織 維 学 会 誌

昭和 35 年 2 月号 第16巻第2号 (通巻第 148 号)

報 文

(昭和 34 年 6 月 24 日受理)

気相法による酢酸繊維素の製造研究

第7報 三酢酸繊維素の分別

福井大学工学部 木戸 猪一郎・鈴木 公宏

STUDIES ON THE VAPOUR PHASE ACETYLATION OF CELLULOSE (VII) ON THE FRACTIONATION OF CELLULOSE TRIACETATE

By Ichiro Kido and Kimihiro Suzuki

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

Phenol-water mixture separates into two phases below 68°C in a certain range of concentration, but phenol-methanol-water mixture does not above a certain concentration of methanol. The fractionation of cellulose triacetate by phenol-methanol-water mixture at 25°C is studied in this experiment, where phenol-methanol-water (60 : 16 : 24) mixture is used as solvent, methanol-water (40 : 60) as precipitant. The fractionation method is the so-called "solution extraction" i.e. the most part of triacetate is precipitated, redissolved by heating up to 50°C, then the solution is let cool naturally over one night separating into two phases. The upper phase containing a small part of triacetate of the lowest DP is taken out, and the triacetate is precipitated, washed, dried, and weighed. The lower part is redissolved clearly by adding some phenol solution and two phases separation is repeated.

By this fractionation method, three samples of triacetate are compared on the uniformity of DP-distribution. The triacetate of ZnCl_2 -solution method has the highest uniformity and the triacetate of ZnCl_2 -vapour phase method the least.

(Received June 24, 1959)

緒 言

トリアセートの分別についてはわが国においても従来、2, 3 の報告がみられ、それらはメチレンクロライド、クロロホルム、ジオキサンなどを溶剤とした方法である。このうち塩素系の溶剤は比重がいずれも 1.3 以上であるため、比重 1.3 のトリアセートを分離するのに不便であり、またジオキサンはトリアセートに対して充分な溶解力がない。著者はナイロンがフェノールによつて分別される²⁾ことから、トリアセートの溶剤としてフェノールを採用し、ナイロンの場合のフェノール・水 2 成分系のかわりにフェノール・メタノール・水 3 成分系を溶剤とし、同じ組成のメタノール・水を沈殿剤とし、フェノールの場合の 70°C のかわりに 25°C で分別抽

出法³⁾をおこない、良好な結果を得た。トリアセートとしては著者が、従来研究してきた気相法による繊維状のものが、酢化度や重合度について不均一性が大きいように考えられているので、上記の分別方法によつて溶解法酢化による試料と重合度分配を比較することとした。

実 験 方 法

フェノール・水 2 成分系は 68°C 以上では単相として存在し、68°C 以下ではある濃度範囲で二相分離する。ところがフェノール・メタノール・水 3 成分系においてメタノールがある濃度以上存在すると、常温でも 2 相分離しなくなる。それでまず 25°C における 3 成分系の状態図を決定し、ついで 2 相分離しない組成として、たとえばフェノール : メタノール : 水 = 60 : 16 : 24 (以下 60

%フェノールとよぶ)をトリアセートの溶剤とし、メタノール：水=40：60を沈殿剤としてトリアセート・フェノール・沈殿剤3成分系の状態図を25°Cおよび40°Cにおいて決定した。この状態図にもとづきトリアセートの溶液に沈殿剤を加えて逐次分別抽出法を25°Cでおこなった。

(1) トリアセート試料

(a) 市販品は大日本セルロイド会社製で硫酸溶解法によるものと思われる。(b) ZnCl_2 溶解法のものはリンターを5% ZnCl_2 -酢酸で25°C, 20 hr 浸せき前処理し、1.6 倍に遠心分離し、繊維素 1, ZnCl_2 1.35, Ac_2O 4, AcOH 5.3 の割合で60°C, 5.5 hr 酢化してから、水で沈殿したもの、(c) ZnCl_2 気相法のものは(b)と同様に前処理したリンターを、10 倍の Ac_2O を用い、繊維素 5 g/l, 100 mmHg, 75°C, 12 hr の条件で酢化した。

(2) トリアセートの重合度測定

トリアセートをメチレンクロライド・エタノール(9：1 容)に c g/l の濃度に溶解し、オストワルド粘度計により20°Cで η_{sp} を求め、次式により P を計算した。

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_{\eta}\eta_{sp}} = K_m \cdot P$$

ただし、 $K_{\eta}=0.32$ (実験により)、 $K_m=6.0 \times 10^{-4}$ (文献⁴⁾により)

(3) フェノールの分析

臭素法⁵⁾によりフェノールを $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3\text{OBr}$ にかえ、 KJ を作用させて遊離する J を定量する。

(4) フェノール・水・メタノール3成分系の状態図

Fig. 1. Phenol-methano-water phase diagram (25°C)

第1表 フェノール・メタノール・水3成分系の相分離 (25°C)

フェノール%	69.2	58.6	40.1	31.8	24.4	17.4	71.0	8.5
メタノール%	0.7	5.9	9.4	9.4	9.5	8.9	0	0
水%	30.1	35.5	50.5	58.8	66.1	73.7	29.0	91.5

決定 (25°C)

フェノール・メタノール系は2相に分れないから、その割合を種々にかえて25°Cで水を滴加していくとき、消失しない白濁を生ずるから、この点における3成分の重量割合を求めて三角座標で示すと第1表および第1図のごとくなる。

第1図より25°Cで2相分離を起さない最低メタノール：水の組成は17：83であることがわかる。

(5) トリアセート・フェノール・沈殿剤3成分系の状態図決定 (25°Cおよび40°C)

トリアセートを一定濃度のフェノールに種々の濃度に溶解した溶液を上げしくかくはんしながら沈殿剤(メタノール・水)を滴加していくと、ある点で消失しない白濁を生ずる。この点における混合物の3成分の重量組成を求めて三角座標で示す。トリアセートとして市販品および ZnCl_2 溶解法のものにつき、25°Cおよび40°Cにおいて、沈殿剤のメタノール：水が20：80および40：60の場合について実験した。その結果は第2表および第2図の如くである。

Fig. 2. Acetate-phenol-precipitant phase diagram (25°C, 40°C)

上の結果から沈殿剤中のメタノール濃度が増すほどトリアセートは低いフェノール濃度で沈殿するようになり、また二相分離がなくなつて、沈殿剤がメタノールのみになるとゲル状の沈殿が分離するようになる傾向が推定される。また25°Cと40°Cとの相平衡線の間にはフェノール濃度3~4%の間隔があり、この間隔は沈殿剤中のメタノールが多いほど、また温度差が大きいくほど大きくなると思われるが、25°Cで一たんできた沈殿も40~50°Cに加熱すると再溶解することを示す。さらに市販品と ZnCl_2 溶解法によるものとに沈殿時のフェノール濃度に差があるのは結晶性の大小によるものと考えられる。

(6) 分離二相の組成

ZnCl_2 溶解法トリアセート12gをフェノール・メタノール・水(60：16：24)350ccに溶解し、種々の量の40%メタノールを加えて25°Cで一旦沈殿を生ぜしめ、

第2表 トリアセテート・フェノール・沈殿剤3成分系の相分離

25°C	トリアセテート(市販品)(%)	0.3	0.7	1.4	2.8	4.2	5.8	7.5	10.5
	フェノール (%)	57.1	58.0	58.4	59.1	59.7	60.5	61.1	61.7
	メタノール水 (20:80) (%)	42.6	41.3	40.2	38.1	36.1	33.7	31.4	27.8
40°C	トリアセテート(市販品)(%)	0.3	0.7	1.3	2.6	4.2	5.3	6.8	9.6
	フェノール (%)	55.0	55.3	55.8	56.2	57.0	57.1	57.5	58.0
	メタノール水 (20:80) (%)	44.7	44.0	42.9	41.2	38.8	37.6	35.7	32.4
25°C	トリアセテート(市販品)(%)	0.3	0.7	1.4	3.1	4.6	6.1	7.8	11.3
	フェノール (%)	45.4	45.8	46.3	46.9	47.2	47.7	47.9	48.3
	メタノール水 (40:60) (%)	54.3	53.5	52.3	50.0	48.2	46.2	44.3	40.4
40°C	トリアセテート(市販品)(%)	0.5	0.7	1.6	2.8	4.2	5.8	7.2	10.2
	フェノール (%)	40.5	41.3	42.2	42.9	43.4	43.8	44.0	44.3
	メタノール水 (40:60) (%)	59.0	58.0	56.2	54.3	52.4	50.4	48.8	45.5
25°C (第2図 点線)	トリアセテート(ZnCl_2 溶解法)(%)	0.3	0.6	1.4	3.0	4.7	6.2	7.9	11.1
	フェノール (%)	45.0	46.3	47.0	47.8	48.3	48.8	49.2	49.4
	メタノール水 (40:60) (%)	54.7	53.1	51.6	49.2	47.0	45.0	42.9	39.5
40°C (第2図 点線)	トリアセテート(ZnCl_2 溶解法)(%)	0.4	0.6	1.4	2.7	4.2	5.7	7.2	10.1
	フェノール (%)	42.0	42.4	43.3	44.0	44.6	44.9	45.2	45.3
	メタノール水 (40:60) (%)	57.6	57.0	55.3	53.3	51.2	49.4	47.6	44.6

ついで 50°C に加熱して再溶解し、一晚自然放冷せしめると2相分離する。この上下2相の分析結果は第3表の如くである。

上の結果から沈殿剤が多く入るほど上下層のフェノールおよびトリアセテートの濃度差が大きくなり、従つて重合度の差も大きくなるものと考えられ、実際には No. 4 の処方によつて分別を行なつた。

(7) 分別実験の実例

市販トリアセテート 12.04 g を 60% フェノール 350

第3表 分離2相の組成

No.	沈殿剤 cc	沈殿時の フェノール %	トリアセテート濃度		フェノール濃度		上下フェノール濃度差 %
			上層%	下層%	上層%	下層%	
1	8.5	51.3	1.27	4.85	51.2	51.7	0.5
2	9.5	50.8	0.92	5.53	49.8	52.0	2.2
3	10.0	50.2	0.33	8.17	49.7	52.8	3.1
4	12.0	49.3	0.29	7.57	47.9	52.1	4.2
5	14.0	47.7	0.16	8.33	46.5	51.0	4.5

第4表 分別の実例

区 分 No.	沈殿剤 cc	各 相 の 容 積		下 層 再 溶 解 用 フ ェ ノ ール cc	再溶解後 アセテート 濃 度 %	各 相 の ア セ テ ー ト 量		各 相 の ア セ テ ー ト 濃 度		
		上 層 cc	下 層 cc			上 層 g	下 層 g	上 層 %	下 層 %	
1	110	340	150	64%フエノール 220	2.9	1.154	10.886	0.3	7.2	
2	103	333	140		2.7	1.133	9.748	"	6.9	
3	98	328	130		2.5	0.975	8.773	"	6.7	
4	94	319	125		2.1	0.931	7.842	"	6.2	
5	89	314	120	"	190	2.2	0.890	6.952	"	5.6
6	85	285	110	"	"	2.1	0.722	6.230	"	5.6
7	80	275	105	"	"	1.9	0.678	5.552	"	5.2
8	79	284	90	"	"	1.6	1.059	4.493	0.4	4.9
9	78	288	70	"	"	1.4	0.916	3.577	0.3	5.0
10	77	284	53	"	"	1.1	0.832	2.745	"	5.1
11	76	284	35	"	"	0.9	0.794	1.951	"	5.4
12	75	275	25	"	"	0.7	0.349	1.602	0.1	6.2
13	74	274	15	"	"	0.5	0.483	1.119	0.2	7.2
14	55	251	9	72%フエノール 70	0.9	0.412	0.707	"	7.4	
15	53	127	5		0.5	0.296	0.411	"	7.3	
16	52	123	4		0.2	0.234	0.177	"	3.3	
17	—	—	4	—	—	—	0.177	—	—	"

cc に溶解し、約 400 cc になった溶液を原液として 25°C で分別を行なった実際は第 4 表の如くである。(第 2 図 AA'BC)

沈殿剤添加の目安は濁り具合で、また再溶解剤添加の目安は透明に溶解し、アセテート濃度が 3% 位までの適当な濃度になるようにする。したがって表中の再溶解用フェノールの濃度には特別な意味はない。また第 2 図において A 点でアセテート溶液組成を表わし、これに沈殿剤を加えると AA' 線に沿つてうすめられ、A' 点で白濁するが、50°C に加熱すると再溶解し、自然放冷せしめると B, C にわかれる。B は上層でこれをビベットでわちとり、アセテートを熱水で沈殿せしめて秤量する。C は下層で再溶解して CA の方向にもどす。

分 別 結 果

(1) 市 販 試 料

酢化度 61.0%, $\overline{DP}$ 269 の市販試料の分別結果は第 5 表の如くである。分別のときの回収率は 85.9% で 3 試料中で最も低い。補正収量は回収率で収量を除して出した。

第 5 表 市 販 試 料 の 分 別

区分 No.	重合度 DP	収 量 g	補正収量 g	重量 分率 %	累積重 量分率 %	積分 分配 I_p
1	102	0.9946	1.1537	9.6	9.6	4.8
2	121	0.9783	1.1328	9.4	19.0	14.3
3	150	0.8402	0.9746	8.1	27.1	23.0
4	192	0.8109	0.9306	7.8	34.9	32.0
5	223	0.7669	0.8896	7.4	42.3	37.7
6	232	0.6220	0.7215	6.0	48.3	40.7
7	258	0.6068	0.6979	5.8	54.1	51.2
8	300	0.9125	1.0585	8.8	62.9	58.5
9	330	0.7894	0.9157	7.6	70.5	66.7
10	356	0.7175	0.8323	6.9	77.4	74.0
11	394	0.6841	0.7936	6.6	84.0	80.7
12	426	0.3011	0.3493	2.9	86.9	85.5
13	461	0.4007	0.4828	4.0	90.9	88.9
14	495	0.3577	0.4118	3.4	94.3	92.6
15	565	0.2553	0.2961	2.4	96.7	95.5
16	608	0.2020	0.2343	1.9	98.6	97.7
17	710	0.1008	0.1769	1.4	100.0	99.3
合計	—	10.3408	12.040	100.0	—	—

(2) $ZnCl_2$ 溶解法試料

酢化度 62.3%, $\overline{DP}$ 271 の $ZnCl_2$ 溶解法試料の分別結果は第 6 表の如くである。その回収率は 97.8% で 3 試料中で最も高い。

(3) $ZnCl_2$ 気相法試料

第 6 表 $ZnCl_2$ 溶解法試料の分別

区分 No.	重合度 DP	収 量 g	補正収量 g	重量 分率 %	累積重 量分率 %	積分 分配 I_p
1	99	1.7204	1.7367	14.5	14.5	7.3
2	141	1.3187	1.3350	11.1	25.6	20.1
3	167	0.9193	0.9356	7.8	33.4	29.5
4	192	0.8431	0.8594	7.2	40.6	37.0
5	202	0.5690	0.5853	4.9	45.5	43.1
6	227	0.4868	0.5031	4.2	49.7	47.6
7	269	0.7840	0.8003	6.7	56.4	53.1
8	290	0.7836	0.7999	6.7	63.1	59.7
9	325	0.9517	0.9680	8.1	71.2	67.1
10	365	0.8475	0.8638	7.2	78.4	74.8
11	386	0.8108	0.8271	7.0	85.4	81.9
12	417	0.5407	0.5570	4.6	90.0	87.7
13	478	0.4335	0.4498	3.7	93.7	92.3
14	545	0.4590	0.4753	4.0	97.7	95.7
15	555	0.1491	0.1654	1.4	99.1	98.4
16	640	0.0975	0.1138	0.9	100.0	99.5
合計	—	11.7147	11.9755	100.0	—	—

第 7 表 $ZnCl_2$ 気相法試の分別

区分 No.	重合度 DP	収 量 g	補正収量 g	重量 分率 %	累積重 量分率 %	積分 分配 I_p
1	83	0.9116	0.9514	8.0	8.0	4.0
2	116	0.9780	1.0207	8.6	16.6	12.3
3	141	0.6256	0.6529	5.5	22.1	19.3
4	176	0.7245	0.7561	6.3	28.4	25.2
5	209	0.4327	0.4516	3.8	32.2	30.3
6	238	1.2475	1.3021	10.8	43.0	37.6
7	249	0.4935	0.5151	4.3	47.3	45.2
8	312	1.0963	1.1443	9.6	56.9	52.2
9	333	0.5759	0.6010	5.0	61.9	59.5
10	351	1.1345	1.1842	9.9	71.8	67.0
11	355	0.3865	0.4034	3.5	75.3	73.7
12	407	0.4705	0.4911	4.1	79.4	77.5
13	455	0.5488	0.5728	4.8	84.2	81.9
14	513	0.7045	0.7353	6.2	90.4	87.4
15	578	0.5092	0.6160	5.2	95.6	93.1
16	645	0.2666	0.2782	2.3	97.9	96.8
17	724	0.2285	0.2385	2.1	100.0	99.0
合計	—	11.4157	11.9147	100.0	—	—

第 8 表 3 試料の比較

記号	試 料	酢化度 %	平均 重合度	重合度範囲	回収率 %
①	市 販 試 料	61.0	269	102~710	85.9
②	$ZnCl_2$ 溶 解 法	62.3	271	99~640	97.8
③	$ZnCl_2$ 気 相 法	62.2	323	83~724	95.8

Fig. 3. Integral and differential curves of DP distribution of 3 samples

酢化度 62.2%, $\overline{DP}$ 323 の $ZnCl_2$ 気相法試料の分別結果は第7表の如くである。その回収率は 95.8% で3試料中の中位にある。

次に3試料を比較して表示すると第8表の如くなる。

3試料の積分配および微分配曲線を図示すると第3図の如くなる。これより重合度分配の均一性は $ZnCl_2$ 溶解法が最もよく、ついで市販試料であり、 $ZnCl_2$ 気相法のはやや不均一性が大きい。気相法は繊維状酢化であるためと考えられるが、かかる不均一性がどの程度機械的性質に影響を与えるかは今後の実験にまちたい。最後に本分別法の特徴を考えると、本法はいわゆる溶液分別抽出法³⁾であつて、分別の逆転など起ること少なく、低分子量のものから逐次分別抽出され、すそ効果は少いものと考えられ、比較的平衡状態を保ちながら分別されること、二相分離が明確であるから取出しが容易であること、沈殿相の再溶解のため溶剤フェノールの使用量はやや多いことなどである。

総 括

トリアセートのフェノールによる新しい分別方法を試み、よい結果を得たので、それによつて市販試料、 $ZnCl_2$ 溶解法、 $ZnCl_2$ 気相法の3試料の分別による均一性を比較して次の結果を得た。

(1) フェノール・メタノール・水3成分系の 25°C の状態図をきめた。

(2) メタノール・水を沈殿剤としてトリアセート・フェノール・沈殿剤3成分系の 25°C, 40°C の状態図をきめた。

(3) メタノール・水 (40:60) を沈殿剤とし、これにフェノールをとかしたものを溶剤として 25°C でトリアセートの溶液分別抽出法を行ないよい結果を得た。

(4) 本法により3種のトリアセートの分別を行なつた結果、 $ZnCl_2$ 気相法のは繊維状酢化のため溶解法酢化のものとは比べてやや不均一であつた。

終りに本研究は繊維学会昭和 34 年春期研究発表会で講演した。試料および原料を寄贈された大日本セルロイド会社に感謝する。

文 献

- 1) 祖父江, 松崎, 山村; 織学誌, 12, 100 (昭 31) 竹中, 池田; 高分子学会第 6 回年次大会要旨, 38 (昭 32) 藤村, 今沢; 山梨大学工学部研究報告, No. 4, (昭 28, 7)
- 2) G. B. Taylor; *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 638 (1947) 星野, 渡辺; 日化, 70, 24 (昭 24)
- 3) R. L. Scott; *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2535 (1953)
- 4) 日本學術振興會; 染料中間体および助剤品位検定法