定数である。

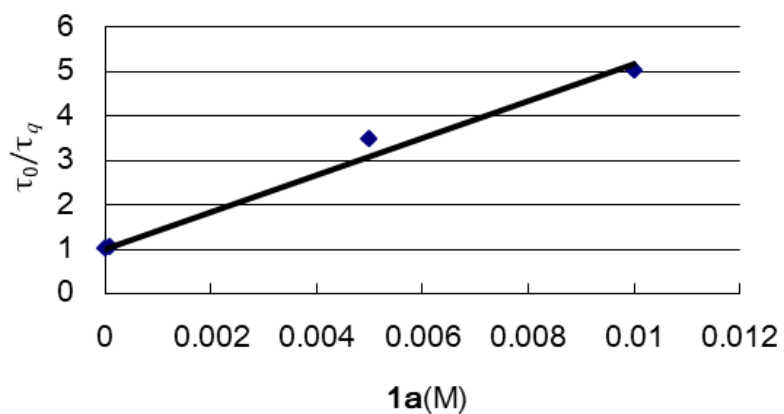
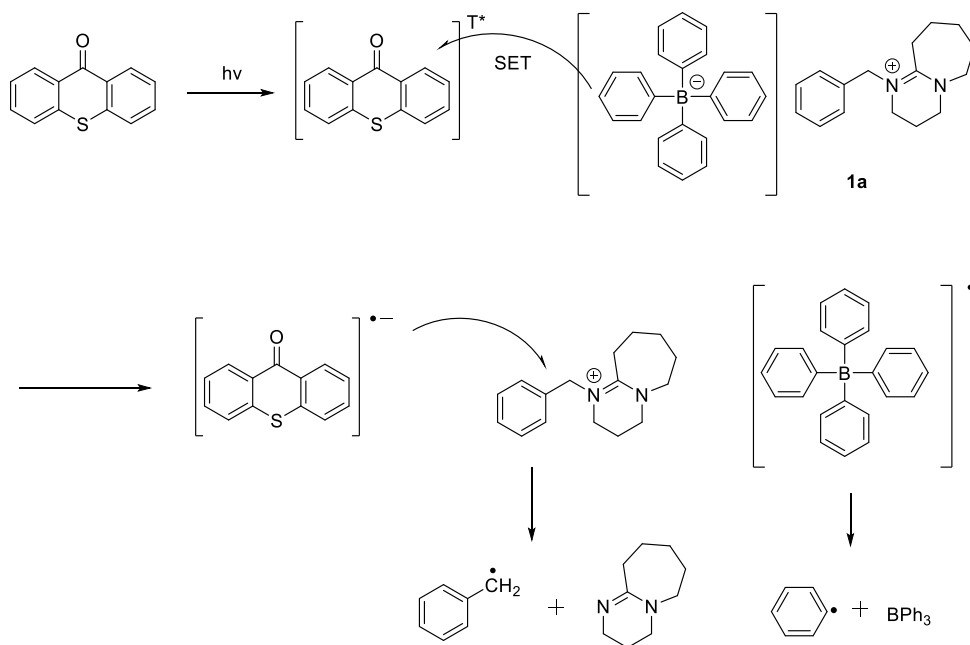


Fig.4-11 : Stern-Volmer plots of ITX with **1a**

Fig.4-11 より **1a** の消光速度定数 (kq) は $4.2 \times 10^7 \text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ と決定した。

ここで、ITX で励起した場合の **1a** の光化学反応について想定される反応機構を **Scheme 2** に示す。



Scheme 2 : Photodegradation mechanism of **1a** with ITX.

光照射により **ITX** が励起し三重項励起状態 ($^3\text{ITX}^*$) となる。次に基底状態の **1a** のボレートアニオンから ($^3\text{ITX}^*$) への一電子移動によりラジカルアニオンとなり、ボレートアニオンは中性のボレートラジカルとなる。中性状態となったテトラフェニルボレートラジカルは速やかに分解し、トリフェニルボランとフェニルラジカルを生成する。一方、ラジカルアニオンである **ITX** から **1a** のカチオン部位に対し一電子移動が起こり、中性のラジカル状態を経てベンジルラジカルと目的物である **DBU** が生成すると考えられる。

このことから、一電子移動を伴う **ITX** の消光速度もしくはチオキサントン部位を分子内に導入した化合物の消光速度を測定し、これを比較することは光塩基発生剤 (**PBG**) の反応性を示す指標の一つであるといえる。従って塩基発生剤の過渡吸収の寿命を分子構造の観点で議論できると考えられる。

電子移動の効率については **Rehm-Weller** の式 (4-3) によって自由エネルギー変化 (ΔG_{et}) を見積もることができる。

$$\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}}[\text{D}/\text{D}^{\cdot+}] - E_{\text{red}}[\text{A}^{\cdot-}/\text{A}] - E_{00} - e^2/\epsilon R_{\text{DA}} \quad (4-3)$$

ここで、 $E_{\text{ox}}[\text{D}/\text{D}^{\cdot+}]$: ボレートアニオンの酸化電位

$E_{\text{red}}[\text{A}^{\cdot-}/\text{A}]$: 増感剤の還元電位

E_{00} : 増感剤の励起エネルギー

ϵ : 媒体の誘電率

R_{DA} : ドナーとアクセプター分子間の距離

最後の項はクーロン項であり、寄与が小さく通常無視できる。従ってボレートアニオンからの電子移動を考える場合には、電子ドナーであるボレートアニオンの酸化電位を低下させる、つまりボレートアニオンの **HOMO** の準位を上げる ($A1 < A2$) ことで電位移動の効率を向上させることができると考えられる (Fig.4-12)。

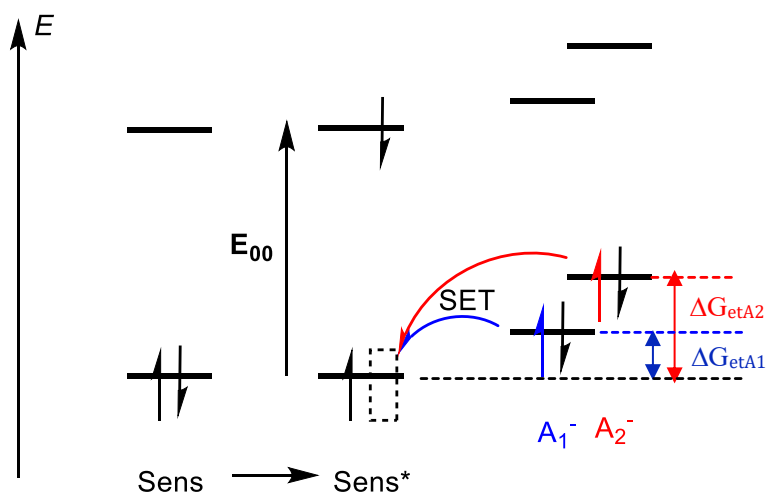


Fig.4-12 : 電子移動の起こりやすさ : $A_1^- < A_2^-$

そこで電子移動の効率を上げるため、 n^- ブチルトリフェニルボレートアニオンを有する **1b** を検討した。まず **1a** と同様、**1b** 存在下での過渡吸収スペクトルの測定を行った。その結果を Fig.4-13 に示す。

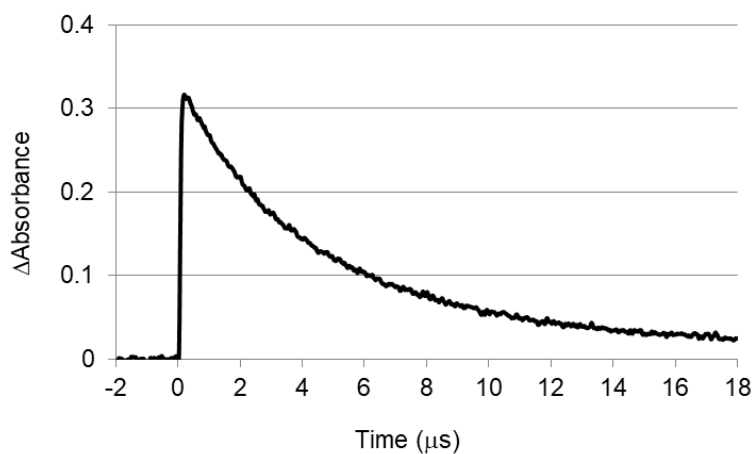


Fig.4-13 : Time domain decaying curve at 625 nm of 1.0×10^{-4} M acetonitrile solution of **1b**.

この結果より **ITX** の消光速度定数を求め、消光速度定数 (kq) は $2.0 \times 10^8 \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$ と決定し

た。この値は **1a** のおよそ 5 倍に相当する。この理由について次のように考えられる。**1a** と **1b** ではアニオン構造が異なるのみである。**1a** ではすべてフェニル基で置換されたテトラフェニルボレートであり、**1b** ではアルキル基がホウ素原子に一つ置換した *n*-ブチルトリフェニルボレートアニオンである。これらアニオンの HOMO (最高被占軌道) の準位が異なり、**1b** の方が高い。これにより効率よく電子移動が行われたと考えられる。

Scheme 2 に示す反応機構によれば、DBU は最終段階においてカチオン部よりベンジルラジカルが脱離することで生成する。この反応は、初期段階で起こる、テトラフェニルボレートアニオンの励起分子への一電子移動後の分解過程で、フェニルラジカルを生じる反応よりも後に起こるものと推定される。つまり、このベンジルラジカルの脱離についてボレートアニオン部に結合されていれば、より効率的に起こるのではないかと考えた。

そこで、双性イオン構造 (分子内にカチオン部とアニオン部を有する) を有する **3** について検討を行った。**1a** や **1b** と同様に過渡吸収スペクトルの測定を行った。その結果を Fig.4-14 に示す。

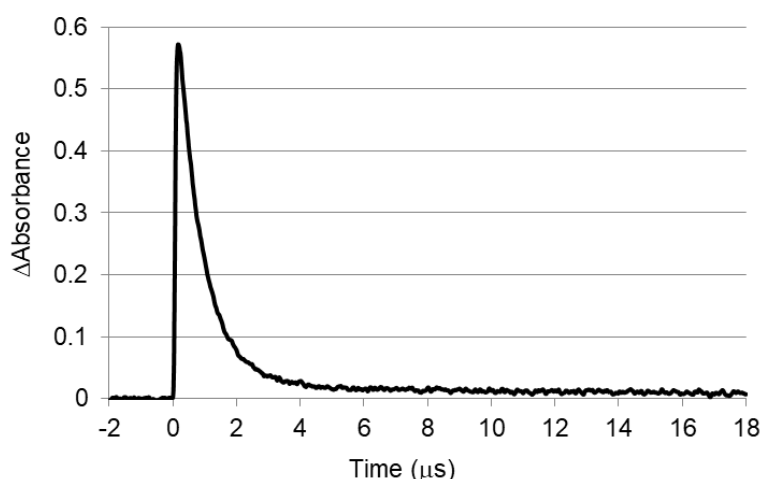


Fig.4-14 : Time domain decaying curve at 625 nm of 5.0×10^{-4} M acetonitrile solution of **3**.

この結果より **ITX** の消光速度定数を求め、消光速度定数 (kq) は $1.0 \times 10^9 \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$ と決定した。この値は **1a** のおよそ 25 倍、**1b** のおよそ 5 倍に相当する。分子間での増感反応での比較でこのように差が見られることは特筆すべきことである。しかしながら今回の検討では **3** は第 4 級アンモニウムカチオンであって、DBU カチオンではない。合成上の難易度からアミジニウム構造の導入を断念したが、検討の余地がある。

4-3-3 : 過渡吸収スペクトル測定② (分子内増感①)

次に、増感剤であるチオキサントン骨格をカチオン部に導入した構造を有する **2a** および **2b** について検討を行った。なお、対アニオンとしては、テトラフェニルボレート (**2a**) および *n*-ブチルトリフェニルボレート (**2b**) である。

まず過渡吸収スペクトルの測定を行った。その結果を Fig.4-15 に示す。

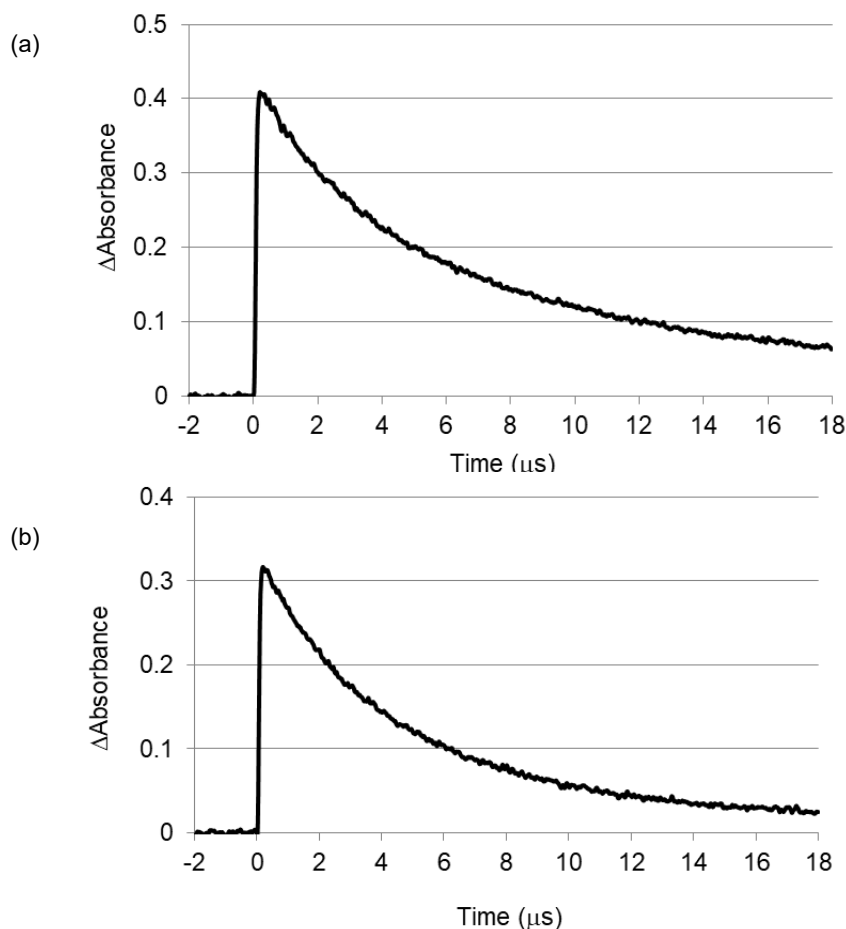
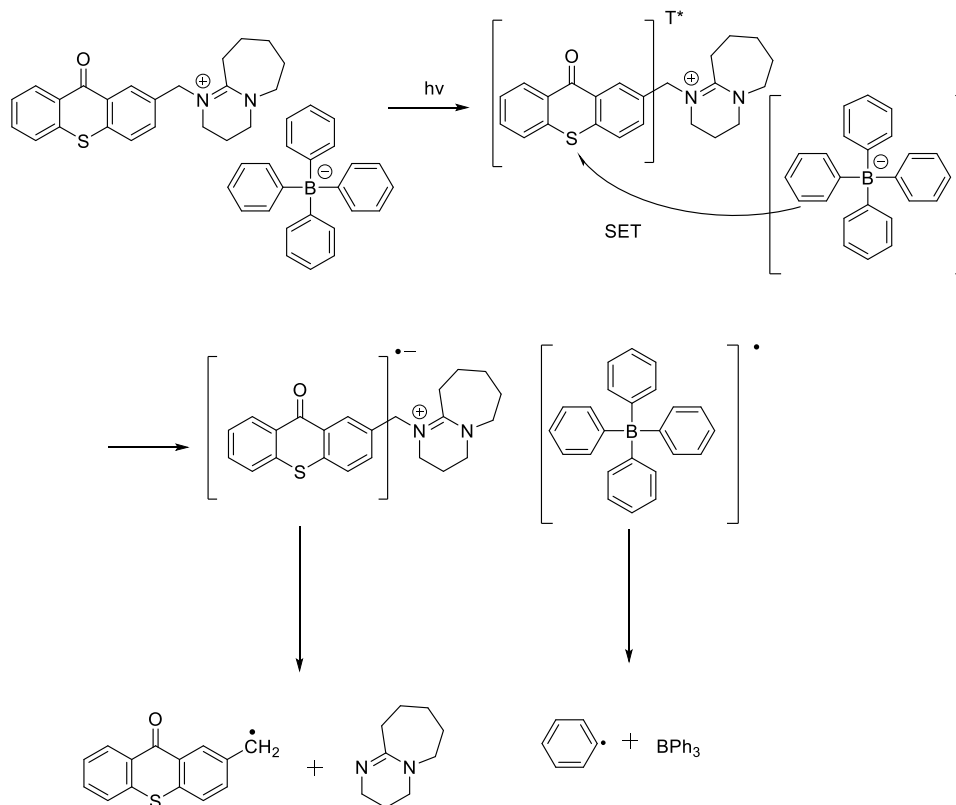


Fig.4-15 : Time domain decaying curve at 625 nm of 1.0×10^{-4} M acetonitrile solutions of (a) **2a** and (b) **2b**.

これらの結果より **ITX** の消光速度定数を求め、消光速度定数 (kq) はそれぞれ $1.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (**2a**) および $2.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (**2b**) と決定した。この値は **1a** のおよそ 30~50 倍に相当する。分解後塩基を生成するユニット、すなわちカチオン側にチオキサントン骨格を導入することで、ボレートアニオンからの一電子移動を一層効率的に進め、これに続く塩基生成反応の効率化に寄与していると考えられる。また、同一アニオンを有する **1b** および **2b** について消光速度定数を比較すると、約 10 倍の差が見られることから、分子内電子移動による分子設計の優位性について裏付けていると結論できる。

ここで、チオキサントン骨格をカチオン側に有する **2a** の光化学反応について想定される反応機構を **Scheme 3** に示す。



Scheme 3 : Photodegradation mechanism of **2a**

2a や **2b** は分子内に光吸収部位であるチオキサントン骨格を有するため、光照射によりこのチオキサントン部位が優先的に励起され、三重項励起状態となる。次いで（基底状態の）ボレートアニオンより一電子移動が起こる。これにより、チオキサントン部位が部分的にラジカルアニオンの状態に、ボレートアニオンは中性のボレートラジカルとなると考えられる。分子間増感の場合と同様、中性状態となったテトラフェニルボレートラジカルは速やかに分解し、トリフェニルボランとフェニルラジカルが生成する。一方カチオン側は対アニオンを失い不安定となり、ラジカルアニオンであるチオキサントン部位より **DBU** カチオン部分に一電子移動が起こり、次いで中性のラジカル状態を経てベンジル位での切断が起こり、目的物である **DBU** が生成すると考えられる。

本化合物 **2a** および **2b** はカチオン部に増感部位であるチオキサントン骨格を導入した。分子間増感の系である **1a** や **1b** と消光速度定数の差を考慮すると、これら化合物は溶液内でのイオン間相互作用が溶媒中で保持されていると考えられる。このため、カチオンとアニ

オンの距離は分子間増感の系よりも近いと考えられ、その結果カチオン部に存在する励起三重項状態のチオキサントン部位へのボレートアニオンからの一電子移動が速やかに起こったものと考えられる。

4-3-4 : 過渡吸収スペクトル測定③ (分子内増感②)

4-3-3において、増感剤であるチオキサントン骨格をカチオン部に導入することで、分子内増感の優位性が確かめられた。ここではイオン性相互作用によりカチオンとアニオンが近傍に存在するため効率よく一電子移動が起こったと考えられる。そこで別のアプローチとしてチオキサントン骨格を共有結合でアニオン部に導入した構造を有する **1c** を設計し検討を行った。まず過渡吸収スペクトルの測定を行った。その結果を Fig.4-16 に示す。

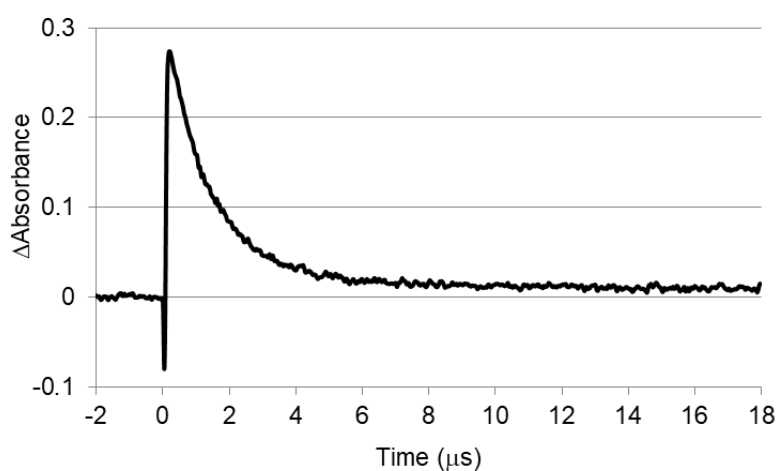
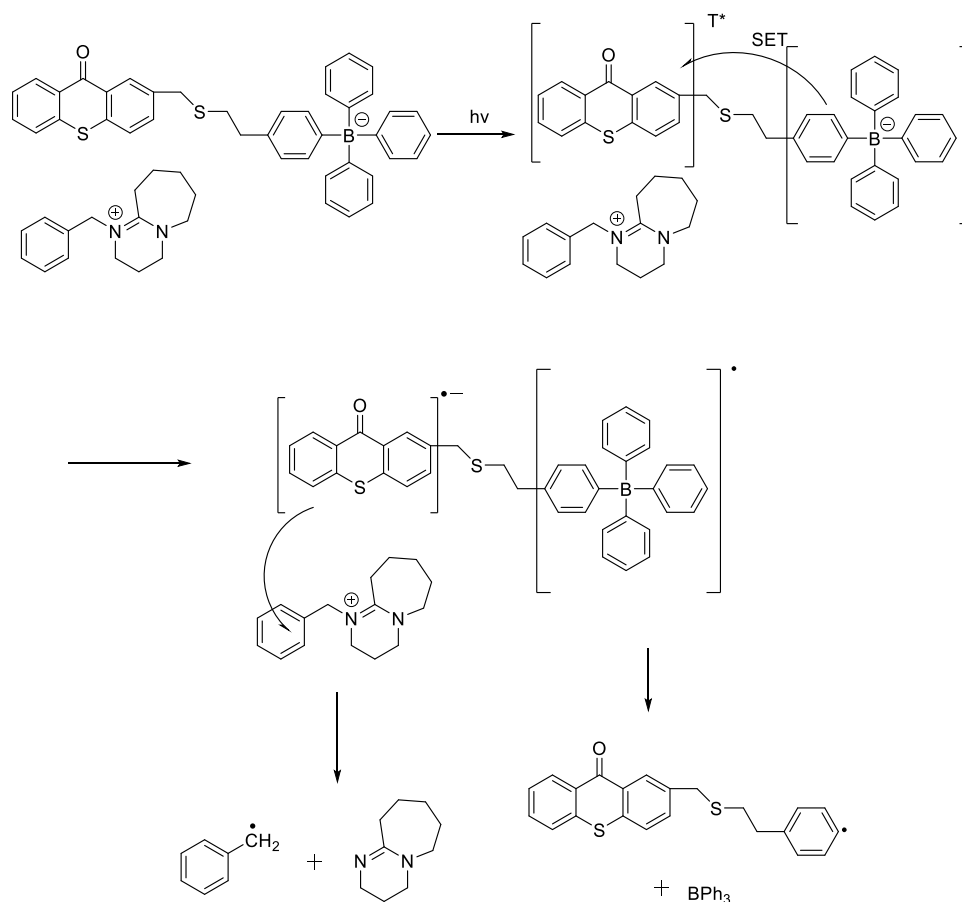


Fig.4-16 : Time domain decaying curve at 625 nm of 1.0 × 10⁻⁴ M acetonitrile solutions of **1c**.

この結果より **ITX** の消光速度定数を求め、消光速度定数 (kq) は $4.6 \times 10^9 \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$ と決定した。この値はカチオン部に増感部位を導入した **2a** および **2b** よりもさらに大きく約 2~4 倍に相当する。つまり、アニオン部に増感部位を共有結合で導入することで、ボレートアニオンに対しさらに近い場所で励起三重項状態のチオキサントン部位が存在することになり、結果ボレートアニオンからの一電子移動が速やかに起こったものと考えられる。

ここで、チオキサントン骨格をアニオン側に有する **1c** の光化学反応について想定される反応機構を **Scheme 4** に示す。



Scheme 4 : Photodegradation mechanism of **1c**.

本化合物 **1c** では、アニオン部に増感部位が結合しており、光照射によりチオキサントン部位が励起後速やかに三重項励起状態となり、直ちにボレートアニオン部位から一電子移動が起こると考えられる。それぞれチオキサントンのアニオンラジカル、中性のテトラフェニルボレートラジカルとなり、不安定化したテトラフェニルボレートラジカルは自発的に分解してトリフェニルボラン並びに置換フェニルラジカルを生成する。一方でチオキサントンアニオンラジカルはカチオン部への一電子移動が起こり、目的の **DBU** が生成すると考えられる。

4-3-5 : まとめ

本検討の一連の結果を Table 4-3 に示す。

Table 4-3 : Summary of the lifetime and the quenching rate constant

| タイプ | 化合物 | 励起寿命 (μs) ^[a] | k_q ($\times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$) |
|---|------------|--|--|
| 増感剤 | ITX | 10.0 | — |
| 分子間増感 | 1a | 9.8 | 0.042 |
| | 1b | 8.3 | 0.2 |
| | 3 | 0.9 ^[b] | 1.0 |
| 分子内増感① (chromophore introduced on cation side) | 2a | 4.3 | 1.3 |
| | 2b | 3.2 | 2.1 |
| 分子内増感② (chromophore introduced on anion side) | 1c | 1.8 | 4.6 |

[a] Calculated based on the equation (1), the sample solutions were $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ in acetonitrile.

[b] The sample solutions were $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ in acetonitrile.

ITX は、**1a** や **1b** のような第 4 級 DBU カチオンを有するボレート塩化合物の光分解反応を効果的に増感する。ボレートアニオンに関し、ホウ素が全てベンゼンで置換されたテトラフェニルボレート (**a**) よりも、ホウ素上の一つが脂肪族基 (アルキル基) で置換されたブチルトリフェニルボレート (**b**) の方がより効果的に電子移動効率が高いことが分かった。これは後者がより電子供与性が高いため、Rehm-Weller の法則により電子移動の自由エネルギーがより負に大きく、エネルギー的に有利であることは既に述べたとおりである。

また、DBU カチオン側にチオキサントン部位を導入した場合の消光速度定数はおよそ $1 \sim 2 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 程度まで増加し、分子内での増感機構の優位性が示唆される。さらにボレートアニオンとチオキサントン部位を結合させた、すなわちアニオン側に導入した場合において最も効果が大きいことが分かった。

一方で酸素の拡散係数は約 $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であることから系中の酸素と競合することになる。これは酸素阻害が十分起こりうることを示唆しており、過渡吸収スペクトル測定においては酸素の影響を除外するために凍結脱気法を用いて脱ガスを行っている。酸素濃度と光誘起電子移動速度の関係については今回検討を行っていないものの、窒素バブリングでは酸素の影響を除外しきることができず、条件によって過渡吸収を全く得ることができなかつた。このことから、使用条件によっては光ラジカル重合と同様、酸素阻害の影響を受け、実質的に塩基発生に大きな影響を及ぼす可能性があると考えられる。

4-4：結論

本研究にて、第4級アミジニウム (DBU) ボレート塩の電子移動の効率は、増感部位の位置に依存することが判明した。光照射により励起した増感部位に対するボレートアニオンからの電子移動は、本化合物の光分解について重要なステップとなる。この電子移動は増感部位がボレートアニオンの近く、従ってアニオン側に導入されることが最も効果的であった。

一方で、「DBU」を遊離させるためにはカチオン構造を分解することが不可欠であり、その詳細なメカニズムは依然不明なままである。今後この「DBU」遊離に関するメカニズムの解明が待たれる。

4 – 5 : 参考文献

1. H. Ito, R. Sooriyakumaran, Y. Maekawa, E. A. Mash, *Polym. Mater.: Sci. Eng.* **1992**, 66, 45.
2. H. Ito, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 172, 35.
3. S.-Y. Moon, J.-M. Kim, *J. Photochem. Photobiol., C* **2007**, 8, 157.
4. S. Tagawa, S. Enomoto, A. Oshima, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2013**, 26, 825.
5. T. Yamashita, A. Nara, T. Fujimoto, K. Okano, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2009**, 22, 783.
6. T. Yamashita, Y. Nakatoh, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2007**, 20, 747.
7. F. Kodera, Y. Matsuzawa, K. Okano, E. Tomiyama, T. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2010**, 22, 235.
8. T. Yamashita, K. Tomimazu, T. Kato, K. Okano, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2011**, 24, 609.
9. J. V. Crivello, E. Reichmanis, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 533.
10. A. S. Gangnaik, Y. M. Georgiev, J. D. Holmes, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1898.
11. W. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, J. K. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, S. R. Marder, *Science* **2002**, 296, 1106.
12. N. Kondo, T. Watanabe, K. Totani, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2007**, 20, 291.
13. J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 4241.
14. J. V. Crivello, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1983**, 13, 173.
15. J. V. Crivello, K. Dietliker, *Photoinitiators for free radical cationic and anionic photopolymerisation*, 2nd edition; Edited by G. Bradley, John Wiley & Sons, **1998**.
16. W. A. Green, *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, CRC Press, **2010**.
17. C. J. Martin, G. Rapenne, T. Nakashima, T. Kawai, *J. Photochem. Photobiol., C* **2018**, 34, 41.
18. S. Shi, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, *Prog. Polym. Sci.* **2017**, 65, 1.
19. R. Xia, J.-P. Malval, M. Jin, A. Spangenberg, D. Wan, H. Pu, T. Vergote, F. Morlet-Savary, H. Chaumeil, P. Baldeck, O. Poizat, O. Soppera, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 237.
20. M. Sangermano, N. Razza, J. V. Crivello, *Macromol. Mater. Eng.*, **2014**, 299, 775.
21. N. Zivic, P. K. Kuroishi, F. Dumur, D. Gignes, A. P. Dove, H. Sardon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 10410.
22. K. Suyama, M. Shirai, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 194.
23. K. Suyama, H. Araki, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2006**, 19, 81.
24. K. Arimitsu, R. Endo, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2010**, 23, 135.
25. H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, D. Maréchal, A. Ak, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2012**, 25, 147.
26. M. B.-Zerelli, M. Frigoli, F. Dumur, B. Graff, J. P. Fouassier, J. Lalevee, *Polymer* **2017**, 124, 151.
27. Z. Wang, J. Gao, S. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8130.
28. A. M. Sarker, A. Y. Polykarpov, A. M. DeRaaff, T. L. Marino, D. C. Neckers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 2817.
29. A. Y. Polykarpov, S. Hassoon, D. C. Neckers., *Macromolecules* **1996**, 29, 8274.

30. G. B. Schuster, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1565.
31. A. M. Sarker, Y. Kaneko, A. V. Nikolaitchik, D. C. Neckers, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5375.
32. S. Hassoon, A. Sarker, M. A. J. Rodgers, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11369.
33. A. M. Sarker, Y. Kaneko, D. C. Neckers, *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *121*, 83.
34. A. M. Sarker, Y. Kaneko, D. C. Neckers, *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, *117*, 67.
35. Y. Kaneko, A. M. Sarker, D. C. Neckers, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 170.
36. S. Hu, A. M. Sarker, Y. Kaneko, D. C. Neckers, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6476.
37. K. Kawamura, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 329.
38. I. Okabayashi, M. Kimura, H. Fujiwara, A. Kato, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 2545.
39. F. Liguori, S. Coiai, E. Passaglia, P. Barbaro, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5423.
40. A. Kobayashi, Y. Endo, A. Shiraishi, T. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2018**, *31*, 107.

第5章 結言

本論文では、フォトポリマーに用いられる重要な材料の一つである「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、さらに種々のニーズに応えるため、オニウム塩系光酸発生剤における選定の一例を示した。

後半では光源の変遷＝長波長化について述べるとともに、このような変化に対応するための開始剤側の対応について現状行われている技術、つまり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章では近赤外 LED を光源とする光ラジカル重合系および光カチオン重合系について、双方の開始剤であるヨードニウム塩について着目し、中でも対アニオンについて注目してその構造とモノマーへの溶解性、さらに新規な視点であるモノマー中でのヨードニウム塩の解離度（電導度）にも焦点を当ててこれらとラジカル反応性について関連性を明らかにした。その中でカチオン重合において最も重要である共役酸のアニオンである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。第2章の後半においては、その弱配位性アニオン種について拡張し、多岐にわたる中心元素の種類とこれに結合する置換基の種類について、計算化学を利用してアニオンのサイズ、モノマー中での電導度とラジカル反応性について評価を行い、その関係性を明らかにした。特にアニオンの違いがモノマー中でのヨードニウム塩の適切な解離状態を促し、増感剤との適切な相互作用を作り出すということを見出した。さらに、過度な解離状態が増感剤との過度の相互作用を生み出し、その結果逆電子移動が容易になった結果反応性が低下することを同時に見出すことができた。

また、照射する光の波長、NIR-LED と UV-LED の違いによる反応性差を見出し、ラジカル反応性および酸発生効率についても差が生じることを明らかにした。この違いについて、近赤外色素を増感剤とするヨードニウム塩の分解メカニズムとチオキサントンを増感剤とするヨードニウム塩の分解メカニズムが、共に電子移動を伴う分解メカニズムであるものの、近赤外の場合は励起増感剤分子が速やかに分解し、増感剤そのものがなくなってしまうのに対し、チオキサントンを UV 増感剤とした場合は、水素引き抜きに続いてヨードニウムカチオンとレドックスによる電子移動か、励起チオキサント分子とヨードのニウムカチオンとのエキサイプレックス形成後電子移動により分解が進むが、同時にチオキサント分子の再生過程が存在し、見かけの量子効率を上げていることになる。本メカニズムは既に

よく知られたメカニズムであり、増感剤の励起状態の違いにより説明できる。

第 2 章最後に近赤外光を光源とする光カチオン重合系の検討結果を示した。光カチオン重合で汎用的なエポキシモノマーでは、弱い出力の光源ではカチオン重合できなかった。そこで官能基を求核性の強い窒素原子を有する 3 員環化合物であるアジリジンに着目し、これを 3 つ有する三官能アジリジンモノマーを利用して、カチオン重合により架橋反応が進行することを明らかにした。さらに FT-IR による分析で、LED による近赤外照射と高圧水銀灯による UV 照射による反応性の違いについても明らかにした。この反応性の違いはモノマー種の違いも関連していると考えられるが、既に述べた照射する光の違いによる、発生酸量の違いからこのような結果に繋がっていると考えられ、非常に興味深い。

第 3 章では近赤外光を光源とするラジカル/カチオンハイブリッド硬化システムについての研究を行い、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、ビニルエーテルといった汎用なモノマーを用いて各々の反応性、ならびにアクリル重合モノマーとカチオン重合モノマーを混合して反応させた場合の反応性について検証を行った。第 2 章において近赤外光照射によるカチオン重合はアジリジンモノマーを利用して達成したことを述べた。これは、増感剤の光分解物として生成する塩基性物質が発生酸をトラップすることで活性種を減少させていることが一要因と推定されており、本研究では、これを回避するための構造を備えた増感剤を用い、さらに従来よりも高出力な光源を用いることで汎用なモノマーでの重合反応を達成した。また、用いるヨードニウム塩の対アニオンについては、第 2 章で検証して得られた知見をもとに、弱配位性アニオンをピックアップしてその違いについても検討し、最終的にアルミ系アニオンが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。増感剤の構造もイオン構造を有しており、こちらの対アニオンについても弱配位性アニオンが有効であるが、ビニルエーテルモノマーを用いる系に限定されるものの、より配位性が強く求核性も有するが安価で入手が容易なトシル酸アニオンであっても、反応性を損なうことなく利用できることを示した。異種イオンを有する複数の化合物が共存する場合、アニオン交換等が起こり、より安定な塩を形成することで例えば不溶化、不活性化などの影響が懸念されるが、用いる系によっては有効に機能することを示した。これは、産業的利用の観点では非常にメリットのある知見である。さらにアニオンの違いによる反応性の違いを計算化学によって検討した。アニオンの電荷の拡がりや中心元素の遮蔽の程度と反応性への寄与について検討し、構造の小さな変化が表面電荷の分布に差をもたらし、結果反応性に影響していることを明らかにした。また、近赤外光照射による酸の発生効率について、モノマーの極性の違いや反応性の違いにより酸の発生量が変わることを示した。非反応性溶媒中よりもラジカルモノマー中の方が、酸発生量が多いことを見出した。上記でも触れたとおり、増感剤の構造の違いも大きく寄与していることを明らかにした。これら検討結果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。ラジカルモノマーの反応性という観点で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過疎化、モノマーの移動を促進す

る結果であると言える。一方カチオン重合性の観点ではエポキシモノマーとオキシタンモノマーで反応性が異なり、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、オキシ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。特にオキシタンモノマーでは開始反応よりも成長反応が速いことが知られており、近赤外増感剤からもたらされる無輻射失活で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。重合過程におけるポリマーの温度を測定して、 100°C を超える温度上昇を確認した。これがポリマーの一つの形態である相互侵入ポリマーネットワーク (IPN) の形成に寄与していると考え、アクリル/カチオン重合モノマー混合系からなるポリマーの動的粘弾性分析を行い、熱物性を評価した。アクリルモノマーとエポキシモノマーの混合系において単一のガラス転移点を示し、IPN 形成が示唆された。一方でオキシタンモノマーの混合系では反応性が増大するが、複数のガラス転移点を示した。これは相分離が起こっていることを示し、IPN 形成という観点ではさらに検討が必要であることを示した。なお、UV-LED 照射による検討も行い、熱物性解析の結果から、ラジカル、カチオンそれぞれの硬化物からなる相分離されている系となることを明らかにした。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期待されるものである。

第 4 章ではラジカル、酸 (カチオン) に続く重要な開始種である塩基 (アニオン) を発生させる光塩基発生剤について、高感度化を目指した研究を行った。光照射により発生させる塩基としては、第 1~3 級アミン化合物を発生させることができる光塩基発生剤が種々報告されているものの、塩基性が低く利用できる系が限定されてしまう中で塩基性が非常に高く塩基触媒としての活性に優れ、かつ産業的価値が高いと考えられる DBU に代表されるアミジン化合物をターゲットとした。耐熱性の観点からこれを第 4 級アミジニウムボレート塩とし、光分解過程について検討を行った。すなわち、増感剤と光塩基発生剤を併用した分子間増感、そして光塩基分子内に増感分子を導入した化合物を合成し、分子内増感のそれぞれのパターンで、過渡吸収法を利用して増感分子の位置の違いによる光化学について比較しその違いを明らかにした。分子間増感において、増感剤をチオキサントンとし、第 4 級 DBU カチオンテトラフェニルボレートアニオンを有する化合物における増感メカニズムを確認するため、まず本化合物の濃度を変えてチオキサントン化合物の過渡吸収スペクトル測定により各々の励起寿命を測定したところ、チオキサントン化合物の消光が認められ、また Stern-Volmer プロットにより直線関係が得られたことから、三重項励起過程で増感反応が進行していることが示された。さらにアニオン種をテトラフェニルボレートからブチルトリフェニルボレートに代えることにより消光速度定数が 5 倍に上昇し、電子移動効率が高められた。これは Rehm-Weller の法則から期待されるエネルギー的優位性からもこの結果が支持された。さらに増感分子であるチオキサントン骨格をカチオン部に導入した化合物では $1\sim 2\times 10^9\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ 程度まで消光速度定数が増加し、さらにアニオン部に導入した化合物ではおよそ $5\times 10^9\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ 程度まで消光速度定数が増加することが判明した。当初基準とした

分子間増感である第 4 級 DBU カチオンテトラフェニルボレート化合物の実に 100 倍のオーダーであることが分かった。このことから、ボレート塩化合物における光分解過程において、最初にかかる電子移動速度の効率化という点では、アニオン部分に増感分子を導入していることが優位になることを明らかにした。つまり、増感分子と電子供与性のボレートアニオンの位置関係が重要ということを示唆している。その一方で、酸素の拡散係数が $2 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であることから分かるように、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。これまで光塩基発生剤を用いる系は、光ラジカル重合や光カチオン重合の比べ、感度の点で非常に不利であるとされてきた系である。本研究で、光塩基発生剤の光分解過程において酸素阻害を受け、実質的に塩基発生に大きな影響を与えていることを明らかにした。本結果が今後高感度な光塩基発生剤の設計に重要な役割を果たすと期待する。

研究業績リスト

原著論文

学位論文の主たる部分を公表した論文

第2章

1. **NIR-sensitized photopolymerization with iodonium salts bearing weak coordinating anions**

Atsushi Shiraishi, Yasuhiro Ueda, Michael Schläpfer, Christian Schmitz, Thomas Brömme, Dennis Oprych, Bernd Strehmel

J. Photopolym. Sci. Tech., **2016**, 29, 609-615.

2. **Comparison between NIR and UV-sensitized radical and cationic reactivity of iodonium salts comprising anions with different coordination behavior**

Atsushi Shiraishi, Hideki Kimura, Dennis Oprych, Christian Schmitz, and Bernd Strehmel

J. Photopolym. Sci. Tech., **2017**, 30, 633-638.

第3章

3. **NIR-Sensitized Cationic and Hybrid Radical/Cationic Polymerization and Crosslinking**

Yulian Pang, Atsushi Shiraishi, Dietmar Keil, Sergey Popov, Veronika Strehmel, Hongjun Jiao, Jochen S. Gutmann, Yingquan Zou, Bernd Strehmel

Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 1465–1473.

第4章

4. **Photolysis Mechanism of Quaternary Amidinium Salts**

Atsushi Shiraishi, Takashi Yamashita

ChemistrySelect, **2020**, 5, 2858-2863.

関連論文

5. **Effect of Thermal Base Generators on the FRP Fabrication with Glycol-Lignin**

Ayumi Kobayashi, Fumiya Kobayashi, Takeo Ebina, Ryo Ishii, Takashi Nakamura, Thi Thi Nge, Tatsuhiko Yamada, Atsushi Shiraishi, and Takashi Yamashita

J. Photopolym. Sci. Tech., **2018**, 31, 101-106.

6. **Mechanism of Photobase Generators based on DBU by Transient Absorption Measurements**
Ayumi Kobayashi, Yuta Endo, Atsushi Shiraishi, and Takashi Yamashita
J. Photopolym. Sci. Tech., **2018**, 31, 107-112.
7. **Photo-Induced Basicity Control of A DBU-Diarylethene Complex**
Keijirou Ikuta, Kohei Iritani, Atsushi Shiraishi, and Takashi Yamashita
J. Photopolym. Sci. Tech., **2020**, 33, 85-90.

国際学会発表

1. **NIR-sensitized photopolymerization with iodonium salts bearing weak coordinating anions**
Atsushi Shiraishi, Yasuhiro Ueda, Michael Schläpfer, Christian Schmitz, Thomas Brömme, Dennis Oprych, Bernd Strehmel
The 29th International Conference of Photopolymer Science and Technology, (2016); Oral
2. **Relation between Reactivity of Iodonium Salts in NIR Photoinitiating Systems Comprising Anions with Different Coordination Behavior**
Atsushi Shiraishi, Dennis Oprych, Christian Schmitz, Thomas Brömme, Annett Halbhuber, Yasuhiro Ueda, Bernd Strehmel
RadTech Asia 2016 The 14th International Conference on Radiation Curing in Asia, (2016) ; Oral
3. **Relation between Reactivity of Iodonium Salts in NIR Photoinitiating Systems Comprising Anions with Different Coordination Behavior**
Atsushi Shiraishi, Dennis Oprych, Thomas Brömme, Annett Halbhuber, Yasuhiro Ueda, Bernd Strehmel
ESPS2016 The 4th European Symposium of Photopolymer Science, (2016); Poster
4. **Iodoniumsalze mit schwach koordinierenden Anionen als effiziente Radikalbildner in neuen Technologien der Strahlenthärtung**
Dennis Oprych*, Christian Schmitz, Annett Halbhuber, Thomas Brömme, Atsushi Shiraishi, Yasuhiro Ueda, Bernd Strehmel
GDCh Fachgruppe Lackchemie The 80th Lacktagung, (2016)

5. **Comparison between NIR and UV-sensitized radical and cationic reactivity of iodonium salts comprising anions with different coordination behavior**

Atsushi Shiraishi, Hideki Kimura, Dennis Oprych, Christian Schmitz, and Bernd Strehmel
The 30th International Conference of Photopolymer Science and Technology, (2017); Oral

6. **Initiation of Radical and Cationic Polymerization with NIR Lasers Using UV Initiators, NIR-Sensitizers and Up-Conversion Nanoparticles**

Bernd Strehmel*, Atsushi Shiraishi, Dennis Oprych, Christian Schmitz, Ceren Kütahya, Thomas Brömme, Chaoming Xie, Zhinjun Chen, Si Wu
The Rad Tech Europe Conference and Exhibition 2017

国内学会発表

1. 酸素反応性エッチングおよび濃塩酸耐性に優れたカチオン重合型フォトポリマーの開発とその応用
白石 篤志・北野 匡章・木津 智仁・新田 真也・木村 秀基・壺井 祐樹・伊東 駿也・中坊 徹・中川 勝
高分子学会 第 69 回高分子討論会 (OnLine) 2020.

依頼講演

1. NIR (近赤外光) に感光する開始剤とこれを用いたフォトポリマーへの応用
白石篤志 第 221 回フォトポリマー懇話会講演会 (東京理科大学) 2017.6.
2. NIR (近赤外光) に感光する開始剤とこれを用いたフォトポリマーへの応用
白石篤志 第 230 回フォトポリマー懇話会講演会 (大阪市立大学) 2019.1.
3. NIR (近赤外光) に感光する開始剤とこれを用いたフォトポリマーへの応用
白石篤志 第 151 回ラドテック研究会講演会 (東京理科大学) 2017.4.
4. NIR (近赤外光) に感光する開始剤とこれを用いたフォトポリマーへの応用
白石篤志 日本接着学会 次世代接着材料研究会 PartIV 第 6 回例会 2017.9.

公開特許

1. 感光性組成物 木村秀基、白石篤志 特開 2021-128259
2. 化学増幅型フォトリジスト組成物 白石篤志 特開 2019-90988
3. 熱酸発生剤および硬化性組成物 白石篤志 特開 2019-85358 (特許第 6963468)
4. 光酸発生剤、硬化性組成物及びレジスト組成物 中尾拓人、高嶋祐作、白石篤志、柴垣智幸、木村秀基 特開 2019-73470
5. 感光性組成物 白石篤志 特開 2019-3122 (特許第 6974045)
6. 光塩基発生剤および感光性組成物 白石篤志 WO2018-74308 (特許第 6959245)
7. 光ナノインプリント用硬化性組成物 白石篤志、中川勝、関健斗 特開 2018-56273 (特許第 6723888)
8. 感光性組成物 白石篤志 特開 2017-119803 (特許第 6603127)
9. スルホニウム塩、光酸発生剤、硬化性組成物およびレジスト組成物 高嶋祐作、中尾拓人、木村秀基、柴垣智幸、白石篤志 WO2017-212963 (特許第 6797911)
10. 感光性組成物 白石篤志 WO2017-208837 (特許第 6886973)
11. 感光性樹脂組成物 白石篤志 特開 2016-222816
12. 両性イオン型ボレート塩、及びこれを含んでなる硬化性樹脂組成物 白石篤志 特開 2016-204636
13. ボレート塩の製造方法 白石篤志 特開 2016-150925
14. 光塩基発生剤 池田卓也、白石篤志 WO2015-83331 (特許第 649817)
15. 感光性組成物の光硬化物の製造方法 元藤梓平、樋口晋太郎、白石篤志、他特開 2014-205838 (特許第 5844416)
16. オニウムボレート塩系酸発生剤 木村秀基、白石篤志 特開 2014-205624
17. 光塩基発生剤 池田卓也、白石篤志、古田剛志 WO2014-155960
18. 熱塩基発生剤 白石篤志 特開 2014-97930
19. 光塩基発生剤 白石篤志 特開 2014-94974 (特許第 6088799)
20. 感光性組成物 元藤梓平、樋口晋太郎、白石篤志、他 特開 2014-1395 (特許第 5723933)
21. 感活性エネルギー線性酸発生剤 白石篤志 特開 2013-227368
22. 感光性組成物 元藤梓平、樋口晋太郎、白石篤志、他 特開 2011-221476 (特許第 5570874)
23. 光塩基発生剤を含有する感光性組成物 東啓一郎、白石篤志 特開 2010-243773 (特許第 5399116)
24. 光塩基発生剤 白石篤志、木村秀基 WO2009-122664 (特許第 5801052)
25. スルホニウム塩 白石篤志 特開 2008-120700
26. スルホニウム塩の製造方法 山元二郎、白石篤志 特開 2007-91628 (特許第 4934306)

その他著書

1. **A. Shiraishi**, “*Development of the new DBU based reactive catalyst [DBU-OH]*”, Japan energy & technology intelligence/JETI **2002**, 50, 234.
2. **A. Shiraishi**, “*Development of organic superbase DBU catalyst – urethane catalyst, epoxy curing accelerator*”, Japan energy & technology intelligence/JETI, **2006**, 54, 58.
3. 木村秀基、白石篤志 ”UV 硬化樹脂の配合設計、特性評価と新しい応用” 技術情報協会, **2017**, 80.
4. 白石篤志 ”重合開始剤、硬化剤、架橋剤の選び方、使い方とその事例” 技術情報協会, **2021**, 157.

謝辞

会社の研究員として働く筆者に、本論文を作成するにあたり終始暖かく、かつ懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました、東京工科大学工学部応用化学科 山下俊教授に心から感謝申し上げます。

本論文を審査くださり、多くのご助言と有益なご指導を賜りました東京工科大学工学部応用化学科 高橋昌男教授、西尾和之教授、原賢二教授、並びに東京工科大学教養学環 加柴美里教授に深く感謝いたします。

本研究の一部は Niederrhein University of Applied Sciences の Prof. Bernd Strehmel 研究室にて行い、短期間でありながら暖かく迎えていただき、多くの助言とご指導を賜りました。特に Prof. Bernd Strehmel、Prof. Veronika Strehmel 夫妻には、研究のみならず、ドイツ滞在中での生活面でも大変お世話になりました。また、実験の指導、結果のディスカッションにおいて Dr. Christian Schmitz、Dr. Thomas Brömme、Dr. Michael Schläpfer、Dr. Dennis Oprych、Dr. Ceren Kütahya、Annett Halbhuber、Yulian Pang 各位には大変お世話になりました。

また本研究はサンアプロ株式会社研究所にて行われました。本研究を進めるにあたり、多大な指導を賜るとともに、博士の学位取得を目指すきっかけを頂き、さらにご支援を頂きました、サンアプロ株式会社河原裕元社長に深く感謝いたします。

さらに本研究を続けていくにあたり、多大な支援を賜りました、サンアプロ株式会社菅原智社長、木村取締役研究所長に深く感謝いたします。

日頃の研究推進にあたって、実験レベルから議論、ご協力をいただきました、サンアプロ株式会社の研究所員をはじめ、社員の皆様に熱く御礼申し上げます。

最後に、いつも暖かく私の研究生生活を支えてくれている家族である、理恵子、誠真、七彩、そして遠くから暖かく見守ってくれている両親に心から感謝いたします。

2022年3月
白石 篤志