

氏 名	小 西 義 昭 こにし よし あき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 163 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	高 分 子 多 価 カ ル ボ ン 酸 の 金 属 塩 の 光 分 解 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主 査) 教授 田村 幹雄 教授 渡辺 信淳 教授 吉沢 四郎

論 文 内 容 の 要 旨

固体の光化学は現在実用化されているもの以外は気相、液相のそれよりもはるかに出遅れている。それゆえ、今後大いに発展させなければならない部門であるが、本論文はその一端として高分子多価カルボン酸の金属塩の光分解を研究し、その結果をまとめたもので10章からなっている。

第1章は緒論であって低分子カルボン酸銀の光分解に関する従来の研究、ポリアルキルアクリル酸銀の光分解に関する Kubal の研究, Oster らによるサラン膜の光による電気伝導性の付与などを紹介し、著者が主として研究したアルギン酸銀膜の光分解がこれらのものと趣を異にし多量の銀を析出し、照射された部分が非常に良好な電気伝導性を示すようになることを先ず述べている。

第2章は試料の作成および実験法について述べたものであって、アルギン酸、カルボキシメチルセルロースおよびポリアクリル酸などのカリボキシル基を持つ高分子電解質の銀塩、水銀塩、タリウム塩などの薄膜のつくり方について述べている。

第3章は紫外線吸収スペクトルに関するものである。アルギン酸、カルボキシメチルセルロースおよびポリアクリル酸のナトリウム塩は紫外部においてほとんど吸収を示さないが、これらの銀塩は200~300 m μ 波長領域に電荷移動によるものと思われる吸収を示す。電荷移動の結果、銀原子とアシロキシラジカルが生成することになる。紫外線照射の初期には膜の吸収スペクトルは300 m μ および420~460 m μ に幅広い吸収帯を示す。前者は文献との比較から銀原子の吸収によるものと考えられる。後者はコロイド銀によるものであり、その吸収極大の位置および吸収幅から、ほぼ200Å までの粒子径の不均一なコロイドであることが推定された。被照射試料を長時間水に浸漬したまま暗所に放置しておくとも300 m μ の吸収は減少し、420~460 m μ の吸収は増加し、銀原子が移動凝集していることを暗示している。大気中に放置してもこのような変化は認められなかった。

第4章では銀以外の金属塩の光分解について述べている。水銀(Ⅰ)塩、水銀(Ⅱ)塩、および銅(Ⅱ)塩は長時間紫外線照射によってそれぞれ灰色、黒かっ色、およびかっ色に着色する。これらについて吸収スベ

クトルをとり、その時間的变化などを調べている。

第5章では光分解生成物の中の銀に注目して、その銀生成におよぼす種々の条件の影響を、量子収率の測定結果にもとづいて考案したものである。まずアルギン酸、カルボキシメチルセルロース、およびポリアクリル酸の各銀塩の紫外線による銀析出の度合を、照射時間—黒化濃度曲線によって比較し、アルギン酸銀において銀の析出が最良であり、ついでポリアクリル酸銀、カルボキシメチルセルロース銀塩の順であることを確かめた。

アルギン酸銀において、光銀の生成には水分の存在が重要であることがわかった。量子収率は照度にわずかながら依存し、大きい照度に対してはわずかながら減少した。また室温付近では温度が高いほど量子収率は増大した。しかし、いずれの場合も、量子収率は0.02~0.06の範囲にあって、その値としては小さい。このことは光化学初期反応において“かご”効果による逆反応が支配的であることを結論させるとしている。水分が銀析出を容易ならしめることは高分子セグメントの運動を容易にすることによって“かご”効果を減少せしめるものであると考えている。著者は温度の影響も同様にして説明している。

第6章は赤外線吸収スペクトルの研究について述べたものであって銀以外の光分解生成物について論じている。三種の銀塩の被照射膜の赤外線吸収スペクトルから、銀塩が分解して酸を生成することが明らかになった。すなわち光照射するにつれて銀塩におけるカルボキシレートの吸収はしだいに減少したが、これとは逆にカルボキシル基の存在を示す新しい吸収がしだいに強さを増した。とくにアルギン酸銀の場合には、被照射試料をアンモニア蒸気に触れさせることによって新しい吸収帯を完全に消失させることが出来、酸の生成を示す確実な証拠を得ている。酸の生成は電荷移動によって生じたアシロキシラジカルの水素原子引き抜き反応によって説明される。一方ガスクロマトグラフィーから光分解生成物として二酸化炭素も生じていることが確かめられた。二酸化炭素の生成はアシロラジカル分解による脱二酸化炭素によって説明される。したがってアシロキシラジカルは一方では高分子中の水素を引き抜くことによりカルボキシル基になり、一方では分解して二酸化炭素を生成する。

第7章ではESR吸収スペクトル法による光分解の研究について述べている。前記三種類の銀塩を77°Kで紫外線照射したものについて、それぞれ異なったESR吸収スペクトルを得た。これらはまた紫外線照射したそれぞれのナトリウム塩に観察されるスペクトルとは全く異なっていて銀塩に特有のものである。著者はこれをいずれもアシロキシラジカル脱二酸化炭素によって生じたラジカルに同定している。

第8章は光分解生成物の電気伝導性について述べたものである。第1章で述べたように、アルギン酸銀の薄膜は、紫外線照射によって電気伝導性が著しく増加する。これは光照射面に鏡状に析出した光分解銀によるものである。いわゆる膜電気抵抗は相対湿度60%において東芝GT—1511N型殺菌灯で数センチの距離で2時間照射したものでは未照射部分の 10^{-7} まで減少する。なお表面に析出した銀についてのX線回折は塊状の銀と同じ格子定数を与えた。

第9章では光分解生成物の電子顕微鏡による研究について述べている。光照射による銀の析出状況をさらに明らかにするために、カーボンレプリカ法を使って光照射面の電子顕微鏡による観察を行なった。光照射の初期には独立したコロイド銀粒子を観察することが出来る。その大きさは一様ではないが直径200 Å前後のものが多い。照射時間が増すと、これらの粒子はある程度生長し、互いにつながって網状構造を

形成し、ついで網目が析出銀でしだいに埋められ、最後には少数の空孔を持った銀の薄膜になった。銀の析出していく状況は電気抵抗の減少ともよく対応させることが出来た。

第10章は総括である。

論文審査の結果の要旨

カルボン酸の銀塩が光によって暗化することはよく知られている事実であるが、これに関する研究の報告は数が少ない。著者はこの光分解反応の機構を明らかにする目的で本研究を始めた。その間アルギン酸銀の膜の光分解においては膜面に多量の銀を析出し、光照射を受けた部分は断光後も非常に大きい電気伝導性を示すことを見出した。この現象は特に注目に値したのでアルギン酸銀の光分解の機構が本研究の中心になっている。

本研究の主な成果は次の通りである。

1) 著者はよく精製したアルギン酸、カルボキシメチルセルロース、あるいはポリアクリル酸のナトリウム塩をガラスなどの支持体の上に膜状に塗布乾燥したものを硝酸銀水溶液に浸漬して、これらの銀塩の薄膜を作った。なお銀塩のほかに水銀（一価および二価）、銅（二価）、タリウム（一価）、鉄（二価）、すず（二価）、鉛（二価）、ニッケル（二価）、亜鉛（二価）、マンガン（二価）、カドミウム（二価）などの金属塩も作ってその光分解を調べた。銀塩を作った場合にそれが単に有機物と硝酸銀の混合物ではないことを紫外線および赤外線吸収スペクトルで確かめている。またアルギン酸銀塩膜が非結晶性であるか否かは、後に述べる光分解銀の析出と関係が深いので、これをX線回折により調べ、またOH基を重水素置換によりOD基にかえ、その吸収スペクトルを測定することによりアルギン酸膜は無定形であると考えてよいという結論に達している。

2) アルギン酸、カルボキシメチルセルロースおよびポリアクリル酸のナトリウム塩は紫外部においてほとんど吸収を示さないが、これらの銀塩は200~300 m μ の波長領域に電荷移動によると思われる吸収を示す。電荷移動の結果、銀原子とアシロキシラジカルが生成することになる。紫外線照射の初期には膜の吸収スペクトルは300 m μ および420~460 m μ に幅広い吸収帯を示す。前者は文献値と比較して銀原子の吸収にもとづくものと考えられる。後者はコロイド銀によるものであり、その吸収極大の位置および吸収幅から、ほぼ200Åまでの粒子径の不均一なコロイドであることが推定された。

前にのべた水銀（一および二価）塩、および銅（二価）塩も紫外線照射により、それぞれ灰色、黒かっ色、およびかっ色に着色するが、金属の析出は銀塩の場合のように著しくない。

3) アルギン酸、カルボキシメチルセルロースおよびポリアクリル酸各銀塩の光分解による銀析出の割合を、照射時間—黒化濃度曲線によって比較したところ、アルギン酸銀において析出が最も著しく、ついでポリアクリル酸銀塩、カルボキシメチルセルロース銀塩の順であった。

アルギン酸銀において、光銀の生成には水分の存在が重要であることがわかった。また室温付近では温度の高いほど量子収率が増大した。しかしいずれの場合も量子収率は0.02~0.06の範囲にあって比較的小さいものである。このことから光化学初期反応において“かご”効果による逆反応が支配的であると結論している。水分銀の析出を容易ならしめることは、水分が高分子セグメントの運動を容易にすることによ

って「かご」効果を減少せしめることによるものであると考えている。

4) 光分解の際に生じる銀以外のものを赤外線吸収スペクトルを用いて研究している。前記三種の銀塩の被照射膜の赤外線吸収スペクトルから、銀塩が分解して酸を生成することが明らかになった。すなわち光を照射するにつれて、銀塩におけるカルボキシレート吸収はしだいに減少したが、これとは逆にカルボキシル基の存在を示す新しい吸収がしだいに強さを増した。一方ガスクロマトグラフィーから、光分解生成物として二酸化炭素を生じていることが確かめられた。これはアシロキシラジカルの分解による脱二酸化炭素によって説明される。すなわちアシロキシラジカルは一方では高分子中の水素を引き抜くことによりカルボキシル基になり、一方では分解して二酸化炭素を生成した。

5) 前記三種類の銀塩を 77°K で紫外線照射したものについてそれぞれ異なった ESR 吸収スペクトルを得た。これらは紫外線照射したそれぞれのナトリウム塩に観察される ESR 吸収スペクトルとは全く異なり、銀塩に特有のものである。著者はこれらをいずれもアシロキシラジカルの分解による脱二酸化炭素によって生じたラジカルに同定している。

6) はじめに述べたように著者はアルギン酸銀の薄膜は、紫外線照射によって電気伝導性が著しく増加することを見出した。これは照射面に鏡状に析出した光銀によるものである。膜電気抵抗は相対湿度 60% において東芝 GT-1511N 型殺菌灯で数センチの距離で二時間照射したものでは未照射部分の 10^{-7} まで減少する。また表面に析出した銀についての X 線回折は塊状の銀と同じ格子定数を与えた。

7) 光照射による析出状況をさらに明らかにするために電子顕微鏡による観察を行った。光照射の初期には独立したコロイド銀粒子が観察される。その大きさは一様ではないが直径 200 Å 前後のものが多し。照射時間が増すと、粒子は生長し、互いにつながって網状構造を形成し、ついで網目が析出銀でしだいに埋められ、最後には少数の空孔を持った銀の薄膜になった。

本論文は、以上述べたように高分子多価カルボン酸の金属塩、とくにアルギン酸銀の光分解に関する基礎的知見を与えたもので学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。