(昭和39年8月21日受理)

セルロースの光崩壊に関する研究

第1報 セルロースの吸収スペクトルおよび光崩壊実験法

第2報 セルロースの光崩壊に関する基礎実験

福井大学工学部 鯨 井 忠 五

STUDIES ON THE PHOTODEGRADATION OF CELLULOSE (I), (II)

By Chugo Kujirai

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui City, Fukui Prefecture, Japan)

(I) ABSORPTION SPECTRUM OF CELLULOSE AND EXPERIMENTAL METHOD OF PHOTODEGRADATION.

Absorption spectrum of cellulose was measured over the wavelength region, extending from near ultraviolet to Schumann region. It was found that purified cellulose exhibited strong absorption at the wavelengths below 2000 Å, while at the regions longer than this, it was completely transparent. This fact suggests that cellulose may be influenced only by light of wavelengths situated at Schumann region when it is irradiated in isolated system such as in vacuum.

Experimental method of photodegradation is, then, described. The apparatus is consisted of irradiation, evacuation, gas-generation, and gas-purification parts. Two reaction vessels were used in order to increase the efficiency of the experiment.

Worthy of special mention is the determination of relative intensities of spectral lines of a quartz using a low mercury vapour pressure discharge lamp used as the light source. These results were very useful for the quantitative treatment of photodegradation of cellulose as would be shown in Part II.

(II) FUNDAMENTAL EXPERIMENTS ON THE PHOTODEGRADATION OF CELLULOSE

Prior to the fundamental experiments, some blank experiments were carried out, namely, comparison of the reaction rates in two reaction vessels, on the effects of dark reaction, and that of ozone formed on irradiation with ultraviolet rays. The results of these experiments showed that the apparatus employed was sufficient to perform photodegradation experiment.

Foreground of interest is the determination of effective spectral region for the photolysis of cellulose. As the light source, mercury discharge lamp, described in Part I, was employed. It was found, under the present condition of experiment, that the rays having wavelengths greater than 3000 Å showed no practical influence upon cellulose whose degradation was measured by cupra-ammonium D. P. On the other hand, cellulose is intensely affected by the rays having wavelengths smaller than 3000 Å.

Next, the effect of wave-length in the photodegradation of cellulose by ultraviolet rays and the dependence of this effect on the pressure of oxygen were investigated.

The rays radiated from the mercury lamp in the spectral region below 3000 Å are composed of two groups of lines whose centers are situated at 2537 Å and 1850 Å respectively. The line group of 1850 Å can be cut off by a filter of 0.5% acetic acid solution having thickness of 1 cm. The filter transmits all other rays. Therefore, irradiation through this filter represents the effects of 2537 Å only, while the bare rays bring about the summed effect of 2537 Å + 1850 Å. The effects of 1850 Å alone can be estimated by subtracting the effects of 2537 Å from the summed effect.

D.P-time of exposure curve were obtained using oxygen pressure as a parameter. It was found that the degrading effects of 2537 Å enhanced by increasing the oxygen pressure. This suggests that oxygen participates in the photolytic degradation of cellulose by the rays having greater wavelengths. On the contrary, the effects of 1850 Å apparently decreased by increasing the pressure of oxygen. The negative effects of oxygen at the irradiation by 1850 Å may possibly be ascribed to intensity diminution of the light due to the absorption by oxygen. When the intensity decrease is corrected by the Lambert-Beer's law, the degradation per unit light intensity is almost independent of oxygen pressure.

Lastly, the effect of temperature on the photodegradation of cellulose was examined and it was found that the effects of 1850 Å were almost independent of temperature while that of 2537 Å had a tendency to increase with elevated temperature.

These results may represent the possibility that the primary process at the irradiation by the rays of 1850 Å upon cellulose would be the primary dissociation, while the rays of 2537 Å would produce primarily the photochemically activated molecules which are degraded by the ensuing action of oxygen.

(Received August 21, 1964)

第1報 セルロースの吸収スペクトルおよび光崩壊実験法

1. 緒 言

セルロースの光崩壊に関する研究は、1883年 Witz¹⁾がはじめてこの現象を指摘して以来、数多くの業績が発表されている¹⁻⁶⁾。これらの研究は概括的にみて二つの種類に区別することができる。一つは、セルロースが単独に存在する場合に、それに対する光の作用を研究するものであり、他は染料あるいはその他の物質とセルロースとの共存系に対する光の影響を解明しようとするものである。これらの中、共存系に対する光の作用については、増感現象⁷⁾ 内部浮光効果⁸⁾、あるいは揮発性過酸化物の生成^{9,10,11)} などにより一応説明が与えられている。

しかるに、基本問題であるセルロース単独の場合の光崩壊に関しては、実際問題に関連した工業的研究が多く、学術的内容に欠けているものが多い。最近発表された報告の中には、有効波長領域、酸素、水分の影響などの基本問題にふれているものもあるが^{9,12,13,14)} なお多くの異論の余地を残している。

この点にかんがみて、本研究はセルロース光崩壊を純学術的な立場から研究し、その機構の解明を企図した。

2. セルロースの吸収スペクトル

セルロースの吸収スペクトルは過去において若干の研究により報告されている¹⁵⁻¹⁸⁾。これらは、いずれも試料の純度において、また測定法において不完全なものであった。ただ一つの一致点は波長の減少とともに吸収が増大することである。

著者は以下にのべる方法により、純度の高いセルロース皮膜を調製し、近紫外から極端紫外までの吸収を測定

した。

2.1 試料の調製および吸収スペクトル測定法

イーストマン社製塊状アセチルセルロース1gをとりこれを精製アセトン100cc中に約24時間放置して完全に溶解させ1%溶液とする。ついで、底部に水銀を入れたシャーレ中に浮べた清浄な硝子板上に、一定量の溶液を注ぎ、塩化カルシウムを入れたデシケータ中に約24時間放置することにより、アセチルセルロース溶液は吸湿することなく、溶媒は塩化カルシウムに吸着されて、硝子面上に美しい皮膜を形成する。皮膜の厚さは、溶液の量を調節することにより任意のものが得られる。皮膜の付着した硝子板を取り出し、けん化液中に室温で24時間浸せきする。用いたけん化液はDoree¹⁹⁾の処方に従った。けん化終了後70%アルコールで充分洗浄し、さらに蒸留水で充分洗浄した後、1%酢酸溶液中に1時間浸せきし、さらに蒸留水で充分洗浄した後、赤外線ランプにて乾燥した。かくして、厚さ0.02mmのアセチルセルロースおよびセルロース皮膜を調製することができた。試料の赤外および紫外吸収スペクトルを測定した結果、アセチルセルロースは完全にけん化されたことを確認した。銅安粘度測定より算定したセルロース皮膜の平均重合度は241であった。

吸収スペクトル測定にあたっては、 $\lambda > 2000$ Åの波長領域の測定には島津分光光度計を用い、 $\lambda > 2000$ Åの極端紫外領域の測定には、京都大学理学部物理学教室に設置されている真空紫外分光器によった。

2.2 吸収スペクトル測定結果

結果は第1図に示す。セルロース皮膜は $\lambda > 2000$ Åの領域には、ほとんど吸収を認めない。これに対し、 $\lambda <$

Fig. 1. Absorption spectra of cellulose acetate and cellulose films,
(1) : cellulose acetate (2) : cellulose (near and far ultraviolet regions)
(3) : cellulose (Schumann region).

Fig. 2. Schematic representation of the photodegradation apparatus. Scale does not represent real relative size.

[A] Irradiation apparatus L : light source, F : filter, S : sample holder, RV : reaction vessel
[B] Vacuum system G : gas reservoir, T : trap, S₁, S₂, S₃, S₄ : stop cock, P : capillary tube
[C] Gas-purification apparatus Cm : Combustion tube, V : needle valve

2000 Å の領域では急激に上昇する強い吸収を示す。 λ 2000 Å までに現われている水平に近い若干の吸収は皮膜表面からの反射および光散乱によるものである。

$\lambda > 2000$ Å に吸収がないのは、セルロース基本分子が単結合のみよりなる点から当然のことであり、また $\lambda < 2000$ Å に現われる強い吸収は脂肪族アルコールに特有の吸収²⁰⁾でセルロースが三価の多価アルコールであることと考え合わせて極めて合理的である。光化学第一法則は吸収された光のみが反応を誘発し得ることを教えるから、もしセルロース試料が真空中で紫外線照射を受ける場合には、 $\lambda < 2000$ Å の光のみが有効であることを暗示する。

3. 光崩壊の実験方法

3-1 実験試料

実験試料としては精製綿単糸および前節でのべたアセチルセルロース皮膜をけん化して得られたセルロース皮膜を用いた。

精製綿単糸の原料としては、22.5 番手の単糸を Corey および Grey²¹⁾ による標準繊維素調製法に従って注意深く精製した。かくして精製した単糸は α -セルロース 99.8%，銅価 0.046，銅安粘度より求めた平均重合度は 2280 であった。

3-2 実験装置

主要部分は、照射装置、排気装置、ガス発生精製装置よりなる。その概略を第2図に示す。

3-2-1 照射装置

第2図、Aは照射装置の模式図である。光源を中心にその両側に対称的に一对の光恒温槽を置き、それらの中に反応容器それぞれ一個あて設置する。光源と恒温槽との間には種々なフィルターを挿入することができる。

(a) 光源およびそのエネルギー分布

光源としては低圧石英水銀放電管を用いた。工率は25 Wで点灯時の水銀灯管内の水銀蒸気圧は約 20mmHg で、水銀の共鳴線 2537 Å および 1850 Å を強く放射する。後の便宜のために、これら二線を含めた水銀灯の発する紫外部の諸線の相対エネルギー分布の測定を行なった。以下に簡単にその方法をのべる。

Johnson および共同研究者の研究²²⁾によれば、ある種の化合物の蛍光の量子収率は励起光の波長に無関係に一定である。換言すれば、蛍光の強度は励起光の波長に無関係にその強度に比例する。Cenco の拡散ポンプ用油はその一つである。Johnson らの測定は $\lambda\lambda$ 1200Å~2600 Å の範囲で行なわれているが、紫外線を吸収して、可視の蛍光を発する機構²³⁾から考えて、さらに長波長の近紫外にまで適用し得るものと思われる。

Fig. 3. Emission spectrum of the light source.
(Photographed by oil sensitised method)

さて、この場合の蛍光エネルギー測定器は感度さえ高ければ充分で、その特性曲線は問題にならない。なんとすれば、蛍光の波長は、この場合励起光の波長によって理論的に変化しないからである²³⁾。したがってこの場合、光電子増倍管が適当である。

以下の原理にもとづき行なつた反応容器内の試料に到達する光の相対エネルギー分布の測定法ならびに結果につき簡単にのべる。

(i) 光源の発光スペクトル

光源の発光スペクトルを第3図に示す。全スペクトル領域を便宜上6つの強度中心を有する波長領域に区分する。それらの波長領域を a, b, c, d, e, f で表わし、それらの強度を A, B, C, D, E, F で示す。第3図に記入してある波長は強度中心を表わす。

(ii) 使用フィルター

上記波長領域の各々を短波長側から順次完全吸収する数種類のフィルターを用いた。これらのフィルターの透過率は正確に測定されたかまたは透過率既知のものを用いた。フィルターの種類および吸収波長領域を示せば以下のようである。

0.5% 酢酸溶液 (厚さ 1cm) : a-線群を切除

薄い硝子板 (厚さ 0.19 mm) : (a+b)-線群を切除

厚い硝子板 (厚さ 2 mm) : (a+b+c)-線群を切除

マツダ UV-吸収フィルター : (a+b+c+d)-線群を切除

マツダ VY-1 フィルター : (a+b+c+d+e)-線群を切除

(iii) 測定装置

光の検出器としては光電子 (931 Å) を使用した。光源、フィルター、蛍光発輝面および検出器は第4図のように配置した。この際照射実験の場合の光学系を再現するため、光源と蛍光発輝面 (厚さ 2 mm の硝子板に Cenco の拡散ホンプ用油を薄く塗布したもの) との距離を実験の場合の光源と試料との距離に等しく、またフィルター以外に反応容器および光恒温槽の窓に相当する石英板2枚を挿入した。光学系の内面は全部黒色にした。T₁, T₂ なる迷光吸収管を用いたにもかかわらずなお若干の反射可視光があつたため、上記 e, f なる領域をも考慮

Fig. 4. Schematic diagram of the apparatus for the measurement of relative intensities of mercury lines from the light source.

L : light source
 Q : quartz plate
 F : filter
 G : glass plate coated by pump oil
 P : photomultiplier (931 A)
 T₁, T₂ : stray light absorber

に入れる必要があった。

(iv) 実験順序および測定結果

光強度測定の常法にしたがつて、零点および暗電流を測定し、ついで増倍管に光を送り、これに直結した検流計のフレを読みとった。このような測定を水銀灯の全光から出発して、順次各種フィルターをとりつけた場合について行なつた。この際フィルターの透過度、各波長領域の強度および検流計のフレとの間には次の関係が成立する。

$$\text{フィルターなし(全光)} : A+B+C+D+E+F=22.2 \quad (1)$$

0.5% 酢酸フィルター :

$$0.75B+0.84C+0.91D+0.90E+0.90F=16.7 \quad (2)$$

$$\text{薄い硝子板} : 0.55C+0.88D+0.90E+0.90F=5.8 \quad (3)$$

$$\text{厚い硝子板} : 0.84D+0.90E+0.90F=3.5 \quad (4)$$

$$\text{UV-フィルター} : 0.08D+0.75E+0.90F=2.5 \quad (5)$$

$$\text{VY-フィルター} : 0.77F=0.9 \quad (6)$$

上式において、左辺の係数はフィルターの透過度または反射率を表わし、右辺の数値は検流計のフレである。

(1)-(6)を解くことにより、各波長領域の相対強度を得る。すなわち、A (1850 Å)=1.8, B (2587 Å)=12.3, C (3130 Å)=4.25, D (3650 Å)=0.9, E (4350 Å)=4040

$$A)=1.83, \quad F (5770 \text{ Å}+5460 \text{ Å})=1.17。$$

以上の相対強度は、反応容器中を空気で満たした場合に相当する。 λ 1850 Å は酸素によって吸収されるから、反応容器を酸素で満たした場合と真空の場合とは相対強度を異にする。反応容器を真空にした場合の λ 1850 Å の相対強度は次式によって求めることができる。

$$I_0 = I / 10^{-\epsilon p d} \quad (7)$$

(7)式において、 I_0 は空気中の酸素によって吸収される前の初強度、 I は吸収後の強度、 ϵ は酸素の吸光係数で、Mecke⁽²⁴⁾によれば、 $\epsilon=0.02 \text{ cm}^{-1}$ (0°, 1 気圧)である。また、 d は光源と反応容器中の試料までの距離で $d=6 \text{ cm}$ であり、 p は空気中の酸素の分圧で大気圧の 1/5 である。測定時の室温が 30°C であつたので、その場合の気圧を 0°C に換算すると 0.91 気圧になる。これらの

数値を上式に代入して I_0 を求めると次のようになる。

$$I_0 (\lambda 1850 \text{ Å})=1.9 \text{ (真空中)} \quad (8)$$

(7)と(8)から、容器中に 1 気圧の酸素を満たした場合の相対強度は

$$I_0 (\lambda 1850 \text{ Å})=1.5 \text{ (酸素, 30°C, 1 気圧)} \quad (9)$$

以上の相対エネルギー値の中、いずれか一つの絶対値を知ることにより、全部の絶対エネルギーを計算によって求めることができる。上記波長の中、比較的容易に測定できるのは、 $\lambda 3650 \text{ Å}$ である。すなわち、透過率既知の酸化ニッケル硝子のフィルターはこの目的に適している。この際、標準電球としては、検定したマツダ投光用 500 W 電球を使用した。この電球は、70 V の端子電圧で点灯する場合に 1 m の距離で単位面積当たり 0.003 W のエネルギーを与える。これを用いて、熱電堆-ガルバノメータの組合わせを検定し、検流計対放射エネルギーの検量曲線を描いた。ついで、水銀灯に酸化ニッケル硝子のフィルターをかけ、相対エネルギー測定の際の蛍光板の位置に熱電堆をおき、照射実験の際の光学系を再現して、検流計のフレを測定した。このフレに対応する放射エネルギーを検定曲線の上にもとめ、さらに酸化ニッケル硝子の透過率でそれを補正し、 $\lambda 3650 \text{ Å}$ の絶対強度を求めた。このようにして求めた波長領域の絶対強度を以下に示す。

$$E (\lambda 3650 \text{ Å})=2 \times 10^8 \text{ erg/sec/cm}^{-2}$$

Fig. 5. Transmission curves of the two transmission filters,

(I) : 0.5% acetic acid filter ($d=1$ cm)

(II) : glass plate ($d=0.019$ cm)

$$E(\lambda 2537 \text{ \AA}) = 27.4 \times 10^8 \text{ erg/sec/cm}^{-2}$$

$$E(\lambda 1850 \text{ \AA}) = 3.2 \times 10^8 \text{ erg/sec/cm}^{-2} \text{ (酸素, } 30^\circ\text{C} \text{ 1 気圧)}$$

$$E(\lambda 1850 \text{ \AA}) = 4.2 \times 10^8 \text{ erg/sec/cm}^{-2} \text{ (真空中)}$$

括弧内の波長は強度中心を示す。

(b) 照射実験に用いたフィルター

光崩壊の反応機構を解明するにあたって、種々の波長領域の光による崩壊を決定する必要があった。このために次の2種のフィルターを使用した。

$\lambda < 2000 \text{ \AA}$ 吸収フィルター：すでに相対強度測定のところでのべたものと同じで、0.5% 酢酸水溶液を厚さ 1 cm, 直径 5 cm の円形太鼓型の硝子容器（両面に石英板の窓を有す）に入れたものを使用した。溶液は時々更新した。このフィルターを用いると、波長中心 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ $\lambda 3650 \text{ \AA}$ および可視光線とが透過される。

$\lambda < 3000 \text{ \AA}$ 吸収フィルター：厚さ 0.019 cm の硝子板を使用した。このフィルターを用いることにより、紫外の強度中心は $3650 \text{ \AA}$ となる。

第5図はこれら2種フィルターの透過曲線を示す。

(c) 光恒温槽

恒温槽は $34 \times 30 \times 15$ cm の容量を有し、中央に直径 7 cm の石英板の窓を有す。光源より発した紫外線は、フィルターを通過し、さらに恒温槽および反応容器の窓を通って試料に達する。照射実験にあたっては、恒温槽は $30^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保たれた。全体は黒色に塗られ光の反射を防いだ。

(d) 反応容器

反応容器は外径 7 cm, 高さ約 20 cm の円筒形硝子

Fig. 6. Schematic diagrams of the reaction vessel.

(A) : front view of the reaction vessel

(B) : side view of the sample holder

K : stop cock ; T : terminal ; W : lead wire

B : glass tube support ; J : ground joint

F : quartz window ; C : small clip ;

G : weight ; M : sample holder ; S : sample,

H : minutia heater

りなり、ほぼ中央にて上下二部が擦り合わせて連結されている。第6図はその略図である。下部円筒には直径5 cmの窓(F)を有し、窓から試料までの距離は6 cmである。窓には厚さ3 mmの石英板を真空用ワックスで接着した。反応容器の上半部には排気管(K)および反応容器内部に突出した2本の硝子管支柱(B)を有し、これに試料保持板をとりつける。支柱管先端には白金線を封入し、支柱管内のこの部に満した水銀にて外部より導入した導線(W)と連絡させ、端子(T)に固定した。このようにして、反応容器内外の電気的連絡を可能にした。この電極は主として試料保持板を加熱するための小型熱板への電力補給用として用いられた。

次に、試料保持板(第6図、B)は50×50×2 mmの金属板で、これに小型熱板を1 cmの距離を置いてとりつけるための小支柱(直径1 mm)が板の左右辺近く中央に一对存在する。

まず、精製木綿糸をこの金属板に密着して巻きつけ、照射面と反対側の上下部で別の幅1 cmの帯状金属板ではさみ、試料保持板に固定されたボルトーナットで固定する。固定板にはさまれない裏面中央部の試料は切り取られる。次に、試料保持板四隅につけたクリップ(C)で、反応容器内部に突出した硝子支柱に固定する。さらに、上記の小型熱板をとりつける。

以上の操作の後、反応容器上下二部は真空用グリースを介して結合され、恒温槽中に設置される。この際反応容器の窓は恒温槽の窓にはほとんど接して置かれ、二つの窓の間に介在する水の層のために有効短波長紫外線が吸収されて強度減少をきたすのをでき得る限り小さくした。

このように装備された反応容器は、擦り合わせ結合管で排気系に、また小型熱板の電極は、可変変圧器、電圧計および電流計を包含する適当な電気回路に接続された。試料の加熱される温度は、保持板のそれとはほぼ同じと考え、恒温槽を30°Cにした場合に、熱板の両端子に種々な電圧を加えた時の保持板の温度を熱電対で測定し、端子電圧温度の検量曲線を作り、温度調節に供した。この際熱電対としては、銅-コンスタンタンの組合わせを用い、あらかじめ温度検定を行なった。なお、反応容器を恒温槽中に沈めるために、反応容器底部に鉛の散弾(G)を入れるとともに、反応容器の支持台(G)をも鉛製のものを用いた。

3.2.2 排気装置

反応容器は擦り合わせ結合管で排気系に連絡される(第2図、A)。排気にはCenco型真空ポンプを用い、低圧の測定にはマクレオード真空計およびガイスラー管を用いた。また反応容器内に目的とする気体を種々の圧

に填充する場合には水銀マノメータを使用した。この際、水銀の蒸気圧をでき得る限り小さくするため2個のトラップをつけ、約-20°Cに冷却した。また真空中には五酸化リンの水トラップをつけた。

以上のべた諸部分は、以下に述べるガス発生装置並びに精製装置とともに全部硝子管で直結して組立てた。

3.2.3 気体の発生および精製装置

排気系に活栓を介して気体発生および精製装置(第2図C)が連結された。実験に用いた気体は主として酸素および窒素であつた。前者は水の電解によつて生成し、混入してくる微量の水素は白金アスベストを填充した燃焼管を通過させることにより水として除去した。除水系を通過した酸素は約3 lの気体ために貯えられた。

次に窒素の発生にはナトリウムアザイドの熱分解法²⁵⁾を採用した。分解管は直径3 cm、長さ30 cmの硬質硝子円筒で水平に設置され、擦り合わせて気体ために活栓を介して直結された。約3 gのアザイドを分解管に帯状に入れ、最初電気炉で160°C、30分間加熱しつつ排気し、水分を途中のトラップで除去した後、電気炉を除き室温まで冷却後アルコールランプで末端より徐々に分解させた。分解反応の進行過程および分解量は水量マノメータで監視した。

3.3 崩壊度の決定

セルロース鎖状分子が紫外線により崩壊される度合は銅安粘度より算定された平均重合度で表わした。また特に必要な場合には、硝化物のアセトン溶液粘度をあわせ測定して平均重合度を求めた。硝化にはMitchell²⁶⁾の方法を採用した。

比粘度の測定から極限粘度を求めるには、次式によるSchulzおよびBlaschke²⁷⁾の一点法を便宜上採用した。

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_{\eta}\eta_{sp}}$$

ここに $[\eta]$ は極限粘度、 η_{sp} は比粘度、 c はg/100ccで表わした濃度、 K_{η} は恒数で木綿では $K_{\eta}=0.289^{28)}$ 、硝酸セルロースでは $K_{\eta}=0.315^{29)}$ である。

3.4 実験順序

既述の方法により試料を装填した反応容器は恒温槽中に設置された。次に、反応容器の上部排気管は排気系に、また小型熱板の端子は電源回路に接続された。真空ポンプを動作させ 2×10^{-3} mmHgの真空度に達するとともに恒温槽中に水を注入し、30°Cまで高める。ここで初めて小型熱板に通電し、約1時間、90°Cで真空加熱乾燥を行なった。この際トラップは-20°Cに冷却された。1時間後に熱板への電源は切られ、同時に真空にされた反応全装置は注液 S_1 によつてポンプと遮断される。

反応が酸素中で行なわれる場合には、気体だめと反応装置との間の活栓 S_2 を開き希望する圧に酸素を充填する。また、窒素中で反応を行なうときは、まず、反応装置と気体だめとの間の活栓 S_2 を開き窒素を反応器内に導入し、反応容器と気体だめとの圧が平衡に達するにおよんでこの活栓を閉じ、ポンプ側の活栓 S_1 を再開して反応容器内を 2×10^{-3} mmHg に減圧する。ここで再び前の操作を繰り返す。四回同じ操作を繰り返すことにより試料は充分窒素で洗浄されたものと考えた。

酸素、窒素いずれの場合も気体を反応管内に導入する場合は、活栓 S_3 を閉じ、毛管Pに気体を通過させて、気体の衝撃による事故をさけた。気体充填後は反応容器真上の活栓 S_4 を閉じ照射にあたつては、水銀灯の強度が充分安定した後に行なうよう注意した。照射終了後は全反応装置を常圧にもどし、試料を取り出し、既述の方法で崩壊度が決定された。

文 献

- 1) G. Witz ; *Bull. Rowen.*, 10, 416 (1882) ; 11, 169, L 883) ; through Schorger, "Chemistry of Cellulose and Wood", New York, 1926, p. 262
- 2) D. K. Appleby ; *Am. Dyestuff Repr.*, 38, 146 (1949)
- 3) H. M. Robinson, W. A. Reeves ; *Am. Dyestuff Repr.*, 50, 17 (1961)
- 4) G. S. Egerton, E. Attle, F. Guirguis, M. A. Rathor ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 79, 49 (1963)
- 5) B. A. Gingras, D. Gooney, K. A. Jackson, C. H. Bayley ; *Textile Res. J.*, 33, 1000 (1963)
- 6) G. S. Egerton ; *Textile Recorder*, 18, 659 (1948), through *Chem. Abst.*, 43, 3201(1949)
- 7) J. D. Dean, C. M. Flemming, R. T. O'Connor ; *Textile Res. J.*, 22, 609 (1952), P. J. Finn, C. N. Daly, C. M. Flemming, J. D. Dean ; *Textile Res. J.*, 21, 116 (1951) ; F. G. Clark ; *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2697 (1952)
- 8) C. Kujirai ; *Bull. Textile Res. Inst.*, Fukui University, Japan, 1, 59 (1963)
- 9) H. F. Launer, W. K. Wilson ; *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 958 (1948).
- 10) G. S. Egerton ; *J. Textile Inst.*, 39, T 293 (1948)
- 11) I. Mandl, B. Levy, A. D. MacLaren ; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1790 (1950) ; J. E. Wilson ; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2905 (1950)
- 12) E. Heuser, "The Chemistry of Cellulose", New York, 1947, pp 481~490
- 13) E. Heuser, C. N. Chamberlin ; *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 78 (1946)
- 14) Stillings, Doctorial Thesis, Inst. Paper Chem., Appleton, Wisconsin, through E. Heuser, "Chemistry of Cellulose", New York, (1949) p. 483
- 15) S. Oguri ; *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 37, 610 (1936)
- 16) C. D. Hodgman ; *Phys. Rev.*, 31, 1114 (1928)
- 17) L. Marchlewski, J. Skulmowski ; *Biochem. Zeitschr.*, 276, 453 (1935)
- 18) Ee Steuler ; *Z. Physik. Chem.*, (B) 47, 127 (1940)
- 19) C. Doree, "The Method of Cellulose Chemistry", London, p. 273 (1933)
- 20) M. Horio ; *Kagakuhyoron*, 2, 180 (1936)
- 21) A. B. Corey, H. L. Gray ; *Ind. Eng. Chem.*, 16, 853, 1130 (1924)
- 22) F. S. Johnson, K. Watanabe, R. Tausey ; *J. Opt. Soc. Am.*, 41, 702 (1951)
- 23) Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Chemical Application of Spectroscopy, N. Y., 1956, p. 712
- 24) R. Mecke ; *Z. physik. Chem.*, (B), Bodenstein Festschrift, 329 (1931)
- 25) A. Farkas, H. W. Melville, "Experimental Methods of Gas Reaction", London, 1939, p. 162
- 26) R. L. Mitchell ; *Ind. Eng. Chem.*, 38, 843 (1946)
- 27) G. V. Schulz, F. Blaschke ; *J. prakt. Chem.*, (2), 158, 136 (1941)
- 28) E. Husemann, G. V. Schulz ; *J. Makromol. Chem.*, 1, 197 (1943)
- 29) E. Husemann, G. V. Schulz ; *Z. physik. Chem.*, (B) 53, 1 (1942)

第2報 セルロース光崩壊に関する基礎実験

1. 白紙試験

本論に入るに先き立ち、必用な若干の白紙試験を行なった。

1.1 二個の反応容器による反応速度の比較

第1報に述べたように、採用した照射装置は光源を中心として左右対称に2個の反応容器を配置している。2

個の反応容器が有効に用いられるためには、それぞれの中での反応速度が等しくなければならない。この点を確かめるために両反応容器内に同一試料をおさめ、温度30℃、1気圧の酸素中で、水銀灯の全光をもつて照射し、平均重合度の変化の時間的追究を行ない、第1表のような結果を得た。表より明らかなように、両反応容器内の条件は等しいことがわかった。このように、2個の反応

Table 1.—Comparison of reaction rates in two reaction vessels.

Time of Exposure (hrs)	$\bar{P}^*$	
	Reaction Vessel (I)	Reaction Vessel (II)
0	2283	2283
2	1661	1669
4	1445	1462
6	1271	1293
8	1193	1187
10	1131	1131
15	1006	1014
20	964	965

* The data of D.P. are the average values of three measurements.

Table 2. Effects of sample holders on reaction rate at different temperatures.

Time of Exposure (hrs)	$\bar{P}^*$	
	30°C	90°C
0	2283	2283
2	2272	2286
4	2280	2283
6	2261	2283
8	2291	2277
10	2295	2266
15	2301	2251
20	2287	2251

* The data of D.P. are the average values of three measurements.

容器を使用することにより、長時間を要する光化学反応の動力学的実験時間を短縮することができた。

1.2 暗反応の影響

本実験は多くの場合 30°C で行ない、まれに 90°C で行なった。これら 2 種類の温度において、暗反応すなわち熱崩壊が起こっているか否かを調べた。実験は紫外線を照射しない条件を除けば、照射実験の際のそれと全く同じであつた。第 2 表は実験結果を表わす。これより明らかなように、30°C では誤差範囲内で重合度に変化なく、90°C では極めて僅かの低下を示すが、ほとんど無視し得る程度である。

1.3 オゾンの影響

紫外線によるセルロースの光崩壊は、紫外線それ自身の作用より、むしろ紫外線により生成するオゾンの崩壊作用であるという異論がしばしばいわれた。よつて、この点に関し一応検討を加える必要がある。

紫外線によるオゾンの生成、分解については、Mecke¹⁾

の理論的な研究がある。彼はオゾンの生成および分解が水銀灯スペクトルの二つの異なる波長領域で行なわれることを酸素とオゾンの蒸気吸収スペクトルから推論し、酸素—オゾン混合物の比較的高い全圧（常圧）を有する場合に、水銀灯照射による酸素—オゾン間の平衡式を理論的に以下のように与えた。

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = 1.27 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{I(\lambda 1850 \text{ A})}{I(\lambda 2537 \text{ A})}}$$

ここに $I(\lambda 1850 \text{ A})$ は酸素の Schumann-Runge 帯にある水銀灯のスペクトル線 $\lambda 1850 \text{ A}$ の強度であり、 $I(\lambda 2537 \text{ A})$ はオゾンの紫外部の連続吸収領域における水銀線 $\lambda 2537 \text{ A}$ の強度を表わす。前者はオゾンの生成に関与し、後者はオゾンの分解にあずかる。これら二波長の比は、第 I 報でのべた水銀線の相対強度によつて計算される。すなわち、

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = 4.4 \times 10^{-4}$$

Bogaty²⁾らの研究によれば、オゾンがセルロースをおかすためには水分の存在が必要であることを明らかにしている。本実験では、酸素は五酸化磷で乾燥されており、かつ彼らの実験ではオゾン濃度も 2% 程度でこれよりはるかに高いことを考え合わせれば、オゾンの影響は無視し得ることが予想され、また実験結果もこの考えと一致した。

実験法としては、反応容器内に試料保持板を設置する際に、紫外線の入射方向に対し、試料が保持板の裏側になるようにする。このようにして、1 気圧の酸素圧のもとに水銀灯の全光照射を行ない平均重合度の時間的追究を行なった結果、第 3 表のような結果を得た。少くとも 20 時間の照射時間内では重合度になんらの変化もなく、オゾンの影響は無視し得ることが明らかにされた。

Table 3. Effects of ozone

Time of Exposure (hrs)	$\bar{P}^*$
0	2283
2	2281
4	2285
6	2263
8	2317
10	2296
15	2326
20	2321

* The data of D.P. are the average values of three measurements.

2. 有効波長領域の決定

本実験においては、低圧水銀灯の全スペクトル領域も含め、3種類の波長領域についてそれらの崩壊作用を比較した。このためには、すでに第I報で述べた諸フィルタを使用した。すなわち、反応容器を1気圧の酸素で置換し、低圧水銀灯の全光、0.5% 酢酸溶液フィルター透過光 ($\lambda > 2000 \text{ \AA}$)、薄い硝子板フィルター透過光 ($\lambda > 3000 \text{ \AA}$) でそれぞれ照射を行ない、平均重合度の時間的変化を追究した。結果を第1図に示した。これより明らかに $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の波長の光は、照射時間の範囲内では実際に崩壊に寄与しない。しかるに、強度中心を $\lambda 2537 \text{ \AA}$ に有する $3000 \text{ \AA} > \lambda > 2000 \text{ \AA}$ の波長領域の線群が加わることによって、平均重合度は時間とともに下降し、明らかに崩壊作用を示す。さらに $1850 \text{ \AA}$ が加わった全光照射においては、崩壊速度が著しく大となることは第1図にみるようである。 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の強度は $\lambda 2537 \text{ \AA}$ のその $1/8$ であるにもかかわらず著しい崩壊作用を持つことは注目に値する。

Fig. 1. Curves of photodegradation by lights of various wavelength in oxygen atmosphere.

- (I) : full light of quartz mercury lamp
 (II) : light through acetic acid filter ($\lambda > 2000 \text{ \AA}$)
 (III) : light through thin glass plate filter ($\lambda > 3000 \text{ \AA}$)

Fig. 2. Effects of oxygen on the photodegradation by light of wavelengths, $\lambda 2537 \text{ \AA}$ and $\lambda 2537 \text{ \AA} + 1850 \text{ \AA}$

- (I) : irradiation by $\lambda 2537 \text{ \AA}$ in nitrogen atmosphere
 (II) : irradiation by $\lambda 2537 \text{ \AA}$ in oxygen atmosphere
 (I') : irradiation by $\lambda 2537 \text{ \AA} + 1850 \text{ \AA}$ in nitrogen atmosphere
 (II') : irradiation by $\lambda 2537 \text{ \AA} + 1850 \text{ \AA}$ in oxygen atmosphere.

3. 波長の影響と酸素依存性

前項に述べたように、セルロースは $3000 \text{ \AA} > \lambda > 2000 \text{ \AA}$ および $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ の波長領域で崩壊を起こす。使用した水銀灯では、これら二波長領域の強度中心はそれぞれ $\lambda 2537 \text{ \AA}$ および $\lambda 1850 \text{ \AA}$ にあるので、これらの光をもつて線群を代表させる。

次に、光崩壊機構を解明するためには、光化学初期現象を知ることが重要であるから、上記二波長についてこの点を考察する。セルロースの吸収スペクトルは微細構造を示さないから、これから直接初期現象を知ることはいできない。そこで間接方法として、崩壊作用に対する外部因子の影響を追究することは有力な手段である。特に上記二波長、 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ と $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の作用の酸素に対する依存性を観察することは光崩壊機構を解明する立場から最も興味あることである。

3.1 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の酸素依存性

$\lambda 2537 \text{ \AA}$ の作用を知るためには、前にのべたように、0.5% 酢酸フィルター（厚さ 1cm）を通過した光で照射すればよい。この場合に酸素の影響の有無を知るために、1 気圧の酸素中の反応と純窒素中のそれとを比較した。第2図は実験結果を示す。 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光による崩壊は酸素によって強く影響されることがわかる。反応容器内を純窒素で充分洗浄しても、曲線 I にみるように、照射によりなお若干の重合度低下を示すのは、完全に除去されずに残る微量の酸素とセルロースの内部表面に吸着された酸素とに原因するものと思われる。いずれにしても、酸素量を減ざるとともに $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光による崩壊は顕著に減少して行く点から考えて、 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光は酸素さえなければセルロースを崩壊し得ないものといえることができる。

3.2 $\lambda 2537 \text{ \AA} + 1850 \text{ \AA}$ の酸素依存性

$\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光が酸素の存在によつてはじめてセルロースに作用し得るのと反対に、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光は窒素中においてもセルロースに対し強烈な崩壊作用を示す。第2図の I' および II' の曲線は、それぞれ窒素および酸素中でセルロースを水銀灯の全光をもつて照射したときの重合度低下曲線である。水銀灯全光の作用は、 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の作用と $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光の作用の加減されたものと解されるから、曲線 I と I' の差は窒素中における $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の作用に帰することができる。また曲線 I' と II' の差は $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光の作用の酸素効果と解釈される。

以上のことから $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光は酸素の存在に

おいてのみに作用するに反して、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光の作用は酸素の有無にかかわらないことを暗示している。この結果はセルロースの光崩壊機構を考える上に極めて重要な事柄であるので、次項ではこの問題を定量的に取扱うことにする。

3.3 酸素の作用の解析

酸素圧を種々変化させ、それぞれの照射を行なった。

(I) 全光で 30 分間

(I') 全光で 10 時間

(II) 0.5% 酢酸フィルターを通し 13 時間

(II') 0.5% 酢酸フィルターを通し、空気圧力を変え 13 時間

結果は第3図に示した。図の曲線の記号を上記照射条件の記号と一致させた。

(I), (I') の全光照射においては、光の作用は酸素圧力に無関係であつて、一見酸素依存性がないようにみえる。これに反して、0.5% 酢酸フィルターを付して照射する場合には、曲線 (II), (II') にみられるように、酸素圧が増加する程、重合度の低下がはなはだしくなる。この場合は酸素圧は重合度低下を促進している。

ここに興味あるのは、(I') と (II) との比較である。(I') が $\lambda 2537 \text{ \AA} + 1850 \text{ \AA}$ の線群の作用であるに反して、(II) は $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光単独の作用である。 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の 0.5

Fig. 3. Effects of oxygen pressure on the photodegradation by lights of different wavelength.

(O) : D.P. of the original sample

(I) : 30-min. irradiation by the full light

(I') : 10-hr irradiation by the full light

(II) : 13-hr irradiation by the light of wavelength 2537 Å

(II') : 13-hr irradiation by the light of wavelength 2537 Å in the different atmospheric pressure.

%酢酸フィルターの透過率は75%であるから、(II)における13時間の照射は、フィルターの無い場合の10時間の照射に相当する。それゆえに、 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光の作用に関しては、(I')と(II)とは同一である。すなわち、(I')と(II)との差は $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光の作用に相当し、(I')は(II)に $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光の作用を加算したものに等しい。(II)において $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光の作用が酸素圧とともに増大するのに反して、(I')においては $\lambda \lambda 2537 \text{ \AA} + 1850 \text{ \AA}$ の光の作用が酸素圧に無関係である事実は、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光の作用が酸素圧とともに減少することを物語る。このことは後で述べのように、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光の作用それ自身が弱まるのではなくて、酸素が $\lambda 1850 \text{ \AA}$ を吸収するために、酸素圧が増すと同時にセルロースに作用する光量が減少するためである。

重合度は崩壊の程度を表わす一つの指標であるが、崩壊量を定量的に取扱うためには、結合切断数を用いたほうが理論的考察に便利である。粘度の測定から算定される重合度の低下から切断数を推定する式として、桜田、岡村⁹⁾により提出されたものは極めて有用である。この式は重合度が均一で分布を持たないことと、分子鎖内の基本分子間の総ての結合が切断に対して等しい確率を持つことを仮定している。その後、松本⁴⁾はこの式を改変して分布を持つ場合に拡張し、セルロースについては以

下の如き簡単な式が誘導されることを示した。

$$\frac{P_0}{P} = 1 + \frac{s}{2}$$

ここに P_0, P は崩壊の前後における粘度より求めた平均重合度、 s は切断結合数である。この式でもなお切断に対して各結合が等しい確率を有するという仮定はあるが、これを無視して考えてもそのために論議の結論を誤ることはないように思われる。第4図は第3図の重合度を切断数に改めて図示したものである。

第4図における曲線(III)は、曲線(I)から曲線(II)を差し引いたもので、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光だけによる光崩壊の酸素依存性を示すことになる。

曲線(III)は $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光による光崩壊が酸素圧の上昇とともに減少することを示す。すなわち、曲線は見掛上負の係数を持つ。この傾向はおそらく酸素の本質的な化学作用によるものではなく、すでに述べたように、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ が酸素のSchumann-Runge帯の中に位置することから、酸素による吸収によつて試料に作用する光強度が低下したためと思われる。それゆえに、その吸収量を考慮して補正を試みる。

まず、反応容器内の酸素圧が $2 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ の場合の $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の透過光線の強さ $I(2 \times 10^{-3} \text{ mmHg})$ に対する種々な酸素圧 P の時の透過光線の強さ $I(P)$ の比 K を求めてみる。これらの間には明らかに次の関係が存在する。

$$\begin{aligned} K &= I(P)/I(2 \times 10^{-3} \text{ mmHg}) \\ &= I_0 \exp(-\epsilon p d) / \\ &\quad I_0 \exp(-\epsilon \cdot d \cdot 2 \times 10^{-3} \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg}) \\ &= \exp[-\epsilon \cdot d (p - 2 \\ &\quad \times 10^{-3} \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg})] \quad (1) \end{aligned}$$

ここに ϵ は酸素の吸光係数、 d は反応容器の入射窓から試料までの距離である。採用した条件では、 $p \gg 2 \times 10^{-3} \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg}$ であるから、上式は下式のように簡略化される。

$$K = \exp(-\epsilon \cdot p \cdot d) \quad (2)$$

(2)式は10を底とする常用対数に直し、 $\epsilon = 0.02/0^\circ\text{C}$, 1 atm/cm^2 , $d = 6 \text{ cm}$ とし、 p に実験で採用した種々の圧を 0°C の気圧に換算したものを代入することにより容易に計算することができる。

もし、崩壊が光の強度に比例するものとすれば、酸素の吸収による $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の強度低下がなかった場合の切断結合数は s/K によつて与えられる。第4表にこれらの数値を示した。また、第4図曲線(IV)は補正後の $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の酸素依存性を示す。すなわち、この曲線

Fig. 4. Relations between the number of scission and oxygen pressure.

(I) : $(\lambda \lambda 2537 \text{ \AA} + 1850 \text{ \AA}) \times 10\text{-hr}$ irradiation

(II) : $(\lambda 2537 \text{ \AA}) \times 13\text{-hr}$ irradiation

(III) : (curve I) - (curve II)

(IV) : curve III corrected by the absorbance of oxygen.

は横軸に平行であつて、この極端紫外部の光によるセルロース鎖状分子の切断は酸素の存在に無関係であることを示している。

Table 4. Correction of the number of chain scissions.

Pressure of Oxygen (Atom., 0°C)	s	K	$\frac{s}{K}$
$3.10 \cdot 10^{-6}$	2.10	1	2.10
0.18	2.00	0.95	2.10
0.36	1.95	0.90	2.16
0.54	1.80	0.86	2.09
0.72	1.80	0.82	2.19
0.91	1.65	0.76	2.13

これらの考察においては、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ による光分解は強度の1乗に比例することを仮定している。後に述べるように、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光による崩壊は光化学一次解離による反応であるから、この仮定は困難なしに認め得るように思われる。

以上の実験結果および考察から、次の二つのことが結論される。[1] $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光によるセルロースの崩壊は酸素圧が増すほど著しくなる。この光は酸素が存在する場合にのみセルロースを崩壊する能力がある。[2] $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光による崩壊は酸素を必要としない。この光は酸素によって吸収されるから、見掛け上酸素圧とともに崩壊は減少するようにみえる。

4. 波長の影響と 温度依存性

光化学反応の機構を解明するために、温度の影響を調べることは極めて有力な手段である。温度としては、 30°C と 90°C とを採用した。 30°C の場合は光恒温槽の温度をそれに保つことにより、また、 90°C の場合は試料保持板の温度を既述の方法により 90°C に高めて試料をこの温度に加熱した。

$\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光の作用に対する温度の影響をみるために0.5% 酢酸フィルターを使用し、1気圧の酸素中で 30°C

および 90°C で照射を行なつたが、比較のために窒素中の照射実験をもあわせ行なつた。また全光をもつて窒素中で照射した場合の崩壊は実際的に $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光単独の作用に基づくものと見なした。しかし、これには極く微量の酸素の混入に基づく $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光による崩壊も少し加味されている。以下同様な条件での照射を $\lambda 2537 \text{ \AA}$ 照射および $\lambda 1850 \text{ \AA}$ 照射と略す。

4.1 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ 照射の温度依存性

第5図上部より二、三、四番目の曲線はこの結果を示す。

まず、酸素気中における 30°C および 90°C の照射実験結果をみると、 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光による崩壊は温度の上昇とともに増加することがわかる。窒素中における照射実験では温度効果は認め難い。

4.2 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ 照射の温度依存性

第5図の曲線から明らかなように、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光による窒素中の崩壊は温度 30°C と 90°C の場合の間に差がなく、測定誤差範囲内で全く一致している。すなわち、温度依存性は全く認められない。

4.3 考 察

一般に光化学反応に対する温度の影響は二つに区別し

Fig. 5. Effects of temperature on the photodegradation by lights of different wavelength in oxygen and nitrogen atmosphere.

- (1): dark reaction at 90°C (1 atm.)
- (2): —○— 2537 $\text{\AA}$ irradiation at 30°C in N_2 atmosphere (1 atm.)
- (3): —○— 2537 $\text{\AA}$ irradiation at 90°C in N_2 atmosphere (1 atm.)
- (4): 2537 $\text{\AA}$ irradiation at 90°C in O_2 atmosphere (1 atm.)
- (5): —△— 1850 $\text{\AA}$ irradiation at 90°C in N_2 atmosphere (1 atm.)
- △— 1850 $\text{\AA}$ irradiation at 90°C in N_2 atmosphere (1 atm.).

て考えられる。第一は一次反応に対する温度の影響であり、第二は後続二次反応に対するものである。

そこで、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ 照射の場合のように、温度依存性がないということは、見掛け上温度係数が1であることを意味する。しかるに、光化学一次反応の温度係数は解離の限界波長の付近を除けば1であるとみてよいから、 $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の場合は一次反応によつて崩壊が起こっていることを暗示している。かつ前節で述べたように、酸素依存性がない点からみて、おそらく一次解離によつて分解反応が開始されるという可能性が大である。

次に、 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光による酸素気中の照射においては、 30°C と 90°C との間に明らかな反応速度の差を認めるが、その温度率は一般暗反応において経験する値に比較してはるかに小さい。しかし、明瞭な温度効果を持つことと、酸素が反応にあずかりかつ $\lambda 2537 \text{ \AA}$ は酸素の Herzberg 帯⁵⁾ 中にあることなどを考えると、 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ による崩壊は、光により励起された酸素分子により開始される二次反応によつて進行することが考えられる。

また、 $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光による窒素中の照射実験において温度依存性がみられなかつたのは、酸素が極めて微量しかないために、崩壊も極めて微量であることに基づくと考えられる。

5. 総 括

以上述べた酸素依存性と温度依存性に関する実験から

次の結論が支持されるように思われる。

[1] $\lambda 2537 \text{ \AA}$ の光は一次励起に基づく光酸化崩壊をひき起こす。

[2] $\lambda 1850 \text{ \AA}$ の光は一次解離に基づく光分解を起こす。

なお、これら光化学反応の有機化学的機構については、次の報告で明らかにされるであろう。

謝 辞

本研究は主として筆者が京都大学化学研究所に在籍中行なわれたものである。研究にあたつて終始ご指導を賜わつた堀尾正雄教授に深甚なる感謝の意を表わす。

また、光学的測定に種々ご援助下さつた京都大学理学部内田研究室の諸氏に感謝の意を表わす。

文 献

- 1) R. Mecke; *Z. physik. Chem.*, (B) 329 (1931), Bodenstein Festschrift.
- 2) H. Bogaty, K. S. Campbell, W. D. Campbell, W. D. Appel; *Textile Res. J.*, 22, 181 (1952)
- 3) I. Sakurada, S. Okamura; *Z. physik. Chem.*, (A) 187, 289 (1940)
- 4) S. Matsumoto; *Chem. High Polymers, Japan*, 1, 6, 77 (1949)
- 5) G. Herzberg, G. Scheibe; *Z. physik. Chem.* (B) 7, 390 (1930)