度としてセルロース濃度 1.0% から 10% までの範囲のデータを Hofstee プロットすることによって見掛けの K_m および V を精度よく求められることが明らかとなった。

重量損失と反応速度とは直接的には関係がないように見えるが、実際には反応速度として単位時間当りの重量損失を用いてもほとんど矛盾がなく、現象的には十分意味を持っていると考えられる。このような事実の理論的説明は現在検討中であるが、このような手法は酸加水分解の場合にはしばしば用いられている。

3・4 水酸化ナトリウム膨潤試料の反応速度パラメーター

以上の方法によって求めた K_m および V とセルロース物質の微細構造との関連性を調べるために、8% および 12% の水酸化ナトリウム水溶液で膨潤させた試料について遠心分離法による WRV¹⁰⁾ および上記の方法により求めた K_m と V を測定した。結果を表 3 に示す。

膨潤量の指標である WRV が増加するにしたがって K_m および V の増加する傾向が認められる。前報^{10,11)}において、著者らは

10) Y. Ogiwara, K. Arai, *Textile Res. J.*, 38, 885 (1968).

11) Y. Ogiwara, K. Arai, *Textile Res. J.*, 39, 422 (1969).

表 3 水酸化ナトリウム水溶液処理パルプの K_m および V

	K_m	$V \times 10^2$	WRV
未処理パルプ	0.39	1.58	67
8% 水酸化ナトリウム処理パルプ	0.65	1.85	82
12% 水酸化ナトリウム処理パルプ	1.00	2.66	92

この WRV と反応速度とは比例関係にあり、水酸化ナトリウム膨潤試料では WRV および反応速度はともに主として非晶部分の膨潤量と密接な関係にあることを認めた。表 3 における V の増加はセルロース物質の有効反応部分の量的な増加を反映しているものと考えられるが、 K_m は本来基質-酵素複合体の生成反応、逆反応および分解反応の速度定数 (k_{+1} , k_{-1} および k_2) の比 ($k_{-1} + k_2$)/ k_{+1} であり、本報のデータのみでは K_m の増加を説明することはできない。しかし、このようにセルラーゼ加水分解反応における反応速度パラメーター K_m および V がセルロース物質の微細構造と密接な関係を示していることが明らかになったので、今後これらの関係をさらに詳細に定量的に追求することによって多くの新しい知見が得られるものと推察される。

ポリアミドの光伝導性^{*1,*2}

(昭和 45 年 7 月 14 日 受理)

広橋 亮・飛鋪 靖・土肥 正明^{*3}

テレフタロイルクロリド、イソフタロイルクロリドおよびアジピルクロリドと p -フェニレンジアミン、ベンジジン、1,5-ナフチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジクロル 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ヘキサメチレンジアミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトロキサスピロ [5,5] ウンデカンとの重縮合反応により得られたポリアミドの電気伝導性および紫外領域の光伝導性が測定された。体積電気伝導の温度依存性の直線関係から有機半導体の電気伝導の活性化エネルギー (E_A) が求められた。約 200 kg/cm² で円板上に加圧、成型された試料 (表面積 1.307 cm², 厚み 0.05~0.1 cm) が用いられた。テレフタロイル系 ($\rho=10^{12}\sim 10^{15}$ ohm·cm, $E_A=0.20\sim 1.11$ eV), イソフタロイル系 ($\rho=10^6\sim 10^{14}$ ohm·cm, $E_A=0.35\sim 1.54$ eV), アジピル系 ($\rho=10^8\sim 10^{15}$ ohm·cm, $E_A=0.08\sim 0.87$ eV)。

表面伝導型セルを用いた時の光電流は測定雰囲気が大気中の湿分の影響を受け (API: $I_d=1.06 \times 10^{-11}$ Amp), 真空中 (10^{-6} Torr) と比べて著しく小さい ($I_p=4.36 \times 10^{-10}$ Amp)。

暗電流に対する光電流の比が約 1000 以上あるものの構造依存性は次の傾向が得られた (括弧のなかの数字は比を示す)。

1 緒 言

アミド結合を主鎖に持つポリペプチドの電気伝導性は Eley 等¹⁾ が中心になって詳細に検討された。これらの伝導機構はアミノ基からのプロトンによるイオン伝導機構で説明されている。一方ア

ミノ基の水素結合が網状構造を形成することによる電子伝導も Andres²⁾ が提案している。このように伝導機構的にはイオン伝導あるいは電子伝導のいずれの説とも現在論議されている³⁾。

有機化合物の電気物性の初期の段階から蛋白質の生物化学的興味および電荷の生体内での移動との関連からポリペプチドの電気伝導性が取り上げられている⁴⁾。ペプチド分子中のアミド結合は

*1 この報文を「電導性高分子物質に関する研究 (第 12 報)」とする。

*2 前報 (第 11 報), 工化, 73, 1881 (1970)。

*3 Ryo HIROHASHI, Yasushi HISHIKI, Masaaki DOIHI 千葉大学工学部写真工学科: 千葉市弥生町。

1) D. D. Eley, D. I. Spivey, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1432 (1960)。

2) R. J. Andres, *J. Polym. Sci.*, C (17), 213 (1967)。

3) B. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, 36, 816 (1967)。

溶液および熱重縮合反応で得られたポリアミドは通常の有機溶剤に対し溶解しない、濃硫酸および DMF に数%の塩化リチウムを溶解させた液に溶解する。ポリアミドの溶解性は IP 系が最も溶解し易く、次に AP 系, TP 系の順に難溶性となった。

2.3 ポリアミドの結晶性

ポリアミドの粉末状態の X 線回折の測定 (理学電機, ワイゼンベルグカメラ法) の結果, TP 系は幾分干渉強度の環が認められるも結晶性は悪く, IP 系はまったく環が見られない無定形高分子であった。

2.4 比抵抗の温度依存性

体積電気伝導度測定用の試料は乾燥した粉末を約 200 kg/cm^2 の加圧のもとに円板状 (表面積 1.307 cm^2 , 厚み $0.05 \sim 0.1 \text{ cm}$) に成型された。成型された試料を約 50 kg/cm^2 で加圧しながら, 室温から約 150°C までの体積電気伝導度が測定された¹²⁾。

2.5 光電流の測定

光源は主として分光光度計の水素放電管を用い, 試料表面への照射を行ない観測された光電流が記録された。その他の光電流の測定は既報に従って行なわれた¹³⁾。

3 結果と考察

3.1 比抵抗の温度依存性

ポリアミドの体積電気伝導の温度依存性を測定した結果を表 4 に示す。

得られた比抵抗値の温度依存性の数例について図 1 に示す。ある温度範囲で折線を生ずるが, その直線関係から求められる有機半導体の電気伝導の活性化エネルギーを表 5 に示す。

対象としたポリアミドの多くは低温領域と高温領域に比抵抗値の屈折点が見られる。この屈折点は一般には不純物準位に寄因するとも¹⁴⁾考えられているが二次転位点とも関係があると思われる¹⁵⁾が確証がない。

測定雰囲気湿度 $67 \sim 83\%$ のため,

- 12) 広橋 亮, 飛鋪 靖, 工化, 71, 1744 (1968).
- 13) 広橋 亮, 飛鋪 靖, 春田昌宏, 工化, 73, 1042 (1970).
- 14) R. H. Partridge, *Polymer Lett.* 5, 205 (1967).
- 15) B. K. C. Shim, *J. Polymer Sci., C* (17), 221 (1967).

表 4 ポリアミドの比抵抗

試料記号 印加電圧(V) 試料の厚さ(L cm)	TP 1		TP 2		TP 3		TP 4	
	3.1 0.069		9.8 0.103		15.8 0.064		92.0 0.053	
	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)
	81	2.43×10^{12}	53	4.12×10^{13}	45	6.47×10^{13}	94	1.14×10^{15}
	89	1.16×10^{12}	64	1.55×10^{13}	59	4.62×10^{13}	105	5.69×10^{14}
	100	5.82×10^{11}	78	7.07×10^{12}	73	3.60×10^{13}	113	2.07×10^{14}
	109	2.64×10^{11}	93	2.81×10^{12}	87	1.25×10^{13}	125	5.42×10^{13}
	123	7.18×10^{10}	104	1.33×10^{13}	95	7.04×10^{12}	139	2.53×10^{13}
			123	3.53×10^{11}	109	2.70×10^{12}		
			129	2.08×10^{11}	121	1.14×10^{12}		
			146	8.25×10^{10}	140	2.94×10^{11}		
試料記号 印加電圧(V) 試料の厚さ(L cm)	TP 5		TP 6		TP 7		IP 1	
	3.1 0.075		48.2 0.085		23.4 0.057		91.5 0.080	
	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)
	35	1.56×10^{12}	18	3.72×10^{14}	39	1.79×10^{15}	88	1.05×10^{11}
	47	7.38×10^{11}	32	8.75×10^{13}	58	4.47×10^{14}	98	4.80×10^{10}
	60	3.64×10^{11}	39	4.37×10^{13}	69	6.88×10^{13}	110	2.09×10^{10}
	72	2.01×10^{11}	56	7.08×10^{12}	88	1.70×10^{13}	127	6.92×10^9
	87	6.40×10^{10}	68	3.92×10^{12}	102	3.12×10^{12}		
	97	2.41×10^{10}	113	6.20×10^{12}	114	1.34×10^{12}		
	112	6.33×10^9	123	3.07×10^{11}	128	7.15×10^{11}		
	127	1.83×10^9	138	9.53×10^{10}	140	3.12×10^{11}		
							23	7.91×10^6
							33	4.19×10^6
							39	2.73×10^6
							60	1.56×10^6
							67	1.34×10^6
							78	8.54×10^5
							87	5.85×10^5
							108	3.16×10^5
							115	2.42×10^5
							121	2.89×10^5
							135	1.44×10^5
試料記号 印加電圧(V) 試料の厚さ(L cm)	IP 3		IP 4		IP 5		IP 6	
	3.1 0.072		92.0 0.050		3.1 0.082		48.2 0.092	
	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)
	23	1.81×10^{10}	17	2.67×10^{14}	37	2.33×10^{11}	69	1.14×10^{14}
	33	6.86×10^9	36	1.20×10^{14}	49	1.48×10^{11}	74	6.83×10^{13}
	45	3.68×10^9	46	6.01×10^{13}	66	7.63×10^{10}	88	5.69×10^{13}
	56	2.01×10^9	64	1.80×10^{13}	108	5.30×10^9	96	3.25×10^{13}
	77	1.15×10^9	76	1.00×10^{13}	118	2.01×10^9	108	1.31×10^{13}
	89	5.41×10^8	88	6.17×10^{12}	127	5.55×10^8	118	5.69×10^{12}
	93	2.86×10^8	98	1.82×10^{12}	139	1.57×10^8	128	2.20×10^{12}
	107	1.45×10^8	109	8.74×10^{11}			140	8.13×10^{11}
	119	1.13×10^8	121	1.97×10^{11}				
	132	4.80×10^7	134	3.19×10^9				
			142	7.40×10^8				
試料記号 印加電圧(V) 試料の厚さ(L cm)	AP 1		AP 2		AP 5		AP 7	
	47.7 0.081		92.0 0.095		3.1 0.088		92.0 0.092	
	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)
	13	3.08×10^{14}	47	4.18×10^{14}	17	1.08×10^8	53	2.16×10^{15}
	21	5.70×10^{13}	57	3.58×10^{14}	29	4.52×10^7	63	1.53×10^{15}
	36	8.27×10^{10}	72	2.79×10^{14}	48	1.08×10^7	75	1.08×10^{15}
	48	2.08×10^{10}	86	2.09×10^{14}	67	3.48×10^6	89	3.13×10^{14}
	58	1.71×10^{10}	94	1.93×10^{14}	83	1.59×10^6	99	1.78×10^{14}
	78	1.51×10^{10}	101	1.79×10^{14}	102	5.80×10^5	110	7.50×10^{13}
	97	1.43×10^{10}	112	1.09×10^{14}	119	5.58×10^5	123	3.28×10^{13}
	116	2.05×10^{10}	122	6.43×10^{13}	139	4.71×10^5		
	135	2.41×10^{10}	134	2.79×10^{13}				
	148	1.60×10^{10}						

表 5 ポリアミドの電気伝導の活性化エネルギー (E_A)

試料記号	温度範囲 ($^\circ\text{C}$)	E_A (eV)	試料記号	温度範囲 ($^\circ\text{C}$)	E_A (eV)	試料記号	温度範囲 ($^\circ\text{C}$)	E_A (eV)
TP 1	81~123	1.0 ₂	IP 1	88~127	0.8 ₇	AP 1	48~97	0.0 ₈
TP 2	{ 53~93 93~146 }	{ 0.6 ₉ 0.8 ₈ }	IP 2	23~135	0.3 ₈	AP 2	{ 47~101 101~134 }	{ 0.1 ₃ 0.8 ₄ }
TP 3	{ 45~73 73~121 }	{ 0.2 ₀ 0.8 ₅ }	IP 3	{ 23~89 89~132 }	{ 0.4 ₄ 0.7 ₁ }	AP 5	17~102	0.5 ₈
TP 4	94~139	1.1 ₁	IP 4	{ 17~88 88~132 }	{ 0.4 ₈ 1.2 ₈ }	AP 7	{ 53~75 75~123 }	{ 0.3 ₁ 0.8 ₇ }
TP 5	{ 35~72 72~127 }	{ 0.5 ₁ 1.1 ₁ }	IP 5	{ 37~66 66~139 }	{ 0.3 ₅ 1.5 ₄ }			
TP 6	{ 69~96 96~138 }	{ 0.7 ₈ 1.0 ₃ }	IP 6	{ 69~96 96~140 }	{ 0.5 ₁ 1.1 ₀ }			
TP 7	39~140	0.9 ₅						

* $\rho = \rho_0 e^{E_A/kT}$ より求める。

図 1 比抵抗の温度依存性

記号 ● ○ □ △ ▲ ■
試料番号 TP 1 TP 5 TP 7 IP 4 IP 6 AP 7

アミド基の水素結合におよぼす湿分の影響が温度と関連して考慮されなければならない。

すなわち水の誘電率が約 80 と大きい付着している微量の不純物がイオンに解離¹⁶⁾、体積抵抗率が著しく低下すると考えられる。測定条件において平衡吸湿量に達しているわけでないため直流電気伝導との関係が一層複雑である。ポリアミドを構成しているカルボン酸成分の体積電気伝導に対する構造依存性はイソフタロイル系>テレフタロイル系≧アジピル系の順に伝導度の低下が見られた。これは高分子物質の結晶化度を増すと抵抗率が高くなるあるいはポリエチレンテレフタレート¹⁷⁾のテレフタロイル基の一部をイソフタロイル基に変えると伝導度の増加を示す¹⁷⁾の

図 2 テレフタロイル系ポリアミドの暗伝導の電界強度依存性

記号 ● ◎ ▽ △ ○ ▲ □
試料番号 TP 1 TP 2 TP 3 TP 4 TP 5 TP 6 TP 7

と同じ傾向が得られた。

3.2 表面暗伝導の構造依存性

測定雰囲気中の湿分の影響を除くために 10^{-6} Torr の真空のもとに、試料の電極間に電圧を印加した時の暗電流が測定され、その結果を図 2~図 4 に示す。

ポリアミドの暗伝導の構造依存性には次の傾向が見られた。一般式で示した構造の R で以下示す。

R の下に観測電流値 (A) と括弧のなかに印加電圧 (V) をそ

図 3 イソフタロイル系ポリアミドの暗伝導の電界強度依存性

記号 ● ◎ ▽ △ ○ ▲
試料番号 IP 1 IP 2 IP 3 IP 4 IP 5 IP 6

図 4 アジピル系ポリアミドの暗伝導の電界強度依存性

記号 ● ◎ □
試料番号 AP 1 AP 2 AP 7

16) Y. Miyoshi, N. Saito, *J. Phys. Soc. Japan*, 24, 1007 (1968).

17) A. Golubovic, *J. Phys. Chem.*, 73, 1352 (1969).

それぞれ示す。

テレフタロイル系ポリアミド

イソフタロイル系ポリアミド

アジピル系ポリアミド

表面暗伝導の電界依存性の勾配 $\alpha (I_d = kV^\alpha)$ が図の直線関係から求められた。これを表6に示す。

表6 ポリアミドの表面暗伝導の勾配

試料番号	勾配 (α)	試料番号	勾配 (α)	試料番号	勾配 (α)
TP 1	1.42	IP 1	0.85	AP 1	0.80
TP 2	1.20	IP 2	0.89	AP 2	1.40
TP 3	1.35	IP 3	0.84	AP 7	0.91
TP 4	0.95	IP 4	0.88		
TP 5	0.69	IP 5	0.41		
TP 6	0.86	IP 6	1.32		
TP 7	0.39				

テレフタロイル系, イソフタロイル系いずれも σ 結合系のヘキサメチレン鎖が主鎖にある場合電気伝導性は最も悪い。芳香族環のなかではいずれもベンゼン環よりジフェニレン系の方が電気伝導性の良い結果が得られた。

試料と電極との接触が一部の試料 (TP 1, TP 7, IP 5, AP 2) はオーミックな関係が得られなかった。電極には銀ペーストが塗布されている。ポリアミドの電荷移動機構の検討にも銀ペーストが電極に用いられ良い結果が得られている報告もある⁷⁾。

平衡もれ電流に達する迄の吸収電流はテレフタロイル系ポリアミドが約5分要し, イソフタロイル系, アジピル系のポリアミドは約2分以内で達する。既報¹⁸⁾のヘテロ環を主鎖に持つ高分子物質とくらべて分子の分極, 配向の容易なことあるいは空間電荷効果の小さいことを示している。

3.3 光電流の雰囲気の影響

測定試料の雰囲気を変えて光電流への影響を調べた。 10^{-6} Torr の真空下および大気中での比較を行なった。得られた結果を図5に示す。いずれの試料も光電流は真空中の方が大気中より大きい。これは試料の表面に吸着した成分 (空気中の酸素, 窒素あるいは水分) のためと考えられる。

3.4 表面光伝導の構造依存性

ポリアミドの表面に白熱光源を照射しても光電流が大部分観測

図5 光伝導の雰囲気の影響

—: 真空中 (10^{-6} Torr),: 大気中
記号 ● ○ □
試料番号 AP 1 IP 1 TP 7

図6 テレフタロイル系ポリアミドの光伝導の電界強度依存性

記号 ● ⊙ ▽ △ ○ ▲ □
試料番号 TP 1 TP 2 TP 3 TP 4 TP 5 TP 6 TP 7

18) 広橋 亮, 飛鋪 靖, 土肥正明, 工化, 73, 1450 (1970).

されないか非常に弱い光電流のために光強度依存性あるいは波長依存性の測定ができない。ポリアミドの濃硫酸溶液中の吸収スペクトルでは可視領域の吸収がない。溶液中の吸収極大値はテレフトロイル系が 253~263 mμ, イソフトロイル系が 217~233 mμ およびアジピル系が 264~289 mμ にある。

アミド結合を主鎖に持つポリアミドは可視領域の小さいエネルギーの光照射では励起され難く、紫外領域の強いエネルギーを照射することによりいずれのポリアミドにおいても光電流が観測さ

図 7 イソフトロイル系ポリアミドの光伝導の電界強度依存性

記号 ● ○ △ □ ◇ ▲
試料番号 IP 1 IP 2 IP 3 IP 4 IP 5 IP 6

図 8 アジピル系ポリアミドの光伝導の電界強度依存性

記号 ● ○ □
試料番号 AP 1 AP 2 AP 7

れた。光源に水素放電管が用いられた時の結果を図 6~図 8 に示す。

ポリアミドの光伝導の構造依存性には次の傾向が見られた。一般式で示した構造の R で以下示す。

R の下に観測電流値 (A) と括弧のなかに測定電圧 (V) をそれぞれ示す。

TP 系

IP 系

AP 系

表面光伝導の電界依存性の勾配 $\beta (I_p = kV^\beta)$ が図の直線関係から求められた。これを表 7 に示す。

光伝導性の構造上の特長はヘキサメチレン鎖が主鎖にある場合大きな光電流が観測されることである。従って暗電流に対する光電流の比が大きくなり、電子写真用有機材料の用途が期待される。

次の構造からなるポリアミドは暗電流に対する光電流の比が約 1000 以上ある。カッコのなかの数字は測定電圧 (V) を示す。

表 7 ポリアミドの表面光伝導の勾配

試料番号	勾配 (β)		試料番号	勾配 (β)		試料番号	勾配 (β)	
	低電界	高電界		低電界	高電界		低電界	高電界
TP 1	0.59	1.27	IP 1	0.58	1.05	AP 1	0.50	
TP 2	0.80	1.72	IP 2		0.50	AP 2	1.80	
TP 3	0.55	1.88	IP 3	0.62	0.92	AP 7	0.43	
TP 4	0.40	0.95	IP 4		0.18			
TP 5	0.87	0.92	IP 5		0.61			
TP 6	0.51	1.39	IP 6		0.67			
TP 7	0.64	1.14						

AP 1 (PDA) > TP 5 (HMD) > AP 2 (BD) > TP 2 (BD) >
 9490(90) 7750(90) 7160(10) 2480(90)
 IP 6 (ATU) > TP 4 (CPM) > IP 5 (HMD)
 1180(70) 997(50) 940(50)

本報においては、ポリアミドの化学構造と光伝導性との関係が

得られた。化学構造のはっきりした高分子物質を用い、構造の僅かの違いが光電流値に大きく影響してくることから、今後益々多数の高分子物質の光伝導性について検討する必要がある。

(昭和 45 年 4 月, 電気学会連合大会で一部講演)

クロム酸およびポリビニルアルコール処理銅箔のフタル酸ジアリル樹脂との接着性^{*1*2}

(昭和 45 年 7 月 13 日 受理)

奈良 茂男・松山 謙太郎^{*3}

フタル酸ジアリル樹脂と銅箔との接着性を付与するため、銅箔のクロム酸処理を行ない、その処理銅箔をさらにポリビニルアルコールで処理することにより、強固な接着力が付与される。

これは、クロム酸処理によって銅表面に生成したクロムと、ポリビニルアルコールの水酸基との間に形成される配位結合性の親和力によるものと認めた。

このことは、ポリビニルアルコールに重クロム酸カリを少量添加することにより、より強固な接着力が付与されることから、接着成形時の加熱操作によるクロム (VI) からクロム (III) への還元により、クロム (III) とポリビニルアルコールとの配位結合性の架橋構造が形成されるものと考えられる。

1 緒 言

フタル酸ジアリル樹脂は、電気的特性、寸法安定性等において非常にすぐれた性質を有する樹脂であり、そのため通信用部品の構成材料として特にその用途が期待される。しかし、一般にこれらの構成材料は金属、ガラスおよび紙基材などと混合した複合材料として用いられるため、これらの基材材料との親和性、接着性などが非常に重要な問題である。このフタル酸ジアリル樹脂はすぐれた特性をもちながら、これら基材材料との親和性、接着性に劣ることが大きな欠点であり、工業的に有用な構成材料としての用途がせばめられている。

著者らは、先に、セルロース基材の化学変性を行ない、フタル酸ジアリル樹脂と紙基材との親和性を付与することを検討してきた¹⁻⁴⁾。さらに、金属との接着性を付与するため、銅箔表面の重クロム酸カリ-硫酸混液による処理でその接着力を付与することを行なった。この接着力付与の基本的要因となっているのは、クロム酸処理によって銅箔表面に生成したクロムイオンと、フタル酸ジアリル樹脂中のアリル基との配位結合性の親和力によるものであることを実験的に、また量子化学的に立証した⁵⁾。

今回、このクロム酸処理銅箔表面上のクロムイオンを利用することにより、さらに接着力を向上させようと期待されるポリビニルアルコールによるクロム酸処理銅箔表面の再処理を行なって、

著しく樹脂と銅箔との接着力が增加することを見出した。

ポリビニルアルコールは、光還元反応によって $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ となった Cr^{3+} イオンを利用して光架橋反応を行なうことは良く知られており、これは重クロム酸塩感光材料としても利用されている。

本報においては、この知見をもとに、クロム酸処理された銅箔表面上に存在するクロムイオンを利用して、ポリビニルアルコールを架橋させ、あわせてフタル酸ジアリル樹脂との接着性を付与させることについて得た知見を報告する。

2 実 験

2.1 素 材

用いた銅箔は、古河電工(株)製のM処理電解銅箔(70μ厚)であり、これをトリクロルエチレンで脱脂し、接着にはその滑面を利用した。

ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニル(関東化学製、試薬1級)を原料として、そのアルコール分解によって合成した。

その他、用いた試薬類は市販1級ないし特級品をそのまま実験に供した。

フタル酸ジアリル樹脂は、有沢製作所(株)製の積層板用プリプレグを用いた。基材は、ボラン処理ガラス布であり、樹脂量は55±2%である。

2.2 銅箔のクロム酸処理

この処理法は、前報⁵⁾において詳細に論じたので詳しくは述べないが、クロムイオンが最も多量に表面に生成する次の処理浴を用いた。

すなわち、重クロム酸カリウム 76 g/l, 硫酸 18 ml/l の混液を 60°C に保ち、そこへ銅箔を浸漬して 5 分間放置後、ただちに水洗、100°C で 10 分間乾燥したものを、長時間保存することなく、すぐ実験に用いた。

2.3 クロム酸処理銅箔のポリビニルアルコール処理

合成したポリビニルアルコール 50 g を、水 1 l に加温溶解し、

*1 この報告を「アリル樹脂の金属接着性(第2報)」とする。

*2 前報(第1報), S. Nara, K. Matsuyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1729 (1969).

*3 Shigeo NARA, Kentaro MATSUYAMA 日本電信電話公社電気通信研究所茨城支所: 茨城県那珂郡東海村。

1) 松山謙太郎, 工化, 72, 2609 (1969).

2) 松山謙太郎, 片桐正昭, 工化, 72, 2613 (1969).

3) 奈良茂男, 松山謙太郎, 高分子化学, 25, 840 (1968).

4) 奈良茂男, 松山謙太郎, 研究実用化報告(電気通信研究所), 18, 1339 (1969).

5) S. Nara, K. Matsuyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1729 (1969).