

リン酸エステル銅錯体染料を含む
近赤外線吸収樹脂の開発

2022年2月

千葉大学大学院融合理工学府
先進理化学専攻共生応用化学コース

林 直樹

(千葉大学審査学位論文)

リン酸エステル銅錯体染料を含む
近赤外線吸収樹脂の開発

2022年2月

千葉大学大学院融合理工学府
先進理化学専攻共生応用化学コース

林 直樹

目次

本論文の概要	1
本論文の構成	3
第1章 序論	4
1-1 産業分野における近赤外線吸収材料の役割	4
1-1-1 赤外線と近赤外線吸収材料の用途	4
1-1-2 窓用材料分野における近赤外線吸収に対するニーズ	5
1-2 近赤外線吸収材料について	6
1-2-2 これまでに開発されてきた近赤外線吸収材料	6
1-2-2 銅錯体含有近赤外線吸収樹脂	7
1-3 銅錯体型近赤外線吸収材料の課題と本論文の目的	9
1-3-1 窓用材料分野展開時の課題	9
1-3-2 本論文の目的と特色	10
1-4 参考文献	11
第2章 リン酸エステル銅錯体への高分子との相溶性の付与	16
2-1 緒言	16
2-2 実験	17
2-2-1 試薬	17
2-2-2 装置	17
2-2-3 モル比法の検討	18
2-2-4 リン酸エステル銅錯体の合成	18
2-2-4-1 Acetoxy butyl phosphate copper complex (ABPC) の合成	18
2-2-4-1-1 butylene glycol mono-acetate の合成	18
2-2-4-1-2 Acetoxy butyl phosphate (ABP) の合成	19
2-2-4-1-3 銅錯体の合成	19
2-2-4-2 2-Ethylhexyl phosphate copper complex (EHPC) の合成	19
2-2-5 リン酸エステル銅錯体の溶解性評価	19
2-2-5-1 MMA に対する溶解性	20
2-2-5-2 PMMA に対する溶解性	20
2-2-6 熱可塑性の確認	20
2-2-6-1 架橋型近赤外線吸収樹脂板の作成 (PMMA-MOEPIC)	20
2-2-6-2 加熱プレス試験	20
2-3 結果と考察	21

2-3-1	リン酸エステル銅錯体の合成と評価	21
2-3-1-1	モル比法による金属/配位子比率の調査	21
2-3-1-2	リン酸エステル銅錯体の分光特性評価	22
2-3-2	リン酸エステル銅錯体の溶解性評価	24
2-3-3	リン酸エステル銅錯体含有樹脂材料の評価	26
2-3-3-1	分光特性の評価	26
2-3-3-2	加熱プレスによる熱可塑化の確認	26
2-4	結論	27
2-5	参考文献	28
第3章	リン酸エステル銅錯体の耐熱性	30
3-1	緒言	30
3-2	実験	31
3-2-1	試薬	31
3-2-2	装置	32
3-2-3	リン酸エステル銅錯体の合成	32
3-2-3-1	Cyclohexyl phosphate copper complex (CYPC) の合成	32
3-2-3-1-1	Cyclohexyl phosphate (CYP) の合成	32
3-2-3-1-2	銅錯体の合成	32
3-2-3-2	<i>n</i> -Buthyl phosphate copper complex (NBPC) の合成	33
3-2-3-3	<i>n</i> -Pentyl phosphate copper complex (PEPC) の合成	33
3-2-3-4	Isodecyl phosphate copper complex (IDPC) の合成	33
3-2-3-5	Lauryl phosphate copper complex (LAPC) の合成	33
3-3	結果と考察	33
3-3-1	耐熱性評価結果	33
3-3-2	熱分解挙動の解析	34
3-3-3	分光スペクトルの確認	40
3-4	結論	41
3-5	参考文献	41
第4章	耐熱性銅錯体の樹脂材料への導入	43
4-1	緒言	43
4-2	実験	44
4-2-1	試薬	44
4-2-2	装置	44
4-2-3	リン酸エステル銅錯体の溶解性評価	44

4-2-3-1	アルキルメタクリレートへの溶解性	44
4-2-3-2	ポリ（アルキルメタクリレート）への溶解性	45
4-3	結果と考察	45
4-3-1	アルキルリン酸エステル銅錯体の溶解性評価	45
4-3-2	SEM-EDXによる銅錯体の溶解状態の評価	48
4-3-3	銅錯体含有樹脂材料の熱的特性	52
4-3-4	銅錯体含有樹脂材料の分光特性	54
4-4	結論	57
4-5	参考文献	57
第5章	銅錯体含有樹脂材料の耐光性評価	59
5-1	緒言	59
5-2	実験	60
5-2-1	試薬	60
5-2-2	装置	60
5-2-3	近赤外線吸収染料溶液の作成	61
5-2-4	近赤外線吸収染料含有樹脂板の作成	61
5-2-4-1	重合法による樹脂板の作成（EHPC および SQAR 含有樹脂板）	61
5-2-4-2	キャスト法による樹脂板の作成 （CYAN、DINI および NAPH 含有樹脂板）	61
5-2-5	耐光性評価試験	61
5-3	結果と考察	62
5-3-1	近赤外線吸収染料溶液の耐光性評価結果	62
5-3-2	近赤外線吸収樹脂材料の耐光性評価結果	67
5-3-3	マトリックスポリマー T_g 向上	69
5-4	結論	73
5-5	参考文献	73
第6章	樹脂組成調整・助剤添加による品質改良	76
6-1	緒言	76
6-2	実験	77
6-2-1	試薬	77
6-2-2	装置	77
6-2-3	近赤外線吸収染料含有樹脂板の作成	77
6-3	結果と考察	78
6-3-1	樹脂板の作成と評価	78

6-3-2	樹脂板の耐光性評価	81
6-3-3	熱可塑性の確認	84
6-4	結論	85
6-5	参考文献	85
第7章	結言	86
7-1	各章の要約	86
7-2	本研究の成果	88
7-2-1	工業的な研究成果	88
7-2-2	学術的な研究成果	88
	本研究の成果が記載されている文献および学会発表リスト	89
	謝辞	90

本論文で用いている略語と記号

ABP	acetoxy butyl phosphate
ABPC	acetoxy butyl phosphate copper complex
CYAN	2-chloro-3-[2-(1,1,3-trimethylbenz[e]indolin-2-ylidene)ethylidene]-1-[2-(1,1,3-trimethylbenz[e]indolium-2-yl)vinyl]cyclohexene <i>p</i> -toluenesulfonate
CYMA	dicyclopentanyl methacrylate
CYP	cyclohexyl phosphate
CYPC	cyclohexyl phosphate copper complex
DINI	bis(4-dimethylaminodithiobenzil)nickel(II)
EHMA	2-ethylhexyl methacrylate
EHP	2-ethylhexyl phosphate ester
EHPC	2-ethylhexyl phosphate copper complex
EVA	ethylene-vinyl acetate
IBMA	isobornyl methacrylate
IDP	isodecyl phosphate
IDPC	isodecyl phosphate copper complex
LAMA	lauryl methacrylate
LAP	lauryl phosphate
LAPC	lauryl phosphate copper complex
MeOH	methanol
MIBK	methyl isobutylketone
MMA	methyl methacrylate
MOEP	(methacryloyloxy)ethyl phosphate
NAPH	copper(II) 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxy-2,3-naphthalocyanine
NBMA	<i>n</i> -butyl methacrylate
NBP	<i>n</i> -butyl phosphate
NBPC	<i>n</i> -butyl phosphate copper complex
PC	polycarbonate
PEP	<i>n</i> -pentyl phosphate
PEPC	<i>n</i> -pentyl phosphate copper complex
PMMA	poly(methyl methacrylate)
PS	polystyrene
PVC	poly(vinyl chloride)
SQAR	2,4-bis[4-(Diethylamino)-2-hydroxyphenyl]squaraine
TBMA	<i>t</i> -butyl methacrylate

DSC	示差走査熱量測定
D_{λ}	CIE 昼光 D_{65} の分光分布
GC-MS	ガスクロマトグラフ質量分析計
HSP	ハンセン溶解度パラメーター
IR スペクトル	赤外吸収スペクトル
ICP-AES	inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
LMCT	配位子-金属電荷移動吸収
NIR	近赤外領域
PXRD	粉末 X 線回折
SEM-EDX	scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)
S_{λ}	直達日射相対値の標準スペクトル分布
TGA	熱重量分析
UV	紫外領域
VIS	可視領域
$T(\lambda)$	樹脂材料の分光スペクトル
T_d	熱分解温度
T_g	ガラス転移温度
T_{ga}	成分 a ホモポリマーの T_g
T_{gb}	成分 b ホモポリマーの T_g
T_{gc}	共重合体の T_g
T_m	結晶融解温度
T_{sol}	日射透過率 (solar direct transmittance)
T_{vis}	可視光線透過率 (visible light transmittance)
$V(\lambda)$	CIE 明順応標準比視感度
W_a	成分 a の重量分率
W_b	成分 b の重量分率
XYZ	色彩三刺激値
YI	yellow index
ϵ_{\max}	λ_{\max} におけるモル吸光係数
λ_{\max}	最大吸収波長
$\Delta \lambda$	波長間隔

本論文の概要

地球規模で冷暖房の効率化が推進されている中で、省エネ・快適性向上を目的とした遮熱機能を付与した窓材が注目されるようになってきた。地上に降り注ぐ太陽光の中でも、近赤外領域は高いエネルギーを有していることが知られており、この波長領域の光をカットすることで遮熱機能の向上に大きく貢献することが出来る。これまでに多くの有機系近赤外線吸収染料が開発されてきたが、何れも可視領域に吸収を有しているため強く着色してしまっていた。有機染料だけでなく金属微粒子の分散液も開発されているが、可視領域の吸収が少ないものは近赤外領域の吸収も少ないため、近赤外線吸収材料として十分な性能を発揮することが出来ない。以上の背景から、可視領域の光は透過しつつ近赤外領域を広範に吸収する分光特性を有する材料が求められていた。

このニーズに対し、メタクリロイル基を有するリン酸エステルを配位子とした銅錯体をメチルメタクリレートと共重合させてリン酸エステル銅錯体を高濃度アクリル樹脂中に導入した近赤外線吸収材料が報告されており、好適な分光特性を有していた。ただし、この樹脂材料は、リン酸エステルそれ自体もしくは銅イオンを介して架橋構造をとっている熱硬化型の樹脂であるため、押出成形や射出成形などの大量生産向けの加工法を適用することができず得られる樹脂材料は高価なものになる。そこで、本研究では、リン酸エステル銅錯体を近赤外線吸収染料として含む樹脂材料を設計・開発した。染料化に必要な3つの機能、マトリックスポリマーとの相溶性、耐熱性、耐光性をリン酸エステル銅錯体に付与するために、配位子構造／銅錯体構造／樹脂構造と各機能との関係を明らかにし、最適な分子設計を行うことを目指して検討を実施した。

第2章では、リン酸エステル銅錯体への高分子との相溶性付与について検討を行った。類似構造を持つものは相溶し易い性質があることから、配位子として用いているリン酸エステルの置換基部分にマトリックスポリマーの類似構造であるエステル基を導入した銅錯体を合成したところ、銅錯体は **PMMA** に対して良好な溶解性を示した。検討の中で銅錯体構造についても推定を行い、その相溶性への寄与について考察している。得られた樹脂材料のプレス加工評価を実施し、熱可塑性を示すことを確認した。

第3章では、リン酸エステル銅錯体の耐熱性について検討を行った。熱重量分析 (TGA) を用いて各銅錯体の耐熱性を評価したところ、リン酸エステルの置換基の構造をエステル基からアルキル基にすることで耐熱性は向上し、その中でも4種のアルキルリン酸銅錯体が 250 °C以上の熱分解温度 (T_d) を示した。銅錯体の耐熱性を左右する構造的な特徴を調べるために、TGA 測定に加えて熱分解生成物を分析して銅錯体の分解機構を調べた。その結果、P-O-C 結合を構成している炭素原子部分の構造によって熱分解のし易さが変わり、この炭素が三級炭素の時に熱分解し易くなることが明らかになった。本章の検討により、リン酸エステル置換基の構造と P-O-C 結合を構成している炭素原子の二つがリン酸エステル銅錯体の耐熱性を左右する因子となっていることを見出した。

第4章では、銅錯体と樹脂との相溶性と樹脂材料の耐熱性とを両立させるために、耐熱性の高いアルキルリン酸エステル銅錯体を樹脂に溶解させる検討を行った。第2章と同様に類似構造を持つものは相溶し易いとの考え方で、マトリックスポリマーをアルキルメタクリレートに変更して各種アルキルリン酸エステル銅錯体との相溶性を調べたところ、均一に溶解して透明な樹脂を得られる組合せがあることが分かった。同じアルキルリン酸銅錯体の中で相溶性が異なる原因を調べた結果、リン酸エステル銅錯体と樹脂を相溶させるためには、両者が類似構造をもつことに加えて銅錯体が非晶質であることも重要であり、そのためにはリン酸エステル置換基のアルキル基が分岐構造をもっている方が好ましいことが示された。得られた樹脂材料については光学特性、熱的性質の評価に加えて、可視光線透過率と日射透過率の算出を行った。市販の遮熱フィルムと比べると可視光線透過率を維持しながら日射透過率を選択的に低下しており、この樹脂材料は遮熱性窓用材料として優れた特性を有していることが分かった。

第5章では、リン酸エステル銅錯体およびそれを含有した樹脂材料の耐光性を評価した。その結果、リン酸エステル銅錯体は優れた耐光性を有し市販の近赤外線吸収染料と比べて半減期が3桁長くなっていることが分かった。同じ銅イオン錯体の酢酸銅一水和物と比べても半減期が2桁長く、リン酸エステル銅錯体が群を抜いて耐光性に優れていた。この理由は、リン酸エステルは酸化還元に対して安定であることに起因していると考えられる。耐光性試験中に銅錯体への微量水分の配位による近赤外領域のピークシフトが見られたため、樹脂基材のガラス転移温度(T_g)を向上させて水分拡散を抑制したところ、そのピークシフトを抑えることができ、さらに耐光性を高めることができた。

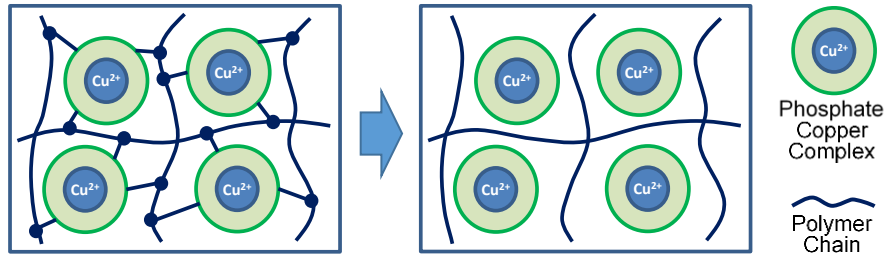
第2章から第5章で本論文の目的としていた、リン酸エステル銅錯体染料として用いるために必要な機能である、高分子との相溶性、耐熱性、耐光性について分子設計を行うための指針を得ることができた。第6章ではこれらの過程で生じた(1)樹脂板が脆い(2)耐光性試験時の黄変の品質課題を解決するために樹脂材料の処方調整を行った。(1)の課題に対してはマトリックスポリマーをコポリマー化して T_g を100℃近辺に調整することで改善した。(2)の課題に対しては紫外線吸収剤の添加で解決を図った。

第7章では、本研究の総括として、検討結果のまとめと工業的および学術的な成果を示した。

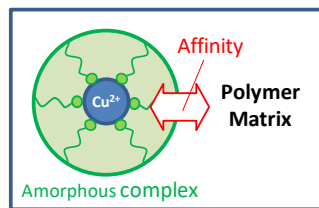
本研究の成果として、リン酸エステル銅錯体の染料化に向けた分子設計指針を見出し、その銅錯体を導入した樹脂材料が独自の分光特性を有し、可視光線透過性と遮熱性に優れていることを実証した。総じて、近赤外線吸収染料および樹脂材料の分野に新たな材料群を築いた。

本論文の構成

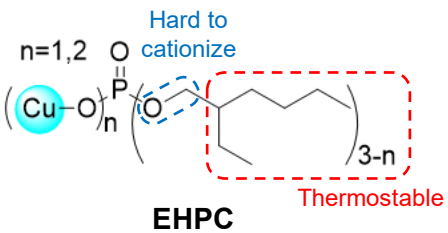
第1章 近赤外線吸収材料の熱可塑性のコンセプト



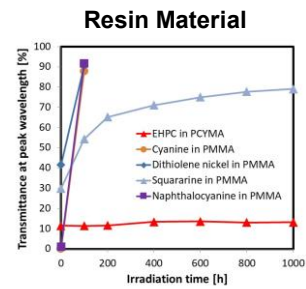
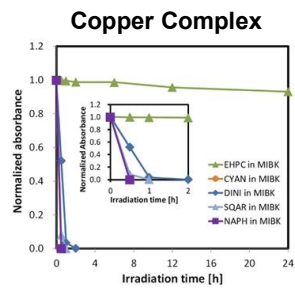
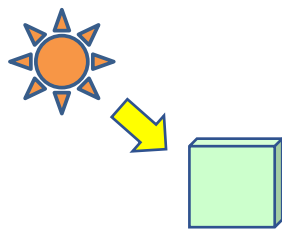
第2章、第4章 銅錯体と高分子との相溶性



第3章 銅錯体の耐熱性



第5章 銅錯体導入樹脂材料の耐光性



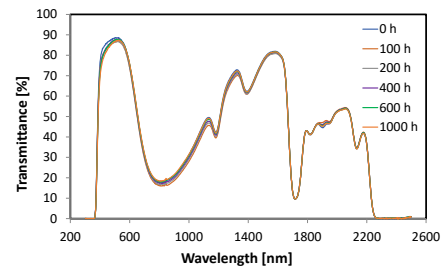
第6章 樹脂組成調整・助剤添加による品質改良

コポリマー化

紫外線吸収剤添加

Properties	Value
T_g	101°C
T_d 1st	247°C
T_d 2nd	327°C
T_{vis}	82%
T_{sol}	51%

Light stability Test



第7章 結言

第1章 序論

1-1 産業分野における近赤外線吸収材料の役割

1-1-1 赤外線と近赤外線吸収材料の用途

赤外線は、1800年にW. Herschelが発見した。彼はプリズムを用いて白色光を各波長の光に分解し、温度計を用いて各波長間の温度を測定する実験を行った。その中で赤を越えた光のない所に最も強い熱作用があることを発見し、これを赤外線と名付けた。これを1835年にA. Ampereが赤外線は可視光線と同じ光波であることを示した。その後、M. K. Planckが黒体放射スペクトル分布に関する量子論を確立し、赤外線放射の理論の基礎が固まった[1][2][3]。

赤外線は、可視光線よりも長い波長をもつ。可視光線の波長は380 nm～780 nmと定義され、780 nmよりも長い波長の放射が赤外線となる。赤外線もいくつかの波長域に区分されるが、この区分は学会、各種団体によって異なっており、厳密に数値を扱う時には注意が必要となる。一例をあげると国際照明委員会（CIE）ではIR-A（780 nm～1400 nm）、IR-B（1400 nm～3000 nm）、IR-C（3000 nm～1000 μ m）と区分。ISO 20473では近赤外（780 nm～3000 nm）、中赤外（3000 nm～50 μ m）、遠赤外（50～1000 μ m）と区分。日本電熱協会では近赤外（780 nm～2000 nm）、中赤外（2000 nm～4000 nm）、遠赤外（4000 nm～1000 μ m）と区分している。ウシオ電機のHPに掲載されている「電磁波の区分と赤外線放射の位置づけ」をFigure 1-1に引用する。

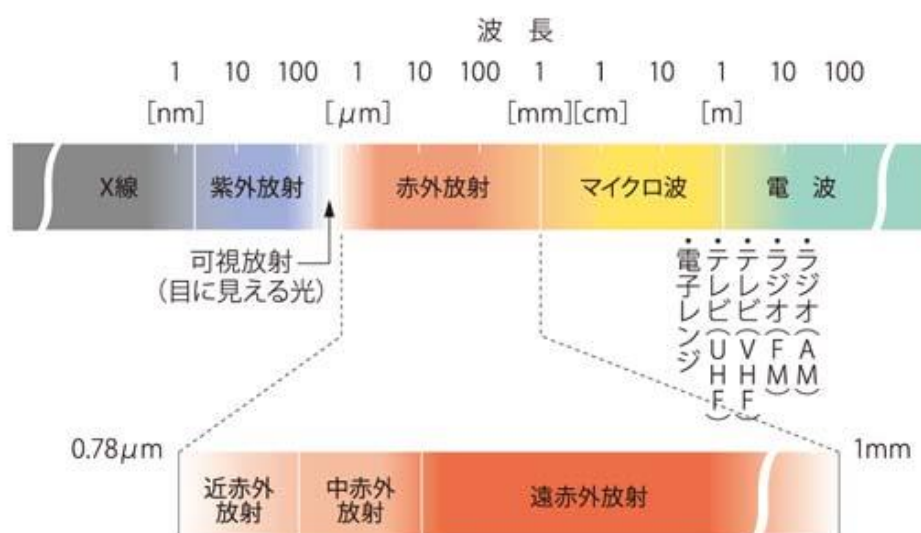


Figure 1-1. Classifications of electromagnetic radiation (above) and infrared radiation (below) [4].

赤外線の中でも近赤外領域は エネルギー、通信、センシング、オプトエレクトロニクスなどの多くの分野で利用されている。この領域を吸収する光学材料は各産業分野で欠かすことが出来ない材料であり、CD-R、サーマル CTP、レーザー感熱記録材料、レーザーマーキング、イメージセンサーの視感度補正など様々な形で利用されている [5][6]。また、近赤外領域が人間の目には見えないことから不可視性インクといったセキュリティへの利用が検討されている [7]。近年では、水の赤外吸収とヘモグロビンの可視光吸収の間の 650 nm～1000 nm の波長域は生体組織による吸収が少ないことから「生体の窓」と呼ばれ [8][9]、近赤外線吸収材料をバイオイメージングやフォトサーマル治療などに応用する研究も行われている [10][11][12]。以上の通り、近赤外線吸収材料には様々な用途があり、基本コンセプトを提案する基礎研究から製品化を想定した応用研究まで幅広く研究が行われている。

1-1-2 窓用材料分野における近赤外線吸収に対するニーズ

地球温暖化や環境問題を背景に地球規模で冷暖房の効率化が推進されている。その中で省エネ・快適性向上を目的とした遮熱機能を付与した窓材が注目されるようになってきた。自動車、建築において見た目の美しさや光を取り込むことを目的に窓の面積が大きくなる傾向が見られる。窓の大面積化に応じて窓から流入する熱量の割合は高くなってきている。自動車を例にとると、夏季時に冷房を行った時の空気熱負荷は 3.6 kW に達し、窓ガラスを透過した日射熱による負荷が、熱負荷全体の 35%程度を占めていることが報告されている [13]。排気量 1.5 L クラスの乗用車で車両速度 40 km/h 時の走行抵抗が 2.2 kW 程度であることを考えると冷房による燃費への影響は大きい。冷房効率を向上させるには、窓からの熱の流入防止が大きな要素で、その実現のために自動車や建築物に用いられる窓に遮熱機能を付与することが求められている。地表に降り注がれる太陽光のスペクトルは ASTM G713 に示されている。このスペクトルから各波長領域のエネルギー量を算出すると、紫外領域 (UV) は 6.92%、可視領域は 42.24%、赤外領域は 50.83%となる。赤外領域の中でも 700 nm～1400 nm の近赤外領域は 43.62%も占めていて、この波長領域をカットすると大きく遮熱できる [14][15][16][17]。遮熱機能の付与と同時に、可視光線を透過して明るさを保つという窓本来の機能は十分に保たれる必要があり、可視光線透過率が高いことも重要な性能である。JIS R3211 には自動車のフロントガラスの可視光線透過率の要件が定められており、視認性を保つために 70%以上の可視光線透過率が求められる。以上の点から、窓材料用途に用いる近赤外線吸収材料は、可視光線透過性能と遮熱性能とを併せ持つことが望ましい。太陽光の照射スペクトルと理想の窓材の透過スペクトルを Figure 1-2 に示す。このような分光特性を有する透明遮熱材料が求められている。

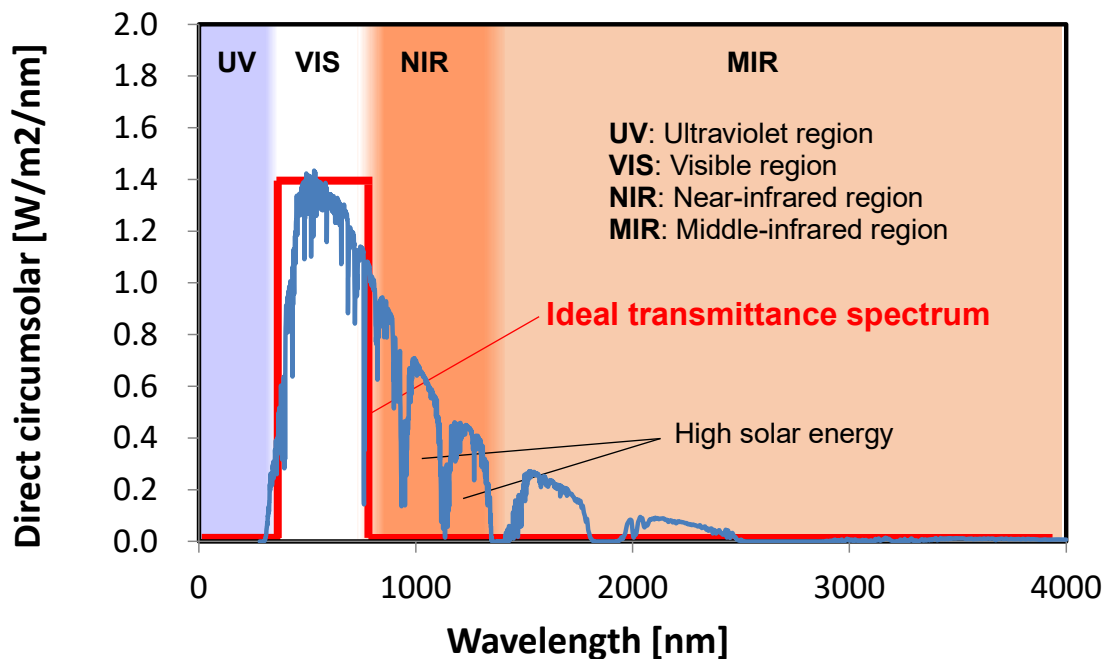


Figure 1-2. Circumsolar radiation (blue) and transmittance pattern considered ideal for heat shielding (red).

1-2 近赤外線吸収材料について

1-2-2 これまでに開発されてきた近赤外線吸収材料

これまでに様々な近赤外線吸収性化合物が開発されてきた。J. Fabian らは 1992 年に有機系の近赤外線吸収染料について review をまとめている [18]。さらに近年では、cyanines [19] [20]、azo compounds [21] [22]、dithiolen nickel complexes [23] [24] [25]、nickel complexes [26]、boron-bipyromethene [27] [28] [29]、phthalocyanines [30] [31]、squaraines [32] [33]、polymethins [34] [35]、diimmonium [36]など、従来のもに改良を加えた多様な化合物が開発されている。多くの近赤外線吸収染料は近赤外領域だけでなく可視領域にも吸収を有し強く着色してしまっているため、その使われ方は限定される。phthalocyanines や polymethine の中にはさらに改良を加えて可視領域の吸収を減少させたものも報告されているが [37] [38]、近赤外領域の吸収波長域は狭く十分な遮熱性能を得ることは難しい。また、赤外線吸収性の遮熱材料としての金属ナノ粒子分散液も開発されている。代表的な金属微粒子分散液としては LaB_6 [39]や cesium-tungsten-oxide [40]が知られているが、可視領域に強い吸収を有し、有機系の近赤外線吸収性の染料と同様に強い着色が見られる。可視域

の着色が少ない金属ナノ粒子としては、indium-tin-oxide [41]や antimony-doped-tin-oxide [42]が挙げられるが、吸収波長領域は 1300 nm 以上であり、700 nm~1400 nm での吸収能力は低い。

1-2-2 銅錯体含有近赤外線吸収樹脂

著者は銅錯体を近赤外線吸収材料として利用することを検討してきた。5つのd軌道が縮重している遊離の金属イオンに配位子が近接すると配位子の負電荷によってd軌道のポテンシャルエネルギーは高くなる。その近接する方向によって軌道毎に静電的反発の度合いに差異が生じるため、縮重が解けて分裂する。この金属錯体に光が照射されるとd軌道間のエネルギー差に対応した波長の光を吸収して、基底状態からエネルギーの高いd軌道に電子が遷移するd-d遷移が起きる[43]。このd-d遷移はスピン許容ラポルテ禁制であるため吸光係数は小さく、染料用途では一般的に使用されない。しかし、4配位または6配位の銅錯体は600 nm~1100 nm 領域にd-d遷移に基づく広帯域の吸収帯を有し、かつ可視領域に吸収がないため、窓用材料への遮熱特性付与に好適な吸収波形を示す。典型的な銅錯体である $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の吸収スペクトルをFigure 1-3に示す。引用した図の横軸は波数で分かりづらいため、対応する波長を併記した。 Cu^{2+} は d^9 配置であり配位子場の影響で ${}^2\text{T}_{2g} < {}^2\text{E}_g$ に分裂する。正八面体型錯体では ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ の単一の吸収が現れると予測されるが、強いJahn-Teller効果のために、対称性は O_h から D_{4h} に低下する。そのために、縮重した ${}^2\text{E}_g$ と ${}^2\text{T}_{2g}$ はFigure 1-4のように分裂し、 ν_1 (${}^2\text{A}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$)、 ν_2 (${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$)、 ν_3 (${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$)の吸収帯が現れる[44][45]。この3つの吸収帯はz軸方向への伸縮の程度によって狭い領域内で重なり、その一部は肩吸収になる。 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ではJahn-Teller効果のために肩吸収が1053 nmに、幅の広い主要吸収帯が794 nmに現れる。この吸収帯をより長波長領域で発現させることができれば、可視光領域の吸収が小さく近赤外領域で広範囲に吸収する理想の分光特性を有する材料を得ることができる。d-d遷移による光吸収を長波長領域で発現させるためには、d軌道間のエネルギー準位の差異を小さくして配位子場分裂エネルギーを小さくする配位子の選択が好ましい。配位子と配位子場分裂エネルギーの定性的な相関としてはR. Tsuchidaらが経験的に見出した分光化学系列が知られている[46]。その後も研究が進み、Y. Shimuraらによって約100種の配位子の数値データがまとめられている[47]。種々の配位子の中でも PO_4^{3-} の配位子場分裂エネルギーが低いことから、リン酸基を有するリン酸エステルを Cu^{2+} の配位子として選択した。この方針のもとにH. Katonoらは(methacryloyloxy)ethyl phosphateを配位子として用いて Cu^{2+} との錯体を形成させ、アクリル系モノマーと共重合させて高分子鎖中にリン酸エステル銅錯体を高濃度に導入した樹脂

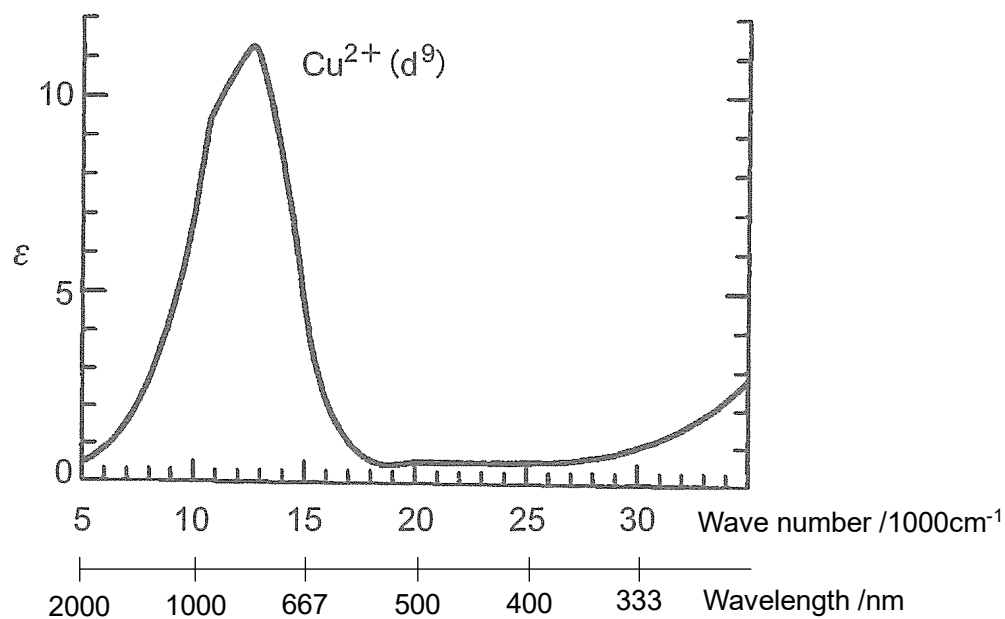


Figure 1-3. Absorption spectrum of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [50].

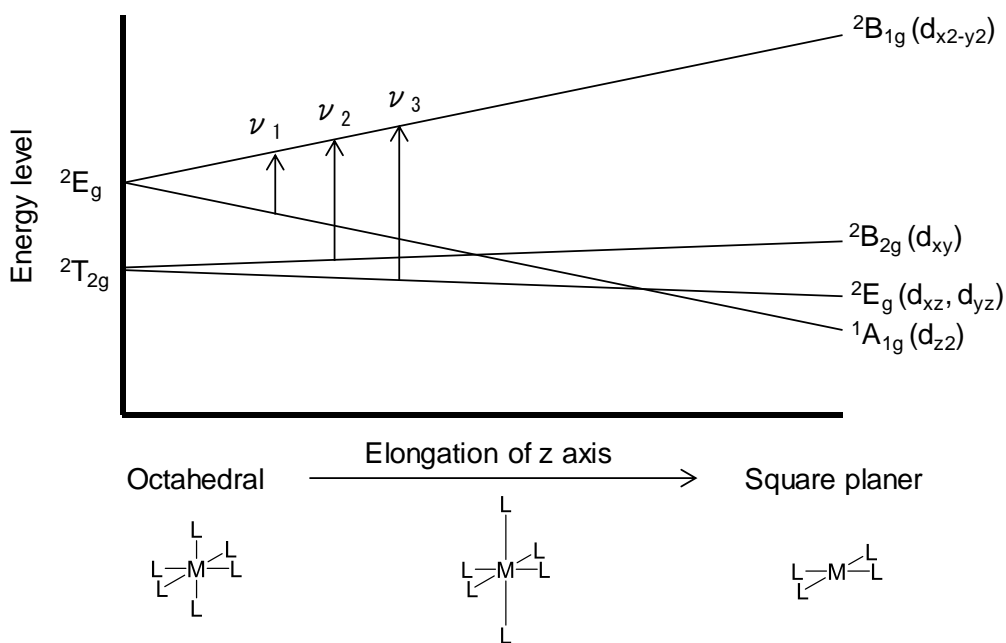


Figure 1-4. d-Orbital splitting of d^9 configuration complex due to the Jahn–Teller distortion [44].

材料を作製した。d-d 遷移の吸光係数の小ささを高濃度化で補償し、可視光を透過しかつ近赤外領域を吸収するリン酸エステル銅錯体の光学特性を反映する高分子材料の作製に成功している [48] [49]。その報告に記載されている樹脂構造を Figure 1-5 に、分光透過率を Figure 1-6 に示す。この樹脂材料はシリコンフォトダイオードや CCD イメージセンサーの感度補正用に開発されたものであるため、近赤外光カットを重視した設計となっているが、銅錯体濃度を下げて可視光の透過率を確保すれば窓材に適した光学特性に調整することができる。

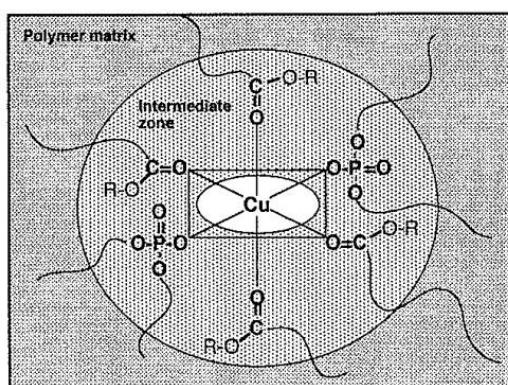


Figure 1-5. Model structure of Cu^{2+} ion complex incorporated in the polymer matrix [49].

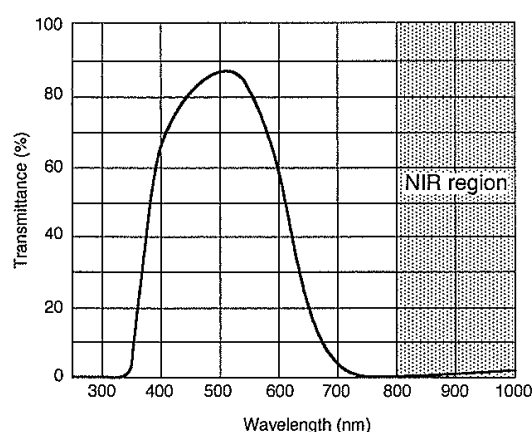


Figure 1-6. Transmittance spectrum of the NIR ray cutoff filter [49].

1-3 銅錯体型近赤外線吸収材料の課題と本論文の目的

1-3-1 窓用材料分野展開時の課題

前章で述べた銅錯体型近赤外線吸収剤材料を窓材用途のような汎用資材として使用するには樹脂の成形加工が課題となる。この樹脂材料は配位子に重合官能基である (methacryloyloxy)ethyl 基を組み込んだリン酸エステルを用いているため、リン酸エステルそれ自体および銅イオンを介した架橋構造をとっている。そのため、加工法はキャスト成形法に限定される。この成形法は型にモノマーを注入した後に塊状重合して成形体を得る方法で、ポリマー構造に関わらず適用出来ることや、型の形状を精度高く転写することが出来るといったメリットがある。反面、賦形に半日～一週間程度の長い時間を要し、オートメーション化が難しく手作業による生産方式を取らざるを得ないため、加工コストが高くなってしまったといったデメリットがある [51]。そのため、この樹脂材料の用途は電子材料や通信材料などの特殊用途のみに留まっていた。

アクリルやポリカーボネートなどの汎用樹脂は、一般的に射出成形や押出成形などの熱溶融加工成形法により製造されている。賦形に要する時間は 30 秒～80 秒、長いものでも数分で、オートメーション化も容易で汎用資材の大量生産に適した成形法である [52]。この加工法が銅錯体型近赤外線吸収材料に適用できれば成形コストを大幅に削減でき、汎用資材への展開が可能になる。また、これらの成形法は形状選択性が高く、様々な形状に加工できるため、この方法で成形される樹脂はレンズ、プリズム、複合光学材料などの多様な形状が求められる分野への展開が期待される。

1-3-2 本論文の目的と特色

銅錯体型近赤外線吸収材料に熱溶融加工成形法を適用できるようにするために、本論文では熱可塑性のリン酸エステル銅錯体含有樹脂材料を開発することを目的として研究を行った。樹脂材料の基本構成要素である配位子がそのまま架橋点となっているので、モノマー組成の変更や可塑剤添加のようなマイナーチェンジでは解決できず、基本構成要素から樹脂材料の設計を見直す必要がある。著者は、架橋点となっているリン酸エステル銅錯体を高分子に組み込むのではなく、高分子鎖から切り離して樹脂材料中に溶存させて熱可塑化させることを考えた。熱可塑化のコンセプトを Figure 1-7 に示す。リン酸エステル銅錯体を高分子鎖の一部とするのではなく染料として使用する考え方である。リン酸エステル銅錯体を染料として使用するためには（1）マトリックスポリマーとの相溶性（2）耐熱性（3）耐光性、3 点の機能付与が必要となる。それぞれの機能が必要となる理由を以下に説明する。

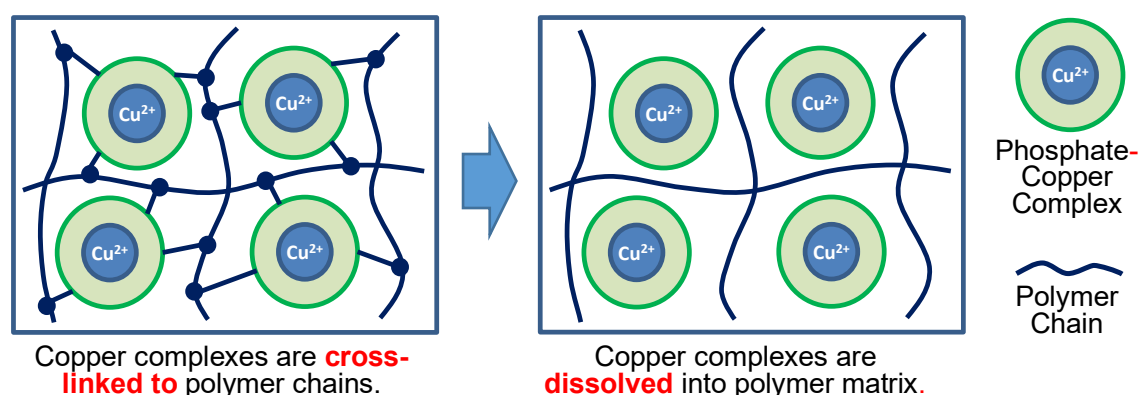


Figure 1-7. Incorporation methods of phosphate ester copper complex into the resin matrix: left, cross-linking; right, dissolution.

- (1) リン酸エステル銅錯体はその吸収原理から吸光係数が小さい。そのため、所定の近赤外線吸収能力を発現させるためには銅錯体を ppm ではなく数%の濃度で溶解させなくてはならない。高濃度に溶解した時にも樹脂が透明性を保つように、マトリックスポリマーと銅錯体との間に高い相溶性が求められる。
- (2) 樹脂を加工成形するには熱をかけて熔融させる必要がある。成形法や形状によって加工温度は異なるが、PMMA では 190 °C~270 °Cに加熱する。その温度域で加工するために、リン酸エステル銅錯体には十分な耐熱性が求められる。
- (3) 窓用材料は屋外で使用されるため、長期間にわたって太陽光に暴露される。屋外で使用する樹脂には高い耐光性が求められる。一般に近赤外線吸収染料は耐光性が低く短時間で劣化するため、屋外で使用することは難しい。しかし、金属イオンを含む近赤外線吸収染料は、他の有機染料と比べて耐光性の高いものが多いことから、リン酸エステル銅錯体も高い耐光性をもつ可能性がある。

本研究の特色は、可視光透過性と近赤外線吸収性を併せ持つリン酸エステル銅錯体を染料化して窓材に展開するために、各機能と配位子構造／銅錯体構造／樹脂構造の関係を明らかにし、各構造を最適化したことである。

1-4. 参考文献

- [1] Z. Y. Wang. Near-infrared organic materials and Emerging Applications; CRC Press: Boca Raton, 2013.
- [2] 岩崎電気株式会社 Home Page.
<https://www.iwasaki.co.jp/optics/chishiki/ir/12.html> (accessed Apr 10, 2021).
- [3] ジャパンセンサー株式会社 Home Page.
https://www.japansensor.co.jp/manage/wp-content/uploads/2015/03/IR01010_infrared_outline.pdf (accessed Feb 24, 2021).
- [4] ウシオ電機株式会社 Home Page.
https://www.ushio.co.jp/jp/technology/glossary/glossary_sa/infrared_radiation.html (accessed May 15, 2020).
- [5] 熊谷洋二郎. 新イメージング材料 近赤外線吸収色素. *日本印刷学会誌* **2001**, vol. 38, no. 1, pp. 35-40.
- [6] 松居正樹. 機能性色素の新規合成・実用化動向; シーエムシー出版: 東京, 2016.
- [7] 田民権, 中曾優, 後藤由賀, 長谷川真史, 古木真. 不可視性と近赤外線吸収性を両立さ

- せる新規付加価値顔料の開発. *富士ゼロックス テクニカルレポート* **2014**, vol. 23, pp. 98-104.
- [8] 山田幸生, 田村守, 綱沢義夫, 土屋裕. 近赤外光による生体機能計測と光 CT. *計測と制御* **2000**, vol. 39, no. 4, pp. 239-245.
- [9] 曾我公平, 上村真生. ONT 近赤外蛍光バイオイメージングシステムの開発. *生物物理* **2017**, vol. 57, no. 2, pp. 81-84.
- [10] H. Aoki, M. Nojiri, R. Mukai and S. Ito. Near-infrared absorbing polymer nano-particle as a sensitive contrast agent for photo-acoustic imaging. *Nanoscale* **2015**, vol. 7, pp. 337-343.
- [11] Q. Chen, C. Wang, Z. Zhan, W. He, Z. Cheng, Y. Li and Z. Liu. Near-infrared dye bound albumin with separated imaging and therapy wavelength channels for imaging-guided photothermal therapy. *Biomaterials* **2014**, vol. 35, pp. 8206-8214.
- [12] C. Guo, S. Yin, H. Yu, S. Liu, Q. Dong, T. Goto, Z. Zhang, Y. Li and T. Sato. Photothermal ablation cancer therapy using homogeneous CsxWO₃ nanorods with broad near-infrared absorption. *Nanoscale* **2013**, vol. 5, pp. 6469-6478.
- [13] 透明樹脂・フィルムへの機能性付与と応用技術: 技術情報協会; 東京, 2014.
- [14] 上遠野浩樹. 太陽光遮熱機能材の技術と特徴. *JETI*. **2005**, vol. 53, no. 2, pp. 93-95.
- [15] 上遠野浩樹. 選択的近赤外線吸収剤の可視光線透過性と遮熱効果. *省エネルギー* **2005**, vol. 57, no. 10, pp. 39-41.
- [16] 上遠野浩樹. 高い可視透過率を有する高性能熱線遮断材料—明るくて涼しい省エネ窓材料. *化学と工業* **2005**, vol. 58, no. 11, pp. 1339-1341.
- [17] 上遠野浩樹, 氏家知美. クレハ熱線吸収材. *コンバーテック* **2006**, vol. 34, no. 6, pp. 31-33.
- [18] J. Fabian, H. Nakazumi and M. Mitsuoka, Near-Infrared Absorbing Dyes. *Chem. Rev.* **1992**, vol. 92, pp. 1197-1226.
- [19] H. A. Shindy. Fundamentals in chemistry of cyanine dyes: A review. *Dyes Pigments* **2017**, vol. 145, pp. 505-513.
- [20] A. Samanta, M. Vendrell, R. Das and Y.-T. Chang. Development of photostable near-infrared cyanine dyes. *Chem. Commun.* **2010**, vol. 46, pp. 7406-7408.
- [21] M. A. Salvador, P. Almieda, L. V. Reis and P. F. Santos. Near-infrared absorbing delocalized cationic azo dyes," *Dyes Pigments* **2009**, vol. 82, pp. 118-123.
- [22] N. Sekar and V. Gehlot. Near infrared absorbing azo dyes - An overview. *Colourage* **2011**, vol. 58, no. 5, pp. 52-56.

- [23] Y. Liu, Z. Zhang, X. Chen, S. Xu and S. Cao. Near-infrared absorbing dyes at 1064 nm: Soluble dithiolene nickel complexes with alkylated electron-donating groups as Peripheral substituents. *Dyes Pigments* **2016**, vol. 128, pp. 179-189.
- [24] K. Mebrouk, F. Chotard, C. L. Goff-Gaillard, Y. Arlot-Bonnemains, M. Fourmigue and F. Camerel. Water-soluble nickel-bis(dithiolene) complexes as photothermal agents. *Chem. Commun.* **2015**, vol. 51, pp. 5268-5270.
- [25] K. Mebrouk, S. Debnath, M. Fourmigue and F. Camerel. Photothermal Control of the Gelation Properties of Nickel Bis(dithiolene) Metallogelators under Near-Infrared Irradiation. *Langmuir* **2014**, vol. 30, pp. 8592-8597.
- [26] L. A. Cameron, J. W. Ziller and A. F. Heyduk. Near-IR absorbing donor–acceptor ligand-to-ligand charge-transfer complexes of nickel (II). *Chem. Sci.* **2016**, vol. 7, pp. 1807-1814.
- [27] P. Liu, F. Gao, L. Zhou, Y. Chen and Z. Chen. Tetrathienyl-functionalized red-and NIR-absorbing BODIPY dyes appending various peripheral substituents.," *Org. Biomol. Chem.* **2017**, vol. 15, pp. 1393-1399.
- [28] C. Yu, L. Jiao, T. Li, Q. Wu, M. Wei, J. Wang, Y. Wei, X. Mu and E. Hao. Fusion and planarization of bis BODPI: a new family of photostable near infrared dyes. *Chem. Commun.* **2015**, vol. 51, pp. 16852-16855.
- [29] L. Zeng, C. Jiao, X. Huang, K.-W. Huang, W.-S. Chin and J. Wu. Anthracene-Fused BODIPYs as Near-Infrared Dyes with High Photostability. *Org. Lett.* **2011**, vol. 13, no. 22, pp. 6026-6029.
- [30] E. A. Lukyanets and V. N. Nemykin. The key role of peripheral substituent in the chemistry of phthalocyanines and their analogs. *J. Porphyr. Phthalocya.* **2010**, vol. 14, no. 1, pp. 1-40.
- [31] P. Brogdon, H. Cheema and J. H. Delcamp. Near-Infrared-Absorbing Metal-Free Organic, Porphyrin, and Phthalocyanine Sensitizers for Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cell. *ChemSusChem* **2017**, vol. 10, pp. 1-19.
- [32] S. Khopkar and G. Shankarling. Synthesis, Photophysical properties and applications of NIR absorbing unsymmetrical squaraines: A review. *Dyes Pigments* **2019**, vol. 170, p. 107645.
- [33] T. Maeda, S. Arikawa, H. Naokao, S. Yagi and H. Nakazumi. Linearly π -extended squaraine dyes enable the spectral response of dye-sensitized solar cells in the NIR region over 800 nm *New J. Chem.* **2013**, vol. 37, no. 3, pp. 701-708.
- [34] B. Ciubini, S. Visentin, L. Serpe, R. Canaparo and A. Fin. Design of synthesis of

- symmetrical pentamethine cyanine dyes as NIR photosensitizers for PDT. *Dyes Pigments* **2019**, vol. 160, pp. 806-813.
- [35] H. Huang, M. Li, Q. Yao, R. Tian, S. Long, J. Fan and X. Peng. NIR aza-pentamethine dyes as photosensitizers for photodynamic therapy. *Dyes Pigments* **2020**, vol. 177, p. 108284.
- [36] H. M. Kim, H. J. Lee, H. K. Lee, T. H. Gyu, J. N. Hwang, J. M. Lee, S. Kim and J. P. Kim. A study of the diimmonium dyes employing bis(fluorosulfonyl)imide anions for NIR absorbing film of CMOS image sensor. *Dyes Pigments* **2021**, vol. 190, p. 109288.
- [37] J. L. Bricks, A. D. Kachkovskii, Y. L. Slominskii and A. O. Gerasov. Molecular design of near infrared polymethine dyes: A review. *Dyes Pigments* **2015**, vol. 121, pp. 238-255.
- [38] Y. Zoru, U. Kumru, U. Isci, B. Divrik, E. Jeanneau, F. Albrieux, Y. Dede, V. Ahsen and F. Dumoulin. 1,4,8,11,15,18,22,25-Alkylsulfanyl phthalocyanines: effect of macrocycle distortion on spectroscopic and packing properties. *Chem. Commun.* **2015**, vol. 51, pp. 6580-6583.
- [39] L. Chao, W. Wei, O. Tegus and Z. Zhang. Effects of Nanoparticle Shape and Size on Optical Properties of LaB6. *Plasmonics* **2016**, vol. 11, pp. 697-701.
- [40] X. Zeng, Y. Zhou, S. Ji, H. Luo, H. Yao, X. Huang and P. Jin. The preparation of a high performance near-infrared shielding CsxWO3/SiO2 composite resin coating and research on its optical stability under ultraviolet illumination. *J. Mater. Chem. C* **2015**, vol. 31, pp. 8050-8060.
- [41] W. Yan, H. Xiao, T. Jiang, W. Li and G. Zhang. Fabrication and thermal insulating properties of ITO/PVB nanocomposites for energy saving glass. *J. Wuhan Univ. Technology-Mater. Sci. Ed.* **2017**, vol. 32, pp. 63-66.
- [42] Q. An, G. Bai, Y. Yang, C. Wang, Q. Huang, C. Liu, S. Chen, C. Jun, S. Zheng, Z. Gu and B. Xiang. Preparation optimization of ATO particles by robust parameter design. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2016**, vol. 42, no. 3, pp. 354-358.
- [43] F. Basolo, R. C. Johnson, 山田祥一郎訳. 配位化学 (第2版); 化学同人: 東京, 1992.
- [44] 今井弘. 金属錯体の化学; 培風館: 東京, 1993.
- [45] 上野景平. キレート化学 (1) 構造編 [I]; 南江堂: 東京, 1976.
- [46] R. Tsuchida. Absorption Spectra of Co-ordination Compounds. I. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, vol. 13, no. 5, pp. 388-400.
- [47] Y. Shimura, "A Quantitative Scale of the Spectrochemical Series for the Mixed Ligand Complexes of d6 Metals," *B. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, vol. 61, no. 3, pp. 693-698.
- [48] 上遠野浩樹. 世界初のプラスチック製近赤外線カットフィルター—金属イオン導入

- の分子設計－. *化学と工業* **1997**, vol. 50, no. 2, pp. 175-178.
- [49] H. Katono, T. Sakagami, M. Shoji and T. Ogihara. Introduction of Cu(II) Complex into Transparent Synthetic Resin and Optical Function of the Resin as a Near-Infrared Ray Cutoff Filter. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, vol. 67, pp. 903-912.
- [50] 海崎純男. 金属錯体の色と構造; 三共出版: 東京, 2015.
- [51] 高分子学会編. プラスチックの成形機械と成形技術[I]; 地人書館: 東京, 1964.
- [52] 高分子学会編. プラスチックの成形機械と成形技術[II]; 地人書館: 東京, 1965.

第2章 リン酸エステル銅錯体への高分子との相溶性の付与

2-1 緒言

前章で述べた通りリン酸エステル銅錯体を染料として高分子材料に導入し、得られた樹脂を光学材料として使用するためには、銅錯体が分子レベルで均一に分散・溶解するためのマトリックスポリマーとの相溶性が必要となる。本章では、光学樹脂の中でも透明度や耐光性が高く、広範囲な用途で用いられている poly(methyl methacrylate) (PMMA) をマトリックスポリマーとした時に、如何にして銅錯体に PMMA との相溶性を付与するかを検討した。

無機物である銅錯体を有機環境に溶解させるためには金属イオンと周囲とに介在する中間相を設けるのが一つの方法である。リン酸エステル銅錯体の場合には、配位子として用いているリン酸エステルが銅イオンを取り囲んで中間相の役割をしていると考えられる。モデル図を Figure 2-1 に示す。この考え方は H. Katono らが既に提案している [1] [2]。実際に、リン酸エステルは金属イオンを有機相に抽出する時の抽出剤として使用されており、2-ethylhexyl phosphate ester (EHP) を用いると有機溶媒に金属イオンを高濃度に溶解させることが出来ると報告されている [3] [4]。しかし、H. Katono らの研究の中で EHP を配位子として使用して銅錯体を形成させたところ、モノマーである methyl methacrylate (MMA) 中では溶解していたものの、ポリマー化した時には相分離を起こしてしまった [5]。そのため、PMMA に対する相溶性を付与させるにはリン酸エステルの構造の変更が必要となる。リン酸エステルは Figure 2-1 に示す通り、リン酸の3つの-POH基のうち1つないし2つが有機基で置換された構造をしている。リン酸エステルは配位子であると同時に金属を溶解するための界面活性剤の役目を果たしている。マトリックスポリマーと接するのはリ

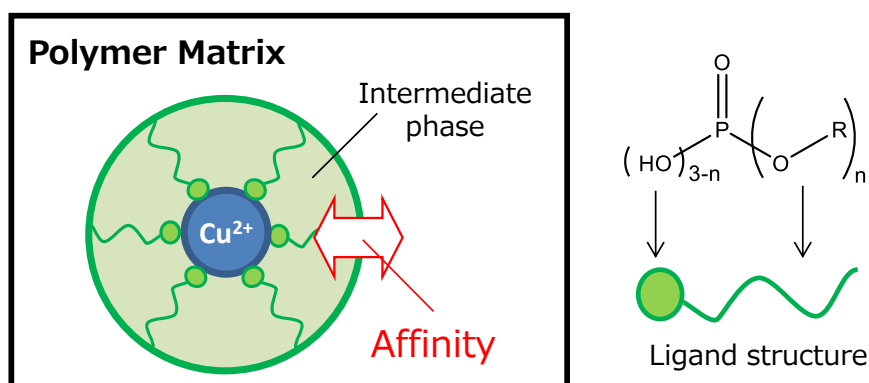


Figure 2-1. Model for dissolution of phosphate ester copper complex in the polymer matrix.

ン酸エステルの置換基部であり、それらの親和性がその会合体の溶解性を左右する [6]。異なる物質どうしの相用性を表す原則として「like-dissolve-like」という考え方がある [7]。物質の溶解は相転移現象であり Gibbs の自由エネルギー変化 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ で表される。この式の中で ΔH は各物質の分子間力差異を分子容積で除した凝集エネルギーを示しており、ハンセン溶解度パラメーター (HSP) などいくつかの計算手法が知られている [8]。分子構造が似通っていれば分子間力は概ね同等の値を示して ΔH が小さい値となるため ΔG が負の値を取りやすくなる。その考え方にに基づき、**PMMA** と類似した構造をリン酸エステルの置換基に導入することでリン酸エステル銅錯体に **PMMA** との相溶性を持たせることができるのではと考えた。具体的には、**PMMA** は主鎖にエステル基がぶら下がっている構造であることから、エステル基の一つであるアセトキシ基を組み込んだリン酸エステルを合成し、銅錯体化して **PMMA** との相溶性を調べた。

2-2 実験

2-2-1 試薬

methyl methacrylate (**MMA**)、 α -methyl styrene は東京化成工業 (株) から購入した。**EHP** は大八化学 (株) (商品名 AP-8) から、(methacryloyloxy)ethyl phosphate (**MOEP**) は共栄社化学 (株) (商品名 P-2M) から購入した。acetic acid、sodium acetate、1,2-dimethoxyethane、1,2-butylene oxide、phosphorus pentoxide、copper acetate monohydrate は和光純薬から、copper benzoate anhydrous、toluene、methyl isobutylketone (**MIBK**) は関東化学から、*t*-butyl peroxyneodecanoate (商品名 パーブチル ND) は日本油脂 (株) から購入した。購入した試薬は全てそのまま使用した。また、全てのリン酸エステルは mono 体と *di* 体の混合物 (モル比=約 1:1) を使用している。

2-2-2 装置

IR スペクトルは FT/IR-4100 測定器 (JASCO (株), $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$) を用い、KBr 法を用いて資料を作成した。銅イオン濃度は、ICP-AES 測定装置 (日立ハイテクノロジーズ, SPS3500DD) を用いて測定した。サンプルの濁り度合いを表す haze 値はヘイズメーター (日本電色工業 (株), NDH2000) を用いて測定した。UV/VIS/NIR スペクトルは分光測定器 ((株) 日立ハイテックサイエンス, U-4100) で測定した。加熱プレスには WF-50 圧縮成形機 ((株) 神藤金属工業所) を使用した。

2-2-3 モル比法の検討

MIBK を溶媒、copper acetate monohydrate を銅イオン源、EHP を配位子として使用した。銅イオン濃度 $[Cu^{2+}] = 0.10 \text{ mmol/g}$ とするために、copper acetate monohydrate を 0.10 g として混合溶液総量が 20.00 g となるように toluene および EHP の量を調整して混合溶液を作成し、室温で 6 h 攪拌した。得られた混合溶液をろ過した後、光路長 3.0 mm の石英セルに入れて 250 nm~2000 nm の波長域で吸光スペクトルを測定した。

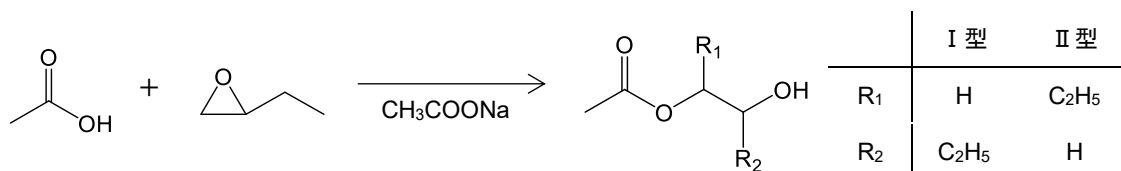
2-2-4 リン酸エステル銅錯体の合成

リン酸エステル銅錯体は国際公開広報 [9] に記載されている実施例に従い合成した。その合成法を以下に記す。各リン酸エステル (10.00 g)、copper acetate monohydrate (リン酸エステルの酸価数 $[OH]$ と銅イオン $[Cu^{2+}]$ のモル比が 2:1 となるように重量を調整) および toluene (34 mL) をフラスコに仕込んで加熱攪拌した。4 h 還流しながら水と酢酸を留去してリン酸エステルと銅イオンを反応させた。反応終了後、反応液からトルエンを留去した後、真空乾燥を行うことで各リン酸エステル銅錯体を得た。リン酸エステル XXX から合成した銅錯体の略称を XXXC とした。

2-2-4-1 acetoxy butyl phosphate copper complex (ABPC) の合成

N. S. Isaacs らによって確立されたエポキシ基の開環反応 [10] [11] [12] を利用してアセチル基と OH 基をひとつずつ有するアルコールを合成し、phosphorus pentoxide と反応させて目的のリン酸エステルを得た。

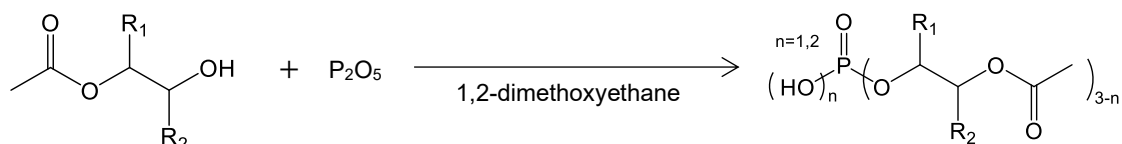
2-2-4-1-1 butylene glycol mono-acetate の合成



最初に acetic acid (4.0 mol, 240.2 g) と sodium acetate (0.05 mol, 16.4 g) をフラスコに入れ、90 °C で加熱攪拌しながら、1,2-butylene oxide (4.0 mol, 288.4 g) を 5.5 h かけて滴下。その後、12.5 h 加熱攪拌した。反応終了後、得られた液体を蒸留して butylene glycol mono-acetate (I 型 : II 型 = 4.1 : 2.1 の混合体 (¹H-NMR スペクトルより)、純度 90.8% (GC Area%)) を得た。収量は 432.2 g (収率 = 74.2%)、b.p. = 74 °C/5 hPa。

IR スペクトル (KBr) ν max/cm⁻¹ 3443 (s), 2970 (w), 2941 (w), 2882 (s), 1740 (s), 1654 (s), 1463 (s), 1376 (s), 1248 (s), 1140 (s), 1120 (s), 1051 (s), 978 (s), 922(s), 863 (s), 780 (s), 647 (s), 608 (s), 527 (s)。

2-2-4-1-2 acetoxyl butyl phosphate (**ABP**) の合成



2-2-4-2-1 で得られた butylene glycol mono-acetate (150 g) と 1,2-dimethoxyethane (150 mL) をフラスコに入れて氷水で冷却しながら攪拌。反応温度を 30 °C 以下に保ちながら少量ずつ phosphorus pentoxide (48.7 g, 0.17 mol) を投入し、投入後に一晩反応させた。得られた反応液から 1,2-dimethoxyethane を留去した後、真空乾燥して無色透明の液体が得られた。収量は 195.8 g、酸価数[OH]=4.90 mmol/g (0.1N KOH 中和滴定)、IR スペクトル (KBr) ν max/cm⁻¹ 2976 (w), 2885 (s), 2322 (s), 1741 (s), 1464 (s), 1376 (s), 1243 (s), 1159 (s), 1021 (s), 607 (s), 491 (s)。

2-2-4-1-3 銅錯体の合成

2-2-3-2 で得られた **ABP** (酸価数[OH] = 4.90 mmol/g) を原料として使用して合成した結果、青緑色の固体が得られた。収量は 11.55 g (収率=99.6%)、[Cu²⁺]=2.12 mmol/g、IR スペクトル (KBr) ν max/cm⁻¹ 2972 (w), 2942 (w), 2883 (s), 1742 (s), 1464 (s), 1374 (s), 1242 (s), 1071 (s), 859 (s), 604 (s), 544 (s)。

2-2-4-2 2-ethylhexyl phosphate copper complex (**EHPC**) の合成

EHP (酸価数[OH] = 5.35 mmol/g) を原料として使用して合成した結果、青緑色の固体が得られた。収量は 11.68 g (収率=99.8%)、[Cu²⁺]=2.27 mmol/g、IR スペクトル (KBr) ν max/cm⁻¹ 2960 (w), 2931 (w), 2873 (w), 2860 (w), 1466 (s), 1381 (s), 1242 (s), 1192 (s), 1054 (s), 882 (s), 781 (s), 727 (s), 551 (s)。

2-2-5 リン酸エステル銅錯体の溶解性評価

溶解性試験のサンプル名は **YYYY-XXXX** と表記する。**XXXX** は銅錯体を **YYYY** はモノマ

一溶液を表す。得られたモノマー溶液から重合したポリマーは **PYYYY-XXXC** と記す。

2-2-5-1 MMA に対する溶解性

Cu²⁺濃度が 0.106 mmol/g となるように 2-2-3 で得られたリン酸エステル銅錯体を **MMA** に混合し、全量 20.00 g の混合液を得た。使用した試薬の重量は Table 1 を示す。リン酸エステル銅錯体の溶解性は目視の観察で溶液の色と沈殿物量から評価した。

2-2-5-2 PMMA に対する溶解性

2-2-4-1 で得られたモノマー溶液に重合開始剤として *t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate (0.20 g) と重合速度調整剤として α -methyl styrene (0.20 g) を添加した。得られた混合液を濾過した後、厚さ 3 mm のディスク形成用のモールドに注入して注型重合を行った。重合は 40 °C で 8 h、40 °C から 65 °C まで 2 h、65 °C から 100 °C まで 1 h、100 °C で 1 h の温度プログラムで行った。重合後、離型して樹脂板を得た。ISO 14782 に準拠して得られた樹脂板の haze を測定し、ポリマー状態での銅錯体の溶解性を評価した。

2-2-6 熱可塑性の確認

2-2-6-1 架橋型近赤外線吸収樹脂板の作成 (PMMA-MOEPC)

MMA (18.54 g) 中に **MOEP** (0.81 g) を混合し、これに copper(II) benzoate anhydrous (0.648 g) を混合して完全に溶解させた。樹脂中の Cu²⁺ と phosphate ester の量的関係は 2-2-4 節と同様に酸価数[OH]と銅イオン[Cu²⁺]のモル比が 2:1 となるように調整し、Cu²⁺濃度は 2-2-5 節と同様に 0.106 mmol/g とした。このモノマー溶液に開始剤として *t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate (0.20 g) と重合速度調整剤として α -methyl styrene (0.20 g) を添加し、2-2-4-1 節と同様の条件で樹脂板を作成した。

2-2-6-2 加熱プレス試験

2-2-5-1 節にて評価した樹脂板を用いて加熱プレス試験を行った。樹脂板の上下をステンレス製平板で挟み 0.5 mm のスペーサーを用いて厚みを規定した後、180 °C に温度設定したプレス機にセットした。セット後圧力をかけずに樹脂を軟化させ、30 sec 後に上下から圧力をかけ、30 sec 圧力をかけた状態で保持して変形を行った。加熱プレスには(株)神藤金属工業所製 WF-50 圧縮成形機を使用した。

2-3 結果と考察

2-3-1 リン酸エステル銅錯体の合成と評価

本章では Figure 2-2 に示す構造のリン酸エステルと銅イオンを反応させて銅錯体を合成し、その物性評価および溶解性、熱可塑性の評価を行った。**ABP** は市販されていないので、2-2-4-1 節記載の方法で合成した。合成結果については 2-2-4-1 節参照のこと。

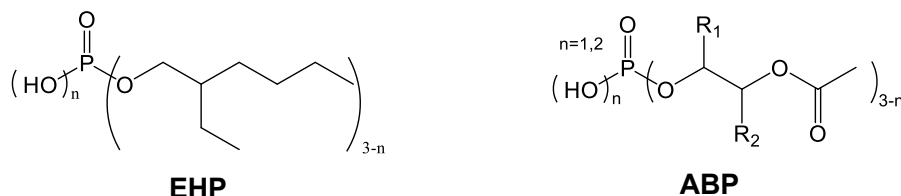


Figure 2-2. Chemical structures of phosphate esters used here.

2-3-1-1 モル比法による金属/配位子比率の調査

最初に銅イオンと配位子リン酸エステルの最適比率を調べた。錯体化学では $[M][L]_n$ の示性式で得られる金属錯体の配位子と金属イオンの比率である n を簡便に調べる方法としてモル比法、連続添加法 (Job's Plot) といった手法が用いられている。本質的にはどちらも同じ手法で、金属イオンと配位子の比率を変えて溶媒に混合した溶液を作製して、サンプルの分光スペクトルを測定。最大吸収波長 (λ_{\max}) における吸光度を読み取り、縦軸に吸光度、横軸に配位子と金属イオンのモル比をとったプロットを作成する。その際に吸収波長が急速に立ち上がる点を n とする手法である [13]。本検討では 2-2-3 節記載の通り、**EHP** を配位子としての方法で吸光スペクトルを測定し、**EHP** の反応部位である POH 量を表す酸価数 $[\text{OH}]$ と銅イオン濃度 $[\text{Cu}^{2+}]$ の比率に対する λ_{\max} および吸光度とのプロットを作成した。溶媒には、全ての銅錯体および染料を溶解させることができ、化学的影響が少なく揮発しにくい液体として **MIBK** を選択した。結果を Figure 2-3 に示す。銅イオンに対して配位子の量が少ない時に λ_{\max} は低い値を示したが、リン酸基の量 $[\text{OH}]$ の増加とともに増加し $[\text{OH}]/[\text{Cu}^{2+}] = 2.0$ の時に最大値を示した。また、この時に溶け残っていた copper acetate monohydrate がなくなり均一な溶液を得ることが出来た。このことから、 $[\text{OH}]/[\text{Cu}^{2+}] = 2.0$ の時に配位子と銅イオンが過不足なく反応し、錯体を形成していることが伺える。この実験結果から、銅錯体合成は $[\text{OH}]/[\text{Cu}^{2+}] = 2.0$ の条件が適していることが分かった。以降、銅錯体はこの条件で合成することにした。

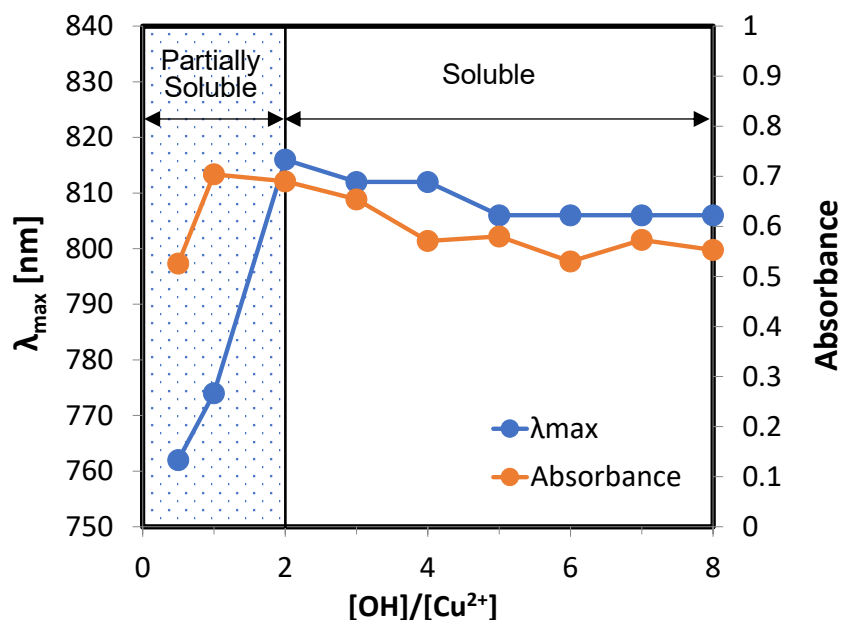


Figure 2-3. Dependence of λ_{\max} , peak absorbance and solubility on $[\text{OH}]/[\text{Cu}^{2+}]$.

2-3-1-2 リン酸エステル銅錯体の分光特性評価

前節で定めた通り、 $[\text{OH}]/[\text{Cu}^{2+}]=2.0$ の条件でリン酸エステル銅錯体の合成を行った。トルエンを溶媒として還流しながら副生する水と酢酸を除去した後、溶媒のトルエンを留去および真空乾燥を行って **EHPC** および **ABPC** を得た。次に $[\text{Cu}^{2+}]=0.10$ mmol/g となるように **EHPC** および **ABPC** を **MIBK** に溶解して分光透過スペクトルを測定した。測定結果を Figure 2-4 に示す。両錯体ともほとんど同じ形状をしている。380 nm~700 nm の可視部にほとんど吸収が無く、700 nm~1000 nm に d-d 遷移に基づく幅広い単一の吸収帯があり、期待した通りの分光特性を示している。また、最大吸収波長 (λ_{\max}) 及び λ_{\max} におけるモル吸光係数 (ϵ_{\max}) を Table 2-1 に示す。配位子場分裂エネルギーを示す λ_{\max} の値は両錯体でともほぼ同じ数値を示し、H. Katono らの論文とも同等の値となっている。この結果から、いずれの錯体も配位数には違いはなく、H. Katono らの論文で述べられているとおり六配位となっていることが分かる。 ϵ_{\max} は 309、248 $\text{M}\cdot\text{cm}^{-1}$ の値を示しており、ラポルテ禁制スピン許容遷移の一般的な吸光係数 [14]の範囲内の値であった。

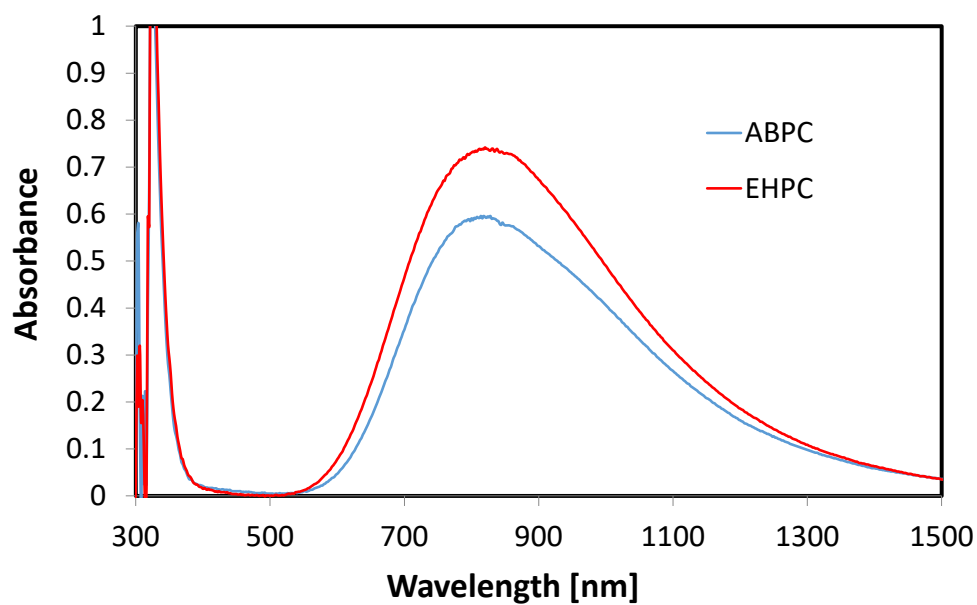


Figure 2-4. Absorbance spectra of **EHPC** and **ABPC** in **MIBK** (Cu=0.10 mmol/g).

Table 2-1. λ_{\max} and ϵ_{\max} values of **EHPC** and **ABPC** in MIBK

phosphate ester copper complex	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
EHPC	820	309
ABPC	814	248

2-3-2 リン酸エステル銅錯体の溶解性評価

2-2-5 節の要領で有機環境へのリン酸エステル銅錯体の溶解性を調べた。モノマーの溶解性はモノマー混合液を目視観察して判断した。ポリマーの溶解性は 3 mm 厚の樹脂板を作成した後に、その濁度を表す haze 値を ISO 14782 に準拠して評価した。使用した銅錯体および MMA の量と評価結果を Table 2-2 に示す。両錯体ともモノマー状態では溶解していた。しかし、重合したところ、PMMA-ABPC では溶解状態を保ち haze=0.4 の透明な樹脂板を得ることが出来たのに対し、PMMA-EHPC では重合中に EHPC と PMMA が相分離を起こしてしまい、haze=50.7 と樹脂板は濁ってしまった。

Table 2-2. Solubility of the phosphate copper complexes in MMA and the PMMA

Sample	Monomer (g)	Phosphate ester copper complex (g)	Results	
			Monomer mixture	Polymer haze (%)
MMA-EHPC	19.09	0.91	Soluble	50.7
MMA-ABPC	19.00	1.00	Soluble	0.4

溶存状態における銅錯体の構造については以下の通り考察する。Y. Goto らは (methacryloyloxy)ethyl phosphate copper complex の ESR スペクトルから銅錯体構造に関する考察をしており、 $[\text{OH}]/[\text{Cu}^{2+}] = 2.0$ で反応させた時にはリン酸エステルの P-OH 部や P=O が多数の Cu^{2+} に多座配位した多核錯体となっていることを示唆している [15]。E. S. Stoyanov らや T. Smith は有機溶媒中の di-2-ethylhexyl phosphate copper complex の吸光、ESR、IR から銅錯体の配位状態を推定している [16][17][18]。基本的には Cu^{2+} に 6 つの酸素原子が配位した構造と述べているが、吸光スペクトルから八面体型というよりは正方平面型をから axial 位に伸びた部分に酸素が配位した構造が主と推定している。 Cu^{2+} に対する P=O および P-OH 部の配位の仕方は単座、二座、三座の複数の形態があり、それらが有機溶媒中で平衡していると述べている。したがって、本論文で扱った銅錯体にも複数の形態が混在していると考えられる。

また、di-2-ethylhexyl phosphate を用いて Cu^{2+} を有機溶媒中に高濃度に抽出すると逆ミセルを形成すると報告されている [19] [20]。その研究では粘度測定と小角中性子散乱実験から逆ミセルの形状を決定し、spherical 型と rod 型の混在を示している。ミセルが形成され

る系中の銅錯体濃度 0.02 g/cm^3 付近では spherical 型のみが存在するが、濃度上昇に伴い rod 型が増加するとされている。本論文では $0.04 \text{ g/cm}^3 \sim 0.05 \text{ g/cm}^3$ で銅錯体をモノマーに溶解させていることから、spherical 型と rod 型が混在していると考えられる。

本研究で用いたリン酸エステルはモノエステルとジエステルの混合物であり必ずしも同様の構造であるとは限らない。しかし、モノエステル、ジエステルのいずれも有機鎖にリン酸基が結合した界面活性剤に類似した構造をしていることから考えると複数のリン酸基が複数の銅イオンに配位して多核錯体を形成し、有機基が外側を覆った逆ミセル構造をしていると考えられる。モデル図を Figure 2-5 に示す。この図に示す通り、リン酸-銅イオンの多核錯体を取り囲んでいるリン酸エステル置換基が銅錯体への溶解性付与に寄与していると考えられる。以上の考察から、本検討の狙い通り、リン酸エステル置換基に **PMMA** との親和性が高いエステル基を導入することで銅錯体に **PMMA** との相溶性を付与することができ、高分子中に銅錯体を高濃度に溶解させた樹脂材料を作成できることが分かった。

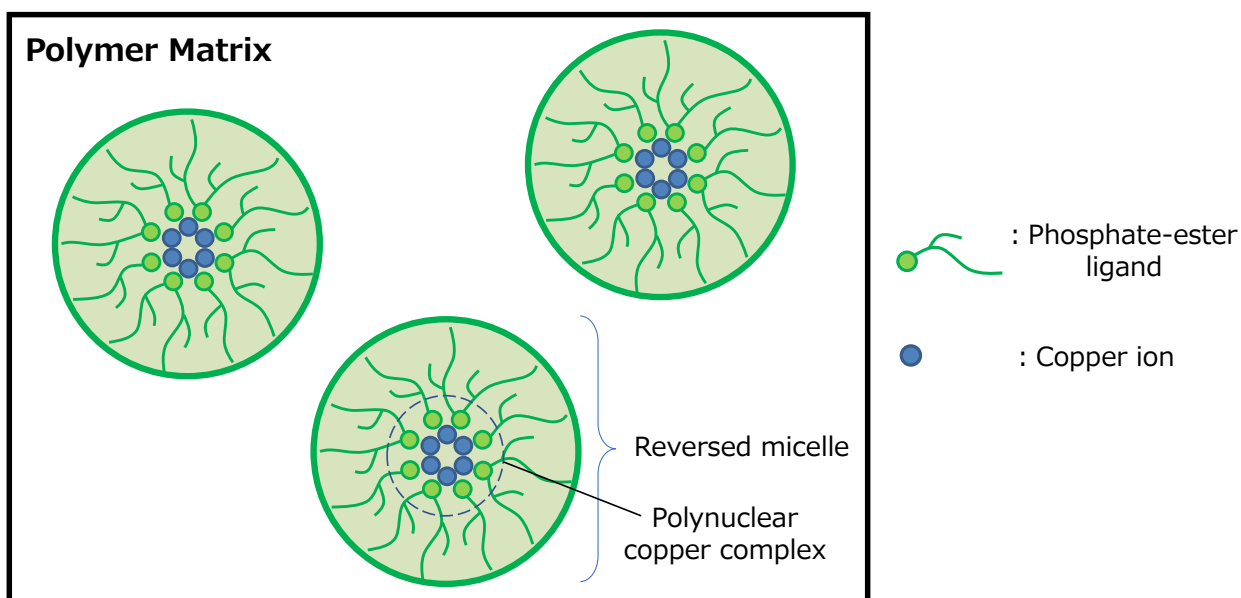


Figure 2-5. Schematic illustration of reversed micelles formed by the phosphate ester and copper ion in the polymer matrix.

2-3-3 リン酸エステル銅錯体含有樹脂材料の評価

2-3-3-1 分光特性の評価

haze 値が 1 以下を示した **PMMA-ABPC** と、H. Katono らが報告した **MOEP** を配位子として用いて銅イオン濃度を **PMMA-ABPC** に揃えて 2-2-5-1 の要領で作成した架橋型近赤外線吸収樹脂板 (**PMMA-MOEPC**) の分光透過スペクトルを測定し、分光特性の比較を行った。結果を Figure 2-6 に示す。両者の分光スペクトルはほぼ同じ形状をもつことから、リン酸エステル銅錯体を高分子鎖から切り離しても高分子鎖に組み込んだときと同等の分光特性を有する樹脂を作成することができる。これは高分子鎖に組み込まれているか否かに関わらず同じ錯体構造を取っていることを示している。

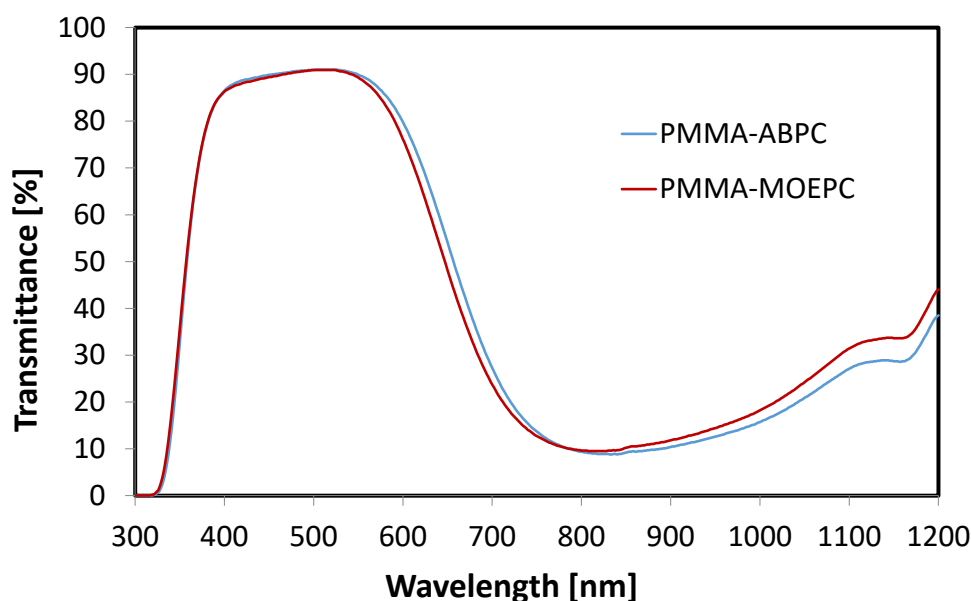


Figure 2-6. Transmittance spectra of resin plates containing the phosphate copper complexes.

2-3-3-2 加熱プレスによる熱可塑性の確認

リン酸エステル銅錯体の染料化による近赤外線吸収材料の熱可塑性という本論文の基本方針の妥当性を確認するために、加熱プレスを用いて上記 2-3-3-1 節で分光透過率の評価に使用した **PMMA-ABPC** および **PMMA-MOEPC** の成型を試みた。180 °C で 30 sec 加熱した後、一気に上下から圧力をかけてプレス加工を行った。加工前後の樹脂板の外観写真を Figure 2-7 に示す。**PMMA-MOEPC** は加熱しても塑性変形することができず、プレス後に粉々になったが、**PMMA-ABPC** は塑性変形し厚さ 0.5 mm の樹脂板に加工することができ

た。プレス加工後も樹脂は透明性を保っていた。

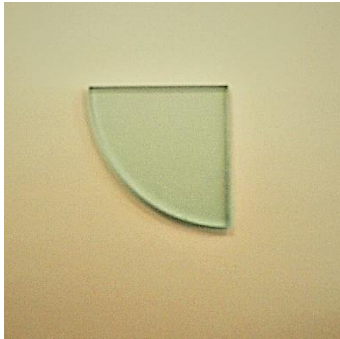



Sample	before heat press	after heat press (180°C × 30sec hold/ 30sec press)
PMMA-ABPC		
PMMA-MOEPC		

Figure 2-7. The two resin plates before and after the heat press.

2-4 結論

本章では、リン酸エステル銅錯体にポリマーとの相溶性を付与し、さらに熱可塑性も可能な近赤外線吸収材料を実現するという本論文の基本方針の成否を調べ、以下の結論を得た。

- (1) マトリックスポリマーとして **PMMA** を選択し、like-dissoluble-like の考え方からポリマー類似構造として置換基部分にエステル基を導入したリン酸エステル **ABP** を合成し、銅イオンと反応させてリン酸エステル銅錯体 **ABPC** を作製した。得られた銅錯体は **PMMA** と良好な溶解性を示し、透明な **PMMA-ABPC** 樹脂板を得ることができた。

- (2) 樹脂板の分光特性を評価したところ、従来作成されていた架橋型近赤外線吸収材料 **PMMA-MOEPC** と同様の分光スペクトルを示した。銅錯体の近赤外吸収は錯体構造から生じるため、**EHPC** と **ABPC** の λ_{\max} が同等であることからも同等の錯体構造をとることがわかった。
- (3) 得られた樹脂板を加熱して任意の形状に加工成型できることを示し、リン酸エステル銅錯体を染料として使用することで近赤外線吸収材料の熱可塑性が達成できることを実証した。

2-5 参考文献

- [1] 上遠野浩樹, 阪上輝夫, 庄司益宏, 荻原武男. リン酸エステルを配位子とした銅錯体を有するプラスチック製工学フィルターの近赤外線カット機能. *高分子論文集* **1997**, vol. 54, no. 6, pp. 417-420.
- [2] 上遠野浩樹, 阪上輝夫, 庄司益宏, 荻原武男. 透明高分子中における特殊リン酸エステル—銅錯体の分光吸収特性の制御とその近赤外線カットフィルターへの応用. *高分子論文集* **1998**, vol. 55, no. 7, pp. 385-392.
- [3] P. R. Danesi. Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes. *Sep. Sci. Technol.* **1984**, vol. 19, no. 11-12, pp. 857-894.
- [4] D. R. Neuman, N.-F. Zhou, J. Wu, M. A. Jones, A. G. Gaonkar, S. J. Park and M. L. Agrawel. General Model for Aggregation of Metal-extractant Complexes in Acidic Organophosphorus Solvent Extraction Systems. *Sep. Sci. Technol.* **1990**, vol. 25, no. 13-15, pp. 1655-1674.
- [5] H. Katono, T. Sakagami, M. Shoji and T. Ogihara. Introduction of Cu(II) Complex into Transparent Synthetic Resin and Optical Function of the Resin as a Near-Infrared Ray Cutoff Filter. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, vol. 67, pp. 903-912.
- [6] 篠田耕三. 溶液と溶解度; 丸善: 東京, 1995.
- [7] L. H. Sperling. Introduction to Physical Polymer Science; John Wiley & Sons: Hoboken, 2015.
- [8] D. V. Krevelen and K. T. Nijenhuis. Properties of Polymers, Forth ed.; Elsevier: Amsterdam, 2009.
- [9] N. Hayashi, R. Ueda, T. Ujiie, Y. Kobayashi and H. Katono. Polymerizable Composition, Polymer, Sheeted Molding, Laminate and Process for Producing The Same. PCT. Pat. Appl. WO2006/080347, Mar 8, 2006.

- [10] R. E. Parker and N. S. Isaacs. Mechanisms of Epoxide Reactions," *Chem. Rev.* **1959**, vol. 59, no. 4, pp. 737-799.
- [11] N. S. Isaacs. A Solvent Isotope Effect Upon The Acetolysis Of An Epoxide. *Tetrahedron Lett.* **1965**, vol. 50, pp. 4549-4551.
- [12] N. S. Isaacs and K. Neelakantan. Chemistry of episulfides. II. The reactivities of propylene sulfide and propylene oxide towards acetic acid. *Can. J. Chem.* **1968**, vol. 46, no. 7, pp. 1043-1046.
- [13] 山崎一雄, 池田龍一, 吉川雄三, 中村大雄. 錯体化学 (改訂版); 裳華房: 東京, 2000.
- [14] 今井弘. 金属錯体の化学; 培風館: 東京, 1993.
- [15] 後藤康夫, 山内卓也, 大越豊, 奈倉正宣. ポリメタクリル酸メチル中におけるリン酸エステル-2 価銅イオン錯体の構造. *高分子論文集* **2000**, vol. 57, no. 1, pp. 45-52.
- [16] T. D. Smith. The salts of organic phosphorus acids- I . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, vol. 9, pp. 150-154.
- [17] E. S. Stoyanov and V. A. Mikhailov. Main forms of the existence of copper(II) di-2-ethylhexylphosphate in nonaqueous organic solvents. *Koordin. Khimi.* **1986**, vol. 12, no. 12, pp. 1608-1615.
- [18] E. S. Stoyanov, V. A. Mikhailov, I. N. Marov and V. K. Belyaev. Structure of molecular associates of copper(II) di-2-ethylhexyl phosphate in organic solutions. *Koordin. Khimi.* **1988**, vol. 14, no. 2, pp. 176-185.
- [19] Y. Chevalier and T. Zemb. The structure of micelles and microemulsions. *Rep. Prog. Phys.* **1990**, vol. 53, no. 3, p. 279.
- [20] C. D. Steyler, T. R. Jenta, B. H. Robinson, J. Eastoe and R. K. Heenan. Structure of Reversed Micelles Formed by Metal Salts of Bis(ethylhexyl) Phosphoric Acid. *Langmuir* **1996**, vol. 12, no. 6, pp. 1483-1489.

第3章 リン酸エステル銅錯体の耐熱性

3-1 緒言

PMMA にリン酸エステル銅錯体を溶解して作成した近赤外線吸収材料の成形品を工業的に生産するために、樹脂材料を加熱して軟化流動させた後に、金型内に射出充填する射出成形法あるいはスクリュ押し出しで連続的に成形する押出成形法が用いられる。これらの成形法を適用するためには樹脂材料は軟化流動温度以上の耐熱性を持つ必要があり、銅錯体にも同等の耐熱性が必要になる。

汎用透明樹脂材料の熔融加工温度は、EVA の場合には 120 °C~150 °C。PVC、PMMA、PS では 150 °C~270 °C。PC では 270 °C~310 °C といわれている [1]。窓材のような面積の広いシートに加工する場合には押出成形法が用いられ、各樹脂材料の押出温度はガラス転移温度 (T_g) や結晶融解温度 (T_m) と線形相関の関係がある。PMMA のような非晶性樹脂の場合には、押出温度 = $5/4 \times (T_g + 70)$ の式が用いられる。これに従うと PMMA の T_g は 105 °C であることから押出温度は 220 °C と算出できる [2]。また、Figure 3-1 に各樹脂の温度-粘度の関係と成形品別の条件適用範囲を示す [3]。実際には樹脂の分子量や分子量分布、あるいは可塑剤等の添加助剤によって樹脂特性の調整が行われるが、一般的には

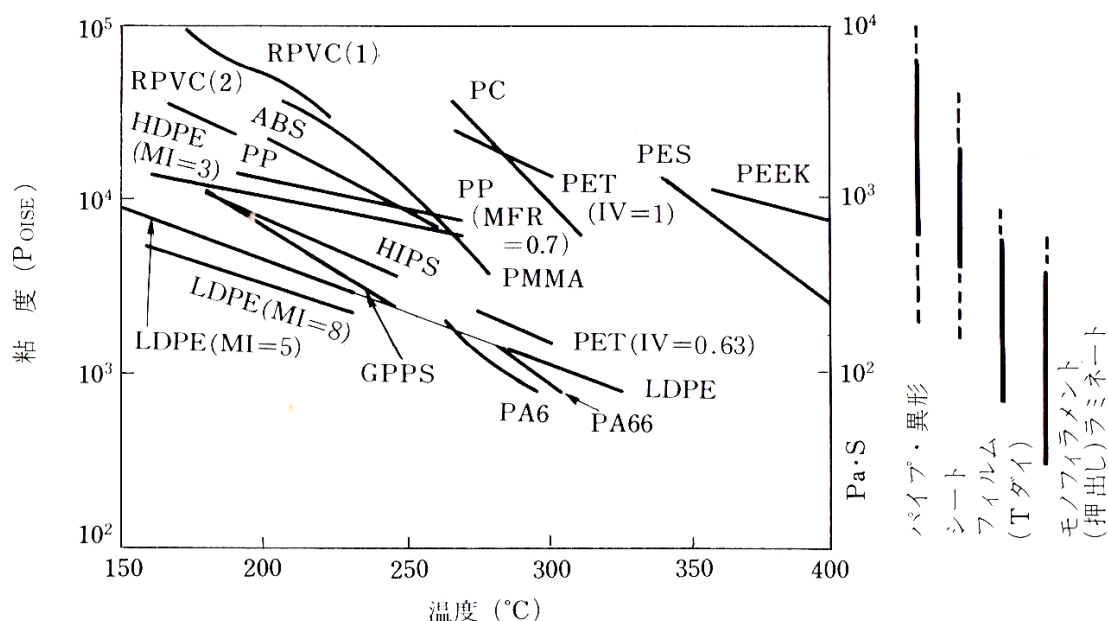


Figure 3-1. Viscosities of various resins prepared under different extrusion-molding conditions as a function of temperature. [3].

PMMA シートは 210 °C~260 °C の範囲で成形される。実際の樹脂加工の現場では樹脂材料の耐熱性の許容範囲に合わせて可塑剤等の助剤を加えて加工温度を調整することになるが、少なくとも 210 °C までの耐熱性は必要となる。

そこで本章では、構造の異なるリン酸エステル銅錯体を用意して、それらの耐熱性を評価することで、どの構造が熔融加工に適しているか調べた。第 2 章で合成した EHPC と ABPC に加えて、Figure 3-2 に示すリン酸エステルを配位子として使用した銅錯体も併せて合成した。CYP は市販されていないので、3-2-3-1 節記載の方法で合成した。リン酸エステルおよび銅錯体の合成については 3-2-3 節参照のこと。

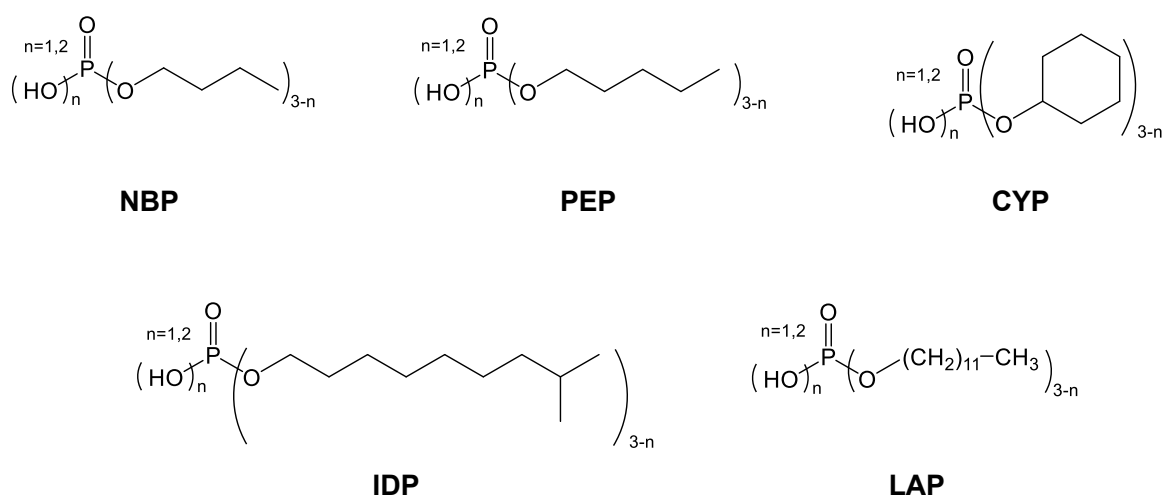


Figure 3-2. Chemical structures of phosphate esters prepared here.

3-2 実験

3-2-1 試薬

n-butyl phosphate (**NBP**) は東京化成から購入した。*n*-pentyl phosphate (**PEP**) は Albwisn から購入した。isodecyl phosphate (**IDP**) は大八化学(株)(商品名 AP-8)から購入した。lauryl phosphate (**LAP**) は城北化学(株)から購入した。cyclohexanol、cyclohexane、1,2-dimethoxyethane、phosphorus pentoxide、copper acetate monohydrate は和光純薬から購入した。copper acetate monohydrate、copper(II) benzoate anhydrous、toluene は関東化学から購入した。購入した試薬は全てそのまま使用した。また、全てのリン酸エステルは *mono* 体と *di* 体の混合物(モル比=約 1:1)を使用している。

3-2-2 装置

IR 測定には FT/IR-4100 測定器 (JASCO (株), $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$) を用い、KBr 法で試料を作成した。銅イオン濃度は、ICP-AES 測定装置 (日立ハイテクノロジーズ, SPS3500DD) を用いて測定した。熱重量分析には TGA (Mettler Toledo Co., TGA851/LF1600) を用いた。 N_2 を 20 ml/min で流しながら $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ の速度で昇温し、 $25\text{ }^\circ\text{C}\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。熱分解温度 (T_d) は onset 温度で定義した。purge-and-trap GC/MS 測定には JTD-505III instrument (Japan Analysis Industry Co. Ltd.) を用いた。試料を $320\text{ }^\circ\text{C}$ で 15 min 加熱し、発生したガスを HP-5MS カラム (GL サイエンス) を付けた GC/MS に高周波発生装置を用いて導入した。UV/VIS/NIR スペクトルは分光測定器 ((株) 日立ハイテクサイエンス, U-4100) を用いて記録した。

3-2-3 リン酸エステル銅錯体の合成

EHPC および **ABPC** は第 2 章にて合成したものを用いた。他のリン酸エステル銅錯体は 2-2-3-1 記載の方法に従い合成した。

3-2-3-1 cyclohexyl phosphate copper complex (**CYPC**) の合成

3-2-3-1-1 cyclohexyl phosphate (**CYP**) の合成

cyclohexanol (150 g , 1.50 mol) と 1,2-dimethoxyethane (150 mL) をフラスコに入れて氷水で冷却しながら攪拌。反応温度を $30\text{ }^\circ\text{C}$ 以下に保ちながら少量ずつ phosphorus pentoxid (60.5 g , 0.21 mol) を投入し、投入後に一晩反応させた。得られた反応液から 1,2-dimethoxyethane を留去した後、真空乾燥して茶褐色の液体を得た。収量は 215.1 g 、酸価数 $[\text{OH}]=5.48\text{ mmol/g}$ (0.1 N KOH 中和滴定)、IR スペクトル (KBr) vmax/cm^{-1} 2937 (s), 2860 (s), 2349 (w), 1698 (w), 1453 (s), 1376 (s), 1231 (s), 1156 (s), 1018 (w), 892 (s), 835 (s), 792 (s), 638 (s), 536 (w), 444 (s)。

3-2-3-1-2 銅錯体の合成

3-2-3-1 で得られた **CYP** (酸価数 $[\text{OH}]=5.48\text{ mmol/g}$) を原料として使用して合成した結果、薄緑色の固体が得られた。収量は 11.64 g (収率=99.2%)、 $[\text{Cu}^{2+}]=2.47\text{ mmol/g}$ 、IR スペクトル (KBr) vmax/cm^{-1} 2935 (s), 2858 (s), 1451 (s), 1376 (s), 1180 (s), 1046 (w), 1023 (w), 892 (s), 835 (s), 791 (s), 644 (s), 565 (s)。

3-2-3-2 *n*-butyl phosphate copper complex (NBPC) の合成

NBP (酸価数[OH]=8.68 mmol/g) を原料として使用して合成した結果、青緑色の固体が得られた。収量は 12.54 g (収率=98.3%)、 $[\text{Cu}^{2+}]$ =3.40 mmol/g、IR スペクトル (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2959 (w), 2931 (w), 2873 (w), 2859 (w), 1575 (s), 1457 (s), 1379 (s), 1164 (s), 1052 (s), 946 (s), 883 (s), 782 (s), 728 (s), 685 (s), 608(s), 563(s)。

3-2-3-3 *n*-pentyl phosphate copper complex (PEPC) の合成

PEP (酸価数[OH]=7.44 mmol/g) を原料として使用して合成した結果、薄緑色の固体が得られた。収量は 12.19 g (収率=98.7%)、 $[\text{Cu}^{2+}]$ =3.05 mmol/g、IR スペクトル (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2960 (w), 2933 (w), 2874 (s), 1466 (s), 1380 (s), 1183 (m), 1120 (w), 1073 (m), 1023 (m), 863 (s), 594 (w), 551 (w)。

3-2-3-4 isodecyl phosphate copper complex (IDPC) の合成

IDP (酸価数[OH]=4.67 mmol/g) を原料として使用して合成した結果、濃緑色の固体が得られた。収量は 11.48 g (収率=100.0%)、 $[\text{Cu}^{2+}]$ =2.03 mmol/g、IR スペクトル (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2959 (w), 2929 (w), 2872 (s), 1465 (s), 1380 (s), 1188 (s), 1071 (s), 858 (s), 550 (s)。

3-2-3-5 lauryl phosphate copper complex (LAPC) の合成

LAP (酸価数[OH]=4.28 mmol/g) を原料として使用して合成した結果、濃緑色の固体が得られた。収量は 11.42 g (収率=100.2%)、 $[\text{Cu}^{2+}]$ =1.87 mmol/g、IR スペクトル (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2956 (w), 2921 (w), 2852 (s), 1467 (s), 1171 (s), 1080 (s), 957 (s), 854 (s), 721 (s), 506 (s)。

3-3 結果と考察

3-3-1 耐熱性評価結果

得られた銅錯体の熱重量分析 (TGA) を実施して各銅錯体の耐熱性を評価した。測定結果を Figure 3-3 に示す。熱分解温度 (T_d) は、TGA 曲線の分解開始段階における二本の接線が交差した onset 点の温度と定義した。1%重量減少温度は重量が 1%減少した温度と定義した。 T_d と 1%重量減少温度を Table 3-1 に示す。**ABPC** は 84.0 °C で 1%重量減少に到達し、その

後 250 °C 近辺まで継続的に重量が減少し続けた。それに対して、アルキルリン酸銅錯体は 170 °C 以上になるまで重量減少が起きず、安定であった。両者の違いは、リン酸エステル置換基中のエステル基の有無に起因すると考えられる。エステル基はアルキル基と比べて安定性が低いため分解し易いが、100 °C 近辺で熱分解しない。しかし、ABPC は、エステル結合が配位子の置換基部に位置しているためにフリーで存在する場合と比べて錯体中心の銅イオンと反応する確率が高くなる。銅イオンは酸化剤として作用し [4]、芳香族やカルボン酸の分解触媒としてはたらくことが知られていることから [5] [6] [7] [8]、錯体中心の銅イオンの働きで、比較的低温でも **ABPC** 中のエステル結合の分解が進んだと考えられる。

アルキルリン酸エステル銅錯体の T_d は、**NBPC** で約 250 °C、**PEPC**、**EHPC**、**IDPC**、**LAPC** の T_d は 250 °C 以上であった。この分解温度であれば十分な耐熱性を有しており、PMMA 用の近赤外線吸収染料として利用可能と判断できる。一方、**CYPC** のみ 197 °C と 200 °C を下回る温度を示した。この理由を考察するために、詳細に熱分解挙動を解析した。

3-3-2 熱分解挙動の解析

1960 年代の C. E. Higgins らによるリン酸エステルおよびそのバリウム塩の熱分解ガスに関する研究で、オレフィンが主成分で、他に少量のアルコール、エーテルが確認されている [4] [5] [6]。また、1990 年代には矢野らがリン酸エステルのナトリウム塩の熱分解挙動を報告している [7]。しかしながら、銅錯体に関する研究は見られない。そこで、銅錯体の **PEPC**、**CYPC**、**EHPC** が熱分解する際に発生するガスを分析し、各銅錯体の熱分解過程を推定して分子構造と熱安定性の関係について考察した。

purge-and-trap GC/MS を用いて熱分解から発生ガスの分析を実施した。一次トラップに試料を入れて 320 °C の温度で 15 min 加熱して分解ガスを発生させた後、二次トラップ管を液体窒素で冷却して発生ガスを捕集した。ガスを脱着させた後、GC/MS に導入して観測された各ピークの化学構造を推定した。**PEPC** の GC チャートおよび MS スペクトルを Figure 3-4 に示す。MS スペクトルを解析したところ、1.4 min は 2-pentene、2.2 min は 2-methyl-1-butanol、2.4 min は 1-pentanol と帰属された。発生したガス成分から推定される分解機構を Figure 3-5 に示す。リン酸エステルの P-O 結合が開裂して 1-pentanol が発生し、その先の O-C 結合が開裂して 2-pentene が発生。さらに発生した 1-pentanol の転移反応が起きて 2-methyl-1-butanol になると考えられる。次に **CYPC** の GC チャートおよび MS スペクトルを Figure 3-6 に示す。ピークは 1.6 min のみであり、MS スペクトルから cyclohexene と帰属した。発生したガス成分から推定される分解機構を Figure 3-7 に示す。

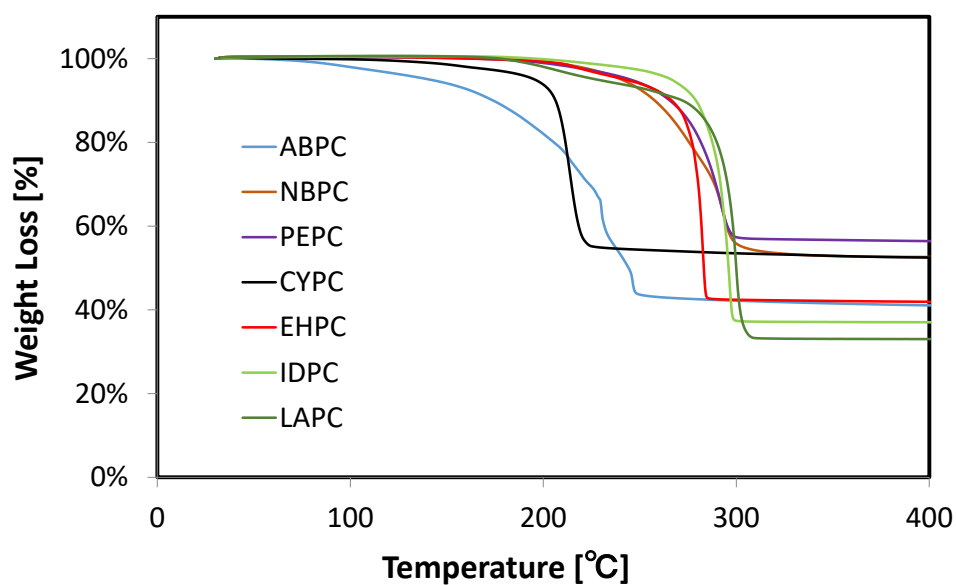


Figure 3-3. Thermogravimetric curves of phosphate ester copper complexes.

Table 3-1. Thermogravimetric analysis parameters of phosphate-ester copper complexes.

Phosphate ester copper complex	1% mass loss (°C)	T_d (°C)
NBPC	206	248
PEPC	200	259
CYPC	178	197
EHPC	206	269
IDPC	221	278
LAPC	191	274
ABPC	84	— ^a

^a Not determined

リン酸エステルの P-O 結合は開裂せず O-C 結合のみが開裂してラジカル化した後、隣の C-H 結合からラジカルを受けて二重結合を形成すると考えられる。最後に、EHPC の GC チャートおよび MS スペクトルを Figure 3-8 に示す。2.4 min は 3-methyleneheptane、2.5 min は 4-octene、2.6 min は 3-methyl-2-heptene と帰属された。また、8.0 min は 2-ethylhexanol と帰属された。発生したガス成分から推定される分解機構を Figure 3-9 に示す。リン酸エステルの P-O 結合が開裂して 2-ethylhexanol が発生し、その先の O-C 結合が開裂して 3-methyleneheptane および 3-methyl-2-heptene が発生。さらに発生した成分の転移反応が起きて 4-octene になると考えられる。**PEPC** と **EHPC** の場合には、リン酸エステルおよびそのバリウム塩と同様に、P-O 結合と O-C 結合の双方が開裂してリン酸エステルのアルキル構造から誘導されるオレフィンとアルコールが生成した [4] [5]。さらに O-C 結合が切断して発生したオレフィンが高温条件に晒されると異性化し [8]、様々な誘導体に変化すると思われる。一方、**CYPC** の場合には O-C 結合の開裂のみが起き、P-O 結合の開裂は起きない。**PEPC** と **EHPC** の T_d が 250 °C 以上であるのに対して、**CYPC** は T_d が 200 °C 以下であったことから **CYPC** の場合には O-C 結合の安定性が低下して優先的に開裂が起きると考えられる。

CYPC の O-C 結合の安定性が低下した理由については以下の通り説明できる。O-C 結合の開裂が主反応であることからこの結合を構成している C 原子に着目した。**CYPC** の配位子リン酸エステルの O-C 結合を構成している炭素原子は、分岐鎖の 3 級炭素である。一方、**EHPC** と **PEPC** の配位子リン酸エステルの O-C 結合を構成している炭素原子は直鎖の 2 級炭素である。炭素原子がカルボカチオンを形成する傾向は、3 級炭素 > 2 級炭素 > 1 級炭素の順番になっている [14]。従って、**CYPC** は **EHPC** および **PEPC** と比べて配位子リン酸エステルの O-C 結合の C 原子がカルボカチオンになりやすいため、安定性が低下し熱分解し易くなると考えられる。この比較を Figure 3-10 に示す。**IDPC** および **LAPC** の配位子リン酸エステルの O-C 結合の C 原子も 2 級炭素であることから、**EHPC** および **PEPC** と同様に 250 °C 以上の耐熱性を示すと考えられる。

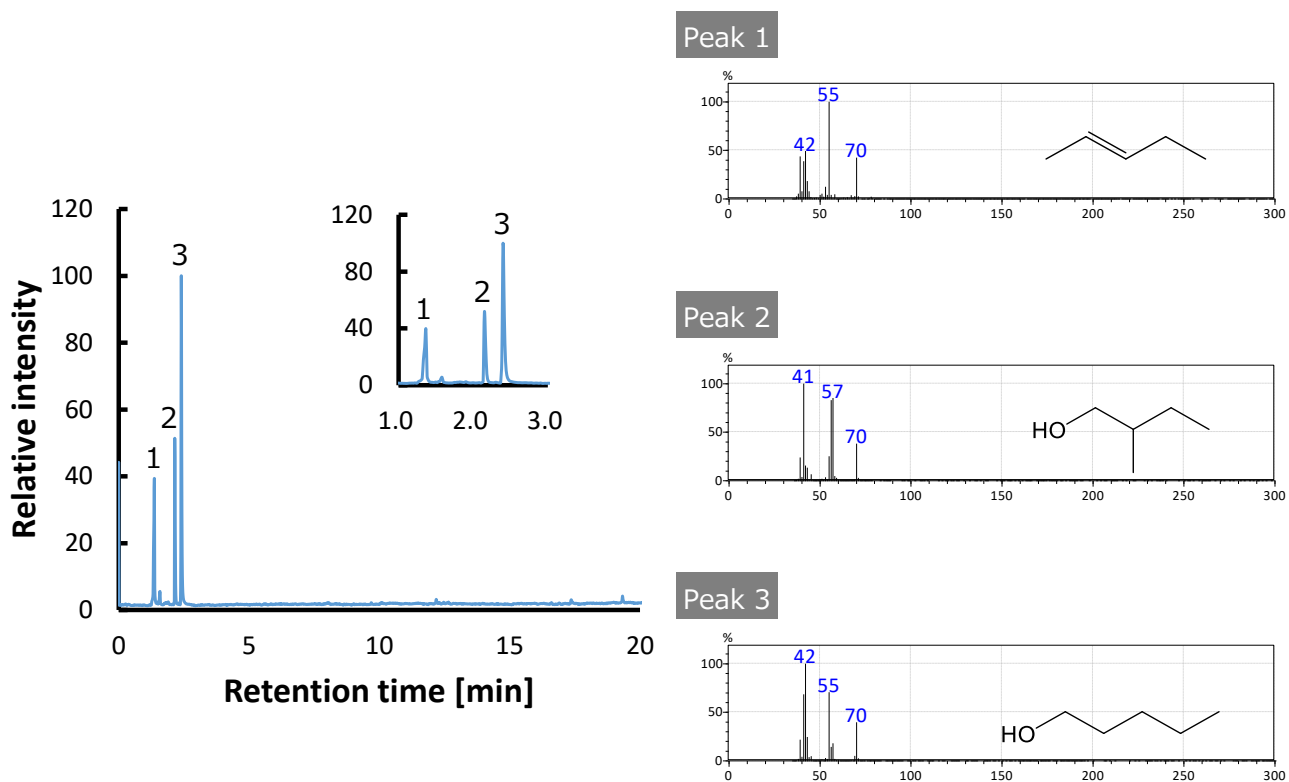


Figure 3-4. Gas chromatogram and mass fragments of gases generated from thermally decomposed **PEPC**.

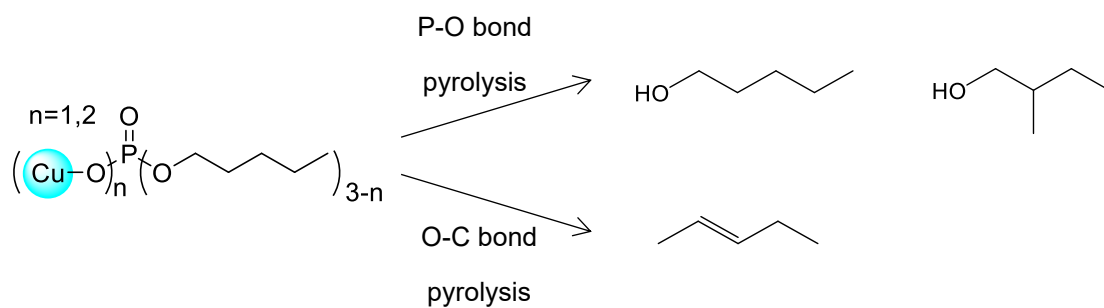


Figure 3-5. **PEPC** pyrolysis mechanism.

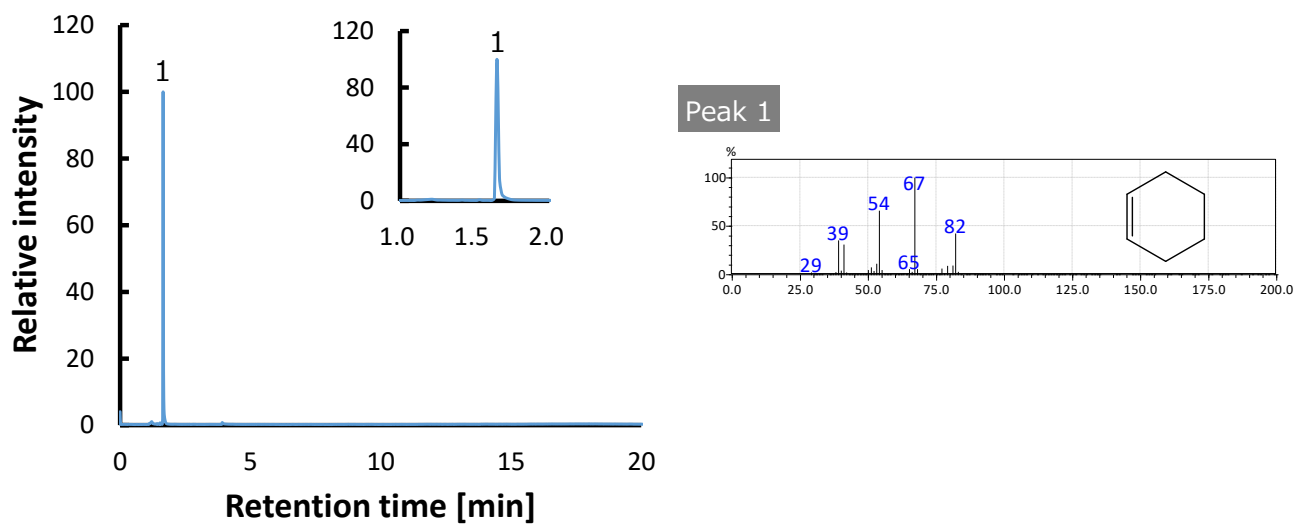


Figure 3-6. Gas chromatogram and mass fragments of gases generated from thermally decomposed **CYPC**.

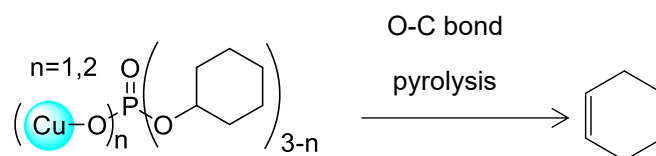


Figure 3-7. **CYPC** pyrolysis mechanism.

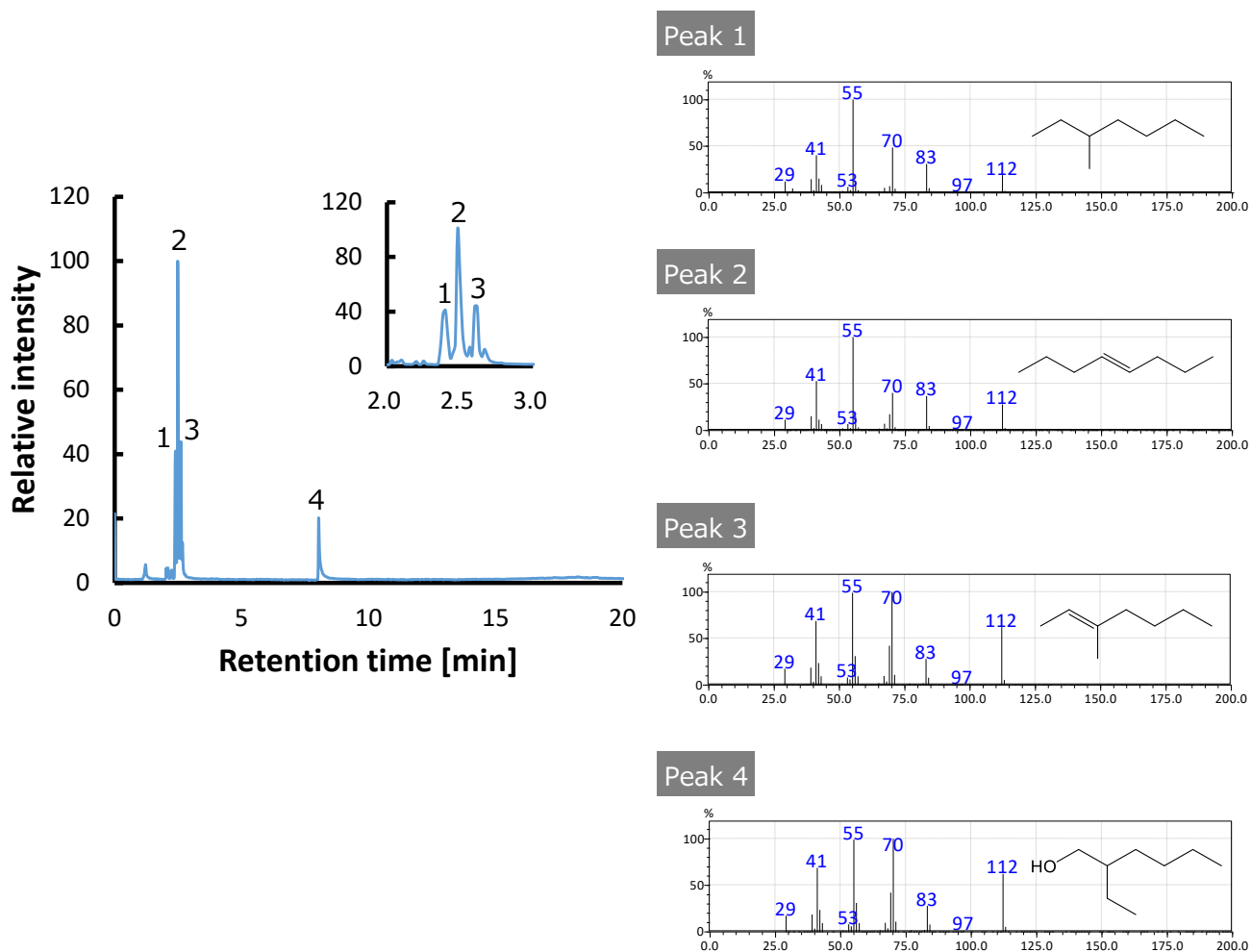


Figure 3-8. Gas chromatogram and mass fragments of gases generated from thermally decomposed **EHPC**.

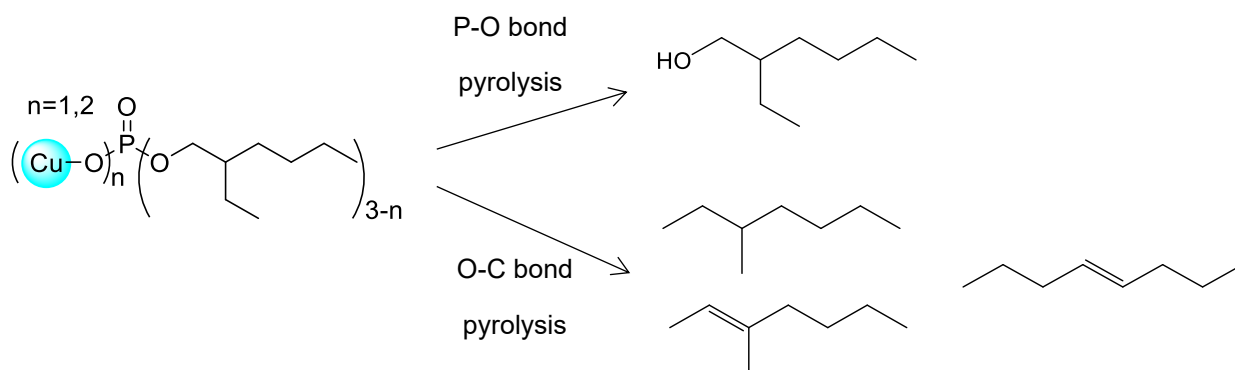
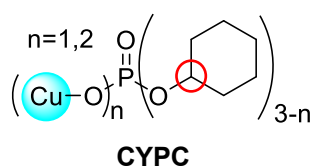


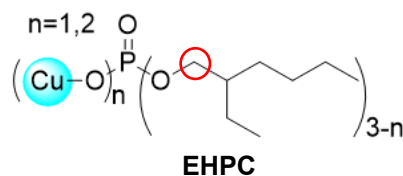
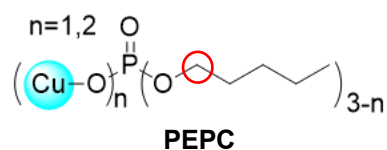
Figure 3-9. EHPC pyrolysis mechanism.

Ternary carbon



Decomposition temperature < 200 °C

Secondary carbon



Decomposition temperature > 250 °C

Figure 3-10. Thermal stabilities of different types of C-O bonds.

3-3-3 分光スペクトルの確認

2-3-1 節と同様に **IDPC** を $[\text{Cu}^{2+}] = 0.10 \text{ mmol/g}$ となるように **MIBK** に溶解して UV/VIS スペクトルを測定した。その結果を Figure 3-11 に示す。比較のため **EHPC** の分光スペクトルも併せて示す。**IDPC** の吸収波形は **EHPC** と同一の形状をしており、吸収パラメータも $\lambda_{\text{max}} = 816 \text{ nm}$ 、 $\varepsilon = 304 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値を示しており、Table 2-1 で示した **EHPC** の吸光特性とほぼ同じ値である。リン酸エステル置換基がアルキル基の場合には、銅錯体の配位状態に大きな違いがないことが分かる。

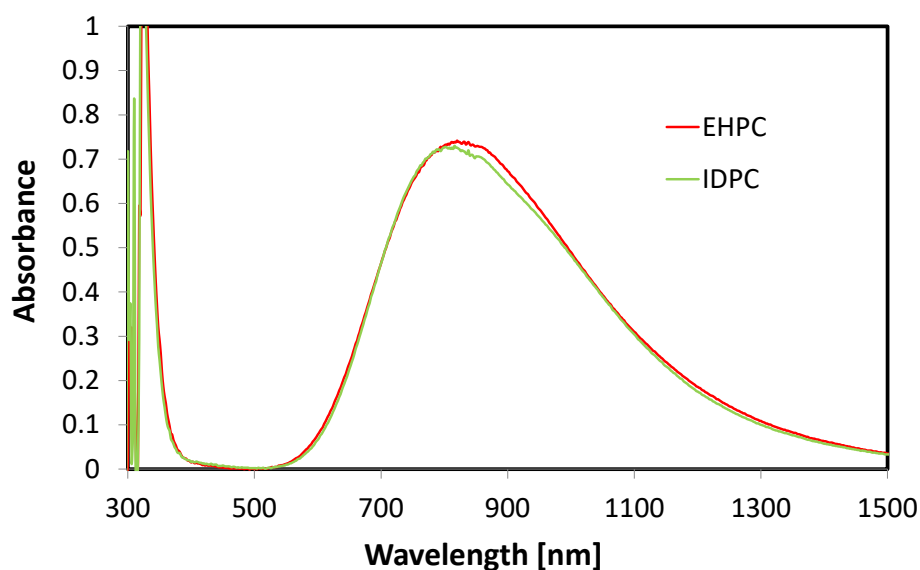


Figure 3-11. Absorbance spectra of **EHPC** and **IDPC** in **MIBK** ($[\text{Cu}^{2+}] = 0.10 \text{ mmol/g}$).

3-4 結論

本章では、PMMA を基材とした樹脂材料の熔融加工条件に対して、どのような構造のリン酸エステル銅錯体が近赤外線吸収染料として適しているかを調べるために、銅錯体の耐熱性評価および熱分解挙動の解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) 第2章で作成した **ABPC** および **EHPC** に加えて、Figure 3-2 に示すリン酸エステルを配位子とした銅錯体の TGA を測定して耐熱性を評価した結果、 T_d は **ABPC** < **CYPC** < **NBPC** < **PEPC**、**EHPC**、**IDPC**、**LAPC** の順となった。高い耐熱性を示した4つの銅錯体の T_d は 250 °C 以上であった。
- (2) **ABPC** はリン酸エステル置換基部分にエステル基を有しているために熱安定性が大きく低下し、最も耐熱性で劣る。
- (3) P&T-GC/MS を用いて **CYPC**、**PEPC** および **EHPC** の熱分解挙動を解析したところ、**PEPC** および **EHPC** はリン酸エステルの P-O-C 部位中の P-O 結合および C-O が開裂するのに対して、**CYPC** は C-O 結合のみが開裂する。**CYPC** の場合には、O-C 結合を構成する炭素原子が3級炭素であるため他と比べてカルボカチオン化し易くなり、C-O 結合の安定性が低下して銅錯体が 200 °C 以下で分解し始める。

3-5 参考文献

- [1] 桜内雄二. プラスチック材料読本 第9版; (株)工業調査会: 東京, 1981.
- [2] 浜田博晟, 現場で活かす押出機マニュアル; (株)工業調査会: 東京, 2008.
- [3] 社団法人日本塑性加工学会. プラスチック成型加工データブック; 日刊工業新聞社: 東京, 1988.
- [4] C. E. Higgins and W. H. Baldwin. The Pyrolysis of n-Butyl Phosphate Ester and Salts. *J. Org. Chem.* **1965**, vol. 30, no. 9, pp. 3173-3176.
- [5] H. E. Baumgarten and R. A. Setterquist. Pyrolysis of Alkyl Phosphates. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, vol. 79, no. 10, pp. 2605-2608.
- [6] C. E. Higgins and W. H. Baldwin. The Thermal Decomposition of Tributyl Phosphate. *J. Org. Chem.* **1961**, vol. 26, no. 3, pp. 846-850.
- [7] 矢野真司, 武田基, 黒崎富裕. 長鎖アルキルリン酸エステルの熱分解. *油化学* **1991**, vol. 40, no. 12, pp. 1095-1099.

- [8] W. O. Haag and H. Pines. The Kinetics and Mechanism of Olefin Isomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, vol. 82, no. 10, pp. 2488-2494.
- [9] M. B. Snith and J. March. *Advanced Organic Chemistry*, 5 ed.; Springer Nature: Berlin, 2001.
- [10] 完戸俊助, 増田芳男. ギ酸塩の熱分解反応. *日本化学雑誌* **1971**, vol. 92, no. 4, pp. 309-312.
- [11] 橋本静信, 小池和太郎. m-メトキシ安息香酸銅の熱分解. *工業化学雑誌* **1966**, vol. 69, no. 4, pp. 657-662.
- [12] 御園生晃, 大勝靖一, 幸田清一郎. 遷移金属イオンによる酸化反応. *有機合成化学* **1968**, vol. 26, no. 11, pp. 975-987.
- [13] 真鍋修, 藤田耕太郎, 檜山八郎. 銅塩を触媒としたベンゼンの気相酸化による石炭酸の製造. *工業化学雑誌* **1964**, vol. 67, no. 8, pp. 1144-1147.
- [14] 真鍋修, 藤田耕太郎, 檜山八郎. 芳香族炭化水素の銅塩による液相酸化. *工業化学雑誌* **1964**, vol. 67, no. 8, pp. 1141-1144.

第4章 耐熱性銅錯体の樹脂材料への導入

4-1 緒言

リン酸エステル銅錯体を染料として使用するために、第2章にて配位子として用いられているリン酸エステルにエステル基を導入した **ABPC** を開発し **PMMA** への溶解性を付与したことを述べた。第3章では、安定性の低いエステル基の導入は銅錯体の耐熱性低下をもたらすため、**ABPC** を導入した樹脂に熔融加工成形を適用することが困難であることを明らかにした。しかしながら、アルキルリン酸エステルを配位子とした銅錯体は 250 °C以上の耐熱性を有しているものの **PMMA** に対する溶解性が低い。そのため、樹脂への溶解性と耐熱性を両立させて、樹脂材料を実現する方法を考える必要がある。

ABPC は like-dissoluble-like の考え方から **PMMA** と類似した構造としてリン酸エステルの置換基にエステル基を導入し、リン酸エステル銅錯体に溶解性を付与した [1]。その考え方に則れば、銅錯体配位子のリン酸エステルと類似の構造を持つ樹脂を選択すればリン酸エステル銅錯体が溶解する可能性がある。つまり、マトリックスポリマーとしてアルキル基を含むメタクリル酸エステルを選択することで、耐熱性の高いアルキルリン酸エステル銅錯体を樹脂中に溶解させることができるのではと考えた。そこで本章では、第3章で作成したアルキルリン酸エステル銅錯体と Figure 4-1 に示すアルキルメタクリレートを用いて配位子構造／銅錯体構造／樹脂構造とマトリックスポリマーに対する溶解性との関係を調べた。また、得られた樹脂材料の熱的性質や光学特性を評価し、遮熱材料として使用した場合にどの程度の性能を示すか評価した。

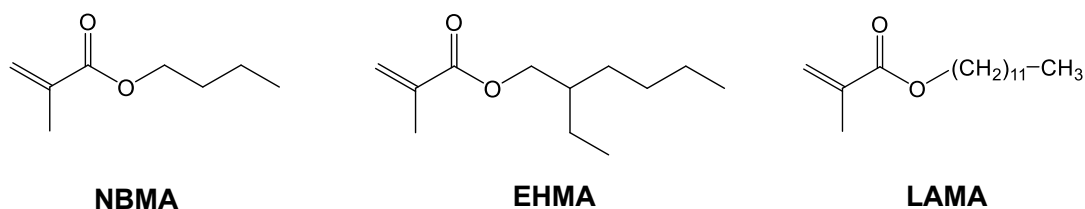


Figure 4-1. Chemical structures of alkyl methacrylate used here.

4-2 実験

4-2-1 試薬

n-butyl methacrylate (**NBMA**)、2-ethylhexyl methacrylate (**EHMA**)、lauryl methacrylate (**LAMA**)、 α -methyl styrene は東京化成から購入した。*t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate (商品名 パーブチル O) は日本油脂(株)から購入した。購入した試薬は全てそのまま使用した。**NBPC**、**PEPC**、**EHPC**、**IDPC**、**LAPC** は 3-2-3 節で合成したものをを用いた。

4-2-2 装置

サンプルの濁り度合いを表す haze 値はヘイズメーター(日本電色工業(株), NDH2000)を用いて測定した。UV/VIS/NIR スペクトルは分光測定器((株)日立ハイテクサイエンス, U-4100)を用いて測定した。測定波長域は 250 nm~2500 nm とした。リン酸エステル銅錯体の溶存状態は、scanning electron microscopy (SEM) combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)を用いて観察した。SEM-EDX は SU-8220 (日立テクノロジーズ)に QUANTAX FlatQUAD X 線電子顕微鏡 (Bruker Japan) を接続して、3 kV の加速電圧をかけて測定した。熱重量分析は TGA (Mettler Toledo Co., TGA851/LF1600)を用いて実施した。N₂ を 20 ml/min 流しながら 10 °C/min の速度で昇温し、25 °C~500 °C の範囲で測定を行った。示差走査熱量 (DSC) 測定は DSC3+ analyzer (Mettler Toledo Co.) を用いて実施した。DSC 測定は N₂ を 50 ml/min 流しながら 10 °C/min の速度で昇温し、-50 °C~200 °C の範囲で測定した。サンプルの熱履歴を解除するために、2nd scan でガラス転移点 (T_g) を決定した。粉末 X 線回折 (PXRD) 測定には X'Pert³ MRD (Malvern PANalytical) を用いた。X 線源は Cu K α 線 ($\lambda=1.54187 \text{ \AA}$)。

4-2-3 リン酸エステル銅錯体の溶解性評価

溶解性試験のサンプル名は **YYYY-XXXX** で表す。ここで **XXXX** は銅錯体を **YYYY** はモノマーを表す。得られたモノマー溶液を重合して得られたポリマーは **PYYYY-XXXX** と表記する。

4-2-3-1 アルキルメタクリレートへの溶解性

Cu²⁺濃度が 0.10 mmol/g となるように各リン酸エステル銅錯体を alkyl methacrylate に混合し、全量 20.00 g の混合液を得た。使用した試薬の重量は Table 4-1 に示す。

4-2-3-2 ポリ（アルキルメタクリレート）への溶解性

4-2-3-2 で得られたモノマー溶液に重合開始剤として *t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate (0.20 g) と重合速度調整剤として α -methyl styrene (0.20 g) を添加した。得られたモノマー溶液を濾過した後、厚さ 3 mm のディスク形成用のモールドに注入して注型重合を行った。重合は 70 °C で 17h、120 °C で 1h の温度プログラムで重合を行った。重合後、離型して樹脂板を得た。得られた樹脂板の haze を測定し、ポリマー状態での銅錯体の溶解性を評価した。

4-3 結果と考察

4-3-1 アルキルリン酸エステル銅錯体の溶解性評価

4-2-3 節に示した手順でリン酸エステル銅錯体のアルキルメタクリレートおよびポリメタクリレートに対する溶解性を評価した。結果を Table 4-1 に示す。第 2 章と異なり全ての銅錯体がアルキルメタクリレートに完全溶解したわけではなかった。モノマー状態での溶解度試験結果の概念図を Figure 4-2 に表す。ポリマー状態での溶解性については、2-3-2 節と同様に 3 mm 厚の樹脂板を作成し、haze 値を測定し評価した。

最初にモノマー状態での溶解性の比較を行った。基本的な親和性の傾向を調べるために **EHPC** と同じアルキル構造を有する **EHMA** を用いた。**EHMA** に対しては、**EHMA-EHPC** と **EHMA-IDPC** が完全溶解した。**EHMA-LAPC** は一部溶け残りが生じた。**EHMA-PEPC** は僅かに溶解した程度であった。**EHMA-NBPC** および **EHMA-CYPC** は溶解しなかった。**EHPC** および **IDPC** の配位子リン酸エステルのアルキル基の構造は **EHMA** の 2-エチルヘキシル基の構造に近いため、期待された通りの良好な溶解性を示した。**NBPC**、**PEPC**、**CYPC** および **LAPC** の場合には、配位子リン酸エステルのアルキル基の構造と 2-エチルヘキシル基の構造との類似性が低いため、**EHMA** への溶解性が低下したと考えられる。そうであれば、**NBPC** の配位子リン酸エステルのアルキル基の構造が同じメタクリレートの **NBMA** を用いた **NBMA-NBPC** や、**LAPC** の配位子リン酸エステルのアルキル基の構造が同じメタクリレートの **LAMA** を用いた **LAMA-LAPC** にすれば銅錯体の溶解性は改善するのではないかと考えて溶解性評価を行った。しかしながら、**NBPC** および **LAPC** の溶解性は改善しなかった。さらに、**NBMA** および **LAMA** をモノマーとした時の **EHPC** の溶解性も評価した。**NBMA-EHPC** は均一に溶解したが、**LAMA-EHPC** では一部溶け残りが生じていた。**NBMA-EHP-C**、**EHMA-EHP-C** および **LAMA-EHP-C** の評価結果は、構造類似性が溶解性に

Table 4-1. Solubilities of the phosphate copper complexes in the alkyl methacrylates and poly(alkyl methacrylate)s

Sample	Monomer (g)	Phosphate ester copper complex (g)	Results	
			Monomer mixture	Polymer haze (%)
NBMA-NBPC	19.41	0.59	insoluble	No Data
NBMA-EHPC	19.13	0.87	soluble	16.2
EHMA-NBPC	19.39	0.61	insoluble	No Data
EHMA-PEPC	19.35	0.65	slightly soluble	1.3
EHMA-CYPC	19.19	0.81	insoluble	No Data
EHMA-EHPC	19.13	0.87	soluble	0.3
EHMA-IDPC	19.02	0.98	soluble	0.8
EHMA-LAPC	19.89	1.11	partially soluble	92.5
LAMA-IDPC	19.13	0.87	partially soluble	48.4
LAMA-LAPC	19.89	1.11	partially soluble	83.8



Soluble; the liquid is colored without precipitate.



Partially soluble; the liquid is colored with precipitate.



Slightly soluble; the liquid is slightly colored with much precipitate.



Insoluble; the liquid is not colored with much precipitate.

Figure 4-2. Criteria of the solubility test.

関わっていることを示していて、like-dissolved-like の考え方を支持している。一方で、NBPC や LAPC の場合には、アルキル基の構造が同一のメタクリレートモノマーとして用いたにも関わらず、リン酸エステル銅錯体の溶解性はほとんど変わらなかった。銅錯体とモノマーの構造的類似性に加えて、他の要因を考慮する必要がある。そこで各銅錯体の PXRD を測定した。測定結果を Figure 4-3 に示す。アルキルメタクリレートに完全溶解した EHPC および IDPC の場合にはピークは見られず、非晶質である。一部溶解した LAPC の場合には、 $2\theta = 20^\circ \sim 22^\circ$ 付近に若干のピークが見られ、完全な非晶質ではない。アルキルメタクリレートに微溶または不溶であった NBPC、PEPC および CYPC の場合には、 $2\theta = 5^\circ \sim 6^\circ$ に強いピークが見られ、他の部分にも幾つかのピークが観察された。モノマー中のリン酸エステル銅錯体の錯体構造および溶存状態については 2-3-4 節で考察した通り、複数のリン酸基が複数の銅イオンに配位して多核錯体を形成し、有機基が外側を覆った逆ミセル構造をしていると考えられる。逆ミセルの溶解性は、ミセルを構成している界面活性剤のアルキル鎖が長くなるあるいは分岐することによって向上することが報告されている [2] [3] [4]。分岐アルキル鎖は逆ミセルの結晶性を低下させ、有機溶媒への溶媒和を促進する [5]。EHPC および IDPC は長く分岐したアルキル基を有しているため、銅錯体の結晶性を低下させ、アルキルメタクリレートへの溶解性が向上したと推定できる。逆に NBPC、PEPC および CYPC については、短い鎖長のために、銅錯体が結晶化し溶解性が大きく低下したと考えられる。

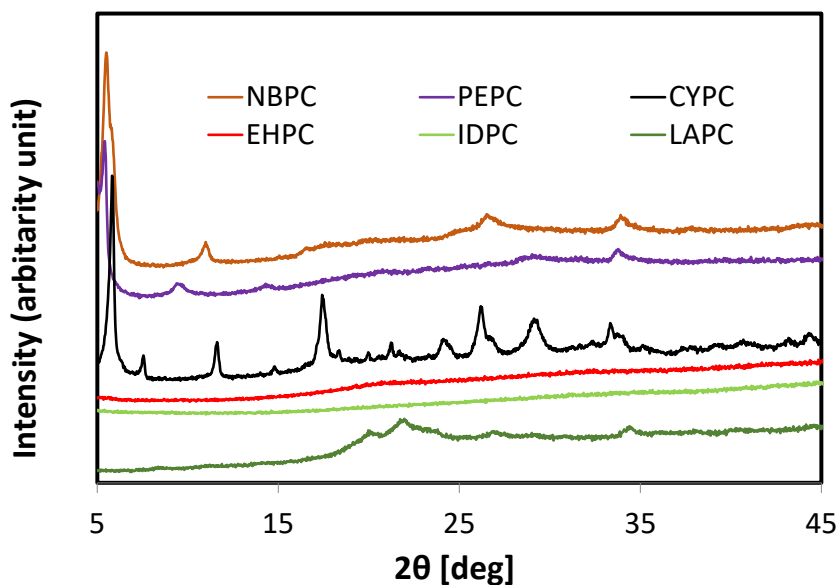


Figure 4-3. PXRD patterns of the phosphate ester copper complexes.

次にポリマーでの溶解性の比較を行った。2-1節で述べた通り、モノマーを重合した後も溶解状態を維持するためには、リン酸エステル銅錯体とモノマーの親和性が十分に高くなくてはならない。親和性が不十分であれば、モノマー状態ではリン酸エステル銅錯体とモノマーが溶解していたとしても、重合後には相分離が起きポリマーに濁りが生ずる。重合後の **PEHMA-EHPC** および **PEHMA-IDPC** の場合には haze<1.0 の透明な樹脂板を得ることができた。一方で、**PNBMA-EHPC** の場合には、モノマーではリン酸エステル銅錯体は完全に溶解していたにも関わらず、重合後の樹脂板は haze=16.2 と濁っていた。**NBMA** は **EHPC** に対する親和性が **EHMA** と比べて低かったため、ポリマー化した時には相分離が起きて濁ってしまったと思われる。溶け残りの生じていた **EHMA-PEPC**、**EHMA-LAPC**、**LAMA-EHPC**、**LAMA-LAPC** についてはモノマー溶液をろ過した後に重合を行った。モノマーとの親和性の低い銅錯体を溶解させたモノマー溶液を重合していることから、予想した通り **PEHMA-LAPC**、**PLAMA-EHPC**、**PLAMA-LAPC** の樹脂板は haze>40 以上と著しく濁っていた。一方で、**PEHMA-PEPC** は haze=1.3 の透明な樹脂を与えた。このモノマー溶液の場合、元々リン酸エステル銅錯体がモノマーにほとんど溶解しなかったため、重合後に銅錯体が析出しても haze 値への影響が非常に小さかったと推測している。

4-3-2 SEM-EDX による銅錯体の溶解状態の評価

リン酸エステル銅錯体の溶解状態を評価するために、SEM 観察およびその EDX による Cu イオンのマッピングを行った。測定結果を Figure 4-4 に示す。透明な樹脂が得られた **PEHMA-EHPC** と **PEHMA-IDPC** では析出物は見られず、均一に銅イオンが分散していた。一方、濁りの生じた **PNBMA-EHPC** と **PEHMA-LAPC** では多数の析出物が見られた。EDX マッピングの結果から析出物は銅錯体であることが分かる。**PNBMA-EHPC** の場合には析出物は 1 μm~2 μm ほどの球形であるのに対し、**PEHMA-LAPC** の場合には析出物は 1 μm 以下の小さな粒もあれば約 8 μm ほどの大きな塊があった。この違いは重合温度における銅錯体の状態の違いに起因している。銅錯体を溶解させた各モノマー溶液は 70 °C~120 °C で重合を行っているが、この温度域で **EHPC** は液体である。そのため、**NBMA-EHPC** を重合している最中に **EHPC** が析出する際には、液滴となり球形となる。これに対し、**LAPC** はこの温度域では固形のままである。そのため、**EHMA-LAPC** を重合している最中に、**LAPC** は不定形固体として析出してくる。**PEHMA-PEPC** は透明な樹脂板であったにもかかわらず、SEM 画像および EDX マッピングから少量ではあるが微小な析出物が見られた。EDX では

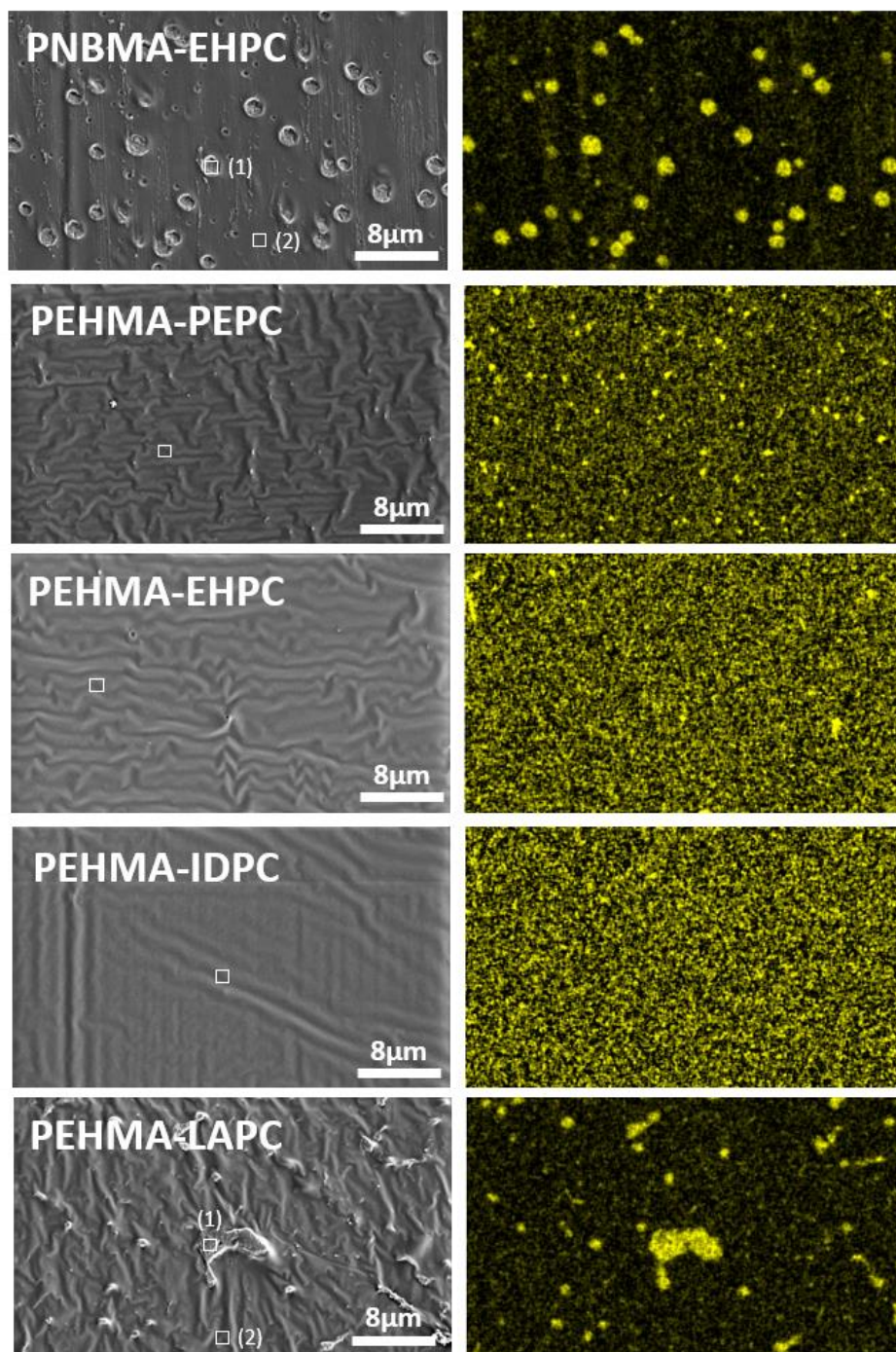


Figure 4-4. SEM images (left) and EDX maps (right) representing copper distributions of the resin plates.

透過性の高い X 線を検出し、サンプル切断面より若干内部に入り込んだ金属粒子も観察するため、SEM 画像より鮮明に銅錯体の析出物を捉えることができる [6]。EDX マッピングの結果について、ZAF 法を用いて解析し Cu 重量含有率を比較した。ZAF 法とは、EDX スペクトルの相対強度の値に、原子番号補正(atomic number、Z)、吸収補正(absorption、A)、蛍光補正(fluorescence、F)を施して濃度を求める方法である [7]。解析範囲を各 SEM 画像に四角い枠で示す。リン原子のピークはオスミウムとのピークと重なっていて定量できなかったため、C、O、Cu のピークのみを解析して Cu 重量含有率を算出した。算出結果を Table 4-2 に示す。樹脂中に銅錯体が十分な濃度で溶解した **PEHMA-EHPC**、**PEHMA-IDPC**、**NBMA-EHPC** の樹脂部分(2)の銅イオンの割合は 1%~2%と互いに近い値を示している。一方、銅錯体が十分に溶解しなかった **PEHMA-PEPC** および多くの銅錯体が析出した **PEHMA-LAPC** の樹脂部分(2)の銅イオンの割合は 0.5%程度である。析出物中の Cu 含有率はそれぞれ、**PEHMA-EHPC** の析出物(1)が 12.8%、**PEHMA-LAPC** の析出物(1)が 10.5%である。析出物同士の銅イオン含有量の違いは **EHPC** と **LAPC** の銅含有量の差に起因している。

Table 4-2. Weight ratios between oxygen, carbon, and copper contained in the areas marked with open squares in the SEM images, calculated by the ZAF correction method

Sample	Analyzed area	Weight ratio		
		C (wt%)	O (wt%)	Cu (wt%)
PNBMA-EHPC	(1) precipitate	37.2	50.0	12.8
	(2) resin	62.0	36.9	1.1
PEHMA-PEPC	resin	63.6	35.9	0.6
PEHMA-EHPC	resin	63.6	35.2	1.2
PEHMA-IDPC	resin	59.7	38.8	1.5
PEHMA-LAPC	(1) precipitate	41.1	48.4	10.5
	(2) resin	64.7	34.8	0.5

得られた樹脂板の外観観察結果を Figure 4-5 に示す。haze 値が 1 近傍の **PEHMA-PEPC**、**PEHMA-EHPC**、**PEHMA-IDPC** は透明である。haze=16.2 の **PNBMA-EHPC** は若干の濁りが見られ、haze=92.5 の **PEHMA-LAPC** は著しく濁っている。

以上の結果から、**PEHMA-EHPC** および **PEHMA-IDPC** では銅錯体とマトリックスポリマーは相溶し、透明な近赤外線吸収樹脂材料を与えると結論付けられる。

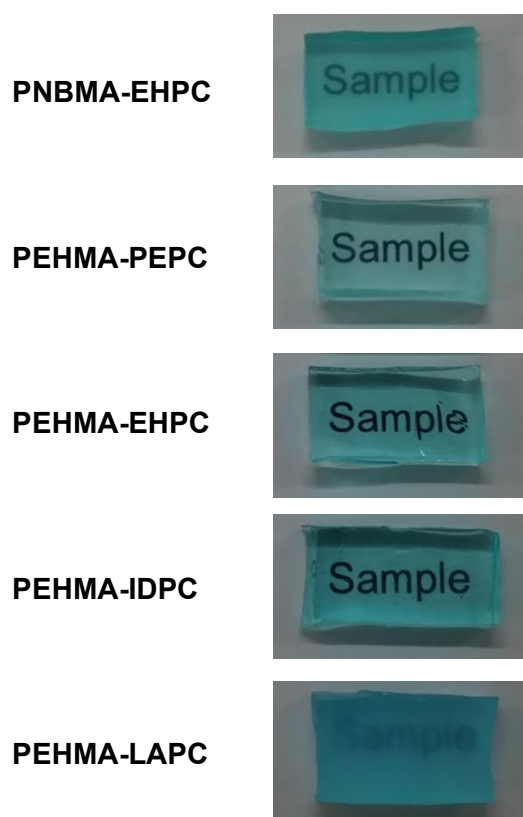


Figure 4-5. Photographs of resin plate samples.

4-3-3 銅錯体含有樹脂材料の熱的特性

十分な透明性を示した **PEHMA-EHPC** および **PEHMA-IDPC** とマトリックスポリマーそのものの物性を比較するために銅錯体含有しない **PEHMA** の熱的性質を TGA および DSC を用いて評価した。評価結果を Table 4-3 に示す。リン酸エステル銅錯体含有した樹脂板の TGA 測定で 2 段階の重量減少が見られたため、それぞれの熱分解温度 (T_d) をそれぞれ 1st decomp. (1st decomposition temperature)、2nd decomp. (2nd decomposition temperature) とする。TGA 曲線を Figure 4-6 に示す。比較のために、**EHPC** および **IDPC** の重量減少曲線も併せて示す。リン酸エステルは難燃剤として使用されることから [8]、マトリックスポリマーの熱的安定性を向上させる。**PEHMA-EHPC** と **PEHMA-IDPC** の 1 段階目の重量減少は **EHPC** および **IDPC** の重量減少が反映された結果で、2 段階目の重量減少は銅錯体によって耐熱性の向上した **PEHMA** の重量減少に因ると考えられる。以上の結果から、1 段階目の重量減少温度以下である 240 °C 以下で熔融加工条件を選定すれば樹脂の成形加工は可能であることがわかった。

次に、DSC 曲線を Figure 4-7 に示す。何れの試料の T_g も 25 °C 近傍で、銅錯体の有無に関わらず同等の値を示す。このことから銅錯体が高分子鎖の非晶状態を大きく変えずに添加物として働くことが分かる。しかし、 T_g の低さからそのまま窓ガラスの代替として使用することはできない。実用化のためには T_g を向上させる樹脂設計や合わせガラスの中間層に使用するなど、使用形態の工夫が必要となる。

Table 4-3. Thermal properties of the resin materials

sample	$T_d^{a)}$ (°C)		$T_g^{b)}$ (°C)
	1 st decomp. (°C)	2 nd decomp. (°C)	
PEHMA-EHPC	248	344	24
PEHMA-IDPC	254	341	23
PEHMA	265	—	29

a) Determined by TGA.

b) Determined from DSC second heating from 25 to 200 °C.

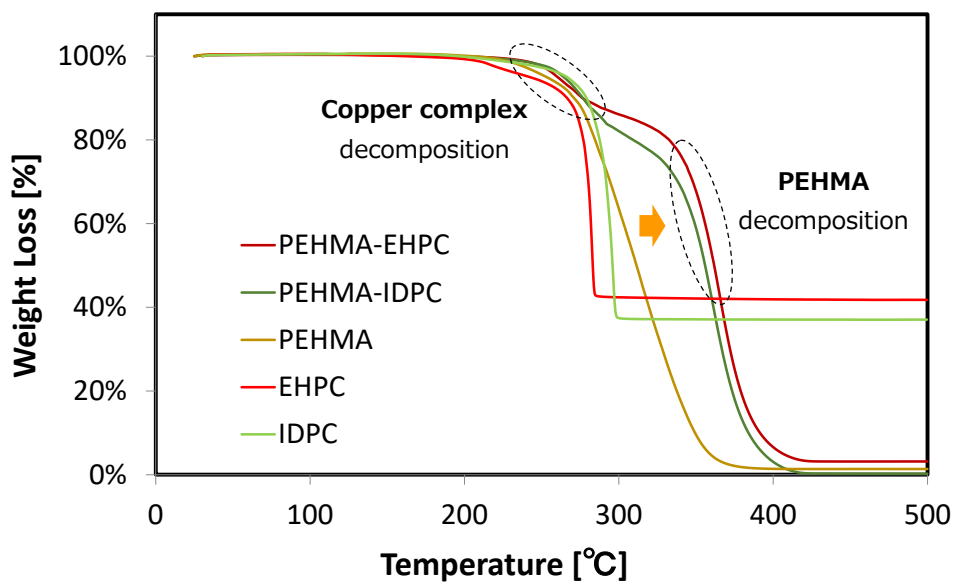


Figure 4-6. TGA curves of the resin plates.

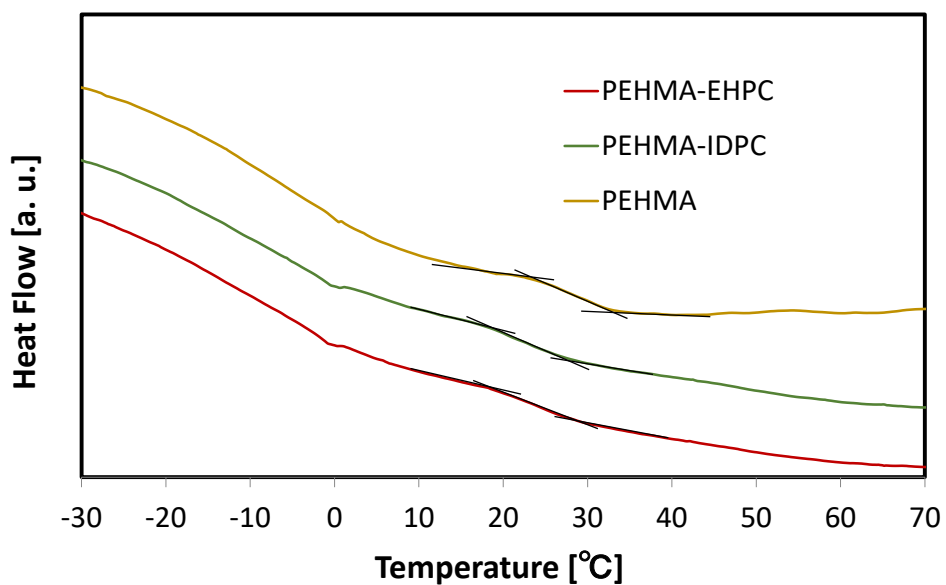


Figure 4-7. DSC second heating curves of the resin plates.

4-3-4 銅錯体含有樹脂材料の分光特性

透明性を示した樹脂サンプル **PEHMA-EHPC** および **PEHMA-IDPC** の分光スペクトルから遮熱性窓用材料としての性能評価を行った。窓用材料の遮熱性能の指標には、可視光線透過率 (visible light transmittance, T_{vis}) と日射透過率 (solar direct transmittance, T_{sol}) が用いられる。可視光線透過率は窓の明るさを、日射透過率は遮熱性能を表す。これは ISO 9050 で定義されたパラメータで、次の式から算出される。

$$T_{vis} = \frac{\sum_{\lambda=380nm}^{780nm} T(\lambda)D_{\lambda}V(\lambda)\Delta\lambda}{\sum_{\lambda=380nm}^{780nm} D_{\lambda}V(\lambda)\Delta\lambda} \quad (\text{式 1})$$

$$T_{sol} = \frac{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} T(\lambda)S_{\lambda}\Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_{\lambda}\Delta\lambda} \quad (\text{式 2})$$

D_{λ} : CIE 昼光 D_{65} の分光分布

$T(\lambda)$: 樹脂材料の分光スペクトル

$V(\lambda)$: CIE 明順応標準比視感度

$\Delta\lambda$: 波長間隔

S_{λ} : 直達日射相対値の標準スペクトル分布

D_{λ} 、 $V(\lambda)$ 、 $\Delta\lambda$ および S_{λ} も ISO 9050 で定義されている。2008 年に足永らによって市販の窓ガラス用の日射遮蔽フィルムの遮熱性能が調査された。フィルムの分光スペクトルから T_{vis} および T_{sol} が算出され [9]、 T_{vis} が 80%以上の十分な明るさを有する市販品の T_{sol} は 63%~67%であった。高い T_{vis} を維持しながら T_{sol} を下げることができればより遮熱性能を向上させることができる。

PEHMA-EHPC および **PEHMA-IDPC** と銅錯体を含有しない **PEHMA** の分光スペクトルを Figure 4-8 に示す。**PEHMA-EHPC** と **PEHMA-IDP** はほぼ同じスペクトルを示し、3-3-3 節で確認した各銅錯体の分光特性がそのまま反映されている。これは、リン酸エステル銅錯体を溶解している媒体がモノマーからポリマーに変化しても錯体構造を維持し続けることを意味している。この結果から、各樹脂板の可視光線透過率および日射透過率を算出した。その結果を Table4-4 に示す。**PEHMA-EHPC** および **PEHMA-IDPC** 共に T_{vis} は 80%以上となり、 T_{sol} は 50%以下と得られた。足永らの論文のデータと今回得られた結果を Figure 4-8 に比較する。青のプロットは市販の日射遮蔽フィルムのデータを示し、オレンジのプロットは今回作成した樹脂板のデータを示す。また、透過率はサンプルの厚みによっても変化する。そこで、**PEHMA-EHPC** の厚みを変えながらシミュレーションで求めた T_{vis} および T_{sol} の値

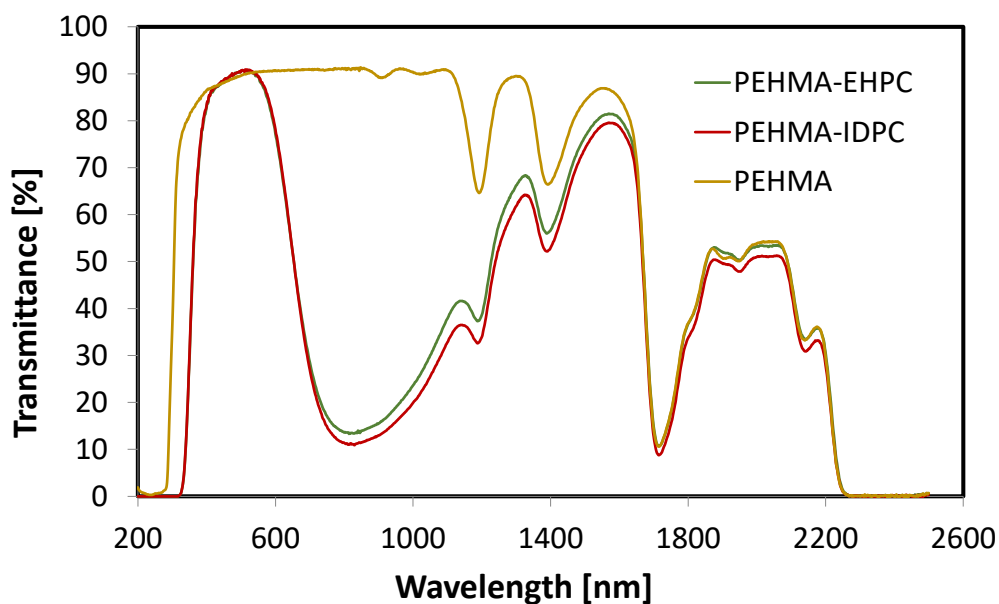


Figure 4-8. Transmittance spectra of **PEHMA-EHPC**, **PEHMA-IDPC**, and **PEHMA** (thickness = 3.0 mm, concentration of Cu^{2+} = 0.10 mmol/g)

Sample	T_{vis} (%)	T_{sol} (%)
PEHMA-EHPC	85	49
PEHMA-IDPC	85	48

Figure 4-4. T_{vis} and T_{sol} values calculated from the transmittance spectra of the resin plates

を Figure 4-8 に点線で示す。樹脂板の反射率は、一般的なアクリル樹脂の 7% を用いた。銅錯体を含有した樹脂板はいずれの厚みにおいても、市販の日射遮蔽フィルムと比べて高い可視光線透過率は維持しながら高い遮熱性能を示している。したがって、第 1 章で述べた本論文の目標である高 T_{vis} と低 T_{sol} を達成している。この樹脂を窓材用途に適用することで、室内に明るさを保ちつつも、建屋内への太陽光からの熱エネルギーの流入を抑制することができ、夏場の冷房エネルギー低減が期待される。リン酸エステル銅錯体は 700 nm~1200 nm の近赤外領域を選択的に吸収しているが、1200 nm~2000 nm の中赤外領域を吸収する赤外線吸収材料（例えば Indium-tin-oxide や antimony-doped-tin-oxide などが挙げられる）と組み合わせるとより長波長側の赤外線を遮蔽すれば、さらに遮熱能力を向上できる。赤外線吸収材料の配合による遮熱性能の調整は、基礎的な研究の目途がついて商品化に進む段階での課題と考えている。

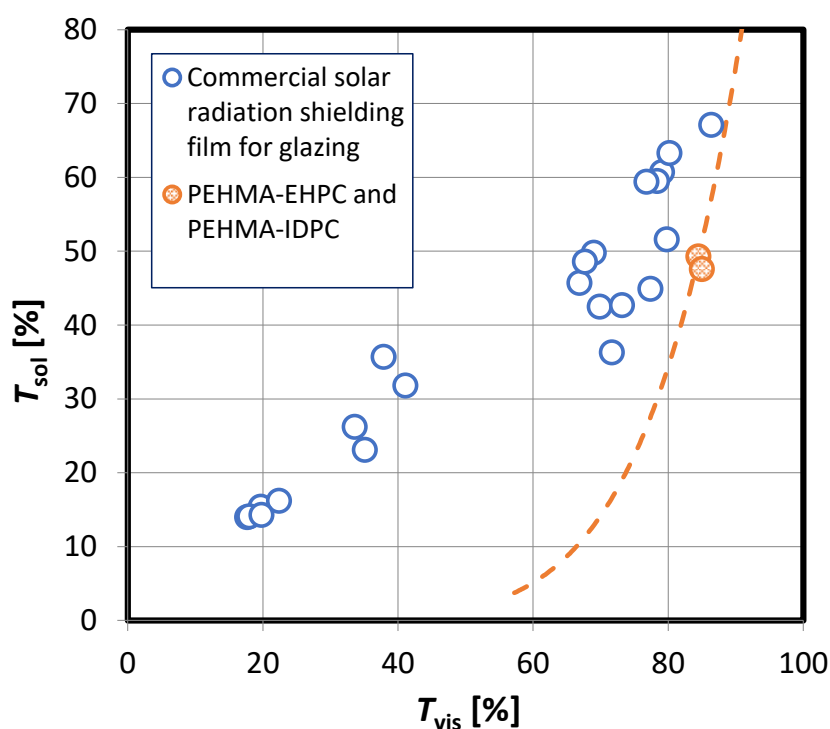


Figure 4-8. Correlations between the visible light transmittance and the solar direct transmittance of resin materials. The data on commercially available solar radiation-shielding films were taken from ref [9]. The dotted line represents the T_{sol} vs. T_{vis} curve calculated for **PEHMA-EHPC** plates of different thicknesses with the reflectance set equal to 7%.

4-4 結論

本章では、第2章で得られたリン酸エステル銅錯体の溶解性に関する知見と第3章で得られたリン酸エステル銅錯体の耐熱性に関わる知見を活用して、耐熱性銅錯体を含有する樹脂材料の作成と評価を行い、以下の結論を得た。

- (1) 第3章で作成した銅錯体について、アルキルメタクリレートのモノマーおよびポリマーへの溶解性を評価した。その結果、マトリックスポリマーを **PEHMA** として銅錯体を **EHPC** および **IDPC** とした時に透明な樹脂材料を得ることが出来た。
- (2) 配位子として用いているリン酸エステルの置換基とマトリックスポリマーが親和性を有していることに加えて、置換基が分岐構造を有していることで銅錯体の結晶化が阻害されて非晶質となっていることが銅錯体の溶解性に寄与する。
- (3) **EHPC** および **IDPC** を含有した樹脂材料の TGA と DSC を測定し、熱的性質を評価した。
- (4) **EHPC** および **IDPC** を含有した樹脂材料の分光スペクトルを測定し、遮熱特性を計算した結果、80%以上の可視光線透過率を維持しながら日射透過率は 50%以下に抑制でき、遮熱性窓用材料として好適な性能を有していることが示された。

4-5 参考文献

- [1] L. H. Sperling. Introduction to Physical Polymer Science; John Wiley & Sons: Hoboken, 2015.
- [2] A. Kitahara and K. Kon-no. Mechanism of Solubilization of Water in Nonpolar Solution of Oil-Soluble Surfactants: Effect of Electrolytes. *J. Phys. Chem.* **1966**, vol. 70, no. 11, pp. 3394-3398.
- [3] 今野紀二郎, 上野雄二, 石井靖人, 北原文雄. スルホコハク酸ジアルキルの塩の非水溶液における水の可溶化の温度依存性. *日本科学雑誌* **1971**, vol. 92, no. 5, pp. 381-386.
- [4] K. Kon-no and A. Kitahara. Solubility behavior of water in nonaqueous solutions of oil-soluble surfactants: Effect of molecular structure of surfactants and solvents. *J. Colloid Interf. Sci.* **1971**, vol. 37, no. 2, pp. 469-475.
- [5] 北原文雄. 有機溶媒中での界面活性剤の物性. *油化学* **1985**, vol. 34, no. 8, pp. 46-51.
- [6] SEM と友だちになろう; 株式会社日立ハイテクノロジーズ: 東京, 2013.

- [7] 副島啓義. 電子線マイクロアナリシス; 日刊工業新聞社: 東京, 1987.
- [8] 尾崎庄一郎. 含リン難燃剤. *高分子* **1973**, vol. 22, no. 253, pp. 235-239.
- [9] 足永靖信, 伊藤大輔, 藤本哲夫. 建築窓ガラス用フィルムの分光特性に関する調査. *日本建築学会技術報告集* **2008**, vol. 14, no. 28, pp. 487-490.
- [10] H. Katono, T. Sakagami, M. Shoji and T. Ogihara. Introduction of Cu(II) Complex into Transparent Synthetic Resin and Optical Function of the Resin as a Near-Infrared Ray Cutoff Filter. *J. Appl. Poly. Sci.* **1998**, vol. 67, pp. 903-912.

第5章 銅錯体含有樹脂材料の耐光性評価

5-1 緒言

有機系の近赤外線吸収染料は樹脂への溶解性が高く透明な樹脂材料を作成することができるという利点がある一方で、耐久性が著しく低いという欠点を有するため、適用分野に制限がある。

一般に、有機染料は光照射により Jablonski diagram [1]で示されるように励起して高いエネルギー状態にある分子または分子集合体が生成する。光励起状態にある有機染料は、吸収した光エネルギーに相当するエネルギーだけ活性化され [2]、望ましくない光劣化反応を引き起こしやすい。また、光励起した有機染料からのエネルギー移動によって singlet oxygen や superoxide anion を生じ、それらが有機染料を攻撃することで光劣化が引き起こされるルートがあることも知られている [3] [4]。有機染料の光劣化はこのような励起状態の分子から始まることから、光劣化防止のために染料の励起状態をできるだけ早く基底状態に戻す工夫や励起状態のエネルギー移動で生ずる活性種を取り除く対策が報告されている [5]。

励起状態を基底状態に戻す技術としては、励起状態の有機染料や一重項酸素等から charge を受け取って、それ自身は変化を起こすことなく失活させることのできる消光剤の利用がある。Y. Miyashita らは oxonol 色素の消光剤として 4,4'-bipyridinium を用いて耐久性を向上させることで、DVD-R 記録材料用の色素に実用化した [6]。また、biradical としての反応性を有する基底状態の酸素が酸化剤となり、染料の過酸化物を經由して連鎖反応で酸化する自動酸化機構による光劣化を抑える場合には、ホスファイト系やフェノール系などの酸化防止剤の添加が有効な手段となる。また、K. Funabiki らはシアニン色素の安定性向上のために用いているカウンターアニオンやシアニン色素それ自体に F 原子を組み込むことで、色素自体の安定性が向上し高い耐熱性及び耐光性を示すことを報告している [7] [8]。他にも色素自体の安定性を高めるために様々な分子設計が行われている。上述のとおり様々な手法による近赤外線吸収染料の耐光性向上が試みられ、一部は記録材料やレーザーフィルター等の分野において実用化されている。しかし、窓用材料のような屋外で使用して長時間太陽光に晒される用途には、現状の近赤外線吸収染料の耐光性は十分でなく、さらに改善が必要とされる。

金属イオンを含有する近赤外吸収染料は、他の近赤外線吸収染料と比べて耐光性の高いものが多い [9] [10]。そのため、本研究で開発した **EHPC** も高い耐光性を有することが期待される。著者の知る限り、これまでにリン酸エステル銅錯体の耐光性の研究は報告されていない。そこで、本章では **EHPC** と **EHPC** を含有した樹脂材料の耐光性を調査した。EHPC

の位置づけを明確にするために、市販の近赤外線吸収染料と比較した。耐光性試験には後述する xenon weather meter を使用し、ISO 4892 で定められた手法で試験を行った。また、さらに耐光性を向上させるために、樹脂マトリックスに嵩高いメタクリレートを使用しその耐光性を評価した。

5-2 実験

5-2-1 試薬

2-chloro-3-[2-(1,1,3-trimethylbenz[e]indolin-2-ylidene)ethylidene]-1-[2-(1,1,3-trimethylbenz[e]indolium-2-yl)vinyl]cyclohexene *p*-toluenesulfonate (**CYAN**, 98%)、bis(4-dimethylaminodithiobenzil)nickel(II) (**DINI**, 98%)、2,4-bis[4-(Diethylamino)-2-hydroxyphenyl]squaraine (**SQAR**, 98%)、copper(II) 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxy-2,3-naphthalocyanine (**NAPH**, 97%)、methyl isobutyl ketone (**MIBK**, 99.5%)、2-ethylhexyl methacrylate (**EHMA**, 99%) *t*-butyl methacrylate (TBMA, 98%)、isobornyl methacrylate (**IBMA**, 85%)、dicyclopentanyl methacrylate (**CYMA**, 95%) は東京化成から購入した。methanol (**MeOH**)、copper(II) benzoate anhydrous は関東化学から購入した。汎用の polymethyl methacrylate (**PMMA**, Grade; LG21)は住友化学(株)から購入した。**EHPC** は第2章にて合成したものをを用いた。

5-2-2 装置

サンプルの濁り度合いを表す haze 値はヘイズメーター(日本電色工業(株), NDH2000)を用いて測定した。UV/VIS/NIR スペクトルは分光測定器((株)日立ハイテクサイエンス, U-4100)を用いて測定した。測定波長域は 250 nm~2500 nm とした。リン酸エステル銅錯体の溶解状態は、scanning electron microscopy (SEM) combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)を用いて観察した。SEM-EDX は SU-8220 (日立テクノロジーズ)に QUANTAX FlatQUAD X 線電子顕微鏡 (Bruker Japan) を接続して、3 kV の加速電圧をかけて観察した。示差走査熱量 (DSC) 測定には DSC3+ analyzer (メトラー・トレド(株))を用いた。DSC 測定は N₂ を 50 ml/min 流しながら 10 °C/min の速度で昇温し、-50 °C~200 °C の範囲で測定を行った。試料の熱履歴を解除するために、2nd scan の結果からガラス転移点 (*T_g*) を決定した。耐光性は GX75 xenon weather meter (スガ試験機(株))を用いて 300 nm~400 nm の照射強度が 60 W/m² の条件で調べた。

5-2-3 近赤外線吸収染料溶液の作成

以下の方法で近赤外線吸収染料を **MIBK** に溶解させて試験サンプルを作成した。吸光度は光路長 3 mm の石英セルに入れた時に最大吸収波長の吸光度が約 1.0 となるように調整した。**EHPC** (0.87 g) を **MIBK** (19.13 g) に溶解させた。市販近赤外線吸収染料の場合は **MIBK** (20.00 g) に対して、**CYAN** (0.4 mg)、**DINI** (2.7 mg)、**SQAR** (2.4 mg)、**NAPH** (2.2 mg) をそれぞれ溶解させた。また、検証実験用に copper(II) benzoate anhydrous (0.0413 g) をメタノール (10.02 g) に溶解させて試験サンプルを作成した。

5-2-4 近赤外線吸収染料含有樹脂板の作成

5-2-4-1 重合法による樹脂板の作成 (**EHPC** および **SQAR** 含有樹脂板)

メタクリレートモノマー (**EHMA**、**TBMA**、**IBMA** あるいは **CYMA** ; 19.13 g) に **EHPC** (0.87g) を溶解し銅イオン濃度を 0.10 mmol/g に調整した **EHPC** モノマー溶液を得た。次に、**MMA** (20.00 g) に **SQAR** (2.4 mg) を溶解し、**SQAR** モノマー溶液を得た。これらのモノマー溶液に重合開始剤として *t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate (0.20 g) と重合速度調整剤として α -methyl styrene (0.20 g) を添加した。得られたモノマー溶液を濾過した後、厚さ 3 mm のディスク形成用のモールドに注入して注型重合を行った。重合は 70 °C で 17 h、120 °C で 1 h の温度プログラムで行った。その後、離型して樹脂板を得た。

5-2-4-2 キャスト法による樹脂板の作成 (**CYAN**、**DINI** および **NAPH** 含有樹脂板)

近赤外線吸収染料 (**CYAN** (0.8 mg)、**DINI** (1.3 mg) あるいは **NAPH** (8.5 mg)) と **PMMA** (5.00 g) を **MIBK** (20.00 g) に溶解しキャスト液を作成した。得られたキャスト液を各々 10 cm × 10 cm のガラス板の上に垂らした後、60 °C で乾燥して透明樹脂板を得た。厚みはそれぞれ **CYAN** 含有樹脂版で 0.24 mm、**DINI** 含有樹脂版で 0.30 mm、**NAPH** 含有樹脂版では 0.32 mm であった。

5-2-5 耐光性評価試験

プラスチックの耐光性評価には実験室光源暴露試験が用いられる。この試験は人工的に自然環境で太陽光に暴露する方法で、屋外環境よりも光劣化を加速させて短時間で評価を行うことができ、同じ光源を使えば比較的再現性が良いという特徴がある [11]。ISO4892 に試験方法が定義されており、光源としてはキセノンアークランプ、オープンフレームカーボンアークランプ、紫外線カーボンアークランプが指定されている。Figure 5-1 に各光源の分

光分布の例を示す [12]。これらの光源の中でキセノンアークランプの分光分布が最も太陽光線に近く、促進対抗試験の主流となっている。今回の試験ではキセノンアークランプを搭載した xenon weather meter (GX75) を使用した。試験条件は、300 nm～400 nm の紫外線強度 60 W/m²・ブラックパネル温度 63 °C・降雨なしとした。染料溶液は 24 h、樹脂サンプルは 1000 h 試験を行った。JIS K6718「プラスチックメタクリル樹脂板」の製品規格にキセノン 1000 h と定められており、この条件に準拠した。

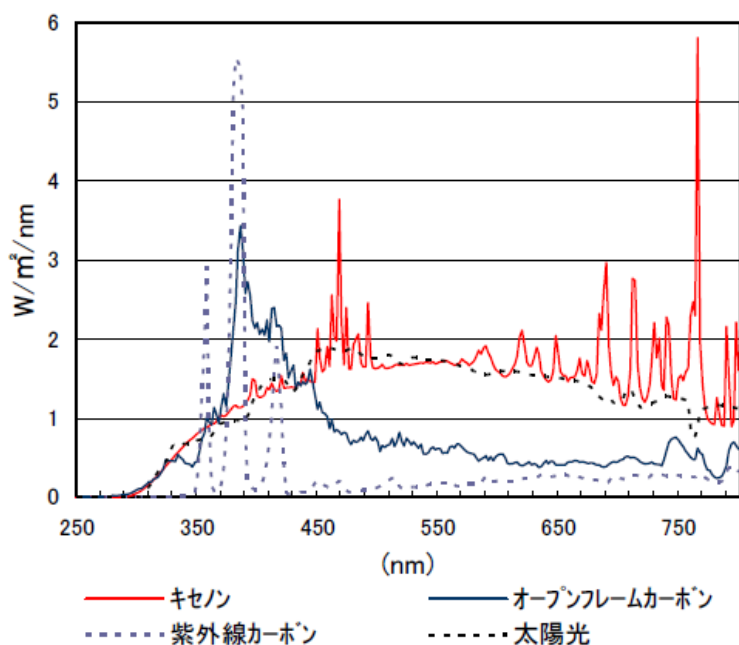


Figure 5-1. Emission spectra of different light sources [12].

5-3 結果と考察

5-3-1 近赤外線吸収染料溶液の耐光性評価結果

近赤外線吸収染料単体の耐光性を調べるために、EHPC および市販近赤外線吸収染料の MIBK 溶液を作成した。Figure 5-2 に各染料の化学構造を示す。5-2-3 節記載の要領で作成した染料溶液を xenon weather meter にセットして耐光性を評価した。耐光性試験では内温が 50 °C～60 °C まで温度上昇することから、溶媒の揮発を防止するために染料溶液を耐圧バイアルに入れて密封したものを用いた。耐光性試験中に経時毎に各染料溶液をサンプリングして吸光度を測定した。最大吸収波長の吸光度で規格化したプロットを Figure 5-3 に

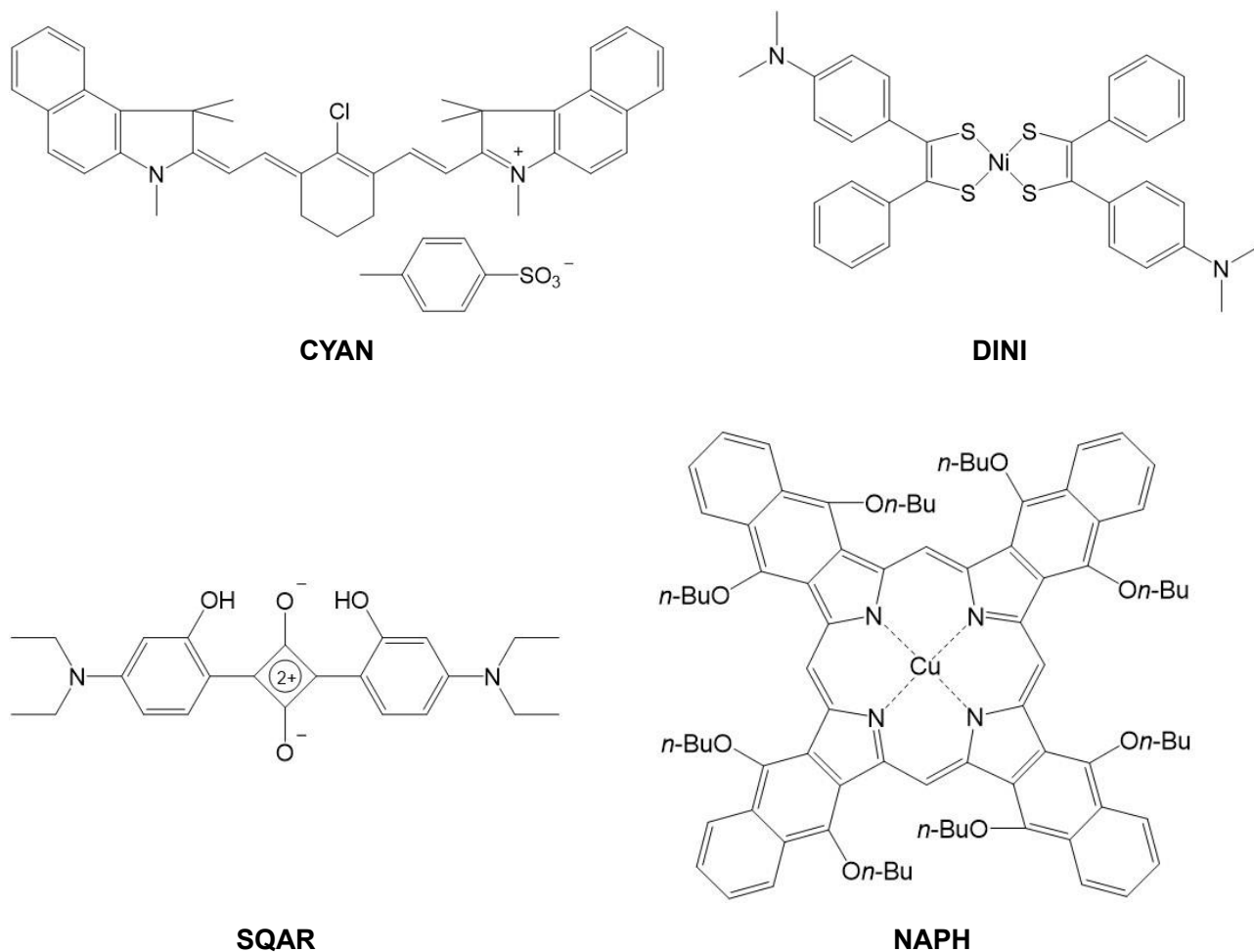


Figure 5-2. Chemical structures of near-infrared absorbing dyes used here.

示す。4種類の市販の近赤外線吸収染料の吸収は短時間で消失してしまった。比較的耐久性が高い **DINI** の吸収も 2 h 後には無くなっていた。これらは近赤外線吸収染料の光劣化による。これに対し、**EHPC** 溶液は 24 h 試験後も 90% 以上の吸光度を保持していた。Figure 5-3 に示した吸光度変化から半減期を計算した結果を Table 5-1 に示す。**CYAN** および **NAPH** は 0.5 h 後に吸収が消失してしまっていたため半減期を算出することができなかった。**DINI** は 0.39 h、**SQAR** は 0.14 h であるのに対して、**EHPC** は 185 h と市販近赤外線吸収染料の耐光性を 3 桁も上回った。**EHPC** の吸収スペクトルの経時変化を Figure 5-4 に示す。最大吸収波長および吸収波形はほとんど変化していない。以上の結果から、**EHPC** は市販の近赤外線吸収染料と比べて著しく優れた耐光性を示す。

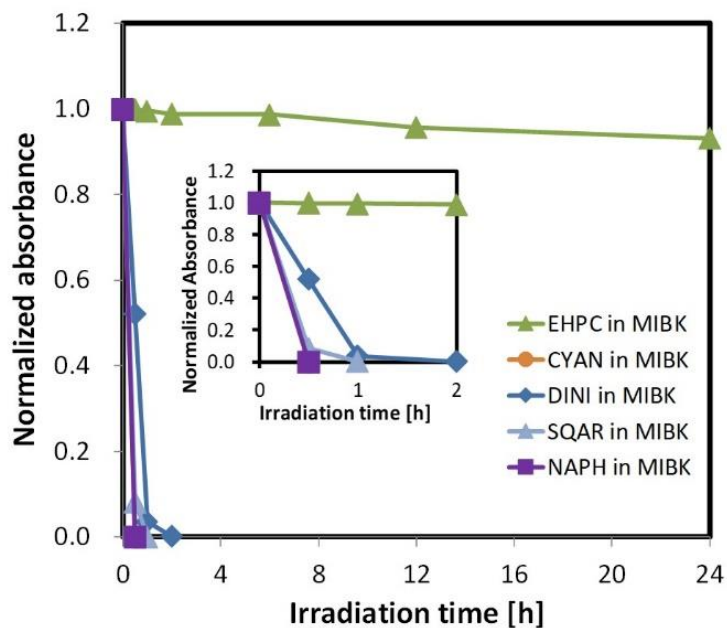


Figure 5-3. Time dependence of normalized absorbance of near-infrared absorbing dyes dissolved in **MIBK** under ultraviolet irradiation.

Table 5-1. Half-lives of near-infrared absorbing dyes, evaluated by light stability tests.

Near-infrared absorbing dye	Half-life in MIBK (h)
EHPC	185
CYAN	< 0.01
DINI	0.39
SQAR	0.14
NAPH	< 0.01

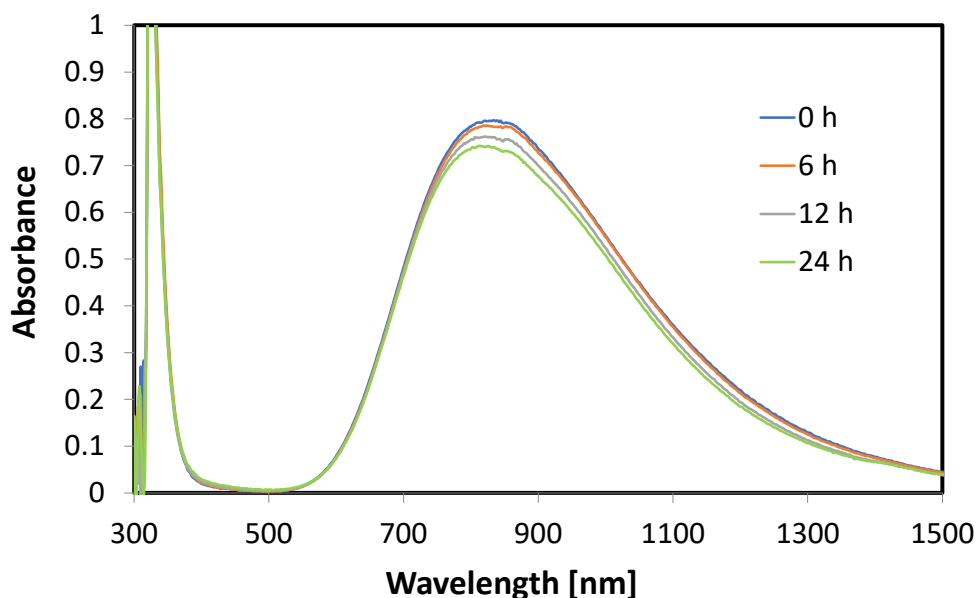


Figure 5-4. Absorption spectrum of **EHPC** contained in **MIBK**, recorded during the light stability test.

本章で使用している **DINI** は Ni の錯体であり、他の有機染料よりも高い耐光性を示す。しかし、**EHPC** はそれを上回る耐光性を示している。ここで、**EHPC** および他の近赤外線吸収染料の化学構造と耐光性の関係について考察する。5-1 節の緒言で述べた通り、光照射により発生した singlet oxygen や superoxide anions が近赤外線吸収染料を攻撃して光劣化が引き起こされる。市販の近赤外線吸収色素は、分子構造全体に共役不飽和結合の π - π^* 遷移により近赤外線吸収機能を発現している。**DINI** のようなジチオレンニッケル錯体の場合にも、近赤外線吸収時に Ni イオンを含めた共役不飽和結合が励起して活性化する [13] [14]。活性化した **DINI** の一部が光照射により発生した singlet oxygen によって攻撃されて酸化物となり [15] [16]、Ni-S 結合が切断されて近赤外領域の吸収が消失する [17]。

一方、**EHPC** は d-d 遷移による近赤外領域の吸収と配位子-金属電荷移動吸収 (LMCT) による 300 nm 付近の吸収を有する。d-d 遷移は金属内の電子移動であり、銅錯体は殆ど活性化しない。LMCT では配位している酸素原子から金属イオンへの電子移動が起きる。G. Ferraudi らの銅錯体の光反応に関する総説 [18]には銅錯体が分解する光反応がいくつか紹介されており、LMCT によって配位子から金属への電子が移動することで酸化された配位子が他の有機サイトと結合する反応や、配位子自体が酸化分解を引き起こす反応などが挙げられている。これらの反応はいずれも配位子が酸化されることによって引き起こされて

いる。これに対し **EHPC** の配位子リン酸エステルは、酸化還元されにくく安定性が高い [19]。酸素原子あるいは酸素原子と共役している 5 価のリン原子は酸化に対して不活性である。加えて、リン酸エステル置換基には不飽和結合がなく、配位子構造全体が酸化に対して不活性である。そのため光照射時にも **EHPC** はほとんど変化しないと考えられる。この推論が妥当かどうかを調べるために検証実験を行った。

酢酸銅一水和物をメタノールに溶解させて銅錯体溶液を作成し、近赤外線吸収染料と同様に耐光性試験を行った。吸光度の経時変化を Figure 5-5 に示す。酢酸銅一水和物溶液は **EHPC** と比べて吸光度が低下する割合が大きく、24 h 経過後には初期値の半分程度に減少していた。これから半減期を計算すると 22.2 h と得られ、銅錯体同士でも配位子の違いによって耐光性が異なることを裏付けることができた。

酸化に対して安定なリン酸エステルを配位子とした銅錯体の d-d 遷移に基づく近赤外吸収を利用することで、化学構造中に不飽和結合や硫黄原子などの酸化部位を含まず、耐光性を飛躍的に向上させた近赤外線吸収染料を得ることができた。

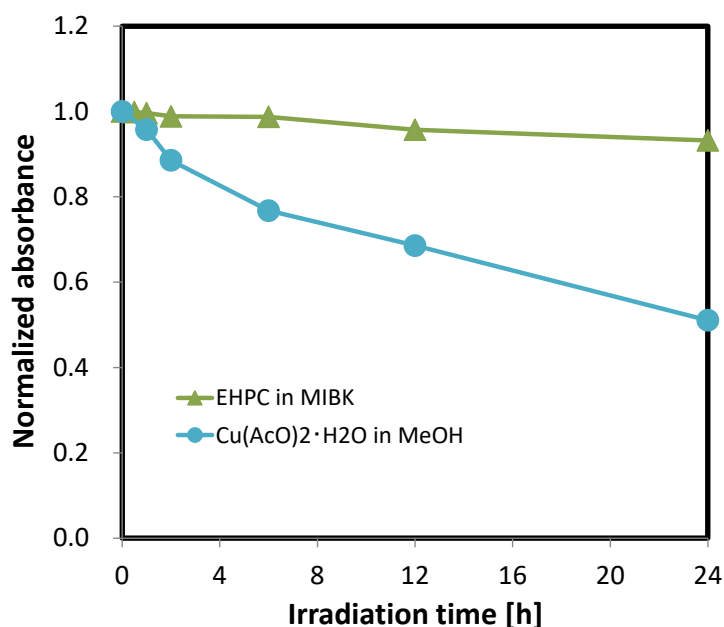


Figure 5-5. Time-dependence of normalized absorbance of **EHPC** and $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dissolved in **MIBK** under ultraviolet irradiation.

5-3-2 近赤外線吸収樹脂材料の耐光性評価結果

次に、2-3 節で述べた要領で各近赤外線吸収染料を含有させた樹脂材料を作成し、耐光性を評価した。EHPC 含有させたアクリル樹脂材料は第 4 章で作成した PEHMA-EHPC を用いた。SQAR については MMA に溶解させた後に型内で塊状重合して厚さ 3 mm の樹脂板を得ることができた。CYAN、DINI、NAPH については、SQAR と同様に塊状重合によって樹脂板を得ようとしたが、染料が開始剤のラジカルにより分解されてしまったため、得られた樹脂板の近赤外領域の吸収がなくなっていた。そこで、染料とラジカルの接触を避けるために、塊状重合法ではなく 5-2-4-2 節に記載のフィルムキャスト法で樹脂サンプルを作成した。市販の PMMA と各染料を所定量の MIBK に溶解させたのち、樹脂溶液をガラス板にキャストした後に乾燥させて樹脂板を得た。樹脂板の膜厚はそれぞれ 0.35 mm、0.30 mm、0.31 mm であった。作成した樹脂板の耐光性試験を実施し、経時で樹脂板を取り出して分光スペクトルを測定した。最大吸収波長における透過率の経過時間変化を Figure 5-6 に示す。CYAN、DINI、NAPH 含有樹脂材料は 100 h 経過時点で近赤外吸収が消失した。この 3 つの樹脂に比べ SQAR 含有樹脂の近赤外吸収の消失速度は遅いが、初期の透過率が 30%程度であったものが 1000 h 経過時点で 80%近くにまで上昇した。一方、EHPC 含有樹脂の透過率は安定で 1000 h 経過時点でも近赤外吸収を維持していた。樹脂の耐光性試験の結果は

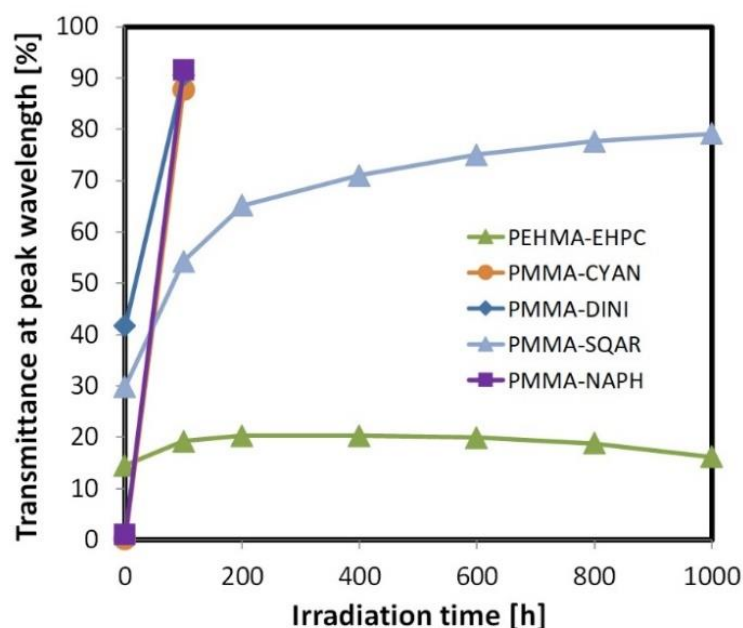


Figure 5-6. Time-dependence of transmittances of resin plates containing near-infrared absorbing dyes under ultraviolet irradiation.

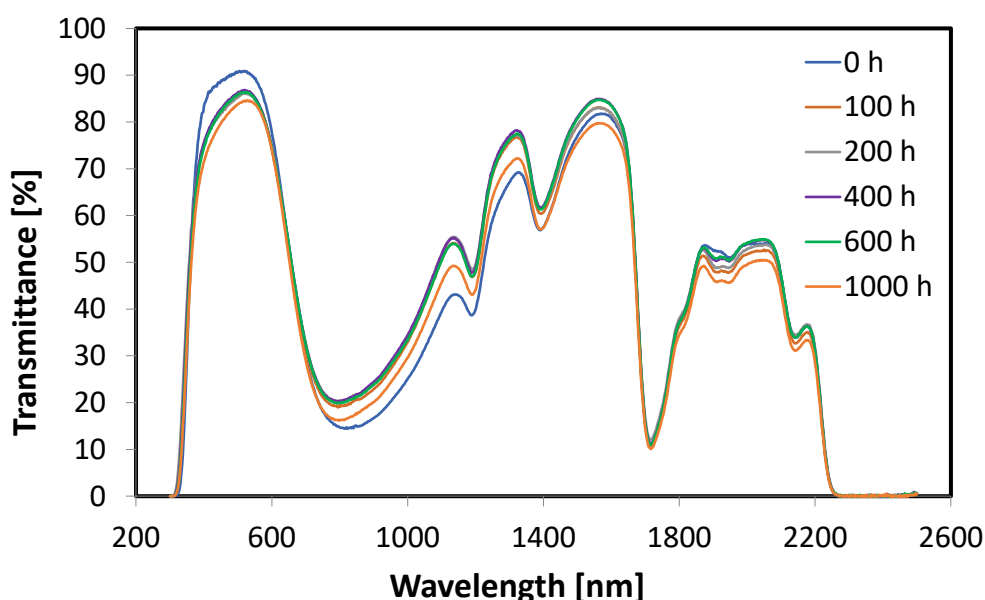


Figure 5-7. Transmittance spectra of a resin consisting of PEHMA-EHPC, recorded at different times.

近赤外線吸収染料溶液の耐光性の高さを反映している。PEHMA-EHPC の分光透過率の経時変化を Figure 5-7 に示す。100 h 経過時点で近赤外領域の透過率が若干上昇したものの、それ以降 1000 h まで透過率曲線の形状は大きく変化せず、安定した分光スペクトルを示す。

EHPC 含有樹脂は市販の染料含有樹脂と比べて高い耐光性を示すが、その分光スペクトルは若干時間と共に変化する。ここで、この経時変化についてさらに考察する。一般的な有機染料の光劣化の場合には透過率もしくは吸光度は経時的に変化し続ける。しかし、PEHMA-EHPC の場合には最初の 100 h で透過率が上昇した後、透過曲線の形状は大きく変化しない。Figure 5-7 で示した近赤外領域の分光透過率変化の拡大図を Figure 5-8 に示す。この 100 h で近赤外領域の透過率は上昇する。樹脂に光照射すると樹脂の温度が上昇して T_g 以上となり、水分が樹脂中を容易に拡散しやすくなる。分光透過率の変化は、吸着した水分が樹脂中を拡散し EHPC と配位したことによると推察できる。EHPC の MIBK 溶液に銅イオンに対してモル比 6 倍量の水を添加したところ、青色の沈殿物が発生した。沈殿物の吸光スペクトルを測定したところ、最大吸収は 798 nm であり、樹脂の耐光性試験後の最大吸収波長と一致した。この結果は、耐光性試験時の樹脂サンプルの最大吸収波長のシフトが水分の配位によるとの考察を支持している。また、近赤外領域の透過率は 200 h 後まで上昇し続けたが、その後反転して徐々に減少していった。透過率の低下は耐光性試験時に樹脂中に徐々に濁りが生じていったことに起因しており、可視領域も同様の変化を示してい

る。水分が配位した **EHPC** が徐々に樹脂中で析出して樹脂の濁りが増加すると考えられる。

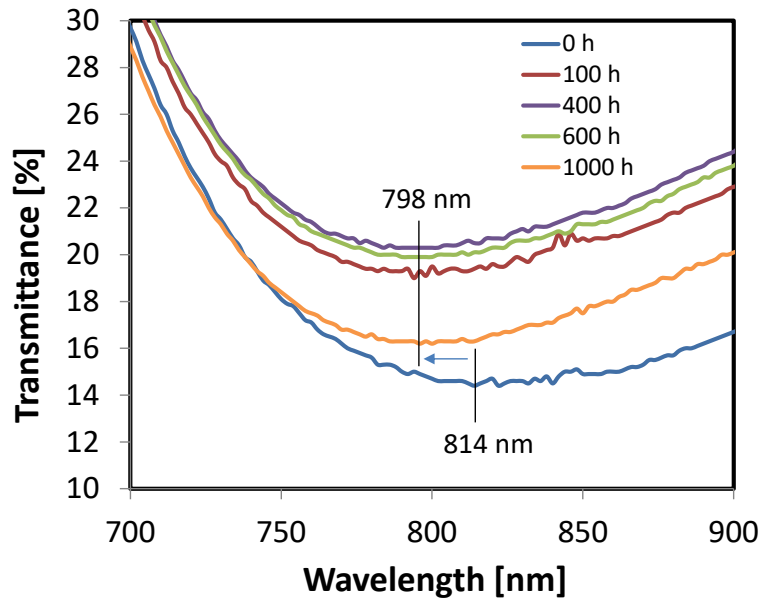


Figure 5-8. Magnified view of the NIR region of the transmittance spectra in Figure 5-7.

5-3-3 マトリックスポリマーの T_g 向上

前節で述べた考察結果から、光照射時の分光スペクトルの変化を抑えるため方法を提案する。**EHPC** 含有樹脂材料中の水分拡散を抑制するためには、マトリックスポリマーを改良する必要があるが、その手法としては次の2つが考えられる。(1) 樹脂の疎水性を高め吸湿を抑制する。(2) 樹脂中の水の拡散速度を下げて水が銅錯体に到達しにくくする。(1) の場合には、**PEHMA** の選択ですでに疎水性が高められていることに加えて、さらに樹脂を疎水化すると銅錯体との親和性のバランスが崩れて銅錯体が析出してしまふ懸念がある。そこで、(2) の手法を選択した。(2) に方針に対処するために、マトリックスポリマーに

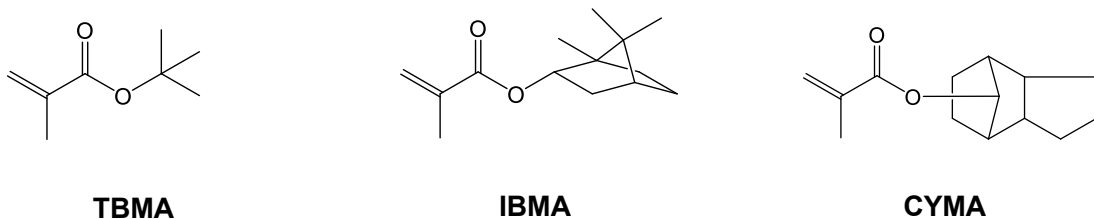


Figure 5-9. Chemical structures of bulky methacrylate.

嵩高いメタクリレートを使用して T_g を高めることにした。これにより水分だけでなく光暴露中に発生する活性種の拡散も抑制することができる。マトリックスポリマーの改良で樹脂材料の耐久性を向上させている研究は散見される。S. H. Koo らはマトリックスポリマーを架橋することで quinone 型の近赤外線吸収染料を含有した樹脂材料の耐久性を向上させている [20]。また、T. H. Lee らはマトリックスポリマーの T_g を上げることによって diimmonium 型の染料を含む樹脂の耐熱性を向上させている [21]。著者の考案する方法でも **EHPC** 含有樹脂材料の耐光性の向上が期待できる。

疎水性の銅錯体 **EHPC** を樹脂中に導入するために疎水基性メタクリレートを選定したことから、 T_g 向上のために Figure 5-9 に示す疎水性で嵩高い構造を有するメタクリレート 3 種を選定した。**EHPC** は **TBMA**、**IBMA**、**CYMA** のいずれにも溶解し、モノマー溶液を得ることができた。得られたモノマー溶液に開始剤を加えて型内で塊状重合を行い、厚さ 3 mm の樹脂板を得た。樹脂板の評価結果を Table 5-2 に示す。全試料の T_g は 100 °C 以上であり、**PEHMA-EHPC** (22 °C) と比べて十分に高い T_g をもつ。**PIBMA-EHPC** は haze=1.0 で透明であった。**PTBMA-EHPC** は haze=7.4 であり、僅かに濁りを生じる。**PCYMA-EHPC** は透明な樹脂材料が得られたが、樹脂が脆いため樹脂板を型から剥がして取り出す際に樹脂板がバラバラになってしまい、haze 測定可能な大きさのサンプルを得ることができなかった。また、4-3-2 節と同様に SEM/EDX 観察を行い、**EHPC** の溶解状態を観察した。SEM 画像および EDX マッピングの結果を Figure 5-10 に示す。**PIBME-EHPC** と **PCYMA-EHPC** には析出物はなく、銅イオンは樹脂中に分散する。一方、**PTBMA-EHPC** では銅錯体と推定される析出物が見られる。これらの結果は haze 測定結果と整合する。**PTBMA** の *t*-butyl 基はエステル部の炭素原子数が 4 であるため、**PIBMA** や **PCYMA** と比べて疎水性が低い。このため **PTBMA** と **EHPC** の親和性が低く、重合中に一部の **EHPC** が析出したと考えられる。

透明な樹脂材料の **PIBMA-EHPC** と **PCYMA-EHPC** の耐光性を評価した。Figure 5-6 と同様に耐光性試験中に経時で樹脂板を取り出して分光スペクトルを測定した。最大吸収波長における透過率の経過時間変化を Figure 5-11 に示す。**PIBMA-EHPC** の場合には、耐光性試験により樹脂表面の劣化が進んで不透明さが増していったため、透過率が減少していった。**PCYMA-EHPC** の場合には、耐光性試験の後も樹脂材料は透明性を保っており、1000 h 経過した後も近赤外領域の最大吸収波長における透過率はほとんど変化しなかった。**PCYMA-EHPC** の分光透過率の経時変化を Figure 5-12 に示す。Figure 5-7 で示される **PEHMA-EHPC** の場合には 100 h 経過時点で透過率が上昇したのに対し、**PCYMA-EHPC** では 1000 h 経過時点でも透過率はほとんど変化せず、安定している。以上の結果から、マト

Table 5-2. T_g and haze values of the resin plates.

Sample	T_g ^{a)} (°C)	Polymer haze (%)
PTBMA-EHPC	105	7.6
PIBMA-EHPC	131	1.0
PCYMA-EHPC	124	— ^{b)}

a) Determined from DSC second heating between 25 and 200 °C

b) The prepared sample was too small to undergo the haze measurement.

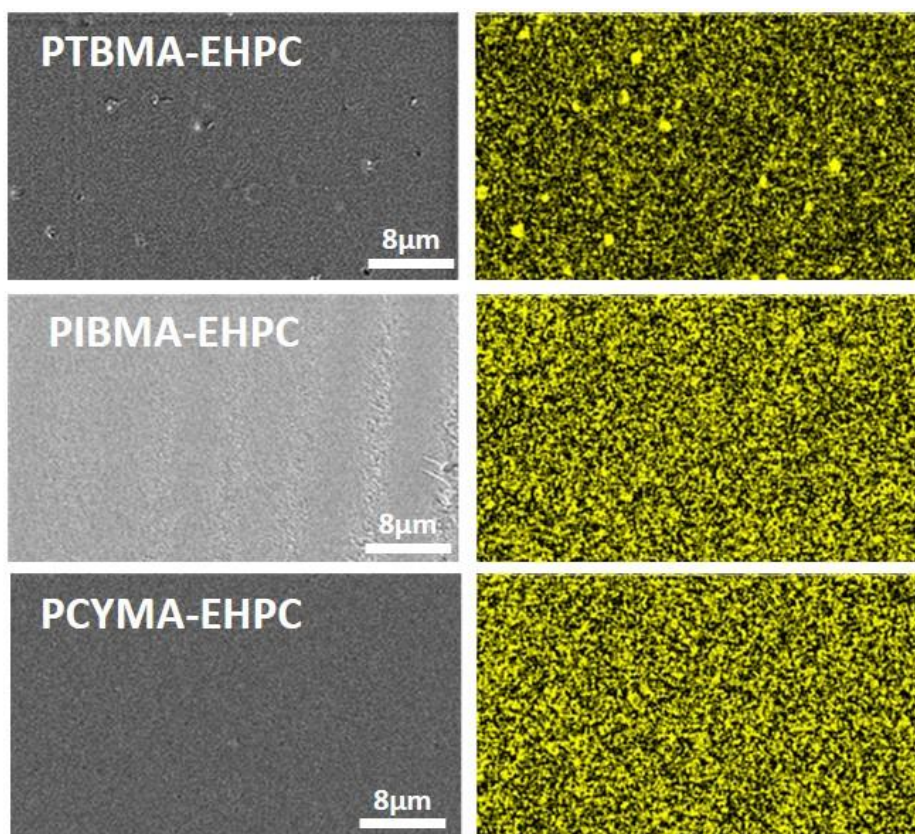


Figure 5-10. SEM images (left) and EDX maps (right) representing copper distributions of the resin plates.

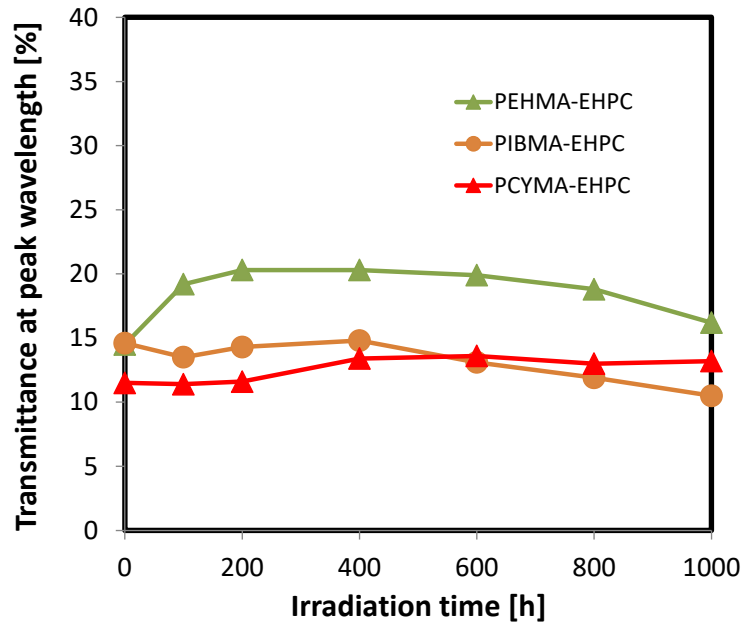


Figure 5-11. Time-dependence of transmittances of the resin plates containing **EHPC** under ultraviolet irradiation.

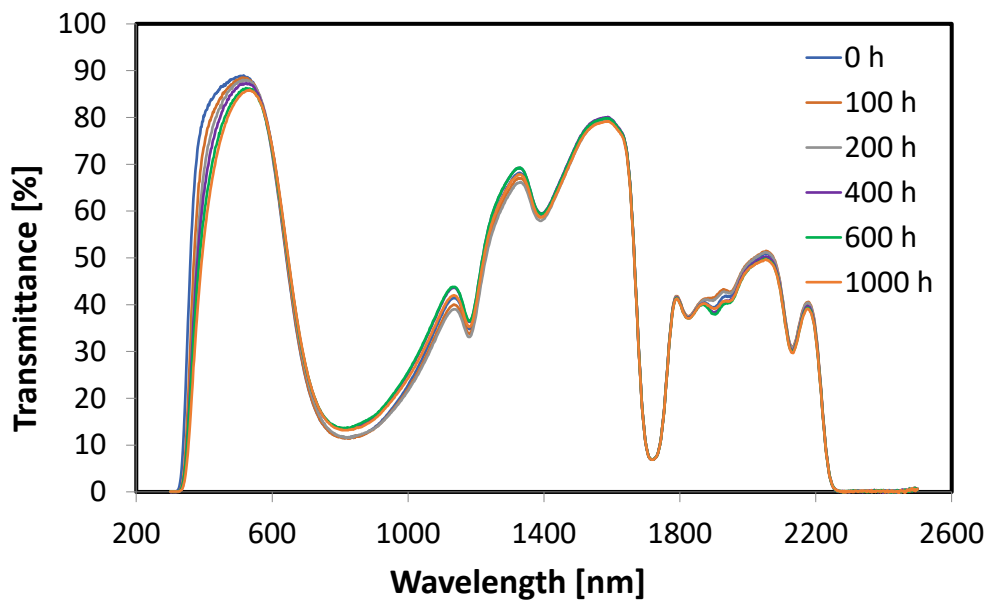


Figure 5-12 Transmittance spectra of the resin consisting of **PCYMA-EHPC** under ultraviolet irradiation, recorded at different times.

リックスポリマーの T_g を高めることで紫外光暴露下でも **EHPC** 含有樹脂の近赤外領域の分光特性を保てる。一方、400 nm 付近の紫外光領域で透過率の低下が見られる。Figure 5-7 に示す通りマトリックスポリマーが **PEHMA** の時には見られない挙動であるので、錯体側ではなくマトリックスポリマーもしくはそれに微量含まれる夾雑物に因ると考えられる。樹脂基材の変質・劣化に対する対策は幾つかの方法が考えられるが、簡便に実施できる手法としては紫外線吸収剤や抗酸化剤等の助剤添加が挙げられる。

5-4 結論

本章では、xenon weather meter を使用して **EHPC** および **EHPC** を含有させた樹脂材料の耐光性を評価し、市販の近赤外線吸収染料と比較した。さらに耐光性を向上させるためにマトリックスポリマーを改良し、以下の結論を得た。

- (1) **EHPC** の **MIBK** 溶液に 300 nm~400 nm の紫外線強度 60 W/m² の光を照射した時の半減期は 185 h であり、市販近赤外吸収染料の半減期を 3 桁も上回る。耐光性が高い理由は、リン酸エステルが酸化還元に対して安定であり、かつ分子構造中に不飽和結合や芳香環を含まないことが挙げられる。
- (2) **EHPC** 単体の場合と同様に **EHPC** 含有樹脂材料の耐光性も高く、**PEHMA-EHPC** は耐光性試験 1000 h 経過後も安定した分光スペクトルを示す。
- (3) **PEHMA-EHPC** の耐光性試験時に近赤外領域に若干のピークシフトが見られた。その変化原因が、樹脂中の水分の拡散による銅錯体への水配位によるものと推定し、マトリックスポリマーの T_g 向上によって樹脂中の水分拡散を抑制する検討を試みた。その結果、 $T_g > 100$ °C とした **PCYMA-EHPC** は一層高い耐光性を示し **EHPC** 含有樹脂材料の近赤外領域の分光変化を抑制できた。

5-5 参考文献

- [1] D. Frackowiak. The Jablonski diagram. *J. Photoch. Photobio. B.* **1988**, vol. 2, no. 3, pp. 399-401.
- [2] 小泉正夫. 光化学概論; 朝倉書店: 東京, 1963.
- [3] W. F. Smith, W. G. Herkstroeter and K. L. Eddy. Mechanistic Pathway for Visible Light Fading of Pyrazolone Azomethine Dyes in Oil-in-Gelatin Dispersions. *Photogr. Sci.*

- Eng.* **1976**, vol. 20, pp. 140-148.
- [4] M. Koizumi, S. Kato, T. Mataga and T. Matsuura. Photosensitized Reaction; Tokyo Kagakudojin: Tokyo, 1978.
- [5] 中澄博行. 色素の退色劣化. *色材* **1990**, vol. 63, no. 11, pp. 677-684.
- [6] 宮下陽介. 有機色素材料の光励起状態と耐光性. *日本写真学会誌* **2009**, vol. 72, no. 5, pp. 350-359.
- [7] K. Funabiki, K. Yagi, M. Nomoto, Y. Kubota and M. Matsui. Improvement of the thermal stability of near-infrared-absorbing heptamethinecyanine dyes by anion-exchange from an iodide to fluorine-containing anions. *J. Fluorine Chem.* **2015**, vol. 174, pp. 132-136.
- [8] K. Funabiki, K. Yagi, M. Nakajima, M. Horiuchi, Y. Kubota and M. Matsui. Rational Molecular Design and Synthesis of Highly Thermo - and Photostable Near - Infrared - Absorbing Heptamethine Cyanine Dyes with the Use of Fluorine Atoms. *Chem-Eur. J.* **2016**, vol. 22, no. 35, pp. 12282-12285.
- [9] 織田博則. 機能性色素の耐光性改善. *繊維学会誌* **2008**, vol. 64, no. 11, pp. 381-385.
- [10] M. Matsuoka. Infrared Absorbing dye; Springer: New York, 1990.
- [11] 渡辺寧. プラスチックに関する耐光性試験規格の動向. *マテリアルライフ学会誌* **2001**, vol. 13, no. 2, pp. 53-55.
- [12] 促進暴露試験ハンドブック; 財団法人日本ウェザリングテストセンター: 東京, 2009.
- [13] U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance and D. I. Yoon. The Synthesis of Dithiolene Dyes with Strong Near-IR Absorption. *Tetrahedron* **1991**, vol. 47, no. 6, pp. 909-932.
- [14] H. Nakazumi, R. Takamura and T. Kitao. Photo - oxidation and photoreduction of bis(dithiobenzil)nickels. *J. Soc. Dyers Colour.* **1991**, vol. 107, no. 12, pp. 459-462.
- [15] H. Nakazumi, H. Shiozaki and T. Kitao. Convenient Determination of Rate Constants of Quenching of Singlet Oxygen and Its Reaction with Dithiolene Nickel Complexes. *Chem. Lett.* **1989**, vol. 18, no. 6, pp. 1027-1030.
- [16] H. Shiozaki, H. Nakazumi, Y. Takamura and T. Kitao. Mechanisms and Rate Constants for the Quenching of Singlet Oxygen by Nickel Complexes. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, vol. 63, no. 9, pp. 2653-2658.
- [17] 円満字公衛, 高橋健造, 草川英昭. ビス[4-(ジメチルアミノ)ジチオベンジル]ニッケル(0)の光退色性. *日本化学会誌* **1983**, no. 4, pp. 592-594.
- [18] G. Ferraudi and S. Muralidharan. Photochemical properties of copper complexes," *Coordin. Chem. Rev.* **1981**, vol. 36, no. 1, pp. 45-88.

- [19] 佐治孝. リン酸と金属の反応について. *金属表面技術* **1977**, vol. 28, no. 1, pp. 2-11.
- [20] S. H. Koo, K. Park and H. Hwang. Environmentally stable NIR-absorbing window. *Pigm. Resin Technol.* **2012**, vol. 41, no. 5, pp. 311-315.
- [21] T. H. Lee, J. Y. Ryu, T. H. Kim, S. H. Moon, K. D. Ahn, M. K. Han, E. Y. Cho, I. S. Shon and S. M. Son. Study od NIR-Dye Stability in Optical Film for the PDP Filter. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, vol. 514, pp. 289-301.

第6章 樹脂組成調整・助剤添加による品質改良

6-1 緒言

2章から5章でリン酸エステル銅錯体の配位子構造／銅錯体構造／樹脂構造と、マトリックスポリマーとの相溶性、耐熱性、耐光性との関係を調査した。その結果、研究目的であった化学構造と各特性との関係について基本的な知見を得ることは出来た。銅錯体に **EHPC** を用いマトリックスポリマーに **PCYMA** を選択することで、紫外線暴露下でも性能劣化を抑制した樹脂材料を得ることができた。一方で、この組み合わせを選択した時に新たな品質課題が発生することが分かった。すなわち、

- (1) 樹脂材料が脆いため、得られた樹脂板が割れやすい。
- (2) 耐光性試験時に短波長領域の吸収が増大して樹脂板が黄変する。

である。樹脂材料の製品開発では、様々な不具合を直したり顧客の要望に性能を適合させたりするために樹脂処方調整や助剤等を用いた性能調整が行われており、これらの手法による本課題の解決を試みた。

(1) については、マトリックスポリマーに低 T_g の構造を導入して樹脂材料に柔軟性をもたせることで、対処することが可能と考えている。**EHPC** との相溶性が高く T_g の低い **EHMA** を **CYMA** と混ぜて重合し共重合体とすることが好ましい。

(2) については5章で述べているが、銅錯体特有の問題ではなくマトリックスポリマーまたは微量夾雑物の劣化によるものと考えている。**CYMA** は樹脂材料の耐光性向上を目的として用いられることから、樹脂単体での耐光性が低いということではない [1]。ところが銅錯体には他の物質の光反応を促進する働きがあることが知られている [2] [3]。**EHPC** は酸化還元に対して安定であることからそれ自身は光に対して安定であるが、他の成分に対して触媒作用を示しマトリックスポリマーや微量夾雑物を劣化させてしまう可能性は否定できない。これの対処法としては、助剤添加による樹脂性能の調整が挙げられる。そもそも銅錯体が光を吸収して励起することがなければ、触媒作用自体が発生しない。5章で述べた通り、反応に関与する光吸収は 300 nm 付近の電荷移動遷移であり、近赤外域の吸収は d-d 遷移によるもので反応に関与しないことから、紫外光のみをカットする紫外線吸収剤添加が有効と考えられる。なお、紫外線吸収剤添加による対策は一般的な近赤外線吸収色素に対しても有効だが、近赤外線吸収色素は紫外領域だけでなく近赤外光を吸収した時にも共役軌道が励起して活性化するため、紫外光をカットすることで劣化速度は遅くなるものの、屋外使用レベルまで耐光性を向上させることは難しい。

本章では **EHPC** 含有樹脂材料検討の過程で生じた(1)樹脂板が脆い (2)耐光性試験時の黄

変 の課題を解決するために、マトリックスポリマーのコポリマー化および紫外線吸収剤の添加の検討を行った。

6-2 実験

6-2-1 試薬

2,4-dihydroxy benzophenone (商品名 Viosorb 100)、ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate (商品名 Viosorb 910)は共同薬品より購入した。2-ethylhexyl methacrylate (**EHMA**, 99%) *t*-butyl methacrylate (**TBMA**, 98%)、 dicyclopentanyl methacrylate (**CYMA**, 95%) は東京化成から購入した。*t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate (商品名 パーブチル O) は日本油脂 (株) から購入した。**EHPC** は第 2 章にて合成したものをを用いた。

6-2-2 装置

サンプルの濁り度合いを表す haze 値はヘイズメーター (日本電色工業 (株), NDH2000) を用いて測定した。UV/VIS/NIR スペクトルは分光測定器 ((株) 日立ハイテクサイエンス, U-4100) を用いて測定した。測定波長域は 250 nm~2500 nm とした。示差走査熱量 (DSC) 測定は DSC3+ analyzer (メトラー・トレド (株)) を用いて実施した。DSC 測定は N₂ を 50 ml/min 流しながら 10 °C/min の速度で昇温し、-50 °C~200 °Cの範囲で測定を行った。サンプルの熱履歴を解除するために、2nd scan の結果からガラス転移点 (T_g) を決定した。熱重量分析は TGA (TGA851/LF1600, Mettler Toledo Co.)を用いた。N₂ を 20 ml/min 流しながら 10 °C/min の速度で昇温し、25~500 °Cの範囲で測定を行った。耐光性は GX75 xenon weather meter (スガ試験機 (株)) を用いて 300 nm~400 nm の照射強度が 60 W/m² の条件で測定した。加熱プレスは WF-50 圧縮成形機 ((株) 神藤金属工業所製) を使用した。

6-2-3 近赤外線吸収染料含有樹脂板の作成

EHMA と **CYMA** を所定の比率で調合したメタクリレートモノマー (19.13 g) に **EHPC** (0.87 g) を溶解した後、紫外線吸収剤 (Viosorb 100 もしくは Viosorb 910) を 0.10 g 添加し、銅イオン濃度を 0.10 mmol/g に調整した **EHPC** モノマー溶液を得た。これらのモノマー溶液に重合開始剤として *t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate (0.20 g) と重合速度調整剤として α -methyl styrene (0.20 g) を添加した。得られたモノマー溶液を濾過した後、厚さ 3 mm のディスク形成用のモールドに注入して注型重合を行った。重合は 70 °C で 17 h、120 °Cで 1 h の温度プログラムで行った。重合後、離型して樹脂板を得た。**EHMA** と **CYMA**

の比率を $\alpha : \beta$ で調合し、Viosorb zzz を添加して作成したサンプルの略称を **PEH α /PCYMA- β -EHPC_Viozzz** とした。

6-3 結果と考察

6-3-1 樹脂板の作成と評価

最初に樹脂組成を検討した。Table 5-1 に示すように **PCYMA-EHPC** の T_g は 124 °C であり、これを汎用樹脂 **PMMA** の T_g 近辺の 100 °C 程度に調整することを試みた。共重合体の T_g の計算法は幾つか提案されているが [4]、以下に示す Fox の式が一般的に用いられている [5]。ここではこの式を用いて T_g を推算した。

$$\frac{1}{T_{gc}} = \frac{W_a}{T_{ga}} + \frac{W_b}{T_{gb}} \quad (\text{式 3})$$

W_a : 成分 a の重量分率

W_b : 成分 b の重量分率

T_{ga} : 成分 a ホモポリマーの T_g

T_{gb} : 成分 b ホモポリマーの T_g

T_{gc} : 共重合体の T_g

PEHMA の T_g は 24 °C、**PCYMA** の T_g は 124 °C であることから、この式に代入して T_g を 100 °C にするための **EHMA** 添加量を算出したところ、**EHMA : CYMA = 2 : 8** と得られた。次に紫外線吸収剤を選定した。紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、シアノアクリレート、シュウ酸アニリドが市販されている [6]。EHP と併せて使用する場合は、アミノ基や複素環のように金属への配位能力のある官能基を有する紫外線吸収剤を添加すると銅錯体の配位構造を変えてしまい、近赤外線吸収機能を損なう可能性があるため、窒素原子を持たないベンゾフェノン系およびシアノアクリレート系の中から適切な紫外線吸収剤を選定した。それらの構造式を Figure 6-1 に示す。

以上の考え方にに基づき、樹脂板を作成し各種評価を行った。共重合化することで樹脂板が粘り強くなって、離型時に割れることなく型通りの形の樹脂板を得ることが出来たため、haze 測定も実施した。第 4 章で述べた通り、樹脂板の TGA 測定では 2 段階の重量減少が見られるため、各段階の熱分解温度 (T_d) をそれぞれ 1st decomp. (1st decomposition

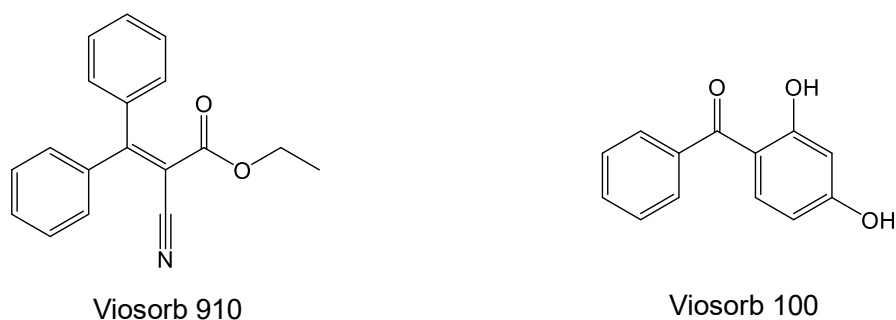


Figure 6-1. Chemical structures of the UV absorbers.

temperature)、2nd decomp. (2nd decomposition temperature)とした。また、第4章で述べた式を用いて各サンプルの分光スペクトルから可視光線透過率 (T_{vis})、日射透過率 (T_{sol}) を算出した。得られた樹脂板の物性評価結果を Table 6-1 に、分光スペクトルを Figure 6-2 に示す。所定の比率で調合した **PEH2/PCY8-EHPC_Vio910** および **PEH2/PCY8-EHPC_Vio100** の T_g は狙い通り 100 °C 近辺になった。分光特性については、シアノアクリレート系紫外線吸収剤 (Viosorb 910) を添加した試料は従来と同等の分光スペクトルを示すが、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤 (Viosorb 100) を添加した試料では 400 nm~500 nm に渡る短波長側の透過率が低下する。Viosorb 100 固有の UV 吸収 (300 nm~400 nm) とは異なり長波長側で生じる吸収は紫外線吸収剤と銅錯体の相互作用による。配位構造に関わる近赤外領域の吸収は変わっていないことから、ベンゾフェノン構造の一部が配位子に作用して銅錯体の電荷移動遷移の吸収を長波長シフトした結果と考えられる。何れの試料も T_{vis} は 80% と高い値を示し実用に供することは可能と考えられる。**PEH2/PCY8-EHPC_Vio910** は特段の着色も見られず実用材料として好適である。**PEH2/PCY8-EHPC_Vio100** については、黄着色が見られたものの T_{vis} は 80% 近い値を示していることから、相応しい利用法を選択すれば実用可能と考えられる。また、 T_{sol} 、haze および T_d については第4章、第5章で得られた値に近く、同等の性能を有していることが確認できた。

Table 6-1. Properties of the resin materials.

Sample	Thermal properties			Optical properties		
	$T_g^{a)}$ (°C)	$T_d^{b)}$ (°C)		haze (%)	Performances	
		1 st (°C)	2 nd (°C)		T_{vis} (%)	T_{sol} (%)
PEH2/PCY8-EHPC_Vio910	101	247	327	1.6	82	51
PEH3/PCY7-EHPC_Vio910	80	260	316	2.7	81	48
PEH2/PCY8-EHPC_Vio100	101	251	331	0.8	80	41

a) Determined from DSC second heating between 25 and 200 °C.

b) Determined by TGA.

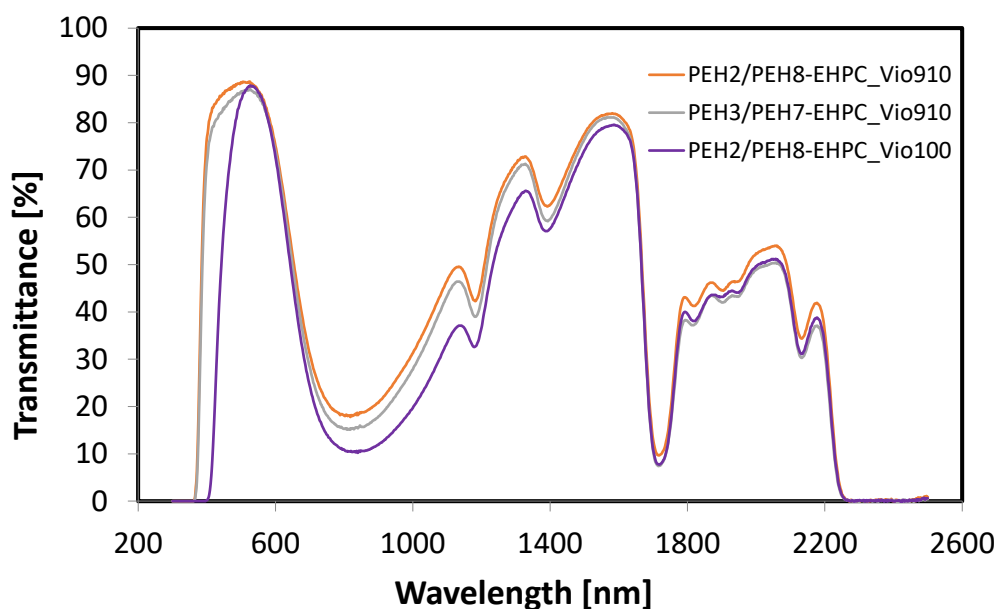


Figure 6-2. Transmittance spectra observed from resin plates containing the phosphate copper complex and the ultraviolet absorber.

6-3-2 樹脂板の耐光性評価

次に、得られた樹脂板の耐光性試験を行った。ここでは、経時的な黄変が課題であることから、材料の黄着色度合いを示す YI (yellow index) という指標を導入した。 YI 値の算出方法は、JIS K7373 で定義されている。分光透過率から得られた色彩三刺激値 (XYZ) を用いて下記式を用いて算出する。 XYZ の算出は A 光源・視野角 2° の条件とした。耐光性試験の条件は第 5 章と同等とした。

$$YI=100 \times (1.2985 X - 1.1335 Z) \div Y \quad (\text{式 4})$$

分光スペクトルの経時変化を Figure 6-3、6-4 に示す。紫外線吸収剤を添加していない場合には、前章の Figure 5-9 で示した通り経時的に 400 nm 付近の短波長領域で透過率が低下するのに対して、ここで作成した紫外線吸収剤を添加した樹脂材料は、どちらの場合でもほとんど変化は起きていない。分光透過率の経時変化から算出した、 YI 値のプロットを Figure 6-5 に示す。紫外線吸収剤を添加していない **PCYMA-EHPC** 場合には、時間経過とともに YI 値が増大し 1000 h 終了後で 6.6 に達しているのに対し、Viosorb 910 を添加した **PEH2/PCY8-EHPC_Vio910** では 1.3、Viosorb 100 を添加した **PEH2/PCY8-EHPC_Vio100** では 0.6 と大きく黄着色が抑制されている。さらに T_{vis} および T_{sol} を算出し、その経時変化を Figure 6-6、6-7 に示す。これでは紫外線吸収剤添加の有無に関係なく安定した値を示している。この結果は、樹脂材料の遮熱機能は時間変化しないことを示している。これは、可視光透過率算出の係数となっている視感度や日射透過率算出の係数となっている直射光照射エネルギーが短波長領域でほぼ零であることに由来する。

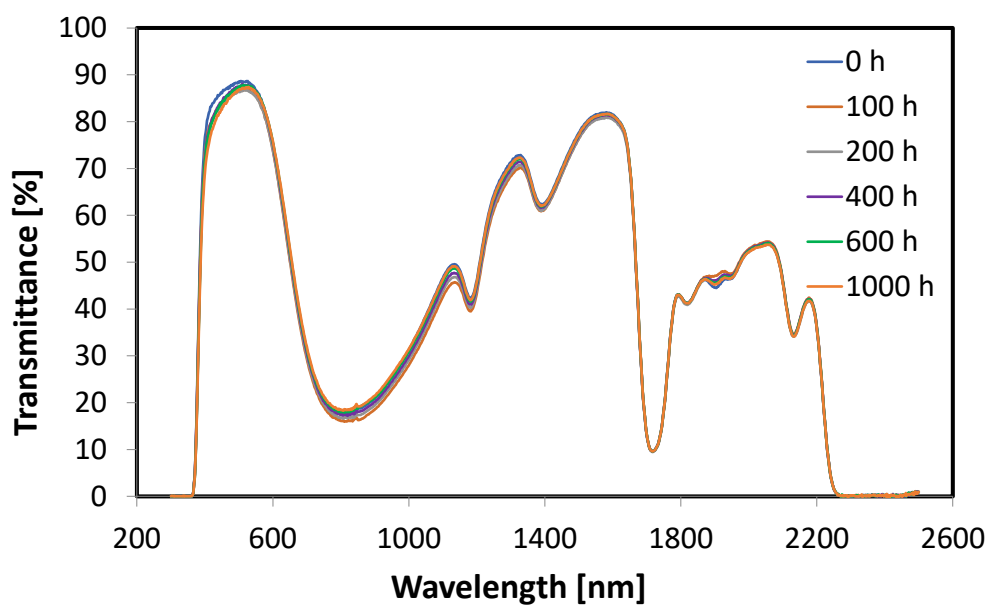


Figure 6-3. Time-dependence of transmittance spectra of the resin consisting of **PEH2/PCY8-EHPC_Vio910** under ultraviolet radiation.

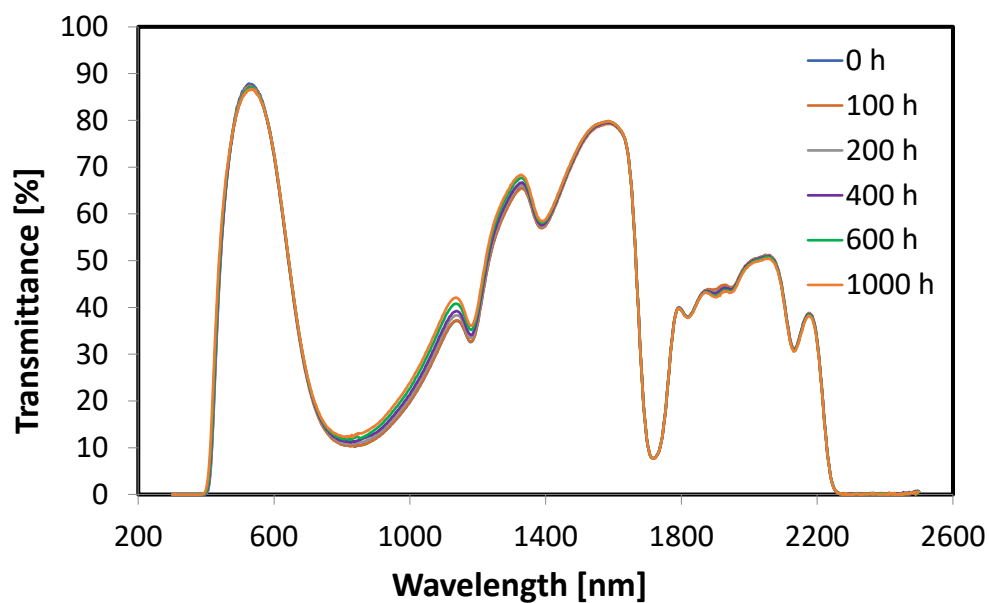


Figure 6-4. Time-dependence of transmittance spectra of the resin consisting of **PEH2/PCY8-EHPC_Vio100** under ultraviolet irradiation.

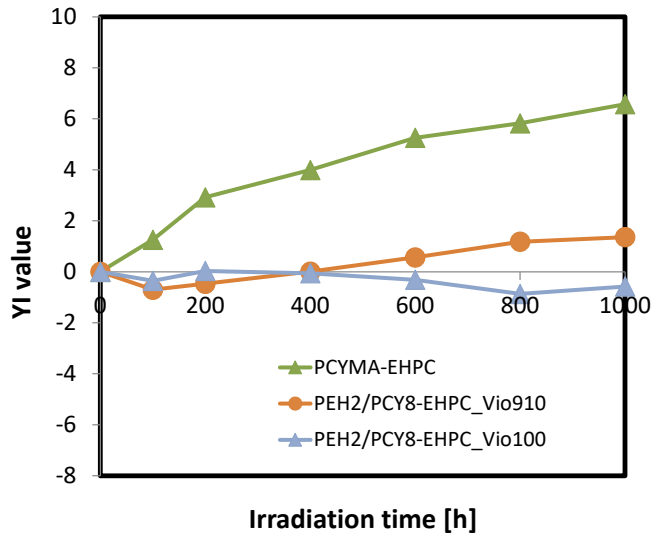


Figure 6-5. Changes in YI with time, observed from resin materials under ultraviolet radiation.

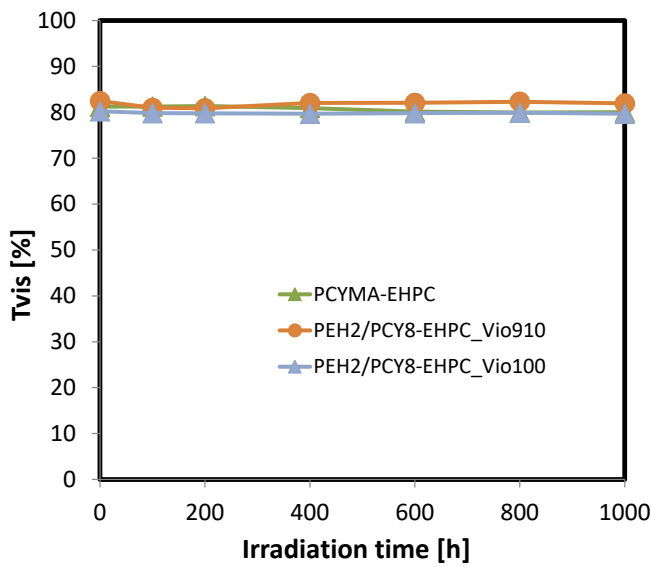


Figure 6-6. Changes in T_{vis} with time of resin materials under ultraviolet irradiation.

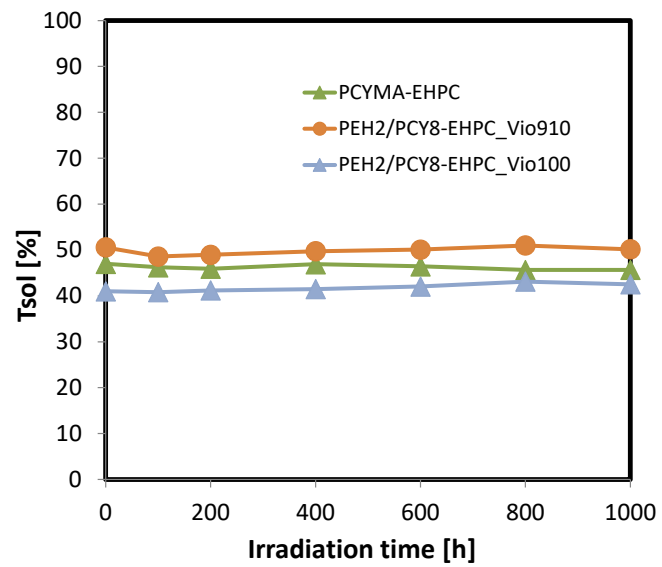


Figure 6-7 Changes in T_{sol} with time of resin materials under ultraviolet irradiation.

6-3-3 熱可塑性の確認

最後に、得られた樹脂材料の加熱プレス加工を行い熱可塑性の確認を行った。本節では樹脂成形条件を想定して 210 °Cで 30 sec 加熱して樹脂を融解した後、一気に上下から圧力をかけてプレスした。加工前後の樹脂板の外観写真を Figure 6-8 に示す。**PEH2/PCY8-EHPC_Vio910**、**PEH2/PCY8-EHPC_Vio100** どちらの場合にも厚さ 0.5 mm の平板樹脂板に加工することができた。多少の発泡が見られたサンプルもあるが、得られた樹脂板は熔融加工後も着色は見られず透明性を保ち、これらの材料が熱熔融加工可能な熱可塑性近赤外線吸収樹脂材料であることを確認できた。

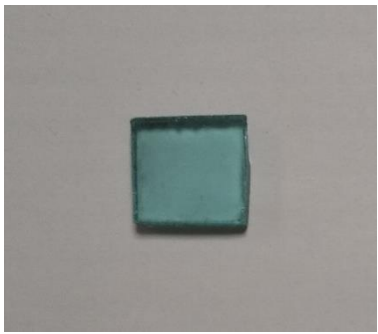

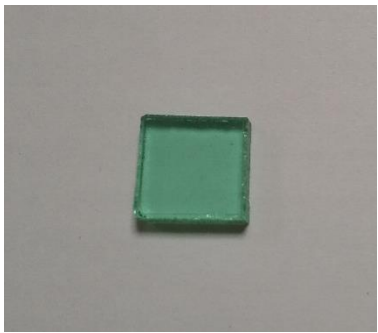
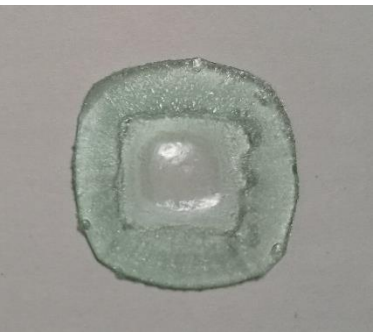
Sample	Before heat press	After heat press (210°C × 30sec hold/ 10sec press)
PEH2/PCY8 -EHPC_Vio910		
PEH2/PCY8 -EHPC_Vio100		

Figure 6-8 Resin materials before and after the heat press.

6-4 結論

本章では **EHPC** 含有樹脂材料検討開発の過程で生じた(1)樹脂板が脆い (2)耐光性試験時の黄変 の課題を解決するために、樹脂の改質および助剤添加を行った。得られた樹脂板の熱的特性および光学特性の評価を行い、以下の結論を得た。

- (1) 樹脂板の脆さを改良するために、マトリックスポリマーに **EHMA** を加えて **CYMA** とのコポリマーにした。その結果、 T_g を 100 °C 近辺に低下させることで樹脂板を粘り強くすることができ、脆さを克服した。
- (2) 耐光性試験時の黄変を改良するために紫外線吸収剤としてシアノアクリレート系の Viosorb 910 およびベンゾフェノン系の Viosorb 100 を添加した。いずれの場合にも透明な樹脂材料を得ることができ、耐光性試験時の黄変を抑制できた。特に Viosorb 910 添加の場合には無添加の場合と同等の分光特性を示し実用材料として好適である。

6-5 参考文献

- [1] 日立化成株式会社 Home Page.
https://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/products/aprm/files/catalog_fancryl.pdf
(accessed Feb 21, 2020).
- [2] G. Scott. 制御された高分子の光崩壊. *高分子* **1974**, vol. 23, no. 265, pp. 323-328.
- [3] 佐藤匡. 有機光化学における金属触媒. *有機合成化学* **1974**, vol. 32, no. 12, pp. 989-1001.
- [4] 中道敏彦. ガラス転移温度と自由体積(I). *色材* **1995**, vol. 68, no. 1, pp. 41-51.
- [5] 中道敏彦. ガラス転移温度と自由体積(II). *色材* **1995**, vol. 68, no. 2, pp. 104-112.
- [6] 皆川源信. プラスチック添加剤活用ノート; 工業調査会: 東京, 1996.

第7章 結言

7-1 各章の要約

本項では、第2章から第6章までの成果を総括する。

第2章 リン酸エステル銅錯体への高分子との相溶性の付与

本研究は、架橋型近赤外線吸収材料の **PMMA-MOEP**C で用いられているリン酸エステル銅錯体を染料化することで熱可塑性近赤外線吸収材料を実現することを基本構想とした。第2章ではその構想が成立しうるものであるかどうかを調べた。配位子として用いているリン酸エステルの置換基部分にマトリックスポリマーと類似構造のエステル基を導入した **ABP** を調整し、銅イオンと反応させてリン酸エステル銅錯体 **ABPC** を合成した。得られた銅錯体の分光特性および **PMMA** への溶解性を評価したところ、双方から良好な結果を得、**ABPC** が近赤外線吸収染料として使用できることを示した。**ABPC** を **PMMA** に導入した樹脂材料の分光評価、加熱プレス評価したところ、分光特性は **PMMA-MOEP**C と同等でかつ溶融加工成形できることを確認した。すなわち、リン酸エステル銅錯体を染料とすることで近赤外線吸収材料の熱可塑性が可能であることが示された。

第3章 リン酸エステル銅錯体の耐熱性

リン酸エステル銅錯体を含有させた樹脂材料の溶融加工成形を行うためには、銅錯体にも耐熱性が必要とされることから、各種のアルキルリン酸エステル銅錯体を合成して耐熱性を評価し、どのような構造の銅錯体が熱可塑性近赤外線吸収材料に適しているか、比較検討を行った。TGA 測定の結果、 T_d は **ABPC** < **CYPC** < **NBPC** < **PEPC**、**EHPC**、**IDPC**、**LAPC** の順序となった。高い耐熱性を示した4つの銅錯体の T_d は 250 °C 以上であり **PMMA** シートの加工温度と比較して、十分な耐熱性を有していることを示した。**ABPC** の場合にはリン酸エステルの置換基部にエステル基を有しているために耐熱性が低下したと推察した。さらに、purge-and-trap GC/MS を用いて各銅錯体の熱分解過程を解析した結果、**NBPC**、**PEPC**、**EHPC**、**IDPC**、**LAPC** の場合はリン酸エステルの P-O-C 部位中の炭素原子が2級炭素であるのに対し、**CYPC** の場合は3級炭素であるために炭素原子がカルボカチオン化し易くなり、C-O 結合の安定性が低下して銅錯体の耐熱性が低下したと判断した。

第4章 耐熱性銅錯体の樹脂材料への導入

本章では、第2章で得たリン酸エステル銅錯体の溶解性に関する知見と第3章で得たリン酸エステル銅錯体の耐熱性に関わる知見を活用して、耐熱性銅錯体を導入した樹脂材料の作成を行った。耐熱性の高いアルキルリン酸エステル銅錯体をポリマーに溶解させるために、マトリックスポリマーにアルキルメタクリレートを使用して各銅錯体の溶解性を調べた。検討の結果、銅錯体の溶解性には、配位子として用いているリン酸エステルの置換基がマトリックスポリマーと親和性を有していることに加えて、分岐構造をもつことによって銅錯体の結晶化が阻害されて非晶質に留まることが寄与していることを明らかにした。したがって、銅錯体として非晶性の **EHPC** および **IDPC** を選定しマトリックスポリマーに **PEHMA** を使用した時に透明な樹脂材料が得られる。樹脂材料の分光スペクトルを測定し、樹脂材料の遮熱特性に関する数値を算出した結果、80%以上の可視光線透過率を維持しながら日射透過率は50%以下に抑制しており、遮熱性窓用材料として好適な性能を有していることを示した。

第5章 銅錯体含有樹脂材料の耐光性評価

樹脂材料を屋外で使用するためには、染料として使用しているリン酸エステル銅錯体にも耐光性が必要とされる。そこで、xenon weather meter を使用して **EHPC** および **EHPC** 含有樹脂材料の耐光性を評価し、市販の近赤外線吸収染料と比較した。**EHPC** を **MIBK** に溶解させて耐光性試験を行ったところ、半減期は185 hであり市販近赤外線吸収染料の半減期を3桁も上回った。近赤外線吸収は Cu^{2+} イオンの d-d 遷移によって発現しているため、近赤外線吸収時にも銅錯体はほとんど活性化しないことに加えて、配位子として用いているリン酸エステルが酸化還元に対して安定であり、かつ分子構造中に不飽和結合や芳香環を含まないことにより、**EHPC** は高い耐光性を示す。**EHPC** 含有樹脂材料の耐光性も高く、**PEHMA-EHPC** は耐光性試験1000 h経過時点においても安定した分光スペクトルを示した。耐光性試験実施中に若干の近赤外領域の吸収ピークシフトが見られたため、原因を調べたところ、樹脂が吸湿した微量水分が材料中を拡散して **EHPC** と反応し、錯体構造の変化を引き起こしたと推定した。その抑制のために樹脂材料の T_g を向上させて樹脂中の水分拡散を抑制し、**EHPC** 含有樹脂材料の耐光性をさらに向上させた。

第6章 樹脂組成調整・助剤添加による品質改良

銅錯体含有樹脂材料検討の過程で生じた (1) 樹脂板が脆い (2) 耐光性試験時の黄変

の課題を解決するために樹脂組成調整・助剤添加による品質改良を図った。(1)に対しては、マトリックスポリマーをEHMAとCYMAのコポリマーにして T_g を100℃近辺に低下させたことで樹脂板の脆さを改善した。(2)に対しては、紫外線吸収剤としてシアノアクリレート系のViosorb 910およびベンゾフェノン系のViosorb 100を添加することで耐光性試験時の黄変を大きく抑制することが出来た。特にViosorb 910添加の場合には無添加の場合とほぼ同等の分光特性を示し実用材料として好適であることを示した。

7-2 本研究の成果

本項では、本研究によって得られた成果を工業的および学術的側面から述べる。

7-2-1 工業的な研究成果

高い可視光線透過性を維持しつつ遮熱性能を向上し、かつ汎用樹脂生産ラインへの適用性も考慮された熱可塑性近赤外線吸収材料を実現したことは、窓ガラスの代替を目指している樹脂業界にとって有益な成果である。遮熱性が求められる用途であれば、窓材代替に限らず、投光器の熱線カットや温室の温度上昇抑制など様々な利用が考えられる。また、本研究でリン酸エステル銅錯体を近赤外線吸収染料として用い、要求される物性に対応するように分子設計したことも意義深い。本文中で示すような分光特性を有する染料はこれまでに開発されてなく、新しいタイプの染料を提案することができた。特に高い耐光性をもつことは、屋外用途における材料の選択肢も広げた。以上のことから、様々な用途向けの透明樹脂材料の性能向上に貢献する成果を得た。

7-2-2 学術的な研究成果

リン酸エステル銅錯体に溶解性、耐熱性、耐光性の機能を付与するための各物性と配位子構造／銅錯体構造／樹脂構造との関係について新たに実験で証明された知見を得た。これらの情報をもとに配位子としてのリン酸エステルの置換基構造を最適化し、目的とする樹脂材料を実現した。金属イオンを含有する有機染料は幾つか開発されていたが、その配位結合に基づいて発現するd-d遷移は禁制遷移であるため光吸収能力が低く、これを利用した有機染料は存在しなかった。しかし、本研究により有効に利用できる吸収パターンがあることや、金属錯体のd-d遷移を利用した染料の中には通常の有機染料と比べて3桁以上長い半減期を示すものがあることを明らかにした。

本研究の成果が記載されている文献および学会発表リスト

【原著論文】

Naoki Hayashi, Katuichi Machida, Kentaro Otawara, Atsumi Hasegawa, Nobuyuki Kosaka. Polymer-soluble thermostable phosphate-ester copper complexes for near-infrared absorbing dyes with weak absorbance in the visible region. *Optical Materials*, Vol. 77, pp. 111-116, 2018.

Naoki Hayashi, Akira Koshiji. Solubility of thermostable alkyl phosphate ester copper complexes in poly(alkyl methacrylate) for near-infrared-absorbing dyes. *Polymer Journal*, vol. 52, No.2, 245-253, 2020.

Naoki Hayashi, Akira Koshiji. Light stabilities of a near-infrared-absorbing phosphate ester copper complex and doped resins. *Dyes and Pigments*, vol. 184, 108774, 2021.

【総合論文】

林直樹, リン酸エステル銅錯体の近赤外線吸収染料への応用. *色材協会誌*, vol. 94, No. 8, pp. 225-230, 2021.

【参考論文】

林直樹, 星元, 上遠野浩樹, リン酸エステル銅錯体の高分子への可溶化と近赤外線カットフィルターの熱可塑化への応用. *高分子論文集*, vol. 61, No. 5, pp. 310-314, 2004.

【国際学会発表】

Naoki Hayashi, “Near-infrared absorbing phosphate ester copper complex containing resin material for window application”, The 7th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM2020), Online, PCM3063, (Nov. 4th, 2020)

Naoki Hayashi, “Light Stability of Near-infrared Absorbing Resin Materials Containing Phosphate-ester Copper Complex”, The 48th World Polymer Congress (IUPAC-MACRO2020+), ICC Jeju, Online, MACRO2020-A0141, (July. 16th-20th, 2021)

謝辞

本論文の作成にあたり、ご指導、ご鞭撻とご支援を頂きました多くの方々に深く感謝申し上げます。

笹沼裕二准教授には、指導教官として終始適切なご助言と懇切丁寧なご指導を賜り、厚く御礼申し上げます。社会人博士課程の学生として筆者を研究室に快く受け入れて頂いたとともに、社会人と学生の両立に対して色々のご配慮を頂き、大変お世話になりました。また研究室内での活動についてご支援くださいました笹沼研究室の皆様には感謝の意を表します。

筆者の社会人博士課程への入学を快く許可して頂いた、生産技術イノベーションセンター 星智広副センター長に心より感謝いたします。研究開発本部 大田原健太郎博士には、ご自身の経験に基づいてご教示を賜りながら、学位取得に際し様々なご相談に乗っていただき、心より深く感謝いたします。生産技術イノベーションセンター プロセス開発部 第一プロセス開発グループ 北村武人グループリーダー並びに革新プロセス開発グループ 小川知幸グループリーダーには、研究推進のご支援および業務上の配慮をしていただき、ここに深く感謝いたします。研究テーマの構想構築や実験で得られた現象の考察に際して、プロセス開発研究所 第二プロセス開発研究室 町田克一氏、菅野久氏並びにひめゆり総業（株）上遠野浩樹氏から様々なご助言を頂き研究内容を深く理解することが出来ました、心より感謝いたします。研究推進の中で Purge-and-trap GC/MS や SEM/EDX などの特殊な分析機器を使用した際に、中央研究所分析評価試験室 小坂信行氏、越路陽氏、長谷川敦美氏、生産技術イノベーションセンター プロセス開発部 第一プロセス開発グループ 後藤建氏並びに第三プロセス開発グループ 鈴木翼天氏には、測定支援やデータ解釈など多くの面でご協力を頂き、深く感謝いたします。また、業務をはじめ様々な場面でご援助頂きましたプロセス開発部第一プロセス開発グループ並びに革新プロセス開発グループの皆様には感謝いたします。

最後に、学位取得に関わる一切の活動を理解して協力してくれた妻の佳世子と長男の佑樹に感謝したいと思います。

2022年2月

千葉大学大学院融合理工学府 先進理化学専攻共生応用化学コース
株式会社クレハ 生産技術イノベーションセンター
プロセス開発部 革新プロセス開発グループ
林直樹