

# フォトポリマーの光化学

大阪府立大学大学院工学研究科  
岡村晴之

TEL・FAX: 072-254-9291  
E-mail: [okamura@chem.osakafu-u.ac.jp](mailto:okamura@chem.osakafu-u.ac.jp)

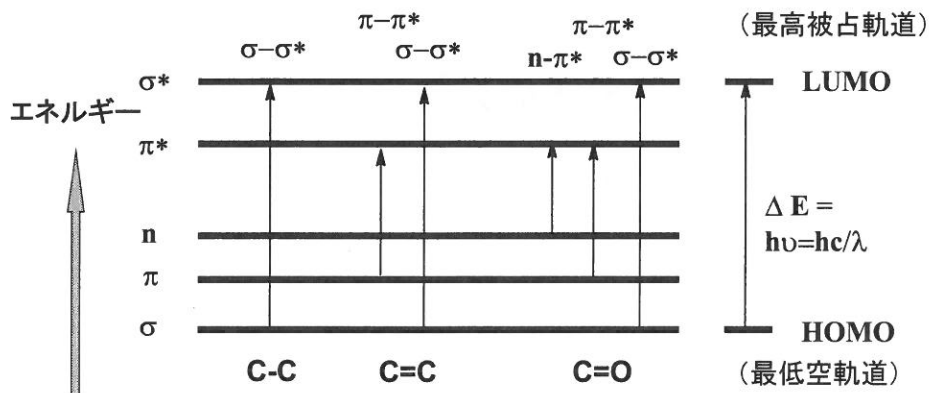
2

## 高分子の光物理化学

## 光の波長とエネルギー

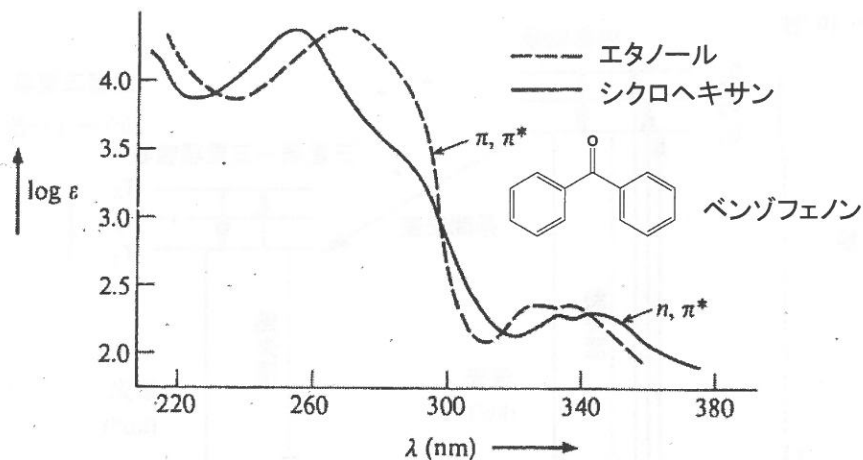
振動数 $\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	100000	50000	33333	25000	20000	16666	14287	12500				
波長 $\lambda$ (nm)	$10^{-3}$	$10^{-1}$	100	200	300	400	500	600	700	800	$10^3 \sim 10^5$	$10^6 \sim 10^7$
	γ線 X線		紫外線		可視光				赤外線		マイクロ波	
			深紫外	近紫外	紫	青	緑	黄	橙	赤		
励起のタイプ	内核電子		価電子		価電子				分子振動		分子回転	
エネルギー (eV)			12.4	6.2	4.0	3.1	2.5	2.1	1.8	1.55		
(kJ/mol)			1197	598	398	301	239	201	172	146		
(kcal/mol)			286	143	95	72	57	48	41	35		

## 光の吸収



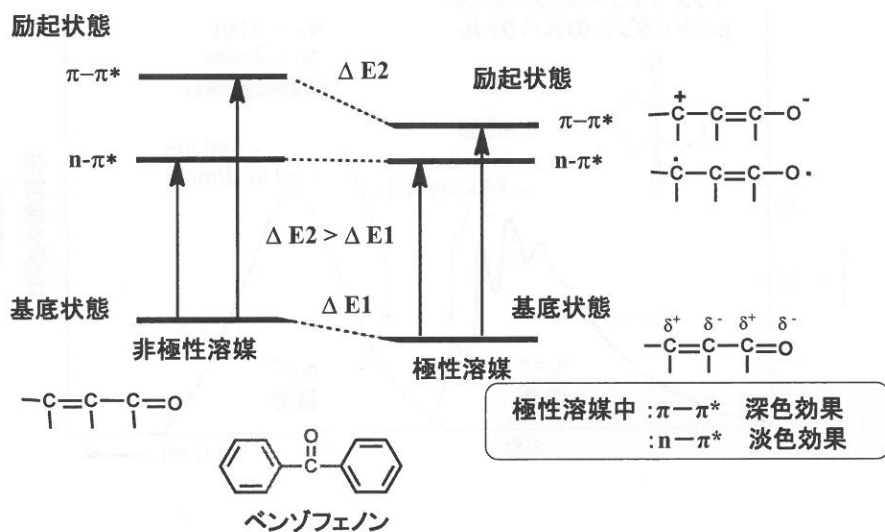
# 吸収スペクトルに対する溶媒効果

5



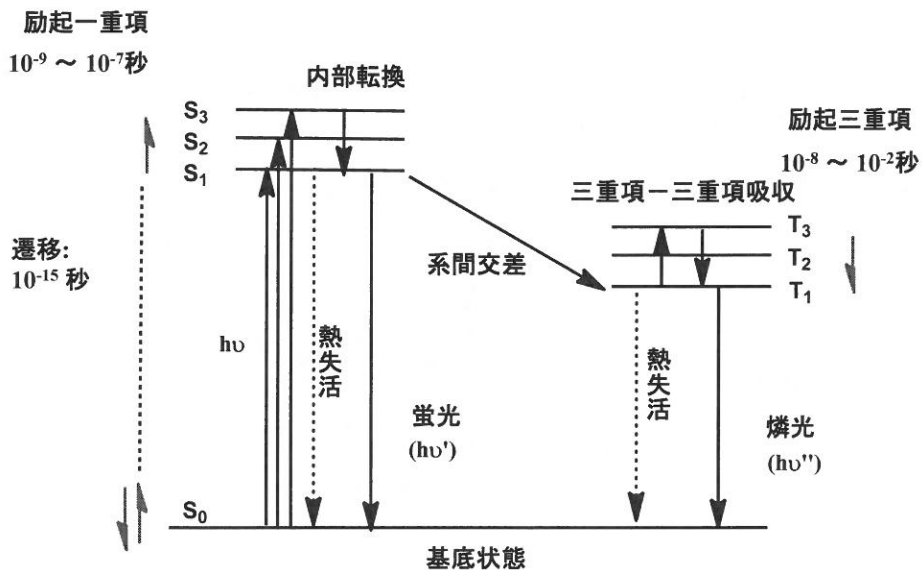
# 吸収ピークのシフト

6



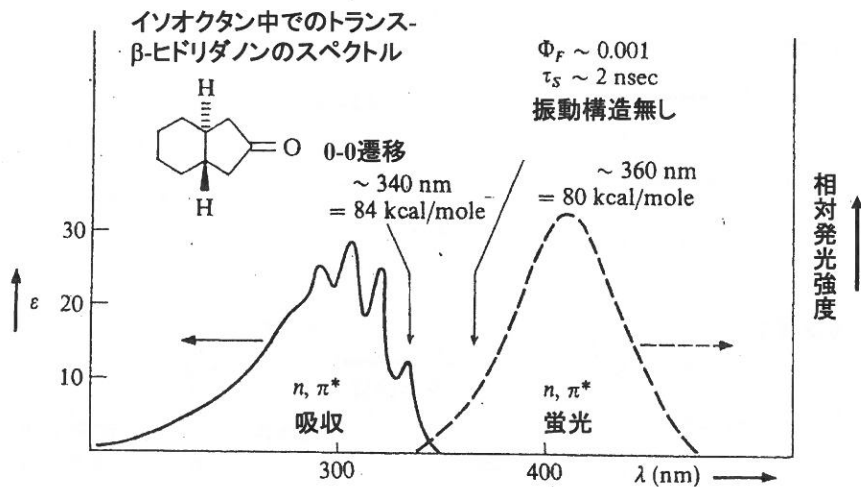
# 光物理過程 (ヤブロンスキー図)

7

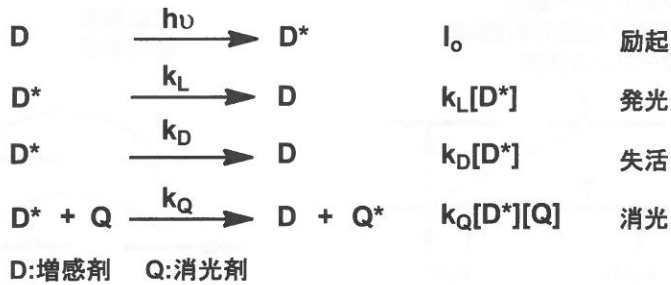


# 吸収スペクトルと蛍光スペクトル

8



## エネルギー移動(溶液中における動的過程)



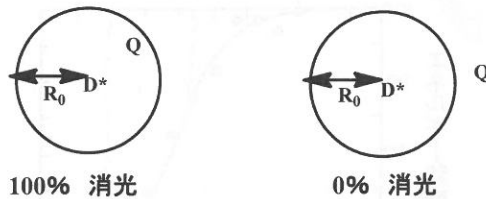
シュテルン-フォルマー式

$$\Phi_0/\Phi = 1 + k_Q\tau [Q]$$

$\Phi_0$ : 消光剤存在下での量子収率  
 $\Phi$ : 消光剤非存在下での量子収率  
 $\tau = 1/(k_L + k_D)$

## エネルギー移動(固体中における静的過程)

D:増感剤    Q:消光剤



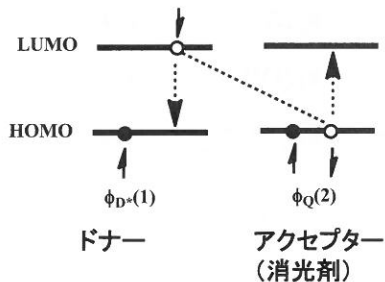
ペリン式

$$\ln(\Phi_0/\Phi) = VN [Q] = 4/3 \pi R_0^3 N [Q]$$

$\Phi_0$ : 消光剤存在下での量子収率  
 $\Phi$ : 消光剤非存在下での量子収率  
 $N$ : アボガドロ数

### 一重項エネルギー移動

フェルスター機構  
 双極子相互作用機構  
 クーロン力機構



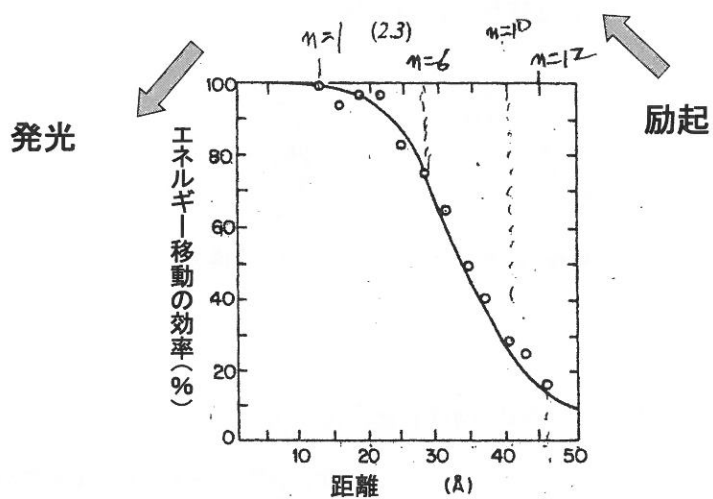
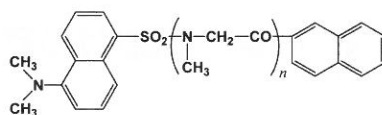
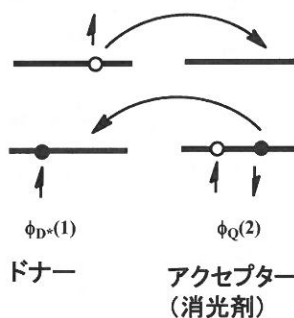
$$K_{ET} \propto R^{-6} \cdot J(\epsilon_A)$$

重なり積分



### 三重項エネルギー移動

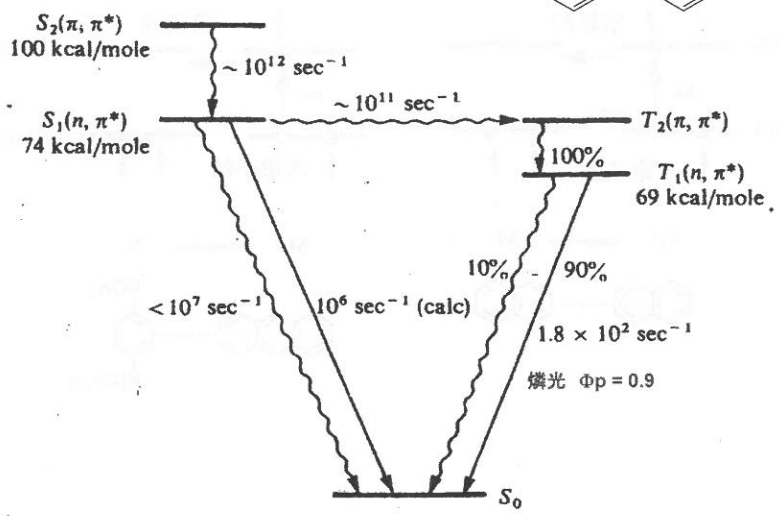
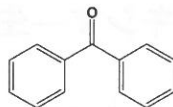
交換機構  
 衝突機構



溶液中における距離に対するエネルギー移動の効率

# 温度77Kにおけるベンゾフェノンのエネルギー図

13

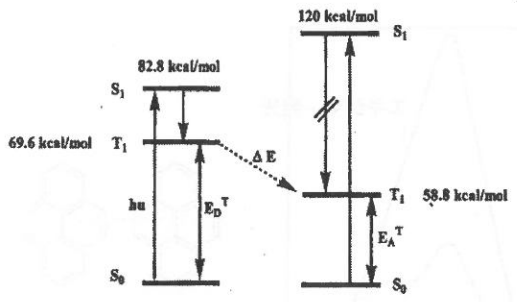


# 光増感異性化

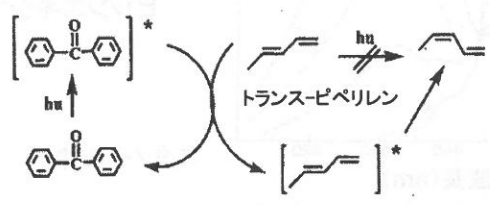
14

$$k/k_D = [1 + \exp(-\Delta E/RT)]^{-1}$$

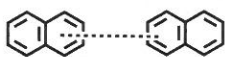
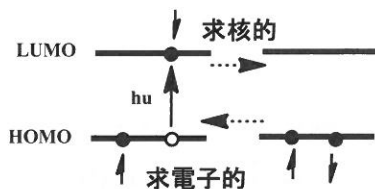
$k_D$ : 拡散律速度定数  
 $k_D \propto T/\eta$



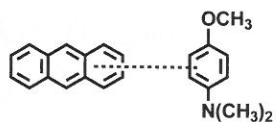
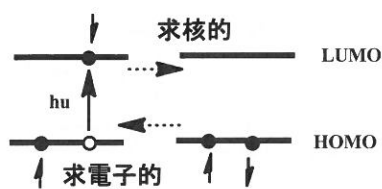
$\Delta E$ Kcal/mol	$k/k_D$ 25°C hexane
-12	$1.6 \times 10^{-9}$
-5	$2.2 \times 10^{-4}$
0	$5 \times 10^{-1}$
5	1.0



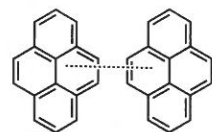
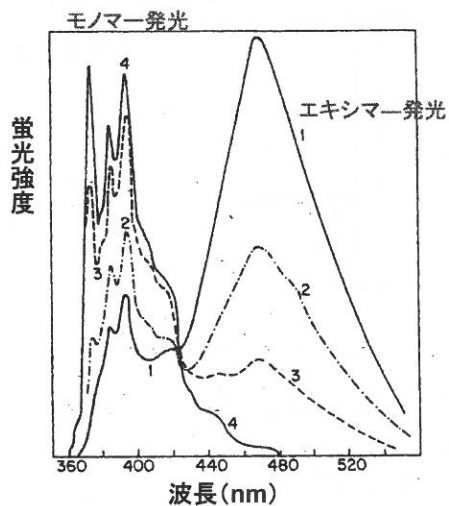
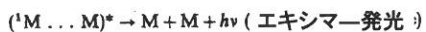
## エキシマー生成



## エキシプレックス生成



## 溶液中でのエキシマー形成



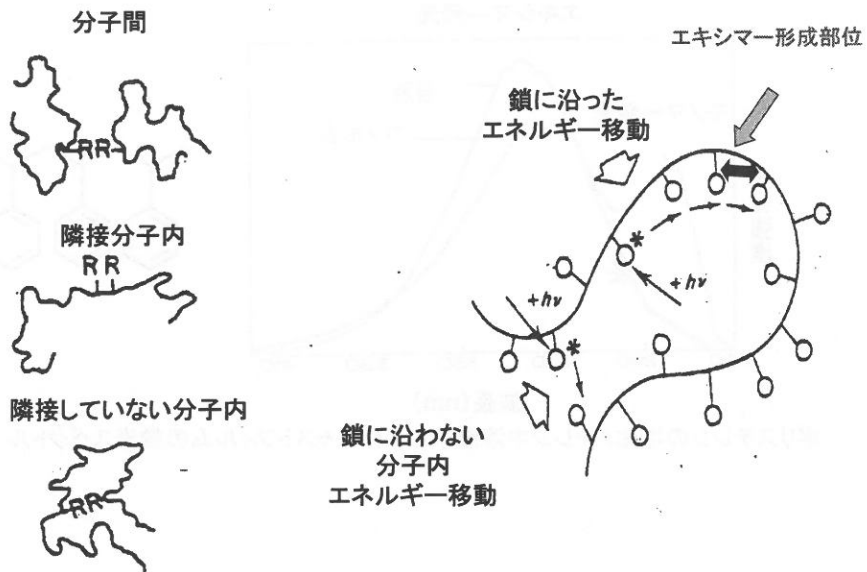
ピレンエキシマー

エタノール中

Fig. 3.4 Normal fluorescence from pyrene and excimer in ethanol: (1)  $3 \times 10^{-3}$  M, (2)  $10^{-3}$  M, (3)  $3 \times 10^{-4}$  M, (4)  $2 \times 10^{-6}$  M<sup>2997</sup>

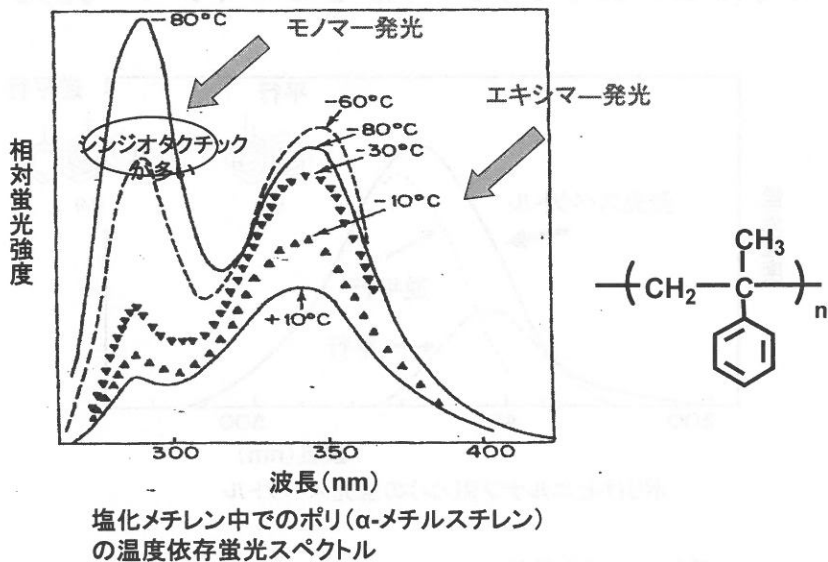
# 溶液中でのポリマーのエキシマー形成

17

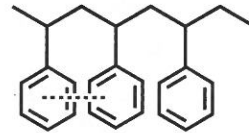
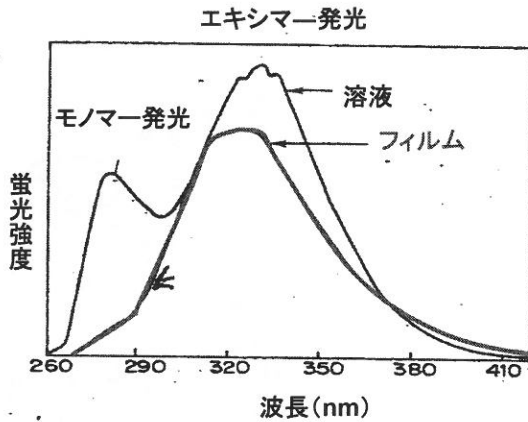


# 溶液中でのエキシマー形成における温度の影響

18

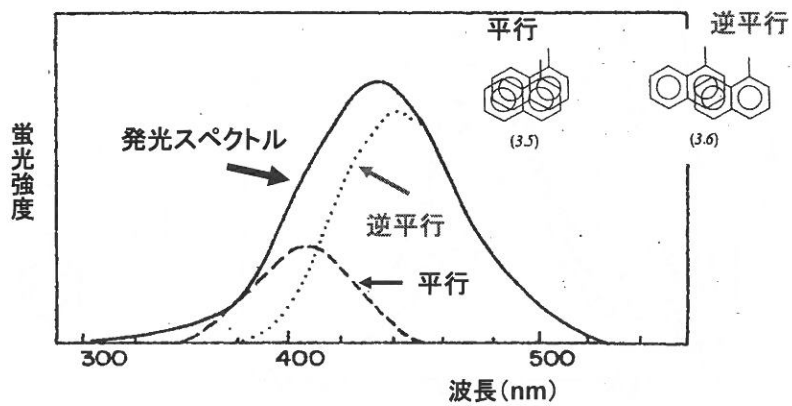


# ポリマー固体中でのエキシマー形成



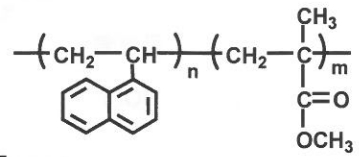
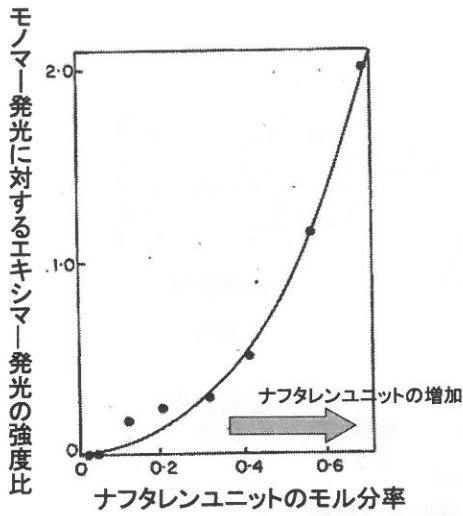
ポリスチレンの塩化メチレン中溶液中およびキャストフィルムの蛍光スペクトル

# ポリ(1-ビニルナフタレン)からのエキシマー発光



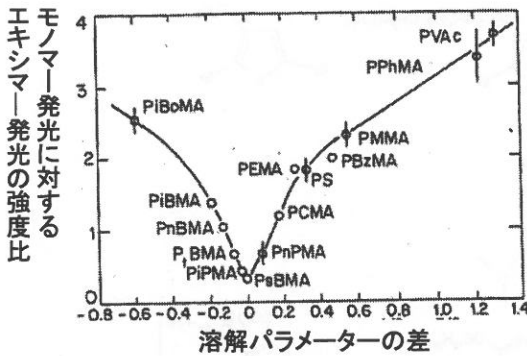
ポリ(1-ビニルナフタレン)の蛍光スペクトル

1,2-ジクロロエタン溶液



ポリ(1-ビニルナフタレン-co-メタクリル酸メチル)の蛍光スペクトルにおけるモノマー発光に対するエキシマー発光の強度比

## ポリマーの相溶性に関する研究



ポリ(1-ビニルナフタレン)と種々のポリマーのブレンドフィルムにおける蛍光スペクトルのモノマー発光に対するエキシマー発光の強度比

エキシマー発光が弱いほど相溶性が良い

$$\Delta E \propto (\delta_1 - \delta_2)^2, \delta_1 = \text{溶解パラメーター}$$

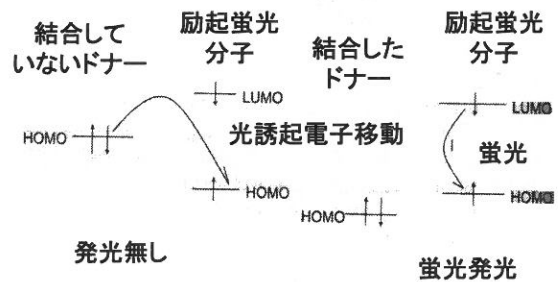
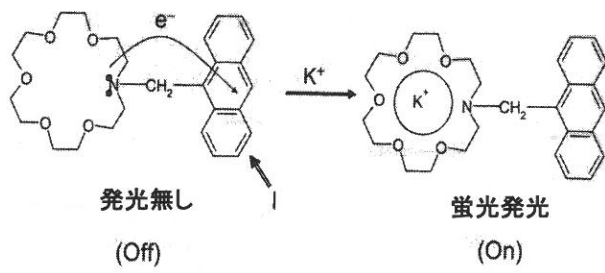
### ポリ(アルキルメタクリレート)

アルキル基	略号
methyl	PMMA
ethyl	PEMA
n-propyl	PnPMA
iso-propyl	PiPMA
n-butyl	PnBMA
iso-butyl	PiBMA
sec-butyl	PsBMA
tert-butyl	PtBMA
isobornyl	PiBoMA
cyclohexyl	PCMA
phenyl	PPhMA
benzyl	PBzMA

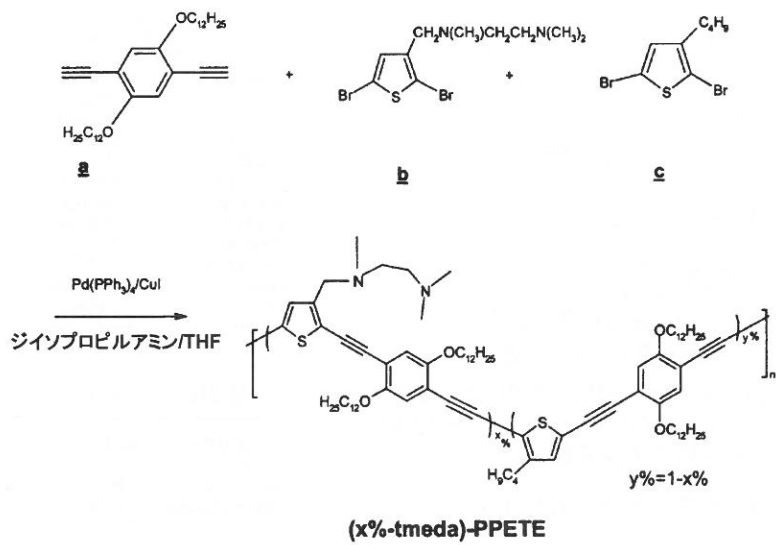
### 他のビニルポリマー

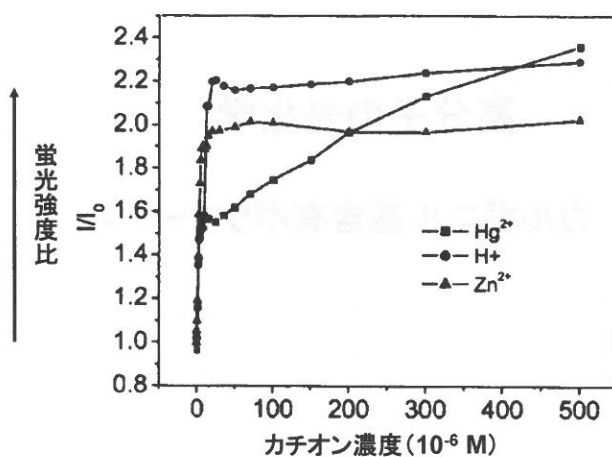
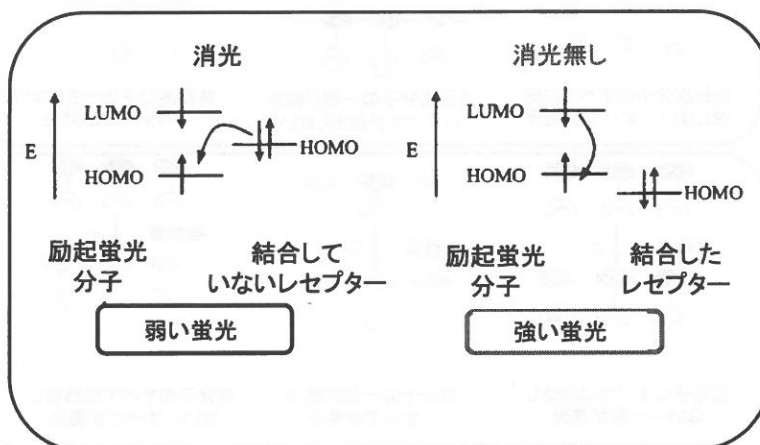
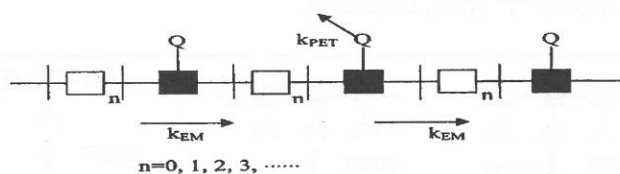
ポリマー	略号
polystyrene	PS
polyvinylacetate	PVAc

# 蛍光スイッチ



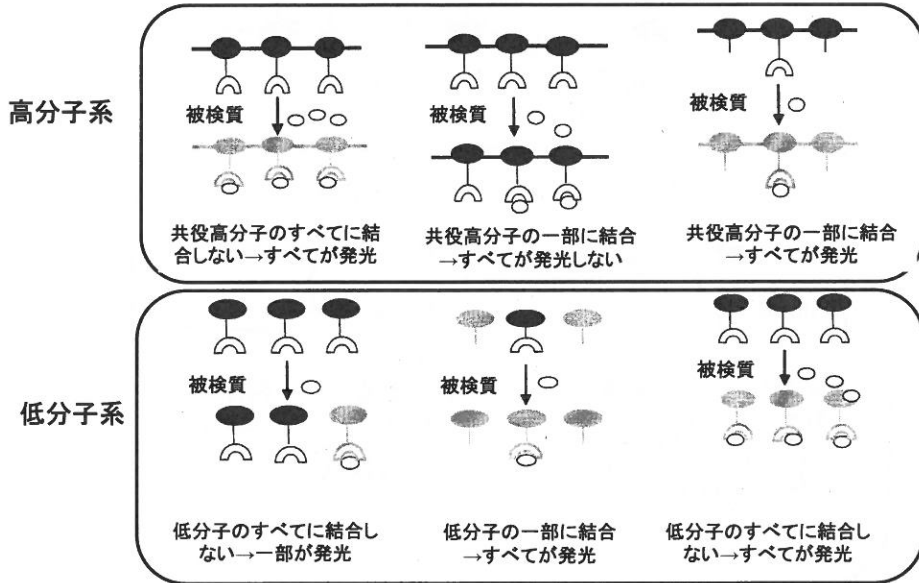
# カチオンセンサーのための共役蛍光ポリマー





(50%-tmdeda)-PPETEのTHF溶液にカチオンを加えたことによる蛍光増強

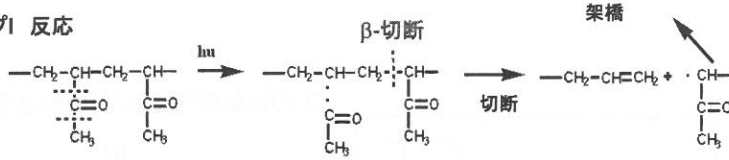
# 高分子系と低分子系との比較



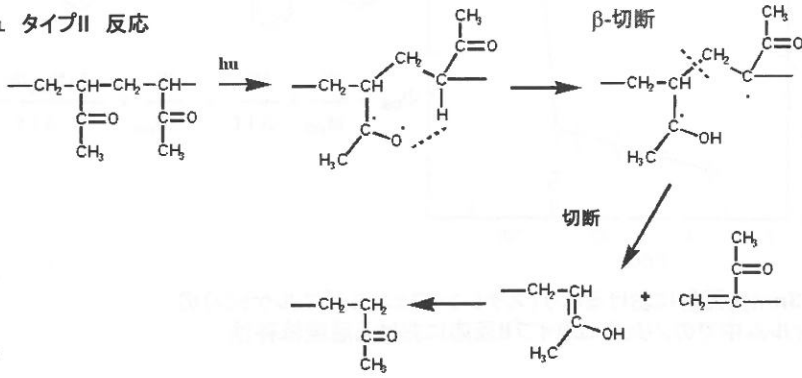
## 高分子の光化学

- カルボニル基含有ポリマー -

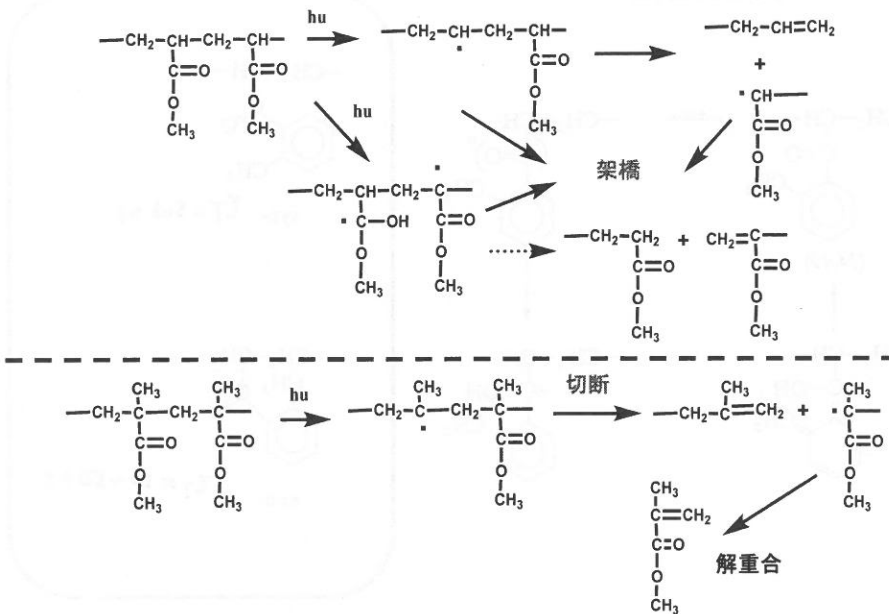
ノリッシュ タイプI 反応



ノリッシュ タイプII 反応

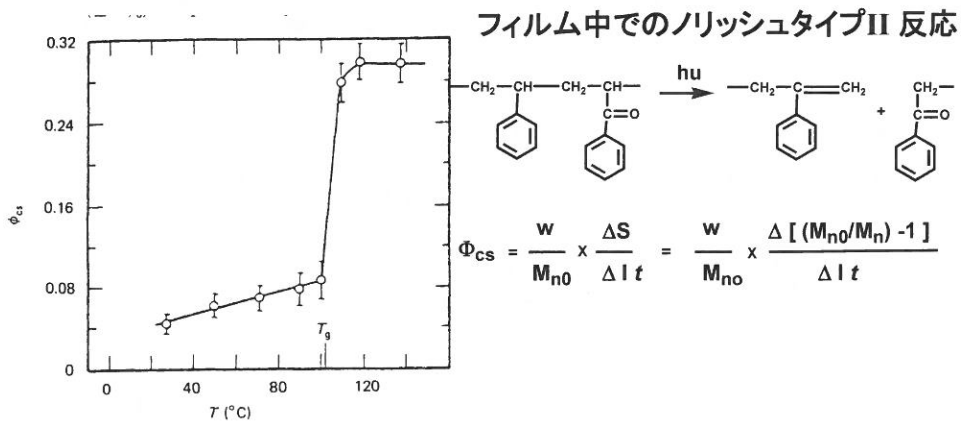


ポリアクリラートおよびポリメタクリラートの光反応



# 光分解量子収率( $\Phi_{CS}$ )の温度依存性

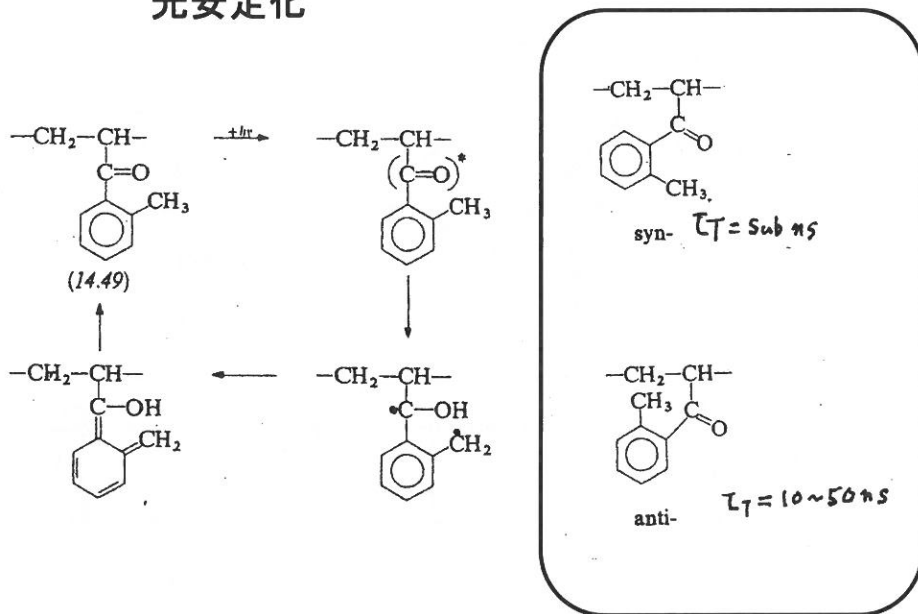
31



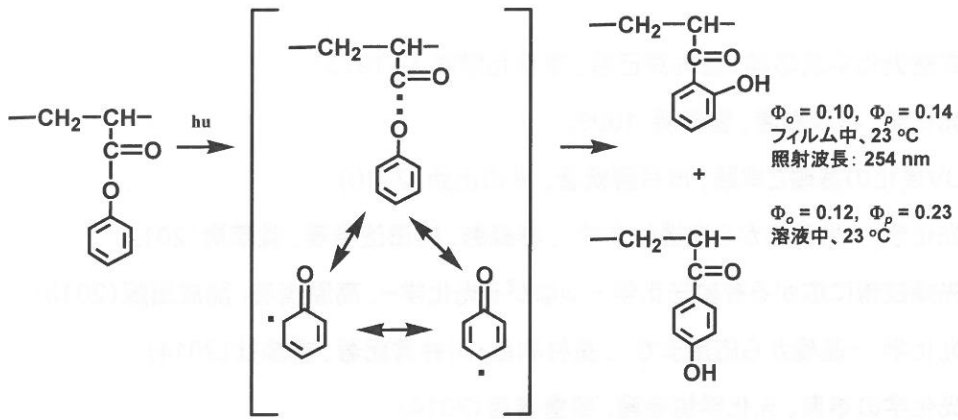
313nm照射におけるポリ(スチレン-フェニルビニルケトン)のフィルム中でのノリッシュタイプII反応における温度依存性

# 光安定化

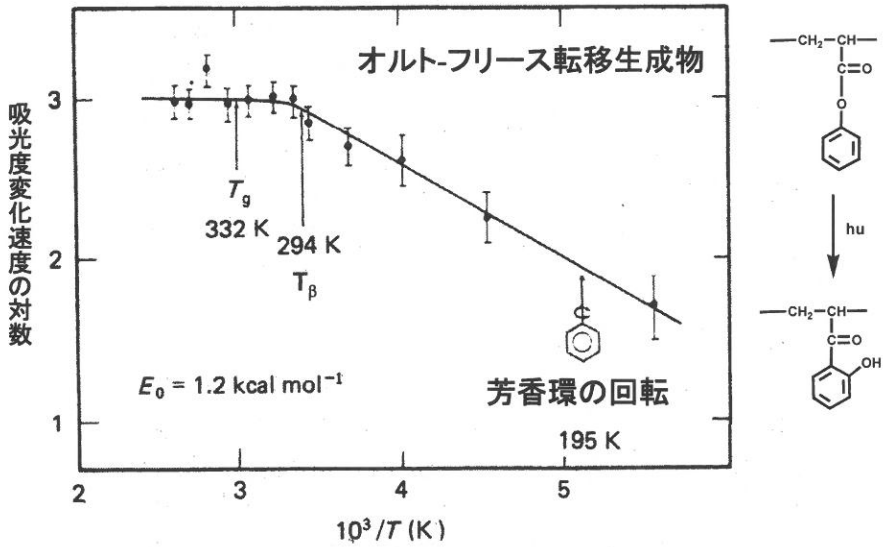
32



# 光フリース転移



# ポリ(フェニルアクリラート)からヒドロキシフェノン ユニットの生成におけるアレニウスプロット



## 参考文献

35

- 有機光化学反応論、徳丸克己著、東京化学同人(1973)
- 光化学、杉森彰著、裳華房(1998)
- UV硬化の基礎と実践、市村國宏著、米田出版(2010)
- 光化学 -光反応から光機能まで-、杉森彰、時田澄男著、裳華房(2012)
- 先端技術に広がる有機光化学 -つながる光化学-、高原茂著、開成出版(2013)
- 光化学 -基礎から応用まで-、長村利彦・川井秀記著、講談社(2014)
- 光化学の事典、光化学協会編、朝倉書店(2014)
- 最初に読む光化学の本、前田秀一編著、日刊工業新聞社(2017)
- 光化学フロンティア、水野一彦ら編著、化学同人(2018)