(昭和 39 年 12 月 11 日 受理)

アリルセルロースに関する研究

第 3 報 アリルセルロースの変質とその防止法

第 4 報 アリルセルロースのアルカリ処理による変化

国策パルプ工業株式会社 吉 村 三 郎
中 央 研 究 所

RESEARCH ON THE ALLYLCELLULOSE. PART 3. PART 4

By Saburo Yoshimura

(The Research Laboratory of the Kokusaku Pulp Industry, Co., Ltd.,

1-184, Kamiochiai, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

PART 3. ON THE MECHANISMS OF DETERIORATION OF THE ALLYLCELLULOSE AND ITS STABILIZING METHOD.

This work was undertaken to clarify the deterioration mechanisms of allylcellulose exposed to air and to find how to stabilize the allylcellulose.

An allylcellulose film insulated from rays in vacuum at 25°C for 50 days was found completely soluble in toluene and softened at lower temperature, but the one exposed to air under the same condition as the above, was less soluble and softened at higher temperature.

UV ray irradiation accelerates the deteriorations. It is thought that the above observations are due to intermolecular linkage of the allylcellulose.

Exposed to air at higher temperature, IV (iodine value) of the allylcellulose decreases and carboxyl, aldehyde and hydroperoxide contents increase.

Submitting the thermal decomposition products from the allylcellulose to gaschromatography and IR spectroscopy, it was found that allyl alcohol and acrolein are produced in the decomposition process. It seems reasonable that the allyl alcohol is produced from hydrolysis of the allylcellulose and acrolein from oxidation.

In view of the above observations, the probable mechanisms for a deterioration of the allylcellulose exposed to air were presented as follows:

where $\text{ROCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$: allylcellulose

$\text{R}'\text{H}$: R

where $\text{R}''\text{H} : \text{R}'$

Stabilizing means for the allylcellulose were;

- 1) Using hydroquinone: Stopper for radical chain reaction of deterioration.
- 2) Using water: it appeared that the hydroperoxide resulting for oxidation of the allyl group was stabilized by hydration, and (the rate of) deterioration reaction is lowered.
- 3) Steeping in alkaline solution: will be discussed subsequently in more detail.

PART 4. ON THE ALKALINE TREATMENT OF THE ALLYLCELLULOSE.

This report deals with treating the allylcellulose with alkaline solutions, previously reported, in more detail.

The allylcelluloses treated with a NaOH aq or NH_4OH aq are slow to deteriorate, that is, iodine value is decreased and the contents of carboxyl, aldehyde and hydroperoxide increased. The higher concentration of alkali aq the less deterioration of the allylcellulose exposed to air.

Not only the allylcellulose, but also those treated with a dilute alkali such as 0.4% NaOH are destabilized with acidic treatment. Allylcellulose treated with more concentrated NaOH aq is no longer destabilized by acidic treatment. It is interesting to note that the IR absorption spectra of the stabilized allylcelluloses with NaOH aq are same as the originals.

Allylcellulose treated with DMSO (dimethyl sulfoxide, dissolve both allylcellulose and NaOH) solution saturated with NaOH displays a new peak in the IR spectrum at 1664 cm^{-1} . The more severe this treatment, the sharper the peak. It seems that the new peak is due to the presence of propenyl group resulting from the allyl inversion as follows;

Such allylcellulose treated with NaOH DMSO solution is very difficult to deteriorate and does not become unstable against acidic treatment. The stability of the allylcellulose treated with NaOH DMSO solution is thought to be partly due to the propenyl group which has no such oxidizable carbon atom as the allyl group.

(Received December 11, 1964)

第3報 アリルセルロースの変質とその防止法

1. 緒 言

アリルセルロースはアリル澱粉同様空气中で容易に変質する。これはアリル基のラジカル的に活性な性質にもとづくものと考えられるが、アリルセルロースの変質を

防ぐためには、変質の内容をよりよく知ることがきわめて重要なことと思われる。

この報告では変質によるアリルセルロースの性質の変化、変質基、および生成物の分析結果にもとづいて変質機構を推定し、変質を防ぐためのいくつかの方法を提案

Fig. 1. IV decrement of the allylcellulose exposed to air at various temperatures.

Fig. 2. IV decrement of the allylcellulose of various I. V. exposed to air.

し考察した。

2. 実験および考察

2.1 変質にともなう沃素価の変化

アリルセルロースは空气中で変質して、沃素価を低下することが予想される。

沃素価 185 なるアリルセルロースを 20, 60, 90, 120°C の空气中に放置したときの沃素価の変化の様子を第 1 図に示す。

このような沃素価の低下は、変質の過程で何等かの機

Fig. 3. Strength-elongation curves of the allylcellulose films left in vacuum and air at 20°C for 50 days in dark.

Fig. 4. Temperature-elongation curves of the allylcellulose films in vacuum and air at 20°C for 50 days in dark.

構によつてアリル基が消失することを意味している。

また第 2 図のように、同じ変質の条件のもとでは、沃素価に依存し、沃素価が高いほど低下速度は大きい。

2.2 空气中におけるアリルセルロースフィルムの性質の変化

アリルセルロースフィルムは次の方法で作った。

平滑な硝子板の上にアリルセルロースの 10% トルエン溶液の薄膜を作り、常温減圧下にトルエンを気化して、厚さ約 0.2 mm のアリルセルロースフィルムを作った。

アリルセルロースフィルムは遮光して温度 20°C、相対湿度 65% の空气中、および温度 20°C の真空中に 50 日間放置した。

放置後の試料について、それぞれ第 2 報¹⁾と同様な方

Table 1. Deterioration of allylcellulose-films in air

	in air ¹⁾	in vacuum ²⁾
degree of swelling (%)	740	∞
degree of solubility (%)	13.8	100.0
IV	192.5	207.8

1) in dark at 20°C, 65 % RH for 50 days

2) in dark at 20°C for 50 days

法により、膨潤性、溶解性、強伸度曲線、および軟化温度を求めた。結果を第1表、第3、4図に示す。

真空中に放置された試料は猶トルエンには完全に溶解するが、空气中に放置された試料では明らかに不溶化している。

強伸度曲線の形にも明らかな違いが認められ、空气中に放置された試料の伸度は小さくなっている。

軟化温度の違いは明瞭ではないが、温度～伸度曲線の形は明らかに相違し、強伸度曲線同様空气中に放置された試料の伸度は小さくなっている。

両試料の間におけるこのような違いより、アリルセルロースは空气中において架橋を生じたことが推定される。

2.3 紫外線照射

アリルセルロースフィルムの常温空气中における紫外線照射の影響を調べるため、次の実験を行なった。

内面をクロム鍍金した直径 16 cm、高さ 30 cm の真鍮板で作った円筒の内面にアリルセルロースフィルムを両端で取り付け、円筒中心軸の位置に 18 W 超高压水銀ランプを置き、円筒内の昇温を防ぐため通風空冷しながら種々の時間照射した。

照射時間を 1, 2, 3 時間としたときのアリルセルロースフィルムの沃素価、膨潤性、溶解性、強伸度曲線、および軟化温度を求めた。得られた結果を第2表、第5、6図に示す。

紫外線照射によって、アリルセルロースの空气中における変質は著しく促進されることがわかる。

Table 2. Deterioration of allylcellulose-films in air by UV irradiation

irradiation time (hr)	0	1	2	3
degree of swelling (%)	∞	194	119	104
degree of solubility (%)	100.0	7.8	7.4	4.0
IV	207.0	174.1	78.2	20.1

Table 3. I. V. Change of allylcellulose with various media by heating

medium	original (without heating)	nitrogen gas	air	water
IV	182.0	179.3	27.5	168.9

Fig. 5. Strength-elongation curves of the allylcellulose films irradiated by U. V. ray for different length of time.

Fig. 6. Temperature-elongation curves of the allylcellulose films irradiated by U. V. ray for different length of time.

2.4 窒素ガス、水中における加熱

アリルセルロースを窒素ガス中、および水中で 100°C に 4 時間加熱したときの沃素価の変化を第3表に示す。なお比較のため同じ試料を空气中で同じ条件で加熱したときの結果も併記した。

アリル基がラジカルの活性であることから、空气中における変質の原因は酸素であろうことは容易に推定され、従つて窒素ガス中で変質し難いことは予期されることである。また水中においても安定であることは興味深く、詳細については次に述べる。

2.5 アリルセルロースの吸湿量と変質

2.4 においてアリルセルロースは水中では変質し難いことを知った。ゆえにアリルセルロースの変質に対する水の影響を詳しく知るため、次の実験を行なった。

種々の調湿剤を入れた容量約 500cc のデシケータ内に、含水量 40%、沃素価 168.1 なるアリルセルロースを入

Table 4. Influence of water contents in allylcellulose upon its IV decrease

reagent for air conditioning	RH (%) (temp.)	Water content (%)	IV
P ₂ O ₅	0(20°C)	0.07	6.3
KC ₂ H ₃ O ₂	26(20°C)	2.20	18.5
MgCl ₂ ·6H ₂ O	33(25°C)	2.80	49.3
NaHSO ₄ ·H ₂ O	52(20°C)	2.94	136.4
NH ₄ Cl	79(20°C)	3.64	166.1
H ₂ O	100(20°C)	35.53	167.8

れ、20°C で 90 日間放置した。放置期間中は 1 週間毎にデシケータを開いて、中を新しい空気と置換した。

調湿剤には次の 6 種類を用いた。

調湿剤	相対湿度(%)	温度(°C)
水	100	20
飽和 NH ₄ Cl aq	79.2	20
NaHSO ₄ ·H ₂ O aq	52	20
MgCl ₂ ·6H ₂ O aq	33	25
飽和 KC ₂ H ₃ O ₂ aq	20	20
P ₂ O ₅ (固態)	0	20

上述の条件で放置した後におけるアリルセルロースの吸湿量、および沃素価を第 4 表に示す。

この場合にもアリルセルロースに対する水の安定化の作用がみられるが、水分が約 3% 以上になるとアリルセルロースの変質が急激に低下していることは興味深い。

2.6 アリルセルロースの変質基、および分解生成物

アリルセルロースの変質の内容を明らかにするため、空气中（酸素中）で加熱したときに生ずる変質基、および分解生成物を赤外線吸収、ならびにガスクロマト分析によって調べ、変質量基の変化を検討した。

2.6.1 変質アリルセルロースの赤外線吸収スペクトル

沃素価 107 なるアリルセルロースを空气中で 120°C、3 時間加熱したときの赤外線吸収スペクトルを加熱前の

Fig. 7. IR absorption spectra of the allylcellulose and the deteriorated one.

Fig. 8. Gaschromatogram of the thermal decomposition products of the allylcellulose.

Fig. 9. Gaschromatogram of the thermal decomposition products of the linterpulp.

アリルセルロースのそれとともに第 7 図に示す。

空气中での加熱によって、1735 cm⁻¹ に顕著な吸収があらわれる。これはカルボニル基にもとづく吸収²⁾ であろうと考えられる。

2.6.2 アリルセルロース

の加熱分解生成物の分析

沃素価 168.1 なる絶乾アリルセルロース 5 g を容量 300 cc のフラスコに入れ、フラスコ内に約 100 cc/min の通

気速度で酸素ガスを通じつ

グリセリン浴により 150°C に

24 時間加熱した。水冷して分

解生成物を捕集し、ガスクロ

は 10% 酢酸水溶液により洗浄脱灰し、常温で減圧乾燥して精秤する。カルボキシル基の含有量は、試料 100 g 当りのミリモル数であらわした。

b) アルデヒド基⁷⁾

アリルセルロースは下記の条件では変質しないこと、確認上、次の方法を用いた。

酢酸により pH を 4 に調整した濃度 0.1 モルの亜塩素酸ソーダ水溶液 200cc 中に 1 g の試料を分散し、常温で 24 時間静置する。酸化終了後蒸留水で試料を精洗し、乾燥することなく a) に述べた方法によりカルボキシル基を定量する。一方酸化前の試料についてカルボキシル基量を求め、酸化前後のカルボキシル基量の差をアルデヒド基の含有量とし、試料 100 g 当りのミリモル数であらわした。

c) ハイドロパーオキシド基⁸⁾

約 1 g の試料を 0.5 モル濃度の沃度カリ水溶液 25cc に 1 時間浸せし、遊離した沃度を 0.1 N チオ硫酸ソーダ水溶液により滴定する。滴定後試料はガラスフィルターで濾過し、水洗後常温で減圧乾燥して精秤する。ハイドロパーオキシド基の含有量は、試料 100 g 当りのミリモル数であらわした。なおこのような条件では、遊離した沃素がアリル基に付加することが認められなかった。

上に述べた分析法に従い、空气中で加熱されたアリルセルロースに含まれる変質基量を求めた。この場合アリル化度が高いと疎水性が強くなり、分析試薬の内部への浸透が困難となるから、ここでは沃素価が 60.5 なるアリルセルロースを用いた。

70°C の空气中で 24, 48 時間加熱したときの沃素価、カルボキシル基、アルデヒド基、およびハイドロパーオキシド基の値を第 11 図に示す。

沃素価は低下し、カルボキシル基、アルデヒド基は 48 時間後もふえ続けるが、ハイドロパーオキシド基は 24 時間以降のふえ方は少ない。

2.6.4 アリルセルロースの変質機構

以上の実験結果からアリルセルロースの変質は、アリル酸粉同様⁹⁾ 酸素による酸化と考えて間違いのないであろう。

糖のアリル化エーテルに関する自動酸化機構については既に考察されているが¹⁰⁾、変質基の生成については全く考慮されていない。

Fig. 11. Deterioration group content increment and I. V. decrement of the allylcellulose exposed to air at 70 °C.

上述の実験結果、および脂肪族不飽和炭化水素の酸化について得られている知見を考慮し、アリルセルロースの変質機構を次のように考えた。

アリル基の炭素二重結合に対してα位の炭素は酸化されやすく、酸化によつて生じたハイドロパーオキシドはかなり安定ではあるが、一部は自発分解し、続いてラジカル連鎖機構により変質基、ならびにアリル基の脱離によつてアクロレインを生じ、同時にポリマーラジカルの再結合によつて架橋構造ができるものと考えられる。すなわち

ここに $\text{ROCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ はアリルセルロースをあらわし、 R' は変質位の炭素より水素 1 原子が引抜かれたものを示す。従つて $\text{R}'=\text{O}$ はその位置が C_2 又は C_6 位であればケトン、 C_6 位であればアルデヒドとなる。アルデヒドの場合これを $\text{R}''\text{CHO}$ であらわせば、次の自動酸化経路を経てカルボキシル基になることが考えられる。

またガスクロマトグラムに見出されたアリルアルコールは、次のような過程で生成するものと考えられる。

分解物は酸性を呈し、酸の発生を示している。例えば、木綿セルロースの高温分解物中には、酢酸が含まれることが報告されている⁹⁾。ゆえに酸は同時に生ずる水とともに、アリルエーテルを加水分解し、アリルアルコールを生ずることが考えられる。

アリルエーテルはペンジルエーテルなどと同様加水分解されやすいから、このように考えることは妥当と思われる。

3. 変質の防止

溶剤に完溶するアリルセルロースを得るためには、変質による架橋を完全に防ぐ必要がある。上に述べたような変質機構によれば、次のような防止法が考えられる。

3.1 ハイドロキノンによる変質防止

アリルセルロースの変質はラジカル連鎖反応と考えられるから、ラジカル反応の禁止剤として知られている例えばハイドロキノンが、アリルセルロースの変質防止に役立つことは容易に予想されることである。

沃素価 62.0 なるアルセルローズを 100 倍量の 0.01, 0.10, 1.00% のハイドロキノン水溶液に常温で 1 時間浸せき後濾別し、洗浄して脱ハイドロキノンすることなく五酸化磷上常温で減圧乾燥した。空气中 100°C で 5, 10, 20, 30 時間加熱後、水洗によりハイドロキノン完全に

除いて沃素価を測定した。

各試料につき、加熱時間と沃素価との関係を第 12 図に示す。

明らかにハイドロキノンは沃素価の低下を抑制し、かつハイドロキノンは水溶液の濃度が高いほどその効果は著しい。

さらに0.1%のハイドロキノン水溶液に浸せき処理したアシルセルロースを、空气中100℃で24時間加熱した時の変質基含有量を、無処理アシルセルロースの値とともに第

Fig. 12. Detardent effect of hydroquinone on IV decrement of the allylcellulose exposed to air at 100°C.

5 表に示す。

変質基の生成に対しても明瞭な抑制効果を示している。

3.2 水による変質防止

水がアリルセルロースの変質を抑制することについては既に 2.4, 2.5 に触れたが、さらに次の実験によつてこれを確めた。

第 13 図のようにアリルセルロースを入れた三角フラスコを 107°C のグリセリン浴に浸し、その中に 100°C

Table 5. Influence of hydriquinone and water upon deterioration of allylcellulose

Sample	IV	carboxyl content (m. mol/100g)	aldehyde content (m. mol/100g)	hydroperoxide content (m. mol/100g)
original allylcellulose	82.1	21.23	61.23	3.77
allylcellulose heated in air (100°C 24 hrs)	7.7	141.20	194.30	31.85
allylcellulose, treated with hydroquinone, heated in air (100°C 24 hrs)	80.6	15.16	23.39	5.11
allylcellulose oxidized in wet (100°C 24 hrs)	79.8	14.77	28.68	9.48

の水蒸気とともに酸素ガスを通気した。このことはアリルセルローズが湿度 100% のもとに、100℃の酸素に曝気されたことを意味する。沃素価 82.1 なるアリルセルローズを用い、24 時間通気した時の各変質基量を同じく第 5 表に示す。

沃素価はほとんど変わらず、カルボキシルおよびアルデヒド基量は減少しているが、ヒドロペーオキシド基量はむしろ増加している。

このような実験結果から、アリルセルローズに対する水の安定化作用を、変質の過程で生ずるヒドロペーオキシド基の水和と考えた。

すなわち

なるヒドロペーオキシドの分解の誘発力は、 $\text{R} \rightarrow \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ のように相対向する感応効果に基く静電的反発力と考えられる。さて共存する水分子とヒドロペー

オキシドの間にたとえば $\begin{array}{c} \text{ROOH} \\ \vdots \\ \text{HOH} \end{array}$ のような水素結合が生

成するならば、水素結合にあずかるペーオキシド酸素の電気陰性度は低下し、静電気反発力は小さくなって安定化することが考えられる。

このような安定化のため水共存下のアリルセルローズの酸化では、ヒドロペーオキシド基量は増えるのであろう。またアルデヒド基量の減少は上述の変質機構からも明らかなように、カルボキシル基あるいはケトン基への酸化が考えられ、カルボキシル基量の減少はその分解によるものであろう。

3.3 アルカリ処理

沃素価 107 なるアルカリセルローズを、100 倍量の 0.01 N, 0.05 N, 0.1 N のカセイソーダ水溶液に常温で 1 時間浸せきし、ついで濾別後水洗脱アルカリし、五酸化リン上常温で減圧乾燥した。これらの試料を空气中 120℃ に加熱したときの沃素価低下の様子を、未処理試料のそれとともに第 14 図に示す。

アルカリ処理によって沃素価の低下は抑制され、しかも抑制の程度はアルカリ濃度が高いほど大きい。またこのような抑制作用は、第 14 図のようにアンモニア水溶液にも認められる。

アリル化澱粉はアルカリ処理によって同じく安定化されることが報告されており、その理由としてヒドロペーオキシドの分解が考えられている¹⁰⁾。

Fig. 13. Apparatus for wet oxidation of the allylcellulose.

Fig. 14. Detardent effects of steeping in NaOH aq on IV decrement of the allylcellulose exposed at 120°C.

しかしこのような機構では、安定化されるのはヒドロペーオキシド基を有する変質アリル基に限られるから、例えば 0.1 N NaOH aq で処理したときにみられる顕著な抑制作用を、このような考えで説明することは困難と思われる。このことについては次報に詳しく触れる。

結 語

アリルセルローズの変質にともなう物理的、化学的变化を調べ、変質の機構について考察し、その機構にもとづき変質防止の方法を提案した。

1) アリルセルローズフィルムへの曝気による膨潤性、溶解性、強伸度挙動、軟化温度等の変化により、変質にともなう架橋を生じていることを推定した。この架橋は紫外線照射によって促進される。

2) アリルセルローズを空气中で加熱すれば沃素価は低下し、その赤外線吸収スペクトル、ならびに化学分析

より、カルボキシル基、アルデヒド基、ハイドロパーオキシド基の生成を認めた。

3) 分解成分のガスクロマト分析よりアリルアルコール、およびポリアクロレンの生成を認めた。アリルアルコールはアリルセルロースの加水分解の結果生じたものと考え、ポリアクロレンは、アリルセルロースの分解によって生じたアクロレンが重合したものと推定した。

4) 1), 2), 3)の結果にもとづき、アリルセルロースの変質の機構を推定した。

5) 4)の変質機構にもとづき変質抑制法を提案した。

i) ハイドロキノンによる方法：変質過程で生ずるラジカルをハイドロキノラジカルにより不活性化する。

ii) 水による方法：変質過程で生ずるハイドロパーオキシド基を水と安定化することによって、変質の進行を抑制する。iii) アルカリ処理による方法

最後に終御激励賜った山根研究所長、御指導戴いた東京工業大学前田教授、および御討論下った同加倉井助

教授に深謝致します。

文 献

- 1) 吉村；織学誌, 21, 358 (1965)
- 2) 中西著；赤外線吸収スペクトル—定性編— p 49 南江堂 (1960)
- 3) E. Heuser; The Chemistry of Cellulose, John Wiley & Sons, Inc., p 547 (1947)
- 4) R. C. Schulz und W. Karn; *Makromol. Chem.*, 18, 4 (1956)
- 5) C. Walling; Free Radicals in Solution, John Wiley & Sons, Inc., p 410 (1957)
- 6) M. Lüdtkke; *Angew. Chem.*, 48, 650 (1935)
- 7) G. F. Davidson and T. P. Nevell; *J. Text. Inst.*, 46, T407 (1955)
- 8) J. H. Skellon; *J. Chem. Soc.*, 2020 (1950)
- 9) P. L. Nichols et al; *Ind. Eng. Chem.*, 37, 2, 201 (1945)
- 10) P. L. Nichols et al; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 46 (1945)

第4報 アリルセルロースのアルカリ処理による変化

1. 緒 言

前報¹⁾において、アリルセルロースはカセイソーダ水溶液に浸せきすることによって酸化変質を受け難くなり、安定化することを報告したが、この報告ではアルカリ処理を受けたアリルセルロースを更に詳細に分析することにより、安定化の現象について観察した。

2. 実 験

2.1 アリルセルロースのカセイソーダ水溶液処理

カセイソーダ水溶液がアリルセルロースの内部に迄均一に滲透するためには、沃素価の高い疎水性なアリルセルロースは不適當であるが、処理の影響をより明瞭に観察し得るためには、沃素価の高いほうが望ましい。以上のことを考慮の上、実験にはこのような条件をみたす中位の沃素価のアリルセルロースを用いた。

2.1.1 アルカリ処理アリルセルロースの変質性

処理アルカリ液には 0.04%, 0.2%, 0.4%, 1% 濃度のカセイソーダ水溶液、ならびに 0.35% 濃度のアンモニア水溶液を用い、沃素価 106.0 なるアリルセルロースを前報¹⁾と同様な条件で浸せき処理し、空气中 120°C に加熱したときの沃素価低下の様子を調べた。また比較のため白試料の外、0.6% 濃度の酢酸水溶液、および 0.37% 濃度の塩酸水溶液に浸せき処理したアリルセルロースについても調べた。結果を第1図に示す。

アルカリ処理では前報に述べたように、処理アルカリ

濃度とともに加熱による沃素価の低下の度合は少なくなっている。また酸処理では安定化の傾向は全くみられない。

Fig. 1. Effects of steeping the allylcelluloses in alkali and acid aq. solutions on the I.V. changes at 120°C in air.

Fig. 2. Effects of steeping the allylcelluloses in alkali aq. solutions, then in acid on the I. V. changes at 120°C in air.

また第2図のように1%濃度のカセイソーダ水溶液に浸せきして安定化したアリルセルロースを3.7%濃度の塩酸水溶液に再浸せきしてもなお安定であるが、0.4%濃度のカセイソーダ水溶液に浸せきして安定化したアリルセルロースを0.37%濃度の塩酸水溶液に再浸せきした場合には、再び沃素価の低下がみられる。

さらに0.4%濃度のカセイソーダ水溶液に浸せきして安定化されたアリルセルロースの赤外線吸収スペクトルを、白試料のそれとともに第3図に示す。

それぞれのスペクトルには差違は認められない。

2.1.1 アルカリ、および酸処理アリルセルロースの加熱による赤外線吸収スペクトルの変化

沃素価 72.1 なるアリルセルロースならびに 0.37%濃度の塩酸水溶液、および0.4%濃度のカセイソーダ

水溶液に浸せきした同アリルセルロースを空气中 120°Cに3時間加熱したときの赤外線吸収スペクトルを、加熱前のそれとともに第4, 5, 6図に示す。

2.1.1の結果からも予想されることではあるが、アルカリ処理したアリルセルロースの赤外線吸収スペクトルはほとんど変化しないが、無処理、および酸処理したもの、スペクトルには明らかに変化がみられる。

さらに明瞭にするため、スペクトルの変化の著しい1600~1900 cm^{-1} の領域を拡大して第7図に示した。

無処理、および酸処理アリルセルロースの加熱によって、アリル基の末端ビニル $\text{C}=\text{C}$ にもとずくと考えられる1643 cm^{-1} の吸収は減少し、一方1735 cm^{-1} の吸収は著しく増大している。前者は既に述べたように沃素価の低下と関連するものと考えられ、後者は下に述べる変質基と関連するものと推定される。

一方アルカリ処理したアリルセルロースには、このような変化はほとんどみられない。

2.1.3 アルカリ処理アリルセルロースの加熱による変質基の生成

2.1.1 および 2.1.2 において 0.4% 濃度のカセイソーダ水溶液に浸せきしたアリルセルロースは、空气中での加熱によつて沃素価および赤外線吸収スペクトルは変化し難いが、0.37% 濃度の塩酸水溶液に浸せきした場合には白試料同様これらの変化は著しいことを知った。ゆえにこれらのアリルセルロースの変質の内容をより詳しく知るため、空气中 70°C で 24 時間、および 48 時間加熱したときの沃素価の変化の他、カルボキシル基、アルデヒド基、およびヒドロパーオキシド基の含有量を測定した。測定法については前報に述べた。結果を第8, 9, 10, 11図に示す。

2.1.1の沃素価の結果からも予想されたことではあるが、カセイソーダ水溶液に浸せきされたアリルセルロースでは、白試料および酸処理試料と異なり、カルボキシル基、アルデヒド基、ヒドロパーオキシド基等の変質基は全く増加していない。

Fig. 3. IR absorption spectra of allylcellulose and the one treated with 0.4% NaOH aq.

Fig. 4. IR absorption spectra of allylcellulose and the one heated at 120°C for 3 hrs in air.

Fig. 5. IR absorption spectra of allylcelluloses steeped in 0.37% HCl aq. and the one heated at 120°C for 3 hrs in air.

Fig. 6. IR absorption spectra of allylcellulose steeped in 0.4% NaOH aq. and the one heated at 120°C for 12 hrs in air.

Fig. 7. IR absorption spectra of allylcellulose and the one heated at 120°C for 3 hrs in air.

Fig. 8. I. V. changes of allylcellulose steeped in 0.4% NaOH aq. and 0.37% HCl aq. at 70°C in air.

Fig. 9. Changes of carboxyl contents in allylcellulose, steeped in 0.4% NaOH aq. and 0.37% HCl aq. at 70°C in air.

Fig. 10. Changes of aldehyde contents in allylcellulose, steeped in 0.4% NaOH aq. and 0.37% HCl aq. at 70°C in air.

Fig. 11. Changes of hydroperoxide contents in allylcellulose, steeped in 0.4% NaOH aq. and 0.37% HCl aq. at 70°C in air.

2.2 ジメチルスルフォキシド中におけるアリルセルロースのアルカリ処理

ジメチルスルフォキシド (DMSO) はアリルセルロースの溶剤であるとともに、カセイソーダの溶剤でもある。ゆえにDMSOを処理媒質に用いるならば、高い沃素価のアリルセルロースの均一なアルカリ処理が可能であろうと考えられる。

沃素価 168.1 なるアリルセルロース 6g を、カセイソーダの DMSO 飽和溶液 800 cc 中に分散し、100°C で 12 時間かくはんしながら加熱処理した。処理終了後は処理液に水を加えてアリルセルロースを沈析させ、グラ

スフィルター上に濾過後充分な水洗によって脱アルカリし、常温五酸化リン上で減圧乾燥した。この試料につき、白試料との間で吸収の異なる 1550~1750 cm^{-1} 領域の赤外線吸収スペクトルを第 12 図に示す。

上記の処理により、1664 cm^{-1} に新しい吸収があらわれるのが観察される。

この変化を一層明瞭にするため、さらに 120°C で 6 時間、ならびに 22 時間、および 180°C で 48 時間処理したアリルセルロースの赤外線吸収スペクトルを、同じく第 2 図に併示する。

図より明らかなように、処理条件が苛酷となるに従つ

Fig. 12. IR absorption spectra of allylcellulose treated with NaOH saturated DMSO solution.

Fig. 13. Stability of allylcellulose treated with NaOH saturated DMSO solution at 70°C in air.

て 1664 cm⁻¹ の吸収はより明瞭になっている。

次にこのような処理を受けたアリルセルロースの変質性を調べるため、変質基の分析に適した反応度が中位の沃素価 28.2 なるアリルセルロースを上記の処理液中で、120°C で 48 時間処理したものについて、空气中 70°C に加熱したときの沃素価、および各変質基量の変化を第

13 図に示す。

カセイソーダ水溶液に浸せきした場合と同様、沃素価および変質基量の変化はみられない。

またこの処理アリルセルロースは 3.7% 濃度の塩酸水溶液に浸せきしても安定性を失わなかった。

3. 考 察

アリル化合物が塩基性媒質中でいわゆるアリル転移を起こすことは既に知られており、アリル化合物を ROCH₂CH=CH₂ であらわすならば

ROCH₂CH=CH₂ をアリルセルロースとすれば、アリル転位の結果プロベニルセルロースが生成することを意味する。DMSO を処理媒質としたアリルセルロースのアルカリ処理によって、新しく生じた 1664 cm⁻¹ の赤外線吸収スペクトルは、プロベニル基炭素二重結合の νC=C に基くものであることが考えられる。また 180°C で 48 時間加熱アルカリ処理したアリルセルロースの赤外線吸収スペクトルにはなお 1643 cm⁻¹ の吸収がみられるから、アリル基が共存することが知られる。

アリルセルロースが酸化変質しやすい原因は、アリル基に含まれる炭素二重結合に隣接する二級炭素の易酸化性に基づくものと考えたが¹⁾、アリル転移によって生ずるプロベニルセルロースではこのような活性位は消失するから、変質し難いことが予想せられる。

一方アリルセルロースはカセイソーダ水溶液に常温で 1 時間程度浸せきすることによって、赤外線吸収スペクトルには何等変化がみられないにもかかわらず、変質性にはきわめて顕著な違いが認められ、さらに興味あることは、0.4% 濃度のカセイソーダ水溶液に浸せきしたアリルセルロースは、0.37% 濃度の塩酸水溶液に浸せきすることによって再び変質に対する耐性を失なうことである。アリル澱粉が同じくアルカリ処理によって安定化することが報告されており²⁾、その理由として変質アリル基のアルカリによる分解も考えているが、上述の現象をこのような考えにより理解することは困難であり、別の角度より考察する必要があると思われる。この点についてはなお検討中である。

4. 結 語

アリルセルロースをアルカリ処理することによって、変質性の上に顕著な変化が見出され、安定化することが観察された。

1) アリルセルロースをカセイソーダ、またはアンモ

ニヤなどのアルカリ水溶液に浸せきすれば、その酸化変質は抑制され、アルカリ濃度が高いほど抑制のされ方は強くなる。

2) アルカリ水溶液に浸せきして安定化したアリルセルロースの赤外線吸収スペクトルは、元の変質しやすいアリルセルロースの赤外線吸収スペクトルと異なる。

3) 0.4% 濃度のカセイソーダ水溶液に浸せきして安定化したアリルセルロースを、さらに 0.37% 濃度の塩酸水溶液に浸せきすると再び変質しやすくなる。しかしさらに濃度の高い例えば 1% 濃度のカセイソーダ水溶液に浸せきしたアリルセルロースは、酸例えば 3.7% 濃度の塩酸水溶液に浸せきしても不安定化することはない。

4) アリルセルロースをカセイソーダ飽和 DMSO 溶液中で加熱すれば、その赤外線吸収スペクトルには 1664

cm^{-1} に新しい吸収がみられ、これよりアリル転位によってプロペニルセルロースが生成していることを推定した。

5) カセイソーダ飽和 DMSO 溶液中で加熱処理したアリルセルロースは変質し難く、酸処理によって再び不安定となることはなかった。

最後に終始御激励賜わった山根研究所長、御指導戴いた東京工業大学前田教授、および御討論下った同加倉井助教授に深謝致します。

文 献

- 1) 本誌投稿中
- 2) P.L.Nichols et al; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 46 (1945)