(昭和49年9月17日受理)

1 段法による木綿のカーボキシメチル化

京都大学化学研究所 藤本 礼造・細野 正夫
辻 和一郎
此 花 工 高 和歌崎信夫

CARBOXYMETHYLATION OF COTTON FABRICS BY ONE STEP METHOD

By Reizo Fujimoto*, Nobuo Wakasaki**, Masao Hosono*,
and Waichiro Tsuji*

* (Inst. Chem. Res., Kyoto University, Uji City, Kyoto, 611, Japan)

** (Konohana Technical High School, Osaka, Japan)

A new processing for the carboxymethylation of cotton fabrics was studied. In order to prevent the by-reaction of chloroacetic acid to glycolic acid, the cotton fabrics were first immersed in a mixed aqueous solution of sodium chloroacetate and sodium hydroxide at low temperatures and then carboxymethylated by heating. Some properties of the fabrics carboxymethylated by this procedure under different conditions were examined. It was found by these examinations that the cotton fabrics were carboxymethylated more uniformly than by conventional methods.

This new method is considered to be useful for the continuous carboxymethylation of cotton fabrics.

(Received September 17, 1973)

1. 諸 言

木綿はそれ自身優れた繊維で古くから利用されてきた。しかし、しわ回復性、風合いなどいくらか満足できない点もある。著者らは従来から木綿繊維に繊維状で化学処理を施し、木綿の長所を損じることなく、その欠点を改質し、またこれに新しい性質を付与する目的で研究を進めてきた。部分カーボキシメチル化もその一つである。

木綿セルロースのOHを例えば2mole多程度カーボキシメチル基で置換した程度で、未処理木綿と比べて、吸水性、吸湿性、水浸透性、水に対する膨潤性が増加し、洗濯時に汚れを除くことが容易になり、乾燥すると糊付け効果がでてる^{1),4)}。また、カチオン交換性³⁾、染色性^{1),2)}などの性質に著しい変化がみられ、さらに、処理木綿にもう一度化学処理を施すことが容易であるとされている¹⁾。しかし木綿のカーボキシメチル化についての研究は内外共にまだ充分でないように思われる。著者

らも従来、若干の研究をおこない、得られたカーボキシメチル化木綿の性質を検討したがなお充分でない⁵⁾。本報告はそれらに引き続きおこなっている研究の一部である。

周知のように、水だけを媒体とするセルロースのカーボキシメチル化反応は、セルロース、NaOH、クロル酢酸と水の固相不均一反応で、Williamsonのエーテル合成反応の一例であり式1で表わされる。同時にクロル酢酸はアルカリ水溶液中で式2の反応を起し⁶⁾、この場合、式1と式2の反応は同時に平行的に進行する。

従来、綿布をカーボキシメチル化する場合、まずNaOH水溶液(又はクロル酢酸水溶液)を綿布にPaddingし、その後クロル酢酸水溶液(又はNaOH水溶液)で所定時間処理する方法が用いられてきたが、この方法の場合、

この報文を「木綿のカーボキシメチル化に関する研究(第1報) Studies on Carboxymethylation of Cotton Cellulose (Part 1)」とする。

クロル酢酸とNaOHとの反応熱のため反応系の温度は短時間に急激に上昇する。ところで式2で示される副反応は加温された場合、かなり著しく進行することが知られているが、この中和熱による急激な温度上昇が式2の反応を助長し式1の主反応を阻害することは周知のとおりである。

また、NaOH水溶液(又はクロル酢酸水溶液)を綿布にPaddingし、所定温度のクロル酢酸水溶液(又はNaOH水溶液)に浸漬する方法の場合、浸漬と同時に反応が開始し繊維表面で反応が進み易く、したがって繊維内部までは反応が進みにくいことが考えられる。

そこで著者らは中和熱を緩和するためクロル酢酸の代りにクロル酢酸ナトリウムを用い、また式2の反応が低温で起りにくいことに着目して試料綿布を低温のクロル酢酸ナトリウムとNaOHの混合水溶液中に繊維内部まで混合水溶液が十分に浸透する時間浸漬し、その後所定の温度で処理する方法を試み、得られたカーボキシメチル化木綿の物理的性質の検討を行った。

2. 試料および試薬

実験に供した試料綿布は精練漂白金巾(東洋紡:金巾平織、密度 127×127 、番手 80×80 S)を 100°C の1%NaOH水溶液で1時間煮沸し、充分水洗して風乾したものである。

試薬のクロル酢酸、NaOHは市販特級を使用し、クロル酢酸ナトリウムは市販品の純度が充分でないので、市販特級のクロル酢酸を重炭酸ナトリウムで中和したものを低温($5 \sim 10^\circ\text{C}$)で保ち、24時間以内に使用した。

3. 実験

3.1 クロル酢酸-NaOH系2段法による綿布のカーボキシメチル化

この方法は従来からおこなわれてきた方法である。1段法との比較のため、NaOH水溶液、クロル酢酸水溶液の濃度、処理温度、処理時間等がエーテル化度に及ぼす影響を検討した。実験の方法は綿布を種々の濃度のクロル酢酸水溶液またはNaOH水溶液に室温で30分間浸漬した後、約2倍に絞り、種々の濃度のNaOH水溶液またはクロル酢酸水溶液に所定の温度で、所定時間浸漬して処理した。後処理はまず充分水洗した後、1%酢酸水溶液に浸漬し、再び水洗し風乾した。この系における処理をMethod 1とする。

3.2 クロル酢酸ナトリウム-NaOH系2段法による綿布のカーボキシメチル化

Method 1の方法ではクロル酢酸とNaOHの反応の中和熱で反応系の温度が急激に上昇するので、処理温度の

調節が困難である。この温度上昇によって反応が不均一となり、また式2の反応を助長する。そこで中和熱の急激な発生を緩和する目的で、クロル酢酸のかわりにクロル酢酸ナトリウムを用いて、Method 1と同じ方法でカーボキシメチル化反応、後処理をおこなった。これをMethod 2とする。

3.3 クロル酢酸ナトリウム-NaOH混合水溶液による綿布の1段法カーボキシメチル化

前述の二つの方法は2段法でおこなったが、次に著者らは最初に示した式2の反応が低温で起りにくいことに着目して低温でクロル酢酸ナトリウムとNaOHを混合して、この混合水溶液を用いて1段階でカーボキシメチル化反応をおこなうことを試みた。実験の方法はクロル酢酸ナトリウム-NaOH水溶液が綿布に均一に充分に浸透する時間だけ低温に保ち、その後浴を所定の温度に加温して、カーボキシメチル化反応をおこなった。後処理はMethod 1,2と同じである。これをMethod 3とする。

3.4 エーテル化度の測定

得られたカーボキシメチル化綿布を小さく切断し、約500~1000mgを絶乾した後精秤して、0.1N NaOH水溶液に室温で一晩浸漬し、0.1N HCl水溶液で逆滴定して、電導度滴定法によってエーテル化度を決定した。

3.5 X線回折

未処理木綿とエーテル化度が約2 mole%のカーボキシメチル化木綿のX線回折の場合、試料は布の経糸を揃えて薄いコロジオン溶液で密着した厚さ1.5mmの繊維束を使用し、エーテル化度が約13 mole%のカーボキシメチル化木綿の測定には、水溶液から作った厚さ1.5mmのCasting filmを用いた。X線出力は35 kV, 15 mAで $17/1000\text{mm}$ のニッケル箔で濾過した $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いて、赤道方向に $2\theta: 10^\circ \sim 40^\circ$ の範囲で走査させた。

3.6 比重の測定

試料を 45°C で約20時間真空乾燥をおこない、試料綿糸の小片を市販特級の四塩化炭素-トルエン混合溶液を用いて浮沈法によって、 30°C で測定した。

3.7 吸湿度の測定

45°C で約40時間真空乾燥をおこない絶乾重量を精秤し、その試料をRH65%で恒量に達するまで放置した後(約7日)、精秤し、絶乾重量との比から吸湿度を求めた。

4. 結果と考察

4.1 クロル酢酸-NaOH系2段法によるカーボキシメチル化について(Method 1)

この方法は従来からおこなわれてきた方法で、著者らはMethod 2,3と比較検討するために、エーテル化度1~

3 mole%のカーボキシメチル化木綿を得ることを目的として、クロル酢酸、NaOH水溶液の濃度、処理温度、処理時間をかけて実験をおこなった。

Fig. 1は18wt% NaOH水溶液に室温で30分間浸漬し、2倍に絞った綿布を45wt%クロル酢酸水溶液を用いて60℃で所定の時間処理した場合と、逆に45wt%クロル酢酸水溶液に室温で30分間浸漬し、2倍に絞った綿布を18wt% NaOH水溶液を用いて60℃で所定の時間処理した場合の結果である。18wt% NaOH水溶液中での

Fig. 1 Relation between degree of etherification and treating time in Method 1.

- treated with 45wt% ClCH_2COOH after the pretreatment with 18% NaOH.
- treated with 18% NaOH after the pretreatment with 45wt% ClCH_2COOH .

前処理の場合、5～10分間の処理時間ではほぼエーテル化度は1.5～1.7 mole%程度となり、その後徐々に増加する傾向が認められた。一方、45wt%クロル酢酸水溶液中で前処理した場合、処理時間5～10分でエーテル化度は2.6～2.8 mole%に達するが、その後逆にエーテル化度は減少する傾向がある。

Fig. 2は18wt%, 40wt%の2種類のNaOH水溶液に室温で30分間浸漬した綿布を2倍に絞り、60℃の25wt%クロル酢酸水溶液中で所定時間処理した結果である。この結果から、25wt%クロル酢酸水溶液中で処理する場合、NaOH水溶液の濃度が高い方がよりエーテル化が進むと判断できる。この場合も処理時間5～10分でエーテル化度は最高となり、以後減少する傾向が認められた。

Fig. 3は25wt%, 33wt%, 45wt%のクロル酢酸水溶液中で30分間浸漬した綿布を30℃、50℃の18wt% NaOH水溶液中で30分間処理した結果である。この結果、

Fig. 2 Relation between degree of etherification and treating time with 25wt% ClCH_2COOH after the pretreatment with 18% NaOH (●) or 40% NaOH (○).

Fig. 3 Relation between the degree of etherification and treating concentration of ClCH_2COOH before the treatment with 18wt% NaOH at 30 °C (●) or 50 °C (○).

クロル酢酸水溶液の濃度あるいはNaOH処理温度が高い方がエーテル化は進みやすいことがわかる。また、処理温度60℃、70℃の場合も検討したが、この条件では、処理温度50℃の場合とほとんど同じ結果を得た。

以上の結果からクロル酢酸、NaOH水溶液の濃度、処理温度などがエーテル化度に及ぼす効果が明らかになり、適当なエーテル化反応条件のもとで一応所要のエーテル化度をもつカーボキシメチル化木綿を得ることができた。

しかしクロル酢酸とNaOHの反応熱のため、反応系の

温度は著しく上昇し、反応温度の調節が非常に困難である。例えば Fig. 3 の処理温度 30℃、50℃ は最初にセットした温度であり、実際の反応系の温度は 30℃ の場合で 50℃ 以上、50℃ の場合約 65℃ まで反応中に温度が上昇した。従って正確な反応温度の影響は追跡できなかった。この反応時の温度上昇が反応を不均一にする最大の原因であると考えられる。

4.2 クロル酢酸ナトリウム-NaOH 系 2 段法によるカーボキシメチル化について (Method 2)

前述の方法におけるクロル酢酸と NaOH の反応熱の急激な発生を緩和する目的で、クロル酢酸に代えてクロル酢酸ナトリウムを用いて、Method 1 と同じ条件で木綿のカーボキシメチル化反応をおこなった。Fig. 4 は 25wt%、45wt% クロル酢酸ナトリウム水溶液に 30 分間、10℃ 以下で浸漬し、2 倍に絞った綿布を 60℃ の 18wt% NaOH 水溶液中で所定の時間処理した結果である。この結果、この系においてもクロル酢酸ナトリウムの濃度が高い方がエーテル化が進み易いことが認められた。Fig. 5 は 18wt%、40wt% の NaOH 水溶液に室温で 30 分間浸漬し 2 倍に絞った綿布を、60℃ の 25wt% クロル酢酸ナトリウム水溶液中で所定の時間処理した結果である。この場合もまた Method 1 の場合と同じく NaOH 水溶液の濃度が高いほどエーテル化が進み易いことがわかった。しかし、この系の場合、処理時間の増加と共にエーテル化度も高くなり、Method 1 の場合のようにエーテル化度の極大が見られないことが注目される。Fig. 6 は 25wt

Fig. 4 Relation between the degree of etherification and treating time with 18wt% NaOH at 60°C after the pretreatment with 25wt% (●) or 45wt% (○) $\text{ClCH}_2\text{COONa}$.

Fig. 5 Relation between the degree of etherification and treating time with 25wt% $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ after the pretreatment with 18wt% (●) or 40wt% (○) NaOH.

Fig. 6 Relation between the degree of etherification and the treating temperature with 18wt% NaOH after the pretreatment with 25wt% (●) or 45wt% (○) $\text{ClCH}_2\text{COONa}$.

%, 45wt% のクロル酢酸ナトリウム水溶液に低温で 30 分間浸漬し 2 倍に絞った綿布を所定の温度の 18wt% NaOH 水溶液中で 30 分間処理した結果である。この結果からこの条件では実際のカーボキシメチル化反応は 50℃ 以下では緩慢であり、反応時間をある程度短縮するためには少なくとも 50℃ 以上の加温が必要である。このこと

は他方、反応温度の調節が容易であることを示している。

4.3 クロル酢酸ナトリウム-NaOH 混合水溶液系 1 段法によるカーボキシメチル化について (Method 3)

クロル酢酸ナトリウム-NaOH 混合水溶液を作る場合、NaOH 水溶液の濃度が高くなると NaOH 水溶液に対するクロル酢酸ナトリウムの溶解度は低下する。例えば 15wt% NaOH 水溶液に対して約 25wt% で飽和溶液となる。一方、木綿布をカーボキシメチル化する場合、エーテル化度は約 2~3 mole% 程度で所定の目的が達せられるので、著者らは予備実験の結果から以後の実験においては 15wt% クロル酢酸ナトリウム-15wt% NaOH の混合水溶液を用いて、処理時間、処理温度、浸漬温度がカーボキシメチル化反応に及ぼす影響を検討した。なお、この混合水溶液に低温で浸漬するとき、浸漬時間は 5~10 分間で混合水溶液は綿布に充分に均一に浸透するが念のため 30 分間とした。

Fig. 7 は 1.5% の混合水溶液に 30 分間浸漬した綿布を 40℃、60℃、80℃ で処理した場合の処理時間とエーテル化度の関係を示したものである。図に示されたように、

Fig. 7 Relation between the degree of etherification and treating time with $\text{ClCH}_2\text{COONa-NaOH}$ (1 step method) at 40 °C (●), 60 °C (●), 80 °C (○).

処理温度が 60℃、80℃ の場合エーテル化度は 5~10 分間の短時間で急激に大きくなる。この傾向は 2 段法の場合と類似している。しかし処理温度が 40℃ の場合はエーテル化は緩やかに進む傾向がみられる。また、処理温度が 40℃、60℃ の場合は処理時間の増大と共にエーテル化度は増加するが、処理温度 80℃ の場合は 10~20 分間の処理でエーテル化度は最高となり、以後平衡もしくは減少の傾向がみられる。Fig. 8 は処理温度とエーテル化

Fig. 8 Relation between the degree of etherification and treating temperature for 5 min. (●), 10 min. (×), 20 min. (●), 30 min. (○) in Method 3.

度の関係を図示したものである。従来セルロースのカーボキシメチル化反応は式 1 で示されているが、セルロースの水酸基をエーテル化した場合のエーテル結合はアルカリ水溶液中では低分子のエーテル結合に比べて結合力が弱く、従って条件によって、一部に脱離反応が平行して起こることに起因しているように考えられる。さらに検討を続けたい。

Fig. 9 は浸漬温度がエーテル化度に及ぼす影響を示し

Fig. 9 Relation between the degree of etherification and immersing temperature in Method 3. Immersing; for 30 min. Treating: at 60 °C for 30 min.

たものである。これは浸漬時にクロル酢酸ナトリウムが式2の反応によってグリコール酸ナトリウムに変化する程度と相関関係にあると考えられる。この結果、このような条件の下では約20℃まで式2の反応はほとんど起らないことが推定される。

4.4 カーボキシメチル化による木綿の非晶化について

Fig.10は未処理木綿とMethod 3によるカーボキシメチル化木綿の赤道方向のX線干渉曲線である。この図か

Fig. 10 X-ray diffraction of Carboxymethyl celluloses.
-----original, ———etherified to about 3 mole%,
— · — etherified to about 10 mole%.

らわづか3 mole%程度のカーボキシメチル化によって木綿セルロースは非晶化されているのがわかる。さらにエーテル化度が増大すると非晶化はさらに進み、干渉曲線のピークの位置の変化が明白となる。この結果からカーボキシメチル化によってセルロースの骨格構造が変わることが明らかである。

次にそれぞれの方法で処理したカーボキシメチル化木綿の吸湿度を測定した。Fig. 11はその結果である。

Fig. 11 Moisture regain vs degree of etherification at 20 C, RH65%. Treated by Method 1 (○), Method 2 (○), Method 3 (●).

吸湿度はエーテル化度が同じ場合、Method 3が最も大きく、Method 2, Method 1の順となる。これに関連して比重の測定を行った。結果をFig. 12に示す。先のX

Fig. 12 Specific gravities vs degree of etherification at 30 C. Treated by Method 1 (●), Method 2 (○), Method 3 (●).

線干渉曲線の結果と同様にカーボキシメチル化度の増加と共に非晶化が進むことがわかる。また吸湿度で得た結果と同じ傾向を示し、この結果method 3が最も均一に反応していることが推測される。

5. 総 括

クロル酢酸はアルカリ水溶液中で式2の反応によってグリコール酸となる。本研究では上記の反応が低温で起りにくいことに着目して、クロル酢酸ナトリウムとNaOHの混合水溶液を用いて1段階で木綿のカーボキシメチル化を試みた(Method 3)。また、クロル酢酸-NaOH系による従来の方法(Method 1)と、クロル酢酸ナトリウム-NaOH系による方法(Method 2)の2種類の2段階によってカーボキシメチル化木綿を製造し、1段階によって得られたカーボキシメチル化木綿と、比重、吸湿度などの比較検討を行った。

1) Method 1によるカーボキシメチル化反応においては、クロル酢酸とNaOHとの反応の中和熱で反応系の急激な温度上昇が起る。この結果、反応を短時間に進ませる利点はあるが反応温度の調節が困難であり、反応が不均一となる原因となる。

2) Method 2,3においてはクロル酢酸の代りにクロル酢酸ナトリウムを使用して中和熱の発生を抑制し、反応をより均一に行うことを試みた。またこの結果、木綿のカーボキシメチル化反応は50℃以下では緩慢であることがわかった。

3) method 3の場合、クロル酢酸ナトリウムとNaOHの混合を低温で行うことによって式2の反応を抑制することができる。また低温浸漬によって反応液は綿布

に十分に浸透するので反応がより均一に起る。これは比重、吸湿度の測定結果からも推測できる。

4) Method 3において15%NaOH-15%クロル酢酸ナトリウム混合水溶液を用いた場合、処理温度60~80℃で、短時間に一般に期待される約2~3 mole%のエーテル化度を持つカーボキシメチル化綿布が得られるので工業的連続操作に有利であると考えられる。

付 記

本研究は第5回繊維連合講演会(1969)、大阪において発表した。

文 献

- 1) G. C. Daul, R. M. Reinhardt, J. D. Reid;

Textile Res. J., **22**, 787-92 (1952)

- 2) G. S. Buck, F. A. McCord; *Textile Res. J.*, **19**, 216-47 (1949)
- 3) C. L. Hoffpauir, G. D. Guthrie; *Textile Res. J.*, **20**, 617-20 (1950)
- 4) W. P. Utermohlen; *Am. Dyestuff Reporter*, **39**, 262-4 (1950)
- 5) W. Tsuji; et al, Reports of Japan Cotton Technical Institute, No.14 (1956); No. 49 (1961)
- 6) D. J. Cram, G. S. Hammond, "Organic Chemistry", 2nd Ed., p.232, McGraw Hill; New York. (1964)