図2 I および DMA 濃度と R_p との関係

× : $[C]=[DMA]$, $[I]=0.0086 \text{ mol/l}$, ○ : $[C]=[I]$, $[DMA]=0.0081 \text{ mol/l}$
 $[MMA]=4.25 \text{ mol/l}$, 60°C

図3 $1/\bar{P}_n$ と R_p との関係

○ : I 単独重合の場合, × : I と DMA による重合の場合

錯体を経る機構か否かは、ここでは明らかにし得ないが、DMA の助触効果は I と DMA の反応生成物 (たとえば配位子の交換された錯体) に基因するのではないとも考えられるので、所定量の I と DMA を窒素置換した封管中 80°C で 3 hr 加熱反応させたものと、未反応のものとの比較重合を行なったところ、加熱反応させたものの方が活性が低下することが認められ^{*3}、配位子交換などが原因とはならないことが示唆された。もし、I による開始が $[MMA-I]$ 中間錯体を経て行なわれるとするならば、DMA はこの中間錯体のラジカル開裂に何らかの型で寄与しているものと推察される。

3.3 $\bar{P}_n$ と R_p との関係

I 単独および DMA を添加した場合の重合で得られた PMMA

^{*3} $[I] 0.0086$, $[DMA] 0.0097$ で R_p は 6.8 から 5.0 (1, 2, 3 hr で各 4.8, 10.2, 14.0%) に, $[DMA] 0.0065$ では 5.8 から 4.4 (1, 2, 3 hr で 4.6, 8.9, 13.5%) に低下。

の $1/\bar{P}_n$ と R_p との関係は通常のラジカル重合で見られると同様、 R_p ($\propto [I]$ あるいは $[DMA]$) の増大とともに $1/\bar{P}_n$ が増大することが認められる。I 単独の場合はその関係が直線的で $1/\bar{P}_n = C_m + AR_p$ 式⁴⁾が成立し、I への連鎖移動が起こっていないようであるが、DMA が添加された場合 ($[I]$ は一定で $[DMA]$ を変化) は右上りの曲線が得られ、DMA への連鎖移動 (移動定数 = $0.043/50^\circ\text{C}$ が井本⁵⁾によって得られている) が起こっていることが暗示された。なお、 C_m の値が相当大きく表われているが、これはメタノールへの連鎖移動の結果が加算されたものと思われる。

- 4) A. V. Tobolsky, B. Baysal, *J. Polym. Sci.*, 8, 529 (1952).
- 5) M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, H. Takatsugi, M. Matsuda, *J. Polym. Sci.*, 22, 137 (1956).

速 報

光導電性ポリ-N-ビニルカルバゾールの増感

(昭和 45 年 9 月 9 日 受理)

井上 英一^{*1}・小門 宏^{*1}・遠藤 一郎^{*2}

1 緒 言

ポリ-N-ビニルカルバゾール (以下 PVCz と記す) は絶縁性光導電体として知られ、電子写真センサーに供されている。これまで有機光導電性材料の増感には増感色素を用いるスペクトル増感とルイス酸 (電子受容性の強い物質) を用いる電荷移動錯体形成による化学増感が行なわれている。これとは別に著者らは PVCz と多ハロゲン化炭化水素特に四臭化炭素 (以下 CBr_4 と記す) と

を、溶液中で紫外光照射を行ない反応させてスペクトル増感することを見出した。この反応で紺青色の溶液を得るが、それを常法にしたがい導電性基板に塗膜してカールソン法電子写真感光板を作ると、非常に高い感光度が認められた。

2 実 験

試料の作製ならびに増感法は PVCz (ルビカン M-170, BASF 社製) と CBr_4 (試薬特級東京化成社製) の種々の組成で、ベンゼン溶液をパイレックス三角フラスコ中で 400W 高圧水銀灯 (東芝 U 400-F) を用い、光源から 20 cm の距離 (光強度 $200 \mu\text{W}/\text{mm}^2$) で光照射し均一にかくはんしながら約 $30\sim 35^\circ\text{C}$ で反応を行わせ、その後室温で暗反応を行なわせた。この反応液を常

^{*1} Eiichi INOUE, Hiroshi KOKADO 東京工業大学印写工学研究施設: 東京都目黒区大岡山 2 の 12 の 1.

^{*2} Ichiro ENDO キヤノン株式会社中央研究所 東京都目黒区中根町 2 の 2 の 1.

図1 感度と光反応時間および暗反応時間との関係
照射時間 ……: 5 min, ---: 10 min, —: 20 min

法により溶媒浸透防止加工紙 (PVA 処理紙) に塗工し 60°C で 5 分間の乾燥後、25°C、60% RH の条件で 1 昼夜調湿し膜厚約 3 μ の電子写真感光紙を作成した。感度はセンサー面に印加電圧 -6.5 kV で、負コロナ帯電を行ない、実効照度 14.4 ルックスで露光し、初期電位を半減させるに要する露光量で表わした。表面電位の測定はエレクトロメータ MODEL, SP-428 (川口電機社製) を用いた。図1に、PVCz (2.0 g) と CBr_4 (0.1 g) の 40 ml ベンゼン溶液に、5 分間、10 分間、および 20 分間均一にかくはんしながら光照射を与えて約 30~35°C で反応を行ない、その後室温に 0 時間、1 時間、3 時間および 6 時間それぞれ放置後作成した試料の測定感度を示す。光照射量に加えて暗反応の影響が見られるが、いずれの条件でも暗反応 3 時間付近で感度が最大となった。また 54 ルックス秒の最高感度の試料はわずかに青色を呈するが、ほぼ基紙とかわからない外観であった。図2は、図1で示した光照射 5 分間で暗反応を 0 時間 (A) と暗反応 3 時間 (B) を行なった場合のベンゼン溶液の吸収スペクトルである。光照射直後のベンゼン溶液は黄色であり、吸収端が 450 nm 近辺までのびている。暗反応の時間経過とともに、600 nm にピークを有する広い吸収が現われ、暗反応 3 時間前後でピーク値が最大になる。その後 600 nm のピークが増加せず、450 nm 近辺の吸収が次第に増加することが認められた。この 600 nm の吸収ピーク値

図2 溶液吸収スペクトルと分光感度

図3 感度と CBr_4 の添加量依存性

の増加と感度が関連するものと推定される。また図2の曲線Cは、溶液吸収スペクトル (B) に相当する溶液で作成した試料の分光感度を示すもので、600 nm にピークのある 450~750 nm にわたる広い感光域を示している。図3に、図1の最もよい反応条件 (光反応 20 分間、暗反応 3 時間) で、 CBr_4 の添加量 (PVCz 2.0 g に対して) を変えた場合の感度を示す。 CBr_4 量の添加増加で感度が増大し、2.0 g 添加量で 17 ルックス秒の値を得た。この試料は淡緑色を呈していた。また負帯電の代りに正帯電を行なっても同じような傾向を示した。増感処理における PVCz/ CBr_4 溶液の光化学反応には著しい溶媒効果が認められ、ベンゼン、モノクロルベンゼンなどの芳香族溶媒中では顕著な増感効果があるが、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クロロホルム、塩化メチレンなどでは増感効果が小さく紺青色の色変化が認められなかった。このような増感は他の多ハロゲン化炭化水素によっても同様に行なわれる。それらの機構については未だ明らかでないが、少なくとも PVCz に対するハロゲン化が行なわれたことに基因する増感でないことを赤外線吸収スペクトルから確認した。おそらく、PVCz の高分子鎖の一部に構造的増感中心が生成されたものと期待される。

昭和 45 年 11 月 5 日発行 (定価 600 円 (送料 40 円))
発行兼編集人 東京都千代田区神田駿河台 1-5 神 森 大 彦
印刷人 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 岩 永 吉 光
印刷所 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 新日本印刷株式会社

発行所 101 東京都千代田区神田駿河台 1 丁目 5 番地
社団法人 日 本 化 学 会
電話 東京 (292) 6161 (代表)
振替貯金口座 東京 6058 番

© 1970 The Chemical Society of Japan

落丁、乱丁がありましたときはお早目にお申し出ください。お取りかえいたします。