

高効率の光反応開始重合を目指した増感剤、

開始剤の選択に関する量子化学的計算

臼井 信志

JSR (株) (〒510-0885 三重県四日市市川尻町 100)

【緒言】

光による重合機構を利用した高分子合成は、塗料、インキ、接着剤また、最近注目されている電子材料などさまざまな分野に応用されている。この技術を支える重要な因子のひとつに光重合開始剤およびその増感剤の選択が考えられる。本発表では、どのような光重合開始剤および増感剤を選択すれば、高感度となる光開始重合反応が達成できるか？という指針を量子化学的計算から得ることを検討したので報告する。

【方法】

高感度を与える増感剤と開始剤の組み合わせを実現するためのパラメータには様々なものがある。ここでは増感剤から開始剤へ電子移動が起こった場合の自由エネルギー変化 ΔG ($\Delta G = E_{\text{ox}}(\text{D/D}^+) - E_{\text{red}}(\text{A/A}^-) - E^* - Z_{\text{eO2}}/\epsilon\alpha$, $E_{\text{ox}}(\text{D/D}^+)$: 増感剤の酸化電位、 $E_{\text{red}}(\text{A/A}^-)$: 開始剤の還元電位、 E^* : 増感剤の励起エネルギー、 $Z_{\text{eO2}}/\epsilon\alpha$: 二分子間のクーロンエネルギー)を量子化学的に求めることを検討した。 ΔG の各項は半経験的量子化学計算用ソフトである MOPAC を用い、 $E_{\text{ox}}(\text{D/D}^+)$ を増感剤の HOMO エネルギーの逆符号、 $E_{\text{red}}(\text{A/A}^-)$ を開始剤の LUMO エネルギーの逆符号として計算した。また、 E^* は増感剤の最低励起エネルギーと考え INDO/S 法を用いて計算した。 $Z_{\text{eO2}}/\epsilon\alpha$ 項は今回考慮しなかった。Ref.1に示された様々な開始剤、増感剤の組み合わせに対して ΔG の値計算し、対応する重合反応の R_p (Rate Of Polymerization) 値と比較し実験との相関を調査した。 R_p 値は単位時間に反応したモノマーの数に相当し、大きな値となるほど高感度の重合反応といえる。

【結果】

計算で得られた ΔG 値と R_p (実験値) をプロットして Figure 1 に示す。ほとんどの増感剤と開始剤の組み合わせで、 ΔG が小さいほど、 R_p 値が大きくなる傾向が見て取れる。 ΔG がより小さい方が、反応の平衡が生成系に偏り、反応率である R_p が高くなる傾向になるものと考えられる。しかし、Figure 1内に示したとおり、開始剤に PF_6^- を含むものは相関からずれることがわかった。現在 DFT 等のハイレベルの計算を行い、より相関が高くなる計算手法を検討中である。

本研究を実施するにあたって、山口大学堀 憲次教授をはじめ、社団法人新化学発展協会主催の次世代 CCWS のメンバーに有益なご教授をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

高分子論文集, Vol 59, No. 8, p449-450 (2002)

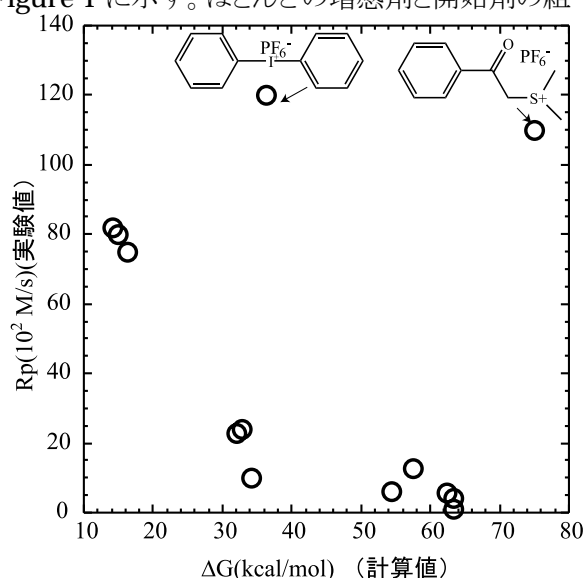


Figure 1 Rp vs ΔG