

5. 纖維素の光化学(第2報)

鯨 井 忠 五

Photochemistry of Cellulose. (II)

Chugo Kujirai

(Horio Laboratory)

Preliminary experiment (*Continued*)

III. Effect of micellar structure of cellulose.

a. Degree of orientation and crystalization.

Viscose monofilaments having widely different degree of orientation were prepared and subjected to the photodegradation by exposing them to the ultraviolet rays from a mercury lamp under dry oxygen atmosphere. It could be shown that the larger the degree of orientation, the greater was the resistance of samples to ultraviolet rays. The consideration of this phenomenon led us to the opinion that the orientation of cellulose molecules which possibly facilitate the crystalization of cellulose chain molecules would retard the photodegradation by ultraviolet rays.

b. Effect of mercerization—a change in the crystal grating.

The refined cotton fibers (high and low D.P. samples were employed) were mercerized according to the Sisson and Saner's mercerization diagram and subjected to the photodegradation in parallel with the original cotton samples. No marked difference was observed between the course of degradation of the both samples under the condition employed in this experiment.

The analysis of exposure-D.P. relations suggests, as in the previous paper, that there always can be found two periods in the reaction, that is the initial and later period of degradation. The former seems to be attributed to the change peculiar to the amorphous regions and the latter to that inherent to micelles.

A 予備実験(継続)

III 微細構造の影響

第1報¹⁾に於て、纖維素纖維の光崩壊の経過は纖維素のミセル構造と関連があることを述べた。又平均重合度が230以下になると紫外線に対する抵抗性が特に大となることを観察した。然るに $P=230$ は X 線的に決定された天然纖維素の結晶領域の長さに略等する^{2), 3)}。此の事実は、光崩壊が纖維素鎖状分子の結晶化に依つて著しく抑制されることを予想させる。

本報告に於ては、上述の点を明にする爲に、ミセル構造に相異があると考えられる試料を用い、それ等の紫外線に対する挙動を観察した。

(1) 配列度を異にするヴィスコース繊維の挙動

(a) 実験試料及び実験方法

配列度を異にするヴィスコース繊維を実験室的に調製し^{*}、此等が紫外線に依り崩壊される過程を比較した。

配列度を異にする試料の調製に当つては、濕潤状態のスライバーの一端に種々の重さの荷重を加えて釣り下げ、自然乾燥を行つた。かくして調製された試料は Berek のコンペンセーターを用いてレターデーションを測定し、絲の直径 d を考慮して複屈折度 $n_r - n_a$ を求めこれを配列度の

Table 1. Characteristic Numbers of Samples.

Degree of Stretching	Viscose monofil from non-aged viscose			Viscose monofil from non-aged viscose		
	d (mm)	$n_r - n_a \times 10^{-4}$	$\bar{p}^*$	d (mm)	$n_r - n_a \times 10^{-4}$	$\bar{p}^*$
No Stretch	0.160	9.8	345	0.110	9.2	570
Low Stretch	0.089	71.9	347	0.086	75.0	572
High Stretch	0.037	230.1	346	0.032	181.0	571

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

既述の照射装置¹⁾を用い各試料を乾燥酸素氣流中にて石英水銀燈の紫外線にて照射した。照射試料の平均重合度を銅安粘度の測定値より計算し、崩壊量の指標とした。

Table 2. Exposure-D. P. relation of viscose filaments

Time of Exposure (hrs)	Viscose monofil from normal viscose			Viscose monofil from non-aged viscose		
	No Stretch	Low Stretch	High Stretch	No Stretch	Low Stretch	High Stretch
0	345	347	—	570	572	571
7	—	—	—	521	—	—
10	—	—	—	505	525	540
15	—	—	—	481	—	—
25	—	—	—	462	483	498
50	284	296	299	402	440	478
100	260	—	273	350	411	450
150	238	—	254	328	373	—

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

* ヴィスコース繊維の製造條件は以下の如くである。普通のヴィスコースの場合は、パルプ（レオニア、 α 纖維素93%）、浸漬アルカリ（NaOH17.2%、 Na_2CO_3 0.4%、全アルカリ17.5%）、圧搾倍率（2.8倍）、粉碎（60分）、老成（30°C、15時間）、硫化（パルプ重量の40% CS_2 、20°C、3.5時間）、ヴィスコースの組成（纖維素含量8%、アルカリ含量6%）、熟成（室温、30時間）、濾過、脱泡、凝固（飽和 NH_4Cl 中に自然落下）、分解再生（100g/l H_2SO_4 ）、脱硫（0.5% NaOH + 1% Na_2S 、50°C、5分間）、洗滌（蒸溜水）。無老成ヴィスコースの場合は、硫化（パルプ重量の50% CS_2 、20°C、3.5時間）、ヴィスコースの組成（纖維素含量3.5%、アルカリ含量4.6%）、其の他の條件は普通ヴィスコースの場合と同一である。

(b) 実験
結果

第2表には各照射時間に對應する各試料の平均重合度を示し、第1図はそれを時間の函数として曲線に表したものである。

第1図から老成、無老成兩試料共配列度が高い程紫外線に対する

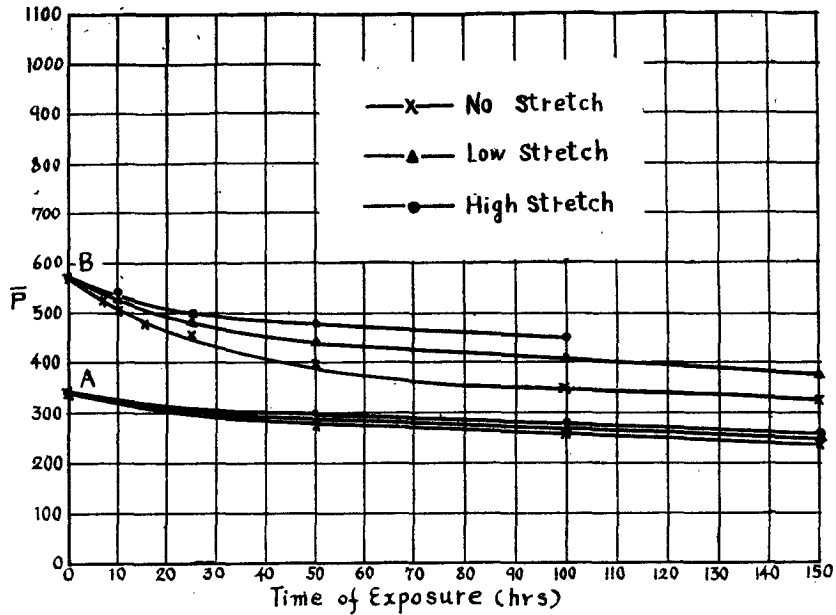


Fig. 1. Characteristic curves of photodegradation of monofilaments with different degrees of orientation.

A : Viscose monofilaments from normal viscose.

B : Viscose monofilaments from non-aged viscose.

抵抗性が大い事及び配列度と相違に依る崩壊度の差は無老成試料の方が老成試料より一見顯著に見える事を示す。更に精細に見ると次の事項が認められる。

(i) 各曲線は何れも、反應の初期に於ける重合度低下速度の比較的大きい部分と、それに続く速度の小さい部分とから成る。

(ii) 崩壊速度の相違は特に崩壊の初期に於て見られ、後期に於ては總ての直線は殆んど平行する。

(c) 実験結果の考察

無緊張凝固に依るヴィスコース纖維に張力を加えて延伸変形する場合に、發生する結晶領域が互に並列すると共にその数、領域及び完全性が増大することは、Hermans, Kratky 及び Plazek⁴⁾に依り X 線的に認められ、又 Hermans, 及び Kratky⁵⁾に依り偏光光学的にも觀察されている。Hermans 及び Plazek に依れば、複屈折度は纖維全組織の配列度の指標に過ぎないが、これの増大に作つて總狀無定的部分の分子配列の向上、更に結晶部の増大が附隨することが考えられる。

そこで纖維素分子は結晶化することに依つて紫外線に対する抵抗性を増加すると考え、実験結果に現れた初期の高速度部分と後期の緩速度部分が夫々非結晶領域及び結晶領域の崩壊

に対応すると假定してみる。

然る時は、上記 Hermans 等の結果から、配列度の向上は同時に結晶領域の大きさを増大するから、平均重合度が緊張に依つて変化しない限り、配列度の増大と共に非結晶部は反対に減少し、其の部の崩壊に対応すると假定した曲線部分は短縮しなければならない。又緊張に依つて、非結晶部の配列は向上するから、假定に依つて崩壊速度は減少し、曲線部分の時間軸に対する傾きも増大すべきである。更に後期の直線部分が結晶領域の崩壊を表わすとすれば、全試料を通じて其の崩壊速度は等しいと考えられるから、其等は平行とならなければならない。実験結果は大体これに一致している。

従つて初めに行つた假定に立脚して考えると纖維素分子の結晶化は紫外線に依る光崩壊を抑制すると云ふ事が出来る。

(2) マーセル化の影響

ヴィスコース纖維は水和纖維素の変態に属し、天然纖維素と異なる結晶格子を有つ。此の格子の相違が光崩壊に何らかの影響があるか否かを観察することは興味がある。此の爲に、天然木綿纖維をマーセル化し、紫外線に依る光崩壊曲線を求め原試料の曲線と比較した。

(a) 実験試料及び実験方法

マーセル化試料の調製に当つては、Sisson 及び Saner⁶⁾ のマーセル化図に準拠して行つた。即ち精製木綿單絲* 500mg を無緊張のまま 25%NaOH200cc 中に 20°C にて5分間浸漬し、同温度の蒸溜水にてフェノールフタレーンに対して中性となるまで洗滌して纖維素を再生し、風乾後デシケーター中に保存した。マーセル化のチェックとしてX線図を撮影した其の結果は水和纖維素特有のX線干渉図を興へた。

上記マーセル化処理は高重合度試料及び低重合度試料**について行つた。マーセル化処理に依り、前者は後者に比較して稍大なる重合度低下を示した。

照射條件は、高重合度試料の場合はヴィスコース纖維の場合と同じであつたが、低重合度試料については崩壊速度を高める爲に空氣中にて濾光装置を除き石英水銀燈を以つて直接照射を行つた。此の際外部因子の変化に依る相対的な実験誤差を除く爲に、原試料とマーセル化試料とを同時に照射した。

(b) 実験結果

第3表及び第2図は実験結果を示す。

* 第1報¹⁾に於ては木綿雙絲を用いたが、遮蔽効果に依る未反應纖維素の量を可及的に僅少にする事を考慮して以後木綿單絲を使用する。

** 低重合度試料の調製に当つては、高重合度試料 500mg を 2N-H₂SO₄ 200cc 中に浸漬し、60°C にて4時間處理を行つた。

第2図より
明な如く、高
低両重合度試
料共、マーセ
ル化試料と原
試料との光崩
壊曲線は平行
であつて反應
速度の等しい
事を暗示する

(c) 実験
結果の考察

一般に無緊
張状態で天然
纖維素をマー
セル化する場合、それが纖維
素微細構造に及ぼす影響
は非結晶領域
活性面の増大
結晶領域百分
率の減少⁷⁾、
結晶構造の轉
位並びに配列
の变化等が考

えられる。此等の中、纖維素の反應性に主として影響するのは活性面の拡大で、此の大きさに関與する反應、例えば 吸濕、吸着⁸⁾、酸加水分解⁹⁾、酸化¹⁰⁾等はマーセル化に依つて何れも増大する。

然るに、高重合度試料の崩壊曲線は主として非結晶領域の反應と考えられる¹⁾にも拘らずマーセル化に依る変化が認められない。化學反應の場合には、マーセル化試料は水分の現在のもとで充分膨潤し、活性面の増大を極度に發揮して居るに反して、乾燥状態で行われた光化

Table 3. Exposure-D.P. relation of cotton and mercerised cotton

High D. P. Samples			Low D. P. Samples		
Time of Exposure (hrs)	Original	Mercerised	Time of Exposure (hrs)	Original	Mercerised
0	2048	1670	0	332	319
5	1529	1296	10	248	228
10	1323	1150	30	216	199
15	1175	1000	50	195	183
20	1051	917	70	189	171
30	870	775			

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

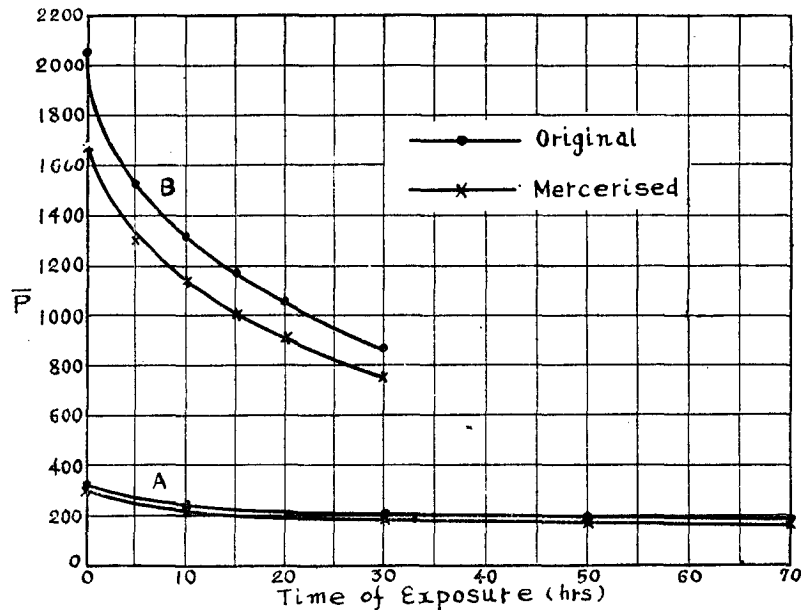


Fig. 2. Characteristic curves of photodegradation of cotton and mercerised cotton.

A : Low D. P. samples, B : High D. P. samples.

学反應ではマーセル化の効果が減殺されていることに其の主な原因があると考えられるが、同時に光化学反應の特質とも考えられる。

次に低重合度試料の光崩壊曲線は主として結晶領域の反應であるとする¹⁾、與えられた條件の下では、天然纖維素と水和纖維素の結晶構造の光化学的反應性には差がないと云ふ事が出来る。

(3) 總 括

以上の実験及び考察から次の事が結論される。

(i) 再生纖維素分子は其の結晶化に依つて紫外線光崩壊に対する抵抗性を増加する。

(ii) 少く共、採用した実験條件の下では、天然纖維素と其れをマーセル化する事に依つて得られる水和纖維素とは光化学的反應性の上に差異を認め得ない。

本報並びに前報の研究から、纖維素の光崩壊反應を取扱う場合には、其の微細構造に充分な考慮が拂われねばならない事が明にされた。

文 献

- 1) 鯨井, 化研報告, **23**, 35 (1950).
- 2) R. O. Herzog, *Ber.*, **58**, 1254 (1925).
- 3) R. O. Herzog, *J. Physical Chem.*, **30**, 463 (1926).
- 4) P. H. Hermans, O. Lratky und p.platzek, *Kolloid Zeitschr.*, **86**, 245 (1939).
- 5) P. H. Hermans und P. Platzek, *Z.phys. Chem.*, (A) **185**, 269 (1939).
- 6) W. A. Sisson and W. R. Saner, *J. Physical Chem.*, **45**, 717 (1941).
- 7) M. J. Philipp, M. L. Nelson and O. M. Zeife, *Text. Res. J.*, **17**, 588 (1947).
- 8) 例えば Urquhart and Williams, *J. Text. Inst.*, **16**, T155 (1925). Urquhart **18**, T55 (1927).
- 9) 例えば O. A. Battista and S. Coppick, *Text. Res. J.*, **17**, 419 (1957); Nickerson, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1507, 1947; 前田弘邦, 繊維工試集報, **14**, 177, 154 (1942).
- 10) 例えば Birtwell, Clibbens, Geak and Ridge, *J. Text. Inst.*, **21**, T185 (1930).

(昭和26年1月19日受理)