

原 報

アセチレンに対する超高周波暈光放電に就いて

井 街 仁

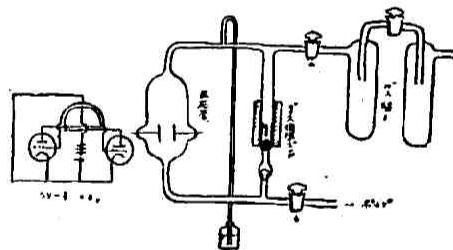
緒 論

化学反應に對する 超高周波暈光放電の影響に就いては 相當に古くから其特異性は認められてゐたのであるが、系統的な研究は少く、特に有機化合物に對しては割合に實驗の數はあるが其の理論的研究は殆んど無い。依て本實驗に於ては先づアセチレンに對する放電について周波數が生成重合物に及ぼす影響を明かにしたのである。

實 驗 装 置

高周波電源としては眞空管 SV-8 2 個を用ひ、周波數を 10×10^6 サイクルより 60×10^6 サイクルまで變へ得るものを製作せり。又 205 A を 4 個使用せる 1×10^6 サイクルの高周波電氣爐に使用せしもの及び X-線 のトランス KR-75 により 50 サイクルの高壓電源を併用せり、回路は普通の回路によりたるため省略す。

反應管及びアセチレン循環器は第1圖に略示する如くアセチレンは CaC_2 に水を添加して發生さし液體空氣にてトラップに捕へ、更に之を徐々に蒸發さして他のトラップに捕へ、三度之の操作を行ひて美しくしたるアセチレンを反應管に導き反應せしむ。又循環器を使用して反應



第1圖

管内をアセチレンを循環せしむ。反應中管内の壓力は水銀壓力計にて讀む。反應管の能率については既に報告*せるも本實驗に於ては實驗の便宜上圖示せるものを使用せり。即ち二枚の板を1輻の距離に對置させたるものなり板の面積は2輻四角とす。電極材料は Fe-Cr 合金, Fe, Ni, Ta 及び Mo を使用せり。

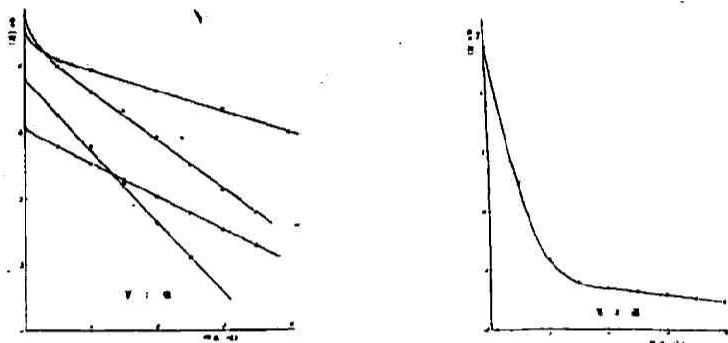
測 定

括栓 a を開きてガス溜めより豫め眞空にしたる反應管内にアセチレンを約 20 輻の壓力になるまで入れる。a を閉ち循環器にて管内をアセチレンを循環せしめ、兩電極に使用電源よりの兩端をつなぐ。次に b を開きポンプにて極めて徐々に管内の壓力を減ずる。然るときは管内

* 昭和17年4月、第二十回電氣學會聯合大會、講演豫稿 (3)、228頁。

の圧力が或る値まで下つたとき電極間に暈光放電を惹起す。放電の開始と同時に b を閉ち其時の壓を水銀壓力計にて讀む、又秒時計によりこの壓力の時間による變化を測定す。測定を圖に示すと第2圖の如し。

第2圖より見ると反應は壓力に無關係に進みアセチレンの壓が壓力計により殆んど0になるまで直線的に行はれる。又此時上記の放電電極によるときは分解は行はれない。



既に報告せる如く若し電極を棒状にして其の間に電流密度が高くなり高温部の出来る時、及びガス壓が高くアーク放電の起る場合は勿論分解反應を誘ひ第3圖の如き形のグラフを得、反應後には液體空氣にて捕られないガスが残る。之は分解によつて生じた水素が大部分をなしてゐる事が暈光の色で分る。

重合反應に對する周波數の影響。以上の實驗は周波數には無關係に適當にガス壓を加減すれば同様に觀察されることである。然し今使用電源の周波數の影響をしらべると、周波數が高いほど放電電壓は低くて起る。本實驗に於て50サイクルを使用するとガス壓が20種るとき30KVでないと暈光放電は起らないが、同じガス壓で 60×10^6 サイクルを使用するときは700V~800Vで既に暈光放電を起す、又低周波放電にてはガス壓が高くなると弧光放電に變り易く重合反應以外に反應は分解反應をも誘ふ。

暈光の色は高周波を用ひるときは終始綠色を帯びた青色をしてゐるが、低周波にては常に幾分の分解が誘はれてゐるらしく綠色→青色→黄色と變つてゐる。之は分解生成の水素の影響と思はれる。

電極に Mo を用ひ 1×10^6 サイクル及び 60×10^6 サイクルの放電の様子を比較すると、

第 1 表

	1×10^6 サイクル	60×10^6 サイクル
暈光の色	放電の初期は綠色、綠色→青色→黄色と變化す	放電中綠色を呈す
残留ガス	不反應ガスが残る	殆んど完全に反應し、残留ガスなし
生成物	褐色フィルム狀及び鱗片狀	黄色粉末狀

又 50 サイクルでは生成物はフィルム状に反応管壁に透明に沈着する。其の沈着の状況は放電初期には壁に褐色の液状に凝縮し、次第に褐色が濃くなると共にフィルムは固化する。今 50 サイクルにて反応管壁を -60°C に冷却して放電を行ふと反応はフィルム状まで進まず液状の生成物を捕へることが出来る。この現象は高周波放電では現はれないのであつて放電開始と同時に黄色粉末状に沈着する、壁を -60°C に冷却するも液状生成物の生成は認められなかつた。

反應生成物の考察

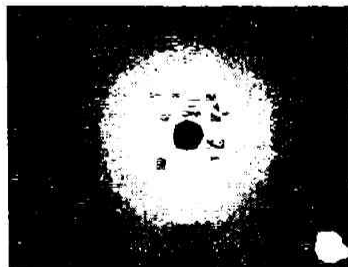
高周波、低周波の生成物を観察し高周波放電生成物が重合度の高いものだらうと考へられるのである。其の理由としては低周波放電にては放電初期には液状に重合し、更に之が固状に重合が進むと思はれるのに反し周波数の高いときは重合が非常に速かであるために放電初期に於て、又之を -60°C に冷却したる状態にても既に固體の重合まで進んでゐるのである。即ち之より考へるならば適當に温度と周波数を選ぶならば任意の重合度の生成物を得るのも不可能でないことが分る。

反 應 生 成 物

X-線粉末法による寫眞より生成物を檢べたる結果は 60×10^6 サイクルの生成物は結晶性廻析像を得。しかも極めて簡單なる構造のものゝ如し。しかし全部が結晶性のものではなく他に無定形物質の廻析像もあり。又他方 50 サイクルのものは粉末法にては結晶性の廻析像を認



60×10^6 サイクルによる Cuprene の粉末
X-線寫眞*



50 サイクルによる Cuprene の
透過 X-Ray 寫眞*

めず、しかし更に之を透過 X 線にて撮影したる結果は、やはり無定形物質性に微細結晶の混入せるを認めたり。即ち X 線による分析では何れも微細結晶を含める無定形物質なることが分つた。

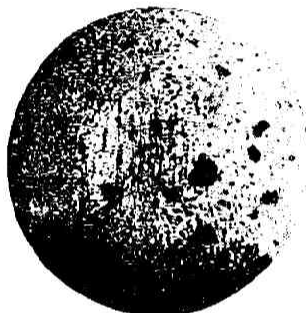
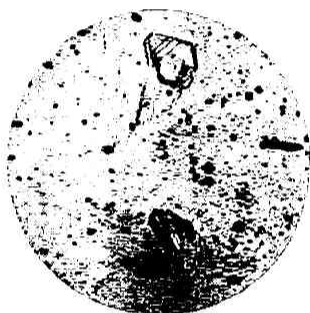
次に生成物を眞空蒸溜したるに、周波数により幾分蒸溜の様子が異つてゐる。

* X-線による寫眞は阪大渡邊得之助博士の御好意により寫していただきたり、深甚の謝意を表す。

60×10⁶ サイクル、真空中で徐々に熱して行くと 100°C の邊より褐色の油狀液體が冷却されたるガラス壁に凝縮して来る。そして 400°C まで熱すると次第に油狀物質を蒸溜しながら自身は炭化する。

50 サイクル、同様容器にて真空中で熱すると 100°C の處より無色の液狀物質を蒸溜しつつ 150°C にて突然爆發的に分解し褐色透明の液がガラス壁の冷却部に凝縮する。又空氣中にて 50 サイクルのものは酸素を吸ひ易く、點火すると爆發的に燃焼するが 60×10⁶ サイクルの生成物は點火するも徐々に煙を出してもえるだけなり。

真空蒸溜したる上記蒸溜物を真空封じして放置したるに 60×10⁶ サイクルのものの容器壁に無色透明の美しい結晶を認めたり。



真空蒸溜によりて生じたる微結晶の顯微鏡寫眞 (200×)

元素分析*

60×10⁶ サイクル生成物

C : H = 67 : 68

50 サイクル生成物

C : H = 58 : 60

以上の如く元素分析の結果は何れもほぼ $(CH)_n$ の實驗式を有する重合物なり。

結 論

アセチレンを選びて其の放電作用に對する周波數の影響を検べたるに、重合反應の如く低溫にて反應の安定なる反應に於ては高周波の方が適してゐる。又高周波放電に於ては放電の終局に於て完全にアセチレンは反應しつくし、ガス壓は真空に近くなり放電が止む、そして分解ガスが発生しない事より見ると高周波放電に於ける重合機構はリンド、グロックラーの稱へるイオン群説がより適切である。

放電電壓に就いては低周波を使用するときは高周波に比べて遙かに高い電壓が放電開始に必要である。之は放電電流の流れるためには電子か又は電子衝突によりイオン化されたガス

* 元素分析は武田化學研究所に分析依頼せり。ここに謝意を表す。

イオンが必要である、低周波では放電の各半周期毎に之等イオンが消費しつくされるに對し、 60×10^6 サイクルの如き高い周波数にてはイオンが半周波毎に電極間に消費しつくされずなる確率が多く、電子及びイオンを作るために高電壓は必要がないのである。

筆者は東京芝浦電気電子工業研究所所長 濱田成徳氏並びに西堀榮三郎博士、太田芳雄學士に對し終始御懇篤なる御指導と御鞭撻下されし事を篤く感謝し、併せて本稿發表に先立ち御閱覽を賜はりたる堀場先生に深甚の謝意を表するものなり。

東京芝浦電気株式会社
電子工業研究所

(昭和19年3月25日受理)

THE EFFECT OF SUPER HIGH FREQUENCY GLOW DISCHARGE ON ACETYLENE GAS.

By J. IMATI.

(Abstract)

The effect of the frequency of the glow discharge upon the chemical action of acetylene gas was studied at the frequency ranging from 50 to 60×10^6 cycles.

(1) The velocity of the polymerization by the discharge is independent from the gas pressure.

(2) The higher the frequency is, the more stable is the discharge, thus making it more favourable for the polymerization.

(3) The polymerization product formed at a high frequency is a yellow power, at a low frequency it is a brown film, while at the intermediate frequency it is in scales. When the reaction vessel was cooled to -60°C , the polymeride obtained at 50 cycles was a liquid, while that obtained at 60×10^6 cycles was a yellow powder like that at high temperatures.

(4) The X Ray powder photograph and rotation photograph of the polymerides show that all the products obtained at different frequencies are amorphous substances containing minute crystals.

(5) By the vacuum distillation of the polymeride formed at a discharge of 60×10^6 cycles, minute transparent crystals were obtained which are photographed.

(6) The elementary analysis gave the following result :

$60 \times 10^6 \sim$ polymeride	C : H = 67 : 68
50 ~ "	C : H = 58 : 60

Showing that each polymeride has an empirical formula corresponding to $(\text{CH})_n$.

*Electronics Research Laboratory,
Tokyo Shibaura Denki K. K., Kawasaki*

(March 25, 1944)