紫外線前照射ポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)共重合フィルムとアンモニア水との反応^{*1}

(昭和40年9月16日受理)

仲 川 勤^{*2}

ポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)共重合フィルムとアンモニア水との反応でみられる着色は、真空中、空気中での紫外線前照射でいずれも促進されたが、速度定数はまったく影響を受けず、反応の誘導期間は照射時間が増すと共に漸時消失した。誘導期間が消失した時の臨界照射時間は 10^{14} quanta/cm²·sec の線源で 120~130 分であり、この時ポリマー中に生じた二重結合の数は、塩化ビニリデンモノマー 83 個当たり 6~7 個と推定された。紫外線照射の時、共存する酸素はポリマーを酸化し、アンモニア水との反応における誘導期間の短縮に効果的であった。未照射で反応させた場合と比較して赤外吸収スペクトルおよびゲル化にわずかな差が認められた。前照射で生じた二重結合は孤立していると考えられる。

1 緒 言

さきに著者¹⁾は、ポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)はアンモニア水との反応性において、著しい活性を示し、その反応には誘導期間があり、この間に、まずある程度の不飽和結合が生じ、これに隣接する塩素はアリル型活性塩素となって、アンモニアと容易に反応し、着色を促進すると共に、橋架け構造を示すことを推論した。

したがって、あらかじめポリマー中に不飽和結合を与えれば、これに隣接する塩素は活性となり、ただちにアンモニアと反応するものと考えられる。この場合、一定量の不飽和結合が生じた場合、これが共役したものよりも、単独に分散している方が活性点が多くなって、反応の促進には効果的であろう。この現象は、アンモニアとの反応における誘導期間の短縮によって考察することができる。紫外線照射によってこのポリマーが不飽和結合を生ずることは既に、Wilson²⁾、Matheson ら³⁾によって報告されており、さらに Oster らはこのフィルムが光半導性を示す⁴⁾ことを報告している。

そこで、ポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)フィルムに比較的短時間紫外線を照射し、照射後、アンモニア水との反応をこころみた。短時間の紫外線前照射でアンモニア水との着色反応が促進できれば、フィルムの化学的改質に有効であるばかりでなく、感光性高分子フィルム(この場合現像試薬はアンモニア)としての用途も期待できる。

2 実 験

2.1 ポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)フィルム

前報¹⁾に報告したものと同じものである。

2.2 紫外線照射

照射装置は前報¹⁾に報告したものと同じ装置で、光源からの距離 15 cm の位置にフィルムが置かれるようにして、

(a) フィルムをブラックパネル上に固定し空気中で直接照射

(b) 図1に示すセル中にフィルムを固定して空気中で照射

(c) 同じセルを用い、真空度を 10^{-3} mmHg に保ちながら照射

の三通りの状態で行なった。ブラックパネル上の表面温度は 50 °C であった。この位置での紫外線量の測定法および線量は前報¹⁾と同じである。

図1 紫外線照射用セル

a: 透明石英板, b: 試料フィルム, c: 白金線, d: 黒色金属板
e: 真空系への接続パイプ, f: スリ合わせ, g: スプリング

2.3 アンモニア水との反応

紫外線照射をおこなったフィルムは、ただちに前報¹⁾と同じ方法でアンモニア水と反応させた。本実験では、アンモニア水の濃度 19.6%, 温度 60°C で所定時間反応させた。

2.4 可視および赤外吸収スペクトル測定

前報¹⁾と同じ測定装置を用いた。赤外吸収スペクトルの光の干渉による吸収の除去も前報¹⁾と同じ方法でおこなった。

2.5 ゲル含有率

紫外線照射中および照射後アンモニア水と反応させたフィルムのテトラヒドロフランに対する不溶解分の重量 % をゲル含有率とした。すなわち、フィルム 15~20 mg を微量天秤で精秤し、常法によって精製したテトラヒドロフラン 20 ml を加え、1 時間還流し、還流後の不溶解分を乾燥後精秤した。

3 結 果 と 考 察

3.1 着色速度に対する紫外線前照射の影響

着色度のパラメータとして前報¹⁾と同様に 580 mμ の吸光度を用いた。図2、図3には、それぞれブラックパネル上空気中照射、およびセル中で真空照射後アンモニア水と反応させた場合の着色速度を示す。紫外線照射によってもわずかに黄変する^{*3}が、

^{*3} ブラックパネル上 240 分の照射でも 580 mμ の吸光度(厚さ 32 μ)は 0.3 にすぎない。

^{*1} 本報を「高分子フィルムの化学的改質に関する研究(第2報)」とする。

^{*2} Tutomu NAKAGAWA 工業技術院産業工芸試験所: 東京都大田区下丸子町。

1) 仲川, 工化, 69, 750 (1966)。

2) J. E. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2905 (1950)。

3) L. A. Matheson, R. F. Boyer, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 867 (1952)。

4) G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, *J. Polymer Sci.*, 57, 937 (1962)。

図2 アンモニア水との反応におよぼす紫外線前照射（ブラックパネル）の影響

紫外線照射時間 (min) ○: 240, △: 120, □: 60, ×: 20, ●: 0
フィルムの厚さ: 32 μ, アンモニア水: 19.6%, 温度 60°C

図3 アンモニア水との反応におよぼす紫外線前照射（真空中）の影響

紫外線照射時間 (min) △: 120, □: 60, ×: 20, ●: 0
フィルムの厚さ: 32 μ, アンモニア水: 19.6%, 温度 60°C

以下に示した吸光度の増加は、照射反応後のフィルムの吸光度から照射だけのフィルムの吸光度を差し引いたものである。これらの図から明かなように、照射時間が長くなるにしたがって着色反応の誘導期間が減少して行くが、着色速度が定常状態になった場合、単位時間当りの着色度の増加率は等しく、紫外線照射によって後のアンモニア水との反応による着色が促進されたのは、誘導期間の短縮に帰することができる。本実験では真空中直接照射では240分の照射で誘導期間は既に0を示している。

照射後、所定の時間反応させた時の着色度の増加と照射時間の関係を図4、図5に示す。照射の影響は120~130分で飽和となり、これ以上の照射は着色速度に効果的でないことがわかる。

表1に着色度と塩素分析の結果を示す。かなり着色しても、塩素含有量の減少はきわめて少ないといえる。

図4 アンモニア水との反応による着色と紫外線前照射（ブラックパネル）の関係

アンモニア水との反応時間 (min) □: 210, ×: 155, △: 90, ○: 50
フィルムの厚さ: 32 μ, アンモニア水の濃度: 19.6%, 温度 60°C

図5 アンモニア水との反応による着色と紫外線前照射（セル中）の関係

アンモニア水との反応時間 (min)

■: 210 (照射空气中) ×: 155 (照射空气中)
□: 210 (〃 真空中) ×: 155 (〃 真空中)
▲: 90 (〃 空气中) ●: 50 (〃 空气中)
△: 90 (〃 真空中) ○: 50 (〃 真空中)

フィルムの厚さ: 32 μ, アンモニア水の濃度: 19.6%, 温度 60°C

図2、3の結果から明かなように、着色反応の誘導期間は照射時間に支配されるにかかわらず、着色速度は支配されていない。前報¹⁾で報告したように、定常状態における着色速度は、

$$v = k[-(-\text{CCl}=\text{CHCCl}_2)]^2[\text{NH}_3]^2$$

と考えられる。誘導期間では、つづくアンモニアとの反応で着色構造をもつに必要な最少活性塩素を生じていると考えれば、紫外

表 1 着色度と塩素分析値

紫外線前照射		アンモニア水との反応時間 (min)	580 m μ ^{b)} 透過率 (%)	塩素分析値 (%)
時間(分)	条件 ^{a)}			
原 試 料			85.3	71.21
120	b			70.43
1500	b			70.20
		240	29.2	70.09
120	a	90	29.2	69.59
60	b	90	29.2	69.07
20	b	210	29.4	69.25
20	v	210	28.2	69.42
60	v	210	4.8	69.05
40	a	210	5.0	69.32

a) a: セル空気中, b: ブラックパネル, v: セル真空中

b) フィルムの厚さ: 32 μ

線照射により、活性塩素が生ずれば、それだけ誘導期間は短くなる。いずれの場合でも、定常状態が始まる段階では、活性塩素はある一定濃度に達しているであろう。このあとの反応は前照射に関係なく、みかけの0次反応となる。しかし、照射時間とともに、活性塩素量は比例的に増加することが、このフィルムの場合には報告⁴⁾されているから、誘導期間が全く消失する以上の紫外線前照射をうけたフィルムの場合には、フィルムに対するアンモニアの拡散が律速となることも考えられる。

Boyer⁵⁾ は、任意に塩化水素を失った長いポリマー主鎖を仮定し、 p を分解率として n 個の二重結合

よりなる不飽和系が共存する確率を次式で示した。

$$P_n(p) = (1-p)^2 p^n$$

ブラックパネル上で120分照射されたフィルムは表1より塩素含有率70.43%で、これは100モノマー(うち塩化ビニリデンは83モノマー)のうち、7モノマーが脱塩化水素されたことを示し、分解率約0.08である。この値を上式に適用すれば、二重結合が共役しないで存在する割合は全二重結合の81%(約6個)であり、2個共役する割合は16%となり、二重結合が2個共役する機会はいわゆる少ないと推論できる。当然、二重結合が孤立して生じれば、アリル型活性塩素の量は多くなる。

3.2 赤外吸収スペクトル

真空中で紫外線照射後、アンモニア水と90分反応させたフィルムの赤外吸収スペクトルを図6に示す。セル空気中、ブラックパネル上照射のものについても同様の吸収を示すが、吸収ピークの強度はブラックパネル上>セル空気中 $\geq$ セル真空中で照射された順序と

図 6 A 真空中紫外線前照射ポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)フィルムのアンモニア水との反応後の赤外吸収スペクトル

紫外線照射時間 (min)
0: 0, 1: 40, 2: 60, 3: 120
反応条件: アンモニア水の濃度 19.6%,
温度 60°C, 時間 90 min
フィルムの厚さ: 32 μ

なり、着色度の関係と全く一致している。新しく生じた吸収の波数は前報¹⁾の報告と全く同じで、 NH_2^+ 、 $\text{C}=\text{C}$ の存在を示している。

しかし前報では着色度が増すにしたがって、3150, 3034 cm^{-1} のダブルレットの吸収のうち、3150 cm^{-1} の吸収の方が強いにに対し、紫外線照射後の反応では、この二つの吸収がほぼ同じ強さで増大している。このようにダブルレットの相対的な強度が変化する現象については、 β -クレゾールの CH の吸収が水素結合の形成によって変化する⁶⁾ことが報告されているにすぎず、本実験の場合にも、 NH_2^+ 近傍の電子配置にわずかな差が存在しているものと考えられるが、今後の検討にまたねばならない。

紫外線前照射における酸素の影響を明らかにするために、特に35時間、ブラックパネル上で照射後、同様に反応させた。この結果得られた吸収スペクトルの一部を図7に示す。1720 cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ の吸収の消滅より、アンモニアは $\text{C}=\text{O}$ と反応し、この生成物がまた着色を増大させているものと考えられる。同じ空気中でも、ブラックパネル上直接照射と、セル中での照射を比較した場合、前者では、装置内で発生しているオゾンが著しく影響してい

図 6 B 真空中紫外線前照射ポリ(塩化ビニリデン-塩化ビニル)フィルムのアンモニア水との反応後の赤外吸収スペクトル

記号その他図6Aと同じ

図 7 紫外線照射フィルムおよび照射後アンモニア水と反応させたフィルムの赤外吸収スペクトル

a: 紫外線照射(ブラックパネル)35 hr
b: aを19.6%アンモニア水、60°C、150 min 反応
フィルムの厚さ: 32 μ

5) R. F. Boyer, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **51**, 80(1947).

6) 大井, “化学の領域増刊 29 号”, 南江堂 (1958), p. 47.

3・3 ゲル含有率

表 2 に種々の条件で着色させたフィルムの 580 mμ の透過率とゲル含有率を示す。

表 2 着色したフィルムのゲル含有率

紫外線照射		アンモニア水との反応時間 (min)	580 mμ ^{b)} の透過率 (%)	ゲル含有率 (%)
時間(min)	条件 ^{a)}			
原 試 料			85.3	0
		50	80.0	0
		90	70.6	3.7
		155	52.1	22.5
		210	27.2	41.5
		280	8.8	68.4
40	a, v	0	84.0	0
〃	a	50	63.2	3.6
〃	v	50	62.6	3.2
〃	a	90	47.8	12.8
〃	v	90	46.7	11.3
〃	a	155	18.9	74.6
〃	v	155	21.0	67.4
60	a	0	84.0	0
〃	v	0	84.0	0.8
〃	a	50	56.0	3.9
〃	v	50	58.5	5.2
〃	a	90	41.2	19.9
〃	v	90	42.9	18.5
〃	a	155	16.4	77.9
〃	v	155	17.6	74.5
120	v	50	46.4	10.2
〃	a	155	9.9	86.3
〃	v	155	13.9	83.0
180	a	0	80.9	0
〃	v	0	78.2	4.6

a) a: セル空气中, v: セル真空中 b) フィルムの厚さ: 32 μ

ると考えられる。

この表より図 8 を作成した。これらの結果より紫外線照射の条件が異なっても、着色度とゲル含有率の間に、ほぼ一定の関係が成立し、照射は橋かけ反応をも促進しており、着色と橋かけが同時におこっていることを示している。しかし、これを未照射でアンモニア水と反応させたフィルムと比較すると、未照射では同じ着色度に対してはゲル含有率が大きい。したがってこの両方の着色フィルムの微細構造は、厳密には異なっていると考えられる。

3・4 紫外線前照射フィルムとアンモニアの反応機構

以上の結果を総括すれば、次の反応形式を経ているものと推考される。

紫外線照射段階におけるポリマーの化学変化について考察すれば、この前照射によってアンモニアとの反応の誘導期間が短縮されたこと、照射の時間が増加するにつれて、赤外吸収より明らかに、一定時間内で反応したアンモニアが増していることより、比較的短時間の紫外線照射で生ずる二重結合は、無秩序に生

図 8 着色とゲル含有率の関係におよぼす紫外線照射の影響

●: 未照射でアンモニア水と反応 ○: 紫外線照射後アンモニア水と反応

成していることが推論される。このことは Wilson²⁾ がこのポリマーに紫外線照射をした場合、その低い量子収率より、着色が生じたにかかわらず、二重結合は共役して存在していないとする説と一致する。

紫外線源の近くに、フィルムを置くことによって、照射時間の短縮も可能であろうし、感光性フィルムとしての用途も期待できる。

(昭和 37 年 4 月, 日本化学会第 17 年会講演)