(昭和 37 年 3 月 15 日 受理)

セルロースの反応機構に関する研究

第 1 報 X 線回折法による硫化反応機構の検討

日本レイヨン株式会社
綜 合 研 究 所 阪 田 滉・小松 直二

THE STUDY ON THE MECHANISM OF CELLULOSE REACTION

(I). THE STUDY ON THE MECHANISM OF XANTHATION BY MEANS OF THE X-RAY ANALYSIS.

By Hiroshi Sakata and Naoji Komatsu

(Nippon Rayon Co., Ltd., Research Institute, Uji City, Kyoto, Japan)

Changes of crystalline structure of a fibrouse ramie during the xanthation process were studied by means of the X-ray analysis technique. The results obtained were as follows.

1) As xanthation of a ramie proceeds, X-ray interferences of the purified and unpurified xanthate with methanol become weaker and broader. The destruction (dissolution) of the crystalline structure during the xanthation under 1) is discussed.

2) The processing of the reaction is observed even in the simultaneous presence of both interferences arising from the unreacted alkali cellulose and reacted product. The latter shows new hallow patterns that shift to smaller 2θ as xanthation-ratio increases.

3) From above results, the following conception on the reaction mechanism may be entertained. The reaction proceeds gradually from amorphouse region and miceller surface into micelle interior by "Schittergitter Reaktion" mechanism. The crystalline structure of such a reacted region is destructed by the distortion of crystalline unit and the dissolution of the reacted chain into the alkali medium, and such destruction itself promotes further reaction.

(Received March 15, 1962)

1. 緒 言

結晶構造の見地よりのセルロースの硫化反応機構の研究は枚挙に暇がない。しかしその論争の焦点は反応がミセル間反応ならびにミセル表面反応の形式をとるか、またはミセル内反応の形式をとるかという点にあつた。この問題は 1930 年頃より検討が加えられてきたが、硫化反応機構に関して明瞭な把握は今なお行なわれていない。一方 1951 年頃より Hess 一派¹⁾によりこれらに関する X 線回折法による研究が再び取り上げられ興味ある結果を展開しつつある。さらに最近の X 線回折法におけるガイガーカウンターの利用は、干渉強度の極めて容易かつ適確な測定を可能とする。したがって筆者は結晶度ならびに配列のすぐれたラミーを用いてガイガーカウンターおよび X 線写真を併用しつつ硫化反応中における結晶形および結晶度の変化を追跡しようとした。

2. 結晶構造的にみた硫化反応機構に関する既往の知見

ミセル表面反応説は Lieser²⁾ により始まる。すなわち 1929 年 Lieser はザントゲン基をメチル基で置換し、これを加酢分解に付するとき、相当量の cellobiose octaacetate を得ることを見出した。この結果から反応は凝化学量論的にミセル表面より進行すると考え、この説は Hess, Trogus³⁾ Schramek⁴⁾ らの X 線回折結果より支持された。一方ミセル表面説に反対の結果も多くみられ、とくに最近の研究の進歩とともに古典的な Lieser 説はも早支持されない。すなわち X 線の研究としては古くは桜田⁵⁾, Bredée⁶⁾, また最近には Hess 一派の研究⁷⁾ があり、その他分別法によるセルロース分子鎖でのザントゲン基の分布状態の研究⁷⁾, セルロースの結晶構造の概念の進歩、ビスコースの分散状態の検討、電子顕微鏡などによる研究の結果、Lieser のミセル表面説は全面的な訂正が必要となつた。1951 年よりの Hess 一派の研究は試料フィルム間隔を大きくし (90 mm), 長時間照射 (約 20 時間) することによりセルロースザンテートの干渉図をうることに成功したもので、その結果 7 価の上昇とともに 101 面間隔が連続的に拡大することを認めた

ものである。しかしながらこのように Lieser のミセル表面説は否定されたとはいえ、無定形部分は結晶部分より優先して反応することは、他のセルロースの諸反応を考慮に入れるとき、当然その可能性が存在する。

3. 試料

明瞭な繊維図をうるため、高結晶性、高配列の精製ラミーを用いたがその性質を第1表、第1図に示す。

第1表 ラミーの諸性質

α -セルロース:	98.6 %
β -セルロース:	0.3 %
ペントーザン	なし
平均重合度:	2644

Fig. 1. Counter curve of a rami.

Fig. 2. Preparation of a sample for X-ray analysis.

このラミーの撚りを外して第2図のようなステンレス製の枠の同一面積に重量をそろえかつ均一に巻き、アルカリ浸せきならびに硫化反応に付した。またX線回折に付するときには、第2図のようにセロテープにより締め試料の厚さを少かつ密となるようにした。このような手法によりX線光束が試料のできる限り同一重量に照射するようにした。

4. X線回折測定条件

島津 GX 1 型透過法を用い、波長 $1.54 \text{ \AA}$ 、電圧 40 kV 電流 10 mA 、ニッケルフィルターを使用し、干渉図の

場合試料フィルム間距離 51 mm 、発散スリット、受光スリット 1 mm 径を使用した。計数管を用いてのカウンター曲線の場合、時定数 40 秒 、走査速度 $1/4^\circ/\text{min}$ 発散スリット、受光スリットのいずれも 2 mm 径のものを使用した。カウンター曲線測定に際しては、配列効果を近似的に消去するため、X線と垂直面上において試料を回転した。

5. 硫化方法

第3項で述べたラミーを $18\% \text{ NaOH}$ 中に 1 hr 、 20°C で浸せき後、過剰のアルカリをバルブで押えて除去、第3図の器具で硫化を行なつた。すなわち器具中にラミー2個をつるし、 80 mmHg に減圧とし 10 ml の CS_2 を加え、飽和 CS_2 気相法で 30°C で硫化時間を変更しつつ反応を行なつた。このようにしてえた未精製ザンテートをそのままX線回折に付するとともに、他の一つはメタノール精製乾燥後にX線回折に付した。

これらの γ 値は Fock の簡便法に準じて測定した。X線照射中にザンテートの分解の可能性があるので、照射前後の γ 値を測定したが照射中での γ 値の低下はわずかであつた。さらにわずかの γ 値の低下が存在するとしても結晶面間隔に変化のないことが Hess ら¹⁾により検討されているので、 γ 値低下の影響は考慮に入れなかつた。

6. 未精製ザンテートのX線回折

Fig. 3. Apparatus of [xanthation].

Fig. 4. X-ray diagrams of unpurified xanthates.

A:	time of xanthation	0	γ -value	0
B:	"	30	"	6
C:	"	60	"	10
D:	"	120	"	36
E:	"	180	"	40

Fig. 5. Photometer curves of unpurified xanthates.

Fig. 6. Counter curves of unpurified xanthates.

未精製ザンテートのX線干渉図が第4図である。なお干渉図は γ 値の増大とともに非常に不鮮明化し、干渉の位置の計測が困難となるので、赤道線上をマイクロフォトメータを走らせた。その結果が第5図である。ガイガー計数管によるカウンター曲線は第6図であり、これは測定中試料を回転しているので第5図の曲線と相違するこ

とは当然である。

以上の結果から γ 値の増大とともにX線干渉はいずれもbroad化し、特にカウンター曲線よりみると、180分硫化では $2\theta=10^\circ$ 付近になだらかな山が存在するだけで、硫化反応の進行にともなう結晶構造の崩壊を示唆する。

一方その赤道干渉の位置を計測すると第2表のとおりである。

第2表 未精製ザンテートの赤道干渉の位置

E_1	$2\theta = 6^\circ 34'$	$d = 13.47 \text{ \AA}$
E_2	$10^\circ 24'$	$8.50 \text{ \AA}$
E_3	$19^\circ 50'$	$4.47 \text{ \AA}$
E_4	$20^\circ 40'$	$4.29 \text{ \AA}$

ただし E_1 干渉は反応の進行にともない 2θ の小なる方に拡がっている

これら各干渉は反応の進行にともなう強度が減少しつつもその位置は不変であり、またアルカリセルロースにおいても同じ位置にその干渉が認められるものである。このことは硫化反応中には結晶構造は崩壊しつつもなお、未反応のアルカリセルロースの残存を示すものである。しかし、 E_1 干渉を詳細に検討すると、アルカリ

セルロースと同様の $2\theta=6^\circ 34'$ に干渉は存在するが、それは反応の進行につれて 2θ の小、換言すれば面間隔の大なる方に漸次拡がりを示しており、これは Hess らの層状格子反応説と一致するものである。したがって硫化反応に関しては次のような反応機構が考察される。すなわち硫化反応は、まず無定形領域およびミセル表面より層状格子反応的に進行し、101 面間隔の大なるザンテートの結晶格子を作るが、かようなザンテート基の導入にもとづくアルカリセルロースの結晶格子の歪形、セルロースザンテートのアルカリ水溶液への溶解のため、反応にあずかつたミセル表面の結晶構造はかなり崩壊（むしろ溶解ともいえよう）する。このような結晶構造の崩壊は、内層へ向つての CS_2 の一層の拡散および、反応を誘引する。このように反応の進行と反応部分の結晶構造の崩壊が相互に原因と結果になつて、反応が内部領域にまで進行すると考える。このとき未精製ザンテートにおいては、アルカリセルロースの結晶構造はかなりの硫化の進行にもかかわらず残存し、そのため干渉は強度を減じつつもその位置を変えないわけである。

なお E_1 干渉のような 2θ の小さい干渉においては次の問題が存在する。すなわち $2\theta=6^\circ 34'$ 、という小角の

Fig. 7. X-ray diagram of purified xanthates.

Fig. 8. Photometer curves of purified xanthates.

Fig. 9. Counter curves of purified xanthates.

干渉は連続X線の干渉である可能性がある。いま連続X線の波長が0.5 Å付近にピークをもつと仮定すると $2\theta = 6^\circ 34'$ に相当する面間隔は4.35 Åとなり、これは固有X線 (1.54 Å) のときの E_3 , E_4 の面間隔に相当し、このような連続X線の寄与という可能性は充分存在する。しかし次項に述べる精製ザンテートの検討結果は、このような可能性を否定するものである。

6. 精製ザンテートのX線回折

未精製ザンテートを氷冷メタノールで副生成物の着色が消失するまで洗浄し、ユーテル置換後迅速に減圧乾燥を行ない、これを未精製ザンテートと同様にX線回折に付した。その干渉図、フォトメーター曲線ならびにカウンター曲線を第7、第8、第9図にそれぞれ示し、干渉点の位置を第3表に示す。

アルカリセルロースをこのようなメタノール精製乾燥

第3表 精製ザンテートの赤道干渉の位置

E_1	硫化前期	$2\theta = 10^\circ 46'$	$d = 8.19 \text{ \AA}$
	" 中期	$= 10^\circ 46'$ 以下	$= 8.19 \text{ \AA}$ 以上
	" 後期	$= 9^\circ 08'$ 付近	$= 9.7 \text{ \AA}$ 付近
E_2		$2\theta = 20^\circ 14'$	$d = 4.39 \text{ \AA}$

することにより、 $2\theta = 10^\circ 46'$ および $20^\circ 14'$ に赤道干渉が認められる。前者は101面、後者は10 $\bar{1}$ および002面に帰因すると考えられる。30分ならびに60分の硫化によつては、これらの干渉強度は弱化するといえどもその干渉位置はほとんど不変である。さらに長時間の硫化によつては、各干渉は強度を減じるとともに101面の干渉は $2\theta = 10^\circ 46'$ から内部へ拡がりを示し、180分硫化においては $2\theta = 10^\circ 46'$ の干渉は微弱となり、 2θ の小さい方に連続的な干渉をもつ。

このような精製乾燥処理によつては一種の脱膨潤が起り、アルカリセルロースにあつては、とくに101面間隔が第2表で示した13.47 Åより8.19 Åにまで収縮する。前述の硫化反応機構を考慮するとき、硫化初期では反応は主としてミセル間に行なわれ、アルカリセルロースの結晶構造がほとんど温存されているため、面間隔8.19 Åの位置に干渉がみられるわけである。一方硫化中期ではこのような未反応アルカリセルロースはその量を減じるためその干渉が弱化する。それとともに反応部分が増え、それが精製脱膨潤処理により弱いながら結晶構造をより発現し、それはザンテゲン基の導入により101面間隔が9.7 Å付近にまで漸次拡がり、未反応部分の8.19 Åの干渉と重複して、 2θ の $10^\circ 46'$ 以下に巾広い分布をもつと考える。さらに反応が進行して未反応部分が消失するにつれ、面間隔8.19 Å、 2θ にして $10^\circ 46'$ の干渉は消失するわけである。

均一にザンテート基が分布していると考えられるビスコースよりのメタノール凝固乾燥フィラメントのX線干渉図を第10図に示すが、その内部干渉は 2θ にして 9°

Fig. 10. X-ray diagram of xanthate coagulated from viscose.

08' 面間隔にして $9.7 \text{ \AA}$ 付近の位置にみられ、ラミーの精製ザンテートの内部干渉と一致する。

硫化ラミーの精製乾燥処理により、面間隔 $4.39 \text{ \AA}$ に相当する $2\theta = 20^\circ 14'$ の干渉強度は著しく増大している。したがつても未精製ザンテートの E_1 干渉 ($2\theta = 6^\circ 34'$, $d = 13.47 \text{ \AA}$) が前述したような連続X線によるものであるならば、精製乾燥処理によりこのような小角干渉はさらにその強度を増大すべきである。しかるにこのような現象のみられないことは、未精製ザンテートの E_1 干渉は連続X線に起因するものではないことを証明し、前項の疑点を解明するものである。

以上の結果から硫化反応は結晶の崩壊と反応の進行が相互に原因と結果になつてミセル表面より漸次内部におよぶ反応と考察される。硫化反応に關してのこのような説明はすでに岡田⁸⁾、荒木⁹⁾により考慮されている。しかしその根拠としてあたえられている前田¹⁰⁾らの研究は硫化反応にともなう結晶領域量の変化を、ザンテートを再生した後、酸加水分解法によつて測定しているのである。

以上の反応機構はミセル内不均一反応のカテゴリーに属するものであり、その不均一性はかなりミクロな視野におけるものである。一方フィブリルとかファイバー不均一反応のような、さらにマクロな領域の不均一性の可能性がある。すなわちフィブリルとかファイバー表面より結晶構造が崩壊しつつ反応が内部におよぶというわけである。上述のX線回折結果より、そのいずれであるかを一概に断定はできないが、セルロース反応の不均一性が試薬の拡散速度と試薬とセルロースの純粋な化学反応速度の大きさによつて定まり、かつミセル間隙およびミセル内への拡散は、フィブリル間隙などへの拡散にくらべて小であると考え、マクロ不均一性の存在するときには、ミクロな不均一性の存在することは容易に推定されるところである。

7. 総 括

繊維状ラミーの気相硫化を行ない種々の γ 値をもつ未精製ザンテートならびにこれをメタノール精製乾燥したザンテートのX線干渉図、カウンター曲線より、硫化反応中の結晶構造の変化を検討した。

硫化の進行にともない、未精製ザンテート、精製ザンテートの干渉は不鮮明化し、カウンター曲線はbroad化する。これは反応にともなう結晶構造の崩壊を示唆する。

未精製ザンテートの各干渉は、反応の進行にともないその強度を減じつつも未反応アルカリセルロースと同じ位置の存在が認められ、これは未反応の結晶構造の残存を示し、これより反応が不均一に進行することが示唆される。ただし最内層の干渉は反応の進行にともなつて 2θ の小なる方に拡がり、これより反応部分は Hess のような層状格子反応の形式をもつものとする。

精製ザンテートの最内層の干渉としては、未反応アルカリセルロースに帰因すると考えられる面間隔 $8.19 \text{ \AA}$ の干渉とともに、 $9.7 \text{ \AA}$ に相当する位置に巾広い干渉が見出され、反応の進行にともない前者は消失する。後者は結晶構造の弛緩または崩壊した反応部分に、メタノール脱膨潤処理にもとづく結晶構造の発現に起因する。

以上の結果より硫化反応は、無定形領域および結晶表面より進行し、ついでかような反応部分は結晶格子の歪形ならびにアルカリへの溶解のため結晶構造が崩壊する。かような反応と結晶構造の崩壊が相互に原因結果となつて内部領域におよぶ一種の不均一反応と考察した。

文 献

- 1) K. Hess, H. Kiessig, W. Koblitz; *Naturwissenschaften*, 38, 433 (1951), *Z. Elektrochem.*, 55, 697 (1951), *ibid.*, 58, 872 (1954)
W. Koblitz; *Das Papier*, 9, 262 (1955)
K. Hess; *Holzforchung*, 9, 65 (1955)
W. Koblitz, H. Kiessig; *Das Papier*, 11, 399 (1957)
- 2) Th. Lieser; *Ann.*, 470, 104 (1929), 483, 135 (1930)
- 3) K. Hess, C. Trogus; *Cellulose Chem.*, 13, 84 (1932)
- 4) W. Schramek, F. Kuttner; *Kolloid Beih.*, 42, 331 (1935)
- 5) 桜田, 淵野; 理研彙報, 11, 501 (1932)
- 6) H. L. Bredée; *Kolloid Z.*, 94, 81 (1941)
- 7) Chian Yuang Chen, R. E. Montonna, C. S. Grove; *Tappi*, 34, 420 (1951)
P. C. Scherer; *Rayon Synthetic Textile*, 30, 45 (1949)
K. Yamada, S. Mukoyama; *Kolloid Z.*, 163, 98 (1959)
堀尾, 福田, 石田, 阪田: 日化会第6年会(1953)
- 8) 岡田; 基礎纖維素化学 p. 437 (1943)
- 9) 荒木; 纖維素化学 p. 219 (1952)
- 10) 前田; 織学誌, 2, 8 (1946)

本研究は化学関係学協会連合講演会 (1960) および第25回ビスコース研究会で発表した。本研究についてご指導を賜つた京都大学工学部堀尾正雄先生、今村力造先生またご鞭撻いただいた小林恵之助先生に深謝します。