

2019年9月15日

セルロイドの光劣化に関する基礎研究

松岡史修¹⁾、大石不二夫²⁾、西本右子^{1, 2)}

1) 神奈川大学理学部、2) 神奈川大学総合理学研究所

1. はじめに

セルロイドは硝酸セルロースを主なポリマー成分とし、可塑剤に樟脳を用いた熱可塑性樹脂であり、透明性と引張・圧縮・曲げ強さなどに優れ、プラスチックが世に出る以前の半合成材料として、板やロッドが成形され、それを二次成形することにより、美術品、玩具、文具、服飾用品、化粧用品等に使用されてきた。戦前には世界一の生産量に達し、セルロイド製品は生糸と並ぶ輸出品となった。

本研究ではセルロイド文化財の保存条件の最適化のため、セルロイドの耐光性に関する基礎検討として紫外線照射を行い、その影響について検討した。

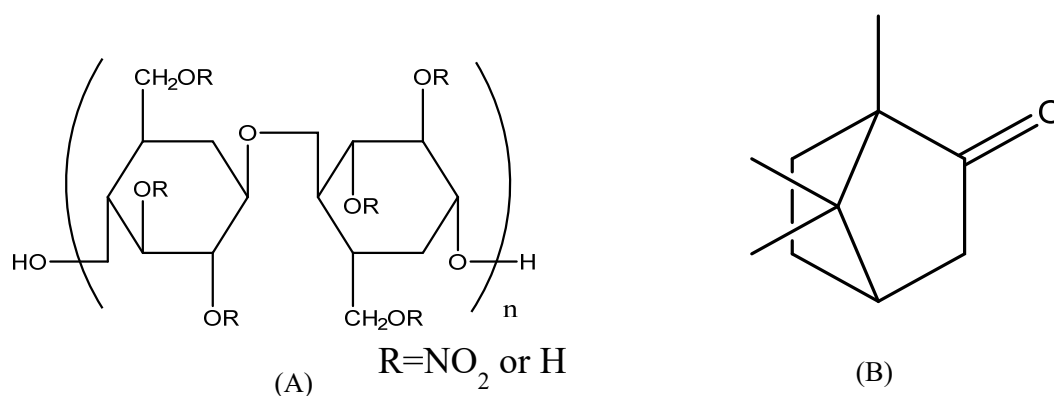


Fig.1-1 Chemical structures of (left) Cellulose nitrate and (right) Camphor

2. 実験

試料

セルロイドハウス横浜館からの提供試料（厚さ 0.1, 1.5 mm (Fig. 1-2 ,1-3)のセルロイドシート）を用いた。



Fig. 1-2 Celluloid seat (0.1 mm)



Fig. 1-3 Celluloid seat (1.5 mm)

紫外線照射条件

Table 1 UV irradiation

Apparatus	SUNTEST CPS+ (Heraeus)
Source	Xenon arc lamp
Wavelength region	>290 nm
Irradiance	710 W/m ² ±10%(Region: 300-800 nm)
Temperature (brack panel)	68°C
Filter	Quarts Glass
Atmosphere	Air

分析条件

熱機械分析

1. 熱機械分析 (振動荷重下での引張測定)

厚さ 0.1 mm のセルロイドシートを長さ 10 mm、幅 3 mm に切断し、測定試料とした。測定はステンレスプローブを用いて荷重 50±10 mN の動的荷重条件で行った。

Table2 Measurement conditions of TMA-1

Apparatus	Hitachi High-Tech Sciences TMA7100
Measurement mode	stainless probe (tension mode)
Temperature range	293 ~ 373 K
Heating rate	5K / min
Load	-50 ± 10 mN

2. 熱機械分析（圧縮荷重下での振動測定）

厚さ 0.1, 1.5 mm のセルロイドシートを 2 mm 角に切断し、測定試料とした。測定は石英プローブを用いて荷重 10 mN の静的荷重条件 (Table 4)、または 50±10 mN の動的荷重条件 (Table 3) で行った。

Table3 Measurement conditions of TMA-2

Apparatus	Hitachi High-Tech Sciences TMA7100
Measurement mode	quartz probe (compression mode)
Temperature range	293 ~ 383 K
Heating rate	5K / min
Load	-50±10 mN

Table4 Measurement conditions of TMA-3

Apparatus	Hitachi High-Tech Sciences TMA7100
Measurement mode	quartz probe (compression mode)
Temperature range	293 ~ 383 K
Heating rate	5K / min
Load	-10 mN

動的条件下での解析方法

試料の応答波形の温度 375 K 付近の一周期を選定し、リサージュ図形を作製する。リサージュ図形の面積から見かけの損失エネルギーを、次式から見かけの弾性率(E^*)を求めた。

$$E^* = (\sigma/\varepsilon)(\cos\sigma + i \sin\delta) = (F_0/A)/(\Delta L/L_0)(\cos\delta + i \sin\delta)$$

σ = stress;

ε = strain;

δ = phase difference between stress and strain;

i = imaginary number;

F_0 = load applied to a specimen;

A = area of the specimen to specimen to which the load is applied;

ΔL = amplitude of a deformation;

L_0 = thickness of the original specimen;

紫外可視分光光度法

セルロイドの黄変を UV-Vis 分光法で評価した。エタノールにセルロイドを溶解し測定試料とした。溶媒と試料との差スペクトルとして測定した。

Table5 Measurement conditions of UV-Vis

Apparatus	V-630(JASCO)
Wavelength range	190 ~ 600 nm
Bandwidth	1.5 nm
Scan speed	100 nm/min
Reference	Ethanol
Cell	10 mm quartz cell

フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectrometer :FT-IR)

セルロイドの表面を FT-IR(ATR 法)で測定した。

Table 6 Measurement conditions of FT-IR

Apparatus	Thermo Fisher Scientific Nicolet iS 10
Wavelength range	4000 ~ 600 cm^{-1}
Resolution	4 cm^{-1}
Accumulation	1000

3.結果

光学顕微鏡による表面観察

Olympus 製の MIC-D デジタル顕微鏡を用いてセルロイドシートの表面を観察した。観察した表面の画像を Fig.2-1~ 2-4 に示す。

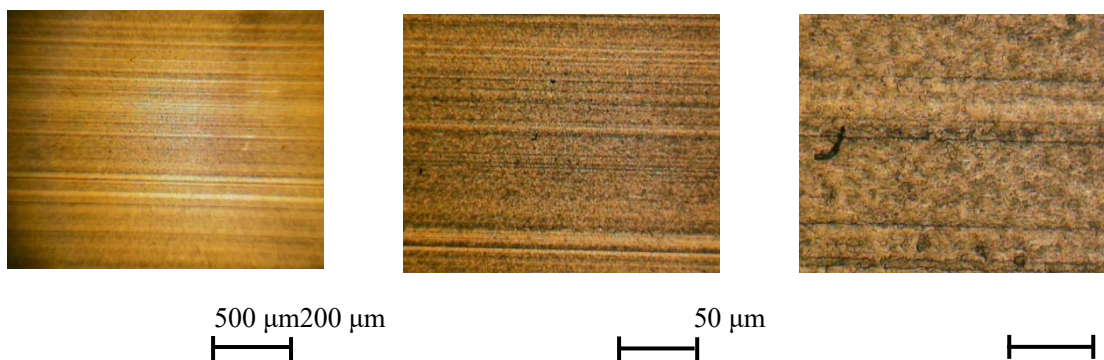


Fig.2-1 Surface observation of Celluloid (0.1 mm, before irradiation)

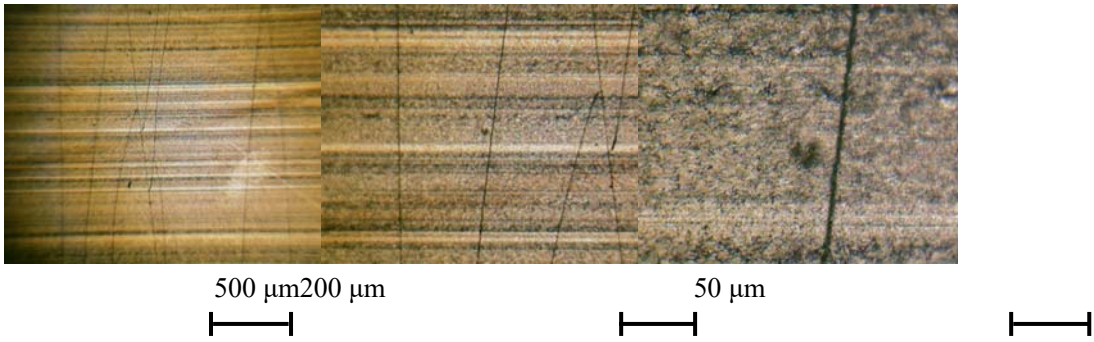


Fig.2-2 Surface observation of Celluloid (0.1 mm, irradiation for 120 h)

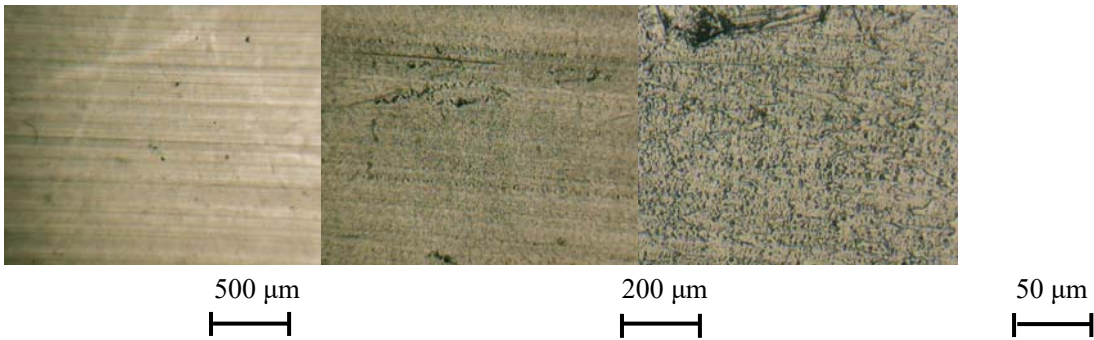


Fig.2-3 Surface observation of Celluloid (1.5 mm, before irradiation)

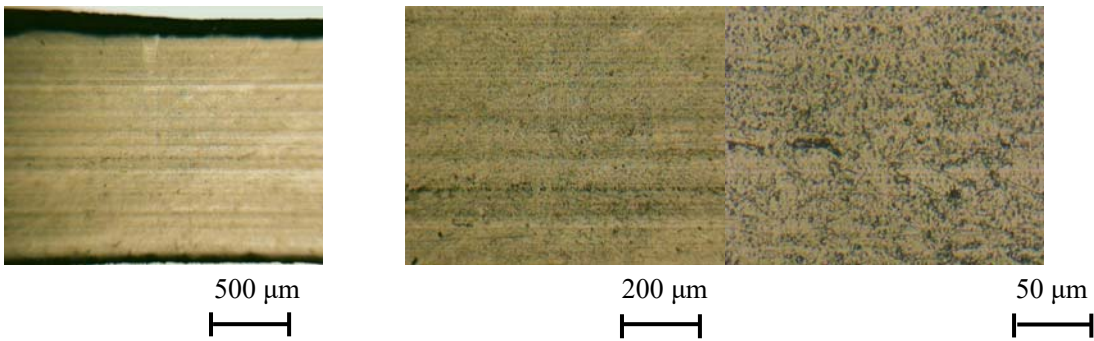


Fig.2-4 Surface observation of Celluloid (1.5 mm, irradiation for 120 h)

120 時間照射すると厚さ 0.1 mm では黄変とクラックが、厚さ 1.5 mm では黄変のみが観測された。

紫外可視分光光度法による黄変の観測

エタノールにセルロイドを溶解した溶液のスペクトルを Fig. 3-1 に示す。また黄色の吸収に帰属される波長 400 nm の吸光度について、400 nm 付近のスペクトルの拡大図を Fig. 3-2 に示す。

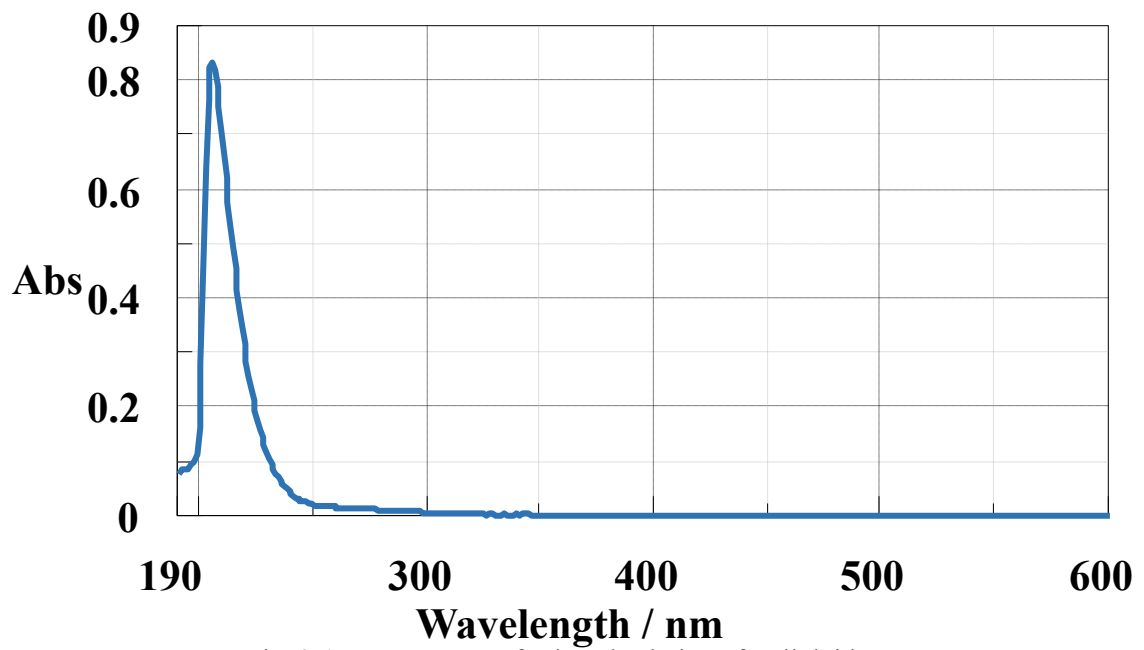


Fig. 3-1 UV spectrum of Ethanol solution of Celluloid

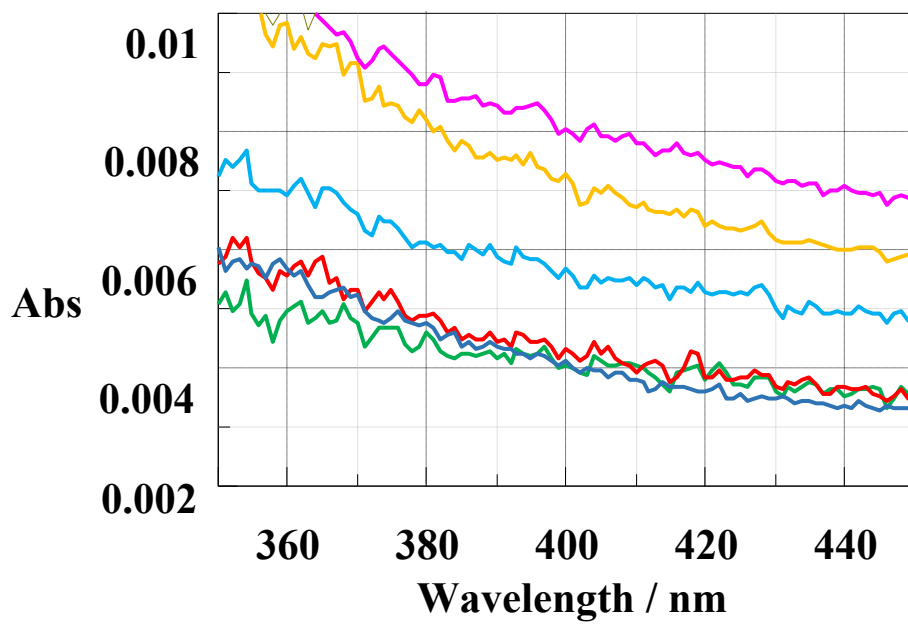


Fig.3-3 UV spectra of Ethanol solution of Celluloid at 350-400 nm

—Before irradiation— 6 h—12 h— 18h — 24 h — 120 h

400 nm の吸光度は紫外線照射時間 18 時間以降増大した。

熱機械分析によるガラス転移温度の測定

厚さ 0.1 mm のセルロイドシートを静的荷重条件で測定した。340-370 K における平均線膨張係数及びガラス転移温度を Fig. 4 に示した。セルロイドシートのガラス転移温度は約 330 K であった。紫外線照射により照射 32 時間までは高温側へシフトし、照射 75 時間以降は約 342 K でほぼ一定となった。平均線膨張係数は照射 18 時間で極大となった。

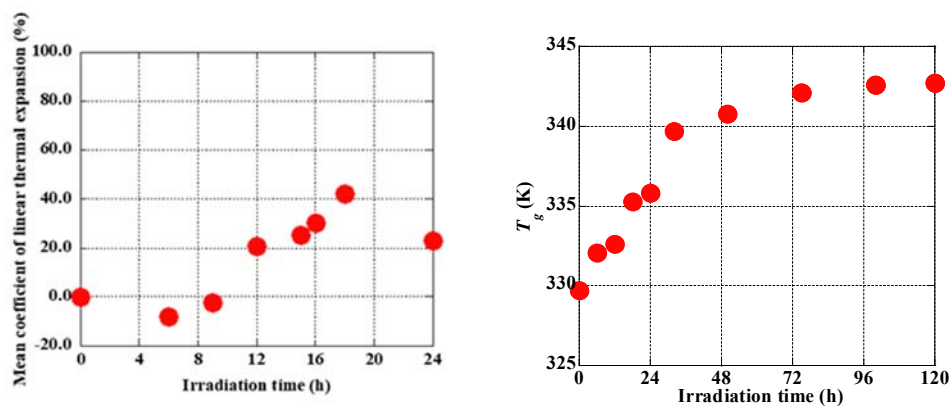


Fig.4 Mean coefficient of linear expansion (340-370 K) and Glass transition temperature

引張による熱機械分析（動的荷重）

厚さ 0.1 mm のセルロイドシートを動的荷重条件で測定した。TMA 曲線から見かけの粘性率を評価した。粘性率も照射 18 時間で極大となった。(Fig.5)

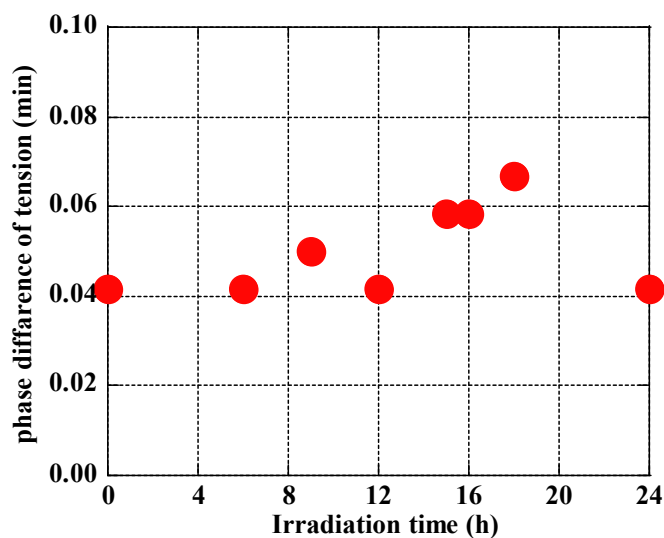


Fig.5 Apparent viscosity of Celluloid seat at 330 K

圧縮による熱機械分析

圧縮方向の膨張率は試料の厚みに関係なく、紫外線照射により増加した。

圧縮振動応答手法を用いてセルロイドの見かけの弾性率と見かけの損失エネルギーを算出した。厚さ 0.1, 1.5 mm のセルロイドの見かけの弾性率と見かけの損失エネルギーを Fig.6-1, 6-2 に示す。

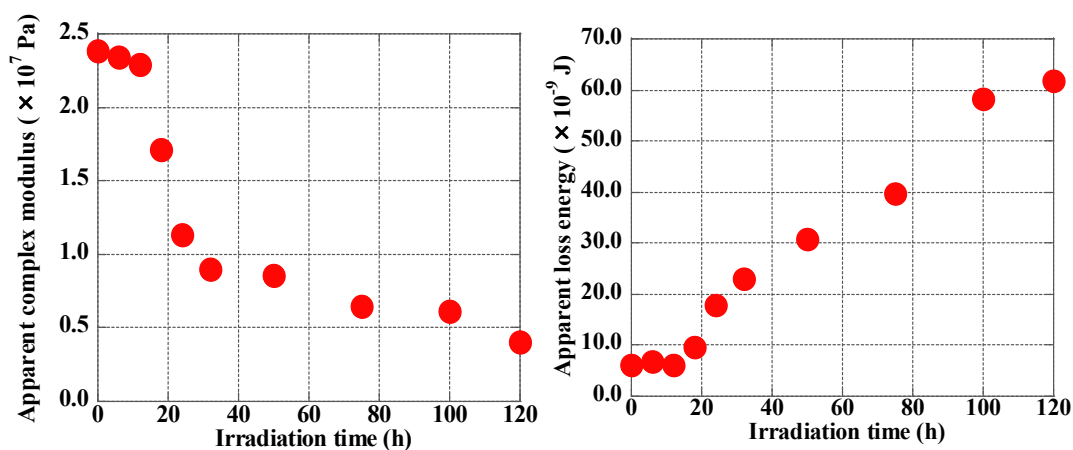


Fig. 6-1 Apparent complex modulus and apparent loss energy of Celluloid seat (0.1 mm)

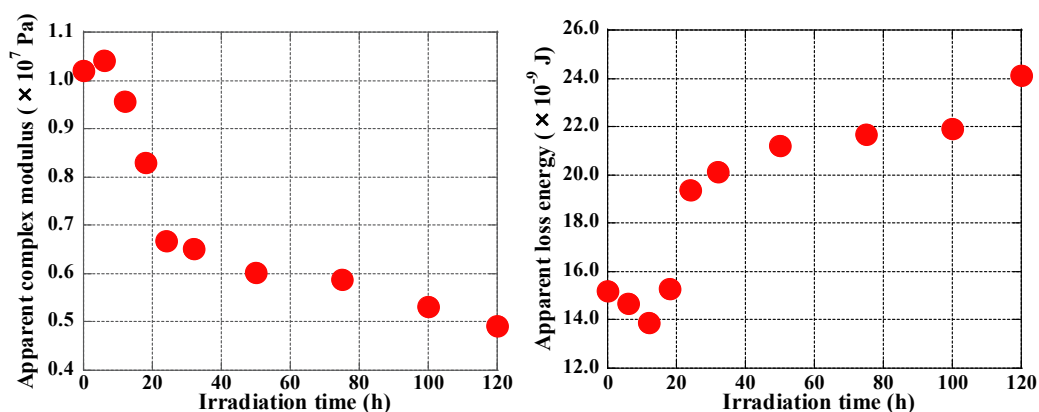


Fig. 6-2 Apparent complex modulus and apparent loss energy of Celluloid seat (1.5 mm)

セルロイドシートの見かけの弾性率と見かけの損失エネルギーは紫外線照射によって変化した。見かけの弾性率は紫外線照射時間の増加に伴って低下し、見かけの損失エネルギーは増加した。この傾向はセルロイドの厚さに関係なくみられ、照射 12 時間まではほぼ変化がみられず、12 時間から 32 時間の間で急激に変化した。

1-4-6 FT-IR による表面分析

セルロイドシートの IR スペクトルを Fig.7 に示す。

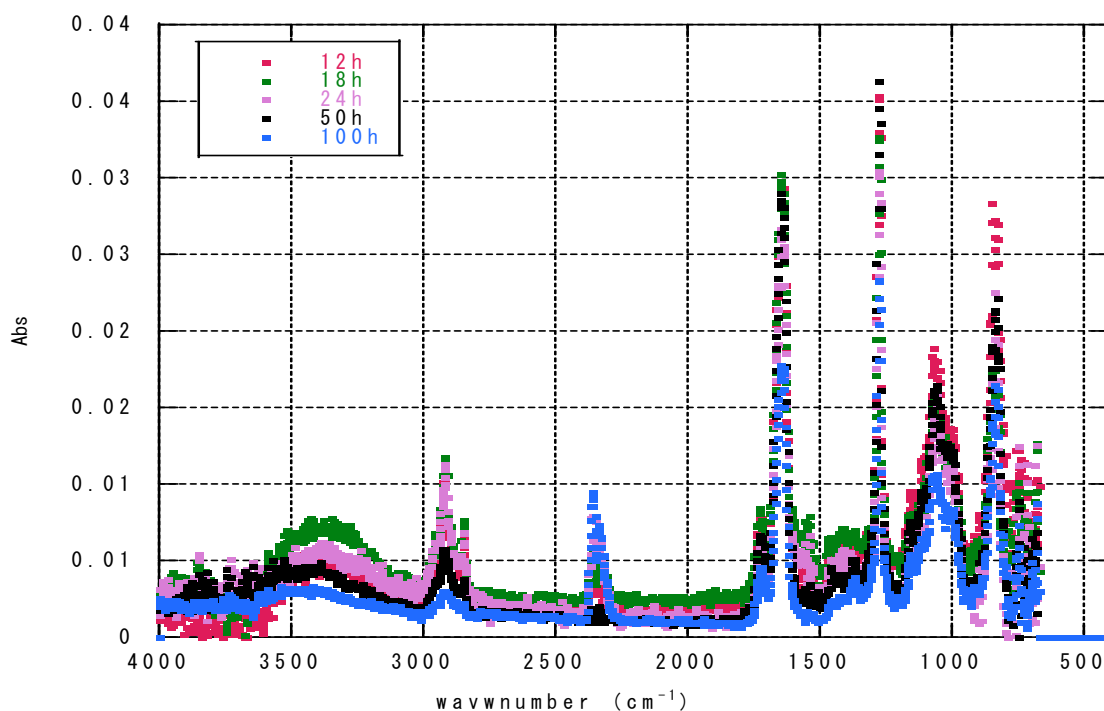


Fig.7 IR spectra of UV Irradiated celluloid films

IR (ATR) より、紫外線照射によって C=O, R-OH の吸収ピークが見られ、100 時間以降の照射試料では -CH₂ も観測され、一部主鎖の切断も生じていると考えられた。

4. まとめ

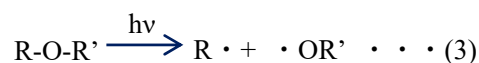
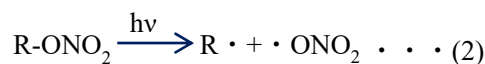
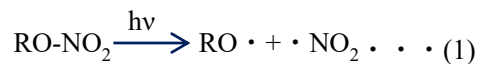
セルロイドの紫外線劣化は T_g が急激に変化する照射 15 時間程度まで、粘弾性特性の変化が急激な照射 15 時間から 32 時間程度、主鎖の切断も生じる照射 50 時間以降の 3 段階と考えられた。

1 段階目

結晶構造の変化、表面硬度の変化

2 段階目

300~340 nm の波長領域の光によって結合解離エネルギーが小さい硝酸エステル基(E=40 kcal/mol)の解離を開始反応として、脱硝反応が進行する(1,2)。



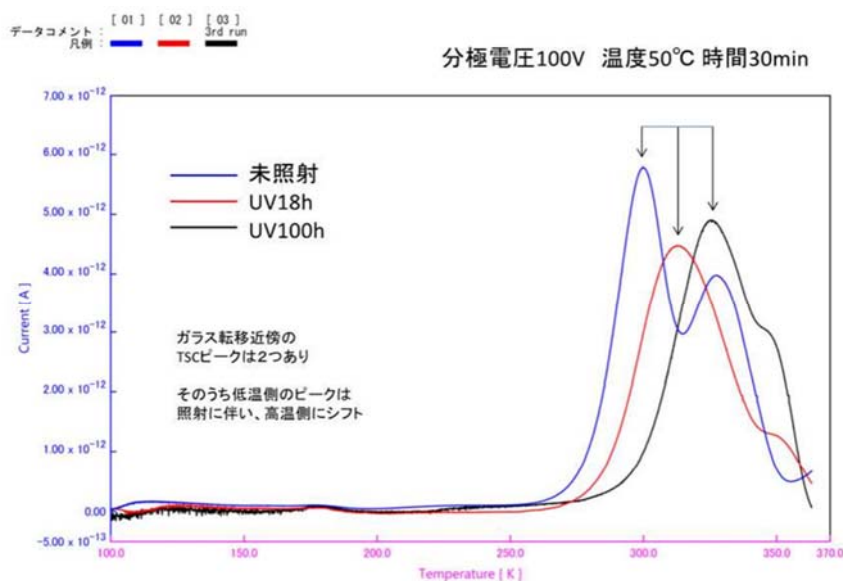
3 段階目の劣化

光照射によって硝酸セルロースの基本骨格であるグルコピラノース環を酸化させ、主鎖の開裂が発生すると考えられる。

5. 今後の展開

熱刺激電流 (TSC) によるガラス転移点付近の変化

TSC 測定は紫外線照射 18 時間と 100 時間のフィルムについて行い、リガク社製熱刺激電流測定システム TS-POLAR を使用し、100K~360K の範囲で昇温測定した。TSC 測定の結果、ガラス転移近傍に 2 本のピークが見られ、そのうち低温側は紫外線照射と共に高温側にシフトした。ガラス転移付近の 2 ピークの帰属、劣化との関連が今後の課題の一つである。



また、博物館展示の硝酸セルロース資料では脱硝反応の進行が報告されており、特に 2 段階目の劣化への進行の抑制が保存条件の鍵と考える。そのため、1 段階目の詳細な検討の継続と、2 段階目の反応開始反応をとらえることが重要であろう。ヘッドスペース GC/MS の適用、試料観察 TG 等の試みを考え、照射 30 時間までの試料について詳細な検討を行っている。また実試料（経年試料）の測定も進めている。

6. 学会報告

- 1) Fuminobu Matsuoka, Chiharu Tamura, Yuko Nishimoto, Fujio Ohishi; Royal Society of Chemistry Tokyo International Conference (2017)
- 2) 松岡、西本、大石、第 22 回高分子分析討論会 (2017)
- 3) 松岡、西本、大石、第 23 回高分子分析討論会 (2018)
- 4) 青柳、松岡、大石、西本、第 29 回日本 MRS (2019) 報告予定

7. 謝辞

本研究はセルロイドハウス横浜館の研究助成によって実施致しました。深謝いたします。