繊維学会誌

昭和40年8月 第21巻 第8号 (通巻第222号)

報 文

(昭和39年12月17日受理)

リン酸セルロースの研究

第4報 尿素, リン酸法についての二, 三の予備実験と 可溶性生成物の電離性

静岡大学工学部 勝浦嘉久次・森下 貞男
山田 泰之・稲垣 訓宏
松本 晃一

STUDIES ON CELLULOSE PHOSPHATE. PART IV. PREPARATION OF CELLULOSE PHOSPHATE AND ITS ELECTROLYTIC DISSOCIATION

By Kakuji Katsuura, Sadao Morishita, Yasuyuki Yamada,
Norihiko Inagaki and Koichi Matsumoto
(Faculty of Engineering, Shizuoka University,
Hamamatsu City, Shizuoka Prefecture, Japan)

Some preliminary experiments on the preparation of cellulose phosphate by the urea-phosphoric acid method and comparison of the electrolytic dissociation of cellulose phosphate with those of analogous polyelectrolytes led to the following conclusions:

1) Autooxidation of cellulose in the condition of phosphorylation which leads to depolymerization can be avoided by conducting the phosphorylation in atmospheres of inert gases. The adsorption equilibrium of urea and phosphoric acid to cellulose is established comparatively rapidly, but the difference between the ratio of urea to phosphoric acid adsorbed to pulp fiber and the ratio in the aqueous mixture shows that urea is adsorbed by pulp fiber more strongly than by phosphoric acid.

Pretreatment with various cellulose-swelling agents including some kinds of inorganic salts is useful to increase the amount of phosphorus combined with cellulose and phosphorus content is related to the degree of swelling. 2) The characteristics of water soluble cellulose phosphate in electrolytic dissociation and in the change of viscosity show a considerable resemblance to those of other polyelectrolytes which bear dibasic acid groups or two kinds of dissociating groups, but the neighboring groups in cellulose phosphate have the least effect on electrolytic dissociation. This indicates that the ionization strength of phosphoric acid group is least affected by the neighboring groups.

(Received December 17, 1964)

前報¹⁾において低結晶化度のセルロースを使用すれば尿素, リン酸法によつて比較的容易に水溶性の塩型リン酸セルロースのえられることを明らかにしたが, えられた試料の重合度低下が著しいことなどなお多くの改善す

べき問題を残している。

本報においては加熱によるセルロースの重合度低下, 浸せき中の反応浴組成の変化および膨潤剤による前処理効果について若干の予備的実験を行なうと共に, えられ

た可溶性リン酸セルロースの電離性、粘性を他の類似高分子電解質と比較して考察した。これらについて報告する。

1. 尿素、リン酸法についての二、三の予備実験

1-1 加熱によるセルロースの重合度低下

今迄行なわれてきた尿素、リン酸によるセルロースのリン酸化反応は、130°C 以上の乾熱反応であるため試料の重合度低下が著しい。これを防ぐには根本的には反応方法自体を検討する必要がある、この面の研究も別に行なっているが、ここではセルロースの乾熱が重合度低下に及ぼす因子として温度、時間および不活性ガスの有無の3因子を考えてその影響をしらべることとした。

まず家庭用ミキサーで粉碎したリンターパルプ 2.2g を水に浸せきし、セルロース重量の5倍に圧さくする。次にセルロースのリン酸化の場合と同様カキマゼ機を有する三口フラスコに入れ、次表のようなそれぞれ2水準を有する3因子について直行配列表により実験を行なった。なお重合度は銅安による粘度法によった。

実験計画による因子

A	温度	130°C	160°C
B	時間	2 hr	4 hr
C	不活性ガス	あり	なし
	(炭酸ガス)		

第1表 実験結果				
設画番号	A	B	C	重合度
6	160°C	2	なし	562
3	130	4	あり	698
5	160	2	あり	638
1	130	2	あり	676
8	160	4	なし	557
2	130	2	なし	572
4	130	4	なし	544
7	160	4	あり	620
	未処理			722

常法により第1表の結果を解析すると

(1) 温度の影響

	130°	160°	有意性
重合度	623	599	

(2) 時間の影響

	2時間	4時間	有意性
重合度	612	605	

(3) 不活性ガスの影響

	あり	なし	有意性
重合度	658	559	**

(危険率1%)

上の結果に示すように重合度低下に最も大きく影響するものは不活性ガスの存否であり、酸化による解重合を防ぐことが最も重要であると結論することができる。

1-2 尿素、リン酸のセルロースへの吸着

従来セルロースのリン酸化反応に際しセルロースは適当組成の尿素、リン酸水溶液に24時間浸せき後適量にまで圧さくしている。そして圧さく物中のセルロース、尿素、リン酸の組成は最初の浸せき浴組成と圧さく重量とから概算によつて求めている。しかし浸せき後どの程度の時間で平衡に達するか、また圧さく物の組成は浸せき中に変化しないかどうかについては一度確認しておく必要がある。

実験はリンターパルプ 2.2g を尿素 19.2g、85% リン酸 13.8g、水 16.6g の混合液に浸せきしそれぞれ25°、50°C において適当時間放置後5倍に圧さくして圧さく物中の窒素およびリンをケールダール法及び Woy 氏法²⁾によつて定量した。

分析結果をセルロースの基本分子当りのモル比として浸せき時間と共に表示すると次のようになる。

第2表 浸せきによる圧さく物の組成変化

a) 浸せき温度25°Cの場合

浸せき時間 (hr)	圧さく物の組成		
	セルロース	リン酸	尿 素
0	1.0	1.5	4.1
0.5	1.0	1.2	5.4
1	1.0	1.3	5.2
2	1.0	1.3	5.1
3	1.0	1.2	5.2
5	1.0	1.2	5.2
100	1.0	1.2	5.3

b) 浸せき温度50°Cの場合

0	1.0	1.5	4.0
0.5	1.0	1.4	5.0
1	1.0	1.4	5.0
2	1.0	1.4	5.0
3	1.0	1.4	4.7
5	1.0	1.4	5.0
100	1.0	1.4	5.0

表に明らかなように圧さく物の組成は25°Cで1時間、50°Cで30分で凡ば一定となる。また平衡時の組成は浸せき浴の組成と若干違ってくるが、これは尿素、リン酸とセルロースとの静電的吸引乃至反発力の差異より容易に理解することができる。また平衡時の組成は浸せき温

度によつても多少違つてくる。これらの変化はいずれの場合も余り大きいものではないが、尿素のセルロースによる吸着現象は留意しておく必要がある。

1.3 膨潤剤による前処理効果

前報¹⁾でも記したように低結晶化処理をしたセルロースは、再生セルロースを原料とする関係もあつて一般に重合度は余り高くないという欠点を有している。一方膨潤剤によるセルロースの前処理はセルロースの酢酸化などに相当有効であることは周知のことに属する。ここでは各種膨潤剤の使用が生成物のリン含有量にどの程度の効果があるかを比較して検討することとした。

1.3.1 実験方法 膨潤度の測定は、レーヨン糸の結晶性を知る簡便法としてよく用いられる方法を次のように改良して使用した。すなわち SP パルプをセルロース原料とし、その 3 g を第 3 表のような各種試薬の濃厚水溶液 300 g 中に一昼夜浸せき後完全に水洗し、アルコール、エーテルで処理し風乾したものを改めて水に浸せきして $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温槽に 5 時間放置する。次にその試料約 0.1 g を遠心分離機で 3000 r. p. m. 15 分間脱水し、その重量 W およびその絶乾重量 W_0 を測つて膨潤度 W/W_0 を求めた。なお遠心脱水の際は底に穴のあいたポリエチレン製円筒 (径 15 mm, 高さ 70 mm) を使用した。

一方膨潤剤で前処理後風乾したセルロースは改めて前節と同じ組成の尿素、リン酸浴に浸せきし、今迄と同じ方法で 140°C 、1 時間反応を 2 回反覆し、ナトリウム塩として精製した。精製試料は濃硫酸、濃硝酸混液で分解後、リンモリブデン酸とし、還元してモリブデン酸ブルーとして発色させて比色法によつてリンを定量した²⁾。標準溶液としてリン酸 2 アンモニウム 0.2132 g を水で

500 ml とし、さらに水で 10 倍にうすめたもの ($P=0.01 \text{ mg/ml}$) を使用し、また光電比色計 (日立 FPW-4 型) には 660 m μ のフィルターを使用した。

1.3.2 実験結果および考察 測定結果を一括すると次の第 3 表のようになる。

また膨潤度に対する結合リン%の関係図は第 1 図のようである。

Fig. 1. Dependence of combined phosphorus upon the degree of swelling by various swelling agents.

結果に明らかなようにリンの結合量はほぼ膨潤度と共に増加し、前処理としての膨潤が結晶化度の低下と同様の効果のあることがみとめられる。ただし、この効果は実験した範囲では、前報や後述の低結晶化度セルロースを使用した場合よりはるかに小さく、高エステル化度試料を得る方法としてはなお不充分である。しかし重合度低下を来す要因を含まない点ではすぐれており、さらに検討を加えていく必要がある。

第 3 表 膨 潤 剤 の 影 響

	塩化亜鉛 50%	チオシアン酸 カルシウム 50%	エチレンジア ミン 85%	尿 素 30%	硝酸カルシウム 85%	酢酸カリ 50%	水
膨 潤 度	1.72	1.84	1.73	1.70	1.66	1.69	1.60
リ ン %	0.97	1.15	1.19	(0.34)	0.60	0.83	0.02

第 4 表 リン酸セルロース製造条件

試料番号	セルロース原料 (結晶化度)	浸せき浴組成				圧さく後のモル比			反 応 条 件
		セルロース	85% リン酸	尿 素	水	セルロース	リン酸	尿 素	
A	エチレンジアン処理 SP パルプ (約 40%)	13.5	24.5	15.0	0	1.0	3.0	3.0	150°, 1hr ミキサに かけ更に 2hr 反応
B	セロハンゲル (約 50%)	2.2	164.6	208	127.4	1.0	1.5	4.0	120°, 3hr 2 回くり かえし反応
C	ジメチルアミン処理ビスコース再生セルロース (0%)	7.2	29.6	38.0	40.0	1.0	1.4	3.8	100°, 6hr 反応

2. 可溶性リン酸セルロースの電離性

尿素、リン酸法によつてえられるリン酸セルロースは二塩基酸型の高分子電解質である点で特異な存在であり、先に著者の一人勝浦が報告した硫酸基、カルボキシル基の強弱2種の電解基を多数有する紅藻類粘質物⁹⁾、酸化セルロース硫酸エステル (OCS)⁶⁾ の場合と共通するものがあることが予想できる。ここではこれらの電離性を、この種のほかの実験結果とも比較しつつ考察を加えることとする。

2.1 実験方法

2.1.1 可溶性試料の調製 既報のものをふくめて次の3種の試料を用意した。製造条件および分析結果を一括すると、それぞれ第4表、第5表のとおりである。

第5表 リン酸セルロースの分析結果

試料番号	可溶分中のリン含有量		収 量	
	%	エステル化度	可溶分	不溶分
A	7.86	0.594	10.4	0
B	16.5	2.55	16.0	13.8
C	7.38	0.550	—	0

試料B、Cは前報で報告したものであり、低結晶化度試料の使用および反覆反応が試料の可溶化に有効であることを示している。また試料Aでは家庭用ミキサーによる機械的処理も効果のあることを示し、この場合には不溶分はなくなる。いずれの場合も不活性ガスを使用していないためあつて重合度はあまり高くないが、後述のようにイオン交換樹脂に吸着されないだけの高分子性は有しており、本実験用の試料としては適格である。

2.1.2 pH および粘度測定法 常法通りイオン交換樹脂アンパーライト IRA-400、IR-120 を通して酸型とした試料水溶液について、N/20 カセイソーダによる中和系列の pH 変化をガラス電極（飯尾電機製）により、また中和系列および希釈系列の粘度変化をウペローデ型粘度計（25°±0.05°C）を用いて測定した。

2.2 実験結果および考察

中和による pH 曲線の測定結果を第2図に示したが、いずれの場合も2段階離れが明瞭にあらわれ、中和度0.5すなわち第1段階離れの終了するところで急激な曲線の上昇がみとめられる。また電解基密度や試料濃度の大きいほど pH が小さく出るとは従来からよく知られている傾向である。いまこれらの結果を試料濃度のほぼ等しい既報の各種高分子電解質の実験結果と共に図示すると第3図のようになる。2種の電解基をもつものない二塩基酸型のものはいずれもよく似た形の曲線となるが、リン酸セルロースは硫酸基、カルボキシル基を同じ程度ふ

Fig. 2. Neutralization curves of cellulose phosphate with NaOH.

Fig. 3. Neutralization curves of various polyelectrolytes.

くんでいる OCS の場合に最も近似している。またリン酸セルロースの中和度1における pH が8以上のアルカリ側にすることも注意してよい現象であり、水洗時に熱湯洗浄による精製試料が $\text{Cell-O-P}(\text{OH})_2(\text{ONH}_4)$ 型であるといふ Davis ら⁶⁾、Nuessle ら⁷⁾ の結果を別の面から支持するものであるが、Raid ら⁸⁾ も電位差滴定によつて同

じことを認めている。

次にリン酸セルロースの測定結果について紅藻類粘質物の場合⁴⁾と同じようにKern-香川の式を適用してみるといずれもよい適合性を示し、図は省略するがその図より基準解離指数 pK_s および変動指数 m を求めることができる。

$$pK = pK_s - m \log(1 - \alpha) / \alpha \quad (1)$$

$$\alpha_1 = \frac{C_{Na}}{\frac{1}{2}C_p} + \frac{a_H}{\frac{1}{2}C_p} \quad (2)$$

$$\alpha_2 = \frac{(C_{Na} - \frac{1}{2}C_p)}{\frac{1}{2}C_p} + \frac{a_H}{\frac{1}{2}C_p} \quad (3)$$

ただし α_1 , α_2 はそれぞれ第1段、第2段における解離度を表わす。

第6表に、えられた pK_s , m の値を一括して示したが、いずれの場合も第1段解離では $m_1=0$ となり、OCS やふくろふりの第1段解離の場合同様近傍基の影響を全くうけない強酸型の解離性を示している。すなわちこの場合には高分子電解質としての特徴はあらわれてこない。第2段の解離では m_2 はいずれも0.2となる。 m_2 はふつうエステル化度によつて変動するが、この場合は誤差内で一定値となり、近傍基の影響は小さく、かつその密度には影響されないことを示している。

いまこの m_2 の値を他の試料のそれと比較すると第7表のようになる。リン酸セルロースの m_2 は最も小さい。これは近傍基の差異よりもリン酸基とカルボキシル基それ自体の電離性の強弱によりつよく影響される結果であ

第6表 リン酸セルロースの解離恒数

試料番号	濃度(N)	エステル化度	m_1	pK_{s1}	m_2	pK_{s2}
A-1	0.00576	0.594	0	3.12	0.2	6.30
A-2	0.0153		0	2.66	0.2	6.10
B-1	0.00577	2.55	0	2.63	0.2	6.80
B-2	0.0289		0	3.55	0.2	6.50
C	0.00328	0.621	0	3.25	0.2	7.75

第7表 各種高分子電解質の第2段解離における解離恒数

試料	電解基の種類	電解基密度	試料濃度	m_2	pK_{s2}
リン酸セルロース (A-1)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{P} < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	0.594	0.00576	0.2	6.30
OCS ⁹⁾	$\begin{array}{l} \{-\text{OSO}_3\text{H} \\ \{-\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{l} 1.00 \\ 0.77 \end{array}$	0.00538	0.4 ₅	5.91
ふくろふり ⁹⁾	$\begin{array}{l} \{-\text{OSO}_3\text{H} \\ \{-\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{l} 0.343 \\ 0.109 \end{array}$	0.00514	2.0	3.85
アクリル酸エチレンスルホン酸共重合体 ¹⁰⁾ (AA-ESA)	$\begin{array}{l} \{-\text{SO}_3\text{H} \\ \{-\text{COOH} \end{array}$	(4.15 : 1)	0.0188	0.6 ₅	6.68
マレイン酸ステレン ¹¹⁾ 共重合体 (3 : 1)	$\begin{array}{l} -\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ -\text{CH}-\text{COOH} \\ \end{array}$	—	—	1.1 ₄	9.16

Fig. 4. The relation between η_{sp}/c and degree of neutralization.

Fig. 5. The relation between η_{sp}/c and concentration.

ると考えられる。

次に中和および希釈における粘度変化を示すと第4図、第5図のようになる。いずれも高分子電解質の挙動を示しているが、中和では第2段の解離の部分で若干の延伸効果がみとめられ、また希釈でも極めて希薄濃度で同様の効果があらわれる。これらの傾向はいずれも上の電離性の傾向とよく一致している。

3. 総 括

尿素、リン酸によるリン酸セルロースの製造法に関し若干の予備的実験を行ない、またその電離性を他の類似高分子電解質のそれと比較して次のような結果をえた。

1) まずセルロースのリン酸化のときのような 130°C 以上の乾熱処理でセルロースの重合度低下に最も影響す

るものは空気による酸化分解であり、不活性ガスの使用はその防止に有効であることをみとめた。また尿素、リン酸混合水溶液にセルロースを浸せきしたとき比較的早く平衡に達するが、尿素はリン酸よりもつよくセルロースに吸着され、浸せき浴組成と吸着組成とは若干相違してくる。

無機塩その他の各種セルロース膨潤剤による前処理はリン結合量の増加に有効であり、膨潤度とリン結合

量との間には相関関係がみとめられる。

2) 生成した水溶性リン酸セルロースの電離性や粘度変化は他の二塩基性ないし2種の電解基を有する高分子電解質のそれと類似した点が多い。しかしリン酸セルロースの電離性は近傍基の影響を受けることが最も少なく、またこの際リン酸基自身の電離性のつよさが大きい因子となつてゐることが予想できる。

本研究の一部はそれぞれ日本化学会第16年会(昭和38年4月1日)および繊維学会春期大会(昭和39年5月28日)において発表した。

文 献

- 1) 勝浦嘉久次, 水野敏雄, 木本久司, 伊藤純也; 繊維学誌, 19, 472 (1963)
- 2) 木村健二郎; 無機定量分析(共立出版), p. 306 (1952)

- 3) 岸本末造, 伊藤新十郎; 機器による高分子分析(広川書店), p. 112 (1961)
- 4) 勝浦嘉久次; 工化, 57, 765 (1954); 58, 376 (1955)
- 5) 勝浦嘉久次, 鈴木昭三郎, 町末男; 工化, 61, 746 (1958)
- 6) E. V. Davis, J. Findlay, E. Rogers; *J. Text. Inst.*, 40, T 839 (1949)
- 7) A. G. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall, A. L. Lipport; *Text. Res. J.*, 26, 32 (1956)
- 8) J. D. Reid, L. W. Mazzeno, Jr., E. M. Buras, Jr.; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2831 (1949)
- 9) 勝浦嘉久次; 工化, 56, 903 (1953)
- 10) 伊藤博夫, 鈴木重成; 工化, 60, 1056 (1957)
- 11) E. R. Garret, R. L. Guile; *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4533 (1951)