(昭和 30 年 8 月 3 日 受 理)

酢酸繊維素の重合度分布について

第 1 報 酢酸繊維素の鹼化熟成中における重合度分布の変化

東京大学工学部 祖父江 寛・松 崎 啓
山村喜三雄THE CHAIN LENGTH DISTRIBUTION OF CELLULOSE ACETATE. (I)
CHANG OF THE CHAIN LENGTH DISTRIBUTION OF CELLULOSE
ACETATES DURING THE SAPONIFICATION.

By Hiroshi Sobue, Kei Matsuzaki and Kimio Yamamura

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo, Japan)

According to acetylate cotton linter, we have observed following three cellulose acetates; the degree of acetylation 59.7%, 57.4% and 54.9%.

The first one was fractionated with methylene chloride-ethanol and the rest with acetone-ethanol. The acetates were saponified with 20% ammonium hydroxide and the nitrates made by nitration of the regenerated cellulose were fractionated with acetone-ligroin.

In a comparison between distribution curves of nitrates and of acetates, it was shown that the fractionation of the nitrates gave more precise result than that of the acetates themselves.

In the distribution curves the high DP portions decreased with the time of saponification.

A non-uniformity coefficient increased in early stage, but decreased with the proceeding of saponification.

We investigated the results of the experiments after Beall-Jørgensen theory, and assumed that the hydrolysis of glucoside linkage takes place at random in initial stage of saponification, but not at random after the hydrolysis proceeded.

(Received 3. 8. 1955)

I. 緒 言

酢酸繊維素製造に際し、酢化後の鹼化物の重合度分布が熟成中に如何に変化するかにつき調べ、更に熟成中の繊維素の加水分解反応がランダムに起るか否かにつき Beall 等の理論と比較し検討した。

II. 実 験

(1) 試料酢化物の調製

原料として精製リンターを用い、これをリンター 1 に対し硫酸 0.01, 酢酸 5 の重量比の予備処理液にて 20 ~ 25°C で 2 時間、十分混和しつつ前処理をした後、あらかじめ 13°C に冷却した無水酢酸及び硫酸の酢化浴中に 20 分間に漸次投入、攪拌し、次の 20 分後に最高温度 41°C に達せしめ、その後約 30°C にて酢化を行った。酢化浴の無水酢酸及び硫酸のリンターに対する重量比はそれぞれ 4 及び 0.07 である。

完全に未溶解繊維が消失した後に、酢化浴中の残存無水酢酸を分解し、更に溶液中の含水量が約 4 % になる様に 50 % 酢酸を急激な攪拌のもとで徐々に加え、約 30°C から 35°C で鹼化熟成を行う。

鹼化開始後 1 時間で酢化度 59.7 %, 20 時間で酢化度 57.4 %, 40 時間で酢化度 54.9 % の 3 種の酢酸繊維素を水中に沈澱せしめて得た。

(2) 試料硝化物の調製

酢酸繊維素を 20 % アムモニア水溶液で鹼化してもその基本重合度は変化を受けないと言う Cox 及び Battista の報告¹⁾により、得られた 3 種の酢化物を、20 % アムモニア水溶液を用い 30°C で 30 時間鹼化し、この鹼化物をその約 100 倍量の磷酸、硝酸系混酸にて 0°C で 6 時間浸漬硝化した。これを脱酸後氷水で十分洗滌し、次にメタノールにて安定化処理を行い、硝化物を得た。

硝化混酸の調製は E. Heuser 等の報告²⁾に基き、

その組成は重量比で硝酸 60, 磷酸 30, 無水磷酸 10 である。

又, 原料リンターも同様の硝化法にて硝化した。

(3) 分別及び重合度の測定

以上の処理により, 酢化物 3 種と硝化物 4 種を得, これ等をそれぞれ分別沈澱法に依り重合度分布を調べた。

酢化物の分別については酢化度 59.7 % の試料はメチレンクロライド—エタノール (9:1 vol. %) の混合溶媒に溶解し, 酢化度 57.4 %, 54.9 % の酢化物はそれぞれアセトンに溶解し, エタノールを沈澱剤として分別した。硝化物の分別は, すべてアセトンを溶媒としリグロインを沈澱剤として行った。

分別は所謂 2 回分別法で行い, 重合度は粘度 (オストワルド粘度計にて 20°C) より算出した。[η] を求める式としては, 酢化物に対して [η]= $\ln \eta_{rel}/C$, 硝化物に対しては [η]= $\ln \eta_{rel}(1+0.5C)/C$ (ここで C は g/l) を用いた。

この場合, km 値は酢化度 59.7 % のものに対しメチレンクロライド—エタノール (9:1 vol. %) の溶液で 6.0×10^{-4} , 他の 57.4 %, 54.9 % の酢化物に対して

はアセトン溶液で 9.0×10^{-4} , 硝化物はすべてアセトン溶液で 11×10^{-4} を用いた。

III. 実験結果並びに考察

(1) 分別結果とその考察

酢化度 59.7 % の酢化物はその組成が三酢酸纖維素に近いので Acetate T, これを鹼化後硝化して得られた硝化物を Nitrate T とし, 以下酢化度 57.4 % の酢化物を Acetate H, この硝化物を Nitrate H, 酢化度 54.9 % の酢化物は市販二酢酸纖維素に近いので Acetate D, この硝化物を Nitrate D と呼ぶ事にする。これ等及びリンター硝化物の分別結果は第 1 表及び第 2 表の如くである。

以上の結果からそれ等の重合度分布曲線を描き, 対応する酢化物と硝化物を同一図上に示すと第 1 図から第 3 図の如くなる。又原料リンターの重合度分布を第 4 図に示す。尙各試料の性質を第 3 表に示す。

第 4 図に示す通り原料リンターの分布曲線は普通のリンターの分布を示している。

第 1 図の AT, NT を比較すると重合度 600—650 と 200 前後に 2 つの山が存在し, AT, NT とほぼ

第 1 表 酢化物及びその硝化物の分別

区分	Acetate T		Nitrate T		Acetate H		Nitrate H		Acetate D		Nitrate D	
	補正収率(%)	重合度	補正収率(%)	重合度	補正収率(%)	重合度	補正収率(%)	重合度	補正収率(%)	重合度	補正収率(%)	重合度
1	1.88	663	6.02	627	3.89	476	3.98	726	3.21	401	4.37	430
2	4.01	641	4.78	604	1.93	357	4.53	587	4.38	346	3.13	384
3	4.09	596	0.48	600	5.47	238	6.60	559	7.76	302	3.22	360
4	2.05	415	2.73	583	5.36	236	7.39	546	8.69	297	6.43	357
5	7.01	334	5.99	543	2.25	230	4.49	450	3.22	294	1.42	331
6	3.07	304	0.58	518	2.37	223	4.99	429	4.19	281	8.31	328
7	1.01	303	4.41	499	5.13	216	5.50	300	1.72	280	10.41	322
8	2.98	280	6.49	401	5.39	215	11.07	250	1.02	261	6.10	302
9	7.67	277	6.53	334	3.38	211	2.48	218	6.08	251	5.97	282
10	4.78	254	11.96	273	5.72	206	3.15	203	6.09	247	1.77	269
11	1.94	249	6.05	244	7.88	205	8.66	169	1.29	212	3.53	237
12	6.19	224	5.15	221	10.31	203	10.63	162	8.93	208	12.29	234
13	12.85	221	3.92	214	12.84	164	2.16	157	6.30	195	1.97	233
14	12.39	176	4.99	198	7.57	162	6.62	155	5.31	193	1.88	215
15	12.64	169	2.91	191	7.42	154	3.51	125	4.39	176	5.06	202
16	15.44	123	8.89	162	3.11	141	1.30	77	6.95	166	5.51	165
17			5.67	136	4.93	124	4.11	73	3.05	162	3.36	149
18			0.56	127	5.05	115	8.83	63	2.65	160	15.27	119
19			11.89	100					14.76	141		

第 2 表
リンター硝化物の分別

区分	リンター硝化物	
	補正収率(%)	重合度
1	3.24	2085
2	0.69	2055
3	3.70	1820
4	3.26	1805
5	5.13	1800
6	4.76	1620
7	3.27	1560
8	1.71	1555
9	7.46	1500
10	0.66	1490
11	1.79	1430
12	8.02	1370
13	2.03	1250
14	2.99	1195
15	5.09	1165
16	2.48	1150
17	1.84	1105
18	3.92	1050
19	3.58	1045
20	0.45	900
21	5.19	870
22	2.40	820
23	1.72	795
24	2.81	666
25	1.84	622
26	0.64	610
27	1.16	579
28	1.36	474
29	0.96	422
30	6.89	410
31	1.30	346
32	0.86	301
33	1.39	254
34	2.06	240
35	3.35	232

Fig. 1 Chain length distribution of acetate T and nitrate T

Fig. 2 Chain length distribution of acetate H and nitrate H

Fig. 3 Chain length distribution of acetate D and nitrate D

Fig. 4 Chain length distribution of bleached cotton linters

第3表 各試料の性質

		リンター	T	H	D
酢化物	酢化処理後鹼化時間		1	20	40
	$\bar{P}_n$		290	267	257
	酢化度(%)		59.7	57.4	54.9
	結合硫酸(%)		0.06	0.03	trace
硝化物	$\bar{P}_n$	1233	316	303	266
	重合度100以下(%)		7.4	14.2	3.1
	重合度150以下(%)		18.0	27.0	17.2

似通った分布を示すが、ATの方は重合度200附近の極大が大きくなっている。

第2図に依るAH、NHの分布曲線を比較すると、AHは重合度475附近と200附近に2つの山があり、NHも重合度540附近と175附近と同様に山があって、第1図のAT、NTの比較と略々同様の傾向を示すが、これも酢化物の低重合度にある極大が硝化物にくらべて顕著である。

第3図のAD、NDの分布曲線を比較すると、T及びHの場合と同様に酢化物の分布曲線の山は低重合度側にある。又硝化物の分布曲線がやや広い重合度分布を示している。

以上酢化物自体を分別した分布曲線と、その鹼化物を硝化し得られた硝化物の分布曲線を比較すると、一般に酢化物につき求めた分布曲線には顕著な極大が見られ、又、重合度分布の幅が狭いが、これは酢化物の分別における溶剤-非溶剤系の分別能力が劣り、高重合度部分の分別が不完全なため高重合度部分に低重合度部分が混入し重合度が低下し、顕著な極大を低重合度側に造るものと考えられ、この点、鹼化物を硝化したものの方が真の分布に近いものを現わしていると思われる。従って第1～3図で見られた酢化物と硝化物との重合度分布曲線の差も酢化物の重合度分別が不完

全であるとして説明され得る。

次に酢化物3種と、硝化物3種とをそれぞれ比較すると、鹼化熟成中に分布の山は次第に低重合度側へと移行し、酢化度54.9%のADではAT及びAHにあった500以上の高重合度部分が消失する。又硝化物の場合においても酢化物の場合と同様の事が見られ、鹼化熟成中に分布は低重合度部へ移行する。

(2) 不均一度

多分子性高分子物質の溶液粘度より重合度を求めると、これは他の方法、例えば氷点降下法、滲透圧法、末端基法等での測定値と異なる。この違いは多分子性によるものであると考え、古くはKraemer, Lansing³⁾及びKern⁴⁾により述べられ、更にこの多分子性を示す不均一度 U を Schulz は次式で定義した。⁵⁾

$$U = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} - 1$$

$$\bar{P}_w = (\text{重量平均重合度}) = \frac{\sum n_i P_i^2}{\sum n_i P_i} = \frac{\sum w_i P_i}{\sum w_i}$$

$$\bar{P}_n = (\text{数平均重合度}) = \frac{\sum n_i P_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i / P_i}{\sum w_i / P_i}$$

ここに n_i , w_i は重合度 P_i の分子のそれぞれ数及び重量である。

重量平均重合度は粘度法で、数平均重合度は滲透圧法で実験的に求まる。

次に粘度測定により各フラクションの重合度を求めた硝化物の分別表を用いて、 $\bar{P}_n$, $\bar{P}_w$, U を求めると第4表の如くなる。

第4表 硝化物の $\bar{P}_n$, $\bar{P}_w$, U

	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w$	U
リンター硝化物	1233	796	0.44
N T	316	222	0.39
N H	303	191	0.52
N D	266	223	0.16

$\bar{P}_n$: 未分別試料を直接粘度法にて求めた平均重合度
 $\bar{P}_w$ と U との関係を第5図に示す。

(3) Beall 及び Jørgensen の理論と実験の比較及び考察

高分子物質の崩壊に関する理論式はいくつか提出されているが、Beall 及び Jørgensen⁶⁾ は結合の切れる位置は全くランダムであると考えて、繊維素の加水分解前後の分子数(重合度)の間の関係を導いた。即ち加水分解前後の重合度分布の実験値より、ランダム崩壊後の2次モーメントを計算し、これを加水分解後に

Fig. 5 Relationship between U and $\bar{P}_w$

おける実験的重合度分布の2次モーメントと比較して、ランダム崩壊が起っているか否かを検討している。彼等によれば、ランダム崩壊後の1次及び2次の理論的モーメントは

$$m_1 = q\mu_1(1+p\mu_1)^{-1}$$

$$m_2 = (1+p\mu_1)^{-1} \left\{ q\mu_1 + q^2\mu_2 - \frac{2}{3!}pq^2\mu_3 + \frac{2}{4!}p^2q^2\mu_4 - \frac{2}{5!}p^3q^2\mu_5 + \dots \right\}$$

で表わされる。ここで

p ; 1個の結合が切断される確率

q ; 1個の結合が切断されない確率

$q = 1 - p$

μ_r ; 崩壊前試料の r 次の実験的モーメント

以上に依り求めた崩壊後試料の理論的2次モーメントを同試料の実験的2次モーメントと比較すると第5表の如くなる。

第5表 モーメントの実験値と理論値との比較

	実験値	理論値	差(%)
NT→NH	554(10%)	537(10%)	- 3
NH→ND	577(10%)	723(10%)	+ 25

表中 NT→NH とあるは、NT を崩壊前試料、NH を崩壊後試料と考え計算した事を示す。又差は実験的モーメントに対する理論的モーメントの値で示す。

ここで不均一度及び Beall 等の理論につき検討を行うと、鹼化熟成中、NT から NH への間では不均一度は増大し、次いで ND へ移ると減少する。又モーメントの比較では NT→NH は実験値と理論値とはよく一致し、この崩壊過程がランダムに行われている事

を示し、後者ではこれがランダム崩壊ではない事を示している。従って鹼化熟成中の均一相的加水分解は初期にはランダム崩壊であり、いわゆる酢酸繊維素に近くなるまで加水分解されるとランダム崩壊よりランダムでない崩壊に移って行く事が推定され、且つ不均一度が減少して行く事が認められるが、その詳細な機構及び原因については明らかでない。

IV. 総 括

リントーを酢化して三酢酸繊維素とし、更に鹼化熟成して得られた3種の酢酸繊維素を、メチレンクロライドーエタノール系、又はアセトンーエタノール系、酢酸繊維素を20%アムモニア水溶液で鹼化し、更にこれを硝化して得られた硝化物をアセトンーリグロイン系で分別し、それぞれ重合度分布曲線を描いた。その結果酢酸繊維素を鹼化後、硝化物として分別し得られた重合度分布曲線の方がより正確であると推定された。

鹼化熟成によって高重合度部分は消失し、不均一度は一度増大するが、二酢酸繊維素に近くなると再び不均一度は減少する傾向がある。又 Beall 等の理論によ

り計算し、熟成初期のグルコンツド結合の加水分解反応はランダムに起り、二酢酸繊維素に近くなるとランダム崩壊よりはずれてくる事を推定した。

終りに、御助言及び原料を戴いた大日本セルロイド東京研究室の斎藤秀雄、宇田和夫、安部浩の諸氏に感謝します。

なお、本研究は昭和28年4月、日本化学会第6年会講演会にて発表した。

文 献

- 1) L. A. Cox & O. A. Battista; *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 893 (1952)
- 2) E. Heuser & L. Jörgensen; *TAPPI*, **34**, 57 (1951)
- 3) W. D. Lansing & E. O. Kraemer; *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1369 (1935)
- 4) W. Kern; *Ber.*, **68**, 1439 (1935)
- 5) G. V. Schulz; *Z. Physikal. Chem.*, **B 43**, 43 (1939)
- 6) G. Beall & L. Jörgensen; *Text. Res. J.*, **21**, 203 (1951)

報 文 投 稿 者 に お 願 い

- (1) 報文、資料を投稿する場合は必ず本学会所定の原稿用紙をお使い下さい。
- (2) 報文に添附する図面は白紙（淡青色の方眼紙に限り差支えありません）にていねいに濃くすみ書きして下さい。図面の大きさはなるべく横 6 厘又は 12 厘に縮尺できるようこの寸法の 2 倍位にすなわち 12 厘又は 24 厘位に線の太さを考えてかいて下さい。勿論図面中の説明の文字もこれに従って大きく太く書いて下さい。（タイプ文字は不可）
また図面（又は写真）の小さいものは原稿用紙の裏側（白い方）に貼りつけて下さい。
- (3) 英文の抄録はなるべくタイプライターを使つて一行おきに書いて下さい。手でかく場合はブロックレター（english の如く）で一行おきにかいて下さい。
又英文抄録には必ず和文の抄録も同時に添附して下さい。