(昭和 37 年 10 月 22 日受理)

リン酸セルロースの研究

第3報 尿素、リン酸による可溶性リン酸セルロースの製造

静岡大学工学部 勝浦嘉久次・水野敏雄
木本久司・伊藤純也

STUDIES ON CELLULOSE PHOSPHATE. PART III. PREPARATION OF SOLUBLE CELLULOSE PHOSPHATE BY THE UREA-PHOSPHORIC ACID METHOD

By Kakuji Katsuura, Toshio Mizuno, Hisashi Kimoto and Junya Itō

(Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu City, Shizuoka Prefecture, Japan)

Effects of cellulose crystallinity on the preparation of water or N-NaOH soluble cellulose phosphate were studied. First it was confirmed that soluble Na cellulose phosphate could be obtained when the noncrystalline cellulose is used as raw material. Then, four kinds of low crystalline cellulose were prepared, and the phosphorylation under nearly the same condition was made. It was found that some portions of the product were soluble in N-NaOH, and in all the case the soluble portions showed a higher degree of esterification than the insoluble parts. Crystallinity of the soluble parts were ca. 40% for all the samples, regardless of the crystallinity of the original cellulose used, and from these results it became clear that this reaction advances not only in the amorphous region, but in the crystalline region, though the rate is very slow. From the result shown in a figure of percentage of soluble parts versus the degree of cellulose crystallinity, it would be expected under the condition employed that the cellulose having less than 20% of crystallinity will result in completely soluble cellulose phosphate, and the cellulose with more than 50% crystallinity, completely insoluble one.

(Received October 22, 1962)

尿素、リン酸によつて得られるリン酸セルロースは明らかに架橋結合を有しない二塩基酸型のものであり¹⁾、エステル化度がある程度以上になればその一価塩例えばナトリウム塩は当然水溶性ないしアルカリ可溶性を示すことが期待できる。先に著者ら¹⁾は反応条件をいろいろ変化させてその目的を達しようとし反覆反応によつて最高エステル化度 0.7 モル/ $C_6H_{10}O_5$ までのものをつくつたが、いずれも全く水に溶けないものであつた。一方セルロースの総状ミセル構造はそのエステル化、エーテル化反応に影響するところが大きく、反応の種類によつてミセル表面反応、ミセル内反応などと反応様式はちがつてくるが、いうまでもなくいずれの場合も無定形部分のほうが反応しやすい。著者らは可溶性リン酸セルロースの生成もまた原料セルロースの結晶化度に著しく影響されるものと考え、非晶性および種々の程度の低結晶化度セルロースについてリン酸化反応を試みその相関関係を

明らかにしようとした。これらについて報告する。

〔I〕 低結晶性セルロースを原料とする可溶性リン酸セルロースの製造実験

先ずはたしてセルロースの結晶化度が可溶性リン酸セルロースの製造に直接関係があるかどうかを見るため、結晶化度の低いアミン処理セルロースおよびアルコール脱水セロハンゲルをセルロース原料としてリン酸化反応を試みた。

1. 実験方法

(1) セルロース原料

セルロースをモノエチルアミン、ジメチルアミンのようなアミン類で処理すると、その結晶化度を低下させることのできることは Segal ら²⁾の研究によつて明らかにされており、小松、阪田³⁾の研究もある。またビスコースよりの再生セルロースも乾燥をアルコール脱水で行

なれば再結晶化が起こりにくく、比較的低結晶化度の試料のえられることが知られている⁴⁾。本実験ではこれらの結果を参考として次の2種の原料を用意した。

試料A ジメチルアミン処理再生セルロース：——日本レーヨン K. K. より寄贈をうけたもので処理方法は小松、阪田の方法によっている。すなわちビスコースにジメチルアミンを添加したものより紡糸再生したもので、X線図より見ても結晶化度はほとんど零と考えられる。第1図は日本レーヨン K. K. で撮ったものである。

試料B アルコール脱水セロハンゲル：——東京セロファン紙 K. K. 浜松工場の現場より得たセロハンゲル (No. 300) を1% 硫化ソーダ水溶液で脱硫、水洗後、乾燥時の再結晶化を防ぐためエタノールで脱水し、さらにエーテル処理後風乾したもの。これもA程でないが相当

Fig. 1. X-ray diagram of regenerated cellulose treated by dimethylamine. (NIPPON RAYON K. K.)

第1表 リン酸化反応条件

実験番号	反 応 浴 (g)	圧さく後のモル比	加熱条件
A-I	セルロース 5.7	1	150°C, 3hr 更に試薬を追加して 150°C, 1hr 反覆反応
	リン酸(85%) 36.7	1.5	
	尿 素 48.0	4.0	
	水 45.0	(水は反応に関与せず)	
A-II	セルロース 4.2	1	100°C, 6hr
	リン酸(85%) 29.6	1.4	
	尿 素 38.0	3.8	
	水 40.0		
B-I	セルロース 22.0	1	120°C, 3hr 2回反覆反応
	リン酸(85%) 164.6	1.7	
	尿 素 208.0	4.5	
	水 127.4		

程度結晶化度が低下していることは従来の実験結果より容易に予想できる。

(2) 反 応 方 法

前報¹⁾を参考として次の反応方法を採用した。すなわちセルロース原料をそれぞれ第1表のような反応浴に24時間浸せき後セルロース重量の5倍に圧さくする。次に100°Cで乾燥後、冷却器をつけた三ツロフラスコに入れ、油浴上で表のように適当温度で適当時間反応させた。反覆反応の場合は圧さく後の反応浴中の尿素、リン酸量をさらに追加して反応をくり返した。反応物はN-カ性ソーダによつて可溶分と不溶分に分け、ナトリウム塩として精製した。この場合リン酸ソーダを主とする副生成物(m. p. 44~46°Cの結晶状)は不溶分よりは水洗により、また可溶分よりはその溶液を低温に保つて副生成物の結晶を析出さすことと、アルコールで沈殿物を充分洗浄することによつて完全に除去した。またリンのエステル化度は可溶分のみについて求めたが、常法通り酸型としたものの中和滴定とその乾涸による濃度測定の結果より算出した。

2. 実験結果および考察

生成物の収量および可溶分の分析結果を示すと第2表のようになる。また図は省略するが酸型とした可溶分水溶液の高周波滴定曲線は、既報¹⁾の場合と全く同型の明瞭な二塩基酸型を示している。

結果によるとほとんど結晶領域を有しないと考えられるA原料では両実験とも完全に可溶性試料のみを得ることができ、不溶性残渣を残さない。また低結晶化度のB原料でも相当量の可溶性試料がえられる。これらの結果は従来どうしても可溶性のものの得られなかつた事実と対比して極めて注目すべき結果である。また前報で3回反応を反覆させて得たエステル化度0.707のものが全く不溶性であつたのに対し、1回の反応で得たエステル化度0.55[A-II]のものが既に可溶性であり、また2回の反覆反応でいままで得られなかつたような高エステル化度のものがたやすく得られた点も興味のある結果である。これらの結果は結局可溶性試料の生成にはできるだけミセルの内部にまで反応が進行することが重要であ

第2表 リン酸セルロース Na 塩の分析結果

	A-I 可溶分	A-II 可溶分	B-I	
			可溶分	不溶分
収 量 (g)	6.0	—	16.0	13.8
リン含量 (%)	13.4	7.38	16.5	—
エステル化度 (モル/C ₆)	1.52	0.55	2.55	—

(註) A-I, A-II は不溶解分なし

り、それにはセルロース原料の結晶化度が大きく影響することを示唆している。また非晶領域の割合は反応速度自体に対しても大きな因子となっているものと考えられる。ただ本実験で使用したセルロース原料については正確な結晶化度の値が不明であり、不溶解部分についての分析も行なわなかつたので定性的な傾向を知るに止まっている。次にこれらについてさらに立入った検討を行なうこととする。

〔II〕 リン酸化反応におよぼすセルロース原料の結晶化度の影響

前節に引きつづきセルロース原料の結晶化度がどの程度リン酸化反応時にその溶解性に影響をおよぼすかを検討するため、種々の程度に結晶化度を低下させた試料を作製してリン酸化反応を試みた。

1. 実験方法

(1) 低結晶化度セルロースの調製

次の4種のものを作製した。

〔I〕 前節の場合と同じようにセロハンゲル (No. 300) を 1% 硫化ソーダで脱硫、水洗後、エタノールで脱水しさらにエーテルで洗って風乾。

〔II〕 小松、阪田の方法をセロハンゲルの処理に応用し、脱硫、水洗したセロハンゲルをジメチルアミン 5% 水溶液中に 10 分間浸せし、さらに 90°C の熱水で洗浄後、エタノール、エーテルで処理。

〔III〕 東京セロハン紙 K. K. 浜松工場のビスコース (セルロース 7.7%, 全アルカリ 5.4%) を硫酸 105g/l, 硫酸ソーダ 190g/l, 硫酸亜鉛 50g/l の凝固浴でできるだけ小片に再生し、脱硫、水洗後、エタノール、エーテル処理。

〔IV〕 上記ビスコースにジメチルアミン 33% 水溶液を 5% 濃度となるように添加し、10 分間かくはんし、〔III〕と同様に凝固再生して精製、乾燥。

(2) 結晶化度の測定法

上述のセルロース原料および反応生成物の不溶解部分の結晶化度を X 線回折法と酸加水分解法によつて測定した。X 線回折法による測定は東洋紡繊維技術研究所に依頼したが、粉末状にした試料の X 線回折強度曲線より P. H. Hermans⁵⁾ の方法によつて求めたものである。また酸加水分解法は前田⁶⁾ の方法に従つた。

(3) 重合度測定法

各セルロースの銅安溶液 (0.5g/100c. c.) の粘度を窒素気流中で中野式粘度計によつて測定し、Martin の式 $\eta_{sp} = [\eta] c e^{k'[\eta]c}$ より $[\eta]$ を求め、さらに $[\eta] = K_m P$ より重合度 P を算出した。ただし $K_m = 5.0 \times 10^{-3}$ である。

(4) 反応方法

セルロース原料はそれぞれ第3表に示したような組成浴に浸せし、5 倍に圧さく後 110°C で 3 時間反応させた。反応物は N-カ性ソーダによつて可溶分と不溶分に分け、それぞれを精製して分析に供した。なお不溶分はガラスフィルターによつて完全に濾別し、水洗後重量を測定して収量を求めた。

2. 結果および考察

まず原料セルロースの結晶化度および重合度の測定結果を示すと第4表のようになる。なお比較のため精製リンターの結晶化度をも測定した。

結晶化度はいずれも酸加水分解法が X 線法よりやや高

第3表 尿素、リン酸反応浴組成

セルロース番号	浸漬浴組成 (g)				圧さく後のモル比		
	セルロース	リン酸 (85%)	尿素	水	セルロース	リン酸	尿素
I	4.2	37.0	48.0	45.0	1.0	1.4	3.9
II	4.4	45.0	48.0	45.0	1.0	1.7	3.8
III	3.4	37.0	48.0	45.0	1.0	1.5	4.0
IV	4.2	37.0	48.0	45.0	1.0	1.5	4.0

第4表 原料セルロースの結晶化度と重合度

セルロース番号	結晶化度 (%)		重合度
	酸加水分解法	X線回折法	
I	52.5	47.5	262
II	52.3	45	260
III	45.0	37	160
IV	39.1	28	161
リンター	78.0	77	—

Fig. 2. Relationship between degree of crystallinity by acid-hydrolysis method and that of X-ray diffraction method.

第5表 リン酸セルロースナトリウム塩の分析結果

セルロース番号	可 溶 分		不 溶 分		
	P (%)	エステル化度(モル/C ₆ H ₁₁ O ₅)	P (%)	エステル化度(モル/C ₆ H ₁₁ O ₅)	結晶化度(%)
I	3.40	0.207	2.09	0.118	38
II	3.40	0.207	2.41	0.140	41
III	4.76	0.308	3.88	0.237	—
IV	4.15	0.260	1.89	0.107	37

い値がえられているが、第2図のように両者はよい直線性を示し比較値としてともに充分有用である。なお酸加水分解法の値がやや高いことについては加水分解中に分子の再配列がおこる⁷⁾などの原因が考えられる。また各処理試料は天然セルロースよりは結晶化度が小さく、かつ適度に分散した値をもつていて本実験用として適当している。重合度の値は後でもふれるが、いずれも再生セルロースのためあまり高くはないが、アミン処理は重合度には影響しないことが明らかである。

次に得られたリン酸セルロースの分析結果を第5表に示す。

第5表に明らかのように反応条件のため一般に低エステル化度のものしか得られなかつたが、いずれの場合も可溶性試料を得ることができ、また一般に可溶部分のエステル化度は不溶解部分のそれより若干大きくなっている。しかしいずれの可溶分のエステル化度も前節の可溶性生成物の値よりはさらに小さく、可溶性リン酸セルロースのエステル化度の下の限界は極めて低いところにあることが明らかである。また第5表に不溶解部分の結晶化度をX線回折法で求めた結果を併記したが、いずれも40%前後で、原料の結晶化度の差はなくなっている。反応が非晶部分にのみおこると考えると反応が進行するとともに不溶解部分の結晶化度は漸次増大するはずであり、後に示した第6表の不溶解分の重量より計算しても上述のような値にはならない。例えば試料Ⅳにおいて非晶部分のみが反応したとすると残存物中の結晶部分の割合は84%となる。すなわちこのことよりリン酸化反応は極端なミセル表面反応ないし不均一反応ではなく、ゼントゲン酸化反応などと同様ミセル不均一ではあるが次

第6表 不溶性リン酸セルロースの収量

セルロース番号	セルロース使用量(A)	不溶性リン酸セルロースナトリウム塩の重量(B)	B/A	(B)中のセルロースの重量(C)	C/A
I	4.2 g	4.3 g	1.0	3.9 g	0.93
II	4.3	3.9	0.92	3.5	0.81
III	3.4	2.5	0.72	2.1	0.62
IV	4.2	1.4	0.34	1.3	0.30

Fig. 3. Relationship between the degree of crystallinity and the portions of insoluble products. (C/A)

第に結晶領域内にも反応が進行してゆく型のものであると考えることができる。

次に第6表に記したようにセルロース使用量(A)、得られた不溶性リン酸セルロースナトリウム塩の重量(B)およびリンの分析値より計算してリン酸基を控除した不溶解分中のセルロースの重量(C)を求め、B/A および C/A を原料セルロースの結晶化度に対してプロットすると両者ともほぼ直線性を示すが、直線性は後者の場合がより良好である。

いま C/A と結晶化度の関係図は第3図に示すようになる。

これらの結果によると若干の反応条件の差異には関係なく、試料の可溶化割合は結晶化度によつてほとんど決まり、その直線性を外挿するとX線回折法による値で約20%以下の結晶化度のセルロースではすべて可溶性のリン酸セルロースをつくることができ、また約50%以上の結晶化度ではすべて不溶性となることが予想できる。前報でリンターを原料としたものからはどうしても可溶性試料の得られなかつたもの上結果とよく一致している。もちろん上の関係は反応条件によつても変わり、また結晶化度が50%以上になると可溶性試料が全く得られないと予想される結果はあくまでも本実験の結果であつて、現在の段階では理論的基礎を与えることは困難である。ただ尿素、リン酸反応浴が例えばゼントゲン酸化反応浴などに比べてはるかにセルロースへの浸透性が悪く、これが可溶性試料の得られにくい原因であることは容易に想像できる。従つて今回の実験のように結晶化度を低下させて試薬の浸透を助けることも一つの解決法であるが、より浸透力、膨潤力のつよい反応浴を見出すことも可溶性試料を得る他の解決法であると考ええる。なお

本実験において使用した再生セルロースはいずれも重合度が非常に低下しており、これが生成物の可溶性を助けていることも考えられるが、もちろん結晶化度に優先する条件とは思えない。また得られた試料はイオン交換樹脂にも吸着されず、高分子電解質的に興味のある挙動を示しているが、これについては次報でまとめて報告する。

〔III〕 総 括

尿素、リン酸による可溶性リン酸セルロースの製造におよぼす原料セルロースの結晶化度の影響を検討した。

まず非晶性セルロースを使用すれば容易に可溶性のナトリウム塩型リン酸セルロースの得られることを確めた後、種々結晶化度を異にする4種の低結晶化度セルロースをつくり、ほぼ同じ反応条件でリン酸化反応を試みた。生成物はいずれもN-カ性ソーダに可溶の部分と不溶の部分に分れるが、常に可溶分のエステル化度は不溶分のそれより高い。また生成物の不溶部分の結晶化度は原料の結晶化度に関係なくほぼ40%となることより、反応は無定形部分のみでなく、漸次結晶領域内にも進行することが明らかである。不溶解部分の生成割合は原料セルロースの結晶化度と直線関係を示し、採用した反応

条件では結晶化度約20%以下ではすべて可溶性試料を、また約50%以上ではすべて不溶性試料となる傾向がみとめられる。

〔付記〕 貴重な試料をご恵与いただいた日本レイヨン総合研究所、東京セロハン紙K.K. 浜松工場ならびに結晶化度の測定をしていただいた東洋紡、繊維技術研究所特に松島主任、八星技官のご厚意に厚く感謝を表明します。また貴重な示唆を与えられた元の協同研究者（現在日本レイヨン勤務）野中茂男君に感謝します。

文 献

- 1) 勝浦, 野中; 織学誌, 13, 24 (1957)
- 2) L. Segal, M. L. Nelson, C. M. Conrad; *J. Phys. Colloid Chem.*, 55, 325 (1951); *Text. Res. J.*, 23, 428 (1953)
- 3) 小松, 阪田; 工化, 61, 1626 (1958)
- 4) 例えば祖父江, 福原; 工化, 63, 520 (1960)
- 5) P. H. Hermans. "Physics and Chemistry of Cellulose Fibres" p. 311, 517 (1949)
- 6) 前田; 織学誌, 1, 651 (1944)
- 7) 祖父江, 右田編 "セルロースハンドブック" p. 231 朝倉書店 (昭 33)