(昭和40年7月20日受理)

セルロースの光崩壊に関する研究

第6報 セルロース光崩壊に関する若干の光化学的特性

福井大学工学部 鯨 井 忠 五

STUDIES ON THE PHOTODEGRADATION OF CELLULOSE (VI) SOME
PHOTOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF PHOTODEGRADATION OF
CELLULOSE

By Chugo Kujirai

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui City, Fukui Prefecture, Japan)

(1) Relation between The Effect of Wavelength and The Viscosity Behavior

DPs of two kinds of samples irradiated by λ 1850 Å and λ 2537 Å for different length of time, are determined by their viscosity of cuprammonium and nitrate-acetone solutions. Then, DP is plotted against time of exposure. The results show that in the case of λ 2537 Å irradiation, the shapes of degradation curves obtained by these two measuring methods are substantially the same and that in the case of the λ 1850 Å irradiation sample, the curve obtained by cuprammonium viscosity measurement gradually decreases with time of exposure, while the curve by nitrate-acetone viscosity method initially falls and then becomes parallel to the axis of exposure time. These experimental facts lead to the conclusion that (1) on irradiation by λ 1850 Å in vacuum, direct scission of cellulose chain molecule by photochemical primary dissociation predominates at the initial stage of degradation, but during prolonged exposure, the formation of alkali sensitive linkage by intramolecular bond breaking is the main reaction, and (2) on the other hand, irradiation by λ 2537 Å in oxygen atmosphere degrades cellulose without formation of alkali sensitive linkages.

(2) After Effect of Photodegradation of Cellulose

The after effect of photodegradation of cellulose by λ 1850 Å and by λ 2537 Å irradiation is examined during the storage in oxygen atmosphere and in vacuum desiccator. In both cases, 4-hour irradiation is employed.

The results show that there is no after effect in each case within 20 days, contrary to the van Nostrand's findings.

(3) Effect of Light Intensity upon Photodegradation of Cellulose

Effect of light intensity upon initial stage of photodegradation of cellulose has been reported for two different wavelengths, i. e., λ 1850 Å and λ 2537 Å. The number of scission per molecule is used as a measure of photodegradation, and R/I and $R/\sqrt{I}$ are calculated, where R is the rate of photodegradation and I the light intensity. It was found that in both cases, only R/I gives a constant value in various light intensities, indicating that the rate of photodegradation is proportional to the light intensity I and not to $\sqrt{I}$.

(Received July 20, 1965)

1. 波長の影響と粘度的性質との関係

前報¹⁾により、セルロースが2種の波長 λ 1850 Å および λ 2537 Å の光により照射された場合の初期生成物ならびに後続反応生成物の一部が明らかにされた。すなわち、 λ 1850 Å 照射では初期生成物としてアルデヒド

基が検出され、 λ 2577 Å 照射では、セルロース過酸化物、アルビヒド基、およびカルボニル基が生成する。これらの基はセルロース基本分子のいかなる位置に生成するかを決定することは、光崩壊の反応機構を決定するために必要である。照射試料の粘度的挙動を観察することにより、このことに対する若干の知見を得ることができ

Fig. 1. DP-time of exposure curves obtained by different methods of viscosity measurement.

- (I) curve of λ 2537 A irradiated sample, obtained by viscosity measurement of nitrate-acetone solution
- (I') curve of λ 2537 A irradiated sample, obtained by viscosity measurement of cuprammonium solution.
- (II) curve of λ 1850 A irradiated sample, obtained by viscosity measurement of nitrate-acetone solution
- (II') curve of λ 1850 A irradiated sample, obtained by viscosity measurement of cuprammonium solution.

た。

1.1 実験試料および実験方法

第1報¹⁾に述べた実験試料と実験方法とを用いた。すなわち、既述の方法により、精製木綿単糸を λ 2537 A と λ 1850 A とで種々な時間照射した2系列の試料をつくり、それらの平均重合度を銅安粘度および硝化後のアセトン溶液粘度の測定値より算定し、それから平均重合度—照射時間曲線を作成し、比較検討した。

1.2 実験結果

実験結果を第1図に示した。図より明らかなように、2種の粘度測定法によって決定した二曲線は、 λ 1850 A 照射と λ 2537 A 照射とで著しい相違を示す。すなわち λ 2537 A 照射試料については、2種の粘度測定から決定した2曲線は、ほぼ平行しているのに反し、 λ 1850 A 照射試料では、照射4時間までは大体同じ速度で重合度低下をみるが、これ以上の長い照射時間においては、銅安粘度よりの平均重合度は徐々に低下しているが、アセトン粘度よりの平均重合度は、ほとんど時間軸に平行で著しい変化を示さない。

1.3 考察

実験結果から明らかなように、 λ 2537 A 照射試料の銅安粘度平均重合度—照射時間曲線と硝化物—アセトン粘度のそれとは、懸隔も少なく、したがって、これらの試料中には、いわゆる Alkali-sensitive linkage の生成²⁾も少ないことを示している。

これに対し、 λ 1850 A 照射試料の照射の比較的初期における、2種の測定法による曲線の開きの少ないことは、この照射時間内では、分子鎖の紫外線による直接切断が優先することを暗示し、またこれ以後においては、アセトン溶液粘度に変化なく、銅安粘度からの平均重合度のみ時間と共に下降している点からみて、この期間では明らかにアルカリに敏感な結合の生成していることを示している。

1.4 総括

(1) λ 1850 A 照射によつては、反応初期においては、直接的な分子鎖の切断が優先し、その後はアルカリに敏感な結合を生成する。

(2) λ 2537 A 照射によつては、アルカリに敏感な結合は生成しない。

2. セルロース光崩壊の後効果

van Nostrand⁴⁾は、水銀灯より紫外線で一定時間照射を受けたセルロースは、酸素中に蓄えておくと、照射を遮断した後もさらに重合度の低下が起り、窒素中に放置した場合には、この低下は起こらないことを報告している。

この現象はセルロース光崩壊の反応機構と関連して重要な意味を持つので、本研究では、 λ 2537 A と λ 1850 A の両波長の影響について、それらの後効果を観察した。

2.1 実験試料および実験方法

第1報¹⁾に述べた実験試料と実験方法とを用いた。すなわち、既述の方法により精製木綿単糸を λ 2537 A と λ 1850 A で照射して2種の試料を調製し、各試料を2

分し、一方を酸素（1 気圧）を満したデシケータ中に、他方を真空デシケータ中に満え、それぞれ一定時間放置後に、銅安粘度の測定値から平均重合度を算定した。それぞれの波長の光崩壊曲線（第2報，Fig. 2）⁶⁾ から、重合度の変化が最も敏感に現われる照射時間で後効果を観察するために、照射時間として、それぞれ4時間を採用した。

2.2 実験結果

実験結果を第1表に示した。この表から明らかなように、 λ 2537 Å 照射， λ 1850 Å 照射共に、20 日間の貯蔵時間内では、デシケータ中の気体に無関係に重合度は測範囲内で一定で変化を認め得ない。

2.3 考 察

von Nostrand⁴⁾ の結果によれば、酸素中にたくわえ置かれた場合に、平均重合度が780 から670 に低下するに要する時間は約5日であつた。本実験においては、貯蔵の初期重合度はこれの2倍以上高く、平均重合度の変化もはるかに測定し易いにもかかわらず、20 日間の貯蔵期間中何れの波長による照射試料についても、その変化は認められない。von Nostrand は、後効果とは、紫外線によってセルロースのグルコンド結合が先づ弱化（weakening）され、ついで、この弱化された結合が酸素により冒され易くなる現象であるとして説明している。しかし、われわれの見解からすれば、この説明の中にある弱化という語の化学的意味が明らかでないから、むしろ自動酸化の連鎖連絡体が長い生命を持つか否かの問題と考えた方が合理的である。したがって、われわれの実験結果が、von Nostrand の結果に反して後効果が認められないということは、セルロース光崩壊は、若しあるとしても、自動酸化の連鎖連絡体はその生命が短いか空間障害のために連鎖が、円滑に進行しないことを暗示する⁷⁾。

Table 1. Changes of DP of irradiated samples after various period of storage in different atmosphere.

D. P. of original sample=2283	1850 Å × 4 Hrs in N ₂ -atm.		2537 Å × 4 Hrs in O ₂ -atm.	
Condition of Storage	In Vacuum	In O ₂ -atm.	In Vacuum	In O ₂ -atm.
Time of Storage				
Immediately After Exposure	1665		2124	
5-Days	1653	1700	2136	2173
10-Days	1674	1680	2129	2158
20-Days	1640	1665	2179	2126

3. セルロース光崩壊に対する光強度の影響

光化学反応において、Einstein の光化学当量の法則が厳密に成立するのは光化学初期現象に限られ、このような反応では反応速度は光の強さに比例する。初期現象以外に二次反応が存在するような反応では、一般に反応速度と光の強度との関係は複雑で一般的な関係は成立しないが、光の強さに比例するものと、光の強さの平方根に比例するものが割合に多く、これらの関係を知ることによって、反応機構を決定し得る場合が多い。

さて、セルロースの光崩壊反応においては、反応速度はその微細構造によつて強く影響され⁷⁾、単一の経過をとらないから、全反応過程について統一した光強度との関係を求めることは困難である。ゆえに本実験においては、反応の比較的初期について此の観察を試みた。

3.2 実験方法

照射強度の変化は光源と反応容器⁸⁾ との間の距離を変化させることによつて行なつた。照射強度の測定には、反射検流計と Kipp-Zonen 社製熱電堆とを用いた。かくして、熱電堆の受光面と水銀灯との距離を種々変化した場合の検流計のフレをもつて光強度を代表した。

λ 2537 Å および λ 1850 Å を単独に取り出して、それぞれの強度測定を行なうことは困難であつたので⁶⁾、光源に石英板の窓を有する厚さ 1cm の熱線吸収用水フィルターを掛けた場合の光強度を測定し、上記二波長の波長の強度も同じ割合で変化するものとみなした。

測定した相対強度と光源—熱電堆間との間に逆二乗則が成立するか否かを検し、光強度測定の正確度を保証した。

次に、 λ 2537 Å および λ 1850 Å いずれの照射の場合でも、比較的照射の初期においては、切断結合数⁹⁾—照射時間曲線は直線をなす（このことは、第2報⁶⁾ Fig. 2, 曲線 (I'), (II) を切断結合数—照射時間曲線に書き直すことにより容易に知り得る）。したがって、この期間では、反応速度は一定とみなされる。ゆえに種々な照射強度にて照射し、崩壊がこの範囲に来るように照射時間を選び、その時刻における切断結合数 s を単位時間に割り当てるならば、その数値は直ちに崩壊の相対反応速度を与える。いまこの速度を R とすれば、時刻 t における速度 R は、

$$R = s/t$$

で与えられる。今速度定数を K とし、反応が強度 I に比例する場合には $R = KI$ となり $\sqrt{I}$ に比例するときには $R = K\sqrt{I}$ となる。その何れかを決定するためには、全強度について s/I および $s/\sqrt{I}$ を計算し、その結果全強度について定数を与えるほうが速度と強度の関係を与

Table 2. Effects of light intensity upon photodegradation of cellulose. I : relative light intensity; P : DP of irradiated samples for time t ; s : number of scissions.

Irradiation by λ 1850 Å in N ₂ -atm.							
1	$\sqrt{I}$	t (hr)	P	s	$R = \frac{s}{t}$	$\left(\frac{R}{\sqrt{I}}\right)_{rel}$	$\left(\frac{R}{I}\right)_{rel}$
100	10	2	1371	1.33	0.67	67	67
87	9.5	2	1440	1.17	0.59	64	68
64	8.0	2	1575	0.90	0.45	56	70
56	7.4	2	1736	0.63	0.32	43	58
39	6.2	2	1849	0.47	0.24	39	62
35	5.9	2	1918	0.38	0.18	31	56
Irradiation by λ 2537 Å in O ₂ -atm.							
I	$\sqrt{I}$	t (hr)	P	s	$R = \frac{s}{t}$	$\frac{R}{\sqrt{I}}$	$\frac{R}{I}$
100	10	4	2186	0.35	0.089	87	87
73	8.5	4	2218	0.23	0.058	66	80
58	7.6	4	2228	0.19	0.049	65	85
45	6.7	4	2240	0.15	0.038	60	84
40	6.3	4	2247	0.12	0.032	50	84

える。

なお、実験試料その他の実験条件は前節と同じである。

3.2 実験結果

第2表は実験結果を示す。 λ 2537 Å については4時間照射、 λ 1850 Å について2時間照射を採用した。これより明らかなように、 λ 2537 Å 照射、 λ 1850 Å 照射共に強度の1乗に比例する。

λ 1850 Å $\times$ 2 時間照射の場合には、光強度を約3倍の範囲まで変化し、これに対応する平均重合度も評価し得る程度に変化しているのに対し、 λ 2537 Å $\times$ 4 時間照射では、測定誤差に近い重合度の変化を示すにすぎなかった。それにもかかわらず、強度の減少と共に重合度の低下は規則的に減少しているので、一応意味あるものと考えた。

(謝辞) 本研究は主として筆者が京都大学化学研究所に在籍中行なつたものである。研究に当つて終始御指導を賜つた堀尾正雄教授に深甚たる感謝の意を表す。

文 献

- 1) C. Kujirai; *J. Soc. Fiber Sci. and Techn.*, Japan, 21, 626 (1965); *ibid.*, 21, 631 (1965)
- 2) C. Kujirai; *J. Soc. Fiber Sci. and Techn.*, Japan, 21, 183 (1965)
- 3) H. A. Rutherford, F. W. Minor, A. R. Martin, M. Harris; *Am. Dyestuff Rept.*, 31, 399, 412 (1942); J. A. Michel, C. B., Purves, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 589 (1942)
- 4) van Nostrand; doctoral dissertation prepared under the direction of E. Heuser, through "E. Heuser, The Chemistry of cellulose", New York, 1946
- 5) C. Kujirai; *J. Soc. Fiber Sci. and Techn.*, Japan, 21, 183 (1965)
- 6) C. Kujirai; *ibid.*, 21, 190 (1965)
- 7) C. Kujirai; *Bull. Inst. for Chemical Res.*, Kyoto University, 24, 42 (1951)
- 8) I. Sakurada, S. Okamura; *Z. physik. Chem.*, (A) 187, 289 (1940); S. Matsumoto; *Chem. High Polymers*, Japan, 6, 77 (1949)