(昭和 33 年 12 月 17 日 受理)

気相法による酢酸繊維素の製造研究

第 5 報 三酢酸繊維素 I 及び II の X 線分析

福井大学工学部 木戸 猪一郎・鈴木 公宏

STUDIES ON THE VAPOUR PHASE ACETYLATION OF CELLULOSE

(V) ON THE X-RAY ANALYSIS OF CELLULOSE TRIACETATE I AND II

By Ichiro Kido and Kimihiro Suzuki

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

Ramie, linter and linter tissue paper were acetylated in acetic anhydride vapour at various temperatures by catalysts of ZnCl_2 , H_2SO_4 , and HClO_4 , and X ray photographs of the cellulose-triacetate prepared were taken and X-ray diffraction curves measured in the forms of fiber, film and paper. The results obtained are :

- 1) In either case of catalyst, triacetate I is obtained by acetylation below $75^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ and triacetate II obtained above $80^\circ\sim 85^\circ\text{C}$. The transformation between I and II is continuous in the temperature range of $70^\circ\sim 80^\circ\text{C}$.
- 2) Triacetate II is formed from mercerised cellulose i.e. cellulose II.
- 3) The films made from a methylene chloride solution of fibrous triacetate and directly coagulated in methanol from a homogeneous acetylation bath by a catalyst of H_2SO_4 or ZnCl_2 , are the type II. When the former film is elongated 2.2-fold in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}^*\text{OH}$, it shows a photograph of typical fiber structure of II.

(Received December 17, 1958)

緒 言

著者は先に谷口¹⁾の方法に基づく「気相法による酢酸繊維素の製造研究」²⁾につき発表し、主として ZnCl_2 を触媒としてリンター及びパルプの完全酢化を行い、比較的重合度の高い三酢酸繊維素を繊維状で作製することができた。今回は主としてラミーを気相で酢化し、X線分析により反応温度による三酢酸繊維素 I 及び II の生成を調べた。あわせて溶解法及び液相繊維状で作製したものや繊維状トリアセテートを一旦メチレンクロライドに溶解してフィルムに再生したものの結晶型をも調べた。この目的はトリアセテートを熱処理等に付してその結晶化度を求めるには、まず定性的にその結晶型を判別することが大切であると考えたからである。古く Hess 及び Trogus³⁾ はトリアセテートの結晶型につき X 線的に研究し、繊維状 I とこれをピリジンに溶解して 65° で沈殿せしめた粉末状 II との X 線図を示した。そして I をピリ

ジンに溶かして種々の温度で蒸発せしめるとき、 70° 以上では II が生成し、 $40^\circ\sim 70^\circ$ では I が生成し、 30° 以下では第三の型が生成するとした。ピリジンの代わりにクロロホルム・メタノール (1:1) を用いると 30° で II にかわるという。また水和繊維素を用いてトルオール中で、 $80^\circ\sim 100^\circ$ で酢化すると常に II の繊維図が得られるが、 60° で酢化すると天然繊維素からも水和繊維素からも I が得られるという。また桜田ら⁴⁾ は天然ラミーを液相繊維状酢化してその過程の X 線の研究を行い、香川ら⁵⁾ は X 線回折法による測定を行い、最も新らしくはセラニーズの Sprague ら⁶⁾ が種々の繊維素原料を HClO_4 による液相繊維状酢化に付して、その X 線分析による I 及び II の判定、それに及ぼす溶剤の影響等を発表している。

実 験

(1) ラミーの気相酢化 ラミースライパー 2g を 1%NaOH で 1 hr 煮沸し、水洗後遠心分離 (半径 9cm,

3000 rpm 2 分) により水分 70% となし, これを 20°~25° で 20 倍量の氷酢に 8 hr 浸せきし, 遠心分離により約 50% の液を残し, 再び氷酢に浸せきして置換脱水すること 4 回の後, 触媒 (ZnCl_2 , H_2SO_4 , HClO_4) を含む 20 倍量の氷酢に 25° で 15~24 hr 浸せき前処理し, 遠心分離によつて吸着触媒と残留酢酸との合計が繊維の 30~50% になったラミーを気相酢化に付する。気相酢化法としてはラミー 2 g (前処理後 3 g) に対し, 20 g の無水酢酸を底に入れた 1 l の細口瓶を用い, ガラス布またはステンレス金網の上にラミーをのせて瓶中に懸垂せしめ, 容器の気圧を 50 mmHg にしてから各種の温度の恒温槽に入れて酢化し, メチレンクロライド完溶を以て終点とした。酢化ラミーは水洗後煮沸安定化し, 減圧乾燥器により 50°, 50 mmHg で乾燥して試料とする。

(2) マーセル化ラミーの気相酢化 ラミー燃糸をワクに巻いてある程度の緊張下に, 18% NaOH により 20° で 2 hr マーセル化する。ついで流水でよく水洗し, 上記同様氷酢による置換脱水を 4 回行つて, 約 50% 残留迄遠心分離したものを前処理液に浸せきして前処理した後, 気相酢化する。

(3) リンター及びリンター薄葉紙の気相酢化 これらは水分約 6% のものをそのまま前処理液に浸せきして前処理し, 遠心分離により約 50% の前処理液を残した後, 前記の条件で気相酢化する。

(4) HClO_4 による液相繊維酢化⁶⁾ 風乾したラミー, マーセル化ラミー, リンター薄葉紙等を 4.0% HClO_4 を含む氷酢に 20° で 2 hr 浸せきし, 遠心分離により 100% の酸を残したものを酢化する。酢化は無水酢酸と酢酸アミルとの等容混液 19 倍量を用い, 15°~20° で 4 hr 行う。ついでメタノールで洗い, 水洗し, 煮沸安定化する。

(5) H_2SO_4 による溶解酢化 水分約 6% を含むリンターを 0.2% H_2SO_4 を含む氷酢 5 倍量により 25° で 2 hr 前処理し, その儘酢化に供する。酢化は無酢 4 部, 氷酢 3 部, 硫酸 0.07 部から成る混酸を 13° に冷却し,

20 分で前処理綿を加え, 30° で 5 hr 酢化する。次で無酢を中和後 30° で 2 hr 後酢化を行い, そのままガラス板上に流涎してメタノールで凝固せしめる。

(6) ZnCl_2 による溶解酢化 水分約 6% のリンターを 5% ZnCl_2 を含む氷酢 20 倍量に浸せきし, 25° で 24 hr 前処理する。次で遠心分離により約 60% の酸を残し, これを無酢 4 部, 氷酢 4 部, ZnCl_2 1.5 部から成る混酸により 60° で 6 hr 酢化する。ついで余分の無酢を分解してから更に氷酢 4 部を加え, ガラス板上に流涎したものをメタノールで凝固せしめる。

(7) トリアセテート・フィルム 上記 (3) による酢酸化リンターをメチレンクロライドに 5 g/100 cc の濃度にとかし, CaCl_2 デシケーター中で約 20° でフィルムを作製し, 50°, 8 mmHg で 6 hr 乾燥する。このフィルムはそのまま緊張熱処理するか, メチレンクロライドメタノール (45 容 : 55 容) 中で膨潤延伸せしめて後熱処理する。

(8) 熱処理 上記トリアセテートの各試料は繊維状フィルム状または紙状で 290°, 4 分間の乾熱処理を行つて X 線分析にかける。この処理によつて X 線図の点やリングが明瞭となり, 結晶型には影響がない⁶⁾。

(9) X 線写真及び回折強度曲線 装置としては島津自記 X 線分析装置 (6 X-1) を用い, 60 kV, 10 mA, Ni フィルターした $\text{Cu-K}\alpha$ 線により時定数 40 秒, 走査速度 1 度/分, 写真は試料-フィルム間 31 mm, 1 hr の露出によつた。

また回折曲線の試料は繊維ならば縦に引きそろえ, 0.08 g の量を酢酸ビニルの希薄メタノール溶液を用いて 7 mm×25 mm の形に真鍮ワクを用いて圧着成型し, CaCl_2 デシケーター中で乾燥した。この試料は 0.046 g/cm² で 0.35 mm の厚さのフィルムに相当する。紙及びフィルムも大体同様の厚さになった。

結 果

(1) ZnCl_2 による気相酢化 (ラミー)

第 1 表 ZnCl_2 による気相酢化

No.	繊維素	浸せき前処理			気相酢化		結晶 形態	面 間 隔 (Å)						
		ZnCl_2 濃度	温度	時間	温度	時間		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇
1	ラミー	5%	25°	24hr	60°	24hr	I	11.63	—	—	5.54	—	4.35	—
2	"	"	"	"	65°	20	I	11.41	—	—	5.52	—	4.34	—
3	"	"	"	"	70°	18	I	11.48	(8.50)	(6.76)	5.52	—	4.35	—
4	"	"	"	"	75°	17	I~II	11.05	8.55	6.71	5.47	—	4.06	3.86
5	"	"	"	"	80°	15	II	10.65	8.50	6.77	5.41	4.82	4.18	3.86
6	"	"	"	"	85°	14	II	10.58	8.50	6.73	5.37	4.75	4.26	3.86
7	"	"	"	"	90°	8	II	10.58	8.50	6.77	5.37	4.83	4.29	3.88

8	"	15%	"	"	60°	17	I	11.41	—	—	5.47	—	4.33	—
9	"	"	"	"	70°	12	I	11.05	(8.63)	(6.81)	5.41	—	4.33	—
* 10	マーセル 化ラミー	5%	"	"	60°	18	II	10.58	8.55	6.81	5.40	4.81	4.17	3.88
11	"	"	"	"	75°	10	II	11.05	8.67	6.88	5.41	4.92	4.34	3.86

註 () は弱い点, * 第2図(3)

第1表により触媒量にかかわらず酢化温度 70° 迄はトリアセテート I が生じ, 75° では I と II との混合, 80° 以上では II が生成する。すなわち I ~ II の変化は 70° ~ 80° で起り, 写真(1)(2)(3)(4)及び第1図の回折曲線の変化によつてもこのことが認められる。そして E₁, E₄, E₆ の面間隔が反応温度と共に少しく縮小するが, I

から II への変化は連続的のように見える。またマーセル化ラミーからは反応温度にかかわらず II が生成する。また 5% ZnCl₂ 60° で 48, 72 hr 酢化しても 24 hr のものと変わらない。

(2) H₂SO₄ による気相酢化(ラミー)

第2表により, H₂SO₄ の場合は 75° 迄は I が生成し,

第2表 H₂SO₄ による気相酢化

No.	繊維素	浸せき前処理			気相酢化		結晶形態	面 間 隔 (Å)						
		H ₂ SO ₄ 濃度	温度	時間	温度	時間		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇
1	ラミー	0.030%	25°	15 hr	60°	8	I	11.58	—	—	5.54	—	4.37	—
2	"	0.025	"	"	70°	"	I	11.63	—	—	5.54	—	4.37	—
3	"	0.015	"	"	75°	9	I	11.05	(8.43)	—	5.47	—	4.33	—
4	"	"	"	"	80°	"	II	10.98	8.50	6.73	5.52	—	4.34	3.86
5	"	0.010	"	"	85°	"	II	10.58	8.43	6.71	5.29	—	4.25	3.87
6	"	"	"	"	90°	"	II	10.58	8.39	6.73	5.31	—	4.24	3.88

80° 以上で II が生成するが, 写真(9)(10)(11)(12)及び回折曲線(省略)によつて, I ~ II の変化はやはり連続的のように見える。そして E₁, E₄, E₆ の面間隔が

反応温度の上昇と共に少しく縮小する。

(3) HClO₄ による気相酢化(ラミー)

第3表により HClO₄ による気相酢化においては 80°

第3表 HClO₄ による気相酢化

No.	繊維素	浸せき前処理			気相酢化		結晶形態	面 間 隔 (Å)						
		HClO ₄ 濃度	温度	時間	温度	時間		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇
1	ラミー	0.20%	25°	15 hr	20°	50 hr	I	11.58	—	—	5.54	—	4.34	—
2	"	0.03	"	"	60°	10	I	11.63	—	—	5.55	—	4.37	—
3	"	0.012	"	"	70°	6	I	11.48	—	—	5.54	—	4.31	—
4	"	0.008	"	"	75°	5	I	11.48	—	—	5.52	—	4.36	—
5	"	"	"	"	80°	5	I	11.48	—	—	5.54	—	4.37	—
6	"	"	"	"	85°	9	II	10.91	8.75	6.75	5.42	4.92	4.17	3.89
7	"	"	"	"	90°	9	II	10.91	8.67	6.81	5.48	4.87	4.23	3.86

迄 I が生成し, 85° 以上で II が生成する。そして写真(5)(6)(7)(8)及び回折曲線(省略)によると I ~ II の変化は ZnCl₂ 及び H₂SO₄ の場合に比べて急変するように見える。またやはり E₁, E₄, E₆ の面間隔が少しく縮小する。

(4) HClO₄ による液相繊維状酢化

第4表により, 液相繊維状酢化の温度が低いから, 繊維素 I からアセテート I が生成し, 繊維素 II からアセテート II が生成する。X線写真(13)(14)及び第2図(1)(2)からこのことが認められる。

(5) アセテート・フィルム及びアセテート紙の X 線分析

(1) ZnCl_2 60°C (5) HClO_4 60°C (9) H_2SO_4 60°C (2) ZnCl_2 70°C (6) HClO_4 75°C (10) H_2SO_4 75°C (3) ZnCl_2 75°C (7) HClO_4 85°C (11) H_2SO_4 80°C (4) ZnCl_2 85°C (8) HClO_4 90°C (12) H_2SO_4 85°C(1)~(4) ZnCl_2 による 60~85°C における気相酢化(5)~(8) HClO_4 による 60~90°C における気相酢化(9)~(12) H_2SO_4 による 60~85°C における気相酢化

第1図 ZnCl_2 による気相酢化

第2図 マーセル化繊維素の酢化

- (1) ラミーの HClO_4 液相繊維状酢化 (I)
- (2) マーセル化ラミーの HClO_4 液相繊維状酢化 (II)
- (3) マーセル化ラミーの ZnCl_2 , 60° 気相酢化 (II)

(13)

(14)

(15)

(16)

(17)

(18)

(19)

(20)

(21)

X 線 写 真

- (13) ラミ-の HClO_4 , 液相纖維状酢化 (I)
- (14) マーセル化ラミ-の HClO_4 , 液相纖維状酢化 (II)
- (15) マーセル化ラミ-の ZnCl_2 , 60° 気相酢化 (II)
- (16) リンター紙の ZnCl_2 , 60° 気相酢化 (I)
- (17) リンター紙の ZnCl_2 , 70° 気相酢化 (I~II)
- (18) リンター紙の ZnCl_2 , 85° 気相酢化 (II)
- (19) リンターの ZnCl_2 , 75° 気相酢化物のメチクロ・フィルム (II)
- (20) (19) を 1.5 倍 膨潤延伸したもの (II)
- (21) (19) を 2.2 倍 膨潤延伸したもの (II)

第4表 HClO_4 による液相繊維状酢化

No.	繊維素	浸せき前処理			液相酢化		結晶形態	面 間 隔 ($\text{\AA}$)						
		HClO_4 濃 度	温度	時間	温度	時間		E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7
1	ラ ミ ー	4.0	20°	hr	15~20	4	I	11.70	—	—	5.57	—	4.37	—
2	マ ー セ ル }	"	"	"	"	"	II	10.58	8.46	6.56	5.32	(4.83)	4.25	(3.91)
3	化 ラ ミ ー }	"	"	"	"	"	I							
	リンター紙													

第5表 アセテート・フィルム及紙

No.	繊維素	浸せき前処理			酢 化				X 線 試 料	結晶形態	X線写真	
		触媒 濃度	温度	時間	方法	触媒	温度	時間				
1	リンター	ZnCl_2 5%	25°	hr	気相	—	75°	12	メチクロ・フィルム	II	第3図	
2	ラ ミ ー	"	"	"	"	—	60°	24	"	II		
3	ラ ミ ー	"	"	"	"	—	85°	14	"	II		
4	リンター紙	"	"	"	"	—	60°	24	紙	I	(16)	(1)
5	"	"	"	"	"	—	70°	18	"	I~II	(17)	
6	"	"	"	"	"	—	85°	15	"	II	(18)	
7	リンター	"	"	"	溶解	ZnCl_2 150%	60°	6	メタノール直接 凝固フィルム	II		(2)
8	"	H_2SO_4 0.2%	"	2	"	H_2SO_4 8%	30°	5	"	II		(3)
9	"	ZnCl_2 5%	"	24	気相	—	75°	12	メチクロ・フィ ルム 1.0 倍延伸	II	(19)	(4)
10	"	"	"	"	"	—	"	"	1.5 倍 延 伸	II	(20)	
11	"	"	"	"	"	—	"	"	2.2 倍 延 伸	II	(21)

第2図 紙及びフィルム状トリアセテート

- (1) 5% ZnCl_2 , 60° 気相酢化のリンター紙 (I) (2) ZnCl_2 , 60° 溶解酢化の直接凝固フィルム (II) [(3) H_2SO_4 , 30° 溶解酢化の直接凝固フィルム (II)]
 (4) ZnCl_2 , 75° 気相酢化物のメチクロ溶液からのフィルム (II)

第5表に対応するX線図は全てリング状である。写真(16)(17)(18)(19)(20)(21)及び第3図(1)(2)(3)(4)から紙状の試料によるI~IIの変化が分り、又溶解酢化による直接凝固フィルムも、繊維状トリアセテートI及びIIをメチレンクロライドに溶かして作成したフィルムも共にIIである。そしてフィルムをメチレンクロライドメタノールで膨潤延伸したフィルムは繊維状のIIのX線図を示すようになる。

総 括

以上の結果より次のことが結論できる。

(1) ZnCl_2 , H_2SO_4 , 及び HClO_4 を触媒として, ラミー・リントー・リントー薄葉紙等の繊維素Iを気相酢化するとき, 酢化温度が75~80°迄はトリアセテートIが生成し, 80~85°以上になるとIIが生成する。その変化はX線回折曲線によつて見ると連続的であるように見える。すなわちIに特徴的な面間隔 E_1 , E_4 , E_5 の山が低くなり且2 θ の大きい方へややずれ, IIに特徴的な E_2 , E_3 , E_6 , E_7 の山が出てくるのが認められる。但し HClO_4 の場合は80~85°で多少飛躍的に変化する。

(2) 気相酢化の繊維状トリアセテートI~IIの変化は主として酢化温度により定まり, 触媒量及び反応時間の影響は少ないようである。

(3) マーセル化繊維素すなわち繊維素IIからは酢化方法にかかわらずトリアセテートIIが生成する。

(4) H_2SO_4 及び ZnCl_2 による溶解酢化浴のメタノールによる直接凝固フィルムは, 酢化温度が低いにもかかわらずIIである。

(5) 繊維状トリアセテートI及びIIをメチレンクロライドに溶解して作製したフィルムはIIである。IIのフィルムを2.2倍に膨潤延伸すると典型的なIIの繊維図が得られる。

(6) 290°における熱処理によつて, IまたはIIのX線図及び回折曲線が著しく明瞭となり, その判定に有効である。

(7) 赤道線上 E_1 ~ E_7 の面間隔は従来の測定値⁶⁾と大体一致する。

文 献

- 1) 谷口; 工化, 48, 91 (昭20)
- 2) 木戸, 鈴木; 織学誌, 9, 587 (昭28)
- 3) Hess, Trogus; *Ztschr. physik. Chem.*, B5, 161 (1929)
ibid., 9, 160 (1930)
ibid., 7, 1 (1930)
- 4) 桜田, 森田; 工化, 41, 800 (昭13)
- 5) 香川, 須加井; 工化, 61, 605 (昭33)
- 6) Sprague, Riley, Noether; *Text. Res. J.*, 28, 275 (1958)

終りに御便撻賜わつた桜田教授に感謝し, ラミーは東洋繊維, メチレンクロライドは三井化学門脇晴二氏, フィルム流涎器は小西六青木康一氏, 酢化原料は大日本セルロイド, X線分析は福井大学黒川正隆氏, 各位に負つたことを付記して深謝する。

日 本 学 術 会 館 (仮 称) の 敷 地 に つ い て

第152回運営審議会(1959年1月16日開催)において, 旧近衛歩兵第7連隊跡(Hardy Barracks 港区麻布新亀土町)の国有財産中の適当な土地約3,000坪を本会議の行政財産に分割されたい旨大蔵大臣に要請(その以前は, 千代田区代官町の国有財産中に要請していたのを変更)することに決定し, 1月19日付で大蔵大臣あて会長名で要請書を提出したが, このことについては, 国有財産関東地方審議会に附議されて, 同所の国有財産中に約1,000坪を日本学術会館(仮称)のために措置されることが決定された。

技 術 報 文 原 稿 募 集 に つ い て

技術報文は工場現場における技術上の新しい工夫, 考案, 改良等を内容とするもので会員相互の知識交流に役立つことを目的とするものであります。従つて会員各位におかれてはこの主旨に沿つて気軽に御投稿下さるようお願いします。

応 募 要 項

- (1) 投稿規定は本学会の報文投稿規定に準拠する。但し英文抄録を添付する必要はない。また図面中の説明は邦語でよい。
- (2) 頁数は組上り3頁以内を原則とする。(本学会所定の下稿用紙で, 表, 図面等を含み15枚以内)
- (3) 内容, 体裁等については本学会編集委員会において多少の加筆訂正をする場合がある。