

光開始カチオン重合 (1)

Photoinitiated Cationic Polymerization

本稿では、カチオン光開始剤、すなわちオニウム塩の直接および増感(間接)分解の最近の状況をまとめた。光分解によってオニウム塩は分解し、ラジカルカチオンおよび/またはブレンステッド酸を生成し、環状エーテルやビニルエーテルなどの適当なモノマーのカチオン重合を開始する。さまざまな添加剤がオニウム塩を分解するのに間接的役割を果たすが、それには三つの一般的な方法がある。一つ目の方法では電子的に励起された増感剤とオニウム塩との電子移動反応による増感剤ラジカルカチオンの生成を含む。二つ目の方法においては、電荷移動錯体中の電子供与性化合物が同様の電子移動反応を受ける。その場合、電子供与性化合物のラジカルカチオンが生成する。最後に、光化学的に形成されるラジカルが、電子移動あるいは付加-解離機構を経てカチオン重合の開始を誘起させることができる。また、*N*-フェナシリウム塩や塩を含まないシステムによる光開始についても記述する。

Mehmet Atilla Tasdelen

イスタンブール工科大学 化学科

Yusuf Yagci

イスタンブール工科大学 化学科 教授

翻訳: 遠藤 剛・森 秀晴 (山形大学 工学部)

1 はじめに

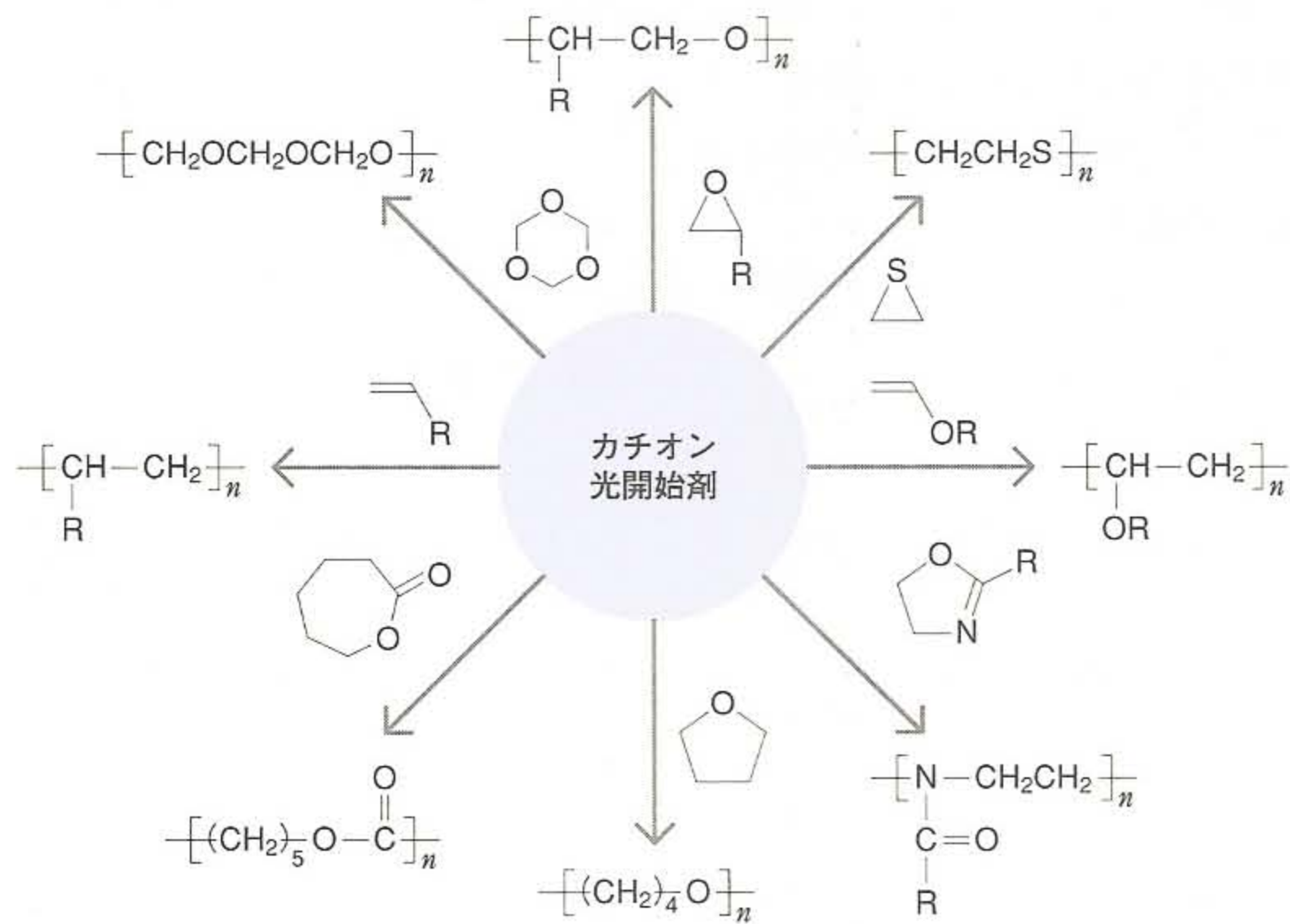
過去10年の間、光開始重合は非常に注目され、プリント用インク、接着剤、表面コート、マイクロエレクトロニクス、プリント基板などさまざまな分野に実際に応用されてきた^{1)~6)}。一般的な熱重合に対する光開始重合の利点は、常温での高速反応、低エネルギー消費、無溶媒製法などにある。光開始重合は、一般的にはUV照射によって生成される反応種(フリーラジカルあるいはイオン)により開始される連鎖反応によってモノマーをポリマーに変換するプロセスである。

これまで多くの努力がフリーラジカルシステムに費やされてきたが²⁾⁵⁾、これは広範囲な光開始剤が入手可能であり、かつアクリレート系モノマーが高い反応性を示すためである。光開始フリーラジカル光重合は工業的に応用されているが、最終生成物の特性に影響する後硬化の制限や酸素の抑制効果など、このタイプの重合に関連するいくつかの欠点がある。UV開始カチオン重合は、とくに揮発性物質の発生、毒性、分子酸素阻害制限などを克服する手段として将来非常に有望である。光開始カチオン重合を受ける一般的なモノマーのタイプを下に示す⁷⁾。

2 直接作用システム

カチオン重合はいくつかの利点を示すにもかかわらず、UV硬化の応用におけるラジカル重合の工業的重要性にはいまだ到達していない。これはおもに、最近まで市販品として入手できるモノマーとカチオン開始剤に限られていたためであった。この状況は二つの重要な進歩によって変化した。第一に、エポキシドやビニルエーテルなどの新しいカチオン重合性モノマー類が市販されるようになったこと、第二に、 SbF_6^- や AsF_6^- のような非求核性対イオンを伴う新しい種類のカチオン開始剤が用いられるようになったことによる⁸⁾。

光開始剤はUVによって開始される重合の最も重要な要素の一つであるため、どのようなタイプの光開始剤がカチオンを生成するのに適しているかについて多くの研究がなされてきた。UV光誘起開裂によってカチオンを生成することのできるさまざまなタイプの光開始剤のなかで、**オニウム塩***はUV硬化とフォトレジスト技術において数多くの応用が見いだされている。それらの新しい種類の光開始剤の光化学については論文に詳しく示されている¹⁾⁶⁾。光分解において、それらの熱的また吸湿的に安定な開始剤は不可逆的な光開裂によりカチオンラジカルとブレンス



光開始カチオン重合の例

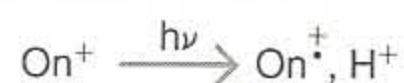
表1 抜粋されたオニウム塩のUV吸収特性

カチオン	アニオン	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
	BF_4^-	227	17,800
	AsF_6^-	264	17,300
	AsF_6^-	366	745
	AsF_6^-	227	21,000
	PF_6^-	230 300	24,330 19,500
	SbF_6^-	257	32,000
	PF_6^-	266	5,925
	PF_6^-	337	4,220
	PF_6^-	310	21,440

【オニウム塩】

一般にルイス塩基がその非結合電子対を用いて配位結合をつくり、原子価を拡大して生成する塩をいう。1970年代にオニウム塩の光分解反応によりヘキサフルオロアンチモネートのような非求核性強酸が効率よく発生することが見いだされ、光硬化や重合を利用した実用化の可能性が一気に高まった。

テッド酸を生成する。オニウム塩とともに光化学的に生成する反応種は、下に示すように適当なモノマーのカチオン重合を開始する。



(1)



(2)



(3)

カチオン光重合に用いられるオニウム塩は、225~350nmの波長の光をおもに吸収する^{1)8)~10)}。代表的なオニウム塩のUV特性を表1に示す。アルコキシピリジニウム塩は、それらの光化学がヨードニウム塩やスルホニウム

塩などの典型的オニウム塩開始剤と類似しているため、オニウム塩として扱われる。

3 間接作用システム

実用的な応用にむけて、オニウム塩は市販の中・高圧水銀ランプが多量に放射する350nmより長波長の光を十分に吸収する必要がある。それらのシステムの間接的作用、それは長波長側にその分光感度を広げるものであるが、それを図1に示す。

これまで波長領域を拡大するいくつかの間接法が記述されてきた¹¹⁾。それらの経路のすべては、光励起された

増感剤(i)またはフリーラジカル(iii)を用いた電子移動また励起電荷移動錯体(ii)中の電子供与性化合物からの電子移動反応を含む。次項ではカチオン重合開始への電子移動反応の3形式の典型例について議論する。

3.1 カチオン重合の光増感

ヘテロ環状や多核芳香族化合物などの光増感剤が入射光を吸収し、また光開始剤は透過するきわめて長波長側に開始反応を拡大できるため、光増感^{*}はカチオン重合を開始させる非常に魅力的な手法である。光増感は、励起された光増感分子(PS^{*})から基底状態の光開始剤(PI)へエネルギー移動が起こりその励起状態を生ずるプロセスと考えられている。



(4)



(5)

しかしながら、多くの場合、カチオン開始剤の光誘起分解は電子移動を経て観察されている。これは多くのオニ

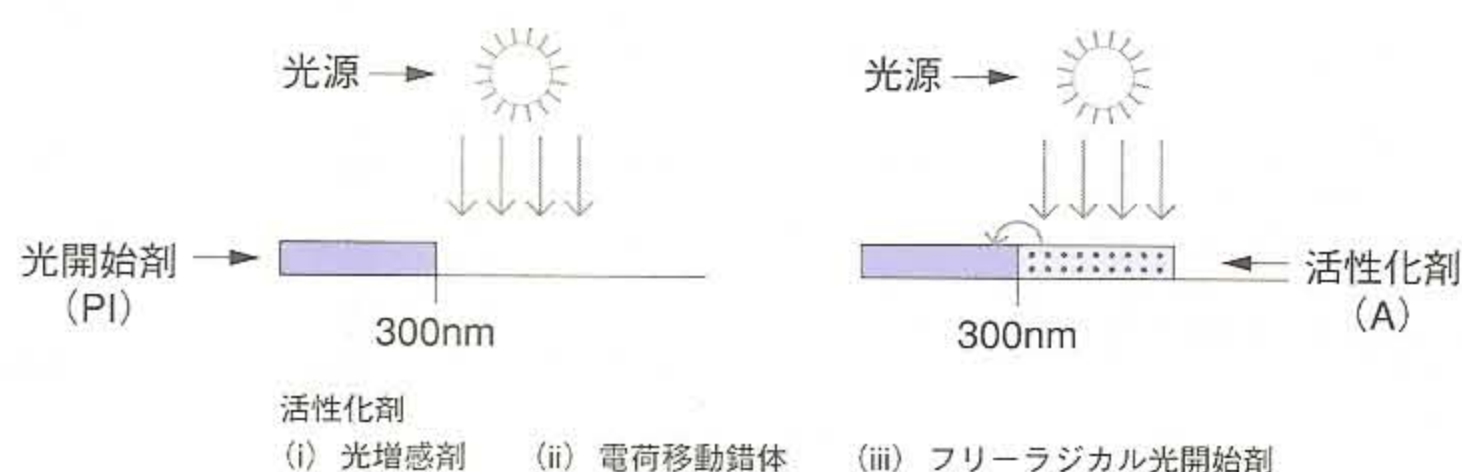


図1 間接作用システムの例

表2 一般的に用いられる光増感剤の半波酸化電位 $E^{\text{ox}}_{1/2}$ (PS) (vs. SCE)と三重項あるいは一重項エネルギー E^* (PS)

光増感剤	$E^{\text{ox}}_{1/2}$ (PS) (V)	E^* (PS) (kJ mol ⁻¹)
アセトフェノン	2.9	308 (E_t)
ベンゾフェノン	2.7	290 (E_t)
チオキサントン	1.7	277 (E_t)
アントラセン	1.1	319 (E_t)
ピリレン	0.9	277 (E_t)
フェノチアジン	0.6	239 (E_t)
m-トリフルオロメチルアセトフェノン	-2.7	305 (E_t)
キサントン	—	311 (E_t)

表3 抜粋されたオニウムの還元電位と三重項励起エネルギー

オニウムカチオン	$E^{\text{red}}_{1/2}$ (V) (vs SCE)	E^*_t (kJ mol ⁻¹)
	0.35	—
	-0.2	268
	-0.7	—
	-0.5	—

ウム塩が増感剤とオニウム塩の間に形成されるエキシプレックス*中で増感剤を酸化させることができるためである。



含まれる二つの成分によって、光増感はエネルギー移動あるいは電子移動を経て起こる。エネルギー移動の基本的必要条件は、増感剤E*(PS)の励起エネルギーが励起オニウム塩E*(On⁺)のそれよりも高くなければならないことである。一方、電子移動は、式7(拡張Rehm-Weller式)¹²⁾によって計算されるΔGが負の場合エネルギー的に可能となる。

$$\Delta G = F[E_{ox}^{1/2}(PS) - E_{red}^{1/2}(On^+)] - E^*(PS) \quad (7)$$

ここで、E_{ox}^{1/2}とE_{red}^{1/2}はそれぞれ光増感剤と光開始剤の半波酸化電位と還元電位、F=97kJ mol⁻¹V⁻¹は転化係数、E*(PS)は光増感剤の励起エネルギーである。

3.1.1 古典的エネルギー移動

エネルギーは、共鳴励起かまたは交

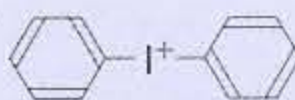
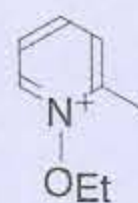
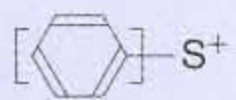
【エキシプレックス】

励起状態で形成される電荷移動錯体を示す。励起状態の分子が異なった種類の基底状態の分子と会合して生じるが、もとの化合物とは全く異なる中間体でエキシプレックス特有の性質をもっている。

【増感】

触媒による光反応の促進を増感と呼ぶ。光励起によって励起した分子・原子がそれ自身は反応することなく、ほかの原子・分子を活性化して発光や反応を起こさせる現象である。触媒の役割を果たすものを増感剤と呼ぶ。

表4 オニウム塩の増感；ΔG(kJ mol⁻¹)

	 AsF ₆ ⁻		 PF ₆ ⁻		 AsF ₆ ⁻	
増感剤	ΔG	Sens ^a	ΔG	Sens ^b	ΔG	Sens ^a
ベンゾフェノン	-8	+	+39.8	-	+88	-
アセトフェノン			+41.2	-		
チオキサントン	-92	+	-44.2	+	+4	-
アントラセン	-193	+	-144.4	+	-96	+
ペリレン	-171	+	-121.8	+	-71	+
フェノチアジン	-159	+	-112.9	+	-63	+

a: ジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-シクロヘキサンカルボキシレートの重合¹⁶⁾

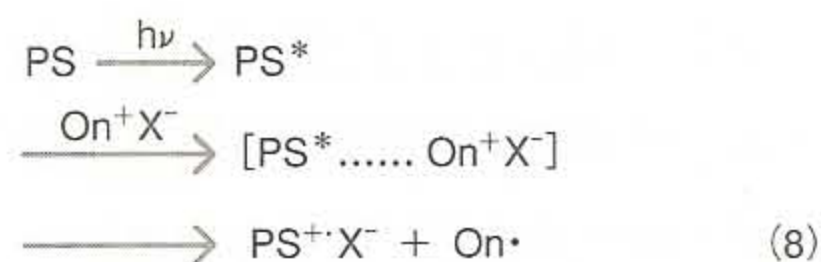
b: シクロヘキセンオキシドの重合¹⁷⁾

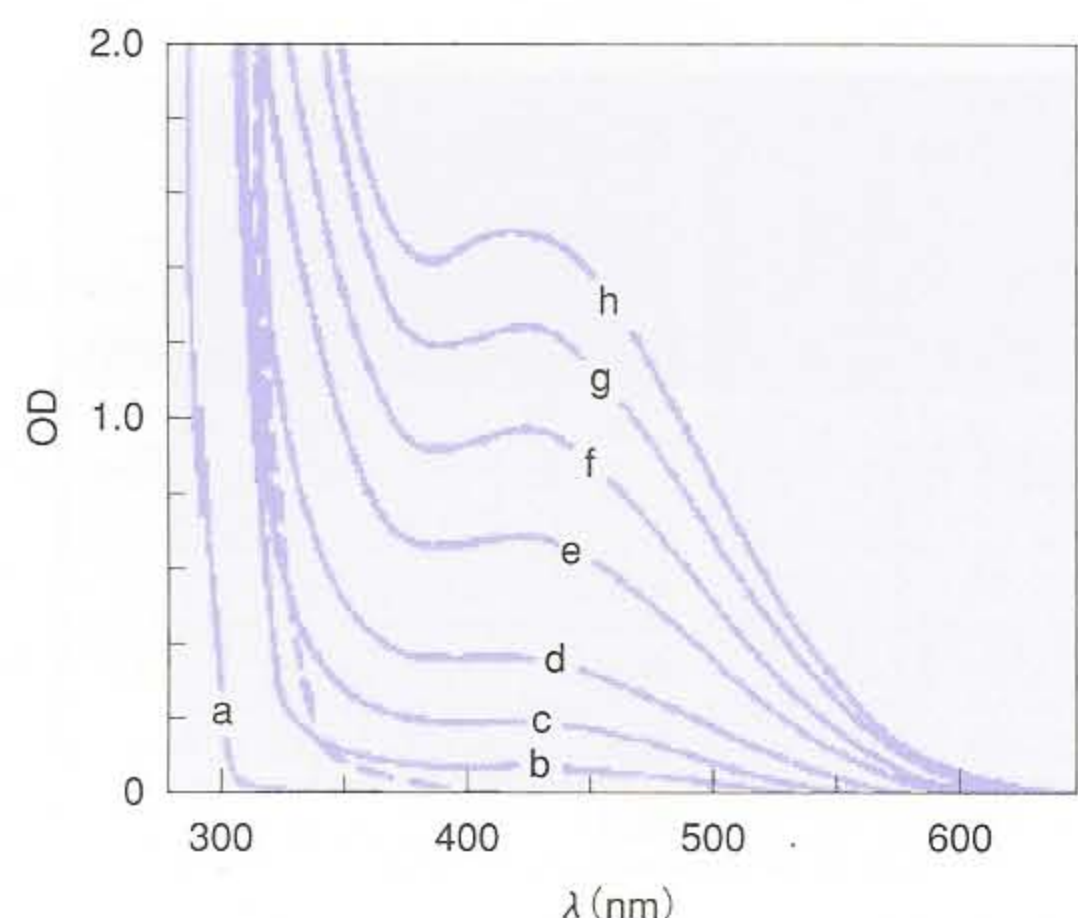
換エネルギー移動により励起増感剤(PS*)からオニウム塩(PI)へ移動される。含まれる二つの成分によって、エネルギー移動は励起一重項かまたは三重項で進行する。ジフェニルヨードニウムカチオンは*m*-トリフルオロメチルアセトフェノンからのエネルギー移動によって最初の励起三重項状態に励起される¹³⁾。表2と表3でみられるように、エネルギー移動はエネルギー的に許容される。エキシプレックス中の電子移動は、*m*-トリフルオロメチルアセトフェノンの酸化電位が相対的に低いため、その可能性は完全に除外される。トリフェニルスルホニウム塩の場合、エネルギー移動は増感剤から314kJ mol⁻¹以上の三重項エネルギーを伴って起こりうる。

オニウム塩の光増感分解は、オニウム塩の直接光分解で観察されるものとは異なる経路をとることが示されてきた¹⁴⁾¹⁵⁾。これは、相当する分解に含まれる異なるスピン多様性に基いている。エネルギー移動増感が高エネルギーが必要なため技術的には有用なプロセスではないということを強調すべきである。

3.1.2 エキシプレックス経由の電子移動

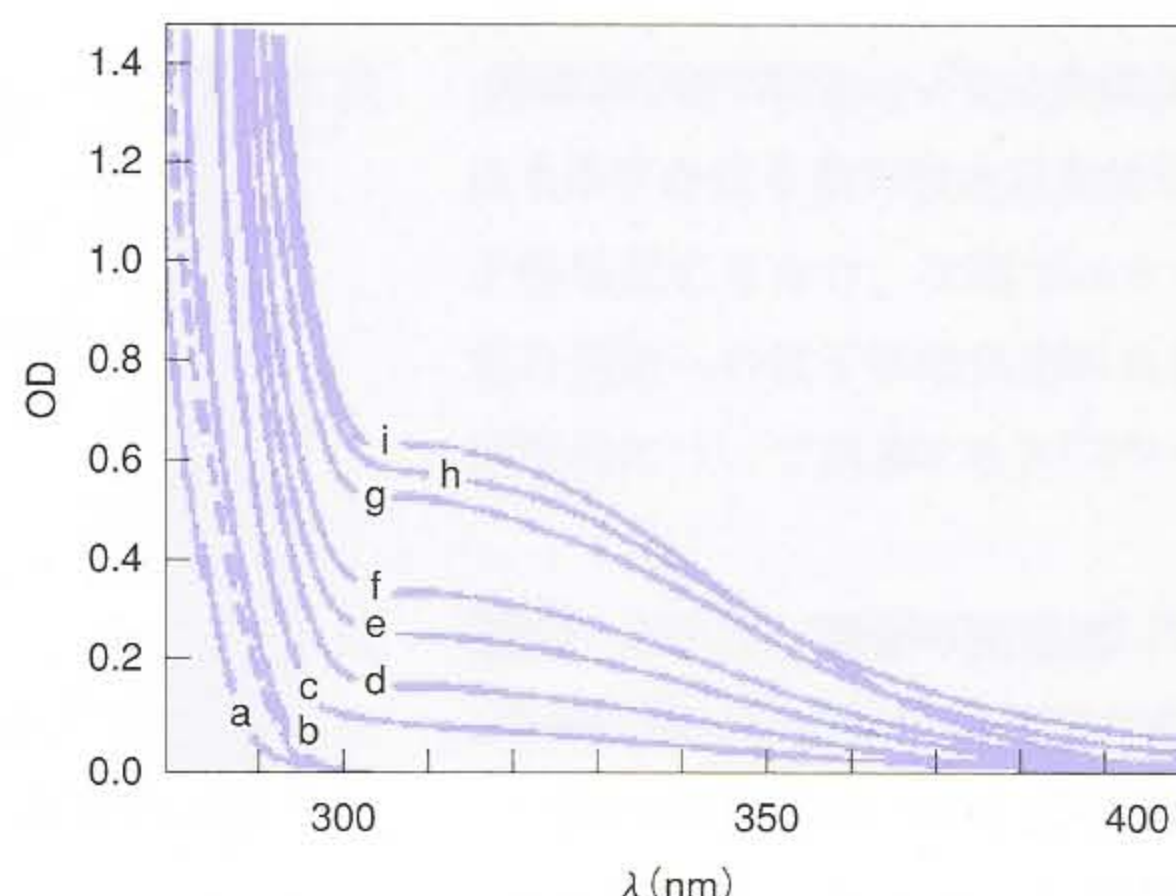
アントラセン、フェノチアジン、ペリレンなどの多くの芳香族炭化水素は電子移動を経てオニウム塩の分解を増感することができる。増感剤への照射によって増感剤が励起され、続いて励起増感分子と基底状態のオニウム塩の間で錯体が形成される。この錯体では、一電子が増感剤からオニウム塩に移動し、相当するオニウム塩の均一開裂の結果として増感剤ラジカルカチオンを発生する。このラジカルカチオン自身は適切なモノマーの重合を開始するか、あるいはポリマー混合物中の水素供与成分(溶媒あるいはモノマーなど)と作用し、結果としてブレンステッド酸を放出する。このタイプのカチオンの開始反応において、以下の一般式で示される。





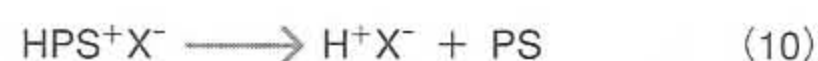
濃度 (mol l⁻¹) :
(a) 0, (b) 0.01, (c) 0.4, (d) 0.8, (e) 1.6, (f) 2.4, (g) 3.2, (h) 4.0 ;
(---) ECP⁺PF₆⁻が存在しないときのTMB (3.2 mol l⁻¹)

図2 ECP⁺PF₆⁻ (5 × 10⁻³ mol l⁻¹) とTMBを含むアセトニトリル溶液の吸収スペクトル



濃度 (mol l⁻¹) :
(a) 0, (b) 0.01, (c) 0.05, (d) 0.1, (e) 0.15, (f) 0.2, (g) 0.3, (h) 0.4, (i) 0.5 ; (---) EMP⁺PF₆⁻が存在しないときのHMB (0.5 mol l⁻¹)

図3 EMP⁺PF₆⁻ (5 × 10⁻³ mol l⁻¹) とHMBを含むジクロロメタン溶液の吸収スペクトル

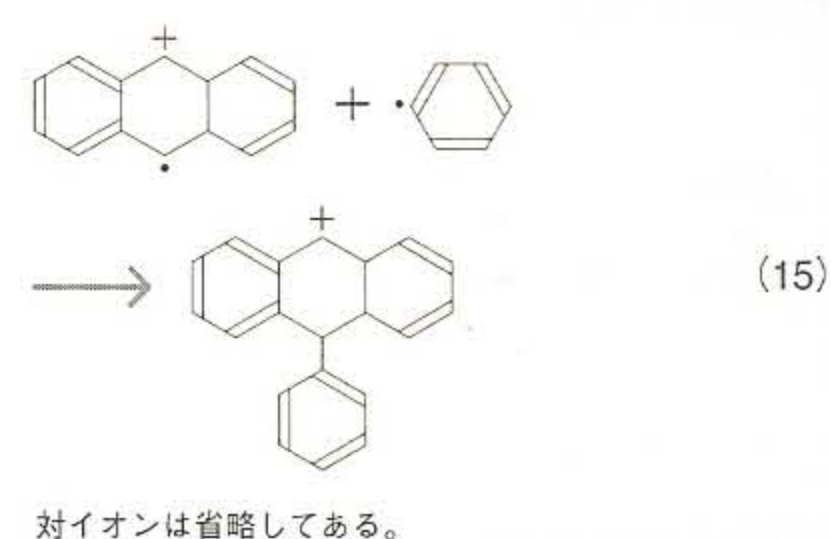
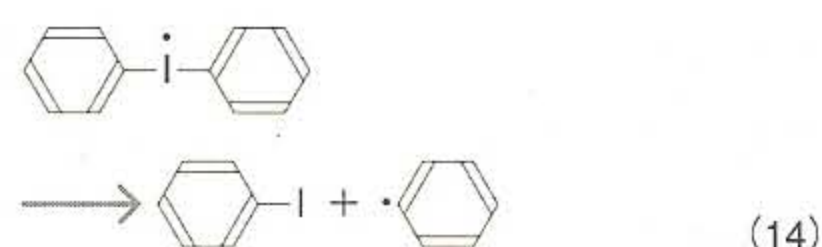
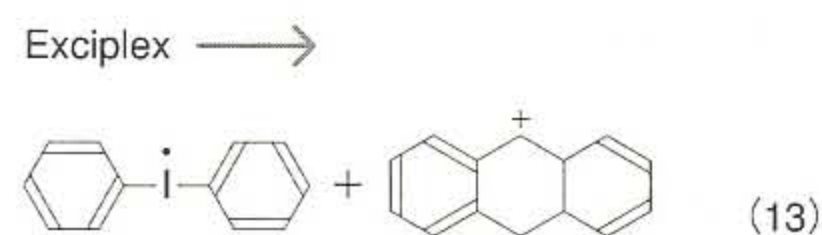
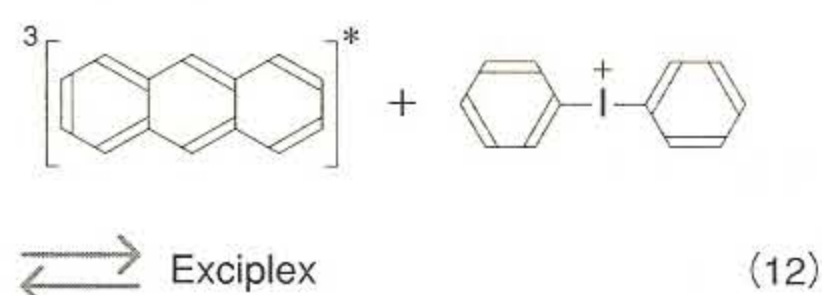
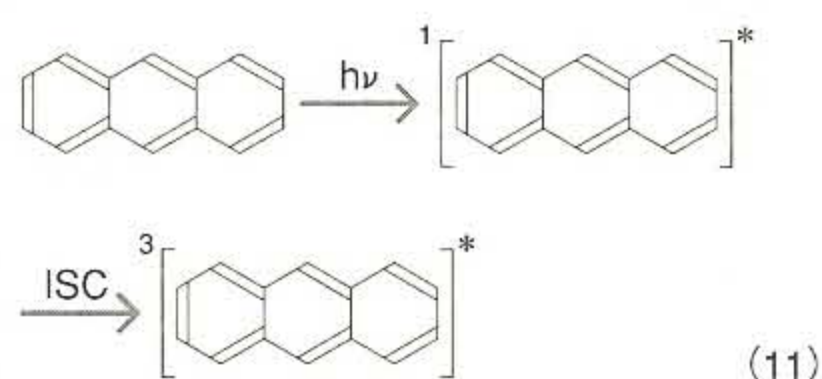


増感剤の酸化電位 $E^{\text{ox}}_{1/2}$ が容易に決定できるため、 ΔG の計算は、表4の典型的なオニウム塩の例に示されたように酸化が起こるか否かを予想するために実際に利用することができる。

しかしながら、すべての増感剤がオニウム塩に対して適しているわけではない。式7に従い、必要条件是増感剤の低い酸化電位 $E^{\text{ox}}_{1/2}$ (PS) と相対的に高い励起エネルギー E^* (PS) である。ジフェニルヨードニウムあるいはアルコキシピリジニウム塩のような高い(低い負の)還元電位 $E^{\text{red}}_{1/2}$ (On⁺)をもつオニウム塩のみが増感剤によって容易に還元されることに注意すべきである。

アントラセンによるオニウム塩(Ar₃S⁺やAr₂I⁺)の増感は多くの論文で詳細に研究されてきた^{18)~20)}。エキシプレックス形成は、増感剤蛍光の減少から結論づけられように、アントラセンの芳香族系の部分的損失が続いて起こる。

それらの反応はジフェニルヨードニウム塩を例にして式11~15に示されている。とくに、オニウム塩から形成されたラジカルとラジカルカチオンとのカップリング反応はアルコキシピリジニウム塩でも同様に観察されている²¹⁾。



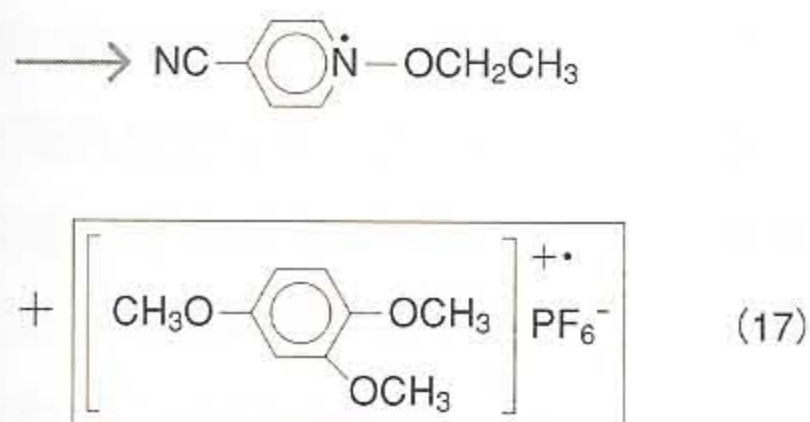
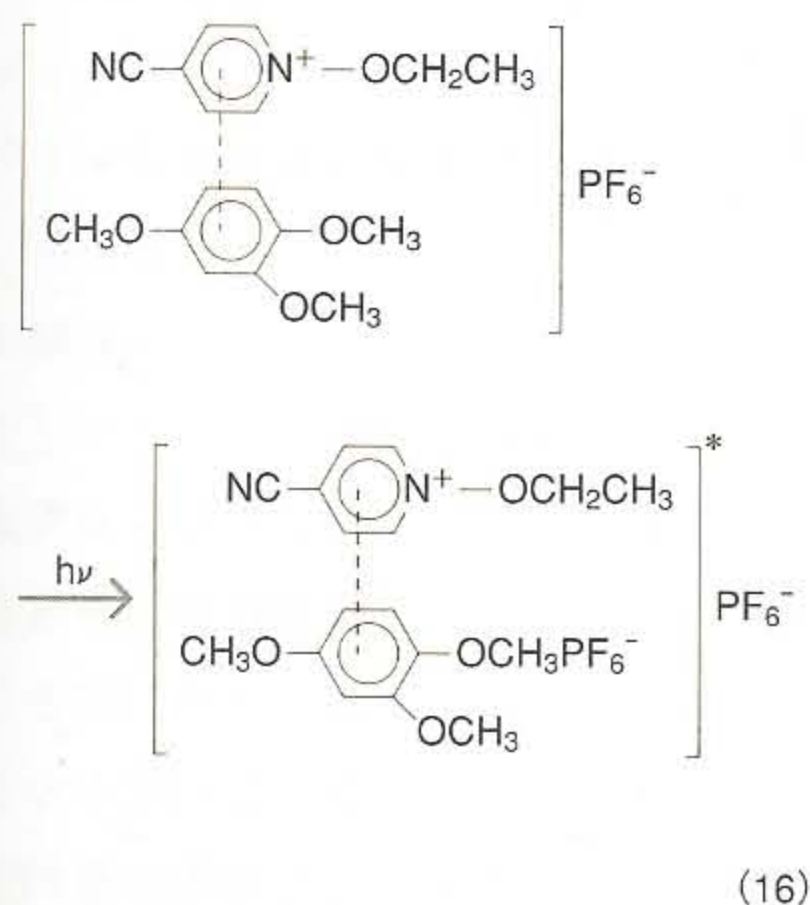
チオキサントンの増感エキシプレックス形成で記述された一般的な機構に部分的にのみ従う²¹⁾。ある程度この増感は光分解的に形成されたラジカルの酸化に基づいている。

3.2 電荷移動錯体により開始されるカチオン重合

ピリジニウム塩は、メチル-またはメトキシ-置換ベンゼンのような電子供与体と電荷移動(CT)錯体を形成することができる²²⁾。とくに、これらの錯体は、その成分が実質的には吸収がない比較的高波長で吸収する。たとえば、*N*-エトキシ-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェートと1,2,4-トリメトキシベンゼンから形成

された錯体は420nmに吸収極大をもつ。二つの成分の吸収極大は、それぞれピリジニウム塩が270nm、トリメトキシベンゼンが265nmである(図2、3)。

ピリジニウム塩と芳香族電子供与体から形成されるCT錯体が、シクロヘキセンオキシドや4-ビニルシクロヘキセンオキシドのカチオン重合光開始剤として作用することが見いだされている。このカチオン重合の開始に対して式16と17に示されている機構が提案されてきた²²⁾。



プロトン補足剤2,6-ジ-tert-ブチルピリジンが重合に顕著には影響しないことから、水素供与性化合物との相互作用後に形成されうるブレンステッド酸からの開始の可能性は除外できる。とくに、上述されたCT錯体はエポキシドモノマー類の光開始には適用可能であるが、ビニルエーテルやN-ビニルカルバゾールの光開始には適用できな

い。後者のモノマーはそれらの錯体の添加により暗所反応において重合する。
(次号につづく)

[引用・参考文献]

- 1) J.V. Crivello: *Adv. Polym. Sci.*, **61**, 1 (1984).
- 2) J.P. Fouassier: Photoinitiation, photopolymerization and photocuring, Hanser Verlag, Munich (1995).
- 3) K. Dietliker: Chemistry and technology of UV and EB formulations for coatings, inks and paints, SITA Technology Ltd., London (1991).
- 4) J.V. Crivello: Ring opening polymerization, D. Brunelle (Eds) Hanser Verlag, Munich, p.57 (1995).
- 5) Y. Yagci and M.K. Mishra: Handbook of radical vinyl polymerization, Marcel Dekker, Inc., New York, pp.149-203 (1998).
- 6) Y. Yagci and T. Endo: *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 59 (1997).
- 7) J.V. Crivello: In photoinitiators for free radical cationic and anionic photopolymerization, 2nd ed., G. Bradley (Eds) Wiley, New York (1998).
- 8) J.V. Crivello and J.H.W. Lam: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2677 (1980).
- 9) I. Abu-Abdoun and I. Aale-Ali: *Macromol Rep.*, **A30** (suppl. 3 and 4), 327 (1993).
- 10) Y. Yagci, A. Kornowski and W. Schnabel: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 1987 (1992).
- 11) Y. Yagci and I. Reetz: *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1485 (1998).
- 12) D. Rhem and A. Weller: *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **73**, 834 (1969).
- 13) R.J. DeVoe, M.R.V. Sahyun, N. Serpone and D.K. Sharma: *Can. J. Chem.*, **65**, 2342 (1987).
- 14) J.L. Dektar and N.P. Hacker: *J. Org. Chem.*, **55**, 639 (1990).
- 15) J.L. Dektar and N.P. Hacker: *J. Org. Chem.*, **56**, 1838 (1991).
- 16) S.P. Pappas, L.R. Gatechair and J.H. Jilek: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 77 (1984).
- 17) Y. Yagci, I. Lukac and W. Schnabel: *Polymer*, **34**, 1330 (1993).
- 18) R.J. DeVoe, M.R.V. Sahyun, E. Schimdt, N. Serpone and D.K. Sharma: *Can. J. Chem.*, **66**, 319 (1988).
- 19) E.W. Nelson, T.P. Carter and A.B. Scranton: *Macromolecules*, **27**, 1013 (1994).
- 20) E.W. Nelson, T.P. Carter and A.B. Scranton: *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **34**, 779 (1993).
- 21) D. Dossow, Q.Q. Zhu, G. Hizal, Y. Yagci and W. Schnabel: *Polymer*, **37**, 2821 (1996).
- 22) G. Hizal, Y. Yagci and W. Schnabel: *Polymer*, **35**, 2428 (1994).



Mehmet Atilla Tasdelen

イスタンブール工科大学 化学科

Gaziantepに生まれる。2000年IzmirのEge大学より化学の学士号を取得。イスタンブール工科大学の高分子科学・技術プログラムにおいて、制御された(controlled)ラジカル重合とラジカル促進型カチオン重合を併用したブロック共重合体に関する修士課程の研究を行う。現在、Yusuf Yagci教授の指導下でPh.D.に向けてデンドリマー状分子の光化学修飾に関する研究を行っている。



Yusuf Yagci

イスタンブール工科大学 化学科 教授

1952年トルコ共和国Mustafakemalpasalıに生まれる。1974年Yildiz大学化学工学科を卒業。1979年イギリスLiverpool大学にてAnthony Ledwith教授の下Ph.D.取得。1980年からイスタンブール工科大学に在職、現在にいたる。その間、学科長を務める(1996~2001)。他にも多数の大学にて客員教授を兼任。ベルリンのHahn-Meitner-Institute(1986~1996, Alexander von Humboldt Foundation Scholarship)、東京工業大学(1995)、豊橋科学技術大学(2002, Japan Society of Promotion of Science)、ミュンヘン工科大学(2000, 2003, Alexander von Humboldt Stiftung)など。Designed Monomers and Polymersのco-editorを務めるとともに、5つの高分子関連学術誌の編集委員を務める。1989年Turkish Scientific Research CouncilのEncouragement PrizeおよびScience Prizeを受賞。Turkish Academy of Science会員、Turkish Chemical Society名誉会員。専門は、光ラジカル・カチオン重合、ブロック・グラフト共重合体の合成、導電性・液晶性高分子の合成など。

未来材料

Expected Materials for the Future

11

光開始カチオン重合(1)

重金属汚染土壌の植物による浄化技術(ファイトレメディエーション)

2004

界面分子制御を基盤とする細胞チップ・デバイス技術

高密度光ディスク用の集光機能ナノガラス薄膜

フッ素化ペンタセンのトランジスタ特性と新しいデバイス展開

磁気科学と材料

■「標準型」車いすで、より安楽に一やさしく
体を支える車いす用クッションキット—

■多糖を材料とする人工遺伝子ベクター
—ローテク材料がハイテク材料に化けるとき—

