

固体状態の無定形硫黄の光重合

中山隆雄, 野瀬大治, 小門 宏, 井上英一

Photopolymerization of amorphous sulfur on solid state
Imaging Science and Engineering Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

Abstract. We have found that amorphous sulfur on solid state was polymerized by irradiation with light. In order to demonstrate the photopolymerization of sulfur, absorption spectra, thermal properties and solubility of sulfur were measured. Results proved the above findings are true.

硫黄の同素体は30種以上あると言われ、特定のもの以外、それらの化学構造や性質は明らかにされていない。現象的には、溶液中で光重合が起こり白濁したり、硫黄粉末を加熱すると熔融状態で熱重合により粘度が高くなることは見い出されていたが、固体状態で光重合を起こす事実はこれまで明らかにされていない。このような光重合を起こす硫黄は、有機溶媒からの塗布、蒸着（任意圧力下で良い）、融解状態の急冷などにより作られる非晶質の状態である。

図1は真空蒸着により得られた石英ガラス上の非晶質硫黄薄膜の光照射前後の吸収スペクトルである。光照射前の硫黄は280~400nmに非常にブロードな吸収帯を有するが、十分露光すると吸収帯は300~430nmに移動し、薄黄色に変色する。露光後の吸収スペクトルは、硫黄の良溶媒である二硫化炭素中で光重合し、スペクトル測定用ガラスセルの器壁に付着した光重合硫黄のスペクトルと一致した。

図2は α -硫黄と β -硫黄を主成分とする結晶性硫黄と真空蒸着した無定形硫黄の光照射後のDSCの測定結果を示した。図から明らかなように結晶性硫黄は99°C, 119°Cおよび150°Cと3つの吸熱ピークがあらわれた。この結果は95.5°Cが α -硫黄から β -硫黄への結晶形転移点¹⁾, 119°Cが β -硫黄の融点¹⁾, さらに150°C付近からはじまる吸熱ピークがA. V. Tobolsky²⁾らの熱重合開始温度とほぼ一致した。光照射前の無定形硫黄は、膜厚が大きくなると結晶化しやすくDSC測定までには一部が結晶化してしまうために正確にDSCの測定を行なうことが困難であったので示されていない。露光後の硫黄は安定で二昼夜後もスペクトルはまったく変化していなかった。この硫黄は75°C付近からはじまるブロードで小さい吸熱ピークと106°Cから120°Cにかけてあらわれる吸熱ピークが観察された。75°Cの吸熱は、純粋高分子硫黄のガラス転位点²⁾と一致するが、高温側のピークについては不明である。また結晶性硫黄の融点以上にあった熱重合開始温度と思われる150°Cからはじまる吸熱ピークは消失した。

さらに無定形の固体状態硫黄は露光されるとトルエン等の有機溶媒に対して溶解度が減少した。図3に蒸着によって得られた感光性硫黄膜の露光時間に対する溶解度の減少の様子を示した。図1から、露光前後で350nmにおける吸光係数が極大値を示していることから、露光によってトルエンに不溶性となった硫黄の割合として、露光後トルエンに溶解されずに残った硫黄膜と露光前の硫黄膜の350nmにおける光学密度の比で、露光による溶解度の減少特性を示した。図から明らかなように光照射時間の増加とともにトルエンに不溶性硫黄が増加していることがわかる。熱重合硫黄が溶媒に不溶性であることはすでに明らかなことである。

無定形の固体状態硫黄は露光すると昇華速度が減少することがわかった。この測定は次のように行なった。トルエン溶液から塗布した硫黄感光膜に露光し、加熱によって昇華した硫黄が蒸着銀と反応することを利用して、光学的に銀層の減少量を調べる方法によった。感光性硫黄層に250W超高圧水銀燈から2分間露光（光強度：約20mw/cm²）した後、膜厚300Åの銀蒸着膜を重ねて72±3°Cで加熱すると、昇華した硫黄によって銀の一部を硫化する。この操作を数回繰り返すと全ての硫黄が昇華してしまい、銀が硫化されなくなるので、未反応銀の量を各々赤色光による反射濃度から求め、露光による昇華速度の変化を調べた。未反応の銀量は反射濃度から求めたため硫黄の昇華量は相対的な値である。このようにして求めた相対的な硫黄の昇華量を加熱時間に対して示したのが図4である。図から明らかなように、未露光部の硫黄は約10秒の加熱によって大半が昇華してしまうのに対し、露光された硫黄は約50秒の加熱時間を要している。露光による昇華速度の減少は光照射時間が増加するほど大きくなる。

以上、無定形の固体状態硫黄が光吸収によって、吸収スペクトル、熱的性質および溶解度に大きな変化があることを示した。特に、光照射後の吸収スペクトルが二硫化炭素溶液中で光重合した硫黄と一致したこと、図2において純粋な硫黄高分子のガラス転位点が認められ、さらに融解硫黄でみられる159°Cの熱重合開始温度が消失したこと、溶解度と昇華速度の減少が観察されたことは、無定形硫黄が固体状態において光重合を起していることを裏付ける結果であろう。

この硫黄の光重合は、熱重合反応の初期過程すなわち八員環硫黄の開環が光吸収によって起こり、生じた直鎖状 S_8 ラジカルの環状硫黄への開環付加によって S_{16} ラジカルを生ずる。このように八員環硫黄の開環によって生じたラジカルが開始剤となって重合が進行していくものと考えられる。この重合過程に存在するラジカルが化学的に活性であるため、銀-無定形硫黄の固体二層膜の化学反応が光照射によって顕著に促進されることも見い出されている³⁾。

以上のように、固体状態にある無定形硫黄が光重合を起すことを明らかにした。この光重合反応過程で生ずる化学活性硫黄の存在は硫黄が印写材料としても利用する多くの可能性を示唆している。例えば、露光による硫黄の金属との反応性の差を利用した硫化物パターンの作成や、硫黄の粉体付着性を利用した画像形成がすでに確かめられた。

引用文献

- 1) 化学大辞典；P 541 (共立出版)
- 2) A. V. Tobolsky American Scientist 52, 358 (1964)
- 3) Bull, chem, Soc, Japan 投稿予定

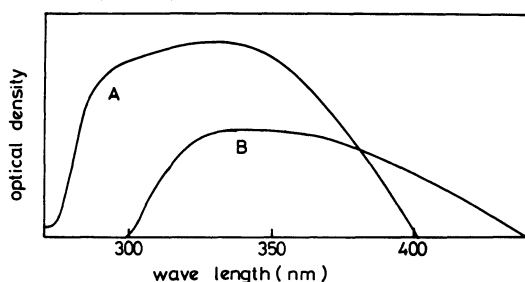


Fig.1 Absorption spectra of photo-sensitive sulfur film
A: evaporated film before exposure
B: after exposure & wash off unexposed part

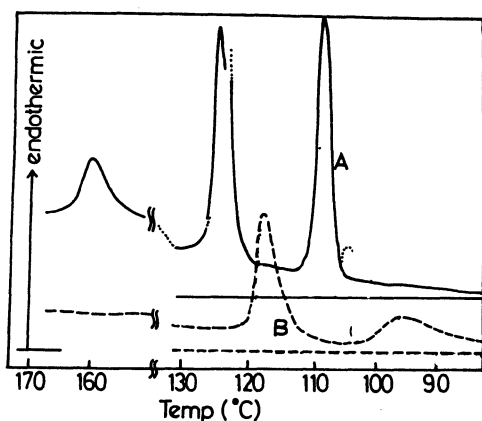


Fig.2 DSC curves of microcrystalline sulfur without exposure(A) and amorphous sulfur with exposure(B)
Measurement condition: 1mcal/sec
5°C/min

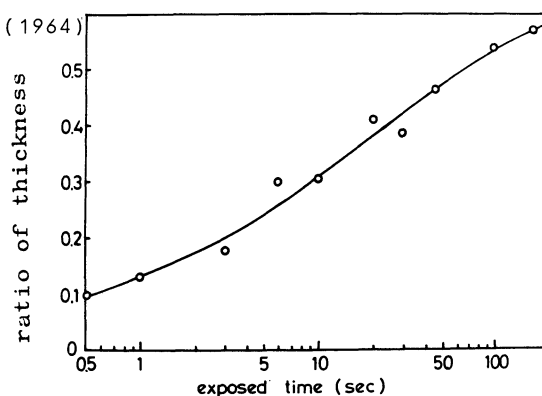


Fig.3 Solubility change of sulfur in toluene versus exposure time

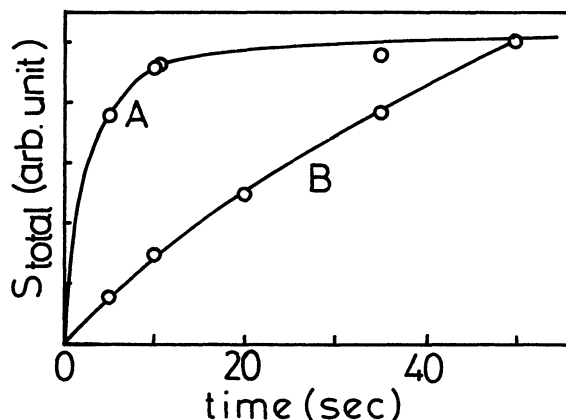


Fig.4 The comparison of the sublimation rates (at 70~75°C) between exposed and unexposed area on photo-sensitive sulfur
A: Unexposed area
B: Exposed area

(Received December 28, 1973)