

ニトロセルロースの光劣化

長田英世・垣野内成光*・国重信光**

ニトロセルロース (*n/c*) の光劣化に就ては 1867 年に Abel が強縮葉に就て実験を行ない、以来種々な角度よりこの理論的解明がなされている。Berthelot¹⁾ は分解生成物気体として CO₂, CO, N₂O, NO 及び N₂ の発生を認め、更に Carolan²⁾ は解重合の際発生する気体生成物が解重合を促進するという。又 Berthelot は HNO₃, HCOOH, (COOH)₂, (CN)₂, glucose が分解生成物であり、Uvasov³⁾ は赤外分析により O·NO₂, CH, glycoside の結合は減少し、CO 及び COOH の結合が増加することを認めている。光の波長に就ては Jonels⁴⁾ は 3,500Å 以下の光によつて光分解し、分解は O·NO₂ 基によつて生ずるものとしているし、Champetier⁵⁾ は波長を更に分けて 2,800~3,340 Å では cellulose-HNO₃ 及び cellulose-2HNO₃ の形の Knecht 化合物による吸収が行なわれて光分解が生ずると説明している。又外界雰囲気の影響に就ては Lawton と Nason⁶⁾ が空気中では光を照射すると O₂ 作用により分解が生じ、N₂ は殆んど影響がないことを示している。

近年この *n/c* の光劣化がラッカーの性質の劣化に大きな作用をすることが認められこの光劣化の抑制が課題となつている。本報告は従来の研究報告を追試しつつ光劣化の機構を検討する為に、ラッカー用 *n/c* を用いて光源波長、外界雰囲気等を変化させて光劣化を考察すると共に *n/c* の光伝導性を検討して光の作用を検討したものである。

(実験方法)

N% は Lunge の nitrometer 法及び元素分析により求め、重合度測定は温度 20±0.05°C で Ostwald 粘度計を用いて、*n/c* をアセトンに溶解して常法に従い平均重合度を求めた。

使用装置は U F 式紫外線褐色試験機(上島製作所製)を用い光源は H400-F 及び HL-300 の東芝製ランプを使用し、又蛍光殺菌灯を用いて短波長の光源とした。但し殺菌灯の場合は他のランプより試料との距離

が近く、強度補正の意味で修酸ウラニル光量計を用いてその光量を測定する。修酸ウラニル光量計は修酸に就ては 1/20 モル、硫酸ウラニルに就ては 1/100 モルになるように調整した水溶液 100cc をつくり、この溶液 10cc を石英管に入れ、H400-F 及び殺菌灯を光源として消費した (COOH)₂ の量を 1/10N KMnO₄ で滴定して強度比をとつた。この結果殺菌灯は H400-F の約 2 倍の光量があるので殺菌灯の照射時間を 2 倍して H400-F の時間に換算して図面に示す。

波長を分割して測定する為のフィルターは酢酸セルロース系のものを用い、その吸収波長を島津製光電分光光度計で測定し光源波長を併せて Fig. 1 に示す。

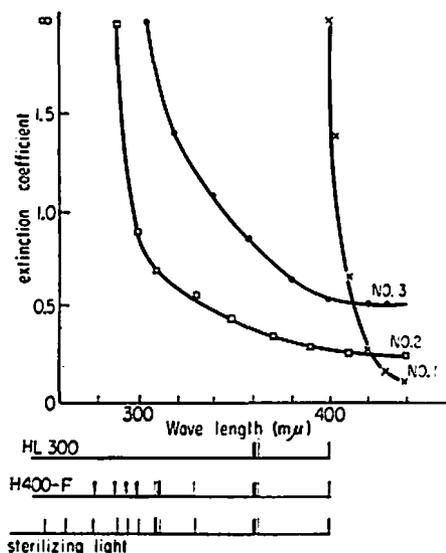


Fig. 1 Filter and light sources

No. 1 は 400mμ 以下の光を吸収し、No. 2 は 290mμ 以下の光を完全に吸収し 300~440mμ に吸収を示す。No. 3 は 310mμ 以下の光を完全に吸収し、310~400 mμ に吸収帯を有し 400mμ 以上にも若干の吸収を示す。これら光源とフィルターを適当に重ね所定の波長領域を示す光源とした。

昭和40年6月28日受理

● 九州工業大学機械工学教室 北九州市戸畑区中原
 ●● 旭化成工業(株)硝化棉工場 延岡市水尻町

n/c 試料は酢酸ブチルを溶剤とした溶液を生成し、この溶液をガラス板上でアプリケーターを用いて製膜してフィルム状とし、このフィルムを蒸留水で洗滌した後、数日間デシケーター中で乾燥した厚さ 0.01~0.02m/m のものである。このフィルムの吸収を光電分光光度計で測定すると Fig. 2 となる。酢酸ブチル

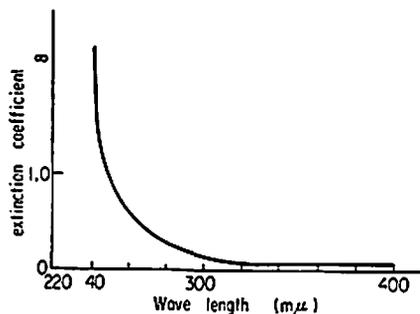


Fig. 2 Absorption wave length of nitrocellulose (solvent: buthyl acetate)

の吸収は 250m μ 以下にあり、フィルム中に 5~6% 残留するがそのスクリーン効果はないと考えられる。太陽光線と本実験に使用する H400-F との比較を行なう為に重合度 202, N=10.90% の n/c を用いその重合度変化を測定した結果を表 1 に示す。

表 1 紫外線と太陽光線の解重合度

紫外線照射		太陽光線	
時間	重合度	日数	重合度
0	202	0	202
1	162	2	165
3	98	6	99
5	64	10	68
7	60	14	65

太陽光線は10月初旬晴天の午前10時より午後4時迄の6時間を1日とする。この結果紫外線照射1時間は解重合に就ては太陽光では2日に相当する結果が得られた。

試料の電気伝導度測定は Fig. 3 の如き装置を使用して電圧 92Vpt 電極を用いて体積固有抵抗を測定し、又表面伝導は n/c フィルムの表面の両端に Al を蒸着してこれを両極にしてマイクロアンメーターの電流値を読みそれより抵抗値を求めた。

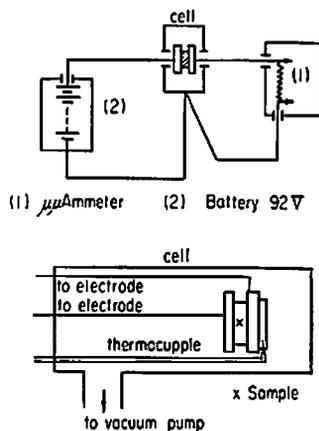


Fig. 3 Apparatus for electric conductivity measurement

1. 解重合性

(イ) 解重合度

紫外線照射前の重合度及びN量の相異なる3種の n/c (1) (333, 11.96%), (2) (247, 11.76%), (3) (169, 10.84%) を試料とし光源 H400-F (波長 2,800 Å 以上) を用いて空气中で光分解を行ない、重合度と時間との関係を Fig. 4 に示す。図から単位時間当り

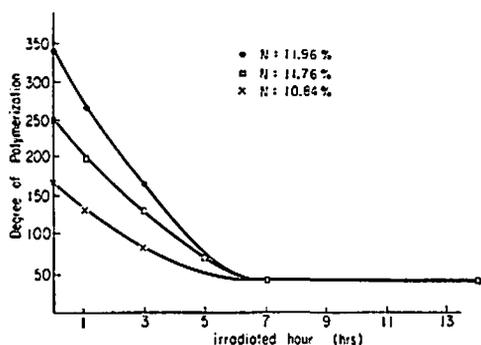


Fig. 4 Degree of polymerization-time

の重合度減少量は始めの重合度により影響を受けるがいずれも 6~7 時間でほぼ一定値となる。この一定値は粘度測定に限界値である。Fig. 5 に Fig. 4 の曲線 (1) を基準にしてその曲線上に (2) 及び (3) の重合度の時間変化を記載するとこれらは曲線 (1) 上に乗り、重合度の大きな部分での曲線の傾きは大きく重合度低下と共に曲線の傾きは小さくなる。このことから N% が若干相異しても一定重合度のものは一定時間後には同一波長の光に対しては一定の重合度減少を行なうものである。今ある重合度 a に於ける解重合速度 $-\frac{da}{dt}$ と a との関係を求めると Fig. 6 に示す如く直

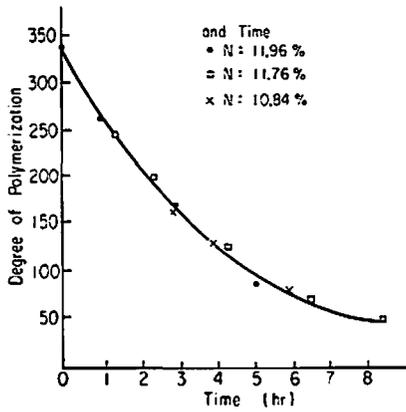


Fig. 5 Degree of polymerization

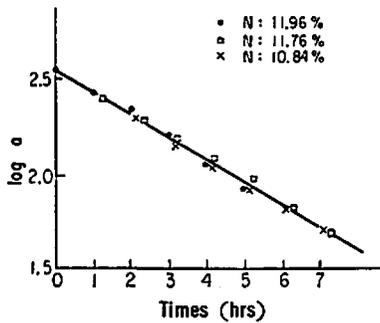


Fig. 6 log a-time

線関係を示し見掛け上 $\frac{-da}{dt} = ka$ で示される重合度に就ての一次式が得られ又 $-\log a \sim t$ との積分型も直線関係を示し、その傾きから解重合速度恒数 k が求まる。この一次式は桜田⁷⁾の導いた式と結果的には一致しこの波長領域では $k=0.225$ である。

(ロ) 各波長の影響

実験(イ)は 2,800Å 以上の光を使用したものであるが、異なる波長の光を照射した際の重合度変化を試料(1)を用いて空气中で測定した結果を Fig. 7 に示す。この場合波長の分割には前述の3種の光源及び3種のフィルターを併用した。重合度は 3,200Å 及びそれ以上では13時間程度では低下はないが、それ以下の波長によって解重合が行なわれ、特に 2,500Å での分解は急激に生ずる。これらの曲線は Fig. 8 に示す如く $\log a \sim t$ とは直線関係を示しそれより見掛けの解重合速度恒数 k を求めこれを表 2 に示す。

この結果空气中では 3,200Å 以下の波長で解重合が生じ、短波長領域になるに従いその解重合速度は大きくなるが、3,600Å 附近の光では解重合が生じないことが明らかとなった。

次に同一光源の光量が変化した場合の解重合速度を

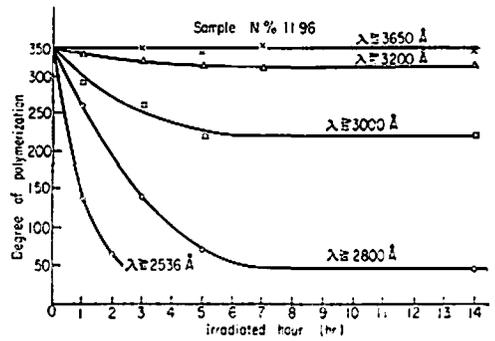


Fig. 7 Degree of polymerization and irradiated time

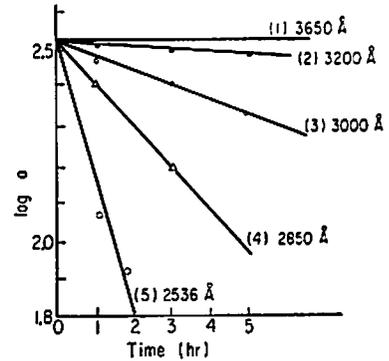


Fig. 8 log a-time

表 2 波長と解重合速度恒数(空气中)

波長 (Å)	解重合速度恒数 k (hr ⁻¹)	比速度
>3,650	0	0
>3,200	0.007	1
>3,000	0.038	5.4
>2,850	0.13	18.6
>2,536	0.37	53.0

表 3 光量と解重合速度(空气中)

光量 (cal/hr)		4.6	7.0
重合度	0 hr	272	272
	1 "	243	246
	3 "	234	200
	5 "	222	164
	10 "	217	116
速度恒数 (hr ⁻¹)		0.020	0.043
比速度		1	2.2
比光量		1	1.6

(光量は波長 3500Å を基準として計算)

表3に示す。比速度はほぼ比光量に比例すると考えられる。以上の結果 n/c は空气中に於ては同一波長の光では $N\%$ が相異しても一定重合度のもは一定時間後には一定の重合度減少を行ない、又同一波長ではほぼその光量に比例して解重合が行なわれ、更に $3,600 \text{ \AA}$ 附近及びそれ以上の波長による解重合は行なわれないうが紫外部になるに従いその解重合速度は大となることが認められた。

(ハ) 雰囲気の影響

雰囲気を変化させた場合の波長と重合度の変化を Fig. 9 に示す。波長 $3,600 \text{ \AA}$ 以上では酸素 (1 気圧),

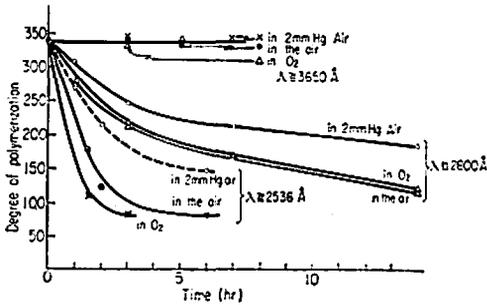


Fig. 9 Degree of polymerization-time

空気、減圧 (2 m/mHg) 中に於てはいつも変化はない。2,800 Å 以下に於ては減圧中の解重合速度は他の2つの場合に比較して低く、酸素、空气中での解重合速度はほぼ等しく、このことからある限界濃度以上の酸素があれば解重合は促進されると考えられ、又短波長になるに従い減圧中と酸素中との解重合度の差は大きくなる。前述の $-\log a \sim t$ との関係より解重合速度恒数 k を求めこれを表4に示す。

表4 雰囲気変化による波長と解重合速度

波長 (Å)	速度恒数 (hr ⁻¹)	
	減圧中	空气中
2,800	(k_1) 0.042	(k_2) 0.075
2,536	(k_3) 0.090	(k_4) 0.190

$k_2/k_1 = 1.8$, $k_4/k_3 = 2.1$ で波長が相異しても空气中に於ける解重合速度は減圧中の約2倍であり、又 $k_3/k_1 = 2.1$, $k_4/k_2 = 2.6$ で波長 2,800 Å に比較して 2,536 Å の方が 2~3 倍解重合速度が大である。通常 $O_2 \rightarrow O_3$ の反応は 1,850 Å の波長によって生ずるといわれているので O_2 の促進作用はオゾン化によって生ずるよりは寧ろ励起状態の酸素分子の酸化作用によつ

て解重合が促進されると考えられる。但し分解ガスとして NO が存在する場合 NO の増感作用による O_2 のオゾン化も考えられるが NO の存在が確認出来ないので一応オゾン化は考慮に入れない。

(ニ) 温度の影響

次に温度の影響を検討するため 1/2 秒綿 (85, 11.56%) の試料を用い、 $3,000 \text{ \AA}$ の光源で解重合せしめ $-\log a \sim t$ との関係を Fig. 10 に示し、又表5に温度と解重合速度とを示す。 $\log k \sim 1/T$ より見掛けの活

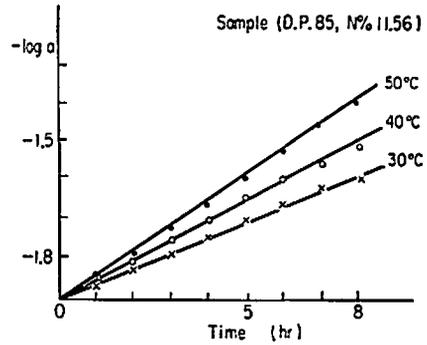


Fig. 10 $\log a$ -time at various temperatures

表5 1/2 秒綿の解重合速度恒数 k

温度 (°C)	解重合速度恒数 (hr ⁻¹)	比速度
30	0.043	1
40	0.051	1.2
50	0.068	1.6

性化 Energy を求めると 3.8 kcal/mole である。この Energy は極めて小さな値で水素結合の Energy 程度である。光源の波長 $3,000 \text{ \AA}$ に相当する Energy は約 90 kcal であるから与える熱 Energy の反応に關与する割合は極めて僅かであることがわかり解重合は紫外線 Energy によるものである。しかし高温になるに従い同一波長では解重合反応が促進されることが認められる。

以上の結果 n/c の解重合は $3,200 \text{ \AA}$ 以下の波長によつて生じ、光量に比例してその速度は大となり、空气中の酸素分子によつて解重合は促進され、又高温になるに従い解重合速度は大となることが認められる。

II. 脱硝性

n/c の光分解反応は解重合と同時に脱窒素も行なわれる。試料 (1) を用いて空气中で種々の波長のもとに

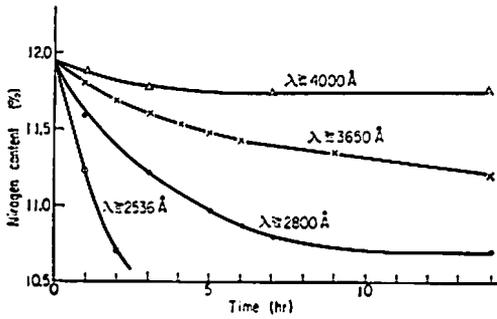


Fig. 11 Reduction of nitrogen content by various wave length in the air at room temperature

於ける N% の変化を Fig. 11 に示す。N% の分析は元素分析によって行なつた。N% の減少は短波長になる程大きい。重合度変化と相異なる点は可視光線に近い領域で N% の減少が認められることである。n/c の熱分解による O-NO₂ 結合の切断に要する Energy は実験的には 40~50kcal であつて、3,650Å 附近の光 Energy は 70~80kcal であるから Energy 的な意味での脱ニトロは充分行なわれると考えられるが n/c の光吸収は紫外部にあることからすれば、可視部に近いこの領域での反応は外界雰囲気との化学反応によつて行なわれるものであるか、光学的であるものとすれば弱い結合 Energy の Bond の断裂によりその結果脱Nが生ずるものであろう。

次に外界雰囲気及び波長を変化させて N% の変化を求め、これを Fig. 12 に示す。減圧 (2mmHg) 中

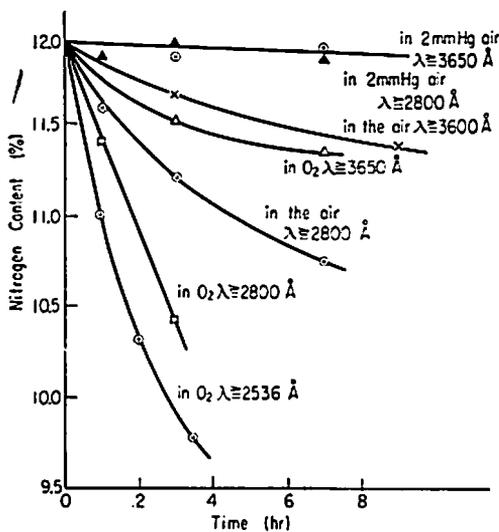


Fig. 12 Nitrogen content-time in various atmospheres

では 2,800Å も 3,650Å も N% の減少は認め難い。然るに空气中、酸素気流中 (1 気圧) では酸素分圧が大きくなるに従い脱 N は大きくなる。このことから n/c の光劣化による脱 N は O₂ の作用が大きく、O₂ が減少すると強い Energy の紫外線によつても脱 N は行なわれない。従つて脱 N は O₂ と n/c との化学反応が一応考えられる。但しこの紫外線領域でのオゾン生成は考え難く所謂励起 O₂ 分子と n/c との反応であろう。この結果を解重合と併せて考察すると酸素気流中では近紫外部では解重合は行なわれ難いが、脱 N は行なわれ、減圧中では紫外領域に於ては解重合が行なわれるが脱 N は行なわれ難い。太陽光下では通常は脱 N は波長領域の影響を受けることなく O₂ の存在によつて行なわれるが、解重合は 3,600 Å 附近の光で行なわれ難いことが認められた。

III. 光伝導性

n/c の光分解の機構を検討するため n/c film の電気伝導度の温度依存性を測定して film 内変化を観察し、更に単波長の影響を Fig. 3 に示す装置を用いて測定した。n/c は常温に於ては 10¹²Ωcm 程度の抵抗があり絶縁体であるが温度上昇と共に電導性が增大する。一定時間紫外線を照射した試料を照射後 10⁻³mm Hg の減圧下に於て体積抵抗を測定し、伝導度 (σ) の対数と温度の逆数 (1/T) との関係を求めこれを Fig. 13 に示す。一般に伝導度と温度との関係は $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_0/RT) + \sigma_1 \exp(-E_1/RT)$ で示され、第一項は不純物質による構造敏感項で Fig. 13 に示す低温領域の伝導で、第二項は n/c 自体の性質による真性伝導で

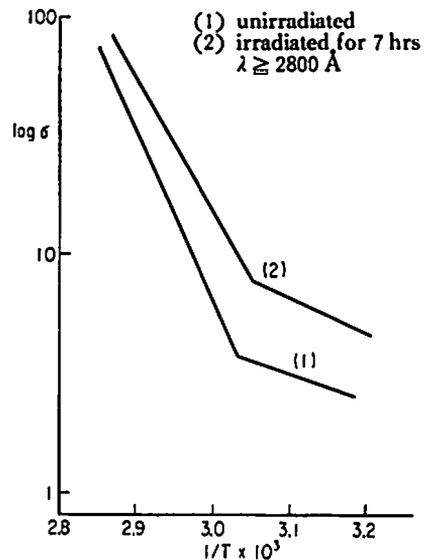


Fig. 13 Conductivity and temperature

Fig. 13の高温領域の伝導である。この直線の50~60°C 附近の折点は n/c のガラス転移点に相応する。 E_0 及

び E_1 は物質内を移動する carrier の活性化 Energy を示すもので真性伝導領域の活性化 Energy を表6に

表 6 n/c 内物質移動の活性化 Energy (2,800Å)

照射時間 (hr)	試料面積 (mm) ²	厚さ (m/m)	重合度	活性化 Energy	N %
0	9.5×10.0	0.03	338	33.3 kcal	11.96
	10.8×10.9	0.04		34.9	
1	9.5×8.5	0.04	264	26.6	11.42
7	10.5×10.5	0.03	45	24.6	10.70
	8.9×9.0	0.04		24.8	
14	10.5×10.9	0.03	45	23.5	—
	9.0×10.0	0.04		23.0	

示す。光を照射するに従い活性化 Energy は減少し carrier の移動は容易となる。活性化 Energy の order からするとこの伝導はイオン及至は Radical の生成による伝導が支配的であると考えられるが Carrier に就ては更に検討を加える必要がある。

(イ) Carrier の寿命

光照射により n/c 内に励起物質の生成が認められたがこの Carrier の時間変化を Fig. 14 に示す。光を照

Carrier の数は増加し電流値は大きくなる傾向を示すと共に消光による Carrier の寿命は極めて短かく Carrier の残存は認められない。

(ロ) 波長と雰囲気の影響

前述の実験結果では単色光の影響を検討出来ないの で単色光光源を用いて波長と伝導度の関係を求め Fig. 15 にこれを示す。伝導を生ずる主波長は 2,650Å

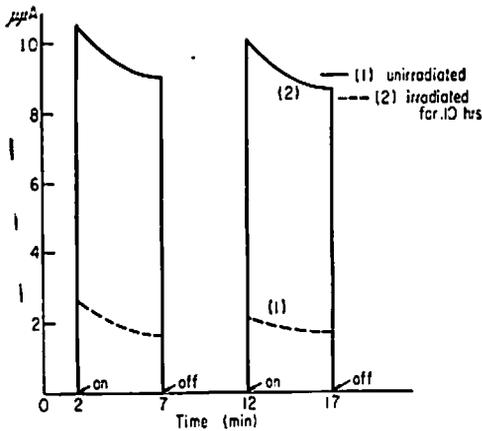


Fig. 14 Surface conductivity-time (By 3,126Å)

射すると直ちに電流が流れ Carrier の生成が認められ過渡現象的な状態を示して一定値に近づくが、光を切ると Carrier は直ちに消滅して電流は0となる。続いて再度光を照射しても同様な現象が認められ、又この試料を10時間光照射した後再び光を照射すると電流値は更に大きくなり Carrier の移動は容易になることが認められる。即ち光照射により n/c 内では Carrier が直ちに生成され又照射時間が長くなつた n/c は生成

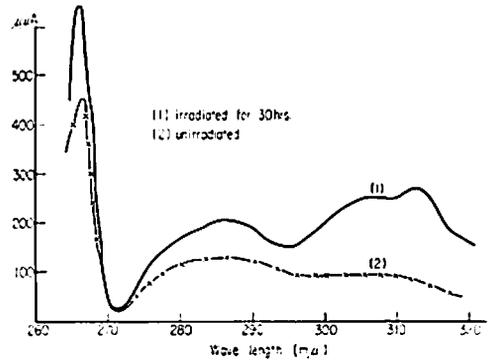


Fig. 15 Surface conductivity~wave length (10⁻³mmHg)

附近にあり解重合や脱Nはこの領域で大きく、又 n/c film の光吸収はこの波長領域より短波長側にあるので n/c は 2,600 Å 附近の光を吸収し、film 内に励起 Carrier を生成しそれにより解重合、脱Nを生ずる機構が考えられる。又長時間光照射を行なうと伝導性が増加し Carrier 数の増加が認められ、特に 3,000~3,200 Å の伝導性が増加することが認められ長波長側の影響が考えられる。伝導性が劣化と関連性があることから長時間劣化を行なわせれば可視光線領域に近い波長の影響も受け劣化が行なわれる傾向が推定され

る。それで照射フィルムの吸収を島津製光電分光器を用いて測定した結果を Fig. 16 に示す。照射時間が長くなるに従い長波長の吸収は増大し前述の推定の根拠が見い出された。

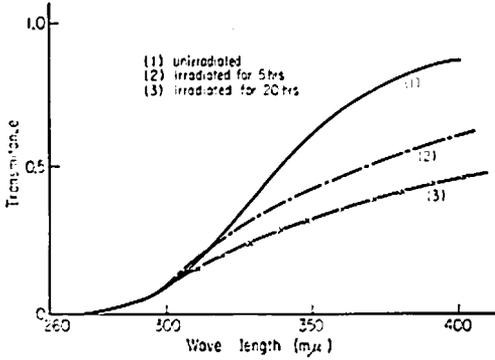


Fig. 16 Transmittance-wave length n/c film (solvent: buthyl acetate)

次に試料は空气中に於ける解重合及び脱Nは減圧中よりも大きいのでその影響を検討するために減圧中 (10^{-3} mmHg) 及び乾燥空气中に於ける波長と伝導との関係を求めこれを Fig. 17 に示す。乾燥空気中では

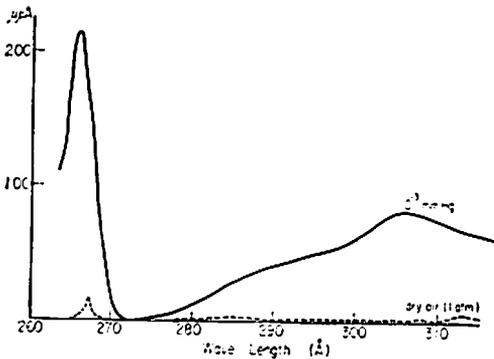


Fig. 17 Photoconductivity-wave length at reduced pressure (10^3 mmHg)

伝導度は減少し再び排気すると伝導度は減圧中の値に戻り伝導性に空気の影響が認められる。尚 Al の光電効果が $2,650\text{Å}$ 附近に若干現れるがその影響は極めてすくないものである。空气中に於ては生成 Carrier が直ちに O_2 と結合することによって Carrier の消失が生じその結果伝導性は減少するし、又解重合や脱Nも大きいのはこの O_2 と Carrier との化学反応を推定することも出来るが、これに就ては更に検討を加

えてみる必要がある。

IV. 結論

以上の実験結果より次の結論及至推論が得られる。

(1) 一定波長の光源では N% が若干相異しても一定時間光照射を行なえば一定重合度のもは一定量の重合度減少が生ずる。解重合速度式としては重合度に就て一次式が得られた。

(2) 重合度は光の波長及び外界雰囲気の影響を受け、減圧になるに従い解重合速度は小さくなり、又 $3,600\text{Å}$ 以上の光では雰囲気によらず解重合は行なわれず、波長が短くなるに従い解重合速度は大きくなる。

(3) 脱Nは波長が短くなるに従い大きくなるが、減圧中では $2,800\text{Å}$ 程度の光では脱Nは行なわれない。酸素分圧が大きくなるに従い脱Nも大きくなり空気中では $3,650\text{Å}$ の光によって脱Nが行なわれる。

(4) 近紫外部の光では O_2 の存在で解重合は行なわれないが脱Nが行なわれる。

(5) 光照射を行なうと n/c film 中に carrier の生成が認められ電気伝導性が認められるが消光するときの carrier は直ちに消滅する。長時間照射すると伝導性は増す。

(6) 光伝導を行なう主な波長は約 $2,650\text{Å}$ であつてこの単色光による carrier の生成は大きい。

(7) n/c の光劣化は光照射により radical の如き carrier が生成されこの carrier と空气中 O_2 との化学反応によって解重合や脱Nが行なわれ光劣化が進行し、次第に長波長の影響も受けつつ劣化するもので解重合は光的作用により脱Nは空气中の O_2 との化学反応によって生ずるものであろう。

文献

- 1) Berthelot: Compt. Rend, 154, 201 (1912)
- 2) K. T. Carolan & M. Chmura: PB Report 128978, 166 pp (1957)
- 3) A. V. Uvasov & S. V. Yakubovich: Lakokr-asochnye, Materisly, i, ikh, Primenie No. 8 49 (1961)
- 4) Jones: The Photo-decomposition of nitrocellulose (1935) Andeer
- 5) Champetier & Morton: Bull Soc chim de France 10, 102 (1943)
- 6) T. S. Lawton, H. K. Nason: Ind. Eng. Chem. 36, 1128 (1944)
- 7) 桜田: 工化, 45, 1101 (昭17)

Photochemical Decomposition of Nitrocellulose

by H. Osada, S. Kakinouchi & N. Kunishige

We investigated the mechanism of the photodecomposition of *n/c* from the viewpoints of the effects of wave length, surrounding atmosphere, and photoelectric conductivity of *n/c*.

The depolymerization of *n/c* is caused by the wave length of less than 3,200Å, and its rate by constant wave length light is constant though the nitrogen contents are different if the degree of polymerization of *n/c* are constant. By increasing their intensity of radiation, the rate of depolymerization becomes higher. O₂ molecule in the air accelerates the depolymerization of *n/c*. The temperature is not so much effective to photolysis as the wave length.

In the air, depolymerization is not occurred but reduction of nitrogen contents is caused by near ultra violet ray. On the contrary, in reduced pressures, depolymerization is caused and reduction of nitrogen contents is not occurred by ultra violet ray. The reduction of nitrogen contents will be due to chemical reaction of *n/c* with O₂, and depolymerization will be due to photo-degradation reaction.

Being irradiated by ultra violet ray, the carriers are produced in *n/c* film, then these carriers react with O₂ molecule which is excited by ultra violet ray, and depolymerization and reduction of nitrogen contents are caused at the same time.

電気雷管点火玉の電気火花感度と通電感度

中野 義信・田中 幸雄・水島 容二郎*

目次

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 1. はしがき | 2. 7. 1 実験法 |
| 2. 実験 | 2. 7. 2 結果 |
| 2. 1 試料 | 2. 8 長時間パルス電橋通電 |
| 2. 2 雷管の絶縁耐力 | 2. 8. 1 実験法 |
| 2. 3 点火玉の絶縁耐力 | 2. 8. 2 結果 |
| 2. 4 カーコイルの火花法 | 3. 考察 |
| 2. 5 点火玉の発光 | 3. 1 電気火花感度 |
| 2. 6 放電エネルギーの直接測定 | 3. 2 電橋通電感度 |
| 2. 6. 1 従来法の不適性 | 3. 3 本実験の特長 |
| 2. 6. 2 実験法 | 4. まとめ |
| 2. 6. 3 結果 | 付記, 文献 |
| 2. 7 短時間パルス電橋通電 | |

1. はしがき

高压電気火花が火薬を通じて発生すると、燃焼、爆燃または爆発が起り得る。この生否は火花の特性と爆

薬の性質で決まるので、これを起し得る最小の電気エネルギー値を火薬の感度表示に使用することができる。同様なことが爆発性気体についても言え、この種の研究は従来行なわれている¹⁾。

しかし火薬についてはこの種の実験は殆んどなくま

昭和40年6月21日受理
* 東京工業試験所第7部 平塚市新宿55