置換度の異なるトリチルセルロースの誘電特性

東京農工大学 佐渡 篤, 山田俊次, 高島藤順

Dielectric Properties of Tritylcellulose with various Degree of Substitution

Atsushi Sawatari, Toshitsugu Yamada and Tohjun Takashima
Tokyo University of Agriculture and Technology

In regard to cellulose, the frequency dispersion of dielectric loss factor or dielectric loss tangent are generally observed at about -60°C over the range of frequency from 30 Hz to 1 MHz. According to Mikhailov et al^{1),2)} and Norimoto et al^{3),4)}, this dispersion is interpreted as the relaxation originated in CH_2OH group of glucose residue in the amorphous region.

In this paper, triphenylmethylcellulose (tritylcellulose) were prepared with the various degree of substitution (D. S.). In order to confirm the above mentioned interpretation and further to find the dispersion change with the decrease of CH_2OH group, the dispersion of the prepared tritylcellulose with various D. S. were measured at -59°C , from 300 Hz to 300 kHz. The same experiments were carried out for some cellulose acetates with various D. S.. The following results were obtained in common between tritylcellulose and cellulose acetate:

- i). With the increase of D. S., the height of the dispersion decreased.

The observed phenomenon suggests that the height of the dispersion is determined by the quantity of unsubstituted CH_2OH group.

- ii) The linear relation was observed between the height of the dispersion and the quantity of CH_2OH group per specimen volume. Moreover, the slope of the straight line were almost equal for the two derivatives used. Therefore, the essential factor determined the height of the dispersion is considered to be quantity of CH_2OH group per specimen volume.

From the results i) and ii), the relaxation mechanism of this dispersion is considered to be related to a motion of CH_2OH group of glucose residue in the amorphous region.

1. 結 言

セルロース系物質について -60°C 付近の低温に観測される 30 Hz から 1 MHz にわたる誘電損率または誘電正接の周波数分散は, Mikhailov らの研究により非結晶領域中のグルコース残基の CH_2OH 基(第一級アルコール基)が関与していることが判明している^{1),2)}。

則元らは, この分散がセルロースとコンニャクマンナンに見出され, キシランに認められないことから³⁾, Mikhailov らの見解を支持し, さらにこの緩和機構の活性化エネルギーが $8.5\sim 10.2$ (kcal/mol) の大きさであること並びにこの値が Zhabankov⁴⁾ のポテンシ

ル壁の高さと一致することから, この分散が C_5-C_6 軸のまわりの第一級アルコール基の OH 双極子の回転運動の緩和機構に基づいていると帰属した⁵⁾。

このたび筆者らは, この分散が CH_2OH 基に依っていることをセルロース誘導体の立場から確認するために, そしてさらに, グルコース残基中の CH_2OH 基の量を変化させたときのこの分散の変化を実験的に見出すために, CH_2OH 基が選択的に置換されるトリフェニルメチルセルロース(トリチルセルロース)を種々の置換度に調製し, その低温域における誘電損率の周波数分散を調べた。また, アセチルセルロースについても同様の検討を行なったので併せてその結果を述べる。筆者らは, 種々の叩解度のパルプから得られ

るシートについて、この分散を検索中である⁹⁾ のでその前報として報告する。

2. 実験

2.1 種々の置換度のトリチルセルロースの調製

トリチルセルロースの調製は、Green の記述した方法⁷⁾ によった。以下にその方法を具体的に述べる。

アセチルセルロースを完全に鹼化して得た再生セルロース粉末 10 g を 50% ピリジン水溶液 200 ml 中に浸漬し、湯煎上で 1 時間加熱し、汙別後、残査のセルロースを脱水ピリジン 200 ml と共に攪拌しながら 1 時間加熱する。脱水ピリジンによるこの操作を 3 回繰り返した後、残査セルロースに脱水ピリジン 170 ml とトリフェニルクロロメタン 40 g を加え、16 時間激しく攪拌しながら湯煎上で加熱する。その結果得られた透明な暗かっ色の溶液を汙過し、メタノール中に注ぐことによって沈殿させる。沈殿したトリチルセルロースを精製するために再度ピリジンに溶解して、メタノール中に添加し汉別する。

こうして得られたトリチル置換度⁸⁾ は、1.091 であった。得られた粉末の赤外吸収スペクトルが Zhbankov らのそれ⁹⁾ と一致したので、トリチルセルロースが調製できたと判断した。また、反応時間を短縮することによって、より小さい置換度のトリチルセルロースを得た。反応時間と得られたトリチルセルロースの置換度 (D. S. T と略記) との関係を図 1 に示す。

2.2 種々の置換度のアセチルセルロースの調製

置換度 2.49 の市販アセチルセルロース 10 g を、28% アンモニア水 100 ml で 0~9 時間鹼化処理して各置換度のアセチルセルロースを得た。鹼化時間と得られたアセチルセルロースのアセチル置換度の関係を図 2 に示す。

アセチル化されていない CH_2OH 基の定量は Tanghe らのトリチル化法 (重量法)¹⁰⁾ に従って定量した。

2.3 誘電損率の周波数分散の測定

2.3.1 誘電測定用試料の調製

2.1 と 2.2 で得られた各セルロース誘導体の粉末を真空乾燥後、成型器によって $150(\text{kg}/\text{cm}^2)$ の圧力で 5 分間圧縮して誘電測定用試料を得た。この円板状の試料を五酸化りんを入れたデシケータ中で、約 20 時間 3×10^{-2} Torr の真空度で乾燥した後測定に付した。

2.3.2 測定

誘電損率の周波数分散の測定は、安藤電気製の WBG-3B 型発振器、TR-1B 型ブリッジ、BDA-1B 型平衡点検出器、SE-3 型恒温槽付電極の組み合わせ

Fig. 1 Trityl D.S. of tritylcellulose (D.S.T) vs. reaction time

Fig. 2 Acetyl D.S. of cellulose acetate (D.S.A) vs. saponification time

を用いておこなった。恒温槽中に五酸化りんを入れ、ドライアイスと寒剤として周囲より冷却し -60°C とした後、温度制御して測定した。

3. 結果と考察

得られたセルロース誘導体の誘電損率 (ϵ'') の周波数分散をトリチルセルロースについて Fig. 3 に、アセチルセルロースについて Fig. 4 に示す。

得られた周波数分散の極大値に近い 10 kHz における誘電損率の値 ($\epsilon''_{10\text{kHz}}$) を各置換度 (D.S.) に対してプロットし Fig. 5 に、 CH_2OH 基における置換度 (D.S.) に対してプロットして Fig. 6 に示す。

Fig. 5 から、この二つのセルロース誘導体に共通して、置換度の増大に伴って分散の高さが低くなるこ

Fig. 3 Frequency dispersion of dielectric loss factor (ϵ'') in regard to tritylcellulose with various D.S. at -59°C . D.S._T: Trityl D.S., D.S._{IT}: Trityl D.S. at CH_2OH group

Fig. 4 Frequency dispersion of dielectric loss factor (ϵ'') in regard to cellulose acetate with various D.S. at -59°C . D.S._A: Acetyl D.S., D.S._{IA}: Acetyl D.S. at CH_2OH group

とが認められる。さらに、**Fig. 6** から CH_2OH 基における置換度 (D.S._i) の増大に伴って分散の高さが低くなることが認められる。このことから、 CH_2OH 基がふさがれることによって分散が消失していく傾向が確認できる。したがって Mikhailov らや則元らの述べるように、この分散が CH_2OH 基に帰因しているとする結論がセルロース誘導体を用いた本研究によっても支持されたと考えられる。

つぎに、ここで得られた結果を緩和機構の量、すなわち CH_2OH 基の量に着目して整理することとする。則元¹¹⁾は、比重の異なった木材の繊維方向についてこの分散の高さを求め、比重との間に比例関係があることを見出した。この現象から、分散の高さは単位体積あたりの緩和機構の量、すなわち CH_2OH 基の量に比例していると考えることができる。

Fig. 5 Dielectric loss factor at 10 kHz ($\epsilon''_{10\text{kHz}}$) vs. D.S. D.S._T: Trityl D.S., D.S._A: Acetyl D.S. $\epsilon''_{10\text{kHz}} = -0.04401 \text{ D.S.}_T + 0.04606$ ($r = -0.9101$), $\epsilon''_{10\text{kHz}} = -0.01606 \text{ D.S.}_A + 0.05823$ ($r = -0.8992$)

Fig. 6 Dielectric loss factor at 10 kHz ($\epsilon''_{10\text{kHz}}$) vs. D.S. at CH_2OH group. D.S._{IT}: Trityl D.S. at CH_2OH group, D.S._{IA}: Acetyl D.S. at CH_2OH group, $\epsilon''_{10\text{kHz}} = -0.4802 \text{ D.S.}_{IT} + 0.04606$ ($r = -0.9101$), $\epsilon''_{10\text{kHz}} = -0.05965 \text{ D.S.}_{IA} + 0.06059$ ($r = -0.9344$)

したがって、この考えを本研究で得られた結果に適用してみることとする。すなわち、単位体積あたりの CH_2OH 基のモル数 n_1 を算出して、分散の高さ $\epsilon''_{10\text{kHz}}$ を n_1 に対してプロットする。

トリチルセルロースに関しては、トリチル化度 $T\%$ と CH_2OH 基におけるトリチル置換度 D.S._{IT}^* および誘電測定用試料の比重 γ を用いて 1cm^3 あたりの CH_2OH 基のモル数 n_{1T} を求めると、 $n_{1T} = (\gamma/162) \cdot (1 - T/100) \cdot (1 - \text{D.S.}_{IT}) \text{ Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ となるので、この値に対して分散の高さ $\epsilon''_{10\text{kHz}}$ をプロットする

* 注 1 $\text{D.S.}_{IT} = \text{D.S.}_T / 1.091$ として計算した。

Fig. 7 Dielectric loss factor at 10 kHz (ϵ''_{10} kHz) vs. moles of unsubstituted CH_2OH group per specimen volume of tritylcellulose (n_{1T})

(Fig. 7)。

この結果、直線関係が認められ、かつ相関係数も Fig. 6 の場合に比べて大きくなっている。

アセチルセルロースに関しても同様に、単位体積中に置換されずに残っている CH_2OH 基のモル数 n_{1A} をアセチル化度 A%, CH_2OH 基におけるアセチル置換度 D.S._{1A}** から、 $n_{1A} = (r/162) \cdot (1 - A/100) \cdot (1 - \text{D.S.}_{1A}) \text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ と算出して、この値に対して分散の高さ $\epsilon''_{10\text{kHz}}$ をプロットした (Fig. 8)。

この場合も、Fig. 6 の場合に比べて相関係数は大きくなっている。

Fig. 7, Fig. 8 から、トリチルセルロースとアセチルセルロースに共通して直線関係が認められ、その直線のこう配はトリチルセルロースについて $10.7 \times 10^{-3} (\text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3)$ 、アセチルセルロースについて $10.9 \times 10^{-3} (\text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3)$ と近い値を示した。このことから、残っている CH_2OH 基の量が分散の高さを決める本質的な要因であることが判る。Fig. 7 と Fig. 8 の切片の値はトリチルセルロースとアセチルセルロースで異なっているが、このことは CH_2OH 基の OH 双極子以外の置換によって導入された双極子に基づく分散のすそ野によっていと思われる。そのことは、Fig. 4 においてアセチル置換度が 2.38 以上の場合、低周波側の誘電損失率の値が大きくなっていることから推察できる。

* 注 2 2.2 において述べたトリチル化法による定量値から求めた。

Fig. 8 Dielectric loss factor at 10 kHz (ϵ''_{10} kHz) vs. moles of unsubstituted CH_2OH group per specimen volume of cellulose acetate (n_{1A})

4. 総 括

トリチルセルロース並びにアセチルセルロースを種々の置換度に調製し、それらの誘電損失率の 300 Hz から 300 kHz にわたる周波数分散を -59°C において求めたところ、二つの誘導体に共通して以下の結果を得た。

- i), 置換度の増加に伴って、分散の高さは低くなった。このことは、置換されずに残っている CH_2OH 基の量が少なくなると、分散の高さが低く観測されたことを示しているもので、従来の考え方を支持しているものと考えられる。
 - ii), 分散の高さは、試料の単位体積あたりの置換されずに残っている CH_2OH 基の量によって直線的に変化し、その直線のこう配はトリチルセルロースとアセチルセルロースについてほぼ等しいことが認められた。このことは、分散の高さを決める本質的な要因が単位体積あたりの CH_2OH 基の量であることを示唆しているものと思われる。
- i), ii) より CH_2OH 基がこの分散の緩和機構に関与していると考えられる。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり種々御助言を頂いた京都大学木材研究所 則元 京博士ならびに東京農工大学伏谷賢美助教授に厚く御礼申し上げます。

(本研究の一部は、1973年4月の第23回日本木材学会大会において発表した。)

文 献

- 1) G.P.Mikhailov, A.I.Arthyukhov and V.A. Shevelev; Polymer Sci. U.S.S.R., **11**, 628 (1969)
- 2) G.P.Mikhailov, A.I.Arthyukhov and T.I.Borisova; Vysokomolek. Soed., **8**, 138 (1966)
- 3) M.Norimoto and T.Yamada; Wood Research., No. 52, 31 (1972)
- 4) R.G.Zhbankov., Polymer Sci. U.S.S.R., **8**, 1962 (1966)
- 5) M.Norimoto and T.Yamada; Wood Research., No. 46, 1 (1969), M.Norimoto and T.Yamada; Wood Research., **51**, 12 (1971), M.Norimoto and T.Yamada; J.Japan. Wood. Res., **16**, 364 (1970)
- 6) A.Sawatari and T.Takashima; The 22 th Annual Meeting of Japan. Wood. Res. Soc., (1972. Apr.)
- 7) J.W.Green; Methods in Carbohydrate Chemistry III. p.327 Academic Press, N. Y. (1963)
- 8) J.W.Green; Ibid p. 330
- 9) R.G. Zhbankov; Infrared Spectra of Cellulose and Its Derivatives., p.254 Consultants Bureau. A division of Plenum Pub. Corp., N. Y. (1966)
- 10) L.J.Tanghe; Methods in Carbohydrate Chemistry. III. p. 208, Academic Press. N.Y. (1963)
- 11) M.Norimoto and T.Yamada; J.Japan. Wood. Res. Soc., **16**, 364 (1970)

「紙 の 抄 造」 刊 行!!

本の体裁: A5判, 上製本

ページ数: 本文 534 ページ

図並びに表: 図—420, 表—27

定 価: 4,000円+100円=4,100円

(小包料金値上げのため)

非常に発行が遅れておりました待望の紙パルプ製造技術全書第8巻「紙の抄造」が刊行の運びとなりました。既刊技術全書と同様、ご購入をお願い致します。

本書は、この方面に経験の深い諸氏により、入念に執筆、監修されたもので、完成までかなりの年月が費されております。これによっても、本書の内容の信頼性と充実振りを想像して頂けると考えます。

また、本書は次の諸点に特に留意して執筆されており、これが大きな特長となっております。

すなわち、

- (1) 現場で直接役立つ事項の集録
- (2) 最新の抄紙機械設備、抄紙技術の紹介
- (3) 420 に及ぶ図版の挿入による理解の助長。
- (4) 広い範囲の内外文献の渉猟。