

ニトロセルロースの光劣化 (第二報)

長 田 英 世, 原 泰 毅*

ニトロセルロースの光劣化を, ESR による生成ラジカルの確認, 発生する NO_2 や NO の定量その他赤外分光分析, 酸素吸収量の測定などの方法を用いて検討し次のような知見を得た。

(1) n/c は空气中, 窒素中共に紫外線照射により窒素系および共役系のラジカルが生成されると共に NO_2 および NO 等の酸化窒素類を発生しつつ劣化が進行する。

(2) 酸素中においては酸素が n/c に吸着され, これによつて脱硝および解重合反応は窒素中における場合よりも数倍促進されるが, ピラノーズ環の分解に対しては特に著しい作用をおよぼさない。

(3) Fe^{2+} , Fe^{3+} のイオンはその増感性により解重合および脱硝を促進する効果があるが, Ni^{2+} 等はあまり大きな影響を示さない。 NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} 等の陰イオンは劣化に大きな影響を示さない。

(4) ここで使用したケトン, エステル等の有機溶媒は n/c の光劣化に対して促進効果は認められなかつた。

1. 結 言

ニトロセルロース (n/c) の光劣化に就て第一報¹⁾ で外界雰囲気および光の波長による解重合および脱硝反応について考察し, また電気伝導度の変化を測定して劣化反応は分子内 carier の移動による反応であることを確認した。

本実験では n/c による酸素吸収量, ESR による生成ラジカルの確認や, 分解生成物である NO_2 や NO の定量, 解重合による環切断の数を求め, さらに赤外分光分析の結果を解析して, 窒素および空气中における n/c の光劣化の機構を検討した。また製造中混入されると思われる無機の正および負イオンや, n/c 用溶媒の劣化におよぼす影響を検討して報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

n/c は窒素量 11.56%, 重合度約 300 の粉末を酢酸ブチルエステルに溶解 (0.11g/ml) 0.25mm のアプリケーションターでガラス板上に製膜し, 減圧下に室温で焼媒を除去したのちガラス板からはぎとりフィルム状にして使用した。

2.3 光 源

前報¹⁾ と同様に東芝製 H400-F およびナショナル

製 10W の殺菌灯を用いた。光量は常法により蒞酸ウラニル光量計を用いて波長 300m μ の光のエネルギーを算出した。⁽²⁾

2.3 二酸化窒素および一酸化窒素の定量

発生する NO_2 ガスは griess-Romjin 試薬³⁾ に吸収させて赤紅色に発色させ, 島津製分光光度計 QV-50型を用いて 520m μ における吸光度を測定して定量した。 NO は上の方法で NO_2 を吸収除去したのち過マンガン酸カリウムの硫酸溶液で酸化³⁾ して NO_2 とし再び上記の griess-Romjin 試薬に吸収させて定量した。なおこの赤紅色は窒素や酸素の吹き込みの影響を受けずまた 12 時間以内安定であることを確めた。またフィルム内に残存する NO_2 あるいは NO_2^- フィルム 0.01g をアセトン 2ml に溶解させこれに蒸留水および griess-Romjin 試薬を夫々 10ml 加えて発色させ, その吸光度を測定して求めた。

2.4 赤外吸収スペクトル

n/c の酢酸ブチル溶液 (1g/50ml) を岩塩板上にのせ室温で減圧下に溶媒を蒸発させ, そのまま所定時間光を照射したのち島津製赤外分光光度計 IQ-S 型を用いて測定した。

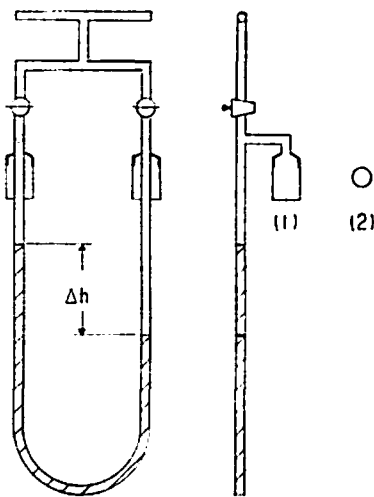
2.5 吸着ガス量の測定

Fig. 1 に示した Warburg 検圧計⁴⁾ を用いて, 一方にフィルム状試料を入れ, 両試料室内の圧力を等しく

昭和 46 年 3 月 25 日受理

* 九州工業大学工業化学科 北九州市戸畑区仙水町

し、光を照射した後に生ずる圧力差 Δh を測定した。封液は比重 1.113 (20°C) のエチレングリコールを用い、感度は、 $5.0 \times 10^{-2} \text{cc}/1 \text{mm}$ であつた。



(1) Sample cell (7.5ml)
(2) Light source
Fig. 1 Warburg manometer

2. 6 分子量分布

島津製ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、ポリスチレン換算量として求めた。試料は 0.5 g の n/c を 100ml のテトラヒドロフランに溶解したものをを用いた。

2. 7 電子スピン共鳴吸収

ESR スペクトルは日本電子製 JES-ME 型を用いて測定した。またラジカルの生成量はフィルム状の試料に光を照射したのち、その約 30mg を内径約 4mm の ESR 試料管に入れ 1 時間以内で測定し、ラジカル相対量を常法によつて求めた。なおラジカルは一日以上変化しないことを確認した。

3. 結果および考察

3. 1 ガスの発生および吸収量の測定

Fig. 1 に示した Warburg 検圧計によるガス発生および吸収の相対量を求め Fig. 2 に示した。NO₂ の発生は別の石英管中に試料を入れ、その下に griess-Romjn 試薬を静置し、この試薬の発色をもつて NO₂ の発現とした。

窒素中では NO₂ のような気体発生が時間と共に大きくなるのに、空気中では照射後しばらくは若干の気体が発生し、その中に NO₂ が認められるが、以後は次第に容積の減少が起り、NO₂ の発生と共に酸素の吸収が行われていると考えられる。300~400m μ の光で NO₂ + h ν → NO + O³ や、2 NO₂ + h ν → 2 NO + O₂

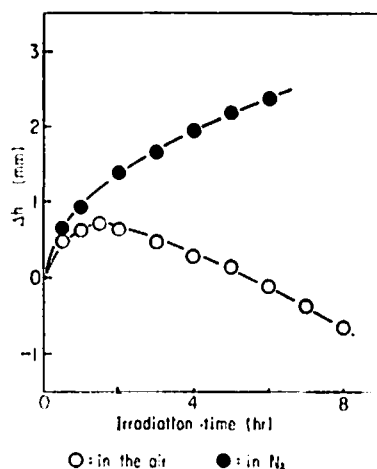


Fig. 2 Evolution and adsorption of gases

などの光反応も考えられ生成 NO₂ の解離による容積増加も考えられるが、空気中で容積が減少することは酸素の N/C による吸収と考えるのが妥当であろう。窒素中といえども生成 NO₂ が前述のような解離をし、生成ガスとして O₂ や O を生成し、それが n/c の劣化に影響することも考えられるが、これについては今後の確認が必要である。

3. 2 ラジカル生成反応

前報でラジカル生成を予測したので、それを確認するため n/c を酢酸ブチルを用いてフィルム状とし、これを石英管中で一定時間光照射した後、ESR によりラジカル生成の状態を考察した。その一例を一次微分形で Fig. 3 に示す。n/c は光照射により 2 種類のラ

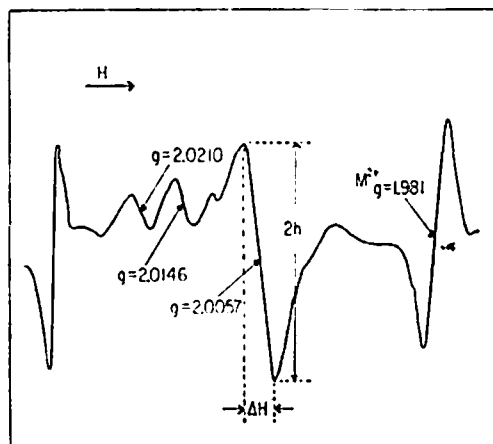


Fig. 3 ESR spectrum of nitrocellulose irradiated for 10 hrs

ジカルを生成することが認められる。この両方のラジカルの寿命は長く、一度測定後室温で一日放置しても

その量に変化がないことから比較的安定なラジカルであることが認められる。分光学的分離定数 g 値が 2.0210, 2.0146 および 2.0082 の 3 つの吸収は窒素原子の核スピン分裂によるもので窒素系ラジカルであるが、2.0082 の吸収は 2.0057 の大きな吸収と重なる。 g が 2.0057 の吸収は共役系に起因するラジカルと考えられるがその構造は明らかでない。

空气中および窒素中における相対的なラジカル量を常法によりその面積 $S \propto \Delta H \cdot h$ より求めて Fig. 4 に示す。この結果窒素系のラジカルは空气中における生

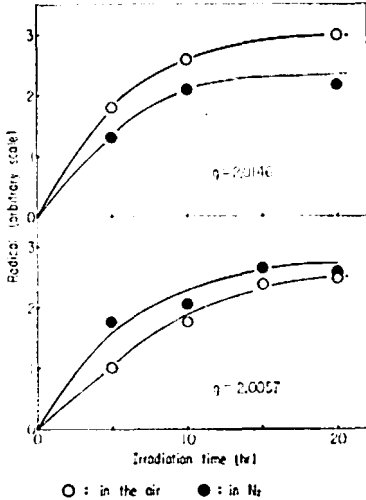
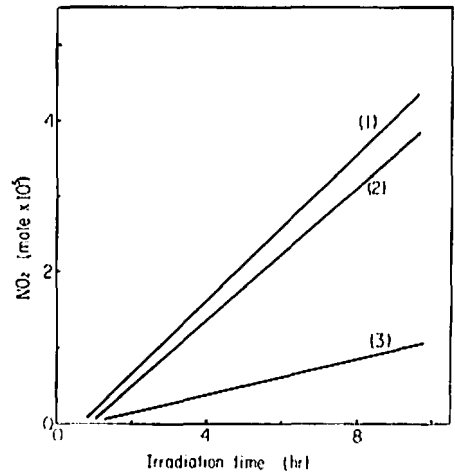


Fig. 4 Relative value of radical measured from ESR spectra

成量が窒素中に比較して大きいようであるが、共役系のラジカルはほぼ等しく雰囲気の影響を受けないようである。すなわち、酸素は前述のように n/c の窒素系ラジカルの生成を促進し、その結果分解を促進している傾向がうかがえる。

3. 3 光劣化による NO_2 および NO の発生

フィルム状 n/c に光源として H-400F を用いた際に発生する NO_2 量を Fig. 5 に示した。この結果からほぼ NO_2 の発生は時間と共に直線的に増加し、前述の 3.1 3.2 実験と同様に窒素中における変化は遅く、酸素中における劣化促進が認められる。この直線の傾斜から比速度を求め、窒素中を 1 にすると空气中ではほぼ 3.8 酸素中では 4.2 となり、酸素の促進効果が発生気体についても認められる。光源波長から考えると、オゾン化による劣化は考え難く、酸素の促進は励起酸素分子によるものと考えられる。又、照射 1 時間における分解ガス中に存在する NO を検討するため、前述したような方法で NO を定量し、その結果を Table 1 に示した。



(1) in O_2 (2) in the air (3) in N_2

Fig. 5 Evolution of NO_2 gas

Table 1 NO_2/NO in decomposition products

| atmosphere | NO_2 mol/hr | NO mol/hr | NO_2/NO |
|------------|------------------------|------------------------|-----------|
| N_2 | 0.156×10^{-5} | 0.019×10^{-5} | 8.2 |
| air | 0.310 " | 0.035 " | 8.9 |
| O_2 | 0.324 " | 0.044 " | 7.4 |

この結果酸素中において NO_2 の生成量と同様に NO の生成量は大きく窒素中ではその量は少量であるがほぼ雰囲気にかかわらず NO_2 は NO の 8 倍である。 $NO \times 1/2O_2 \rightarrow NO_2$ の反応は常温では行われ易いが酸素中における NO_2 および NO の比はあまり変化ないので、 NO の発生については n/c 自体からの発生よりも、Welge²⁾ や志田等³⁾ が示すように $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ 等の反応により NO_2 から NO の発生があると考えられる。

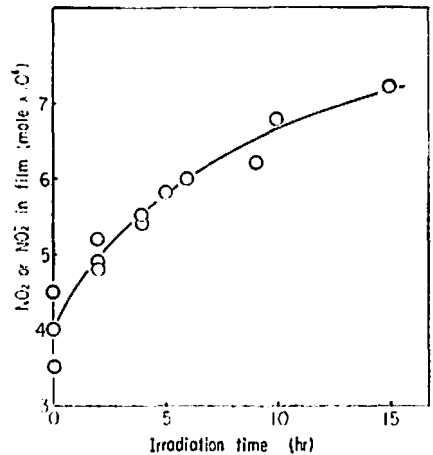


Fig. 6 Remaining NO_2 or NO_2^- in film

フィルム内に残存する NO_2 (あるいは NO_2^-) の量を空气中で光劣化したものについて求めこれを Fig. 6 に示す。発生した気体の NO_2 に比較して残存量は約 1/9 (5時間照射) ~ 約 1/10 (10時間照射) 程度であつて、大部分は、分解生成ガスとして逸散するものである。

次に光量を変化させて NO_2 の発生量を求め、これを Fig. 7 に示す。光量が多くなると当然ながら劣化は

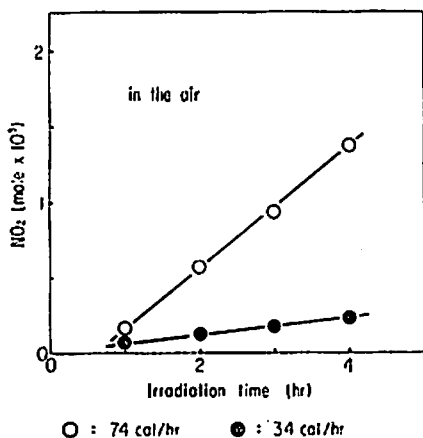


Fig. 7 Effect of light source

速くなりその比較度は 6.4 で、エネルギー比の 2.2 よりも大きくその機構については今後の検討が必要である。

3. 4 重合度変化

前述の如く酸素中においては脱硝は窒素中に比較して大である。同様な影響を平均重合度を常法によりオストワルド粘度計を用いて測定し、その結果は Fig. 8 に示したように空气中の方が解重合が大きい。また、

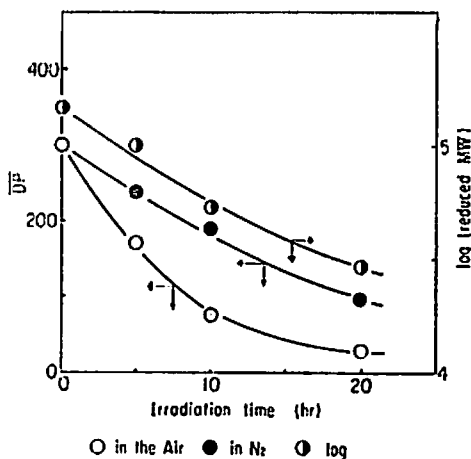


Fig. 8 polymerization degree

これと対照するために島津製ゲルパーミエーションクロマトグラフを用いて重合度分布を求めこれを Fig. 9 に示す。分布は正規分布に近い型を示し、光照射の時

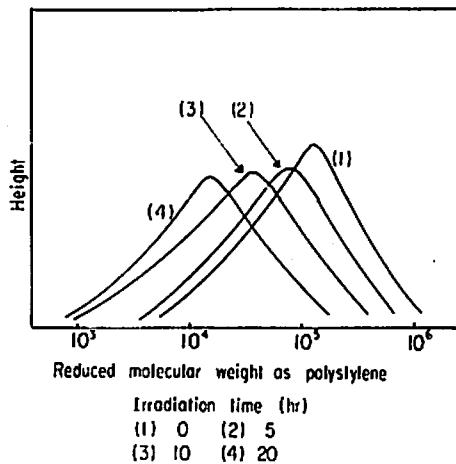


Fig. 9 Gel permeation chromatograms of nitrocellulose

間と共に分子量は低分子側に移行するが、その分布の型には著しい変化はない。この平均分子量(ピークの換算分子量)の対数を Fig. 8 に併記するが傾向は平均重合度と同様である。

さらに、松本⁷⁾の式 $P_0/P = 1 + S/2$ (S : 切断数, P_0 および P は最初と一定時間後の平均重合度)を用いて切断数 S を求めこれを Fig. 10 に示す。時間と切

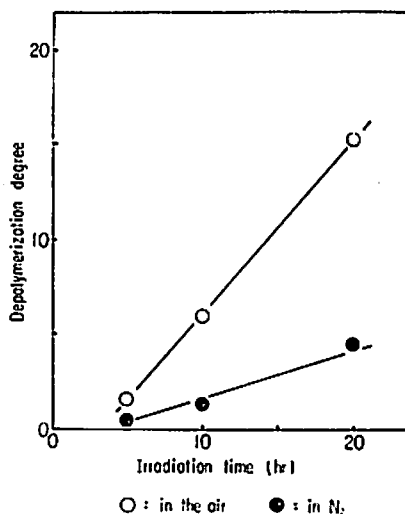


Fig. 10 Depolymerization degree

断数とは直線関係を示し、この直線の傾きから切断速度の比を求めると、窒素中を 1 とすれば空气中はほぼ 4 であつて、酸素による切断促進が認められるが、こ

の比較度は窒素中と空気中における NO_2 の発生速度比とほぼ等しい値である。

3.5 赤外分光分析

フィルム内における分解過程を検討するため赤外分光分析により特性吸収の変化を検討し、その結果を Fig.11 に示す。またこれと同時に光劣化生成物をアセ

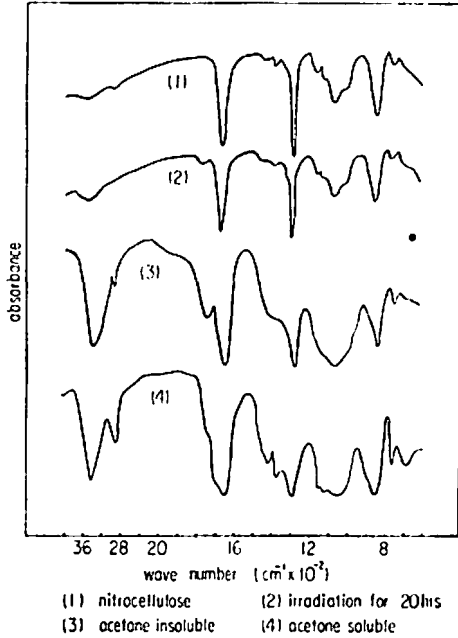


Fig. 11 IR spectra of nitrocellulose

トン可溶物および不溶物に分離して赤外吸収スペクトルを測定した。末照射試料は1650, 1285~90, 840 cm^{-1} 附近に硝酸エステル ($-\text{ONO}_2$) の吸収が、1080 cm^{-1} 附近にピラノーズ環の吸収が認められる。照射とともに $-\text{ONO}_2$ およびピラノーズ環にはほぼ直線的に強度は減少し、逆に 1710 cm^{-1} の $>\text{C}=\text{O}$ の吸収が現われる。すなわち光劣化によつて $-\text{ONO}_2$ の脱離および環の分解が行なわれ $>\text{C}=\text{O}$ の吸収が生ずるものと考えられる。この光劣化生成物のアセトン溶解物および不溶解物共に $>\text{C}=\text{O}$ および $-\text{OH}$ 吸収が大きく $>\text{C}=\text{O}$ は n/c のピラノーズ環分解によるものであり、また $-\text{OH}$ は脱 NO_2 等により主として生成されるものであろう。またアセトン不溶性のものは $>\text{C}=\text{O}$ の吸収が強く $-\text{ONO}_2$ の減少から n/c 特性が減少しアセトンに不溶となるものであろう。アセトン可溶物は $>\text{C}=\text{O}$ の生成は認められるが $-\text{ONO}_2$ およびピラノーズ環の吸収も明確に存在することからまだニトロセルロース的な性質を具備していると考えられる。またこの $>\text{C}=\text{O}$ の吸収を確認する意味で 2.4 ジニトロフェニルヒドラジンをを用いて定性分析を行なうと陽

性であることを確かめた。

またこれら特性吸収を減少速度を空気中と窒素中で測定して Fig.12 に示した。すなわち $-\text{ONO}_2$ の吸収

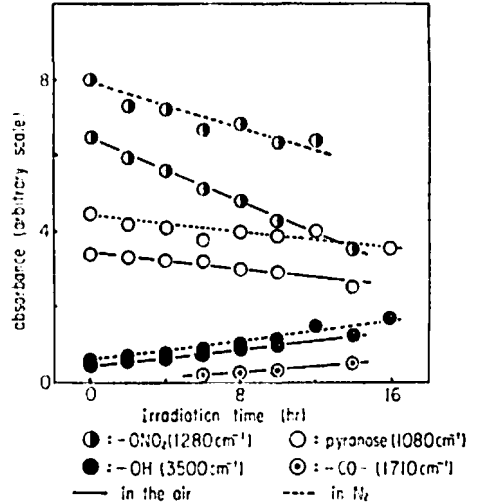


Fig. 12 Change of IR absorbance

として 1280 cm^{-1} を選びその他ピラノーズ環 (1080 cm^{-1}) 水酸基 (3500 cm^{-1})、カルボニル基(1710 cm^{-1}) の変化を見た。この結果および前述の脱 NO_2 およびピラノーズ環切断速度とを合せて考えると、劣化は時間の経過と共にほぼ直線的に進行し、第一報に述べたごとく空気中の酸素は脱 NO_2 および環切断を促進するが、ピラノーズ環あるいは分解による $>\text{C}=\text{O}$ には影響を与えないと推論される。すなわち酸素は脱ニトロ、解重合には大きな影響を示すが環の開裂、分解は窒素中と同様であつて環の分解は雰囲気によらず光反応そのものによる分解を示すと考えられるし、またこの傾向は ESR のラジカル生成からもうかがえることである。

3.6 添加物の影響

n/c を製造する過程および使用する場合に種々な不純物が存在する。すなわち n/c 中に含有される金属として分光分析により、Fe, Mg, Ca, Al, Cr, Si 等が検出されまたその製造過程では Ni 等の混入もあろう。さらに陰イオンとして NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} や漂白還元工程で $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等の混入も考えられる。また使用時には種々の有機溶媒を使用するのでこれらの物質が n/c の劣化におよぼす影響を検討した。

3.6.1 金属イオンの影響

上述の金属のうち比較的混入され易いと思われる Fe, Cr, Ni についてその効果を検討した。これら金属の塩化物は酢酸ブチルに微量ながら溶解するのでその飽和溶解量を混入させこれに n/c を一定量加えて

製膜して光劣化を行ない重合度および窒素量の減少をみた。この際混入塩はほぼ重量にして 10⁻⁴% 程度の量であった。

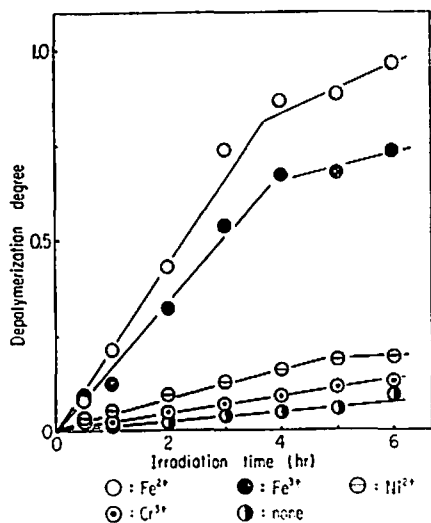


Fig. 13 Effect of cations

Fig. 13 に切断数の変化を示す。この結果、Cr, Ni, Fe 共に夫々解重合を促進するが特に Fe²⁺, Fe³⁺ はその効果が極めて大きく、光増感剤としての性質を具備していると考えられる。Fe 塩は Evans²⁷ が電子移動による重合開始の増感剤として提案している n/c もこの増感作用によつて劣化が促進するものと考えられる。切断速度の比を Table 2 に示す。

Table 2 Relative Velocity Constant of Depolymerization by the addition of cations

| additive ion | relative velocity constant |
|------------------|----------------------------|
| none | 1 |
| Cr ³⁺ | 2.0 |
| Ni ²⁺ | 3.0 |
| Fe ³⁺ | 13.8 |
| Fe ²⁺ | 18.8 |

また窒素量の減少量は Lunge のニトロメーター法により求めると 10 時間で無添加 0.19%, FeCl₂: 0.34%, FeCl₃: 0.35%, NiCl₂: 0.14%, CrCl₃: 0.30% であつて Fe²⁺, Fe³⁺ および Cr³⁺ が共に劣化促進効果を示すことが認められた。

3. 6. 2 陰イオンの影響

n/c 製造中に混入される NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ および S₂O₃²⁻ の Na 塩を酢酸ブチルに室温で飽和溶解さ

せ、前の実験と同様な実験を行った。この結果を Fig. 14 および Table 3 に示した。S₂O₃²⁻, NO₂⁻ は n/c 単独に比べると切断数についてはかなり大きな値

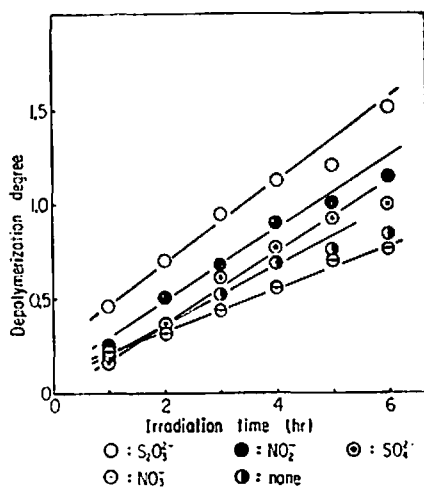


Fig. 14 Effect of anions

を示しているが、解重合速度には差がなく増感性は弱いようである。また窒素量の減少は 10 時間で NO₂⁻ は 0.17%, SO₄²⁻: 0.17%, S₂O₃²⁻: 0.12%, NO₃⁻: 0.12% であつて陰イオンは解重合、脱硝反応に対して大きな影響を与えないことが認められた。

Table 3 Relative Velocity Constant of Depolymerization by addition of anions

| additive ion | relative velocity constant |
|---|----------------------------|
| none | 1 |
| SO ₄ ²⁻ | 1.2 |
| NO ₂ ⁻ | 1.1 |
| NO ₃ ⁻ | 0.8 |
| S ₂ O ₃ ²⁻ | 1.4 |

3. 6. 3 溶媒の影響

n/c を種々の溶媒に溶解してラッカーとするので、使用溶媒の影響を検討し、イオンの影響と同様に切断数と解重合速度を比較して Fig. 15 および Table 4 に示した。

この結果エステル系の溶媒はやや劣化を促進する傾向があるが特にその効果は著しいとは言えない。

以上の結果、添加物の影響としては Fe²⁺, Fe³⁺ のイオン増感作用が大きく劣化を促進するが、製造上混入すると思われる陰イオン、あるいは溶媒の劣化促進は認め難いことが明かとなった。

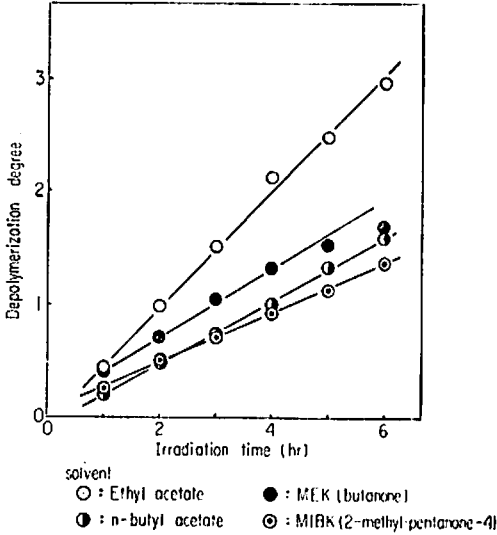


Fig. 15 Effect of solvents

Table 4 Relative Velocity Constant of Depolymerization with various Solvents

| Solvent | relative velocity |
|-------------------------|-------------------|
| Buthyl Acetate | 1 |
| Ethyl Acetate | 1.9 |
| Methyl ethyl ketone | 1.0 |
| Methyl isobuthyl ketone | 0.8 |

4. 結 論

以上の実験の結果より n/c の光劣化について下記のような結論が得られた。

(1) n/c は空气中、窒素中共に紫外線照射により窒素系および共役系のラジカルが生成されると共に NO₂

および NO 等の酸化窒素類を発生しつつ劣化が進行する。

(2) 酸素中においては酸素が n/c に吸着され、これによつて脱硝および解重合反応は窒素中における場合よりも数倍促進されるが、ピラノーズ環の分解に対しては特に著しい作用を及ぼさない。

(3) Fe²⁺, Fe³⁺ のイオンはその増感性により解重合および脱硝を促進する効果があるが、Ni²⁺ 等はあまり大きな影響を示さない。NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻ 等の陰イオンは劣化に大きな影響を示さない。

(4) ここで使用したケトン、エステル等の有機溶媒は n/c の光劣化に対して促進効果は認められなかった。

試料および有益な助言をいただいた旭化成硝化綿工場国重信光氏はじめ同工場各位、および本実験に協力して下さった大庭敏夫、広岡政昭、藤岡巖氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 長田英世, 垣野内成光, 国重信光, 工火誌, 26, 258 (1965)
- 2) 小野宗三郎, 長谷川繁夫, 八木三郎, 物理化学演習, 共立出版 (1952) P 240; 小方芳郎, 伊沢康司, 光有機反応, 朝倉書店 (1966) P 16
- 3) 日本分析化学会編, 分析化学便覧, 丸善, (1961) P 469; 紀本俊夫, 分析機器 4, No. 12, 61, (1966)
- 4) 日本化学会編, 実験化学講座生物化学 (II) 丸善 (1959) P 85
- 5) K. H. Welge, J. Chem. Phys. 45, 1113 (1966)
- 6) 志田正二, 佐藤伸, 光化学と放射線化学, 化学同人 (1966) P 6
- 7) 松本昌一, 高分子化学, 6, 77 (1947)
- 8) M. G. Evans, 光化学とその応用, 化学同人 (1965) P 205

Photodegradation of Nitrocellulose

by H. Osada and Y. Hara

The photodegradation of nitrocellulose was studied by electron spin resonance, infrared spectroscopic analysis, measurements of polymerization degree and the amounts of products such as NO_2 and NO , and several conclusions were obtained as follows:

(1) Ultraviolet irradiation lead to a photodegradation of nitrocellulose, and both the radical containing nitrogen atom and the conjugated radical are formed.

Nitrogen oxides such as NO_2 and NO evolve with degradation of nitrocellulose.

(2) In the oxygen atmosphere, nitrocellulose adsorbs oxygen which promotes denitration and depolymerization compared with photodegradation in nitrogen, but the conspicuous effect on the decomposition of the pyranose is not observed even in oxygen.

(3) Although Fe^{3+} and Fe^{2+} promote depolymerization due to their photosensitization effects, a large influence is not observed with Ni^{2+} .

Negative ions such as NO_3^- , NO_2^- and SO_4^{2-} have no influence on degradation.

(4) Organic solvents such as ketones and esters do not seem to promote the degradation of nitrocellulose.

(Department of Industrial Chemistry, Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)