(昭和37年4月28日受理)

天然セルロース繊維の微細構造について

第4報 酸加水分解中に起こる結晶化のアルカリ性ハイポブロマイト酸化前処理による防止

東京大学農学部 西村 博・中尾 統一
小川 栄三・右田 伸彦

FINE STRUCTURE OF NATIVE CELLULOSE FIBERS (IV) INHIBITION OF RECRYSTALLIZATION DURING ACID HYDROLYSIS BY MEANS OF PREOXIDATION WITH ALKALINE HYPOBROMITE

By Hiroshi Nishimura, Osakazu Nakao, Eizō Ogawa, Nobuhiko Migita
(Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Tokyo, Japan)

In order to inhibit recrystallization during acid hydrolysis, a commercial viscose grade pine sulfite pulp was preoxidized with 0.1 N NaOH-0.1 N NaOBr solution for various hours at 25°C, washed, dried, and then subjected to hydrolysis with 3.5 N aq. HCl at 100°C. Amount of highly ordered regions (crystallinity estimated by acid hydrolysis method), degree of polymerization and moisture regain of resulting hydrocellulose were determined to compare the inhibiting effects.

Preoxidation should be carried out for the hours corresponding to the inflexion point of the time of oxidation vs. oxygen consumption curve. The preoxidation for less hours gives an imperfect inhibiting effect, and that for more hours causes oxidative degradation of the highly ordered regions.

The preoxidation method is more effective than the preethanolysis method described in the previous paper. Preoxidation after preethanolysis which increases accessibility of fiber to the oxidizing reagent gives only a slightly higher effect, showing that recrystallization is inhibited perfectly by the preoxidation method. However, hydrocellulose obtained by this method contains more carboxyl and carbonyl groups than ordinary one, though the absolute amounts are low. Therefore, the preethanolysis method without successive preoxidation is recommended when hydrocellulose is prepared as a sample for further investigation.

(Received April 28, 1962)

1. 緒 言

前報¹⁾では、セルロース繊維をあらかじめ短時間アルコリスした後加水分解することによって、酸加水分解中に起きる結晶化を防止する方法を報告した。本報では、試料をあらかじめアルカリ性 NaOBr で酸化前処理した後加水分解する方法の結晶化防止効果を検討した。

セルロース繊維を酸化前処理して低配列性領域の水酸基を他基に変え、分子鎖の規則性を失わせておくことによって結晶化を防止しようとする試みには、Roseveare²⁾ 万本³⁾ の $K_2Cr_2O_7$ 酸化前処理法や、神代ら⁴⁾ の $Pb(CH_3COO)_4$ 酸化前処理法がある。これらの方法はいずれも結晶化防止効果を持つが、得られた加水分解残渣は通常の加水分解残渣にくらべて遙かに稀薄な NaOH 水溶液に完溶することも認められており^{3),4)}、酸化は試料

の低配列性領域だけでなく、ミセルにまでおよぶおそれがある。その原因は酸化前処理がか酷に過ぎることにあるのではないかと考えられるので、われわれはこの点に留意して実験を行ない、酸化前処理法の結晶化防止効果を改めて検討した。また、前報¹⁾で述べたエタノリス前処理によつて試料の酸化剤に対する accessibility を高め、さらに酸化処理を行なった場合の結晶化防止効果を検討した。

酸化剤としてはアルカリ性 NaOBr を用いた。われわれの経験によると、 $K_2Cr_2O_7$ で酸化前処理した残渣にはクロムが付着し⁵⁾ その後の取り扱いに不便である。NaOBr にはこのような欠点がなく、セルロース繊維の低配列性領域を選択的に酸化し⁶⁾、しかも酸化は $K_2Cr_2O_7$ の場合よりも均一に進行することが知られている⁷⁾。

2. 実験方法

1. 試料の酸化

アルカリ性 NaOBr によるセルロース繊維の酸化は、accessibility の測定や変質セルロースの調製を目的として、Birtwell ら⁸⁾ や Davidson⁷⁾ によって試みられている。本実験では Davidson にならつて 0.1 N·NaOH-0.1 N·NaOBr 水溶液を用いた。

試薬は Davidson の方法によつて、KBrO₃, KBr の H₂SO₄ 酸性溶液に NaOH を加えて調製した。NaOBr は過剰の Na₂As₂O₃ と I₂ 標準溶液によつて逆滴定で標定し、0.1±0.005 N にした。NaOH は少量の H₂O₂ を加えた後、メチルレッドを指示薬として HCl で標定し、0.1±0.01 N にした。

試料には前報¹⁾と同一の、あらかじめ解砕した市販ビスコース用アカマツ亜硫酸パルプを用いた。共栓つき褐色フラスコに入れた試料に 100 倍量の酸化剤を加え、所定温度で種々の時間酸化し、残渣をガラスフィルター上に回収し、冷水で洗浄、メタノール、エーテルで置換し、60°C で送風乾燥した。収率を求める場合には、残渣をさらに 105°C で恒重乾燥した。また濾液について NaOBr 濃度を測定し、初期濃度との差から酸素消費量を算出した。

2. 試料のエタノリス酸化

前報¹⁾で最適と認めた条件に従い、1 N-HCl-無水エタノール溶液で 30 min 沸点でエタノリスした。残渣は冷水で洗浄、そのまま乾燥しないで酸化し、前項と同様に洗浄乾燥した。NaOBr, NaOH 濃度は、エタノリス残渣に含まれている水を考慮して、最終的に 0.1 N になるようにした。

3. 前処理試料の酸加水分解

前処理した風乾試料を、100 倍量の 3.5 N-HCl で逆流冷却器下に沸騰湯浴中で加水分解した。残渣は熱水、5%アンモニア水、熱水で洗浄した後、前々項と同様に置換、乾燥した。

4. 高配列性領域量 (Co),

同領域加水分解速度恒数 (Kc), 重合度, 吸

湿量の測定

前報¹⁾と同様に行つた。

5. カルボニル基の定量

Ant-Wuorinen ら⁹⁾の方法に従い、HCl で脱灰した試料を塩酸ヒドロキシルアミンでオキシム化し、遊離した HCl を pH 滴定によつて求め、カルボニル基量を算出した。ただし、pH メーターに十分な精度が得られなかつたので、定量値は幾分不正確である。

6. カルボキシル基の定量

祖父江ら¹⁰⁾の方法に従い、HCl 脱灰した試料を Ca (C H₃COO)₂ 溶液に浸し、ベース交換によつて消費された Ca⁺⁺ の量を処理前後の液の Ca⁺⁺ 濃度の差から求めた。Ca⁺⁺ はエリオクロムブラック T を指示薬とし、エチレンジアミン四酢酸で定量した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 25, 35, 45°C で酸化した場合の時間と酸素消費量の関係を示す。酸化時間を延長すると、一度酸化を受けて切断、溶出した部分がさらに酸化され、酸素を消費するので⁸⁾、図の 0 mol/C₆H₁₀O₆ がそのまま酸化された無水グルコース残基の量と比例はしないが、それにしても 35°C および 45°C での酸素消費は極めて急激であり、低配列性領域の酸化と、高配列性領域の酸化を明瞭に区別できないので、これらの温度は不適当である。それに対して 25°C では反応の進行はゆるやかであり、

Fig. 1. Relation between oxygen consumption and time of oxidation with N/10 NaOH-N/10 NaOBr solution at various temperatures.

Fig. 2. Changes in degree of polymerization and weight loss during oxidation with N/10 NaOH-N/10 NaOBr solution at 25°C.

初期の比較的急速な反応と、後期の比較的緩やかな反応に大別できる。緒言で触れたように、アルカリ性 NaOBr は反応初期にはセルロース繊維の低配列性領域を選択的に酸化するので、これらの2部分は、低配列性領域の酸化と高配列性領域の酸化を示し、初期反応から後期反応へ徐々に移行する部分は転移域の酸化を示すと思われる。Fig. 2 は 25°C での酸化時間と重量損失および重合度の関係である。重量損失は酸素消費量とほぼ同じ形をとって増加する。また重合度は酸化時間 4 hr で約 150 に低下し、この値は本試料を 3.5 N-HCl で加水分解して得られる平衡重合度にほぼ等しい。これらの結果は上記の反応曲線の各部分と微細構造上の各部分との関係についての見解を裏づけるものである。従つて以後の実験では 25°C を用いることにした。

以上の結果から酸化前処理時間として次の3点を選んだ。すなわち、(1) 低配列性領域の酸化が大体終わっているが、高配列性領域の酸化はまだほとんど始まっていないと考えられる時間として、Fig. 1 の屈曲点に近い 2 hr、(2) 酸化がまだ低配列性領域の一部でしか起きていないと考えられる時間として 1 hr、(3) 低配列性領域の酸化が終わり、ある程度高配列性領域も酸化されていると考えられる時間として 4 hr の3点を選んだ。

これらの時間酸化前処理した試料を加水分解して求めた Co, Kc を

Table 1 に示す。ただし、ここに掲げた Co は、前処理による溶出部分を低配列性領域と見なして補正し、未処理試料に対する % で表わしてある。Fig. 3 に加水分解による重合度の変化を、Fig. 4 に吸湿量の変化を示す。酸化前処理を施すと Co, 平衡重合度は明らかに低下し、長時間加水分解して得られる残渣の吸湿量の一定値は増加している。長時間加水分解残渣の吸湿量の一定値はミセルの比表面積に対応すると考えられているので¹¹⁾、この結

果は酸化前処理によつて結晶化が阻害され、前処理を施さない場合に比べて、加水分解は転移域のより高配列性の部分にまでおよんで、高配列性領域の量が減少し、また高配列性粒子はより小さくなったことを示すものと考えられる。ここに用いた酸化剤は 0.1 N-NaOH 溶液であるが、0.1 N-NaOH 単独の溶液に同温度で 4 hr 浸せきした場合には、Co は増加し、吸湿量は低下しており結晶化はむしろはなはだしくなったことを示している。セルロース繊維を水に浸せきするだけでも若干の結晶化が起きることが知られているので¹²⁾、この場合には若干の結晶化が起きたのであろう。一方平衡重合度は低下しており、この点からは結晶化は抑制されたかのように見受けられる。これらの結果は、結晶化はミセルの長

Fig. 3. Changes in degree of polymerization due to acid hydrolysis with 3.5 N HCl in boiling water bath after preoxidation with N/10 NaOH-N/10 NaOBr solution at 25°C.

Table 1 Effect of preoxidation for inhibiting crystallization during acid hydrolysis.
oxidation : with N/10 NaOH-N/10 NaOBr Soln., at 25 °C, cellulose/liquor=1/100

pretreatment	time of preoxidation (hr)	oxidized residue			amt. of highly ordered regions ^{c)} (Co; %)	rate const. of hydrolysis (Kc; hr ⁻¹ ·10 ⁻⁴)
		yield (%)	DP	moisture regain (%)		
no pretreatment	—	—	(760)	(7.3)	95.1	92
steeping in N/10 NaOH ^{a)}	—	—	(700)	(7.2)	95.3	82
preoxidation	1	97.4	217	7.0	90.8	98
	2	95.5	175	7.2	84.9	110
	4	91.5	153	7.1	81.8	110
preoxidation after prealcoholysis ^{b)}	1/2	95.2 ^{d)}	158	7.5	88.6	140
	1 1/2	92.3 ^{d)}	150	7.7	83.8	143
	3 1/2	88.7 ^{d)}	137	7.8	81.2	143

a) at 25 °C for 4 hr

b) preethanolized for 1/2 hr with 1 N-HCl (initial conc.) in absolute ethanol at boiling point

c) known as crystallinity estimated by acid hydrolysis method, calculated basis material prior to the pretreatments

d) calculated basis material prior to the preethanolysis

Fig. 4. Changes in moisture regain due to acid hydrolysis with 3.5 N-HCl in boiling water bath after preoxidation.

Fig. 5. Relation between amount of highly ordered regions (so called crystallinity) estimated by preoxidation-hydrolysis method and time of preoxidation.

軸方向転移域でのみ起きるのではないことを示しているのではないかとと思われる。その機構は、わからないが、いずれにしろ、平衡重合度の低下はわずかである。

結晶化防止効果は酸化時間が長い程高いように見受けられ、Fig. 5 に示すように、前処理時間2hrまではCo低下は比較的確著であるが、4hrに延長してもはや著しくは低下しない。同様の関係はFig. 6の酸素消費量とCoの関係にも認められる。先に推測したように本実験条件下では4hrの酸化では試料の高配列性領域の酸化もある程度起きており、同時に高配列性領域の一部は溶解していると考えられる。一方、前処理中の溶出部分はすべて低配列性領域とみなしてCoを算出しているため、4hr前処理の場合のCoは過小値を示しているはずであり、2hr前処理の場合のCoとの差はさらに小さいはずである。またKcは2hr以上ではもはや不変であり、後に述べるように、2hr前処理試料の加水分解残渣には酸化によって生じたカルボキシル基が少量ながら残存しており、高配列性領域でもすでにわずかながら酸化が起きていると考えられるの

Fig. 6. Relation between amount of highly ordered regions estimated by preoxidation-hydrolysis method and oxygen consumption in preoxidation.

で、2hr 前処理の結果は、この方法で得られる最高の効果を示しているとみなしてよいであろう。

酸化前処理による結晶化防止効果がほぼ限界に達したと考えられる2hr 前処理の場合の Co は 85% であり、前報¹⁾のエタノリシス前処理法によつて得られた 90% とくらべれば、結晶化防止効果は1段と高いと考えられる。そしてこの値は、最近発表された X-線広角回析法による市販ビスコース用針葉樹亜硫酸パルプの結晶領域量、80~81%¹³⁾にかなり近い。化学的方法では高配列性領域量は用いられた試薬に対する試料の accessibility によつて決定され、X-線的に結晶配列をとつていなくても、それに近い配列度を持つ部分は高配列性領域として定量されるはずである。したがつて、この結果は 2hr の酸化前処理によつて結晶化はほとんど完全に防止されたことを示すものと考えられるが、もし結晶化防止が不十分であるならば、試料の酸化剤に対する accessibility をあらかじめ高めておいた後に酸化前処理を施せばさらに高い結晶化防止効果を得ることができるであろう。前報¹⁾の結果によれば、エタノリシス前処理は試薬に対する試料の accessibility を高める効果を持つので、試料をエタノリシスした後酸化して結晶化防止効果を検討した。

前報で最善と認めた条件に従つて、1 N-HCl-無水エタノール溶液で沸点で 30 min エタノリシスした試料を、乾燥しないで 25°C で酸化した場合の酸化時間と酸素消費量、収率、重合度の関係を Fig. 7 に示す。

無処理試料の酸化の場合と同様に、反応は初期の比較的急速な部分と後期の比較的ゆるやかな部分とに分かれる。前と同様に考えて、酸素消費量曲線の屈曲点に相当

する 1½ hr とその前後の 1/2hr および 3½ hr を酸化前処理時間として選んだ。

これらの時間前処理した試料を加えて水分解して得た結果を Table 1, Fig. 8 および 9 に示す。また Co と酸化時間および酸素消費量の関係を Fig. 10 および 11 に示す。前と同様に考えれば、この方法で得られる最高の効果は前処理 1½ hr の場合の結果に示されており、その場合の Co は 84% に低下している。

以上のように、試料をエタノリシス前処理した後さらに酸化前処理すると、酸化前処理だけを行なつた場合よりも低い Co が得られるが、その差はわずか 1% に過ぎない。この

Fig. 7. Changes in oxygen consumption, weight loss and degree of polymerization during oxidation with N/10 NaOH-N/10 NaOBr solution at 25°C after preethanolysis with 1 N-HCl in absolute ethanol at boiling point for 1/2 hr.

Fig. 8. Changes in degree of polymerization due to acid hydrolysis with 3.5 N-HCl in boiling water bath after preethanolysis with N. HCl in absolute ethanol at boiling point for 1/2 hr, and successive preoxidation with N/10 NaOH-N/10 NaOBr solution at 25°C.

Fig. 9. Changes in moisture regain due to acid hydrolysis with 3.5 N-HCl in boiling water bath after preethanolysis and successive preoxidation.

Fig. 10. Relation between amount of highly ordered regions estimated by preethanolysis-preoxidation-hydrolysis and time of preoxidation of preethanolized samples.

事実から、酸化前処理だけを行なつて得られた Co は、化学的方法において本来 accessible でない領域、すなわち高配列性領域の量を示すものであり、同法によつて結晶化はほとんど完全に防止されていると考えられる。この Co の値と前処理を施さない場合の Co の値の差 10

%は、Howson¹⁴⁾ が木材パルプ加水分解残渣の吸湿比の変化から、加水分解初期の結晶化が Co を増加させる量として推定した 9 % とほぼ一致している。

以上、試料を酸化時間—酸素消費量曲線の屈曲点まで酸化前処理することによつて結晶化をほとんど完全に防止できるという結果を得た。しかしながら、緒言で述べたように、従来の酸化前処理法によつて結晶化を防止して得た加水分解残渣は、通常の加水分解残渣よりも低濃度の NaOH に完溶する。この事実は酸化が高配列性領域の内部にまでおよんでいることを想像させるものであり、もしそうであれば、加水分解残渣を試料としてさらに実験を進めるのは危険である。そこで加水分解残渣の酸化変質度を知るために、加水分解残渣のカルボニル基とカルボキシル基を定量した。結果を Table 2 に示す。先に述べたように、カルボニル基の定量精度はやや低い、大体の比較には差支えないと思う。この結果によれば、酸化前処理加水分解残渣のカルボニル基およびカルボキシル基含量は前処理を施さない場合に比べて明らかに高い。しかしながらその絶対量は比較的僅かであるので、酸化はほぼ予想どおりに高配列性領域の内部にはおよんでいないとみなされ、上記の結論は妥当であると思われる。一方この結果は、酸化によつて生成したカルボニル、カルボキシル基の一部はかなり高い配列度の領域にも存在することを示しており、これらの方法によつて結晶化を防止した加水分解残渣を用いて実験をさらに行なう場合には注意を要すると思われる。さらに、酸化前処理法を用いる場合には、酸化が高配列性領域におよばない程度に止めるために、個々の試料について複雑な予備実験を行なわなければならないことを考慮すると結晶化防止効果は幾分低くとも、エタノリス前処理だけに止める方が好ましい場合が多いと思われる。

Fig. 11. Relation between amount of highly ordered regions estimated by preethanolysis-preoxidation-hydrolysis method and oxygen consumption during preoxidation of preethanolized samples.

Table 2 Increase in carboxyl- and carbonyl-content of hydrocellulose due to preoxidation

treatment ^{a)}	yield (%)	carboxyl (mMol/100g)	carbonyl (mMol/100g)
none	100	3.1	1.1
hydrolysis for 1 hr	92.3	1.2	4.8
preoxidation for 2 hrs—hydrolysis for 1 hr	82.8	7.4	9.0
preethanolysis for 1/2 hr—preoxidation for 1 1/2 hr—hydrolysis for 1 hr	81.9	4.9	9.7

a) cf. Table 1

4. 総 括

市販ビスコース用アカマツ亜硫酸パルプをアルカリ性 NaOBr 溶液で酸化前処理した後、3.5N-HCl で加水分解し、結晶化防止効果を検討した。

(1) 本法は結晶化防止効果を持つ。

(2) 酸化前処理は酸化時間—酸素消費量曲線の屈曲点に相当する時間だけ行なうべきであり、それ以下の酸

化では結晶化防止は不十分であり、それ以上の酸化では高配列性領域の酸化が起きる。

(3) 本法の結晶化防止効果は、試料を初めにエタノリス前処理して酸化剤に対する試料の accessibility を高めた後さらに酸化前処理した場合の効果とほとんど変わらないので、本法によつて結晶化はほとんど完全に防止されと考えられる。

(4) 酸化前処理加水分解残渣のカルボニル基およびカルボキシル基の含量は、前処理を施さない通常の加水分解残渣の場合よりも高く、残渣を用いてさらに実験を行なう場合には、この点を考慮しなければならない。このような場合の結晶化防止前処理法としては、前報のエタノリス前処理だけを行う方法を採用する方がよい。

文 献

- 1) 西村博, 中尾統一, 右田伸彦; 織学誌, 18, 1076 (1962)
- 2) W. E. Roseveare; *Ind. Eng. Chem.*, 44, 168 (1952)
- 3) 万木正; 東京大学工学部学位論文, p. 57 (1955)
- 4) T. Kōshiro, K. Yagami, E. Shiratsuchi, T. Fujimura; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 606 (1958)
- 5) 中尾統一, 右田伸彦; 未発表
- 6) G. F. Davidson; *J. Text. Inst.*, 43, T 291, (1952)
- 7) G. M. Patal; *Makromol. Chem.*, 7, 12 (1951)
- 8) C. Birtwell, D. A. Clibbens, A. Geake, B. P. Ridge; *J. Text. Inst.*, 21, T 85 (1930)
- 9) O. Ant-Wuorinen, A. Vispää; *Paperi ja Puu*, 37, 235 (1955)
- 10) H. Sobue, M. Okubo; *Tappi*, 39, 415 (1956)
- 11) M. A. Millett, W. E. Moore, J. F. Saeman; *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1493 (1954)
- 12) J. Mann, H. J. Marrinan; *Trans. Faraday Soc.*, 52, 481 (1956)
- 13) 万木正; 紙パ技協誌, 14, 835 (1960)
- 14) J. A. Howsmon; *Text. Res. J.*, 19, 152 (1949)