ポリ塩化ビニルの光化学

—ベンゾフェノン増感によるポリエンの生成反応—

(昭和 43 年 9 月 24 日 受理)

西島 安則・山本 雅英・矢野 誠^{*1}

ポリ塩化ビニル (PVC) を電子線や γ 線などの高エネルギー放射線あるいは波長 200 m μ 以下の短波長紫外線で照射すると脱塩酸反応が起こり、共役二重結合連鎖 (ポリエン) が分子鎖に沿って生成されるが、同様のポリエン生成反応は適当な増感剤の存在下では、近紫外線の照射によっても開始することができる。有効な増感剤の一つとして、ベンゾフェノンによる増感光化学反応の機構について考察した。PVC 中でのベンゾフェノンの近紫外線による光分解の量子効率は約 1 であり、ベンゾフェノンの分解に伴うポリエン連鎖の生成効率は約 0.3 に達すると推算された。室温での照射によって生成するポリエンは比較的短く共役する二重結合数は 10 以下であるが、照射試料をガラス転移温度以上に加熱すると、ポリエンの連鎖は成長し共役二重結合数は 20 以上にもなり、試料は 550 m μ 近傍に強い光吸収を示し、濃い紫色に着色する。延伸 PVC 皮膜においては、このようにして生成したポリエンは顕著な配向二色性を示す。

1 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) を高エネルギー放射線で照射する場合に観察される変色については、すでに詳しく研究され、脱塩酸に伴う共役二重結合連鎖 (ポリエン) の生成によるとして理解されている¹⁻⁸⁾。同様の現象は紫外線照射においても観察される。例えば、室温で PVC 皮膜を約 200 m μ 以下の短波長の紫外線で照射すると、分子鎖上に生成した遊離ラジカルから分子鎖に沿って脱塩酸反応が進行し、共役二重結合数 n が 10 以下の比較的短いポリエンが生成し、試料は黄色になる。この照射試料を PVC のガラス転移温度以上に加熱すると、ポリエンが急激に成長して n が 20 以上におよぶ長いポリエンとなり、試料は、赤紫色へと深色化する⁹⁻¹⁵⁾。

このように PVC からポリエンを生成する光化学反応は、適当

な増感剤を用いることによって、300~400 m μ の波長の近紫外領域の光照射によっても効率よく開始することが見出されている¹⁶⁾。ここでは、主としてベンゾフェノンを増感剤として用いた場合について、ポリエンの生成および加熱によるポリエンの成長について述べ、PVC の光化学反応に対するベンゾフェノンの増感反応機構について考察する。近紫外線によるポリエンの生成と簡単な熱処理によるポリエンの成長に伴う深色化の現象は、一つの写真像形成の方法としての応用も考えられる^{11a)}。また、この反応を、あらかじめ分子配向させた PVC 皮膜に適用するときには、配向ポリエンによる顕著な二色性を示す皮膜を作ることができる^{12,13)}。

2 実 験

2.1 試料の作製

試料皮膜は PVC (日本カーバイド社製、平均重合度: 1570) をテトラヒドロフラン (THF) の溶液より、厚さ 0.01~0.03 mm になるようキャストし、真空乾燥して調製した。増感剤ベンゾフェノンは、そのアセトン溶液に PVC 皮膜を浸漬して皮膜中に導入した。ベンゾフェノン導入後皮膜を真空乾燥し、皮膜中のベンゾフェノン濃度は吸収スペクトル ($\epsilon_{255\text{m}\mu} = 2.0 \times 10^4$) および皮膜の厚さより求めた。ベンゾフェノンを含まない場合、同様の処理をほどこした PVC 皮膜は 220 m μ より長波長側では、全く光の吸収は認められなかった。なほ、一軸延伸による分子配向試料は、ベンゾフェノン含有皮膜をアセトン中で室温で延伸して調製した。

2.2 光 源

照射光源としては、400 W 高圧水銀灯 (東芝 H-400 P) を用いた。照射光量はそれぞれの使用波長について反射率の既知の半透明鏡を試料の前に 45° に置き、部分反射した光をアクチノメーターに入射させて測定した。アクチノメトリーはシュウ酸第二鉄カリウムで行なった¹⁷⁾。照射光の波長は 254, 313, 365 m μ のそれぞれの水銀輝線を用いたが、それらの分離は常法によって溶液フィルターと色ガラスフィルターを用いた¹⁸⁾。この実験に用いた照

*1 Yasunori NISHIJIMA, Masahide YAMAMOTO, Makoto YANO 京都大学工学部高分子化学教室: 京都市左京区吉田。

- 1) A. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1755 (1959).
- 2) E. J. Lawton, J. S. Balwit, *J. Phys. Chem.*, **65**, 815 (1961).
- 3) B. R. Loy, *J. Polymer Sci.*, **50**, 245 (1961).
- 4) S. Ohnishi, Y. Ikeda, S. Sugimoto, I. Nitta, *J. Polymer Sci.*, **47**, 503 (1960).
- 5) S. Ohnishi, Y. Nakajima, I. Nitta, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 629 (1962).
- 6) G. J. Atchison, *J. Polymer Sci.*, **49**, 385 (1961).
- 7) G. J. Atchison, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1471 (1963).
- 8) K. Hukuda, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **5**, 276 (1962).
- 9) 西島安則, 高殿純雄, 奥 章祐, 高分子討論会講演集, **13**, 489 (1964).
- 10) 西島安則, 高殿純雄, 足達圭吾, 高分子討論会講演集, **13**, 481 (1964).
- 11) Y. Nishijima, S. Takadono, S. Oku, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 497 (1966).
- 11 a) 例えば, S. B. Elliot, *Phot. Eng.*, **4**, 133 (1953).
- 12) Y. Nishijima, M. Yamamoto, S. Oku, M. Umegae, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 501 (1966).
- 13) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **23**, 39 (1966).
- 14) 西島安則, ポリ塩化ビニル討論会講演集, **1** (1967).
- 15) M. Yamamoto, M. Yano, Y. Nishijima, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **11**, 495 (1968).

16) 例えば, Y. Nishijima, M. Yamamoto, M. Yano, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **10**, 469 (1967).

17) C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 235**, 518 (1956).

射装置では照射光量は大体、 $254\text{ m}\mu$ では 3×10^{16} , $313\text{ m}\mu$ では 8×10^{16} , そして $365\text{ m}\mu$ では $2 \times 10^{17} \text{ photon/cm}^2 \cdot \text{hr}$ である。なほ、それぞれの試料照射について、照射光量を正確に測定し、試料による吸収光量を求め反応の量子収率の算定を行なった。

2-3 吸収スペクトルの測定

試料皮膜の吸収スペクトルは自記分光光度計（島津 SV-50 A）で測定した。加熱時におけるポリエンの成長に伴う吸収スペクトルの変化は、分光光度計の試料室中に石英ガラス窓のついた試料加熱装置を置き、その中に照射皮膜を固定し、加熱装置の外側ジャケット部分に熱風を送り大体 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温しながら、繰返し吸収スペクトルを測定した。配向試料における二色性は、分光光度計の分光部と試料との間にニコルプリズムを挿入し、それを回転して測定した。

2-4 二重結合の定量

照射試料中に生成した二重結合は、試料をテトラクロルエタンに溶解し、硫酸ピリジニウムによって臭素を二重結合に付加し、過剰の臭素をヨードメトリで滴定することによって定量した¹⁹⁾。生成ポリエンの鎖長分布ならびに生成量は吸収スペクトルの解析によって²⁰⁾、長鎖長側より順次算定することも試みられるが、増感剤を含有する場合にはその分解生成物の吸収スペクトルが短いポリエンの吸収と重なるため、特に短鎖長部分の解析は不正確とならざるを得ない。

2-5 ゲル分率の測定

照射による架橋反応の測定にはゲル分率を指標としたが、照射皮膜を室温で THF に浸漬し、THF をしばしば新しくしながら数日間放置し、未溶解部分をろ過し、その重量分率をゲル分率とした。短波長の紫外線照射による直接光化学反応においては、反応は試料皮膜の表面近傍に限られるが、ここで用いた増感反応においては、反応は試料の厚さに対してはほぼ均一に行なわれていることが認められた。

3 結果と考察

3-1 ポリエンの生成ならびに成長

増感剤を含まない PVC 皮膜は $200\text{ m}\mu$ 以下の短波長の紫外線照射によってのみポリエンの生成が見られ、 $250\text{ m}\mu$ 以下の波長を遮断した照射光によっては全く変化が認められない。増感剤としてベンゾフェノンを含む PVC 皮膜においては、近紫外部の照射によっても、ベンゾフェノンの分解が認められると共に、比較的短いポリエン ($n < 10$) の生成による黄色の着色が見られる。この照射試料を 100°C に加熱すると、照射された部分は赤紫色あるいは青紫色に変色し、長いポリエンへの成長を示す。図 1 には、この照射ならびに加熱による吸収スペクトルの変化の過程を示す。スペクトル a は照射前の試料皮膜の吸収を示し、この $255\text{ m}\mu$ に吸収の極大値をもつベンゾフェノンの吸収は、照射によって消滅し、スペクトル b に見られるように、比較的短いポリエンの吸収にもとづくと考えられる $330, 350, 370, 400, 425,$

$450,$ および $475\text{ m}\mu$ の小さい吸収ピークがあらわれる。この照射試料を 100°C にて 30 分間加熱した後の吸収をスペクトル c に示すが、ここでは短いポリエンは長いポリエンに成長し、吸収は $550\text{ m}\mu$ 付近に極大値をもつ幅の広いスペクトルとなる。この加熱によるポリエンの成長は、増感剤を含まない PVC 皮膜を短波長の紫外線で照射した場合にも同様に観察された⁹⁻¹⁵⁾。なお、スペクトル d には n -ヘキサン中のベンゾフェノンを光分解した後の吸収を比較のために示した。

図 1 増感剤ベンゾフェノン含有の PVC 皮膜の近紫外線照射ならびに加熱による吸収スペクトル変化

a : 原試料, b : 近紫外線照射後, c : 照射試料を 100°C , 30 min 加熱後, d : ベンゾフェノンの n -ヘキサン溶液の近紫外線照射後

照射試料の加熱によるポリエンの成長は図 2 に示す吸収スペクトルの変化によって観察される。ここでは $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱しながら吸収スペクトルを測定し、その測定時の試料温度をそれぞれのスペクトルに示した。約 80°C からポリエンの成長が認められるが、これは PVC のガラス転移温度にあたる。一定温度に加熱したときの着色速度は、温度と共に増加するが $120 \sim 130^\circ\text{C}$ で最大となり、それ以上の高温では熱分解により長波長側の吸収はむしろ減少する。

図 2 照射試料の加熱に伴う吸収スペクトル変化

延伸試料におけるポリエンの配向による二色性は、短波長の紫外線照射による場合と同様に観察された¹²⁾。これは、ポリエンが PVC 分子鎖上に成長することを示すものである。図 3 に延伸試料（一軸延伸倍率 2.5 倍）の試料皮膜について、照射、加熱後の吸収スペクトルを線偏光の電気ベクトルが延伸方向に平行および直交するようにして測定した例を示す。長いポリエンに対応する長波長側の吸収領域において、特に顕著な配向二色性を示してい

18) 例えば、日本化学会編，“実験化学講座（第 6 巻）反応速度”，丸善（1958），p. 272.

19) 水谷久一，小林力夫，藤井義郎，高分子化学，8，181（1951）.

20) F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., 83, 1675（1961）.

図3 一軸延伸皮膜におけるポリエンの配向による二色性

る。

3・2 ベンゾフェノンの光分解とポリエン生成の関係

ベンゾフェノンの光分解による消失分子数と、そのときに生成するポリエン分子数との関係を見るため、まず PVC 皮膜 (ベンゾフェノン含有) を 30 秒, 1, 2, 5, 7, 10 分, 1 時間と種々の時間照射し, ベンゾフェノンによる吸収に対応する 255 mμ の吸光度の減少と, ポリエンの吸収に対応する 340 mμ と 425 mμ における吸光度の増加の関係を図4にプロットした。ポリエンによる両波長の吸光度の増加はベンゾフェノンの消失量と直線関係にあることが認められる。なお図4には, その照射試料を 100°C にて 30 分加熱した後の 425 および 550 mμ の吸光度の増加もベンゾフェノン消失量に対してプロットしてあるが, 加熱によって成長した長いポリエンの量もまたベンゾフェノンの光分解量に直線的に比例することを示している。

図4 ベンゾフェノンの分解とポリエンの生成の関係

照射による 340 mμ (○) および 425 mμ (●) での吸光度の増加, 照射試料を加熱後の 425 mμ (△) と 550 mμ (▲) での吸光度の増加

つぎに, ベンゾフェノンの増感効果と濃度との関係を求めるため, ベンゾフェノンを 2.0×10^{-3} mol/l から 6.5×10^{-2} mol/l までの種々の濃度含有する PVC 皮膜を 30 分間同一強度の近紫外線で照射し, その照射後の 340 および 400 mμ の吸光度の増加を図5にベンゾフェノン濃度に対してプロットした。これらの吸光度はベンゾフェノン濃度と共に増加するが, 高濃度では次第に飽和する傾向にある。これは高濃度における内部光効果によると考えられる。図5にはまた, これら照射試料を 100°C にて 30 分間加熱した後の 400 および 550 mμ での吸光度の増加をベンゾフェノン濃度に対してプロットしてあるが, 加熱によるポリエンの成長は, ベンゾフェノン濃度が約 10^{-2} mol/l に達するまでは系中の他のラジカルに影響されずに進行するが, それ以上の

図5 ベンゾフェノンの濃度と増感効果の関係

照射による 340 mμ (○) および 400 mμ (●) での吸光度の増加, 照射試料を加熱後の 400 mμ (△) および 550 mμ (▲) での吸光度の増加, 照射後加熱試料の吸収極大波長 (□)

高濃度では, 系中の成長活性種の濃度が高く成長末端相互の不斉反応などによる停止あるいは成長末端とケチルラジカル間での再結合による成長停止が次第に支配的になり, 長いポリエンへの成長が妨げられることを示している。このことはまた図5に示してある加熱後の吸収極大を示す波長がベンゾフェノン濃度が高くなるにつれて, 短波長側へ移動することによっても明らかである。ここで用いた条件下では, PVC 皮膜中の増感剤ベンゾフェノンはその濃度が約 10^{-2} mol/l で最大の効率を示すことができる。

PVC 皮膜中に分散したベンゾフェノンの光分解の量子効率は表1に示すように, 励起光の波長が 254, 313 および, 365 mμ のいずれの場合も 1 であり, また空気中でも窒素気流中でも同じである。この場合ベンゾフェノンは励起三重項状態になり, 水素引き抜き反応によって分解すると考えられるが, 雰囲気によって量子効率が変化しないのは, PVC 皮膜中への酸素の拡散が遅いことによると考えられる。なお, 表1には他の媒体中での光分解の量子効率と比較のために並記した。いずれの場合も, 光分解後の吸収スペクトルは図1のスペクトルdと同様である。

表1 ベンゾフェノンの光分解量子効率

媒 体	励起波長 (mμ)	雰囲気	量子効率
PVC	254	N ₂	1.05
"	254	空气中	1.15
"	313	N ₂	1.14
"	365	"	1.04
n-ブチルクロリド	254	"	0.74
イソプロピルクロリド	254	"	0.80
n-ヘキサン	254	"	0.67
ポリエチレン	254	"	0.72

ベンゾフェノンの光分解量とそれに伴って生成するポリエン量の関係を求めるため, 照射試料およびその加熱後の試料中の二重結合の定量を行なった。原試料中のベンゾフェノン濃度が 2.6×10^{-2} mol/l の場合, 照射によって分解したベンゾフェノンの分子数に対する生成した二重結合数の比は 1.49 であり, その照射試料を加熱 (100°C, 30 分) した後の二重結合数は 2.64 となった。照射試料の吸収スペクトルの解析からポリエンの二重結合数の分布を求めることはこの場合困難であるが, 照射後の生成ポリエンの

平均の二重結合の数を5とすれば、ベンゾフェノンの光分解に伴うポリエン生成の効率は約0.3となる。

3.3 架橋反応

ベンゾフェノンを含むPVC皮膜を近紫外線で照射するとき、ポリエンの生成と共に架橋反応が起っていることはゲル分率の測定から認められる。図6には、ベンゾフェノン濃度を 1.4×10^{-2} mol/lに保った場合のゲル分率を照射時間に対してプロットした。また、図7には、照射時間を30分間とした場合のゲル分率をベンゾフェノン濃度に対してプロットした。短波長の紫外線によるPVCの直接光化学反応の場合には、架橋反応は照射面の極く表面に近い部分のみで起こるが²¹⁾、近紫外線による増感光化学反応においては、増感剤濃度の低い場合、ベンゾフェノン分解の量子効率が高く、また分解生成物は照射波長領域で光吸収を示さないで、反応はほぼ均一に起っていると考えられる。図6においてゲル分率が一定値に近づくのは、系中の増感剤が完全に分解することによって理解される。図7でベンゾフェノン濃度の増加と共にゲル分率が飽和に達する傾向が見られるのは、内部口光効果およびラジカル間の再結合による増感効果の低下によるもの

図6 ゲル分率と照射時間の関係

図7 ゲル分率とベンゾフェノン濃度の関係

21) 祖父江 寛, 但馬義夫, 工化, 62, 1149 (1959).

のと考えられる。

3.4 ベンゾフェノンの増感機構

波長 200 mμ 以下の紫外線によるPVCの直接光化学反応においては、C-Cl結合の切断によって生じたCl・ラジカルがPVCの塩素に対してβ位の水素を引抜き、ついで zipper 反応によって脱塩酸が分子鎖に沿って進行し、ポリエンが生成されることが考えられる¹⁴⁾。ベンゾフェノンによる増感光化学反応においては、254 mμ ($\pi^* \leftarrow \pi$)、あるいは 340 mμ ($\pi^* \leftarrow n$) で励起されたベンゾフェノンは、いったん励起三重項状態、 $^3(\pi^*, n)$ となり、それがPVCのβ位の水素引抜き反応を起こし、以下直接光化学反応の場合と同様にポリエンの生成反応が進行すると考えられる。すなわち、起こりうる主な反応として次の諸反応を挙げる事ができる。

脱塩酸反応の進行機構としては四中心反応が考えられる²²⁾。なお加熱によるポリエンの成長反応は、照射試料を空气中で長時間放置後においても観察され、その成長種はかならずしもポリエニルラジカルのみとはかぎらず、ポリエニル塩素のような中間生成物をも考慮しなければならない¹⁶⁾。

22) 井本 稔, 仲矢忠雄, 工化, 68, 2285 (1965).