

4. 纖維素の光化学（第1報）

鯨 井 忠 五

Photochemistry of Cellulose (I)

Chugo Kujirai

(Horio Laboratory)

In the course of the study on the photochemistry of cellulose, the absorption spectrum of cellulose-film was first measured. And it was found that the film represented very strong absorption in the wave length region below 2000Å, in contrast to the weak absorption band between 4000 and 2000Å.

The effect of time of illumination was then preliminarily observed in order to know the behavior of cellulose to ultraviolet rays. From this observation, it became clear that cellulose suffered degradation by ultraviolet rays of quartz mercury arc lamp, the degree of polymerization showing a marked fall.

Comparing the characteristic curves of photodegradation of cellulose-film and -fiber with those brought about by acid hydrolysis, it was suggested that the rate of photodegradation depended upon the fine structure of the cellulose material.

序 論

纖維素の光化学的研究は、從來主として光に依る崩壊反應に関連して行われ、* 1883年 G.Witz²⁾ に依り初めて此の現象が指摘されて以來、数多くの業績が報告されている。例へば D.K.Appleby³⁾ に依れば、一般高分子物質の光崩壊に関する研究報告の数は 1920~1948年の間に約 230 を数へることが出来、其の約半数以上が纖維素に関するものである。尙其れ以後に於ても幾多の新しい研究発表をみることが出来る^{4)~14)}。今それを概括的にみると2つの研究方向に区別することが出来る。其の1つは纖維素が單獨に存在する場合の光の作用を研究するものであり他は染料其の他の物質と纖維素とが共存する場合の光の影響を解明しようとするものである。

過去に於ける諸研究は之等2方面について下行的に行われて來た。特に染料其の他の物質

* Henk¹⁾ は他の諸研究と反対に、纖維素を紫外線で短時間照射する場合には、強度の増加、銅價及びアルカリ溶解度の減少を來することを観察し、其の原因は重合を起すことにあると主張した。

が光崩壊に及ぼす影響に関しては、得られた結果も多くの研究者に依つて一致し、其等の機構も増感現象、¹⁵⁾ 内部濾光効果¹⁶⁾ 或は揮発性過酸化物の生成^{8), 9), 13)} 等に依り一應の説明に成功している。

然るに纖維素光化学の基本問題であるべき纖維素が単独にある場合の光崩壊に関しては、大部分の研究が現象論的な追究に終始し、同一の結論に達し得なかつたと云ふのが事実であつた。其の原因は、此の方面に於ける研究が主として工業的な見地のみから行われ学術的な研究に欠けて居たことにあると考えられる。

かゝる研究上の欠陥は、纖維素光化学の初期に於ける研究に特に甚しかつたのであるが、後に述べる如く最近 10 年間に発表せられた若干の報告^{7), 17), 18), 19)} は之等初期に於ける現象論的な観察例へば有効波長領域、酸素水分の役割等に関する問題の解明に著しく貢献するところがあつた。かくして光崩壊の問題は工業的な研究から次第に精細化された研究へと進展しつつあるが、光崩壊の機構を論ずる爲には尙幾多の残された問題がある。

以上の点に鑑みて、本研究に於いては、纖維素光崩壊機構の解明に何等かの貢献することを目的として、純学術的な研究を行つた。以下得られた結果につき逐次報告する。

纖維素の吸収スペクトル

纖維素の光化学的研究を行うに當つて、先づ吸収スペクトルを測定する必要がある。小栗²⁰⁾ はセロハンの水銀線透過率を測定し、3000~6000Å の波長領域に於いては透過率は短波長側から 4000Å 迄漸次増加し、これ以上の長波長側に於いては一定であることを示した。Hodgman²¹⁾ はセクトル光度計を用ひて、セロハン及びゼラチン紙の紫外線透過度を測定し 2000~4000Å の領域ではセロハンはゼラチン紙よりはるかに透明であり且つ両者共波長の減少と共に透過度が小となることを認めた。

更に溶液の吸収スペクトルに関しては、Marchlewski 及び Skulmowski²²⁾ がヒドロセルローズのアルカリ溶液の吸収を測定し、紫外線の吸収は波長の減少と共に増大することを認め、且つ溶解後時間が経過すると共に吸光曲線は変化し、22 時間の後には、2900Å に吸収極大を有する選択吸収の表れることを発見した。又 Steuler²³⁾ はメチルセルローズのデオキサン溶液の吸収スペクトルを観察し、やはり短波長領域に於て吸収の大であることを確認した。

以上の諸報告は皮膜、溶液共に纖維素の紫外線吸収は波長の減少と共に増大する点で一致している。

本研究に於ては、水銀燈の輿へる全波長領域に涉つて精製セロハンの吸収スペクトルを測定した。(試料の調製は実¹⁾ の部参照)

普通紫外部の吸光係数測定には、スベツカー式分光光度計と小形石英分光器とを使用し、富士プロセス乾板を以つて撮影を行つた。光源には鐵火花を用ひた。又水銀線の 2002, 1975, 1945Å の各線の吸光係数を知る爲には便宜上油増感法を採用した。*

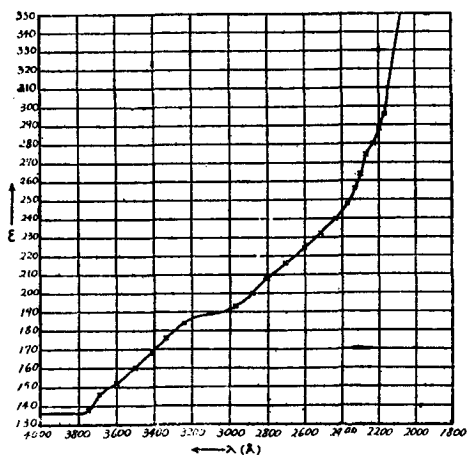
纖維素皮膜は光学的に均質であると考えられるから、吸光係数 ϵ は Lambert の式 $\epsilon = 1/d \cdot \log I_0/I$ から求めることが出来る。 d は皮膜の厚さで 0.0025cm, I_0, I は夫々皮膜への入射光及び透過光の強さを表わす。かくして、分光写真法に依つて各波長について求めた吸光係数 ϵ の値を第1表に当へた。第1図は第1表より得た吸光曲線を示す。

Tadle. 1 Extinction Coefficients of Cellose Film ($d=0.0025\text{cm}$)

λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ	λ (Å)	ϵ
3750	138	3240	184	2515	232	2230	280
3690	146	2970	192	2428	240	2200	288
3600	152	2880	200	2363	248	2173	296
3500	160	2800	208	2327	256	2002*	825
3445	168	2703	216	2300	264	1973*	880
3335	176	2600	224	2265	272	1945*	688

* Calculated from oil sensitised spectrum.

Fig. 1



第1図より明らかな様に纖維素皮膜の吸収スペクトルは $\lambda > 3750\text{Å}$ の可視領域に於ては波長に無關係に等しい吸光係数を當へるが $\lambda < 3750\text{Å}$ の紫外領域では、波長の減少と共に吸光係数の値を増大し、 $\lambda = 2000\text{Å}$ の点以下に於て吸収は飛躍的に強くなる。

吸光曲線の分光化学的な意味については、後の機会に触れることとし、此処には單に、吾々の得た吸光曲線の形は普通紫外部に關する限り過去に於ける諸研究と一致していること及び $\lambda < 2000\text{Å}$ の短紫外部に於ける吸収——この吸収は現在迄凡ての纖維素光化学に於

* ヒルガー分光光度計に依る吸収スペクトル撮影の際の光学系を其のまま利用し、光度計の2個の吸収管の中の1つに皮膜を挿入し、石英水銀燈を光源として、油を薄く塗布し乾板上に1対のスペクトルを撮影し、夫々のスペクトル上の 2002, 1973, 1945Å の線の夫々の黒化度から $\log I_0/I$ を求めた。

て見落されていた——は非常に強く、纖維素の光化学反応に於ては決して無視し得ない点を述べることにとどめる。尙 $\lambda > 3750\text{\AA}$ の領域では眞の吸収よりも寧ろ光散亂に基く透過光の減少が主体をなすものと考えられる。

以上纖維素皮膜について得られた吸収特性は、纖維素纖維にも適用されるであらう。

A 予備実験

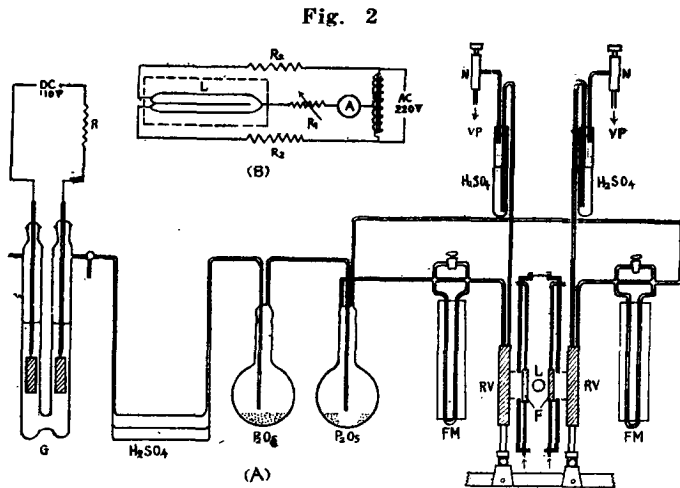
纖維素の紫外線に対する挙動を知る目的で、水銀燈よりの全光を以つて纖維素試料を照射し、照射時間の影響、微細構造の影響、各種氣流の影響及び紫外線照射纖維素の2,3の化学的性質の変化について実験を行った。

[I] 実験試料及び実験方法

実験結果を述べるに先き立ち、研究に採用した実験試料及び実験方法に就て簡単に述べる。

(1) 実験試料

実験試料としては、再生纖維皮膜及び天然木綿纖維とを採用した。皮膜としては市販セロ



Reaction Chamber

- A Apparatus for Experiment. L: Light Source
 F: Filter for Heat Rays RV: Reaction Chamber
 FM: Gas Flowmeter G: Gas Generator
 N: Needle Valve Vp: Vacuum Pump
 B Electric Circuit for Q. M. L.

(2) 実験方法

a) 照射装置

照射装置の概略は第2図に示す。

光源としては、交流用石英水銀燈を使用し、それを図に示す様な木製通氣箱(12×32×42cm)内に收め、周囲の温度を一定となし、輻射エネルギー及びそのスペクトル分布が一

ハン紙の充分な量を用意し、以下の方法に依り注意深く精製した。即ちソックス抽出器を用ひて水で16時間、ベンゼン+アルコール(1:1)で16時間、エーテルで16時間の抽出を行い乾燥してデシケーター中に保存した。

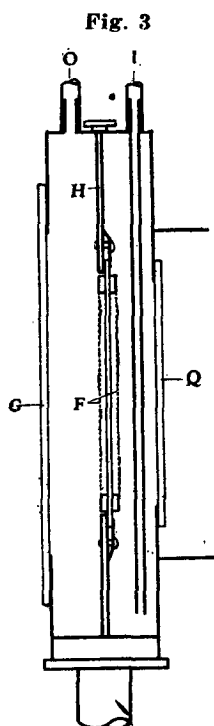
又木綿纖維の試料としては、木綿双縁及び單絲を用ひた。之等を Corey 及び Grey²⁴⁾ の標準纖維素調製法に従つて精製した。

定になる様に調節した。

水銀燈の空氣容量は 600Watt であるが、400Watt 又は 350 Watt にして常用した。此の條件では 2537Å, 1850Å 等の共鳴線の反轉が微弱でそれ等の強度減少を防止するのに役立つた。

光源よりの紫外線は厚さ 1mm の水晶板の窓をもつ流水槽にて熱線を吸収し同じ厚さの水晶板の窓を有する反應管内の試料に達せしめた。

次に反應管は第3図に示した。2×11×11cm の容量を有する金属製の箱で既述の如く前面に直径 50mm の水晶板の窓を持つ。中央に試料保存板を挿入し得る。試料は金属板（時にガラス板）の両側に張り渡し（一つの側の試料を照射し他の側のものは対照試料として使用）ポリヴィニールアルコール糊又は真空用ゴムパウンドで固定した。このものは試料保持板に



Reaction Chamber
Q: Quartz Window
F: Sample
G: Glass Window
I: Gas Inlet
O: Gas Outlet
H: Sample Holder

図の如く取りつける。保持板を反應管内に挿入した後上部に蓋をする。此の蓋は金属板からなり、瓦斯導管及び排出管を有す。前者は反應管の底部にまで達し、後者は蓋の裏面に開口し且つ前者と対角線の位置にある。反應管と蓋とは真空用ゴムパウンドにて密着され、反應管全体を氣密とする。

反應管は光源の両側に対称に 2 個置かれている。

本実験に於ては反應管内を流す瓦斯としては、空氣、酸素及び水素を用いた。酸素及び水素の場合は電解酸素及び水素を使用した。発生した瓦斯は硫酸及び無水磷酸にて乾燥した後、約 1l/hr の流速にて吸引しつゝ流した。流速は流速計にて測定し、其の調節にはニードルバルブを使用した。瓦斯流出口は、硫酸にて封鎖され、通氣中此の中に発生する氣泡数と流速計の読みとを比較することに依り、反應管の氣密度をチエックした。

尙崩壊量の測定には主として銅安溶液の粘度より standinger の式で求めた平均重合度を指標とした。粘度測定にはオストワルド粘度計を使用した。毛管の太さ及び長さは夫々 0.66cm 及び 12cm で上球の容積 3cc であつた。銅安液の密度を 0.93, $\eta=0.014$ とすると、Reynold 数は 100 で、運動エネルギー誤

差 2.5% であつた。

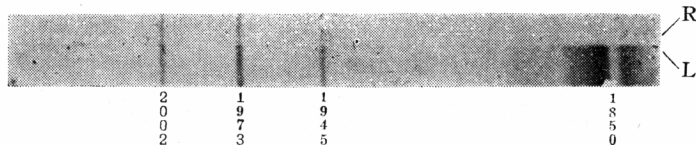
(b) 反應管内の光源エネルギー分布及びオゾン生成に関する検討

実験に採用した光学系を透過し、試料に到達する紫外線が如何なるスペクトル分布を有するかを決定することは、光化学反應を研究する上に必要であり、且つ其の分布如何に依つて

はオゾンの生成が可能であるからそれが繊維素の崩壊に及ぼす影響を検討する爲にも重要である。即ちオゾンは適当な濃度及び条件に於ては繊維素の酸化崩壊作用を有することが明らかにされているから、^{25) 26, 27)} 繊維素に対する紫外線の直接的な影響を知る爲には、此の点に充分な注意を拂わねばならない。

先づ反應管内のスペクトル分布を知る爲に、紫外分光器の前に照射実験に採用した光学系を再現してスペクトルを撮影し、光源のスペクトルと比較した。其の結果反應管内のスペクトル分布は、普通紫外部に於ては若干の強度の減少を來している以外、大体光源のスペクトルと等しい。然るに短紫外部の水銀線 1850Å は上記光学系のために完全に吸収され消滅している。併し 2002, 1973, 1945Å の3つの線は、強度の低下は認められるが、相当の強さにて入射していることが解る。*

Fig. 4



R: Spectrum of Light passed through the Optical System of the Apparatus.
L: Spectrum of Light Source.

次にオゾンの光化学的生成或いは分解の過程に関しては、R. Mecke²⁸⁾ が理論的取扱を行つている。彼はオゾンの生成及び分解が水銀スペクトルの2つ

の異なる波長領域で行はれることを、酸素及びオゾンの蒸気波長スペクトルから推論し、酸素-オゾン混合物の比較高い全圧（常圧）を有する場合として、水銀燈照射に依る酸素-オゾン間の平衡を次の式で当えている。

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = 1.27 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{I(\lambda 1850)}{I(\lambda 2537)}} \dots\dots\dots (1)$$

ここに $I(\lambda 1850)$ は酸素の所謂 Schumann-Runge 帯の帯吸収部に相当する水銀線を $\lambda = 1850\text{\AA}$ で代表させた強度を表わし、 $I(2537)$ はオゾンの紫外部に於ける連続吸収部の水銀線を $\lambda = 2537\text{\AA}$ で代表した強度を表している。即ち前者はオゾンの生成に関與し、後者はオゾンの分解にあづかる。

一方、前述の如く、採用した実験条件では、 $\lambda = 1850\text{\AA}$ は完全吸収され、反應管内には入射して來ない。併し此の強度は 1850Å 以外の線でも、酸素の帯吸収部にある水銀線は全部関與するのであるから、酸素の Schumann-Runge 帯が 2026Å より始まり 1750Å に收斂する²⁹⁾ ことを考へるならば、反應管内に入射する $\lambda = 2002, 1973, 1945\text{\AA}$ の3線は明かにオゾンの生成に有効である。故に(1)式の $I(1850)$ の代りに上記3線の強度を加算したも

* $\lambda < 2000\text{\AA}$ の線は増油感法にて観察した。

のを以つて近似的に置きかえることが出来る。同様に、(1) 式の分母も、特に低圧水銀燈を使用せぬ限り、 $I(2537\text{\AA})$ の代りにオゾン吸収帯の収斂点 2700\AA 以下に存在する水銀線の強度の和を以つて置きかえた方が、より実際に近い値が得られる。以上の考えのもとに (1) 式を書きかえ実際に計算した数値を示せば次の如くなる。

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = 1.27 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{I(2002+1973+1945)}{I(2700+2654+2537+2482)}} = 7.76 \times 10^{-4} \quad (2)$$

オゾン分解にあずかる水銀線は上に考慮したスペクトル線以外にも存在することを考えると (2) 式の数値は一層小となるであろう。更にこの実験条件下では酸素は 1 l/hr の流速にて反応管内を更新して居り、反応管の容積が約 200 c.c であることと考へ合わせるならば、生成したオゾン量が実際に纖維素の崩壊に及ぼす影響は無視し得るであらう。

〔II〕 照射時間の影響

先づ既述の方法に依つて、乾燥酸素気流中に於て水銀燈の全スペクトル領域を含む紫外線照射を行ひ、照射時間の経過と共に其の平均重合度が如何に変化するかを観察した。

(1) 纖維素皮膜

吸収スペクトルと纖維素の反応性との直接的關係を確める目的で纖維素皮膜について照射実験を行つた。

先づ皮膜（精製セロハン）の平均重合度を求めた結果を示せば第2表の如くである。

Table 2

第2表より明かな如く、皮膜は一般に再
生纖維素に特有な比較的低重合度を與え
る。又平均重合度の再現性は実験遂行上充
分なものであることが明かにされた。
かゝる試料を既述の反応管内にて乾燥酸
素気流中にて水銀燈を以つて種々な時間照
射を行ひ、平均重合度を求めた結果を第3
表にした。又第5図はこれを図示したもの
である。
第5図より明らかな如く、平均重合度は
時間と共に略々直線的に低下する。即ち纖
維素皮膜は其の吸収領域の紫外線に依つて
明らかに崩壊する。尙破線は試料を張る金属板の裏面に
固定した皮膜の各照射時間に於ける平均重合度の変化を

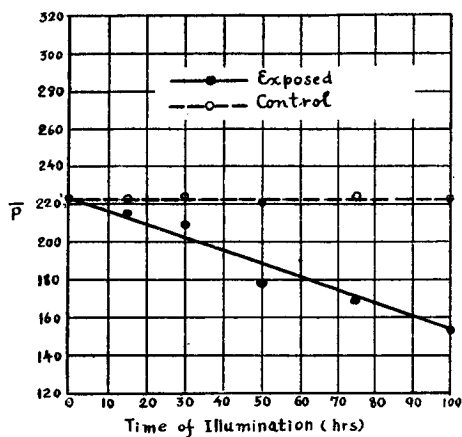
Table 3

Time of Illumination (hrs)	P*
0	221
15	215 (221)
30	209 (222)
50	177 (218)
75	166 (222)
100	152 (222)

* The data of D. P. are the average values of three measurements. Numbers in round bracket indicate D.P.s of controle samples.

示す。図より明らかな如く、反応管内に生成した微量のオゾンは皮膜に対し何等の作用を及ぼさない。

Fig. 5



(2) 纖維素纖維

精製木綿双絲及びこれを1%塩酸にて2時間

Table. 4

P	
High D.P. Sample	Low D.P. Sample
1173	369
1135	363
1121	361
1136	358
1123	366
Av. 1138±18	Av. 355±9

煮沸して加水分解した試料とを使用した。之等試料の平均重合度を求めた結果は第4表に示した。

第4表より明らかな如く、加水分解試料は原試料の約3分の1の平均重合度を興へた。之等試料を便宜上高重合度試料及び低重合度試料と呼ぶことにする。

Table. 5

High D.P. Sample	
Time of Illumination (hrs)	P *
0	1138
5	918
10	770
25	603
50	526
75	491
100	433
208	349
308	263
Low D.P. Sample	
0	365
50	260
100	233
208	231

* The data of D.P. are the average values of three measurements.

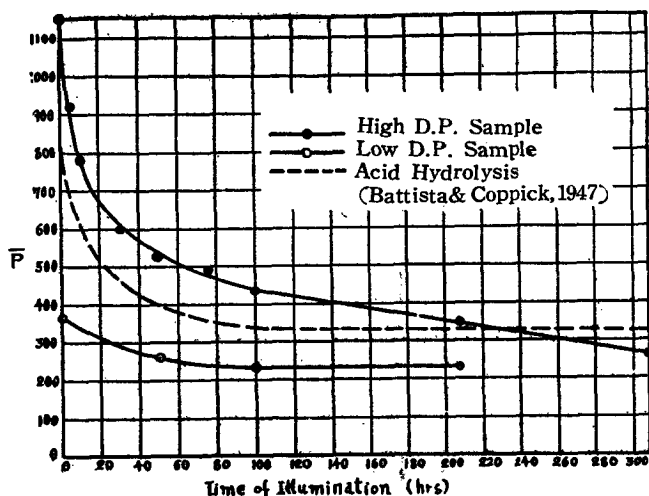
今之等2試料を皮膜の場合と同様な条件のもとに紫外線照射を行い、種々な照射時間の平均重合度を求めた結果を示せば第5表の如くであり、第6図はこれを時間の函数として曲線に表はしたものである。

第6図より明らかな如く、高重合度試料の重合度低下は皮膜の如く時間に対し直線的関係を示さない。低下量は照射の始めに大で、照射時間の経過と共に減少し、興えられた条件下では曲線は50時間附近に於て1つの屈曲点を示す。

次に低重合度試料の低下量は、照射の初期に於て稍大きい、約

60 時間附近より以後に於ては、ほぼ水平となり、この条件下では、重合度低下は 实际的に 0 となる。水平部に相当する平均重合度を図より求めれば約 230 となる。

Fig. 6



(3) 実験結果の考察

石英水銀燈による連続照射により、天然纖維素及び再生纖維素は共に崩壊を受けることが明かにされた。

次に、纖維素纖維の中、高重合度試料の光崩壊の特性曲線は Battista 及び Coppick³⁰⁾ に依つて觀察された天然木綿纖維の塩酸加水分解に依る崩壊曲線(第6図)と略々似た形を

與える。只光崩壊に於ては屈曲点以下の低重合度部分に於ても、時間軸に対して或る傾きをなすに反し、酸加水分解では大体水平となる。此の2曲線の差異は、主として光崩壊と酸加水分解との実験条件の差に依る重合度分布の問題に関連して居ると考えられる。即ち平均重合度測定に當つて、酸加水分解に於ては、崩壊された低重合度部の一部は、粘度系から除外されるのに対して、光崩壊の場合はかゝる低重合度部分も関與している。

このことは、更に低重合度試料の曲線に依り明かにされる。此の試料は酸加水分解に依り平均重合度を低下させる際、低重合度部分の一部は除去されて、重合度分布は高重合度試料に比較して、遙かに均一化されて居ると考えられる。かゝる試料の光崩壊曲線には明らかに水平部分が見られている。

以上のことを考慮に入れるならば、光崩壊と加水分解との與える崩壊曲線の形は定性的に等しいと考えることが出来る。即ち、共に比較的高重合度の状態に於て崩壊量は大きく、重合度が低下すると共に光又は酸による崩壊は少くなり实际的に0に近くなる。(光崩壊では230, Battista 等の酸加水分解では360で大体等しい低重合度で崩壊は極小に達する。)

Battista 及び Coppick はかゝる水平部の現れる平均重合度は、再生又はマーセル化することに依り、原試料の水平部の現れる平均重合度よりも著しく低下する点から、其の原因を結晶部に於ける構造上の差に歸している。換言すればこのことは、水平部の出現の原因が結晶部に存在し、酸加水分解の特性曲線は、纖維素の微細構造に依存することを認めているこ

とに外ならない。随つて、若し、纖維素の光崩壊曲線と酸加水分解に依る崩壊曲線との類推が許されるものとすれば、光崩壊も亦纖維素の微細構造に大きく影響されているものであることを暗示している。

最後に、纖維素皮膜は、その平均重合度が低重合度の纖維素試料と比較し得る大きさであるにもかかわらず、時間軸に対する傾きは低重合度纖維のそれより大きい。このことは主として試料に達する光強度の差に原因すると考えられる*。

* 異つた実験系列に於ては光強度は必しも同一ではなかつた。

文 献

- 1) Henk, Melliand Textilber., 19, 730, 1938.
- 2) C. Witz, Bull. Rouen, 10, 416, 1882; 11, 169, 1883.
- 3) D. K. Appleby, Am. Dyestuff Rept. 38, 149, 1949.
- 4) Stefan Minc, Preeglad Chem., 6, 83, 1948; Chem. Abstr. 43, 2427, 1949.
- 5) V. L. Frampton, L. P. Foley and H. H. Webber, Arch. Biochem. 18, 345, 1948, Chem. Abstr. 1563, 1949.
- 6) G. S. Egerton, Textil Recorder, 18, 659, 1948; Chem. Abstr. 43, 3201, 1949.
- 7) H. F. Launer and W. K. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 71, 958, 1949.
- 8) G. S. Egerton, J. Textile Inst. 39, T293, 1948.
- 9) G. S. Egerton, J. Textile Inst. 39, T305, 1948; Chem. Abstr. 43, 412, 1949.
- 10) H. Lanigon, J. Textile Inst. 39, T285, 1948; Chem. Abstr. 43, 412, 1949.
- 11) T. Vickerstaff and D. Tough, J. Soc. Dyers Col. 65, 606, 1959; Am. Dyestuff Rept., 39, 133, 1950.
- 12) W. J. Whelan and Stanley Peal, J. Soc. Dyers Col. 65, 749, 1949; Am. Dyestuff Rept., 39, 135, 1950.
- 13) C. S. Egerton, J. Soc. Dyers Col., 65, 764, 1949; Am. Dyestuff Rept., 39, 135, 1950.
- 14) H. J. Callow & J. B. Speakman, J. Soc. Dyers Col. 65, 748, 1949; Am. Dyestuff Rept., 39, 135, 1950.
- 15) 例へば, Jones, J. I. M., J. Soc. Dyers Col. 52, 285, 1936.
- 16) 鯨井, ヴァイスコース研究会講演集(第14回, 昭25)
- 17) E. Heuser, "The Chemistry of Cellulose" pp 613-649, New York, 1946.
- 18) E. Heuser, and C. N. Chamberlin, J. Am. Chem. Soc. 68, 79, 1946.
- 19) Stelling, Doctorial thesis, Inst. of Paper Chem. Appleton, Wisconsin. (cited from E. Heuser, "The chemistry of cellulose", p. 483.)
- 20) 小栗, 工化, 昭11, 1936.
- 21) Hodgmann, Phys. Rev. 31, 1114, 1928.
- 22) Marchlewski and Skulmowski, Biochem. Z., 376, 453, 1935.
- 23) E. Steuler, Z. physik. Chem. (B) 47, 127, 1940.
- 24) Corey and Grey, Ind. Eng. Chem. 16, 853, 1130, 1924.
- 25) M. Cunningham and C. Doree, J. Chem. Soc., 101, 497, 1912.
- 26) C. Doree, J. Chem. Soc., 103, 1347, 1813.
- 27) C. Doree, J. Soc. Dyers Col. 29, 208, 1913.
- 28) R. Mecke, Z. physik. Chem. (B), 1931 (Bodensteion Festband)
- 29) S. Leifson, Astrophysical Journ. 63, 73, 1926; 堀尾, 化学評論, 昭11, 1930.
- 30) O. A. Battista and S. Coppick, Textile Res. J. 17, 419, 1947.

(昭和25年11月14日受理)