(昭和 37 年 10 月 24 日 受理)

セルロース繊維の加水分解の機構に関する研究

第1報 グルコースの生成量および重量損失

第2報 加水分解後のアルカリ溶解度ならびにレベル
オフ重合度

京都大学工学部 高分子化学教室 桜田 一郎・坂口 康義・田中 洋子

STUDIES ON THE MECHANISMS OF HYDROLYSIS OF CELLULOSE
FIBERS (I) (II)

By Ichirō Sakurada, Yasuyoshi Sakaguchi and Yōko Tanaka

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan)

(I) GLUCOSE YIELDS AND WEIGHT LOSSES

Glucose yields and weight losses during hydrolysis of cellulose fibers are studied in relation to the mechanisms of hydrolysis and the fine structure of fibers. Assuming that hydrolysis proceeds randomly in accessible parts of fibers at the beginning and then proceeds successively along the longitudinal direction of less accessible parts of fibers which has Schulz's distribution for their length, equations for glucose yields and weight losses are theoretically derived. These equations show good agreements with experimental results. Accessibility obtained by the analysis do not agree with the fraction of amorphous parts of fibers determined by X-ray analysis. Some discussions are given for the results.

(II) SOLUBILITY IN ALKALI AND LEVEL OFF DEGREE OF POLYMERIZATION

The nature of soluble parts on alkali treatment of cellulose fibers after hydrolysis are investigated from views of solubility in NaOH solutions of various concentrations and crystallinity of the residues. Assuming that hydrolysis proceeds randomly in accessible parts of fibers and the soluble parts in 1% NaOH at 100°C corresponds to cellulose chains which are not connected to the inaccessible parts, relationships between the solubility, accessibility and hydrolysis time was theoretically derived. The equation shows good agreements with experimental results. Level off degree of polymerization of cellulose fibers is also studied, and the conclusions are deduced that this value is almost the same as the degree of polymerization of the less accessible parts, and that these parts has Schulz's distribution for their length.

(Received October. 24, 1962)

第1報 グルコースの生成量および重量損失

1. 緒 言

セルロース繊維の加水分解速度が繊維の微細構造により異なることが 1940 年頃から認められている。この結果から、セルロース繊維中には加水分解を受けやすい部分と加水分解を受けにくい部分が共存すると考えられ、前者の分率いわゆるアクセシビリティを求めようとする試みが種々行なわれている。

このような試みの代表的な一つは加水分解にともなう

グルコースの生成量あるいは重量損失の検討である。従来、加水分解がアクセシブルな部分に優先的に進行すると考えて、一定時間反応後のグルコース生成量あるいは重量損失をアクセシビリティとする方法、重量損失と反応時間との関係曲線のある適当な時間に対応する点における切線を時間ゼロに外挿してアクセシビリティを求める方法、反応性の小さい部分の重量損失速度は1次式に従うと仮定し、 $\log(\text{分解残渣})$ と時間との関係プロットの反応後期におけるほぼ直線部分を時間ゼロに外挿して

アクセシビリティを求める方法などが試みられている¹⁾。しかしながら、これらの方法はいずれもかなり任意的な取扱いであり、アクセシビリティの大小を定性的に比較する上には有用であるが、アクセシビリティの絶対値および加水分解機構を検討するには不適当であると考えられる。

それゆえ、著者らは加水分解にともなうグルコース生成量および重量損失について、セルロースの微細構造ならびに加水分解機構と関連させて定量的に考察した。

2. 加水分解反応の初期における重量損失

加水分解の比較的初期における分解時間と重量損失との関係は Nickerson, Rosevare らによってかなり詳細

Fig. 1. Relationships between weight losses and hydrolysis time for cellulose fibers obtained by Nickerson.

(2.5 N H₂SO₄, 100 °C)

- A viscose rayon
- B mercerized cotton
- C cotton

Fig. 2. Relationships between weight losses and hydrolysis time for cellulose fibers obtained by Rosevare.

(2.5 N H₂SO₄, 96 °C)

- A tirecord rayon
- B G-fiber
- C sulphate pulp
- D cotton linter

に測定されている¹⁾。これらの代表的な結果は Fig. 1. および Fig. 2. に示すとおりである。これらの図からわかるように、重量損失と反応時間との関係曲線はいずれの場合も上に凸な単調な曲線である。加水分解によって、アクセシブルな部分から反応液に溶出する低重合度物（重合度 ≤ 8 ²⁾）が生じるためには、この低重合度物が分解前のセルロース鎖の分子端を含む場合には1個のグルコシッド結合の切断が必要であり、分子端を含まない場合には2個の結合の切断が必要である。加水分解は擬1分子的に進むと考えると、重量損失と分解時間との関係は前者の場合には上に凸な単調な曲線となり、後者の場合にはS字曲線となる。したがって、前者の形式の分解を無視できないことがわかる。

アクセシブルな部分中のグルコシッド結合の加水分解に対する反応はすべて等しいと仮定し、結合の切断確率を α とすると、原料セルロース鎖の分子端（全結合に対する分率を E とする）を含む重合度1~8の分解生成物の重量分率に関して(1)式が容易に導かれる。

$$S_1 = E\{\alpha + 2(1-\alpha)\alpha + 3(1-\alpha)^2\alpha + \dots + 8(1-\alpha)^7\alpha\} \\ = E \cdot \{1 - (1+8\alpha)(1-\alpha)^8\} / \alpha = E \cdot A \quad (1)$$

またもとのセルロース鎖の分子端を含まない重合度1~8の分解生成物の量（分率） S_2 は、アクセシブルな部分の長さが8に比べてかなり大きいときは、アクセシビリティを C_a とすると近似的に(2)式で与えられる。

$$S_2 = C_a\{\alpha^2 + 2(1-\alpha)\alpha^2 + 3(1-\alpha)^2\alpha^2 + \dots + 8(1-\alpha)^7\alpha^2\} \\ = C_a[1 - (1+8\alpha)(1-\alpha)^8] = C_a \cdot B \quad (2)$$

それゆえ、全重量損失 S は(3)式で与えられる。

$$S = S_1 + S_2 = E \cdot A + C_a \cdot B \quad (3)$$

加水分解反応の速度定数を k とすると、分解時間 t における α は(4)式で示される。

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \quad (4)$$

(3)式には直接測定できる S と t 以外に、 k , E , C_a の3個の定数を含んでおり、その適合性を調べることは複雑である。 α と A および B との関係は第1表に示すとおりであり、 A の値は B のかなり広い範囲にわたりほぼ一定であり、かつ C_a は E よりかなり大きいと考えられるから、このような範囲では $C_a B$ の変化に比べて $E A$ の変化は近似的に無視することができる。したがって、 k に適当な値を採用すると、かなりの広範囲にわたり、 S と B とは直線関係を与え、この関係から $E \cdot A \approx 2.7 E$ および C_a が得られることになる。

第1表 α と(3)式の A および B との関係

α	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
A	1.43	2.26	2.68	2.82	2.79	2.68	2.51	2.32
B	0.072	0.226	0.402	0.564	0.699	0.804	0.879	0.929

Fig. 1. のデータについて (3) 式の適合性を調べた結果は Fig. 3 に示すとおりであり、 $k=0.10 \text{ hr}^{-1}$ を採用すると、いずれの繊維に対しても (3) 式がよく適合している。また Fig. 2. のデータについて (3) 式の適合性を調べた結果は Fig. 4. に示すとおりであり、 $k=0.05 \text{ hr}^{-1}$ を採用すると、いずれの繊維に対しても (3) 式がよく適合している。

Fig. 3. Plots of weight losses vs. B according to equation (3) ($2.5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, 100°C)

A viscose rayon
B mercerized cotton
C cotton

Fig. 4. Plots of weight losses vs. B according to eq. (3) ($2.5 \text{ NH}_2\text{SO}_4$, 96°C)

A tirecord rayon
B G-fiber
C sulphate pulp
D cotton linter

Fig. 3. および Fig. 4. から C_a および E を求めた結果を一括して第2表に示した。

第2表からわかるように、異なる研究者によるデータに基づいて木綿に対して得られた C_a と E の値は相互によく一致している。 C_a あるいは (C_a+E) の値はX線的に求められている非晶化度より一般にかなり小さい。こ

第2表 (3) 式を適用して求めた C_a および E

著者	繊維	$C_a \times 100$	$E \times 100$	$(C_a + E) \times 100$
Nickerson	ビスコースレーヨン	14.4	2.3	16.7
	マーセル化木綿	8.8	1.2	10.0
	木綿	3.8	0.8	4.6
Rosevare	タイヤコードレーヨン	13.0	3.2	16.2
	G 繊維	8.6	1.8	10.4
	硫酸塩パルプ	6.9	1.0	7.9
	木綿リンター	3.9	0.7	4.6

れはX線的に非晶部分でも、加水分解に対する反応性が小さい部分が存在すると考えることにより一応説明できる。 E の値は $2/(\text{ものセルロース分子の重合度})$ よりもかなり大きいようである。しかし、セルロース分子中には加水分解をきわめて受けやすい異種結合がゼロ点数%から1%程度存在していると考えられているから³⁾、このような結合がきわめて速やかに切断して、その結果生じた分子末端も E に含まれていると考えることができ、このように考えるとここに得られた E の値は不合理ではない。

なお詳細は略すが、 $\log$ (分解残量) と時間との関係曲線の後期のほぼ直線部分を時間ゼロに外挿して求めたアクセシビリティはここで得られた C_a あるいは (C_a+E) よりかなり小さく、この関係曲線の折点に対応する重量損失が (C_a+E) とはほぼ一致した。またグルコース生成量について考えるときは、(3) 式の A の代りに α 、 B の代りに α^2 を用いばよい。

Fig. 5. Relationships between glucose yields and hydrolysis time for cellulose fibers obtained by Nickerson. ($2.4 \text{ N HCl} + 0.6 \text{ M FeCl}_3$, 100°C)

A viscose rayon
B mercerized cotton
C cotton

3. 加水分解の比較的後期におけるグルコース生成量および重量損失

Nickerson らは Fig. 1 に示したセルロース繊維を HCl と FeCl_3 の混合水溶液中で加水分解を行ない、分解にともなうグルコース生成量を測定して Fig. 5 に示す結果を得ている。

この図からわかるように、測定がはじめてなされた 0.5 時間後のグルコース生成量は 2. において述べた C_a あるいは $(C_a + E)$ よりも大きく、したがってアクセシブルな部分の加水分解はこの時間までにほぼ完了しており、この時間以後においては主として反応性の小さい部分の加水分解が進行しているものと考えられる。

したがって、この際の加水分解速度は反応液の拡散速度によって支配されることになるが、簡単のために反応性の小さい部分はその末端からセルロース鎖の長さ方向に沿って逐次分解されてグルコースを生成すると考える。反応性の小さい部分の長さがすべて等しいと仮定すると、この部分の中のセルロース鎖の数は反応中不変であるから、グルコース生成量は時間とともに直線的に増加することになり、これは事実と合わない。反応性の小さい領域の長さに分布を考えると、反応の進行にともなう短い分子鎖は消滅するために、反応を受けうる分子鎖の数は減少し、Fig. 5. の実験曲線を定性的に理解できる。

Sharples は前加水分解によってアクセシブルと考えられる部分を取り去った各種のセルロース繊維の加水分解について実験を行ない、 $\log$ (分解残渣) と分解時間との間に直線関係が成立することを説明するために、反応性の小さい領域の長さに指数分布を考えている^{2), 4)}。しかし、前述の直線関係が成立する範囲は一般にせまい。ここではより一般的と考えられる次の分布を考える。(5)式の n_i は 1 個の反応性の小さい領域に属する鎖部分の重合度が i である鎖の数であり、 p は繊維の微細構造により定まる定数で $1 > p > 0$ である。

$$n_i = n_0(1-p)^2 p^{i-1} \quad (5)$$

鎖部分の長さは時間 t において $I = kt$ だけ短くなると考える。グルコースはこの領域の端からの逐次分解により生じるとともに、分解残渣の重合度が 1 に達したことによっても生じる。このように考えると、時間 t において初めの長さが $i = 1 \sim I+1$ の鎖はすべてグルコースに変化しており、 $i \geq I+2$ の鎖はこの時間までにそれぞれに相当するグルコースを生成していることになる。したがってグルコース生成量 (分率) は (6) 式で与えられる。

$$G_1 = k' \left[\sum_{i=1}^{I+1} i n_i + I \sum_{i=I+2}^{\infty} n_i \right] \quad (6)$$

(6) 式の n_i に (5) 式を代入して計算を進めると (7) 式が得られる。

$$G_1 = k' n_0 [1 - (2-p)p^{I+1}] \quad (7)$$

反応のごく初期においてアクセシブルな部分に相当するグルコース (G_2) がすでに生成しているから、全グルコース生成量 (G) は (8) 式で与えられる。

$$G = G_1 + G_2 = G_2 + k' n_0 - k' n_0 (2-p)p^{I+1} \quad (8)$$

$t \rightarrow \infty$ のときは (8) 式の右辺の第 3 項はゼロになるからこのときの G を G_∞ とすれば $G_\infty = G_2 + k' n_0$ となり、したがって (8) 式は (9) 式となる。

$$G_\infty - G = k' n_0 (2-p)p \cdot p^{kt} = A \cdot p^{kt} \quad (9)$$

(9) 式の両辺の対数をとると (10) 式となる。

$$\log_{10}(G_\infty - G) = \log_{10} A + k \log_{10} p \cdot t \quad (10)$$

セルロース繊維中には加水分解液がきわめて浸入しにくい部分が存在すると考えると、 G_∞ は必ずしも 1.00 である必要はない。このように考えると、適当な G_∞ 値を採用すれば $\log(G_\infty - G)$ と t の間に直線関係が成立することになる。Fig. 5 の結果に基づき (10) 式の適合性を調べた結果は Fig. 6. のとおりである。

Fig. 6. Plots of $\log(G_\infty - G)$ vs. hydrolysis time according to eq. (10).
(2.4 N HCl + 0.6 M FeCl_3 , 100 °C)
A viscose rayon
B mercerized cotton
C cotton

この図からわかるように、適当な G_∞ 値を採用すると反応のごく初期を除いて (10) 式がよく適合している。第 3 表に示すように、 G_∞ の値は木綿およびマーセル化木綿では X 線的な非晶化度に近く、妥当な結果である。レーヨンに対する G_∞ は 100% に近く、X 線的な結晶部分と反応性の小さい非晶部分とは加水分解液の浸入に関してはほぼ同様な挙動を示すと解釈することができる。レーヨンの結晶部分には一般に水が比較的浸入しやすいことが認められているから、この結果は不合理ではないと考えられる。

Fig. 6. の直線の傾斜から $k \log_{10} p$ を求めた結果は第 3 表のとおりである。反応性の小さい領域の長さに (5) 式の分布を考えると、その重量平均重合度は次のように

なる。

$$\bar{P}_w = \frac{\sum i^2 n_i}{\sum i n_i} = \frac{1+p}{1-p} \quad (11)$$

それゆえ p の小さい木綿の方がレーヨンよりもこの領域の $\bar{P}_w$ が小さいことになる。この領域は木綿では非晶部分中の反応性の小さい部分であり、レーヨンでは結晶部分と非晶部分中の反応性の小さい部分の両者であると考えられるから、前述の結果は木綿の方がレーヨンよりも結晶部分の長さが大きいという結果と矛盾するものではない。

第3表 (10) 式を適用して求めた G_∞ , G_2 および $k \log p$

繊維	$k \log p (\text{hr}^{-1})$	$G_\infty \times 100$	$G_2 \times 100$
ビスコースレーヨン	-0.068	100	22
マーセル化木綿	-0.088	48	11
木綿	-0.136	22.5	4

Fig. 6. の直線部分を時間ゼロに外挿した縦軸の切片と $\log G_\infty$ との差は G_2 に対応する。このようにして求めた G_2 の値は第3表に示すとおりであり、同一試料について反応率の低い加水分解実験に基づいて求めた第2表の $(C_a + E)$ とはほぼ一致しており、この結果も (3) 式および (10) 式の取扱いの妥当性を支持している。

以上においてはグルコース生成量について検討したが重量損失の場合には分解残渣の重合度が8以下になると加水分解浴に溶出することを考慮すると、(6)式に対応する式として(12)式が得られる。

$$S_t = k' \left[\sum_{i=1}^{I+8} i n_i + I \sum_{i=I+9}^{\infty} n_i \right] \quad (12)$$

以下前述と同様な取扱いによって、(10)式に対応する式として (13) 式が導かれる。この式の形は (10) 式のそれと同じである。

$$\log_{10}(S_\infty - S) = \log A' + k \log_{10} p \cdot t \quad (13)$$

$$A' = k' n_0 (9 - 8p)p \quad (14)$$

長野はリントーパルプおよび木材パルプを HCl で加水分解を行ない、第4表の結果を得ている⁵⁾。

第4表のデータについて(13)式の適合性を調べた結果は Fig. 7. に示すとおりで、この式がよく適合している。 S_∞ の値は X 線的非晶化度よりかなり高いが、100%ではない。

なお $S_\infty = 1.00$ とおくと、(13)式は $\log(\text{分解残渣})$

Fig. 7. Plots of $\log(S_\infty - S)$ vs. hydrolysis time according to equation (13). (boiling 6 N HCl)
A linter pulp
B wood pulp

と分解時間との間に直線関係が成立することを示し、これは従来考えられている関係である。

4. 結 語

以上のように、セルロース繊維には加水分解が擬均一系の形式をもって進行する反応性の大きい部分と、加水分解液の拡散によって支配される反応性の小さい部分が存在し、後者は $n_i = n_0(1-p)^{2p-1}$ で表わされる長さの分布を持ち末端から、逐次分解を受けると考えることにより、加水分解にともなうグルコース生成量および重量損失をほぼ定量的に理解することができた。このような解析法によると、X線的非晶部分でも加水分解に対しては反応性の異なる2部分が存在し、木綿とレーヨンでは結晶部分への加水分解液の浸入の難易に明瞭な差異があるという結論が導かれた。次報においては加水分解後のアルカリ溶解度ならびにいわゆるレベルオフ重合度について、加水分解機構および繊維の微細構造と関連させて考察する。

文 献

- 1) R. F. Nickerson et al; *Ind. Eng. Chem.*, 33, 1022 (1941); 34, 85, 1149, 1480 (1942); 37, 1115 (1945); C. C. Conrad et al; *Ind. Eng. Chem.*, 37, 592 (1945); H. J. Philipp et al; *Text. Res. J.*, 17, 585 (1947); W. E. Rosevare; *Text. Res. J.*, 18, 114 (1948); その他
- 2) A. Sharples; *Trans. Faraday. Soc.*, 53, 1003 (1957)
- 3) E. Pacsu; *Text. Res. J.*, 17, 405 (1947); E.

第4表 パルプの沸騰 6 N HCl による加水分解 (長野)

加水分解時間, hr		0.5	1	1.5	2	3	4	5	7	10
重量損失	リントーパルプ	18.1	21.1	23.5	27.1	—	33.0	36.3	43.3	53.7
%	木材パルプ	20.3	31.4	39.1	46.1	57.7	—	69.7	77.4	81.2

Husemann; *Makromol. Chem.*, 1, 140 (1947),
24, 79 (1957); G. V. Schulz; *J. Polymer Sci.*,
3, 365 (1948)

4) A. Sharples; *Trans. Faraday Soc.*, 54, 913
(1958)
5) 長野正満; 織学誌, 6, 324 (1950)

第2報 加水分解後のアルカリ溶解度ならびにレベルオフ重合度

1. 緒 言

著者らは前報において、セルロース繊維の加水分解にともなうグルコースの生成量ならびに重量損失について、セルロースの微細構造および加水分解機構と関連させて定量的な検討を行なった¹⁾。

加水分解によりセルロース繊維の微細構造を検討する他の一つの試みとして、前田らはセルロース繊維を加水分解した後の沸騰 1% NaOH 水溶液に対する溶解度を測定して、この値の対数と加水分解時間の関係曲線の折点からアクセシブルな部分、擬結晶部分、結晶部分の分率を求める方法を報告している²⁾。この方法は興味ある試みであるが、アルカリに溶解したセルロース鎖の物理的意義が明らかでなく、また前述の関係曲線の理論的な裏付けがない。それゆえ、著者らはこの方法の意義について検討を加え、加水分解後のアルカリ溶解度と繊維の微細構造を定量的に関連付けようと試みた。

またセルロース繊維を加水分解すると、一般に分解残

渣の重量平均重合度 $\bar{P}_w$ は反応のごく初期において急激に低下し、それ以後は重量損失がかなり増してもほぼ一定値にとどまることが、多数の研究において認められている。このようなほぼ一定値となった $\bar{P}_w$ 、いわゆるレベルオフ重合度は結晶部分の長さを反映しているものと考えられているが、その物理的意義は明確にされていない。それゆえ、著者らはこの値についても定量的な考察を行なった。

2. 加水分解後のアルカリ溶解度

2.1. 加水分解後のアルカリ処理液の濃度と溶解度との関係

セルロース繊維の加水分解後の沸騰 1% NaOH 水溶液に対する溶解度が特定な共通の状態にあるセルロース鎖に対応するかどうかを検討するために、まず同一の加水分解繊維の各種の濃度の NaOH 水溶液に対する溶解度を測定した。

普通ビスコースレーヨンに 100℃ の 0.4 N H₂SO₄ 水溶液中で 30 分および 3 時間加水分解を行ない、分解残渣を濾別し十分に洗浄後、各種濃度の NaOH 水溶液中で 100℃ で 1 時間煮沸し、溶解残渣を濾別、十分に洗浄してから乾燥して、加水分解およびアルカリ処理にともなう重量損失を求めた。アルカリ濃度と重量損失との関係は第 1 表に示すとおりである。

第 1 表からわかるように、NaOH 濃度の上昇にともなう重量損失は初め急激に増加するが、増加の程度は次第に小さくなって 1~2% の範囲ではほぼ一定であり、アルカリ濃度がさらに高くなると重量損失は再びやや急激に増加している。またこの関係は加水分解時間に無関係であることから、1% NaOH 処理にともなう重量損失はある特定な共通の状態にあるセルロース鎖に対応していると考えられる。

2.2. 加水分解時間とアルカリ溶解度との関係

第 1 表 ビスコースレーヨンの加水分解後のアルカリ処理にともなう重量損失とアルカリ濃度の関係
加水分解 0.4 N H₂SO₄, 100℃
アルカリ処理 NaOH 水溶液, 100℃, 1 hr

NaOH 濃度, %	0.2	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	4.0	6.0
重量損失 %								
30 分分解	20.8	30.2	31.9	38.1	38.5	39.2	43.7	52.8
3 時間分解	30.1	47.5	54.4	58.3	59.5	62.6	67.2	76.5

第 2 表 ビスコースレーヨンの加水分解後のアルカリ処理にともなう重量損失と加水分解時間および硫酸濃度との関係
アルカリ処理 1% NaOH, 100℃, 1 hr

(1) H₂SO₄ 0.4 N, 100℃

加水分解時間, min	5	7	10	15	20	30	60
重量損失 %	13.7	17.6	23.0	27.9	32.3	39.1	48.2
加水分解時間, hr	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0	12.0
重量損失 %	56.1	61.1	62.6	63.5	68.6	67.1	72.0

(2) H₂SO₄ 0.1 N, 100℃

加水分解時間, min	5	8	10	15	20	30
重量損失 %	5.2	9.3	12.5	14.4	17.2	21.6
加水分解時間, hr	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	
重量損失 %	28.4	35.0	40.8	47.6	51.0	

次に 0.4 N および 0.1 N H_2SO_4 で加水分解を行なったときの、アルカリ溶解度と分解時間との関係を調べた。この結果は第 2 表および Fig. 1. のとおりである。

Fig. 1. Relationships between weight losses on hydrolysis-alkali treatment and hydrolysis time for viscose rayon.
hydrolysis 100°C
alkali treatment 1% NaOH, 100°C, 1hr

Fig. 1. からわかるように、重量損失と加水分解時間との関係曲線は上に凸の単調な曲線であり、重量損失がある程度以上に達すると重量損失速度は著しく小さくなる。

2.3. 加水分解、アルカリ処理後の残渣の結晶化度

次に加水分解後 1% NaOH 中で 1 時間処理したときの溶出部分がすべて原料レーヨンの非晶部分に由来しているか、あるいは一部は結晶部分に由来しているかを明らかにする目的で、第 2 表(1)に示した処理残渣の数値について X 線カウンタ法により結晶化度を求めた。

アルカリ処理後の水洗試料は、乾燥時における結晶化度をさげる目的でメタノールについてエーテルで十分に洗浄してから乾燥空気を通じて室温で乾燥した。結晶化度の測定は吸湿試料について行なったが、測定値に対して試料の吸湿量の補正を行なって絶乾試料に対する結晶化度 (x) を算出した。また x と重量損失 S とから $x_0 = x(1-S)$ 式に従って残渣中の結晶部分の加水分解前の試料に対する重量比 x_0 を求め、さらにこの x_0 から溶出した結晶部分の出発試料に対する重量比 $(0.46-x_0)$ 、この値の重量損失に対する重量比 $(0.46-x_0)/S$ を算出したこれらの結果は一括して第 3 表に示した。

第 3 表から次のことがわかる。分解時間したがって重量損失の増加にともなって残渣の結晶化度は増大するが、この値は 0.73 程度以上には達しにくい。 $(0.46-x_0)$ の値で示されるように、原料レーヨンの結晶部分もかなり溶出しており、 $(0.46-x_0)/S$ の値は重量損失にほぼ無関係に 0.3 程度である。これらの事実から、原料レーヨンの非晶部分にも加水分解液あるいはアルカリの作用を比較的受けにくい部分が存在し、結晶部分にもこ

第 3 表 加水分解、アルカリ処理後のビスコースレーヨン残渣の結晶化度
処理条件は第 2 表(1)に同じ

加水分解 時間 min	重量損失 S	残渣の結 晶化度 x	$x_0 =$ $x(1-S)$	0.46 $-x_0$	$0.46-x_0$ S
0	0.000	0.46	0.46	0.00	—
7	0.176	0.48	0.40	0.06	0.34
15	0.279	0.54	0.39	0.07	0.25
30	0.391	0.56	0.34	0.12	0.31
90	0.561	0.63	0.28	0.18	0.32
180	0.626	0.73	0.27	0.19	0.30
360	0.686	0.72	0.23	0.23	0.34
720	0.720	0.73	0.20	0.26	0.36

れらの作用を比較的受けやすい部分が存在すると考えられる。

2.4. 考 察

まず第 3 表の結果について考える。180 分以後では残渣の結晶化度がほぼ一定である事実から、加水分解—アルカリ処理によって溶出されにくい非晶部分の分率 C_{a-2} を算出すると、 $C_{a-2} = (1-S)(1-x) \approx 0.10$ となり、したがって溶出されやすい非晶部分の分率 C_{a-1} は $0.54 - 0.10 = 0.44$ となる。また溶出されやすい結晶部分の分率を $C_c - 1$ とすると、 $C_c - 1 / (C_{a-1} + C_c - 1) \approx 0.30$ であるから、この関係と C_{a-1} の値とから $C_c - 1$ を算出すると約 0.19 となる。したがって溶出されにくい結晶部分の分率 $C_c - 2$ は $0.46 - 0.19 = 0.27$ となる。それゆえ、溶出されやすい部分の総分率は $(C_{a-1} + C_c - 1) \approx 0.63$ となり、この値は Fig. 1 の重量損失速度が著しく小さくなるときの重量損失とほぼ一致している。

次に前述の諸結果および前報の結果を考慮に入れて、加水分解—100°C の 1% NaOH 処理にともなう重量損失について考察する。

前報の結果から、本実験条件ではレーヨン繊維中の比較的低分率のアクセシブルな部分のみが主として加水分解を受けていると考えられる。それにもかかわらずアルカリ処理後の重量損失はかなり大きいことから、レーヨン中には加水分解は受けにくいがアルカリの作用を受けやすい部分が存在すると考えられる。また重量損失はあ

Fig. 2. The model of cellulose fibers for hydrolysis and alkali treatment.

る特定の共通な状態にあるセルロース鎖に対応すると考えられるが、このような鎖としては加水分解後に加水分解もアルカリの作用も受けにくい部分に結合していない鎖が考えられる。この考えを模型的に示すと Fig. 2. のようである。

この図の a は加水分解を受けやすい部分、b は加水分解は受けにくいがアルカリの作用を受けやすい部分、c は両作用を受けにくい部分を表わしている。a 部分中の結合が加水分解により切断されると、その鎖の切片が c 部分に結合していない限りアルカリ処理により溶出されることになる。なお加水分解前の繊維のアルカリ処理にともなう重量損失はごく小さいので、両端がともに c 部分に結合していない鎖はわずかしかな存在しないと考えられる。

a 部分に属するセルロース鎖部分の重合度を l とし、この部分中の切断箇所と b 部分中に存在する鎖末端との間の重合度を L とする。a 部分の加水分解は擬 1 分子式的に起こると考え、結合の切断確率を α とする。分解の速度定数を k とすると、 t 時間後における α は $\alpha = e^{-kt}$ で与えられる。鎖の a 部分に属する結合が 1 個以上切断している確率は $\{1 - (1 - \alpha)^l\}$ であるから、この部分を通過している末端が c 部分に結合していない鎖の総数を N とすると、溶出する鎖数は $N\{1 - (1 - \alpha)^l\}$ で与えられる。したがって溶出重量は (1) 式で与えられる。

$$S' = k'LN\{1 - (1 - \alpha)^l\} = k'LN\{1 - e^{-klt}\} \quad (1)$$

最終において溶出する重量の出発試料の重量に対する比を θ とすれば、溶出量 (重量分率) S_1 は (2) 式となる。

$$S_1 = \theta\{1 - e^{-klt}\} \quad (2)$$

既報において述べたように、a 部分にきわめて加水分解されやすい若干の結合が存在すると考えられるから、このような結合を含む鎖部分はごく短時間の加水分解によりアルカリに溶出される。この重量分率を S_2 とすると、全溶出量 S は (3) 式で与えられる。

$$\begin{aligned} S &= S_2 + (\theta - S_2)\{1 - e^{-klt}\} \\ &= \theta - (\theta - S_2)e^{-klt} \end{aligned} \quad (3)$$

$t \rightarrow \infty$ のときは (3) 式の右辺第 2 項はゼロになる。このときの溶出量を S_∞ とすると、 $S_\infty = \theta$ となり、したがって (3) 式から (4) 式が導かれる。

$$S_\infty - S = (\theta - S_2)e^{-klt} \quad (4)$$

(4) 式の両辺の対数をとると (5) 式となる。

$$\log_{10}(S_\infty - S) = \log(\theta - S_2) - \frac{kl}{2.3} \cdot t \quad (5)$$

(5) 式によると、 S_∞ に適当な値を採用すれば、 $\log_{10}(S_\infty - S)$ と t の間に直線関係が成立することになる。

以上の取扱いでは L はすべての鎖部分に対して一定で

あると仮定した。 L が一定でない場合は、長さ L_i を持つ鎖数を N_i とすると、(1) 式に対応する式は次のようになる。

$$S' = k' \sum_i L_i N_i \{1 - (1 - \alpha)^{l_i}\} = k' \cdot \frac{\{1 - (1 - \alpha)^l\} \sum_i L_i N_i}{\sum_i L_i N_i} \quad (6)$$

この場合も $k' \sum_i L_i N_i$ の出発試料に対する重量比は θ に等しいから、 S_1 に関する式は (2) 式と一致し、したがって (5) 式が成立する。

第 2 表の結果について (5) 式の適合性を調べた結果は Fig. 3 に示すとおりであり、 $S_\infty = \theta = 0.63$ の値を採用すると (5) 式がよく適合している。この θ の値は既述の重量損失と残渣の結晶化度とから求めた反応性に富む部分の分率とよく一致している。初期において (5) 式から外れているのは S_2 が一定値に達していないことによる。Fig. 3. の直線部分を外挿して求めた $\log(\theta - S_2)$ は両系列の実験についてよく一致している。Fig. 3. の直線の傾斜から $kl/2.3$ の値を求めると、 H_2SO_4 0.4 N と 0.1 N の場合に対してそれぞれ 0.64 hr^{-1} 、 0.17 hr^{-1} となる。両者の比は 3.8 であり、 H_2SO_4 濃度の比とはほぼ一致しており、このこともここに用いた取扱いの妥当性を支持している。

Fig. 3. Plots of $\log(S_\infty - S)$ vs. hydrolysis time according to equation (5). (viscose rayon, $S_\infty = 0.63$)

3. レベルオフ重合度

3.1. 反応初期における加水分解残渣の重量平均重合度

アクセシブルな部分の結合が無秩序に切断を受けている反応初期における加水分解残渣の重量平均重合度 $\bar{P}_{w,r}$ について考える。

著者らは既報において⁸⁾、鎖状分子の一端は非晶部分に、他端は結晶部分に属し、1 個の鎖状分子は ν 個の非晶部分および結晶部分を貫通しており、1 個の非晶部分および結晶部分の重合度がそれぞれ N および K である

重合度 P_0 の結晶性高分子を考え、非晶部分中の結合のみが無秩序に切断すると仮定して、このような結合の切断確率 α と分解生成物の重量平均重合度 $\bar{P}_w$ との関係式として (7) 式を理論的に導いている。この式の中の $A=1-\alpha$ である。

$$\begin{aligned} \bar{P}_w P_0 = & [-6(1-A^N)/\alpha^2 + \{4(N-2)A^N + 2N+8\}/\alpha \\ & + \{(N^2-4N+2)A^N - N-2\} - N^2 A^N \alpha] \nu + N^2 A^N \alpha \\ & + 1 + (2N-1)A^N + (2P_0 - N^2 - 1)A^{\nu(N+1)-1} \\ & + (K-1)^2 A^{(\nu-1)(N+1)} + \{-4 + 2A^N \\ & - 2(P_0 + N-2)A^{\nu(N+1)-1} + 2(K-1)A^{(\nu-1)(N+1)}\}/\alpha \\ & + 4(1-A^{\nu(N+1)-1})/\alpha^2 + \{6/\alpha^2 - 2(2N+5)/\alpha \\ & + (N+2)^2\}\nu + 2(K-1)/\alpha + (K-1)^2 \\ & + \{2(-6/\alpha^2 + 12/\alpha - 7 + \alpha)\nu - 2(N+2)/\alpha + 4 - N^2 \\ & - \alpha\}A^N + \{6/\alpha^2 + 4N - 8/\alpha + N^2 - 4N + 2 - N^2 \alpha\}\nu \\ & + 2/\alpha + 2N - 1 + N^2 \alpha\}A^{2N+1} \cdot \sum_{i=1}^{\nu-1} A^{(N+1)(i-1)} \\ & + [-6/\alpha^2 + 2(2P_0 + 2N+5)/\alpha - 2(N+2)P_0 \\ & - (N+2)^2 + \{12/\alpha^2 - 8(P_0+3)/\alpha + 2(K+N)/\alpha \\ & + 12P_0 - 4(K+N) + 14 + (-4P_0 - 2 + 2N + 2K)\alpha\}A^N \\ & + \{-6/\alpha^2 + 2(2P_0 - 3N - K + 4)/\alpha + 2(N-2)P_0 \\ & + 6N + 2K - N^2 - 2(K+N)N - 2 \\ & + (-2P_0 + 3N + 2K)N\alpha\}A^{2N+1} \\ & + 2(K-1)(K+N)A^{N+1} \cdot \sum_{i=1}^{\nu-1} i A^{(N+1)(i-1)} \\ & + [-4(K+N)/\alpha + (K+N)(P_0 + 2N+4) \\ & + \{8(K+N)/\alpha + (K+N)(-2P_0 + K + N - 12) \\ & + (K+N)(2P_0 - N - K + 4)\alpha\}A^N \\ & + \{-4(K+N)/\alpha + (K+N)(P_0 - 3N - K + 4) \\ & + (K+N)(-P_0 + 3N + K)\alpha\}A^{2N+1} \cdot \\ & \sum_{i=1}^{\nu-1} i^2 A^{(N+1)(i-1)} + (K+N)^2(-1 + 2A^{N+1} - A^{2N+2}) \cdot \\ & \sum_{i=1}^{\nu-1} i^3 A^{(N+1)(i-1)} \end{aligned} \quad (7)$$

非晶部分の代りにアクセシブルな部分を考えれば、この式はセルロース繊維の加水分解にも適用できる。実際の繊維では P_0 , K および N の値に分布があるであろうが、分解初期の重合度変化の傾向を半定量的に見るためには、この簡単化されたモデルは有用であると考えられる。

重合度 P が 1~8 のものは加水分解液に溶出すると考えると、 $\bar{P}_{w,r}$ は (8) 式で与えられる。

$$\bar{P}_{w,r} = \frac{\sum_{i=1}^{P_0} P_i w_i}{\sum_{i=1}^{P_0} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{P_0} P_i w_i - \sum_{i=1}^8 P_i w_i}{\sum_{i=1}^{P_0} w_i - \sum_{i=1}^8 w_i} \quad (8)$$

この式の w_i は重合度が P_i である分子の重量分率である。 $\sum_{i=1}^{P_0} w_i = 1$ であり、 $\sum_{i=1}^{P_0} P_i w_i = \bar{P}_w$ は (7) 式から計算できる。既報と同様な計算法によって、 $\sum_{i=1}^8 w_i =$ 重量損失に対して (9) 式を、 $\sum_{i=1}^8 P_i w_i$ に対して (10) 式を容易に得ることができる。

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^8 w_i &= \sum_{i=1}^8 [\alpha^2(1-\alpha)^{i-1}\{(N+1-i)(\nu-1) + (N-i) \\ &+ \alpha(1-\alpha)^{i-1}\}/P_0 + \alpha\{(N+1)\nu-1+1/\alpha\}(1-A^8) \\ &- \nu\{(1-A^8)/\alpha - 8A^8\}]/P_0 \quad (9) \\ \sum_{i=1}^8 w_i P_i &= \sum_{i=1}^8 [i\alpha^2(1-\alpha)^{i-1}\{(N+1-i)(\nu-1) \\ &+ (N-i)\} + i\alpha(1-\alpha)^{i-1}]/P_0 \\ &= \alpha\{[(N+1)\nu-1+1/\alpha]\{(1-A^8)/\alpha - 8A^8\} \\ &- \nu\{(1+A)(1-A^8)/\alpha^2 - 8(1+A)A^8/\alpha - 72A^8\}\}/P_0 \quad (10) \end{aligned}$$

これらの式を用いて加水分解にともなう重量損失と残渣の重量平均重合度 $\bar{P}_{w,r}$ との関係は算出することができる。 P_0 , ν , N および K に若干の値を与えて、重量損失と $\bar{P}_{w,r}$ との関係を求めた結果は第 4 表に示すとおりである。

第 4 表からわかるように、 $\bar{P}_{w,r}$ は重量損失の上昇にともなって急激に低下して K の値に近づいている。この傾向は K の大きいときとくに顕著であり、ある α の

第 4 表 (7)~(10)式を用いて算出した加水分解にともなう重量損失と残渣の重量平均重合度 $\bar{P}_{w,r}$ との関係

(1) $P_0=2000$, $\nu=4$, $N=100$, $K=400$

α	重量損失	$\bar{P}_{w,r}$
0.030	0.0014	457.7
0.060	0.0047	372.7
0.200	0.0328	348.8
0.400	0.0779	352.2
0.600	0.1193	365.6
1.000	0.2000	400.0

(2) $P_0=2000$, $\nu=10$, $N=40$, $K=160$

α	重量損失	$\bar{P}_{w,r}$
0.050	0.0026	242.6
0.091	0.0092	170.4
0.150	0.0206	151.0
1.000	0.2000	160.0

(3) $P_0=2000$, $\nu=40$, $N=10$, $K=40$

α	重量損失	$\bar{P}_{w,r}$
0.150	0.0108	60.5
0.282	0.0425	45.0
0.400	0.0682	40.2
1.000	0.2000	40.0

(4) $P_0=500$, $\nu=4$, $N=75$, $K=50$

α	重量損失	$\bar{P}_{w,r}$
0.050	0.0103	69.0
0.080	0.0213	50.9
1.000	0.6000	50.0

(5) $P_0=500$, $\nu=10^{-4}$, $N=30$, $K=20$

α	重量損失	$\bar{P}_{w,r}$
0.100	0.0318	33.6
0.200	0.0933	20.9
1.000	0.6000	20.0

範囲において $\bar{P}_{w,r}$ は K よりかえてやや小さくなっている。このような計算結果から、レベルオフ重合度は $(K+N)$ ではなく K にほぼ等しいという結論が導かれる。

3.2. 反応の比較の後期における加水分解残渣の重量平均重合度

重量損失がかなり大きく、反応性の小さい部分が加水分解を受けていると考えられる範囲においても、 $\bar{P}_{w,r}$ がほぼ一定値に保たれることが多くの研究者によって認められている。この結果に対して、反応性を受けにくい部分は側面方向から分解を受けると結論している研究者もあるが、反応は分子鎖の長さ方向に沿って進むと考える方が妥当であると思われる。

Sharples は反応性の小さい部分の長さに指数分布を考えると $\bar{P}_{w,r}$ が重量損失にほぼ無関係になることを示している⁴⁾。著者らは Schulz 分布 (11) 式を仮定すると、グルコース生成量あるいは重量損失と分解時間との関係をほぼ定量的に理解できることを認めている¹⁾。それゆえ、(11) 式で示される分布を考えることにより、 $\bar{P}_{w,r}$ が重量損失にほぼ無関係であるという結論が得られるかどうかを検討した。

$$n_i = n_0(1-p)^2 p^{i-1} \quad (11)$$

ある分解時間において鎖部分の重合度が末端からの逐次分解により I だけ小さくなったとする。このとき、初めの重合度が $1 \sim I+8$ の鎖は溶出しており、 $P \geq I+9$ の鎖のみが残存している。また残存している鎖の重合度はそれぞれ I だけ減少している。したがって $\bar{P}_{w,r}$ は (12) 式となる。

$$\bar{P}_{w,r} = \frac{\sum_{i=I+9}^{\infty} n_i(i-I)^2}{\sum_{i=I+9}^{\infty} n_i(i-I)} = \frac{\sum_{i=I+9}^{\infty} (i-I)^2 p^{i-1}}{\sum_{i=I+9}^{\infty} (i-I) p^{i-1}} \quad (12)$$

計算の経過は略すが、(12) 式について計算を進めると (13) 式が導かれる。この式からわかるように、 $\bar{P}_{w,r}$ は I したがって分解時間に無関係であり、事実と適合している。

$$\bar{P}_{w,r} = \frac{(1-p)+8(1-p)^2}{1+p+8(1+p)(1-p)+72(1-p)^2} \quad (13)$$

4. 結 語

以上の結果を要約すると次のとおりである。ビスコースレーヨンを加水分解後 1% NaOH 水溶液中で 100°C で処理したときの重量損失の本性について検討を行ない、加水分解およびアルカリに対する反応性の点から繊維に 3 部分を考え、加水分解により生じた、末端が加水分解もアルカリの作用も受けにくい部分に結合していない鎖が溶出すると仮定することにより、事実をほぼ定量的に理解できた。

また加水分解は反応の初期においてはアクセシブルな部分に無秩序に起こると仮定して、重量損失と分解残渣の重量平均重合度との関係を統計理論に基づいて求め、レベルオフ重合度は加水分解されにくい部分の重合度にほぼ等しいという結論を導いた。さらに反応性の小さい部分が加水分解される場合について、この部分の長さが Schulz 分布を持ち、分解は末端から長さ方向に沿って逐次進むと仮定することによって、分解残渣の重量平均重合度が重量損失に無関係に一定であるという実験事実と合致する結論を導くことができた。

前報および本報を通じて、加水分解あるいはアルカリの作用に対する反応性の大きい部分と小さい部分は、X 線的な非晶部分および結晶部分に必ずしも対応していないという結論が導かれた。これは数年来いわれているラテラルオーダー分布と関連しているが、検討した範囲内では 3 種類程度の反応性の異なる部分を考えれば十分である。ラテラルオーダー分布の概念は興味あるものであるが、従来ラテラルオーダー分布として実験的に求められているものが真に繊維のどのような微細構造を反映しているかという点については問題が多いように思われる。この点、とくに加水分解後のアルカリ溶解度から求められているラテラルオーダー分布については別に検討する予定である。

付記：結晶化度の測定に協力された温品恭彦氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 桜田一郎, 坂口康義, 田中洋子; 織学誌
- 2) 前田弘邦; 織学誌, 1, 651, 669 (1945)
- 3) 坂口康義; 高分子化学, 13, 461 (1956)
- 4) A. Sharples; *Trans. Faraday. Soc.*, 53, 1003 (1957); 54, 913 (1958)