(昭和 37 年 3 月 17 日受理)

天然セルロース繊維の微細構造について

第3報 酸加水分解中に起こる結晶化のアルコリス前処理による防止

東京大学農学部 西村 博・中尾 統一
右田 伸彦FINE STRUCTURE OF NATIVE CELLULOSE FIBERS (III) INHIBITION
OF RECRYSTALLIZATION DURING ACID HYDROLYSIS BY MEANS OF
PREALCOHOLYSIS

By Hiroshi Nishimura, Osakazu Nakao and Nobuhiko Migita

(Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Japan)

It is expected that recrystallization during acid hydrolysis of cellulose fibers can be inhibited to some extent by previously increasing accessibility of the fibers to acid hydrolysis, that is by splitting of the chain molecule and degradating of the morphological structure without rearrangement during the pretreatment. The effect of prealcoholysis as the pretreatment was investigated.

A commercial viscose grade pine sulfite pulp was prealcoholized with 1.0 N-HCl in absolute methanol, ethanol, and n-propanol at the boiling point respectively, washed, and then without drying, subjected to acid hydrolysis with 3.5 N-aq. HCl at 100°C. Amount of highly ordered regions (crystallinity estimated by acid hydrolysis method) and leveling off degree of polymerization were determined to compare the inhibiting effects of alcohols.

Prealcoholysis is effective for inhibiting recrystallization during acid hydrolysis. Among the three, ethanolysis is most preferable for the purpose, at least practically, because methanolysis seems to allow considerable recrystallization by itself. Propanolysis may proceed in excess topochemically, and besides propanolyzed residues retains brown color even after the successive hydrolysis is applied. It was sufficient to preethanolize for 30 min. under the experimental conditions. Prealcoholysis is effective also to prevent humification during hydrolysis.

Hydrocellulose obtained by preethanolysis for 1/2 hr and successive hydrolysis for 1/2 hr contained no molecule of degree of polymerization over 300, while hydrocellulose obtained by hydrolysis for 2 1/2 hr without the pretreatment contained molecules of degree of polymerization over 500.

(Received March 17, 1962)

I. 緒 言

セルロース繊維を酸加水分解する際に二次的に結晶化が起きることは古くから知られている。この結晶化は酸加水分解法によって微細構造を推定する場合の最大の障害となっており、その防止法として、試料にあらかじめ酸化¹⁻³⁾、あるいは酢化前処理⁴⁾を施す方法や、媒体にアルコール水溶液^{2,4)}、またはメタノール⁵⁾を用いる方法などがすでに発表されている。しかしながら、酸化前処理法加水分解残渣は、通常の加水分解残渣に比べて遙に希薄な NaOH 溶液に完溶し、ミセルも酸化による変質をはなはだしく受けているおそれがあり^{2,3)}、酢化前処

理は反応が不均一に過ぎる懸念がある³⁾。また、アルコール水溶液中で加水分解する方法は効果が低く²⁾、加水分解のかわりにメタノリシスを行なう方法では処理中に酸濃度が低下するため⁵⁾、反応の動力学的取扱いができない。

われわれは次のような見地から、HCl の無水アルコール溶液を用いて試料をあらかじめ短時間解重合処理し、その後に HCl 水溶液で加水分解することによって結晶化を防止できるのではないかと考え、その効果を検討した。(1) 一般に加水分解条件が苛酷である程結晶化の程度は少い。この現象は、分子鎖が切断されて生じた末端セグメントの一部は、苛酷な加水分解条件下で

は、隣接する分子鎖と配列して結晶化を起こす以前にさらに切断され、溶解除去されるからであると考えられている⁹⁾。すなわち、結晶化の程度は、末端セグメントの切断溶解速度と結晶化速度の相対的大きさに支配される。もし、結晶化を抑制しながら分子鎖をあらかじめある程度まで切断しておいた後に加水分解を行なうことができれば、前解重合処理による分子鎖の切断は、加水分解における末端セグメントの切断、溶解速度を高めるのと同様の効果をおよぼし、結晶化は抑制されるであろう。結晶化の大部分は加水分解反応の極めて初期に起こることが知られているので^{7,8)}、加水分解初期の結晶化を抑制するだけで十分な効果が期待できるであろう。(2) セルロース繊維は強固な形態学的構造を持っており、加水分解初期には試薬による繊維の膨潤を抑制する。これは試薬に対する繊維全般の accessibility を低下させ、末端セグメントがさらに切断溶解される機会を減らし、結晶化を促進するであろう。したがって、結晶化を抑制しながら繊維の形態学的構造を破壊しておくことができれば、結晶化は抑制されるであろう。これら2つの効果を目的として行なう前解重合処理にはアルコリスが適していると思われる。すなわち、セルロース繊維のアルコリスは酸加水分解と同様に酸触媒反応であり⁹⁾、平衡重合度を与え^{8,9)}、重量損失から追跡した反応は初期の急速な反応と後期の緩やかな反応に分かれるので^{8,9)}、少くとも反応初期ではアルコリスは試料の低配列性領域に選択的に起こると考えてよい。そして短時間アルコリスした残渣は低配列性領域を多く含むことが知られており^{8,9)}、アルコリスでは結晶化は抑制されていると考えられる。

初めに市販ビスコース用アカマツ亜硫酸パルプをメタノリス、エタノリス、またはプロパノリスして、これらの処理が所期の目的にかなっているかどうかを検討し、次にこれらの前処理を施した試料を加水分解して結晶化防止効果を比較した。

II. 実験方法

1. アルコール-HCl の調製

市販無水メタノール、エタノール、n-プロパノール(以下それぞれ MeOH, EtOH, PrOH と略記する)に室温で乾燥 HCl ガスを吹き込み、HCl 濃度を 1.0 N にした。

2. 試料のアルコリス

あらかじめ解砕した市販アカマツ DSP を、15min 予熱して沸騰させておいた 150 倍量のアルコール-HCl に入れ、逆流冷却器下に湯浴中でそれぞれ沸点で処理した。処理を終れば直ちに冷水で冷却した後、残渣を回収した。引き続き加水分解する場合には残渣を冷水で洗

浄するだけに止めたが、アルコリス残渣についで直接測定を行なう場合には、冷水で洗浄、メタノール、エーテルで置換し、60°C で送風乾燥、ついで P_2O_5 上で 60°C で減圧乾燥した。処理時間による酸濃度の変化は濾液について測定した。

3. 試料の酸加水分解

アルコリスした残渣を冷水で洗浄し、そのまま乾燥しないで HCl 水溶液で加水分解した。酸濃度は残渣に含まれている水を考慮して、最終的に 3.5N になるようにした。液比は 1:100 とし、逆流冷却器下に沸騰湯浴中で行なった。残渣は熱水、5%アンモニア水、さらに熱水で洗浄した後、アルコリス残渣と同様に置換、乾燥した。

4. 高配列性領域量(いわゆる酸加水分解による結晶領域量, Co) の測定

アルコリス後の試料重量に対する収率を用いて、常法により片対数グラフ上で外挿によって求め、アルコリスによる溶出部分を accessible 部分と見なして、アルコリス前の試料に対する%に換算した。

Fig. 1. Decrease in concentration of acid (A) and increase in amount of water (B) in alcohol-HCl solution vs. time of alcoholysis at boiling point. Amount of water was calculated on the assumption that alcohol and HCl react as $ROH + HCl = RCl + H_2O$.

5. 重合度の測定

酸化銅アンモニア溶液を用いて測定、計算した。

6. 水分吸着量の測定

減圧乾燥した試料の 20°C, 65% R. H. での平衡吸着量を求めた。

III. 結果と考察

まずアルコール-HCl 前処理が緒言で述べた目的に沿うかどうかを検討し、さらに前処理の時間を決定するための実験を行なった。実用性を考慮して、温度はそれぞれ沸点を選び、酸濃度はすべて 1N として、処理時間だけを変化させた。

すでに触れたようにアルコール-HCl を放置するとアルコールと HCl が反応して水が生成する。この水の生成は本実験の目的から見て好ましいものではないので、沸点で処理した場合に生成する水の量を追跡した。ただし水は次式

によって生成するとして、酸濃度の変化から計算によって求めた。酸濃度の変化を Fig. 1-A に、水生成量を Fig. 1-B に示す。この図の時間 0 での酸濃度は試薬を室温から沸点まで予熱 (15 min) した後のものであり水の生成量はその後に生成した量を示すが、Table 1 に示したように予熱の際の水の生成量はわずかであった。用いたアルコール中に初めから存在した水の量、および HCl を吹き込んでいる間に生成した水の量は測定しなかったもので、Fig. 1 の値は試薬中に存在する水の全量よりは少いはずであるが、本実験はアルコールの種類による水の生成量を比較するものであるので、それらの水の量は無視した。この結果によれば、用いたアルコールの中では EtOH が最も水の生成量が少く、最もすぐれていると思われる。ただし生成した水の量は微量であり、この程度の量の水が前処理中の結晶化にどのような役割を果たすかはわからない。

アルコールシス時間による収率の変化を Fig. 2 に、重合度の変化を Fig. 3 に示す。メタノリシスとエタノリシスでは平衡重合度に達しているが、その値は同じ酸濃度での加水分解の場合よりも低い。平衡重合度を残渣粒子の長さに対応するものと考えれば、解重合処理はアルコールシスの場合の方がミセルの長軸方向での転移域のより深部にまで達したことになり、結晶化防止効果があると考えることができる。エタノリシスによる平衡重合度はメタノリシスによる値よりも低い。この差が EtOH は MeOH にくらべて極性が低く、沸点が高く、アルコールシス中に生成する水の量が少いことなどのために、結晶化を起こす程度が低いことによるものか、または Va-

Fig. 2. Weight loss due to alcoholysis at boiling point.
(initial HCl concentration = 1.0N)

Fig. 3. Changes in degree of polymerization due to alcoholysis at boiling point.
(initial HCl concentration = 1.0N, DP of untreated pulp = 760)

Table 1. Decrease in concentration of acid and increase in amount of water in alcohol-HCl solution during preheating from room temperature to boiling point. Amount of water was calculated from change in concentration of acid.

alcohol	concentration of HCl			increased amount of water (mg/cc)
	prior to heating (N)	after heating (N)	difference (N)	
methanol	0.990	0.962	0.028	0.50
ethanol	1.013	0.991	0.022	0.40
n-propanol	1.010	0.929	0.081	1.46

ley⁵⁾ が推定したように、EtOH の極性が低いために固相セルロースの表面での酸濃度が高いことによるものかはわからない。いずれにしてもエタノリシスはメタノリシスよりも前処理として少くとも実用的にはすぐれていると考えられる。プロパノリシスではまだ平衡重合度に達していない。Fig. 2 と比較すれば明らかなように、他の場合に比べてプロパノリシスでは同一重合度に解重合されるまでにははなだしく多量の試料の溶出が起きており、特にトポケミカルな反応が起きている可能性が多い。

Fig. 4. Changes in moisture regain due to alcoholysis at boiling point (initial HCl concentration=1.0 N, moisture regain of untreated pulp=7.3%).

Fig. 5. Changes in moisture regain vs. weight loss due to alcoholysis at boiling point.

い。

Fig. 4. に残渣の水分吸着量の変化を示す。反応初期の急激な水分吸着量の低下は、非晶領域の除去と結晶化によって起こると考えられている。そこで非晶領域の除去による水分吸着量の低下を消去して、結晶化の程度を比較するために、水分吸着量と溶出量との関係求めたのが Fig. 5 である。同図によれば、エタノリシした場合が水分吸着量が最も高く、その極小値は最も多量に非結晶部分が除去された後に現われるので、前処理中に起きる結晶化は最も少いと思われる。メタノリシスは加水分解よりも低い値を与えており、重合度の場合とは異なって結晶化がはなだしいように見受けられるが、溶出量が増すに従って加水分解の場合の値に近ずき、また極小値はより多量の非晶部分の溶出の後に現われているので、残渣の洗浄、乾燥中に起きた誤差によるものかもしれない。プロパノリシスはここでも異常な挙動を示している。なおプロパノリシス残渣は褐色に着色しており、それは加水分解しても除かれなかった。

以上の結果から、アルコールシス前処理は加水分解中に起こる結晶化の防止に有効であると考えられ、用いた3種のアルコールの中では EtOH が最も有望であると予想される。次にこれからの結果に基づいて、アルコールシス前処理を施した後加水分解し、結晶化防止効果を比較した。

前処理の時間は次のように選んだ。すなわち、(1)解重合が相当進み、試料の形態的構造は破壊されているが、まだ平衡重合度に達せず、水分吸着量も極小値に達しておらず、低配列性領域を多量に残していると考えられる時間として 15min, (2)解重合が十分進んで平衡重合度に達し、水分吸着量も平衡値に達して、低配列性領域がほとんど除かれたと考えられる時間として 4hr, (3)さらに最も有望と思われる EtOH については、15min の場合

Fig. 6. Changes in degree of polymerization of prealcoholized pulp due to successive hydrolysis with 3.5N aq. HCl in boiling water bath.

Table 2. Effect of pre-alcohololysis for inhibiting crystallization during hydrolysis. Pre-alcohololysis —with initial conc. of HCl 1.0 N, cellulose/liquor=1/150, at boiling point. Hydrolysis —with 3.5 N aq. HCl, cellulose/liquor=1/100, in boiling water bath

alcohol	time of pre-alcohololysis (hr)	alcoholized residue			amount of highly ordered region (Co)* (%)	rate const. of hydrolysis (Kc) (hr ⁻¹ × 10 ⁻⁴)	DP after hydrolysis for 1 hr
		yield (%)	DP	moisture regain (%)			
not pretreated	—	—	760	7.3	95.1	92	157
MeOH	1/4	99.4	258	6.4	94.2	114	142
	4	96.2	156	6.2	93.8	120	137
EtOH	1/4	98.2	192	7.0	92.0	118	139
	1/2	96.8	173	6.9	90.2	118	135
	4	93.5	136	6.8	89.8	120	134
n-PrOH	1/4	97.8	268	6.4	87.9	122	133
	4	90.0	151	7.0	83.6	120	124

* known as so called crystallinity estimated by acid hydrolysis method, calculated basis not pre-treated material.

より解重合が進んでいるが、なお低配列性領域を相当残していると思われる時間として 30min を選んだ。

以上の各時間だけアルコール前処理した試料を、乾燥しないで引き続き 3.5 N-aq. HCl で加水分解して求めた高配列性領域量（いわゆる酸加水分解法による結晶領域量, Co), 同領域の反応速度恒数 (Kc), 平衡重合度を Table 2 に、また加水分解による重合度の変化を Fig. 6 に示す。ただし Table 2 に掲げた Co は前処理による溶出量を補正し、未処理試料に対する%で表わしてある。この結果によれば、アルコール前処理によって Co, 平衡重合度は減少しており、アルコール前処理によって試料の HCl に対する accessibility が高まり、加水分解が転移域のより深部にまで達したことを示すように思われ、アルコール前処理は結晶化防止に有効であるといえることができる。なおアルコール前処理を施すと、フミン質の加水分解残渣への付着が少い。これはフミン化の主因である試料の accessible な領域が前処理中に大部分溶解し、洗浄によってアルコール廃液とともに除去されるので、その後長時間加水分解してもフミン化が起き難いと思われる。残渣に付着した少量のフミン質は 5% アンモニア水によって容易に除去できる。

3 種のアルコールの中では、結晶化防止効果は PrOH が最も大きく、MeOH が最も小さい。しかしながらすでに述べたように、プロパノリシスは特にトボケミカルに進むおそれがあり、また試料が褐色に着色して、その色は加水分解しても除かれないので、前処理にプロパノリシスを行なうのは危険である。したがって EtOH が最も適していると考えられ、この結果は前の実験の結果

から予想したところと一致している。メタノリシス前処理はほとんど効果がなく、前処理中にすでに相当の結晶化が起きるようである。この結果は、人絹はメタノリシス中にはなほだしく結晶化を起こすことを述べた上代ら²⁾, Nelson ら¹⁰⁾ の結果と一致している。

前処理時間を延長すると、いずれのアルコールでも結晶化は一層防止されているように見受けられるが、エタノリシスの場合、前処理時間 30min までは時間の延長とともに結晶化防止効果が比較的急激に進むのに対して、さらに 4hr に延長しても、もはやほとんど変化はなく、前処理の効果はほぼ 30min で限界に達したものと思われる。

以上アルコール前処理の結晶化防止効果を比較したが、アルコールの種類と前処理時間が異なれば Co, 平衡重合度は変化するのである。この事実、高配列性領域加水分解速度恒数 (Kc) はほとんど変化しなかった。この事実は、前処理条件を変えた場合に認められる結晶化防止効果の差は、前処理試薬の性質の相違が試料の aq. HCl に対する accessibility の向上と前処理中の結晶化の程度に本質的な差を作り出すことによるものではなく、単に前処理中に起きた分子鎖の切断、溶解の程度の差による相違に過ぎないのではないかと懸念を抱かせる。もしそうであれば、前処理試薬の優劣の上記の比較は無意味であり、アルコールの種類には無関係に、あらかじめどの程度にまで解重合するかによって Table 2 の種々の値が決定されることになる。この点を確かめるために、前処理による溶出量と Co の関係を求めた結果が Fig. 7 である。この結果によれば、前処理による溶出量と Co の関係はアルコールの種類によって異なっており、アル

Fig. 7. Relation between amount of highly ordered region estimated by prealcoholysis-hydrolysis method and weight loss due to prealcoholysis.

コールの種類による結晶化防止効果の相違はアルコールの性質の違いがもたらす本質的なものであると考えられ、上記の懸念は解消した。したがって Co 、平衡重合度の差を決定するものは前処理の後に成る加水分解初期の反応であって、前処理によって作り出された試料の accessibility の向上の程度の差が加水分解初期の溶出量を変え、結晶化防止効果が変わるものと考えられる。

以上のようにアルコール前処理は結晶化防止効果を持ち、本実験で用いたアルコールの中では EtOH が最もすぐれていると思われるが、エタノリシス前処理を行っても高配列性領域はまだ約 90% もあり、X線広角回折法による結晶領域量に比べればかなり高い。化学的方法による場合には、高配列性領域と低配列性領域の割合は試薬の浸透できる範囲によって決定されるので、X線法による結晶領域量との差がすべて結晶化によるものとは考えられないが、この点についてはなお検討を要すると思われる。しかしながら、前処理をほどこさない試料を 3.5N HCl で加水分解して得られた残渣の重合度分布には、加水分解時間が $2\frac{1}{2}$ hr に達した場合にもなお、重合度 500 以上の分子鎖が含まれていたのに対し

て、エタノリシス前処理を $1\frac{1}{2}$ hr ほどこした場合には、加水分解時間 $1\frac{1}{2}$ hr ですでに重合度 300 以上の分子鎖が全く含まれていなかったの、本法の結晶化防止効果はかなり高いと考えてよいと思われる。

IV 総 括

(1) 市販アカマツ DSP を 1.0N-HCl-MeOH, EtOH, n-PrOH 溶液で沸点で前解重合処理し、その後 3.5N-HCl 水溶液で加水分解し、 Co および重合度を測定して結晶化防止効果を比較した。

(2) アルコリシス前処理は結晶化防止効果を持つことを認めた。

(3) 3種のアルコールの中では、少なくとも実用的には EtOH が最もすぐれている。

(4) 本実験条件下では、エタノリシス時間は 30min で十分であると思われる。

(5) アルコリシス前処理を行なうと長時間加水分解してもフミン化が少く、残渣に付着した少量のフミン質は 5%アンモニア水で容易に除去できる。

文 献

- 1) W. E. Roseveare; *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 168 (1952)
- 2) 万木正; 東京大学工学部, 学位論文, p.57(1955)
- 3) T. Kōshiro, K. Yagami, E. Shiratsuchi, T. Fujimura; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 606(1958)
- 4) 前田弘邦; 織学誌, **12**, 6 (1956)
- 5) R. B. Valley; *Text. Res. J.*, **25**, 930 (1955)
- 6) O. A. Battista; *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 502 (1950)
- 7) F. C. Brenner, V. Frilette, H. Mark; *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 877 (1948)
- 8) E. H. Daruwalla, P. Subraminam; *Text. Res. J.*, **27**, 827 (1957)
- 9) R. E. Reeves, L. W. Mazzeno, Jr., C. L. Hoffpauir; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4773 (1950)
- 10) M. L. Nelson, L. Segal, T. Mares, J. J. Creely; *J. Polymer Sci.*, **20**, 29 (1956)