(昭和30年8月26日受理)

繊維素の角質化及び角質化繊維素の活性化に関する研究

東京工業大学 長谷部 亮・松本 健次

前田 弘 邦

ON THE CORNIFICATION OF CELLULOSE AND THE REACTIVATION OF THE CORNIFIED CELLULOSE

By Ryo Hasebe, Kenji Matsumoto and Hirokuni Maeda

(Laboratory of Textile Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

By measuring the swelling of samples in glacial acetic acid, the cornification of cellulose and the reactivation of the cornified cellulose were investigated, and the results obtained are as follows.

- (1) In the dehydrating course of drying, the cornification develops increasingly after the water content has fallen below 50% in the case of native cellulose or below 80% in the case of cellulose treated with 10% NaOH beforehand.
- (2) The cornification is appreciably inhibited by drying after replacing water with organic liquid, and the smaller the surface tension, affinity to hydroxyl group, and the polarity of the liquid, the greater the preventing action of the liquid.
- (3) If the cellulose not cornified in drying is placed in the room of moderate humidity, the cornification takes place markedly during storage.
- (4) The cornified cellulose is reactivated by treating it with proper liquid; the greater the cohesive energy density of the liquid, the higher the activity as reviving reagent. Acetic acid displays its reviving action only at moderately higher temperature.
- (5) Mechanical grinding is exceedingly effective in the reactivation of the cornified cellulose.

(Received 26. 8. 1955)

緒 言

角質化という現象は繊維素に限らず、一般に無定形部分を含む高分子物質が膨潤状態から乾燥されるか、加熱処理を受けた場合に程度の差はあるが起る現象で、その結果は高分子物質の物理的或いは化学的の諸性質に種々の影響を及ぼす。例えば繊維素の場合、紙や人造繊維の機械的諸性質はもとより数量的に十分解析できない味とか風合等にも支配的影響を及ぼし、またレーヨンパルプ、なかんずくエステル用パルプの反応性等にも大きな影響をもつことはよく知られたことで、これ等に関する研究は従来も極めて多い。

しかして繊維素の角質化は水で膨潤された状態からその水分を除去してゆく、すなわち脱水乾燥過程に無定形領域にある遊離の水酸基同志の間に水素結合その他の結合が起ることによることも推定に難くないことである。本報告には筆者等が従来研究して来たエステ

ル用パルプの反応性に関連して、角質化の起る機構を一層明瞭にし、更に一旦角質化を起した繊維素の角質化組織の破壊、換言すれば活性化の合理的手段を探索する目的で実験を行ったのでその結果の概要を述べる。

実験及び実験結果の考察

(1) 角質化度の測定法

まず角質化程度の量的測定方法であるが、本研究ではエステル用パルプの問題にも関連することから、常温で試料を氷酢酸に浸漬した場合の膨潤吸収量を以て角質化を間接的に比較した。けだし、後述する実験結果よりも明らかなように常温の氷酢酸は繊維素に対する膨潤力はかなり弱く角質化組織を破壊することは殆んどないから、繊維素試料の種々の程度に角質化した状態をそのままに膨潤吸収量に反映させることができると考えたからである。角質化度 (r) としては次のような値を採用した。

$$r = \frac{q_0 - q}{q_0}$$

ここで q_0 は乾燥試料の場合はこれを水に長時間浸漬した後、またアルカリ処理したものでは水洗後、数回水酢酸で置換し一定の条件で測定した水酢酸膨潤吸収量、 q は同じく角質化を起す処理を受けた後の水酢酸膨潤吸収量である。なお水酢酸膨潤吸収量の測定条件は次の如くである。水又は他の液体で湿潤した試料は水酢酸で数回置換洗浄し、絶乾試料はそのまま 20°C の水酢酸中に浸漬し、取り出して過剰の水酢酸を除去し、浸漬開始後 30min で遠心分離 (3,000 r. p. m, 10 min) を開始し、終って水酢酸膨潤試料の重量を秤量し、これを洗浄乾燥して試料の絶乾量を知り両者の差を水酢酸膨潤吸収量として絶乾量に対する % で表わした。

(2) 脱水乾燥条件による角質化の相違

まず湿潤繊維素を脱水乾燥してゆく場合どの程度の水分含有量から顕著な角質化が起り始めるかを実験した。試料としては便宜上定性濾紙と、これを 10% 苛性ソーダ溶液で常温処理したものを用いた。これらの試料をそれぞれ各種水分残留量まで乾燥した後水酢酸で置換し q を測定した。残留水分量と q との関係をプロットすると Fig. 1 に示すようになる。また残留水分量と角質化度 (r) の関係は Fig. 2 に示す如くである。10% 苛性ソーダ溶液で処理した試料の q_0 は無処理試料のそれよりもかなり大きい、ある水分含量以下に乾燥したときの q は殆んど差がない、すなわち 10% 苛性ソーダ溶液で処理したものは無処理のものに比較すれば角質化を起す傾向がかなり強いことがわかる。これは角質化現象が前に述べたように無定形部分の繊維素

Fig. 1. Cornification of Cellulose in drying Process (I)

Fig. 2. Cornification of Cellulose in drying Process (II)

分子に属する水酸基の間に何等かの結合が起ることに原因していると考えれば当然である。すなわち 10% 苛性ソーダ溶液処理により無定形部分の多量になったものは、無定形部分の少ないしかも結晶骨核構造の強固な無処理のものに比較して角質化を起し易いことは容易に推定されることである。また 10% 苛性ソーダ溶液処理をしたものの方が残留水分量の高い段階から角質化を起し始めることも同様な理由によるものである。なお同じ 10% 苛性ソーダ処理を受けたものでも乾燥温度によって多少角質化を起す様子が異なるがその理由についてははっきりしたことはわからない。次に脱水乾燥の種々の方法による角質化度の相違を実測した。水湿繊維素試料から水を除去する場合、まず水と任意に混合し得るような有機液体で置換し、あるいは更に非極性の液体で置換して、最後にそれ等液体を蒸発して乾燥する方法は多くの研究者によって研究され、工業的に実施されたものもあるが、これ等の場合の角質化度を追試した。結果は第 1 表の如くで、明らかに置換して最後にそれを蒸発除去することによって乾燥

試料を得るその液体が非極性で、繊維素の水酸基に対して親和性が小さく、また表面張力の小さい場合程角質化は起りにくいことがわかる。すなわち、表面張力が大きく、水酸基に対する親和性の大きな極性液体程それが蒸発で除去される時、繊維素の水酸基同志はより強い力で相互に引き寄せられ、最後にその液体分子が完全に繊維素を離脱する時に水酸基同志が相互作用の圏内に近ずいて種々の強さの結合を起し、全体の組織が角質化を起す程度がより顕著になるものと説明される。なおこのような有機液体で置換乾燥する場合にも起る角質化は置換の段階で起るのではなく最

第1表 有機液体置換乾燥による角質化の低減
原試料: 10% NaOH 常温処理繊維素 $q_0=128.5\%$

置 換 乾 燥 条 件	水酢酸膨 潤吸収量 q (%)	角質化度 r (%)
風 乾-(常 温)	41.0	68.1
風 乾-105°C, 3hr 熱乾	26.9	79.1
メタノール置換-60°C, 10min乾燥	62.8	51.1
アセトン置換-60°C, 10min乾燥	70.8	44.9
メタノール置換-エーテル置換- 60°C, 10min乾燥	75.2	41.5
エタノール置換-60°C, 35min乾燥	76.8	40.2
メタノール置換-ベンゼン置換- 60°C, 10min乾燥	83.2	35.3
メタノール置換-無 乾 燥	129.0	—
メタノール置換-エーテル置換- 無 乾 燥	107.0	16.7
メタノール置換-ベンゼン置換- 無 乾 燥	124.0	3.5

参 考 資 料		
有 機 液 体	表面張力(20°C)	水 酸 基 と の 親 和 性 順 位
メ タ ノ ー ル	26.5	1
ア セ ト ン	23.7	2
エ タ ノ ー ル	22.0	3
エ ー テ ル	17.0	4
ベ ン ゼ ン	28.9	5

後の蒸発乾燥の段階でその大部分が起っていることも実験の結果明らかになった。

(3) 貯蔵中の角質化

次に一旦できるだけ角質化を起さないような方法で乾燥した繊維素試料を各種関係湿度の容器中に貯蔵しその変化を観察した。結果は第2表に示す如くで、関係湿度が高い程、貯蔵時間が長い程、酢酸膨潤吸収量 q は小さくなり、明らかに貯蔵中に角質化が起ったことを示している。すなわち、ここに用いた乾燥試料は角質化度低く、換言すれば遊離の水酸基を豊富にもち、エネルギー的に不安定な状態に凍結されているものと考えられる。従って適度の水分が与えられれば、その凍結は緩和されてエネルギー的に安定な角質化状態に向って変化してゆくものと考えられる。勿論ある程度以上に関係湿度が高くなれば緩和は進み過ぎて元の乾燥試料の角質化をも破壊するに至る。以上の実験結果から有機液体で置換乾燥して製造した角質化度低く反応性の高い繊維素原料は殆んど絶乾に近い状態で貯蔵しないと貯蔵中かなりの角質化を起して反応性を低

第2表 各種関係湿度中に貯蔵した場合に起る角質化

原試料: 10%-NaOH処理-水洗-メタノール置換-ベンゼン置換-60°C, 20min乾燥, $q=86.0\%$, $r=33.1\%$

関 係 湿 度 (%)	貯 蔵 時 間 hr	貯蔵後の水酢酸膨潤吸収量 (%)	水酢酸膨潤吸収量 (q) (%)	角質化度 (r) (%)	貯蔵中の角質化度 (%)
0	120	0	86.0	33.1	0
15	40	4.60	85.4	33.5	0.4
25	40	5.52	83.2	35.3	2.2
40	40	6.96	80.9	37.1	4.0
40	120	8.64	78.4	39.0	5.9
65	40	9.27	77.0	40.0	6.9
65	120	11.7	68.2	46.9	13.8
80	120	14.4	56.2	56.3	23.2
100	100	51.0	121.0	5.84	-27.3

下するものであることは注意しなければならぬ。

(4) 角質化繊維素の活性化

濃厚アルカリ処理のような強膨潤処理を経た繊維素は上述の如く脱水乾燥に際し強く角質化し、各種の反応に対する活性を著しく失うことはよく知られたことである。なかんずく酢酸化反応においては酢酸化混酸の滲透がこの角質化組織により妨害され、反応は極めて顕著に阻害される。従って繊維素の酢酸化にはこの角質化組織の破壊、すなわち活性化が不可欠の前処理工程となっている。本実験には10%苛性ソーダ溶液で常温処理した後一定条件(1日風乾-105°C, 3hr加熱)で乾燥してかなり強く角質化を起した繊維素を試料として各種前処理剤、処理条件による活性化の程度を処理後の試料の角質化度を測定することにより比較しその活性化の機構を考察し、併せて工業的前処理法としての適否を検討した。活性化度 (a) は

$$a = \frac{r_0 - r}{r_0} \times 100\%$$

で表わす、但し活性化処理前の試料の角質化度を r_0 とし、処理後の角質化度を r とする。酢酸化前処理剤としての各種液体の性能は従来も研究されたが定量的に検討したものは比較的少ない。7種の液体について行った実験結果を第3表に示す。処理時間は何れも1hrである。今試みに各液体の凝集エネルギー密度(20°C)と20°Cで前処理後の水酢酸膨潤吸収量 q を比較すると、水酢酸を除けば、 q 、従って活性化度 a は凝集エネルギー密度の大なる液体で処理したもの程大きい値

第3表 各種前処理剤の活性化能力

原試料：10% NaOH 処理，風乾，105°C，3hr熱乾
 $q=26.9\%$

処理時間：1 hr

前 処 理 剤	処理後の水酢酸膨潤吸収量, q (%)				凝集エネルギー密度 cal/cc
	処理温度 20°C	40°C	60°C	煮沸	
水	68.5	64.3	66.4	66.8	551.1
メタノール	54.7	48.8	52.7	—	210.3
エタノール	37.9	38.4	41.8	41.5	163.4
アセトン	35.2	35.5	—	—	98.5
四塩化炭素	30.9	33.3	—	—	85.5
ベンゼン	28.6	29.1	—	32.5	79.4
水 酢 酸	28.0	39.5	48.2	45.2	91.4
エーテル	26.8	—	—	—	54.1

を示している。このことは角質化繊維素の膨潤活性化を無定形繊維素の溶解現象と考えれば合理的に解釈される。すなわち角質化した無定形繊維素の凝集エネルギー密度は知ることができないが恐らくメタノールと水の中間位にあるのではないかと推定される。従って、ここに用いた範囲の液体では凝集エネルギー密度の大きいもの程、角質化繊維素を溶解する力、換言すれば角質化組織を破壊する活性化能力が大きいと考えられる。なお処理温度の影響を見るに水、メタノールの場合40°C処理のものは20°C処理に比較して多少活性化度が低下するが60°C、煮沸と再び増大してくる。これは前処理剤による溶媒と膨潤反応の全熱量変化が僅かながら負、すなわち発熱であるためで、温度が上昇するにつれて再び増大するのは、低温では強く会合しているこれ等処理剤分子が会合をとかれ活性化能力の大きい単分子状態の濃度を増加するためと考えられる。エタノール、アセトン、ベンゼンは温度の上昇に伴ない、何れも次第に活性化能力を増すが、これ等は全熱量変化が正、すなわち吸熱であるためと考えられ、特にエタノールの場合は水、メタノールと同じように会合が解かれるための影響がこれに附加されるため温度上昇によりやや著しく活性化能力を増大するものと考えられる。更に水酢酸の場合は凝集エネルギー密度との関係においても例外であったが、温度の影響もまた例外的に大きく、処理温度20°Cではベンゼンと同等の活性化能力をもつに過ぎないが、60°Cではメタノールのそれに匹敵する活性化能力を有する。水酢酸は周知の如く極めて強く会合し低温では殆んど全部が2

分子会合の状態をとっているが温度上昇に伴ないこの会合は解かれ単分子状態で存在するものの濃度が増大し、活性化能力を増すが、この会合熱が大きいため単分子状態のものの濃度の温度による増え方が比較的大きいものと考えられる。実際工業的の前処理剤として、しばしば水酢酸が用いられるが、上記の実験結果よりすれば少なくとも60°C程度に温度を上昇させねば有効な前処理効果は期待できない。なお従来前処理用酢酸に硫酸あるいは酢酸ソーダを添加することが有効であるとされているが、これについて実験した結果を第4表に掲げる。結果は何れを添加しても活性化能力は殆

第4表 水酢酸の前処理効果に対する添加剤の影響

前処理条件：20°C，1hr

添加剤とその濃度	無添加	1 % 硫酸	5 % 硫酸	10 % 硫酸	1 % 酢酸ソーダ	5 % 酢酸ソーダ
処理後の q (%)	28.0	27.3	28.1	27.2	28.2	26.3

んど変化なく、むしろ多少減少する傾向さえ見られる。すなわち、硫酸等は酢酸化反応そのものの触媒としては極めて有効であるが、角質化組織の破壊による酢酸化前処理には全く効果が認められない。但し触媒としての硫酸を均一に繊維素原料に浸潤させて置く意味の前処理効果は勿論ある訳である。最後に種々の液体で前処理する際の機械的摩擦の与える効果を検討した。結果は第5表に示す。何れも摩擦の効果の大きいこと、

第5表 前処理における機械的摩擦の影響

20°C，1 hr

前 処 理 剤	水	メタノール	エタノール	アセトン	ベンゼン	酢酸	乾燥状態
摩擦しない場合の q (%)	68.5	54.7	37.9	35.2	28.6	28.0	26.9
摩擦した場合の q (%)	138.2	104.2	66.4	73.5	47.2	60.5	34.3

すなわち摩擦により水酸基同志の結合が機械的に破壊されることを示し、膨潤力の強い液体中では特に有効であることが分る。

総 括

繊維素の角質化及び角質化繊維素の活性化を試料の水酢酸膨潤吸収量を測定することにより検討した。得られた結果は次の如くである。

- (1) 脱水乾燥過程において天然繊維素では残留水分

量約 50 %, 10 % 苛性ソーダ処理繊維素では約 80 % 以後角質化が顕著に起る。

(2) 有機液体置換—乾燥により角質化は相当に防止されるが、その際、表面張力小さく、水酸基との親和力小さい非極性液体程角質化防止に有効である。

(3) 角質化を起させないように乾燥した繊維素を適度の関係湿度の容器中に貯蔵すると貯蔵中顕著な角質化を起す。

(4) 角質化繊維素の活性化には凝集エネルギー密度

の大きな液体程有効である。氷酢酸はやや高温で活性化能力を発揮する。

(5) 機械的処理の併用は活性化に極めて有効である。

付記 本研究を行うに当り研究費の一部を文部省科学研究費に負った。記して謝意を表する。

また本研究の前半は繊維学会昭和 28 年秋期研究発表会で、後半は日本化学会第 7 年会 (昭和 29 年 4 月) でそれぞれ発表した。

海外だより

目下アメリカの Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin に留学中の本学会評議員、編集委員松崎啓氏 (東大応用化学科教室) より下記のような便りをいただきましたのでここに掲載いたします。

9 月 25 日ニューヨークよりシカゴに飛び、シカゴからバスで 6 時間半を要し、アプルトンに着く。翌日より The Institute of Paper Chemistry に毎日通う。ここは Tappi に報告を出して世界的に知られている学者が多く、ヘミセルロースの L. E. Wise, リグニンの Dr. Pearl, Dr. Brauns, Dr. Buchanan 等がおられる。Dr. Brauns は最近惜しくも退職されてカナダに移られた。

もう大分前になるが 10 月 6 日 Madison の Forest Products Laboratory を私の指導教授 Dr. Kyle Ward と共に訪問した。そこでアメリカ化学会 (9 月 11 日～16 日ミネアポリスに開かれた) に出席し、さらに西部をまわってちょうど Madison に帰ってきたドイツのダルムシュタット工科大学教授 Dr. Jayme 夫妻にお目にかかる機会を得た。Jayme 夫人は以前われわれの研究所の図書係をしておられたことを聞いたのも興味深い。

Forest Products Lab. では Tappi 37, 336 (1954) に発表されているペーパークロマトグラフィーの装置、その操作法などをたずね、さらに Dr. Jayme の講演を聞いた。講演の内容は既に Das Papier に発表されているようであるが大要次の通りである。——木材の横断面を電子顕微鏡で調べても第一次層はリグニンの層中に埋まっついて直接見ることはできない。クラフトパルプの電子顕微鏡の研究は予想に反して第一次層はその破片が見られるだけで、蒸解により第一次層の大部分が失われ第二次層が表面に露出していることを示した。サルファイトパルプでは逆に第一次層が殆んど完全に残っている。又ビットのまわりに特にリグニンが残存していることが見られた。クラフトパルプを水処理した後乾燥すると、フィブリルが物理的に凝集してくることが認められ、これが角質化の原因と考えられる。——Madison より帰り、Jayme 夫妻とレストランに立寄り御馳走にあずかったが、その時のメンバーは全く International で Dr. Ward (米), Dr. Jayme (独), Mrs. Jayme (Dr. Jayme によればスウェーデン人), Dr. Pridham (J.K.N. Jones の弟子, Bristol 大学出身 英), Miss Lakstigala (ラトビア) と私でお互にレストランの絵葉書にサインして記念にした。

11 月 15 日 2 回にわたり Dr. Richter の「 α セルロースのパルプの調製と性質」と題する講演を聞いた。Dr. Richter はもと Broun Co. にいた人で 1941 年 Eastman Kodak Co. に移り主として高アルファパルプの研究を続けておられる。彼の報文は 1940 年の始めの Ind. Eng. Chem. にたくさんあったと記憶している。講演は Tappi, 38, 129 (March 1955) と殆んど同じであるが大要を次に記す。——所謂 α セルロースのアルカリ抵抗性を説明する因子として分子量、カルボキシル基などの有無のほかには架橋結合が考えられる。架橋には繊維素がベントザンと化学的に結合しているような形の架橋が考えられる。高 α パルプの製造法として亜硫酸パルプの 1. 稀アルカリ高温処理 2. 高濃度アルカリ低温処理と稀アルカリ高温処理の組合せ、クラフトパルプよりの 3. 高濃度アルカリ低温処理、4. 前加水分解法の 4 つの方法が工業的に行われていて、Spruce には第 2 法、Hemlock には第 1 法が行われている。第 3 法にはナッチェスが属する。クラフト法は現在のところ酢化用パルプには不適當である。第 4 法のプリハイドロシス法で水の代りに亜硫酸塩を使っていると釜の腐蝕が起らず、漂白も容易で、色戻りも少い。前加水分解に用いる薬液は 4 回は繰返して使える。