感光性高分子の感光機構

津 田 穰*

Photochemical Reaction Mechanism of Photosensitive Polymers.

Minoru TSUDA*

I. はじめに

感光性樹脂についての総説は数多く¹⁾、最近の本誌にも角田教授の「感光性樹脂の増感について」²⁾や、加藤技官の「重合法による感光性樹脂の合成」³⁾が載せられており、筆者らも最近いくつかの総説^{4,5,6)}を発表している。本稿では、これらの総説とできるだけ重複を避けるため、筆者らの最近の研究を中心として、感光性高分子の感光機構の問題を取扱ってみたいと思う。また、最後に増感機構について、ラジカル発生ではないとする立場から、感光機構と関連させつつ簡単に触れることにしたい。

II. ポリケイ皮酸ビニル

ポリトランスケイ皮酸ビニル（以下、特に断わらない限りトランス体である。）に光照射すると不溶化するが、これが橋かけ反応であることには誰も異論は無いようである。しかし、反応がラジカル過程による光重合か、四員環形成による橋かけかについては、議論が分れている。ポリケイ皮酸ビニルの実用感度における橋かけの数は、わずかであって、分子吸光係数が 10^5 程度もあるシンナモイル基の 280 mμ の紫外吸収スペクトルにさえ全く変化が現われない程度の化学変化である。したがって、光化学変化を検出するために、大量の光を長時間照射して研究することになるが、この照射条件が、実用条件と果して一致しているかどうかが大きな問題となる。ポリケイ皮酸ビニルの光不溶化反応は、酸素の影響をほ

とんど受けないことが経験的に知られている。これは、後述するアジド系感光性高分子が酸素の影響を受けやすいことと対照的であるが、これらの経験的事実は、決して精密な実験室の研究結果ではなく、工場における経験であることに注意する必要がある。事実、筆者の研究室で、 10^{-7} mmHg で脱気したケイ皮酸エチルの EPA 中のリン光は、脱気しない場合とスペクトルは変わらなかったが、照射による発光強度の減退は、脱気した場合の方が顕著であって、ケイ皮酸エチルの光化学反応は、酸素でかなり抑制されているのではないかと推察された。したがって、ポリケイ皮酸ビニルの光橋かけは、ナイトレンラジカルほどは酸素によって quench されないにしても、もっと厳密に調べれば、かなり影響があることが見つかるのではないかと筆者は考えている。ポリケイ皮酸ビニル膜に光照射を行なう場合、キセノンランプや水銀ランプに長時間さらすと大量のオゾンが発生し、過酸化水素も生成しているようであるが、これらが分解してフリーラジカルを生成することは明らかである。これらの過酸化物が、ポリケイ皮酸ビニル膜に暗反応を起させることは良く知られており、空気中のこれらの過酸化物を避けるために、ポリケイ皮酸ビニル膜をポリエチレン膜で覆ったり、戸棚に入れるだけで、この暗反応を防ぐことができる⁷⁾。したがって、ポリケイ皮酸ビニル膜に長時間にわたって光照射するとき、まわりの空気を遮断しておかなければ、そこに得られた光化学反応生成物は、決して実用時における初期反応生成物のそれとは一致しない。もちろん、初期反応生成物と一致する化合物も大量に生成しているはずであるが、過酸化物から生じたフリーラジカルによる暗反応生成物も多量に併存するはずである。Marvel らは、溶媒を含まない純ケイ皮酸エチル (mp 12°C) にアゾビスイソブチロニトリルや過酸化ベ

* 千葉大学薬学部薬品物理化学教室 ()

* Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University ()

ンゾイルを加えて加熱し、分子量 2000 程度のポリマーを得た⁹⁾。Williams は、この Marvel の実験から、ポ

1) 四員環形成反応

2) ラジカル過程

リケイ皮酸ビニルの光化学反応もラジカル過程の可能性があるとっており、また、増感剤による増感反応についても重合型の反応で四員環生成ではないと述べている⁹⁾。増感反応については、VII. で改めて議論する。Fodrov らもラジカル過程を採用している¹²⁾。Srinivasan は、照射したポリケイ皮酸ビニルを加水分解して、ペーパークロマトグラフ法により α -truxillic acid を得た¹⁰⁾。Williams は、これは定性的であって定量的でないといっている⁹⁾。菊池と中村は、ポリケイ皮酸ビニル膜に長時間、空气中で照射を行ない、加水分解して、

mp 287°C の α -truxillic acid を得た。同時に組成不明のポリマーを得て、これはラジカル重合生成物であろうと推論した¹¹⁾。この結果は、照射条件を考えれば、ポリケイ皮酸ビニルの光化学過程は四員環生成であるとして説明のつくものである。ポリマーに大量の照射を行なって加水分解し、四員環化合物を定量的に得るためには、照射条件の調整をはじめ、余程の努力を要するであろう。

ところが、四員環化合物が定性的にせよ認められたので、ポリケイ皮酸ビニルの光橋かけ反応が主に四員環生成反応であると仮定すると、驚くほど多くの実験事実が説明できるのである。主反応がラジカル過程による光重合であるとすれば、これらの実験事実はあまり明確なイメージを持って説明できないし、中にはラジカル過程であることを明らかに否定するデータも得られている。次にこれらの実験事実を列挙してみよう。

1. 四員環生成反応の素過程 図1に示すようにポリケイ皮酸ビニルの希薄溶液(2% 程度)に照射すると極限粘度がわずかに下り、10% 程度では変わらない。15% 以上になると粘度の増大がみられ、ゲルを生ずるようになる¹³⁾。粘度変化はほぼ一時間の照射で一定値に達するが、ポリケイ皮酸ビニル膜の場合は、同じ条件で約1分で不溶化する。ところが、10% ポリケイ皮酸ビニルに、ポリマーの10% 程度の過酸化ベンゾイルを加えて暗所に放置すれば、2週間でゲル化し、同じ条件で加熱すれば数十分でゲル化する⁷⁾。

一方、ケイ皮酸エチルのメタノール溶液に照射するとトランス-シス異性化のみが起こり、四員環生成はおこらないが、純ケイ皮酸エチル液体に照射すれば、四員環生成のみが起こり、異性化は起こらない^{14,15)}。ポリケイ皮酸ビニル膜の場合も、異性化は起こらない¹⁴⁾。ところが、ケイ皮酸エチルがシス-トランス異性化のみを起こすのと同じ濃度(3%)の(1)の溶液に照射すると四員環生成が起こる¹⁵⁾。

(1)

田中らは、 $n=4$ の場合に、同じ条件でこの反応がほぼ定量的に起こるこ

図1 ポリケイ皮酸ビニル溶液に照射したときの粘度と溶液濃度との関係
溶媒メチルエチルケトン、光源ケミカルランプ、距離 5cm、ポリマーの平均重合度 1100

とを確かめた¹⁶⁾。

以上の事実は、シンナモイル基の光による四員環生成反応が二量体を形成するような特別な配置をとったときのみ可能であること示している。また、純ケイ皮酸エチル液体において異性化反応が検出されないことから、シンナモイル基が、このような配置をとりやすい性質を持っていることがわかる。ポリケイ皮酸ビニルの溶液および膜の紫外吸収スペクトルのピークが 221 および 280 mμ にあって、ケイ皮酸エチル溶液の 217 および 277 mμ より少し長波長側に移っているのは、このことを反映しているのかもしれない。(1) の型の化合物が四員環形成を起こすことから、ポリケイ皮酸ビニルは溶液中で分子内橋かけを起こすはずであり、このことは希薄溶液に光照射したときに高分子糸まりが小さくなって粘度が減少することを説明する。濃厚溶液になれば、同じ反応が分子間でも起こるようになりゲル化する。一方、15時間の光照射を行っても粘度変化が起こらないような濃度¹³⁾ (10%) でも過酸化ベンゾイルを用いてフリーラジカルを発生させればゲル化が起こる事実は、四員環生成による橋かけの条件とラジカル過程による橋かけの条件とが異なっていることを示している。フリーラジカル過程によるシンナモイル基の二重結合の開裂がおこるためには、二つのシンナモイル基が特別な配置を取る必要は全くない。したがって、ケイ皮酸エチル溶液にフリーラジカルを加えれば、二重結合の開裂がおこって四員環と異なる生成物を与えるはずである。この条件では、光では四員環生成がおこらず、トランス-シス異性化のみが起ることを思い出して欲しい。

ポリケイ皮酸ビニル膜中での四員環生成反応は加熱してもほとんど起らない^{7,17)} が、光照射によって容易に起こることから、この反応の道筋には通常の熱化学反応では越えられない高いポテンシャルの山が存在することは明らかである⁷⁾。この事実と、四員環生成反応が特別な立体配置を採る必要があるということから、筆者は、この反応が正に Woodward-Hoffmann's rule の適用例であると考えている⁷⁾。truxillic acid 型の四員環を生成するにはシンナモイル基の対が対称中心 (i) を持つとすればよく (点群 C_i に属するとする)、truxinic acid 型の四員環を生成する場合は対称面 (σ_h) あるいは 2 回対称軸 (C_2) を持つ (点群 C_s あるいは C_2 に属するとする) と考えればよい。いずれの場合も、図 2 に示すような結果が得られる⁷⁾。図 2 から明らかなように四員環生成反応は熱化学的には大きな活性化エネルギーを必要とするため起こり難く、光化学的には断熱的に容易に起こることがわかる。また、この反応は四電子系の反応で

図 2 シンナモイル基の対と truxinic dimer の相関図

あるが、この四電子のうちの 1 個が励起準位に上れば四員環生成が起こることを示している。このことは、1 個のシンナモイルが励起状態になれば、これがもう一つの基底状態のシンナモイル基と反応することに相当する。

2. 種々の実験結果を用いての考察 感光性樹脂の感度は、通常次の式で定義される。ここに k は定数、 $S = k/4E'$ [2.1]
 $4E'$ は照射光量子数 (あるいは照射光エネルギー量) である。照射光量子数がいくら多くてもそれが吸収されなければ反応は起こらないから、照射光の波長と感光性樹脂の吸収波長とが一致しなければ感度は小さくなってしまふ。したがって実用的には照射光源の放射スペクトルと感光性樹脂の吸収スペクトルが一致するように光源を選択し、かつスペクトル増感を行なう。

感度の測定は次のように行なう^{18,19)}。まず、石英ガラスにポリケイ皮酸ビニル溶液を薄く塗布し完全に乾燥する。これに対数スリットを通した単色光をガラス面の方から照射する。したがって、光はまず石英ガラスを通過し、ついでガラスとポリケイ皮酸ビニル膜の接着面に当り、ついで膜の中を通過する。このあと溶剤に浸せばスリットの形に相似な像が石英ガラス面にポリケイ皮酸ビニルによって形成される。図 3 に対数スリットの形と、水銀の輝線を光源としたときそれによって得られた像を

図3 対数スリット(左)と水銀輝線を
用いて得られた像

示す。この図からわかるように、対数スリットの幅は下の方が広く上の方が細くなっている。スリットの各点を単位時間に通る光子数はこの幅に比例するから、一定の光源を用いて一定時間照射すれば、感度の高いものほど像の長さが伸びることになる。対数スリットの代りにグレースケールを用いることもできる。これは透過率を段階的に増大させたニュートラルグレー(波長依存性のない黒)のフィルターである。各段階の透過率を予め測定しておけば照射光量を知ることができる。単色光の代りに分光しない特定の光源(たとえば水銀燈)を用いることも実用的にはしばしば行なわれる。これらの感度測定法はどの感光材料にも共通して用いることができる。

ところで、線状高分子が不溶化するには重量平均分子重量当り約1個の橋かけが起ればよい。感度の測定に際して、光をガラス側から入射させているので最小量の橋かけで不溶化した部分はガラスに接した部分であり、溶剤に浸したときに必ず残存する。上記の感度測定で得た像の最上部の部分がそれに相当する。さらに、この部分に入射した光の量は照射光量([2.1]式の $\Delta E'$)に一致し、そこで吸収される光エネルギー量 ΔE は吸光係数を k' として $\Delta E = k' \Delta E'$ である。

ポリケイ皮酸ビニルの光化学反応が特別な立体配置を必要とする四員環生成反応であるとしても、ポリケイ皮酸ビニルの膜をつくったとき、そこにはすでにこの反応に都合の良い配置を持つシンナモイル基の対が存在するのだろうか。つまり、基底状態ですでに二量体として存在するほど十分な相互作用があり、一方が励起されたとき四員環を生成する相手はすでに決定しているのだろうか。電子スペクトルのみから判断する限り、基底状態での相互作用はそれほど大きいとは考えられず、一つのシンナモイル基はまわりのいくつかのシンナモイル基と弱く相互作用を及ぼし合っていると考える方が妥当であろう。したがって、ある特定のシンナモイル基が励起されたとき、四員環をつくる可能性のある相手はいくつか存在する。その数はシンナモイル基の単位体積あたりに存在する数、すなわち濃度 $[C]$ に比例すると考えて良いであろう。そして一つのシンナモイル基が励起されるときわめて短かい時間の間に励起二量体が形成され、図2に

示すような反応が進行すると考えられる。励起状態で二量体をつくっているらしい証拠は、EPA中のケイ皮酸やケイ皮酸エチルのリン光スペクトルとケイ皮酸結晶およびポリケイ皮酸ビニル粉末のリン光スペクトルが異なることである。純ケイ皮酸エチルはリン光を発しない。

図4に示すようにケイ皮酸結晶とポリケイ皮酸ビニル

ケイ皮酸のリン光スペクトル
EPA中10 mg/cc, 励起 270 mμ,
77°K

ケイ皮酸結晶のリン光スペクトル
励起, 270 mμ, 77°K, Scan Speed
3 sec/10 mμ

ポリケイ皮酸ビニル粉末のリン光スペ
クトル, 励起, 270 mμ, 77°K, Scan
Speed 3 sec/10 mμ

図4 リン光スペクトル(未補正)

粉末のリン光スペクトルは良く似ており、その最初のピークは、EPA中のケイ皮酸あるいはケイ皮酸エチルの二番目のピークに大体一致する²⁰⁾。このことは偶然の一致であるのか、EPA中で二量体が形成されているためか、今のところはっきりしない。EPA中のケイ皮酸のリン光は弱く、正確な寿命測定もできないためである。

図5に示すように結晶のリン光は光照射にしたがって減

図5 ケイ皮酸結晶のリン光スペクトルの光照射による減衰

衰し、その減衰速度は、四員環生成が進むと仮定した理論式に一致する²²⁾。ケイ皮酸結晶のリン光スペクトルは液体ヘリウム温度でも形は変わらないが、強度は強くなる²¹⁾。

i. 速度論的考察²³⁾ これまでの考察から、ポリケイ皮酸ビニル膜に光照射したときに起こる反応は次のように書きあらわすことができる。

ここで T, S はそれぞれ三重項状態、一重項状態をあらわす。いまのところ、この系統の化合物ではケイ光は観測されていない。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{[(C-C)^*T]}{[(C-C)^*S]} = \text{一定} \\ \frac{[C^*T]}{[C^*S]} = \text{一定} \end{array} \right\}$$

と仮定し、さらに励起状態の分子種についてすべて定常状態法が適用できるとすれば、上の反応系統図から得られる速度式は、次のような簡単な反応機構から得られる速度式と同一になる。ただし、 $C^*T \xrightarrow{k_T} C^*S + C$ でなくて $2C^*T \xrightarrow{k_T} C^*S + C$ のような場合には $k_T[C^*T]^2$ は小さいとして無視し、 $[(C-C)^*] = [(C-C)^*T] + [(C-C)^*S]$ 、 $[C^*] = [C^*T] + [C^*S]$ とする。

反応[2]に与るCの数は、前述したようにシナモイル基の濃度 $[C]$ に比例する値を持つ。したがって、

$$\frac{d[C^*]}{dt} = [I](1 - e^{-k_1[C]}) - k_2[C^*][C] - k_3[C^*] \quad \dots\dots\dots [2.2]$$

膜が非常に薄いとして、[2.2]の第一項を展開し、その第一項のみをとれば

$$\frac{d[C^*]}{dt} = k_1[I][C] - k_2[C^*][C] - k_3[C^*] \quad \dots\dots\dots [2.3]$$

C^* の濃度について定常状態が成立つとすれば、 $\frac{d[C^*]}{dt} = 0$ であるから

$$[C^*] = \frac{k_1[I][C]}{k_2[C] + k_3} \quad \dots\dots\dots [2.4]$$

[2]より

$$\frac{d[C-C]}{dt} = k_2[C^*][C] \quad \dots\dots\dots [2.5]$$

[2.4]を代入すれば

$$\frac{d[C-C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [I][C]^2}{k_2[C] + k_3} \quad \dots\dots\dots [2.6]$$

反応[2]に含まれるC-Cは、分子内反応を含んでいるが、平均分子量、分子量分布、平均分子量当りに含まれるシナモイル基の数などの種々の条件が一定であれば、C-Cが分子内反応である場合と分子間反応である場合の比率は一定であると考えられる。したがって、この場合最小量の光照射で不溶化が起こるのに必要とされるC-Cの数は一定である。光をあてる前のシナモイル基の数を $[C_0]$ とおき、不溶化を起こすのに必要な四員環生成の数を $4[C-C]$ とおくと、 $4[C-C]$ は小さい数であるから [2.6]より

$$4[C-C] = \frac{k_1 k_2 [C_0]^2}{k_2[C_0] + k_3} [I] dt \quad \dots\dots\dots [2.7]$$

を得る。 $4[C-C]$ は定数であるから、[2.7]式は、不溶化を起こすための光量 $[I]dt$ が一定であること、すなわち、相反則 (Reciprocity Law) が成立することを示している。このことは実験的に確かめられた (図6)。

図6 相反則の成立

○PVCI (Polyvinyl cinnamate)
●PVCI+N-acetyl-4-nitroaniline (10%)
●PVCI+N-acetyl-4-nitroaniline (40%)

[2.5]に[2.4]を代入し、 $\frac{2d[C-C]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt}$ であることを考慮すれば

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [I][C]^2}{k_2[C] + k_3} \quad \dots\dots\dots [2.8]$$

積分形に直すと

$$2k_2 t = \frac{k_3}{k_1 k_2 [I]} \cdot \frac{1}{[C]} - \frac{1}{k_1 [I]} \log [C] + K \quad \dots\dots\dots [2.9]$$

(Kは積分定数)

[2.8]において $k_2[C] \ll k_3$ とすれば、[2.9]の右辺は第二項が消え、これは反応(2)が律速段階であることに

相当する。 $k_2[C] \gg k_3$ であるとすれば〔2.9〕の右辺の第一項が消え、これは反応〔1〕が律速段階であることに相当する。 t と $[C]$ について実験データを図7に示す。これをみると明らかに $k_2[C] \ll k_3$ の条件が成立していることがわかる。しかし長時間にわたって測定をつ

図7 〔2.9〕式の成立

づけると、測定値は図7の直線よりわずかにずつ下方にずれてくる。このことは〔2.9〕の第二項の寄与を完全には無視できないことを示している。すなわち、 t が大きくなって $[C]$ が小さくなると第二項の値も小さくなるから、図7の直線をあらわす式の数項は t の増大につれて減少するよう補正しなければ実験値と合わないのである。

ここで得られた結果は、すべてII.1.の相関図から得られた結果と一致している。すなわち、一つのシンナモイル基が励起されれば、それは基底状態のシンナモイル基と反応して四員環を生成する。それでは、四員環を生成するためにはシンナモイル基が二つとも励起されなければならないと仮定したらどうなるであろうか。そのとき、〔1〕、〔2〕、〔3〕は次のようになる。

反応〔2〕においての C に相当する〔5〕の C^* の濃度について考えてみると、〔2.3〕において C^* の生成は $[C]$ に比例するようになっている。したがって、〔5〕は〔2〕と同じ考え方で処理することができる。それ故、

$$\frac{d[C^*]}{dt} = k_{11}[I][C] - k_{12}[C^*]^2 - k_{13}[C^*] \quad \text{.....〔2.10〕}$$

が成立する。定常状態法を適用し、 $d[C-C]$ に関する式を導くと、

$k_{13} \gg k_{12}[C^*]$ の場合に

$$d[C-C] = (k_{11}k_{12}/k_{13})[C_0]^2[I]^2 dt \quad \text{.....〔2.11〕}$$

となり、光強度の自乗に比例するという結果が得られる。

$k_{13} \ll k_{12}[C^*]$ の場合には

$$d[C-C] = k_{11}[C_0][I] dt \quad \text{.....〔2.12〕}$$

となって相反則が成立つことになり、一般には、光強度 $[I]$ について一次と二次の中間となる。また、〔2.12〕が成立するとき、

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{11}[I][C] - \left(\frac{k_{11}k_{13}}{k_{12}} [I][C] \right)^{1/2} \quad \text{.....〔2.13〕}$$

となるが、 $k_{13} \ll k_{12}[C^*]$ の条件では第二項は無視できて

$$k_{11}[I]t = \ln \frac{[C_0]}{[C]} \quad \text{.....〔2.14〕}$$

〔2.14〕は実験結果と一致しない。

Woodward-Hoffmann's rule は、一段階的分子反応において成立し、段階的ラジカル過程では成立しないのであるから、ここまで得られた結果は、ポリケイ皮酸ビニルの光橋かけ反応がラジカル過程によるものではなくて、四員環生成を主反応とするものであることを支持していると考えてよいであろう。

ii. 感度との関係²⁶⁾

a. エステル化度と感度 エステル化度とは、ポリケイ皮酸ビニルをポリビニルアルコールの塩化ケイ皮酸によるエステル化で合成した時、ポリビニルアルコール1分子に含まれていたOH基がエステル化された割合をいい、通常 mol% であらわす。この値が、これまで論じてきたシンナモイル基の濃度 $[C]$ に近似的に比例すると考えると、〔2.1〕と〔2.7〕より

$$S = \frac{k}{[I]dt} = \frac{kk_1k_2[C_0]^2}{d[C-C](k_2[C_0] + k_3)} \quad \text{.....〔2.15〕}$$

$$= \frac{kk_1}{d[C-C]} \left\{ [C_0] - \frac{k_3}{k_2} + \left(\frac{k_3}{k_2} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{[C_0] + \frac{k_3}{k_2}} \right) \right\} \quad \text{.....〔2.16〕}$$

を得る。II.2.i. で得られた結論から $k_2[C_0] \ll k_3$ が成立するので、これを〔2.15〕に代入すれば

$$S = \frac{kk_1k_2}{d[C-C]k_3} [C_0]^2 \quad \text{.....〔2.17〕}$$

となり、感度はエステル化度の自乗に比例することとなる。一方、〔2.16〕を k_2 と k_3 が大体同じオーダーの値とし図示すると図8のようになる。

ポリ(ケイ皮酸ビニル-ビニルアルコール)共重合体はエステル化度が低下すると溶解度が低下してあらゆる溶剤に溶けなくなる。それで、筆者らは、ポリ(ケイ皮酸ビニル-酢酸ビニル)共重合体をエステル交換法により合成²⁵⁾、エステル化度の変化による感度の違いを測定した。結果を図9に示す²⁴⁾。これをみると、ほぼ〔2.17〕が成立しているが、エステル化度が小さいところでは、実験値が少し小さくでており、〔2.15〕の分母の

図8 [2.16] の図示

図9 ポリ(ケイ皮酸ビニル酢酸ビニル)に関する[2.17]の成立

$k_2 [C_0]$ を完全に無視できないことを示している。このことは、II. 2. i. の図7の場合に観察された結果とよく一致している。Unruh は、ポリ(ビニルベンザルアセトフェノン-スチレン) 共重合体(2)を合成し、シンナモイル基含量の変化と感度との関係を実験的に調べた²⁷⁾。

この実験データを、[2.17] から予測される値とくらべてみると図10のようになる²⁸⁾。この場合は、 $[C_0]$ の大きいところで予測値からのずれが目立っており、[2.17]

図10 (2) についての[2.17]の成立

Comparison between (—) theoretical curve and (O) experimental results in the relationship between the photosensitivity and the content of cinnamoyl groups.

よりも、むしろ[2.16]を図示した図8に似ている。したがって、この場合は $k_2 [C_0] \approx k_3$ であるのかもしれない。このことは、(2) がポリケイ皮酸ビニルより高感度であるという実験事実²⁷⁾と一致する。

ところで、エステル化度が単位体積当りのシンナモイル基の濃度 $[C_0]$ と一致するとした仮定は正しいであろうか。酢酸ビニルがケイ皮酸ビニルよりも小さいことは確かであるが、膜中で酢酸ビニルが占める空間が、特にシンナモイル基同志の二重結合の近づき方に及ぼす影響が一つのシンナモイル基よりも小さいかどうかは簡単に結論できない。もし、酢酸ビニルの方が小さいとすれば、エステル化度の小さい部分では、濃度 $[C_0]$ はエステル化度であらわされた値より大きくなるはずである。そのときは図9から判断できる[2.15]の分母の $k_2 [C_0]$ の影響が、みかけ上小さくなる。

b. 平均重合度と感度 平均重合度のみが違い、エステル化度など他の条件が全く等しいポリケイ皮酸ビニルの感度と平均重合度との関係を考えてみる。この場合、生成した四員環のうち分子内反応によるものと分子間反応によるものの比率が変わらないとすれば、ポリマーの不溶化に要する分子間橋かけの数がポリマー1個当りに定まった数であることから[2.7]の $4[C-C]$ の値はポリ

マーの平均重合度 $\bar{P}$ に逆比例する。すなわち

$$4[C-C] \propto \frac{1}{\bar{P}} \quad \text{[21.8]}$$

[2.18], [2.7], [2.1] とから

$$S = k_b \bar{P} \quad \text{[21.9]}$$

吉永と菊池は、種々の平均重合度をもつポリケイ皮酸ビニルを合成し、実際に [2.19] が成立することを示した²⁸⁾。(図 11)

図 11 [2.19] の成立

Comparison between (—) theoretical curve and experimental results in the relationship between the photosensitivity and the weight-average molecular weight.

III. ポリフリルアクリル酸ビニル²⁹⁾

高重合度の (3) は、アルカリ水溶液法により収率よく合成できる。(3) の化学構造からみて、反応機構は、ポリケイ皮酸ビニルと同じであると予想される。速度論的研究の結果は、ポリケイ皮酸ビニルの場合と同じく [2.9] において $k_2[C] \ll k_3$ の条件が成立していることを示している。このとき [2.9] の右辺の第 2 項は消えるからこれを除き、さらに整理すると k_3, k_4 を定数として

$$-(k_3/\log T) - 1 = k_4 t \quad \text{[3.1]}$$

表 1 Values of k_4

t, hr	$T \times 10^2$	k_4
0	8.7	
1	21.4	0.584
2	32.9	0.599
3	41.7	0.598
4	46.9	0.557
5	52.7	0.563
7	62.2	0.593
8	64.0	0.558
9	67.5	0.579
16	77.5	0.536

を得る。 $-\log T \propto [C]$ である。t の変化による T と k_4 の実験値を 表 1 に示す。t が大きいとき、すなわち [C] が小さいとき、 k_4 が小さくなるのは、ポリケイ皮酸ビニルの場合と同じである (II. 2. i. 参照)。

IV. ポリシナミリデン酢酸ビニル⁴²⁾

ポリシナミリデン酢酸ビニル

高分子量の (4) は、アルカリ水溶液法により収率よく合成できる³⁰⁾。(4) の合成法を完成するために 2 年以上を費したが、完成後 IR スペクトルの比較から、Kodak 社の KOR が、(4) と酢酸ビニルの共重合体であることが判明した。(4) がポリケイ皮酸ビニルと同じ増感機構^{1b)}に従うとしてスペクトル増感の研究を行なった結果、670 mμ まで感光する感光性樹脂が得られた³¹⁾。これは、今まで報告された最も長波長側まで感光する感光性樹脂である。

(4) の膜に 290 mμ より長波長の光を照射すると、306 mμ と 240 mμ の吸収極大が減少し、255 と 213 mμ の吸収が増大し、265, 247, 233 mμ に isobesitic point があらわれる。このあと、290 mμ より短い波長の光を照射するとすべての吸収が減少し光照射後のポリケイ皮酸ビニル膜と同じになる。このことは、290 mμ より長い波長の光では、感光基のうちの 1 個の二重結合のみが失われ、短波長の光をさらに照射すると、残った二重結合が失われることを示している。また、isobesitic point がはっきり現われることから、この反応が単純なものであることがわかる。シナミリデン酢酸の結晶も同じ光化学変化を示す。Rüber は、シナミリデン酢酸結晶に光照射して次の四員環生成物を得た。したがって、(4) の膜

(5)

(6)

の 290 mμ より長波長の光による光化学反応生成物は、(5)(6) および、(7)(8) であると考えられ、次いで短波長の光を照射すると反応はさらに進み二つの四員環が形

成されると考えられる。

特に分子内反応では(8)の型の生成物が多いものと予想される。290 m μ より長波長の光を照射したときの(4)の膜の吸収スペクトルは β -メチルスチレンとクロトン酸エチルの吸収スペクトルの重ね合わせたものによく似ており、270~290 m μ に β -メチルスチレン特有の振動構造があらわれ、その振動ピークの位置も一致する。また、IR スペクトルも(5)~(8)が生成していることを支持する。田中らは(1)の型の化合物をシナミリデン酢酸を用いて合成し、この場合もやはり四員環化合物(特に(8)の型が多い)が得られることを示した¹⁶⁾。290 m μ より長波長の光を照射した(4)の膜のUV吸収スペクトルから、-CH=CH-R と R-CH=CH-COO-CH

の定量を行なってみると、-CH=CH- 型の二重結合の方が多く生成しており、これは前述の予想と一致する。

290 m μ より長波長の光を照射した場合の速度論的考察の結果は、ポリケイ皮酸ビニル膜の場合と全く同一で〔2.9〕が成立し、〔C〕が大きい反応初期では右辺の第2項の寄与を無視できる。

以上の考察から(4)の光化学反応が、四員環生成反応であることは間違いないと思われる。ラジカル過程であるとすれば、290 m μ より長波長の光を照射したとき isobesitic point がはっきり現われることは無いであろう。これに関連して(4)の膜を真空乾燥器中で120°Cに保ち、UV吸収スペクトルの時間変化を測定してみると、すべての吸収が同じように減少してゆき、isobesitic point は一つもあらわれなかった。この場合でも、-CH=CH-や-CH=CH-COO-が残存する可能性が

無いわけではない。熱化学反応はおそらくラジカル過程であろうが、ラジカル過程でないとしても、at random に二重結合が消えていく点でUV吸収スペクトルの変化に、両者の差を認める理由は無さそうである。

V. ポリパラアジド安息香酸ビニル

高重合度の(9)はアルカリ水溶液法³⁰⁾、ピリジン法³³⁾ともに収率よく合成できる。(9)はアジド基を感光基とする感光性高分子の典型としてかなり良く研究されている。感光性高分子に限定しないで、広くアジド化合物の光化学反応についての文献を求めれば、正に枚挙に暇のない程である。これらのうち感光性樹脂の光化学に關係のありそうなものを選んで別にまとめた⁹⁾ので、ここでは筆者らの最近の研究を中心に話を進める。

まず、(9)の膜に光が当たると、アジド基が分解して窒素分子とナイトレンを生ずることには誰も異論は無いようである。ナイトレンには一重項状態と三重項状態が考えられるが、直接の光吸収の結果最初に生成するのは一

重項ナイトレンのようである。ナイトレンはフリーラジカルであるから、周囲の物質といろいろの反応を起こす。まず考えられるのは、2個のナイトレンが結合してアゾ結合をつくることである。Merrill と Unruh は、結晶状態のパラアジド安息香酸に光を照射して(10)を得た。しかし同時に純フェニルアジドをいろいろな条件下で光照射してもアゾ化合物が得られず、C₆H₅ON(空气中)、C₆H₅N(N₂中)の組成の amorphous solid しか得られないことから、(9)の光化学反応生成物は周囲の環境でいろいろ変わるのであろうと結論した³³⁾。

アゾ結合が生成すれば橋かけ反応が起こるから、(9)に光照射したときに不溶化する現象はこれで説明できる。山岡らは、(9)の膜の光照射前後のIRスペクトルを比較して、2150 cm⁻¹のアジド基の減少と1520 cm⁻¹の新生吸収を見出し、これをアゾ結合の伸縮振動に帰属し、

ポリマーの橋かけはアゾ結合に帰因すると結論した³⁴⁾。ところが、IR スペクトルがポリエチレンとほとんど変わらないほど完全に近く環化したゴムとビスアジド化合物を混合して膜をつくり、これに光を照射すると(9)の場合と同様に不溶化することがわかっている。このような組成の感光性樹脂は実用的に使われているのであるが¹⁾、この場合にアゾ結合が生成したとしても、ポリマーは不溶化しないだろうから、この時はおそらく、ナイトレンの挿入反応が起こるものと推測される。(9)の場合

も、ポリマー鎖との間に同じ反応が起っても良いはずである。つぎに、ナイトレンはまわりのポリマーから水素引き抜きを行ない、自身はアミンとなり、ポリマーラジカル同志の橋かけを起こすだろう。ここにあげたいいくつかの可能性のうち、(9)の膜に光照射したときに、実際に起こっているのはどれであろうか。山岡らの研究は、低分子のモデル化合物ではなく、(9)の膜についてのものであるから、まず注目すべきであろう。実際に(9)の膜をつくって光照射すると、2150 cm⁻¹のアジド基の吸収が減少し、3400, 1520, 1405, 1340, 715 cm⁻¹に新しい吸収があらわれ、このうち3400 cm⁻¹の幅広い吸収と1520 cm⁻¹の吸収がかなり大きく、他は痕せき程度である³⁵⁾。一方、構造のよく似たパラアジド安息香酸エチルのIRスペクトルをみると、1390 cm⁻¹と1445~1480 cm⁻¹付近の吸収が、ポリマーではいずれも隣接吸収の肩となり、パラアジド安息香酸エチルでは、小さく現われている点を除いては両者は全く同じであり、照射後の変化もポリマーのそれと変りがない。このことから、もし、ポリマーに光照射をしたときにアゾ結合が生成するなら、そのときに新生するIRスペクトルは、(11)のそれと一致するはずである。そこで筆者らは(11)を合成し、そのIRスペクトルを(9)の膜の光照射後のIRスペク

トルと比較してみた。ところが、(11)はアゾ化合物に特有の1210, 1460 cm⁻¹の吸収を持つにもかかわらず光照射ポリマーのIRスペクトルの新生吸収にはこれに該当するものは存在しない³⁵⁾。したがって、山岡らの帰属は正しくないことになる。それでは、アゾ結合は生成しないのであろうか。IRスペクトルによる検出はあまり鋭敏ではないから、そのように結論するのは速断に過ぎないとしても、アジドの吸収が完全に無くなるほど光照射して

もアゾ結合は全くあらわれないことは、この場合の主反応がアゾ結合の生成ではなく、挿入反応であることを示しているように思われる。3400 cm⁻¹の新生吸収が強いのも、この推論を支持している。しかし、第2級アミンには1520 cm⁻¹の吸収は考えられないから、ここに問題が残る。それで、筆者らは(9)の膜に長時間光照射を行ない、これを加水分解して、反応生成物を調べてみた³⁵⁾。その結果、得られたものは、パラアミノ安息香酸と(10)と(12)であった。パラアミノ安息香酸は3460, 3350, 3220, 1620, 1520 cm⁻¹の第一級アミン特有の吸収を持ち、問題の3400 cm⁻¹および1520 cm⁻¹の新生吸収を良く説明する。またIRでは検出できなかったアゾ結合も生成していることがわかった。アゾキシ化合物は別に合成したものと一致したが、これは、空気の下で照射したため生じたものであろう。ところで、ポリマー成分は、加水分解後、塩酸性にすると沈殿するものと、

沈殿しないものとに分れ、後者は、IRスペクトルがポリビニルアルコールと完全に一致した。

前者の、IRスペクトルはポリビニルアルコールと大体一致するが、1600 cm⁻¹にフェニル基、1680 cm⁻¹にカルボニル、3000~2400 cm⁻¹にカルボキシル基特有の吸収を持ち、アルカリ性で水にとけ酸性で沈殿するので、ポリビニルアルコールにナイトレンが挿入した形のポリマーと考えられる。(加水分解して得られた低分子化合物のうちの大部分は未反応のパラアジド安息香酸であった。)これには、1520 cm⁻¹の吸収は無く、3400 cm⁻¹には、OH基の幅広い吸収が強くあらわれるので、第2級アミンの検出は不能であった。新垣らはナイトレンのCH結合への挿入反応を研究し、メチン基に挿入する割合が最も大きいと報告している³⁶⁾ので、これにしたがえば、ここに得られたポリマーは(13)の構造を持つものと推定される。

VI. ポリパラアジドケイ皮酸ビニル^{37,38)}

高分子量の (14) は、アルカリ水溶液法およびピリジン法で合成できる。(14) は、これまで論じてきたケイ皮酸型の二重結合とフェニルアジドの二種の典型的な感光基を合わせ持っている点で興味深い感光性高分子である。(14) は、この論文で論じてきたどの感光性高分子よりも高感度であって、吸収スペクトルのピークにおいて不溶化に要する最小エネルギー量は、ポリケイ皮酸ビニル、 $4100 \text{ erg/cm}^2 (278 \text{ m}\mu)$ 、ポリパラアジド安息香酸ビニル $5700 \text{ erg/cm}^2 (274 \text{ m}\mu)$ に対して $500 \text{ erg/cm}^2 (316 \text{ m}\mu)$ である。しかも、この値は、前二者にくらべて約 $1/4$ のエステル化度の場合であるから、II. 2. iia. の考察がそのまま適用できれば、エステル化度が等しいときは、約 16 倍さらに高感度になるはずである。増感剤としては、ポリケイ皮酸ビニルに有効なものはそのまま有効であり、さらに低い三重項状態を持つ化合物も有効である。種々のテストの結果、ポリケイ皮酸ビニルと同じ増感機構^{b)}に従うとすれば、(14) の三重項単位は約 39 kcal/mol 程度と推定された。(14) の膜の UV 吸収スペクトルは $316 \text{ m}\mu$ に $\epsilon \approx 10^4$ の $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$ 遷移と $390 \text{ m}\mu$ に $\epsilon \approx 10^2$ の $^1(n \rightarrow \pi^*)$ 遷移をもつ。光照射を行なってアジド (2150 cm^{-1}) と二重結合 (1640 cm^{-1}) の消失速度を調べてみると二重結合の消失は二次式に従い、アジドの消失は一次式に従う。(14) とポリケイ皮酸ビニルとの混合膜をつくって二重結合の数をふやしても、分解したアジド基 1 個当りの二重結合の減少の割合は増加しないから、ナイトレンが二重結合に付加することはないものと思われる。アジド基の分解と二重結合の消滅は、有機化学的な反応としてみる限り、独立であるらしい。しかし、ポリケイ皮酸ビニルの二重結合の消滅の量子収率は $\phi = 0.063$ である²³⁾から (II. 2. i. の [1], [2], [3] が成立すれば ϕ の最大値は 2 となる。) 前述の不溶化に要する最小エネルギー量の測定値を基礎にすれば、1 個の光量子の吸収によって、二重結合による四員環の生成とナイトレンの生成が同時に起こる可能性は十分に考えられる。反応状態の問題として興味深いのは、 $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$ 遷移と $^1(n \rightarrow \pi^*)$ 遷移での量子収率は、前者が 3 倍以上も大きいことである。これは、アジドの分解と二重結合の消滅について、全く同様である。ところが、三重項増感剤を用いたときの量子収率は $^1(n \rightarrow \pi^*)$ の場合と良く似ており、わずかに低い程度である。このことは $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$

遷移では反応が一重項状態で進み $^1(n \rightarrow \pi^*)$ 遷移では三重項状態で進むことを示唆しているものと思われる。

VII. スペクトル増感機構の問題

この論文で考察した感光性高分子はすべて、ポリケイ皮酸ビニルと共通の増感剤によってスペクトル増感を行なうことができ、増感機構はポリケイ皮酸ビニルの場合と同じであると考えることができる。この問題については、すでに詳しく論じた^{b)}のでここでは述べない。ただ、筆者は増感剤の主な働きは、三重項エネルギーの伝達であると考えているが、三重項状態の増感剤がシンナモイル基と結合あるいは Complex をつくり、これがラジカルを生成して重合を起こすか、三重項状態の増感剤が酸素と結合して、セミキノン型の中間体を生成し、これがさらに酸素と反応してラジカル開始剤をつくり重合を起こさせるとする主張⁹⁾があるので、この点の当否を考察してみよう。

まず、増感剤の働きが三重項エネルギーの伝達であるとすれば、II. 2. i. の機構図の前に

をつければよい。これは $(^S^*)\text{S}$ と $(^S^*)\text{T}$ の濃度比が一定であるとすれば

$$\text{S} + h\nu \xrightarrow{k_s} ^S^* \xrightarrow{k_q} \text{S} \dots \dots \dots [7]$$

$$^S^* + \text{C} \xrightarrow{k_e} \text{S} + ^C^* \dots \dots \dots [8]$$

を、II. 2. i. の [2], [3] の前につけたときと同じ結果になる。[7], [8], [2], [3] より

$$\frac{d(^S^*)}{dt} = (I)(1 - e^{-k_s(S)}) - k_e(^S^*)(C) - k_q(^S^*) \dots \dots \dots [7.1]$$

$$\frac{d(^C^*)}{dt} = k_e(^S^*)(C) - k_2(^C^*)(C) - k_3(^C^*) \dots \dots \dots [7.2]$$

定常状態法を適用すれば

$$\frac{d(C-C)}{dt} = k_2(^C^*)(C) = \frac{k_2 k_e (I)(C)^2 (1 - e^{-k_s(S)})}{(k_q + k_e(C))(k_3 + k_2(C))} \dots \dots \dots [7.3]$$

を得る。II. 2. i. の考察にしたがって、光を当てる前のシンナモイル基の濃度を $[C_0]$ とすれば、不溶化が起こるための最小の四員環生成量は

$$4(C-C) = \frac{k_2 k_e (C_0)^2 (1 - e^{-k_s(S)})}{(k_q + k_e(C_0))(k_3 + k_2(C_0))} (I) dt \dots \dots \dots [7.4]$$

[7.4] は [2.7] と同じ意味を持ち、相反則が成立することを示している。増感剤を加えた場合にも相反則が成立することは、実験的に確かめられている (図 6)。つぎに、[7.4] と [2.1] より (定数となる複雑な項を k_0 で

あらわす)

$$S = k_s(1 - e^{-k_s(S)}) \dots\dots\dots [7.5]$$

k_s は定数

を得る。[7.5]は、感度と増感剤濃度[S]との関係を示す式である。[7.5]の関係式が成立することは、いろいろな文献で確かめられている¹⁸⁾が、その一例²⁶⁾を 図 12 に示す。図 12 からわかるように、実験的には、[S]=0 のとき、感光性高分子の固有感度が存在するから [7.5] は、

図 12 [7.6] の成立

Comparison between (—) theoretical curve and (○) experimental results in the relationship between the photosensitivity and the concentration of sensitizer.

$$S = k_s(1 - e^{-k_s(S)}) + k_0 \dots\dots\dots [7.6]$$

となる。

増感剤の働きが、三重項エネルギー伝達であるとするれば実験結果と良く合致することはわかったが、重合開始剤(ラジカル)の生成であるとするばどうなるだろう。まず、三重項状態の増感剤がシンナモイル基と結合あるいは Complex をつくり、これがラジカルを生成し重合を起させる機構には、Oster らがアクリルアミドの色素増感重合に関して提出した機構³⁹⁾があるので、これについて考察してみる。

この機構にいろいろの仮定を入れて、Oster らが導いた式は

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_3[M]^2[I]^{1/2} \left(\frac{k_2}{k_4} \cdot \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \dots\dots\dots [7.7]$$

$$\text{ただし } [I] = [I_0](1 - e^{-k(D)})$$

である。モノマー消失速度がモノマー濃度の自乗に比例し、光強度の 1/2 乗に比例することは実験的に確かめた³⁹⁾。II. 2. で考察したようにポリケイ皮酸ビニル膜中で反応がおこる場合に、反応に与るシンナモイル基の数は単位体積中のシンナモイル基の濃度[C]に比例する。したがって [7.7] の [M] は [C] に比例する値だと考えてよいであろう。それゆえ、[7.7] は [2.8] と比較できる式である。実験的には [2.8] において $k_2[C] \ll k_3$ が成立するから、[7.7] は [I] が一定の場合、図 7 の実験値をよく説明する。しかし、 $[I] = [I_0](1 - e^{-k(D)})$ に関して 1/2 次であるから、相反則は成立せず、また色素濃度 [D] に関しても [7.5] 式は成立しない。したがって、この機構では、ポリケイ皮酸ビニルに関する実験結果は説明できないことになる。

つぎに、三重項状態の増感剤が酸素と反応する機構については、アクリルアミドの光増感重合において還元剤の存在下に色素を完全に再生する西島の機構がある。このとき $-d[M]/dt$ は $[M]^{3/2}$ に比例し、 $[I]^{1/2}$ に比例

する。したがって、この機構は、どの実験データをも説明しない。ラジカル発生を仮定する色素増感光重合については、このほか酸素を含まない場合などいろいろ報告が出ているが別にまとめた⁴⁰⁾ので興味のある方は参照していただきたい。

三重項状態の増感剤が酸素と反応してセミキノ型中間体をつくり、これがさらに酸素と反応してラジカル開始剤をつくる機構や、Oster 機構では、増感剤の分解あるいは消失が本質的に含まれている。西島機構をあげたのは、これにあてはまる増感剤がポリケイ皮酸ビニルの場合にありそうにないとしても、増感剤の分解を伴うことなくラジカル発生の機構があることを示したかったからである。Curme らの実験⁴¹⁾によれば、増感剤としてポリマーの 3 モル% のミヒラーズケトンを加えて光照射

表 2 ケイ皮酸エステルの光照射

Sensitizer	Atm	Initial			After long exposure			
		Moles of cinnamate/ mole of sensitizer present	Quantum yield of loss		Time hr	% decrease in absorp- tion		Wt% product
			of cinna- mate	of sensi- tizer		of cinna- mate ^a	of sensit- izer ^b	
Substrate: poly(vinyl cinnamate)								
MK	Vac	29.8	0.25	—	17	80	10	—
"	Air	"	0.16	—	16	79	21	—
PNA	N ₂	7.8	0.08	—	17	69	64	—
"	Air	"	0.1	—	10	68	84	—
P	N ₂	4.0	0.06	—	1	19	10	—
"	Air	"	"	—	6	36	28	—
Substrate: ethyl cinnamate								
PNA	Air	190	0.1	—	20	46	—	41 ^c
P	"	"	0.03	—	"	20	0	14 ^d

^a At the peak at 274 mμ for polymer films and at 277 mμ for ethyl cinnamate, the latter after subsequent dilution with methanol.

^b At the first peak in the visible or near-ultraviolet region.

^c Mol wt of product=335; that of ethyl cinnamate dimer=352.

^d Mol wt of product=317. MK ミヒラズゲトン, PNA パラニトロアニリン, P ピクラミド

したとき、シンナモイル基の80モル%が失われても、増感剤はわずか10（真空中）～20（空气中）モル%しか失われなかった。このことはシンナモイル基130～270個当りの反応に1個の増感剤が失われていることを意味する。一方、純ケイ皮酸エチルに0.5モル%のピクラミドを増感剤として加え、空气中で照射したところ、分子量315の物質（ケイ皮酸エチルの分子量は176）が14%生じたが、増感剤の減少は観測されなかった。同じ条件でパラニトロアニリンを増感剤としたとき、分子量335の物質が41%得られ、このときのケイ皮酸エチルの減少量はほぼこれに等しく46%であった。（表2）。これらの事実は、ポリケイ皮酸ビニルの光増感反応においては、主として二量化反応（四員環生成）が起っており増感剤の分解あるいは消失は、二量化反応に対して本質的に無関係であることを示している。

VIII. む す び

ポリケイ皮酸ビニルを中心とする種々の感光性高分子の感光機構について、筆者の考えを述べた。本文中でも何回か引用したように、異なった考え方をする人達も居るわけである。多くの実験データを一層明確なイメージのもとに統一的に説明する機構を得るためのたたき台ともなれば幸である。（昭和46年12月13日受理）

文 献

- たとえば a) K. Kosar, "Light Sensitive Systems" Wiley, N.Y. (1965)
- 感光性樹脂特集, 高分子 19 No. 214, 94～159 (1970) など
- 角田隆弘, 有合化 29 558 (1971)

- 加藤政雄, *ibid.* 29 1043 (1971)
- 津田穰, *MOL* 8 26 (1970)
- 田中秀明, 津田穰, 東工試化学工業資料 5 No. 9, 1 (1971)
- 矢部明, 津田穰, *ibid.* 5 No. 9, 10 (1971)
- 津田穰, 日本写真学会誌 32 82 (1969)
- C.S. Marvel, G.H. McCain, *J. Am. Chem. Soc.* 75 3272 (1953)
- J.L.R. Williams, *Fortschritte der Chemischen Forschung* 13 227 (1969)
- 文献 9) の引用文献 47) F. Sonntag, R. Srinivasan, *Tech. Reg. Conf. Soc. Plastics Eng.* p. 163 Nov. 6, 1957 Postprint.
- 菊池真一, 中村賢市郎, 日本写真学会年会(1968)
- 永松元太郎, 日本印刷学会論文集 12 81 (1971) の文献 104) Yu. I. Fodrov et. al., *Vysokomol. Soed. Ser. B.* 10 [8] 611 (1968)
- 小室敬, 磯崎真夫, 津田穰, 高分子学会年会(1961)
- H.G. Curme, C.C. Natale, D.J. Kelly, *J. Phys. Chem.* 71 767 (1967)
- J. Rennert, *Phot. Sci. Eng.* 15 66 (1971)
- 田中秀明, 渡辺巧, 中西洋志, 本田皓一, 津田穰, 日化26年会(1972)
- 津田穰, 中根久, 粕川俊一, 日本写真学会誌 28 211 (1965)
- 感光性樹脂データ集, 総合化学研究所, 東京(1969)
- 磯崎真夫, 津田穰, 原田賢二, 田上央, 東工試報告 64 459 (1969)
- 津田穰, 西尾一夫, エネルギー移動とそれに伴う現象討論会(日本化学会)(1968)
- 津田穰, 立木春暢, 未発表データ
- 津田穰, 未発表データ
- 津田穰, 田中秀明, 浅羽洋, 三宅良一, 日本写真

- 学会年会 (1971)
- 24) 津田穰, 簗島美雄, 日本写真学会誌 **27** 31 (1964)
- 25) 津田穰, 簗島美雄, 工化 **67** 472 (1964)
- 26) M. Tsuda, *J. Polymer Sci.* **A2** 2907 (1964)
- 27) C.C. Unruh, *J. Appl. Polymer Sci.* **2** 358 (1959)
- 28) 吉永忠司, 簡永川, 菊池真一, 工化 **66** 665 (1959)
- 29) M. Tsuda, *J. Polymer Sci.* (A-1) **7** 259 (1969)
- 30) 津田穰, 田中秀明他, 日化21年会 (1968)
- 31) 田中秀明, 津田穰, 日本写真学会年会 (1970)
- 32) C.N. Rüber, *Ber.* **46** 335 (1913)
- 33) S.H. Merrill, C.C. Unruh, *J. Appl. Polymer Sci.* **7** 273 (1963)
- 34) 山岡亜夫, 角田隆弘, 他, 日本写真学会年会 (1970)
- 35) 津田穰, 高梨博, 矢部明, 日化24年会 (1971); 日化26年会 (1972)
- 36) 新垣忠男, 他, 日化24年会 (1971)
- 37) A. Yabe, M. Tsuda, *J. Polymer Sci.* **B9** 81 (1971)
- 38) A. Yabe, M. Tsuda, K. Honda, H. Tanaka, *J. Appl. Polymer Sci.* to be published
- 39) G.K. Oster, G. Oster, G. Prati, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 595 (1957)
- 40) 文献 18) の光重合の項の概説。
- 41) 西島安則, 国際光化学会議予稿 (1965)
- 42) H. Tanaka, M. Tsuda, *J. polymer Sci.* (A-1) in press.

第4回 フッ素化学こん談会

第1回 (東京), 第2回 (名古屋) および第3回 (京都) にひきつづいて, 第4回の上記会合が6月2日 (金) 1:30—5:00, 大阪で開かれた。今回は田辺製薬KKのご援助により, 同本社の会議室をおかりし, 参加者は50名をこえる盛況であった。とくに今回は, 現在化学および医学の分野で1つのトピックとして注目されている「フルオロカーボン系人工血液」に関するつぎの2つのおはなしがあり, 参加者から活発な意見の交換と質問があった。

- 1) フルオロカーボン乳剤の理化学的性質
田辺製薬KK 総合製品研究所 鈴木 章氏

2) フルオロカーボン乳剤の動物投与について

神戸大学医学部第一外科 大柳 治正氏
また神戸大学からは光野孝雄教授も出席され, この問題に関する医学上のいろいろなご意見をうかがうことができたのは, こん談会ならではの有意義なことであった。今秋には「フッ素化学討論会」が計画されており, これについて積極的に協力することにした。なおこのこん談会は会員相互の親睦をはかるために非公開にしていますが, 参加ご希望のかたは当協会内, フッ素化学部会へお申し込みください。 (石川延男)