

# ●光重合により得られるアクリルポリマーの末端構造 Chain-end Structures of Polyacrylates Obtained by Radical Photopolymerization

佐内 康之  
Yasuyuki Sanai

Keywords : Photoinitiator, Polyacrylate, Radical Photopolymerization, UV-curing, Gelation

## 1 緒言

アクリレート化合物の光重合は重合速度が速く、室温でもごく短時間（通常数秒以下）でポリマーが得られるため、生産性が高いポリマー製造プロセスとして様々なアプリケーションに応用されている<sup>1-3)</sup>。また、低粘度のアクリレートを希釈剤として用いることで無溶剤の配合物（VOCフリー）を得ることができる。このような配合物は溶剤乾燥設備が不要であるため、省スペース化・省エネルギー化のメリットがある。ラジカル重合は酸素により重合が阻害されるため、種々のアプリケーションに用いる配合物は、溶存酸素を除去して光重合することが好ましい<sup>4)</sup>。しかし、インキ、塗料、接着剤、フォトレジスト等に代表される工業用途においては製造設備・工程を簡略化するため、一般的には大気下で光重合（UV硬化）が行われる<sup>5-7)</sup>。そのため、実際のアプリケーションで得られる硬化物は、酸素の影響を受けた末端構造を持つポリマーを含む複雑な混合物であると考えられる。さらに、UV硬化に用いられる配合物の多くは多官能アクリレートを含むため、硬化物は架橋・ゲル化により不溶化する。このことは化学的分析手法が限定されることを意味する。したがって、酸素存在下でのUV硬化により得られるポリマーの構造解析に関する研究はほとんど行われていない。このような背景から、実際のアプリケーションでは光開始剤の選択は、主に照射光源とのマッチングや硬化物の環境試験データ等から得られた知見をもとに経験的に行われることが多い。本報では、産業界で蓄積された経験論の本質を明らかにする試みの一環として、代表的な光開始剤を用いたUV硬化により得られたポリマーの末端構造を解析し、重合開始機構や停止反応への影響を調べた結果を報告する。

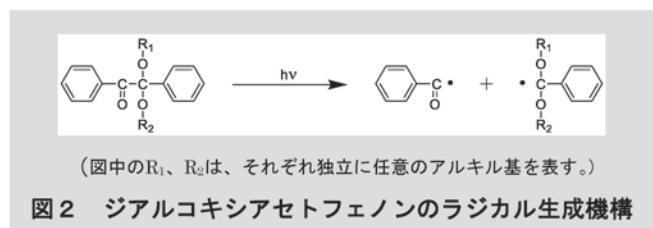
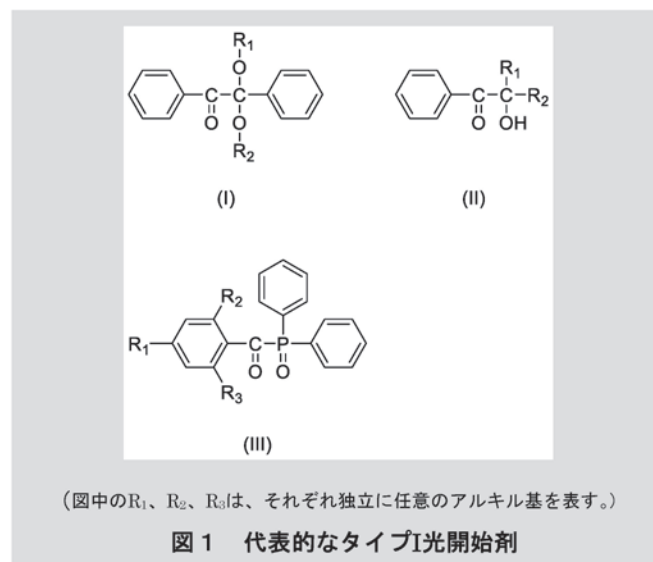
## 2 光ラジカル重合開始剤のタイプ

光ラジカル重合で一般的に用いられる開始剤は、ラジカル生成メカニズムの違いにより、二とおりに大別される<sup>8)</sup>。

### 2.1 α開裂型光開始剤(タイプI光開始剤)

タイプI光開始剤としては多くのアセトフェノン誘導体が

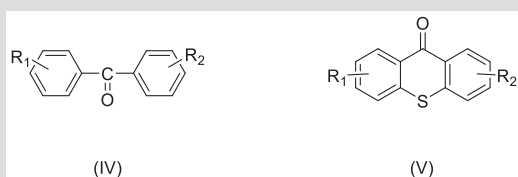
市販されている。最もよく知られている化合物としては図1に示すように、ジアルコキシアセトフェノン類 (I)、ヒドロキシアシルアルキルフェノン類 (II)、ベンゾイルホスフィンオキサイド類 (III) 等がある。一例として、図2にジアルコキシアセトフェノンのラジカル生成機構を示す。タイプI光開始剤は光照射により分解し、構造が異なる二種類のラジカルを生成する。これらはモノマーや酸素分子への付加速度が異なるものの、いずれのラジカルも重合を開始する<sup>8)</sup>。



### 2.2 水素引き抜き型光開始剤(タイプII光開始剤)

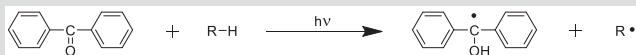
タイプII光開始剤としては、図3に示すベンゾフェノン誘導体 (IV) やチオキサントン誘導体 (V) がよく知られている。タイプII光開始剤はUV照射により三重項励起状態になると、配合物に含まれる水素ドナーから水素を引き抜くこと

によりラジカルを生成する。ベンゾフェノンを用いた光ラジカル重合は古くから研究されており、モノマーや溶剤が水素ドナーとして作用するほか、アミン化合物を共開始剤として使用する重合開始系が提案されている<sup>9-15)</sup>。タイプII光開始剤を用いた場合、開始反応で生成したラジカルのうち、光開始剤上に生成したケチルラジカルは安定であるためモノマーには付加しないとされている<sup>9, 10, 13, 15)</sup>。そのため、タイプII光開始剤は一分子の光開始剤から一つの開始ラジカルしか生成しない。また、二分子反応によりラジカルを生成することから、配合物がガラス状態もしくは高粘度となる高重合率領域では、タイプI光開始剤と比較して開始ラジカル生成効率が低くなると考えられる。



(図中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に任意のアルキル基を表す。)

図3 代表的なタイプII光開始剤



(図中のR-Hは任意の水素ドナーを表す。)

図4 水素ドナー共存下でのタイプII光開始剤(ベンゾフェノン)のラジカル生成機構

### 2.3 ラジカル生成メカニズムが不明確な光開始剤

図5に構造を示すメチルフェニルグリオキシレートは、UV硬化性良好な組成物が得られる光開始剤として種々のアプリケーションで工業的に使用されている<sup>16)</sup>。

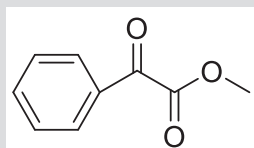


図5 メチルフェニルグリオキシレートの化学構造

本開始剤は、タイプI光開始剤に分類されるとする説<sup>16)</sup>、タイプII光開始剤に分類されるとする説<sup>17, 18)</sup>、さらには両方のメカニズムでラジカルを生成するとする説<sup>19)</sup>がある。いずれの説も間接的な実験によりメカニズムが提案されており、実際の重合系での挙動はこれまで知られていなかった。メチルフェニルグリオキシレートのラジカル生成メカニズムについて検証した結果を後述する。

## 3 実験方法

### 3.1 モデル配合系でのUV硬化

本報では、1)開放系で行われるUV硬化においても揮発が少ないこと、2)ガラス転移温度が室温よりも十分に低く、無溶剤の塊状重合でも重合後期まで流動性を保てること、3)構造解析を容易とするために架橋を伴わない化学構造(モノアクリレート)であること、4)モノマー純度が高いこと、を考慮し蒸留された市販のドデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートを用いた。タイプI光開始剤としては、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPA)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(HCPK)を用いた。タイプII光開始剤としてはベンゾフェノン(BP)を用いた。また、メチルフェニルグリオキシレート(MP)についても重合開始メカニズムを検討した。いずれの配合物も無溶剤であり、開始剤濃度は予備実験をもとに決定した。DMPA、HCPKは1重量%、BPは3重量%、MPは2重量%とした。光源には高圧水銀ランプを用いた。基材にはアルミニウム箔を用い、これにバーコーターで所定膜厚に樹脂を塗工した。重合に及ぼす酸素の影響を調べるために、1)塗工した配合物表面にポリプロピレン

(PP)フィルムをカバーフィルムとして用いて気液界面からの酸素を遮断してUV照射(アプリケーションとしてはフィルム用接着剤に相当)、2)カバーフィルムなしで重合中も連続的に気液界面から酸素が供給されるようUV照射(クリアコーティングに相当)、の二水準にてUV硬化を行った。重合率の算出は、DMPAを用いた重合では高速液体クロマトグラフィーを用い<sup>20)</sup>、その他の重合系ではガスクロマトグラフィーを用いて行った<sup>21-23)</sup>。また、ゲル化によりクロマトグラフィーを適用できないサンプルについては、メタノール/水=85/15(v/v)により未反応モノマーを除去し、重量法により重合率を算出した。重量法で用いたポリマー回収方法の妥当性は、クロマトグラフィーにより算出された重合率との比較により確認した。ゲル化を伴う重合系における重合率-時間曲線では、クロマトグラフィーにより算出された重合率を白抜きで、重量法により算出された重合率を黒塗りで見せている。また、得られたポリマーの可溶分をテトラヒドロフラン(THF)により抽出することでゲル分率を算出した。

### 3.2 マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間質量分析(MALDI-TOF-MS)

得られたポリマーの末端構造解析をMALDI-TOF-MS測定により行った。MALDI-TOF-MSで測定できる分子量領域は比較的分子量に限られるが、本報では開始剤末端や停止反応の様式が分子量に依存しないと仮定した。また、高分子量

のポリマーになるほど同位体 ( $^{13}\text{C}$ ) の影響により質量分析が複雑となるため、オリゴマー領域の分子量に着目して構造を解析した。分析には主として日本電子(株)製SpiralTOF JMS-S3000を用いた。分析条件・解析方法の詳細は既報<sup>20-23)</sup>に記載済みのため割愛する。

### 3.3 核磁気共鳴(NMR)

日本電子(株)製JNM-ECA400を用い、測定溶媒としてクロロホルム-*d*、内部標準としてテトラメチルシラン (TMS) を用いて $^1\text{H}$  NMR測定を行った。 $^{13}\text{C}$  NMRはクロロホルム-*d* を溶剤として用いて測定を行った。

## 4 結果および考察

### 4.1 タイプI光開始剤により得られるポリマーの末端構造

DMPAを開始剤として用いたドデシルアクリレートの光重合における重合率-時間曲線を図6に示す。

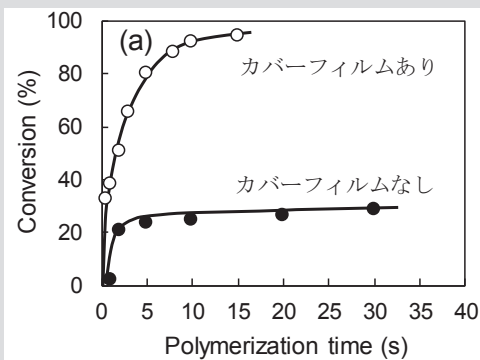
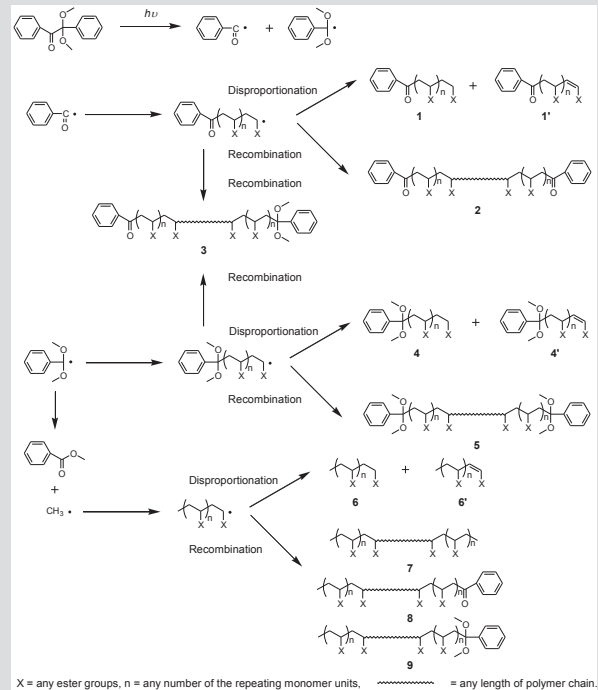


図6 DMPAを光開始剤として用いたドデシルアクリレートの重合率-時間曲線 (UV-A強度: 70mW/cm<sup>2</sup>)

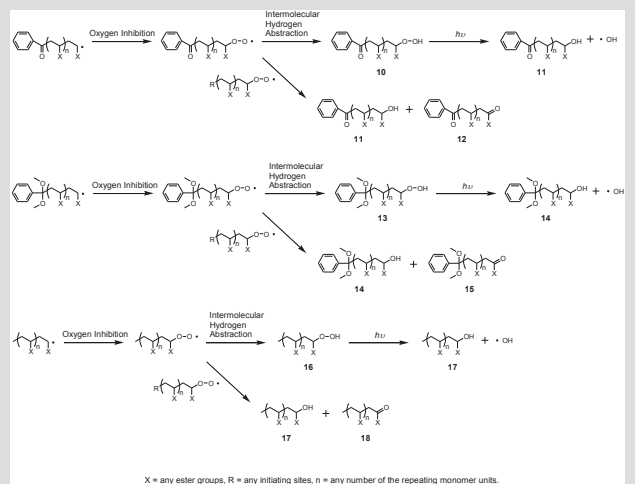
カバールフィルムでラミネートした重合系では、気液界面からの酸素の供給がないため高い最終到達重合率を示した。一方、カバールフィルムなしの重合では低重合率で横ばいとなった。重合時間20秒において約99%の光開始剤が消費されており<sup>20)</sup>、後者の重合系では、開始剤から生成したラジカルの多くは重合に関与することなく酸素と反応したことを示している。また、得られたポリマーの多くは酸素との反応により停止反応を起こしているものと推測される。

スキーム1にDMPAで開始した光重合のメカニズムを示す。酸素不在下で理想的な重合が進行した場合、得られるポリマーの主要な末端構造は9とおりととなる。一方、重合が酸素の影響を受ける場合は取りうる末端構造は非常に複雑となる。スキーム2に示すように、成長ラジカルが酸素と反応すると分子末端にヒドロパーオキシドが生成する<sup>24)</sup>。光重合では、生成したヒドロパーオキシドがUVによって分解

し、マクロアルコキシラジカルとヒドロキシラジカルが生成すると考えられている<sup>24)</sup>。ヒドロパーオキシドの分解により生成したマクロアルコキシラジカルが水素ドナーから水素を引き抜いて停止すると、ポリマー末端には水酸基が導入されると考えられる。



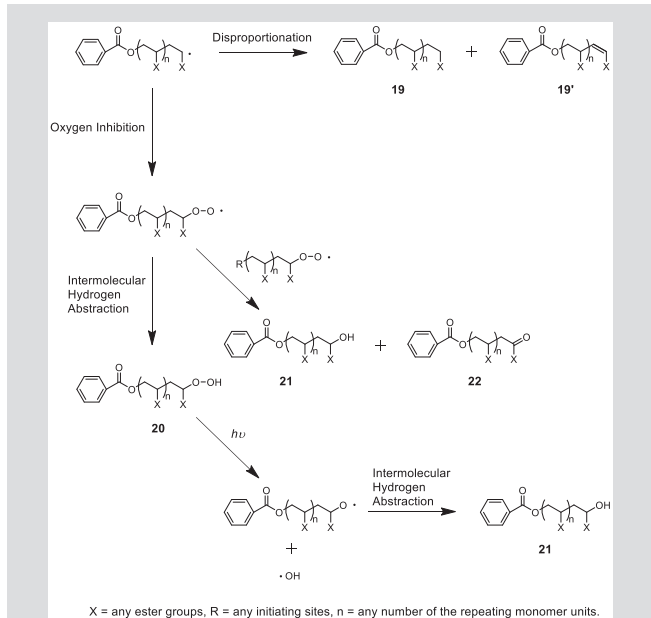
スキーム1 DMPAを光開始剤として用いた光重合により得られる主要なポリマー構造



スキーム2 成長ラジカルが酸素と反応した場合に得られる主要なポリマー構造

また、Klemsらは、パーオキシラジカル同士の二分子反応では、末端に水酸基を持つ分子と、カルボニル基を持つ分子

とが生成すると提案している<sup>25)</sup>。DMPAの光分解により生成したベンゾイルラジカルが酸素分子と反応した後に水素引き抜き反応により失活すると過安息香酸が生成すると考えられる。過安息香酸がUVにより分解すると、生成したベンゾイルオキシラジカルが開始ラジカルとなる可能性がある。この場合はスキーム3に示すポリマーが生成すると予想される（組み合わせが複雑となるため、再結合により得られる構造



スキーム3 ベンゾイルオキシラジカルにより開始されたポリマーの主要な構造

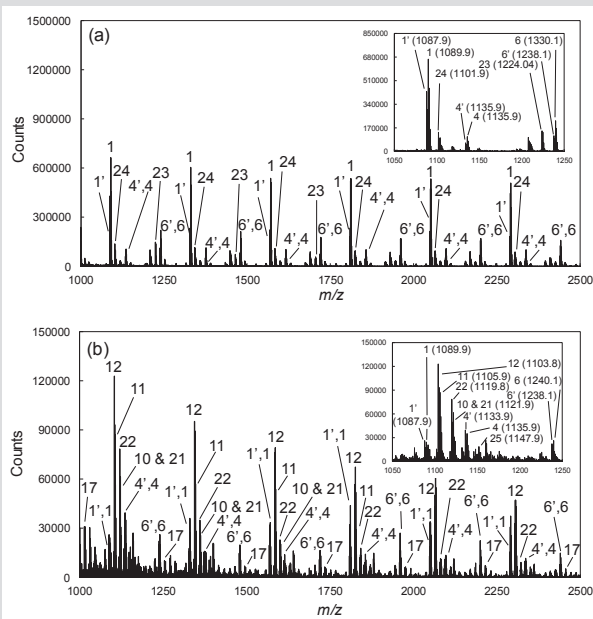


図7 DMPAを光開始剤として用いて得られたポリマーのMALDI-TOFマススペクトル

は割愛)。

DMPAを開始剤として得られたポリ(ドデシルアクリレート)のMALDI-TOFマススペクトルを図7に示す。図7(a)、(b)はそれぞれ、カバーフィルムを用いた重合系(重合率:94.2%)、カバーフィルムなしの重合系(重合率:26.1%)のスペクトルである。図7(a)の拡大図を見ると、主たる構造はベンゾイルラジカルにより開始された成長ラジカルが不均化により停止したのと考えられた。ポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトルからも不均化停止末端に基づくβ-オレフィン性プロトンが検出され<sup>20)</sup>、この重合系では不均化が主要な停止反応であることがわかった。不均化においては、**1**と**1'**は同じ強度比であるが、これらの質量数の差は2 Daと小さいため、同位体(<sup>13</sup>C)を含む**1'**が**1**と重なることで見かけ上強度比が異なっている。このほかにもフェニルジメトキシメチルラジカル末端を持つ不均化停止構造(**4**、**4'**)、メチルラジカル末端を持つ不均化停止構造(**6**、**6'**)が観察されたが、これらの存在比率はベンゾイルラジカル末端を持つポリマーよりも低いことがわかった。これらのラジカルはベンゾイルラジカルよりも酸素に対する付加速度定数が大きいために<sup>14)</sup>、配合物中の溶存酸素との反応により消費されたものと考えられる。このほかにも、成長ラジカルのβ開裂に起因すると考えられる構造も検出された(図8参照)。これらの構造はカバーフィルムなしで重合を行った場合には観察されなかった。重合熱による配合物温度の違いや、成長ラジカルが酸素に捕捉される確率の違いがβ開裂の起こりやすさに影響しているものと推定される。

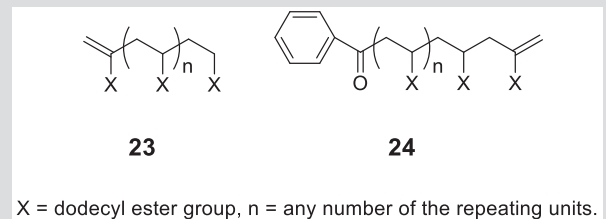


図8 ピーク23および24の推定構造

図7(b)は、重合が酸素の影響を強く受けると複雑なポリマー混合物が得られることを示している。図7(a)と同様、不均化により停止したポリマーも観察されたが、多くのポリマーは、末端に水酸基(**11**)、もしくはカルボニル基(**12**)をもつものであることがわかった。カバーフィルムを用いた重合と同様、酸素に対する付加速度定数が大きいフェニルジメトキシメチルラジカルやメチルラジカルの重合開始効率は低いことがわかった。なお、ポリマー**11**の末端基が水酸基であることは、得られたポリマー混合物をn-ブチルイソシアネートと反応させ、**11**に対応するピークが99.1 Da高質量側にシフトすることにより検証した<sup>22)</sup>。



また、ベンゾイルオキシラジカルによる重合開始 (**21**、**22**) も一定の割合で起こることが分かった。ベンゾイルオキシラジカルが重合に関与することは、得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRにより確認した<sup>2)</sup>。

続いて、様々なアプリケーションで広く用いられているタイプI光開始剤である、HCPKに特徴的な反応を紹介する。基本的な停止モードはDMPAを用いた場合と同様であるが、HCPKを光開始剤として用いたUV硬化により得られた硬化物のMALDI-TOFマスペクトルは経時で変化することがわかった。図9にカバーフィルムを用いてUV硬化させたポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)のMALDI-TOFマスペクトルを示す。重合直後のポリマーに見られるピーク**25**は、ポリマーを室温で保管しておくだけで次第に減少し、代わりにピーク**26**が見られるようになる。これらピークの質量差は2-エチルヘキサノールの分子量と一致しており、何らかの脱離反応が起こっているものと考えられた。

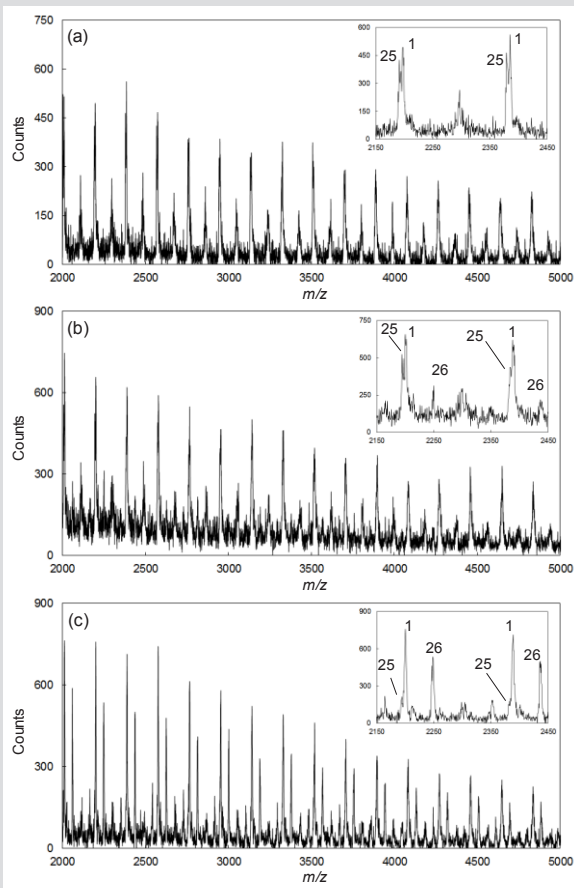


図9 HCPKを光開始剤として用いて得られたポリマーのMALDI-TOFマスペクトル：(a) 重合直後、(b) 2日後、(c) 7日後

この反応はカバーフィルムの有無にかかわらず起こり、メタクリレートUV硬化した場合にも観察された<sup>2)</sup>。なお、

**25**に隣接する**1**のピーク強度は経時変化していないことがわかる(本データは、リニアモードの旧式設備で測定したもののため分解能が悪い)。

得られたポリマーの<sup>13</sup>C NMRを測定すると、図10に示すように、室温で1週間静置したポリマーには重合直後には見られなかったシグナルが84 ppm付近に観察された。このシグナルはラクトン環の四級炭素に起因すると考えられ、スキーム4に示すように開始剤末端のヒドロキシアシル基が隣接するモノマーユニットのエステル基とエステル交換しているものと考えられた。このエステル交換反応は、光開始剤から副生する安息香酸が触媒になっているものと考えられ、反応速度や転化率は硬化物中の安息香酸濃度と一致した<sup>2)</sup>。

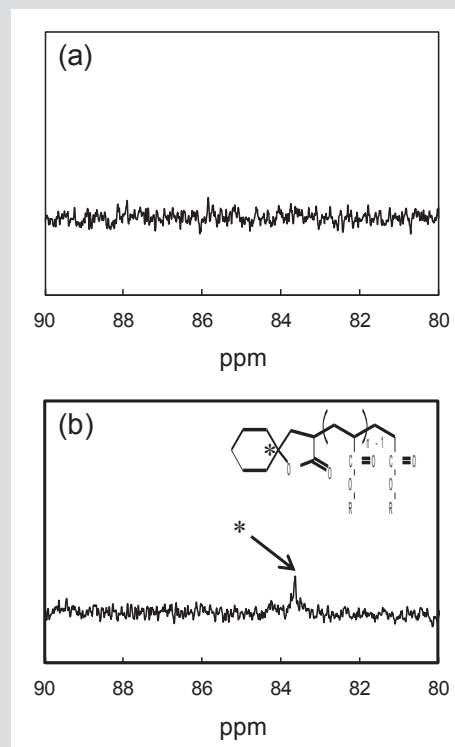
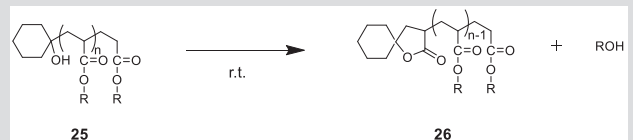


図10 ポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトル：(a) 重合直後、(b) 7日後



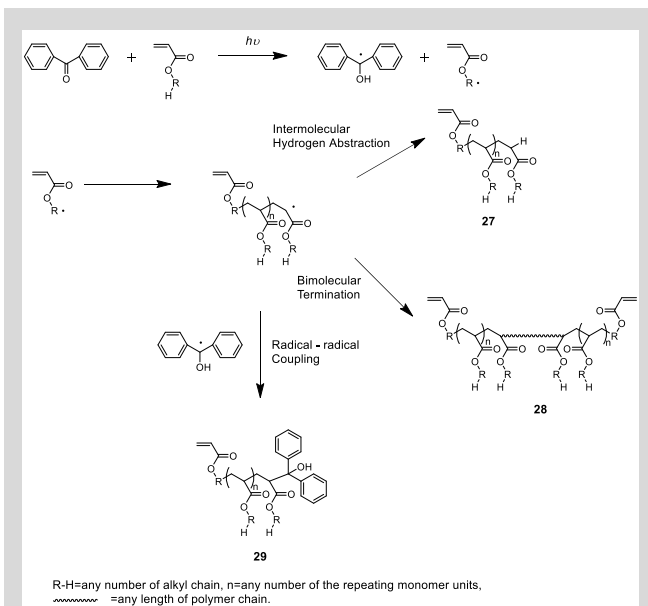
スキーム4 ヒドロキシアシル末端とアクリレートのラクトン化反応

また、分子中にエーテル結合を含むモノマーを用いると転化率が低くなり、エーテルの塩基性がラクトン化を抑制して

いる可能性も示された<sup>21)</sup>。

## 4.2 タイプII光開始剤により得られるポリマーの末端構造

代表的なタイプII光開始剤であるBPを用いてドデシルアクリレートのUV硬化を行った。アミン等の共開始剤を使用しない場合、BPは重合初期においてはアクリレートのエステル基から水素を引き抜いて重合を開始する。スキーム5に示すように、開始末端にアクリロイル基を有すると考えられることから、生成したポリマーはその後の重合でマクロモノマーとして作用すると予想される。また、成長ラジカル同士の再結合により得られるポリマーは両末端にアクリロイル基を有するため、架橋剤として作用すると考えられる。このことは、モノアクリレートの単独重合であっても、タイプII光開始剤を用いると架橋構造を有するポリマー（ゲル）が得られることを示唆している。一方、BP上に生成したケチルラジカルは重合開始能がないため、ケチルラジカル同士のカップリング反応で消失すると予想されるが、一般的なUV硬化条件ではラジカル濃度が高いため、成長ラジカルとカップリングする可能性も考えられる。



### スキーム5 BPを光開始剤として用いた光重合により得られる主要なポリマー構造

図11にカバーフィルムでラミネートしたUV硬化の重合率-時間曲線を示す。予想どおり、モノアクリレートの重合においてもゲル化が観察された。

また、THFを溶剤として用いて得られたゲルの膨潤倍率を測定すると、ゲル分率の増加に伴って膨潤倍率が低下することが確認された。このことから、BPを用いたUV硬化では28で示されるポリマーが生成し、これらが架橋剤として

作用していることが示唆された。

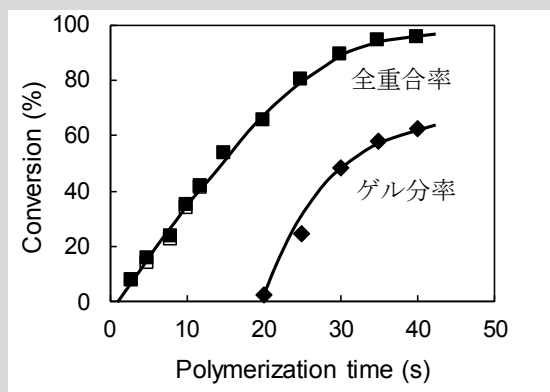


図11 BPを光開始剤として用いたドデシルアクリレートの重合率-時間曲線 (UV-A強度: 70 mW/cm<sup>2</sup>)

得られた重合物のMALDI-TOFマスペクトル（重合率: 40.2%）を図12に示す。スキーム5から推測されたとおり、得られたポリマーの末端構造はタイプI光開始剤を用いた場合よりもシンプルであることがわかる。スペクトルの強度比が各構造の存在比率と一致すると仮定すると、主成分は27であった。また、29の生成も確認された。ケチルラジカルは重合開始しないものの、停止反応に関与し、分子末端に導入されることがわかった。スペクトルの拡大図から、ごくわずかながら28の生成も確認できた。質量数981~2367の間のピーク強度比から、全ポリマーのうち、数mol %が28であると見積もられた。Matsumotoらは、0.03 mol %のジアクリレートを含む共重合系でも重合後期にはゲル化が起こることを報告しており<sup>26)</sup>、MALDI-TOFマスペクトルの強度比から予測される28の濃度は、モノアクリレートの重合系をゲル化させるのに十分な架橋剤量であると考えられる。

28については、不均化停止により生成する末端オレフィン構造を持つポリマーと質量数が同じであることを考慮する必要がある。

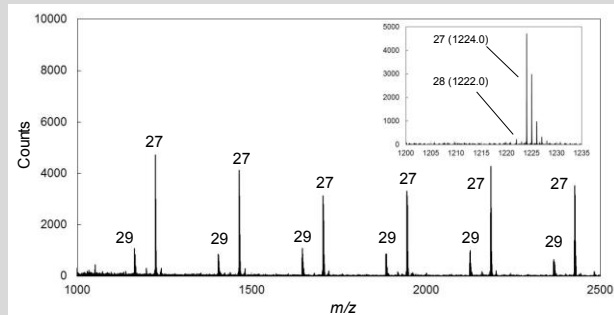


図12 BPを光開始剤として用いて得られたポリマーのMALDI-TOFマスペクトル

仮に**28**が不均化停止により生成した構造であれば、そのピーク強度は**27**に匹敵するはずであるが（図7（a）参照）、これらのピーク強度比は明らかに不均化では説明ができない。このことはスキーム5に示したメカニズムで重合が進行していることを示している。

この重合系において、モノマーのエステル基が水素ドナーとして作用していることを確認するために、 $^1\text{H}$  NMR測定を行った結果を図13に示す。測定に用いたサンプルはガスクロマトグラフィーによりモノマーが残存しないことを確認しているが、 $^1\text{H}$  NMRスペクトルの拡大図からは、アクリロイル基に起因するプロトンが検出された。

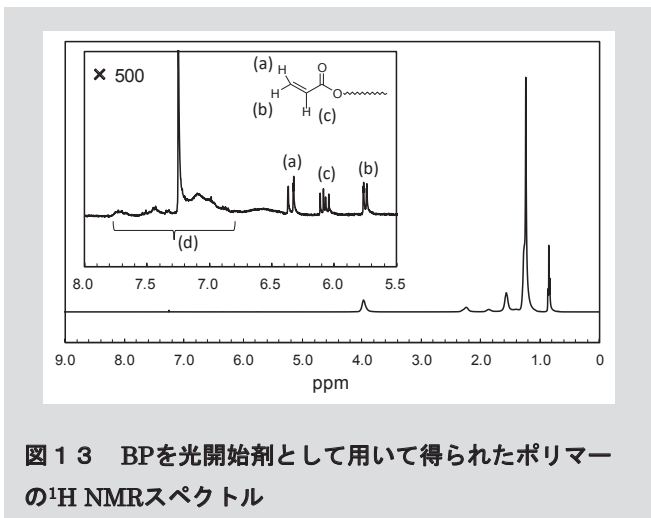


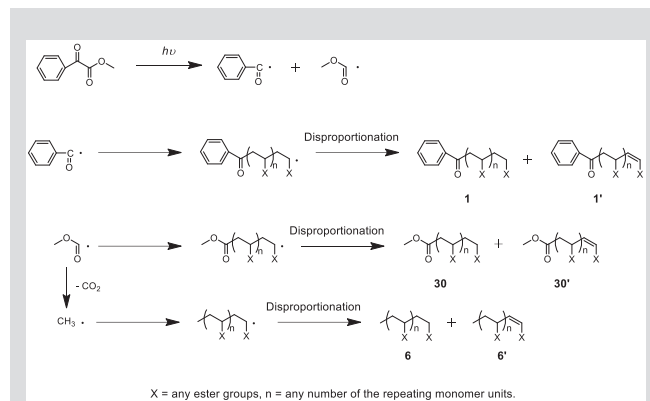
図13 BPを光開始剤として用いて得られたポリマーの $^1\text{H}$  NMRスペクトル

このことは、エステル基が水素ドナーとして作用し、重合を開始したことを示している。また、ヒドロキシベンズヒドリル基（ケチルラジカルに起因する）のプロトン（拡大図中（d）で示されるシグナル）も観察された。このことは、ケチルラジカルが停止反応に関与したことを示している。また、MALDI-TOFマスペクトルでは検出できない高分子量領域には、複数のペンダントアクリロイル基を持つものや、主鎖骨格から水素引き抜きを受けることでブランチングを起こした、より複雑な構造のポリマーも存在すると考えられる。カバーフィルムなしでUV硬化を行った場合は、タイプI光開始剤を用いたUV硬化と同様、停止反応における酸素の寄与が大きいことが確認されたが、この場合も両末端にアクリロイル基を有するポリマーの生成と重合中のゲル化が確認された。

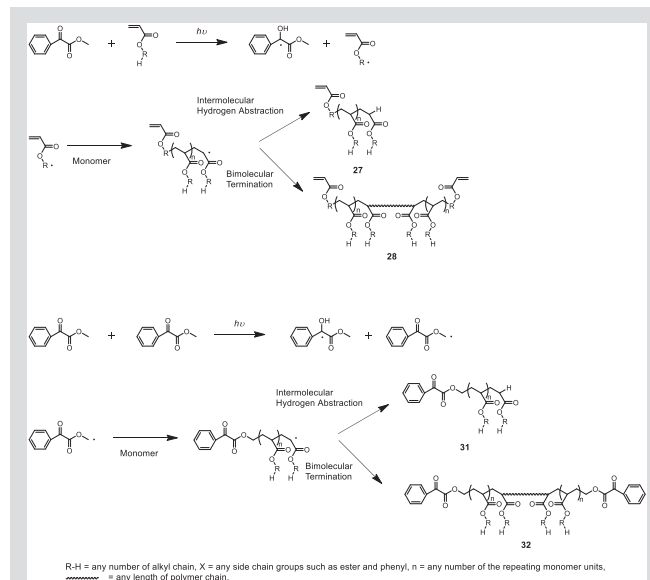
### 4.3 MPの重合開始メカニズム

上述のとおり、MPの重合開始機構は十分に解明されていない。本項ではMPの重合開始メカニズムを解明した結果を報告する。過去に提案されている重合開始メカニズムを簡単に説明する。スキーム6にはタイプI光開始剤として重合開始するケースを示す。この場合、DMPAを用いたUV硬化と

同様、ベンゾイル基を末端に持つポリマー（**1**、**1'**）、およびカウンターラジカルであるメトキシカルボニルラジカルにより重合開始されたポリマー（**30**、**30'**）、あるいはメトキシカルボニルラジカルが脱炭酸して生成するメチルラジカルにより重合開始したポリマー（**6**、**6'**）がMALDI-TOFマスペクトルで観察されると予測される。なお、DMPAのUV硬化においては、停止反応における酸素の影響が少ない場合は不均化が主要な停止反応であったため、図を簡略化するために停止反応は不均化のみを記載している。



スキーム6 タイプIプロセスを想定したMPの重合メカニズム



スキーム7 タイプIIプロセスを想定したMPの重合開始メカニズム

スキーム7にタイプII光開始剤として重合開始するケースを示す。この場合、MPおよびモノマー両方が水素ドナーとなる可能性がある。さらに、MPが水素ドナーとして作用する場合、分子間水素引き抜きと分子内水素引き抜きの両方が起こる可能性があるとして提案されている<sup>27)</sup>。そのため、MPが

タイプIIプロセスで重合開始するとしても、BPを用いたUV硬化よりも多様なポリマー末端構造が得られると推測される。

MPを光開始剤として用い、カバーフィルムでラミネートしてドデシルアクリレートのUV硬化を行った結果を図14に示す。この系においても重合中にゲル化が認められたことから、BPと同様のメカニズムでの重合が起こっていることがわかる。

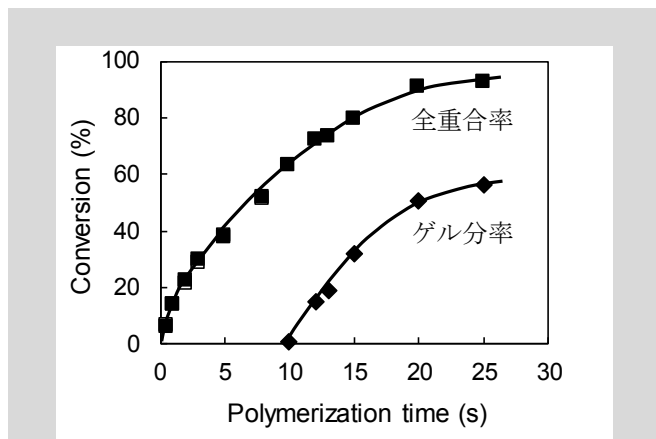


図14 MPを光開始剤として用いたドデシルアクリレートの重合率-時間曲線 (UV-A強度: 70 mW/cm<sup>2</sup>)

しかしながら、光開始剤からの水素引き抜きの影響や、タイプIプロセスの影響を知るためにはポリマーの構造解析が必要である。得られたポリマー (重合率: 50.9%) のMALDI-TOFマスペクトルを図15に示す。BPを光開始剤として用いたUV硬化と同様に、末端にアクリロイル基を有するポリマー (27および28) が観察された。さらに、分子間水素引き抜き反応を受けたMPから重合開始したポリマー31の存在も示唆された。

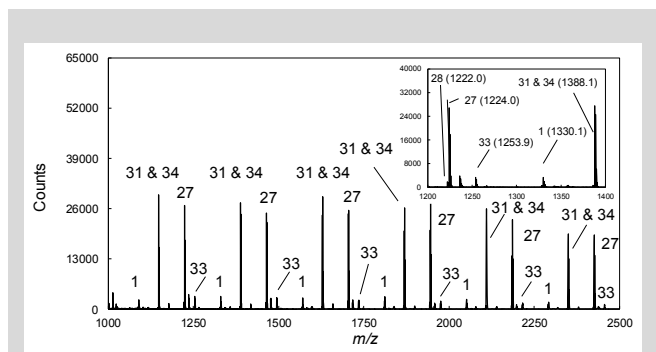
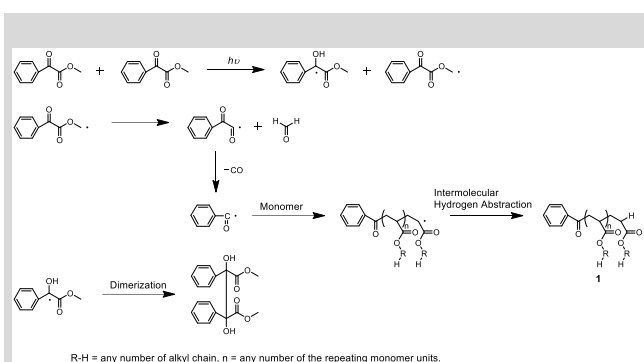


図15 MPを光開始剤として用いて得られたポリマーのMALDI-TOFマスペクトル

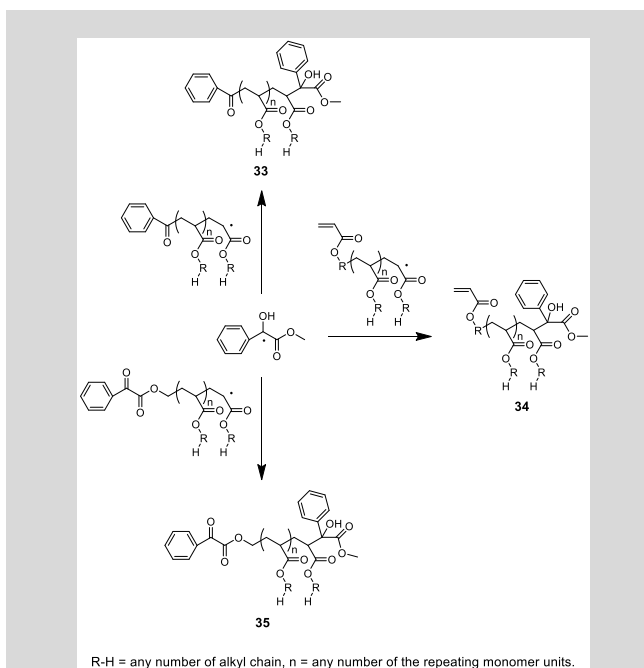
また、ベンゾイルラジカルにより重合開始したと考えられるポリマー (1) の存在も示唆された。このことは、MPの重合開始にタイプIプロセスが関与している可能性を示して

いる。しかし、タイプIプロセスが起こるとすると、スキーム6に示すメトキシカルボニル末端を有するポリマー (30, 30') またはメチルラジカル末端を有するポリマー (6, 6') も同時に観察されると考えられる。ところが、これらに対応するピークは図15には見られない。ベンゾイル末端を有するポリマーが観察された理由は、スキーム8に示すように、タイプIIプロセスを経たベンゾイルラジカル生成メカニズムにより説明できると考えられる<sup>23)</sup>。



スキーム8 MPを開始剤として用いた重合により生成するベンゾイル末端ポリマーの生成メカニズム

スキーム8のメカニズムに従えば、ベンゾイルラジカルはMPの $\alpha$ 開裂が起こらなくても、他のMPのメチル基からの水素引き抜きが起これば生成する。また、 $\alpha$ 開裂により生成するはずのカウンターラジカルが観察されないことも説明できる。すなわち、MPはタイプIIプロセスによってのみ重合を開始し、タイプIプロセスは起こらないことを意味する。



スキーム9 ポリマー末端への $\alpha$ -ヒドロキシフェニルカルボキシレート基導入メカニズム



この結論は、Huらが提案したメカニズムと一致しており<sup>18)</sup>、MPの重合開始メカニズムは、1)MPがモノマーから水素を引き抜くことでモノマー上に生成したラジカルが重合開始する、2)他のMPからの分子間水素引き抜き反応により生成したベンゾイルカルボニルオキシメチルラジカルが重合を開始する、3)ベンゾイルカルボニルオキシラジカルから脱一酸化炭素することで生成したベンゾイルラジカルが重合を開始する、の3とおりであると考えられる。また、BPを光開始剤として用いた重合と同様に、光開始剤上に生成した安定ラジカルと成長ラジカルとのカップリングも考慮する必要がある(スキーム9)。ポリマー**31**と**34**は質量数が同一となるため、MALDI-TOFマスペクトルでは分離できないが、<sup>1</sup>H NMRスペクトルより、**34**の末端に基づくシグナル強度は**31**よりもはるかに強いことが確認された<sup>23)</sup>。このことは、生成したベンゾイルカルボニルオキシラジカルの脱一酸化炭素反応速度のほうがモノマーへの付加速度よりも速いことを示唆している。

MPは同一分子内での水素引き抜き反応を起こすことが知られているが<sup>27)</sup>、この反応により生成するビラジカルは重合への関与が認められなかった。生成したビラジカルの寿命は極めて短く、モノマーに付加することなく安定な副生成物を形成したものと推測される。

#### 4 まとめ

本報では、インキ、塗料、接着剤等の分野で幅広く使用されている主要な光開始剤について、重合開始メカニズム、一次ラジカルの停止反応への影響、酸素濃度がポリマー構造に及ぼす影響を概説した。本報でまとめた情報を活用・発展させ、従来とは違う切り口からの開始剤選択ができればUV硬化技術の新たな可能性を見出せる可能性がある。例えば、タイプII光開始剤を用いてモノアクリレートの光重合を行い、ゲル化前に光照射を停止すれば、分子末端にアクリロイル基を有するマクロモノマーを合成できる可能性があると著者は考えており、本プロセスを技術開発の一アイテムとして検討を進めている。これは、「光を当てて固めれば溶剤に不溶な硬化物が得られる」という、アクリレートの光重合に求められていた普遍的な要求特性とは全く異なる新たなUV硬化技術の応用分野である。また、アクリレートのラジカル重合の停止反応はいまだにわからないことが多く、タイプI光開始剤を用いた重合では不均化が優先するにもかかわらず、タイプII光開始剤を用いた重合ではほとんど不均化が見られなくなる理由は明らかにできていない。今回の検討では紫外線強度や開始剤濃度は、それぞれの重合系で一水準であるため、このような停止モードの違いが光開始剤の種類によるものか、

ラジカル濃度の違いによるものか、あるいは重合温度の違いによるものかは不明である。一般的に、UV硬化は薄膜の塊状重合で行われるため重合中の温度制御が困難であること、わずかな重合条件の差により重合速度・ラジカル濃度が大きく変わること等、厳密な実験条件の設定が困難であることも停止反応の解析を難しくしている。また、得られた知見はモノづくりに有用な汎用性を持つ情報であるべきで、実際の製造現場でも良好な再現性が得られるような実験条件の設定と地道な解析作業が必要であろう。今回の検討結果から一層難しい課題に気づくこととなったが、新たな疑問に対して続報で答えを報告できるよう検討を継続したいと考えている。

#### 引用文献と注釈

- 1) C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1067 (2002).
- 2) C. E. Hoyle, In Radiation curing of polymeric materials; C. E. Hoyle, J. E. Kinstle, Ed.; *ACS Symposium Series 417*; American Chemical Society: Washington, DC, 1 (1990).
- 3) Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules*, **43**, 6245 (2010).
- 4) H. Cao, E. Currie, M. Tilley, Y. C. Jean, In Photoinitiated polymerization; K. D. Belfield, J. V. Crivello, Eds.; *ACS Symposium Series 847*; American Chemical Society: Washington, DC, chapter 13, 152 (2003).
- 5) F. R. Wight, *J. Polym. Sci. Polym. Part C: Polym. Lett.* **16**, 121 (1978).
- 6) F. R. Wight, I. M. Nunez, *J. Rad. Curing* **16**, 3 (1989).
- 7) A. K. O'Brien, C. N. Bowmann, *Macromolecules* **39**, 2501 (2006).
- 8) J. P. Fouassier, In Radiation curing in polymer science and technology II; J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Eds.; *Excited-state reactivity in radical polymerization photoinitiators*; London: Elsevier; 1 (1993).
- 9) S. P. Peppas, *Prog. Org. Coat.*, **2**, 333 (1974).
- 10) C. Deckers, K. Moussa, In Radiation curing of polymeric materials; C. E. Hoyle, J. F. Kinstle, Eds.; *ACS Symposium Series 417*; American Chemical Society: Washington, DC, 439 (1990).
- 11) T. Okutsu, H. Muramatsu, H. Horiuchi, H. Hiratsuka, *Chem. Phys. Lett.*, **404**, 300 (2005).
- 12) S. Jauk, R. Lska, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**,

- 
- 1687 (2005).
- 13) M. R. Sandner, C. L. Osborn, D. J. Trecker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3173 (1972).
- 14) S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, R. Liska, *Chem. Rev.*, **114**, 557 (2014).
- 15) B. M. Monroe, G. C. Weed, *Chem. Rev.*, **93**, 435 (1993).
- 16) J. Segurola, N. Allen, M. Edge, I. Roberts, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 153 (1999).
- 17) S. Hu, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **61**, 6407 (1996).
- 18) S. Hu, X. Wu, D. C. Neckers, *Macromolecules*, **33**, 4030 (2000).
- 19) Ciba Specialty Chemicals K. K. 技術資料 “コーティング用添加剤技術” (2007). \*現在は廃版
- 20) Y. Sanai, K. Kubota, *Polym. J.*, **52**, 1153 (2020).
- 21) Y. Sanai, Y. Morita, Y. Asano, K. Ishizaki, K. Kubota, *J. Polym. Sci. Part A*, **52**, 1161 (2014).
- 22) Y. Sanai, S. Kagami, K. Kubota, *J. Polym. Sci. Part A*, **56**, 1545 (2018).
- 23) Y. Sanai, S. Kagami, K. Kubota, *Polym. J.*, **52**, 375 (2020).
- 24) R. Pynaert, J. Buguet, C. Croutxe-Barghorn, P. Moireau, X. Allonas, *Polym. Chem.*, **4**, 2475 (2013).
- 25) J. P. Klems, K. A. Lippa, W. S. McGivern, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 344 (2015).
- 26) A. Matsumoto, A. Taniguchi, *Polym. J.*, **31**, 711 (1999).
- 27) A. Z. Merzlikine, S. V. Voskresensky, E. O. Danilov, D. C. Neckers, A. V. Fedorov, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **6**, 608 (2007).