

氏 名	かき した とも なり 垣 下 智 成
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 45 号
学位授与の日付	平成 5 年 11 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	フォトクロミック高分子材料に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 清 造 剛 教 授 福 西 興 至 教 授 脇 田 登 美 司

論 文 内 容 の 要 旨

スピロナフトオキサジン系化合物をフォトクロミック剤として用いたフォトクロミック高分子材料は、紫外線照射による着色と暗所での消色の光応答性の早さとその繰り返し耐久性に比較的優れており、現在、光フィルターや装饰材料などとして応用展開されている。しかし、より早い光応答性、着色時の多彩な色相、室温以上での光着色性などが不十分であることなどが改良点として指摘されている。

本論文は、上記の問題点を解決するために、主として NMR による基礎的研究からスピロナフトオキサジン化合物のフォトクロミズムの発現機構を解明し、それに基づいてスピロナフトオキサジン化合物の改質および高分子マトリックスの化学構造と分子配向のフォトクロミズムへの効果などについて検討することを目的としている。すなわち、スピロナフトオキサジンの新規誘導体を合成して、それらを二、三の高分子マトリックス中へ混合し、あるいは高分子の側鎖に反応させたフィルムを調製し、それらのフィルムを各種延伸方式によって延伸を行い、フォトクロミック剤の高分子中での存在状態がフォトクロミズム発現機構に及ぼす影響を検討したものであり、6 章から構成されている。

第 1 章では、スピロナフトオキサジンおよびその誘導体の合成、およびそれらの高分子マトリックス中への混合または反応の既往の研究ならびに用途展開の概要を述べている。

第 2 章では、新規なスピロナフトオキサジン誘導体 3 種を合成し、それらの化学構造を NMR スペクトルその他の分析によって同定している。

第 3 章では、上記の新規合成誘導体のフォトクロミズムに及ぼす化学構造と凝集状態の影響を検討している。その結果、フォトクロミズム特性（光応答性と耐久性）には開環着色時にキノノイド型構造のカルボニル基とオキサジン環 2'-位置換のプロトンとの相対的位置関係が重要な役割を果たしていることを ^1H -NMR スペクトルの異常な低磁場シフトから推論している。特に新規誘導体中のパーフルオロヘキサプロペン置換体は、着色濃度が高くなることを見出し、ソルバトクロミズムとサーモクロミズム発現においても特異性を示すことを明らかにしている。

第 4 章では、グリシジルメタクリレート共重合体側鎖へスピロナフトオキサジン誘導体を反応させて、その反応を NMR スペクトルで確認、定量して、速度定数の活性化エネルギーを求めている。さらに、反応体の溶液キャストフィルムのフォトクロミズム特性を検討し、反応体では着色開環異性体が安定な状態で存在し得ること、光応答性がキャスト溶媒の相違によるポリマーの凝集状態の相違によって影響されることを見出している。

第 5 章では、スピロナフトオキサジン誘導体を高分子マトリックスのポリメチルメタクリレートに混合して、そのフォトクロミズムについて暗所での消色過程を高分子鎖の配向と関連づけて速度論的に検討し

ている。その結果、高分子マトリックスのガラス転移温度よりも低い状態（室温）での着色状態からの消色速度曲線における吸光度 A の逆数が時間 t に対して直線関係となることを見出している。それに基づき直線の勾配 k を消色パラメーターとすると、 k 値はポリメチルメタクリレートフィルムの延伸倍率の増加に伴って直線的に増大し、各種延伸方式によって k 値が異なることを明らかにしている。

第6章では、スピロナフトオキサジン誘導体をポリメタクリレートおよびポリスチレンに混合した場合のフォトクロミズムを上記の反応体やポリメチルメタクリレートに混合した場合のそれらと比較して検討している。その結果、これらの間にはフォトクロミズム特性にかなり相違が見られ、その原因をポリマーのガラス転移温度と疎水性の差異に基づいて考察している。そして、いずれの高分子マトリックスについても同時二軸延伸フィルムでは未延伸や一軸延伸フィルムよりも延伸に伴い k 値が著しく増大しており、この消色の応答速度が早くなる原因をフィルム中でのフォトクロミック剤の高分子鎖による拘束で、スピロナフトオキサジン環の開環シス-トランス転移が阻害されて、閉環転移が容易になることに基づいていると結論づけている。

論文審査の結果の要旨

フォトクロミズムは紫外線を照射すると着色し、暗所では消色する可逆的な現象をいうが、この現象を発現する機能を有するフォトクロミック高分子材料は、新規な光機能性材料の一つとして大いに注目されており、サングラスなどの光フィルターや装饰材料などに利用されている。しかし、フォトクロミズムの発現機構に関しては未だ不明確な点が多く、消色の応答性の早さや耐久性に関しても改良すべき点が多々あり、研究の進展が期待されているのが現状である。

本研究は、主要なフォトクロミック化合物であるスピロナフトオキサジンの新規な誘導体3種を分子設計に基づいて合成し、それらを高分子マトリックスに混合および反応させて、それらのフォトクロミズム特性とその発現機構を解明し、種々の新規な重要な知見を得ている。さらに、高分子マトリックスを各種の延伸方式で延伸することによって、従来知られていなかった高分子鎖の配向状態がフォトクロミズム特性に及ぼす効果を明らかにしている。このような本研究の成果は、フォトクロミズムの研究の今後の進展に寄与するところ甚だ大きいと考えられ、学位論文として価値あるものと認められる。