ースには結合物をつくりよく溶解した。しかしラネーニッケルは普通の使用状態では pH が 9~10 であるから, この程度の弱アルカリ性における溶解度をもとめた。C₆ 当り 1 mol の溶液で, pH を調節し, 1 日放置してさらに pH を補正して 2 日放置した。この操作を 2~3 回くりかえしてニッケルの溶解度をもとめたところ表 2 のようになった。

表 2 弱アルカリ性溶液におけるニッケルの溶解度 (Ni mg/ml)

添 加 物	pH		
	8	9	10
ブ ラ ン ク	0.02	0.004~0.005	測定不能
ソ ル ビ ッ ト	1.92	0.445	0.188
マ ン ニ ッ ト	1.25	0.112	0.055
グ リ セ リ ン	1.527	0.088	0.044
ブ ド ウ 糖	1.90	0.085	0.011
キ シ ロ ー ス	2.95	0.098	0.022
シ ョ 糖	1.77	0.06	0.012

ただし, 糖ならびに多価アルコールの濃度は, C₆ 当りに換算して 1 mol, 約 18 g/100 ml とする。

すなわちソルビットが他の糖類, 多価アルコールに比して弱アルカリ性における溶解度がきわめて大で, ソルビットが他のアルコールに比して, 製造時にニッケルを多く溶解する事実と一致した。

高アルカリでニッケルを多く溶解する糖類, 多価アルコールが必ずしも低アルカリで, ニッケルを多く溶解するとは限らなかった。

3 考 察

糖類あるいは多価アルコールの溶液にニッケル塩を加え, 水酸化ナトリウムを加えて液をアルカリ性になると, ニッケルがよく溶解する場合がある。よく溶解する場合は, 溶解後 1 時間位で約 90% のニッケルが糖類あるいは多価アルコールと安定な化合物をつくり, 放置するとほとんど全部のニッケルが安定に化合して溶解したものと思われる。ニッケルの割合が多いと組成不明のゲルとなり, さらにニッケルの割合が多くなると, 全部のニッケルを溶解することができなくなる。

ソルビット, マンニットのニッケル化合物の溶液にメタノールを加えて得た沈殿は乾燥すると C₆H₁₄O₆·nNiO に相当し, ソルビットでは n が 1.3~2.5 で, マンニットでは約 1.8~2.2 であり, 両者のモル比は簡単な整数比は得られず, 溶解しているニッケルは, これらアルコールと単一化合物をつくらせているのではなく, 数種類の化合物の混合物と見なされる。またいくらかゲル化の傾向を有する。

また低アルカリでソルビットのみが他の糖類, 多価アルコールに比してニッケルをよく溶解したが, ソルビット製造時に, マンニット, キシリットに比し還元された溶液が強く緑色に着色している事実と一致した。

(昭和 40 年 7 月, 日本化学会北海道大会で一部発表)

また本研究で種々と御指導を賜った早稲田大学・武富昇教授に謝意を表する。

尿素, リン酸によるリン酸セルロースの生成反応^{*1}

(昭和 40 年 10 月 1 日 受 理)

勝浦 嘉久次・稲垣 訓 宏^{*2}

尿素, リン酸によるリン酸セルロースの製造における副反応を追求し, 採用した条件下ではイソシアン酸 HN=C=O の生成, およびそれに基づくリン酸の縮重合反応が主なものであることを明らかにした。

また, リン酸のエステル化と縮重合の主副両反応の相関関係を明らかにするため, 正リン酸, リン酸二水素ナトリウム, およびポリリン酸をエステル化剤として実験を行なった。実験結果によると, リン酸の縮重合反応はセルロースが共存すると全部が高度のポリリン酸とならない状態で平衡に達し, またその平衡状態はエステル化剤の種類, 反応温度によって異なる。エステル化は縮重合反応とはほぼ平行に起り, 縮重合反応の起りにくいリン酸二水素ナトリウムではエステル化反応もまた最も起りにくい。またポリリン酸のとき最もエステル化は起りやすいが, 縮重合反応とエステル化反応との関係は正リン酸とポリリン酸の場合特に複雑である。

1 緒 言

尿素, リン酸によるリン酸セルロース製造法は比較的試料の解重合が少ないことと架橋結合を有しない二塩基酸型エステルとなる点で特徴があり¹⁾, また, そのアンモニウム塩が難燃性を示す

点で興味のある物質である²⁾。この製造法の反応機構に関しては若干の研究が発表されているが^{3,4)}, まだ不明の点も少なくない。一方, 尿素, リン酸を加熱するとリン酸の縮重合反応, 尿素的分解反応など種々の反応が起こり, これらはポリリン酸の製造に関係するものとして研究が行なわれている⁵⁾。しかし, これらの反応はリン酸セルロース製造の立場からみても重要な反応であり, こ

*1 本研究を「リン酸セルロースの研究 (第 5 報)」とする。第 4 報は織学誌, 21, 399 (1965)。

*2 Kakuji KATSUURA, Norihiro INAGAKI 静岡大学工学部工業化学教室: 浜松市追分町。

1) 勝浦, 野中, 織学誌, 13, 24 (1957)。

2) たとえば, J. David, L. W. Mazzeno, Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2828 (1949)。

3) E. V. Davis, J. Findley, E. Rogers, *J. Text Inst.*, 40, T 839 (1949)。

4) A. G. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall, A. L. Lippert, *Text. Res. J.*, 26, 32 (1956)。

5) 植田, 尾山, 小間, 工化, 66, 586 (1963)。

これらの反応の相関関係を十分検討しておく必要がある。

著者らは、採用した反応条件下でいかなる副反応が起きているかについて改めて考察を加えるとともに、特に主反応に著しい影響をあたえると考えられるリン酸の縮重合反応を主反応と対比して検討を行なった。これらについて報告する。

2 実 験

2.1 反応方法

まず、採用した反応方法を記すと次のとおりである。すなわち SP パルプを家庭用ミキサーで2分間粉碎し、広口ビン中で一週間以上密栓して水分を一定としたものをセルロース原料とし、その 4.5 g (水分 10.0%) を尿素 38.9 g, 85% 正リン酸 28.9 g, 水 29.5 g の浸せき浴中に一昼夜浸せきし、セルロース重量の 5 倍に圧さくする。浸せき液より計算した圧さく後の組成はセルロース 1 基本 mol に対し、リン酸 1.5 mol, 尿素 4.0 mol で、著者らの今までの実験では最適と考えられる組成¹⁾と一致している。圧さく物はよくほぐし三口フラスコ中で窒素ガスを通しながら油浴中 105°C, 2 時間乾燥し、さらに還流冷却器をつけて、130°C または 150°C で適当時間反応させた。また、リン酸成分としては、i) 上述の正リン酸のほか、ii) 縮重合反応をおこしにくいといわれているリン酸二水素ナトリウム (NaH₂PO₄) および iii) すでに縮重合をおこしているポリリン酸、を正リン酸の場合と同じモル比で反応させた。なお、正リン酸、リン酸二水素ナトリウムは市販品試薬 1 級を、また、ポリリン酸は予備実験ではリン化学工業 (株) 製品^{*3} 115% のものを、また、本実験では 58% 正リン酸 100 g を加熱し、これに無水リン酸 131 g を少量ずつ加えて完全に溶解させて 115% ポリリン酸としたものを使用した。このものの分析値は表 3 に示してある。

また、植田ら²⁾によると尿素、リン酸混合物は 140°C 以上の加熱により、尿素の熱分解とリン酸の縮重合反応をおこすとのことであるから、反応温度としては上述の 140°C 前後の 130°C, 150°C を採ることとした。

2.2 分 析

反応開始後適当時間ごとに反応生成物約 300 mg をとり出し、水を加えて 50 ml として上ずみ液を E. Karl-Kroupa の方法⁶⁾にならい、また、植田らの方法⁵⁾を参考としてペーパークロマトグラフにかけ、さらに、それより各縮合リン酸を光電光度計 (日立 FPW-4 型使用) をつかって定量した。リン酸セルロースは副生成物を除去後、そのまま、または、ナトリウム塩として精製し、リンおよび窒素をそれぞれリンモリブデン酸法、デュマス法で分析した。また、正リン酸を使用した場合について各種定性分析、赤外線吸収スペクトル測定 (日本分光 IR-S 型使用) によって副反応を解析した。

なお、実験的に定めた純粋な各種リン酸の R_f 値は表 1 のとおりであるが、便宜上以後はトリリン酸以上をポリリン酸として表

表 1 各種リン酸の R_f 実験値

正リン酸	0.73	トリリン酸	0.33
ピロリン酸	0.48	テトラリン酸	0.22

わすこととする。

*3 試料を恵与されたリン化学工業株式会社研究部の御厚意に感謝します。

6) E. Karl-Kroupa, *Anal. Chem.*, 28, 1091 (1956).

3 実験結果および考察

3.1 リン酸セルロース生成にともなう各種副反応の推定

まず尿素、正リン酸、セルロースの反応系についてどのような副反応がおこっているかを検討した。

尿素と正リン酸を混合して加熱した場合、次のような反応のおこる可能性がある。

(2) のイソシアン酸生成反応は酸によって促進されるといわれており⁷⁾、この場合の条件もそれと合っている。また、周知のようにイソシアン酸は非常に不安定で、少量の水の存在によって (3) のようにアンモニアと炭酸ガスに分解し、また、さらに植田ら⁵⁾によると 140°C 以上でイソシアン酸は (4), (5) のように反応して、ポリリン酸のアンモニウム塩と炭酸ガスを生成する。本実験においても (3) の反応は 110°C 付近からの炭酸ガスの発生により、また、(4), (5) の反応は後述のようにポリリン酸の生成によって確認することができる。

反応生成物の水溶液についてビウレット反応テストを行なったところいずれの場合も陰性であり、また、(8) のシアヌル酸は水に難溶性であるが、本実験における反応生成物はすべて水に可溶である点から (6), (7), (8) の各反応はこの場合はおこっていないものと考えられる。なお、セルロースが共存しないときの尿素、リン酸からのシアヌル酸の生成は 140~150°C⁵⁾ でも、またより高温の加熱 (175°C 以上³⁾ または 220°C⁴⁾ でもみとめられているが、セルロースが共存すると上述のようにこれらとはちがった結果となる。

また、尿素とセルロースとの反応として、次の反応が考えられる。

7) たとえば、向山、化学と工業、17, 13 (1964)。

(9) の反応はセルロース中の C_2 , C_3 の水酸基のところでおこる反応であるが, Segal ら⁸⁾ も述べているように 240°C 以上の高温, および大気圧以上の圧力を必要としこの場合は考える必要はない。また, セルロースを尿素水溶液に浸せし, $140\sim 170^\circ\text{C}$ に加熱するとイソシアン酸を経て (10) に示すようにセルロースカーバメイトが生成し, 窒素含有量 $1\sim 2\%$ となるが, これは 2% カセイソーダで 30 分間煮沸すると分解して窒素は零になるといわれている⁸⁾。一方, リン酸セルロースは反応浴から水先によって, $\text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2\text{ONH}_4$ の形で生成し⁴⁾, カセイソーダでナトリウム塩とすると簡単に $\text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{ONa})_2\text{ONa}$ となって窒素は消失する。

本実験の場合正リン酸を使って反応させた場合の水洗と 2% カセイソーダ処理における結合リン, 結合窒素の変化は表 2 のようになるが, 尿素, セルロースのほかにはリン酸が関係する本実験の場合窒素の変化のみから, セルロースカーバメイトの生成を推定することは困難である。Segal ら⁸⁾ は上述の現象のほか赤外吸収スペクトルによってセルロースカーバメイトの生成を確認しているが, 著者らの赤外吸収スペクトルの結果では 5.80μ のカルボニル基の吸収がみられず (10) の反応を確認することはできなかった。

表 2 精製によるリン酸セルロース中の結合リンおよび結合窒素の変化

反応温度 ($^\circ\text{C}$)	反応時間 (hr)	水洗精製		2% カセイソーダ 処理後水洗精製	
		P%	N%	P%	N%
130	0.5	0.9	0.5 以下	0.8	0
	1.0	1.7	0.6	1.7	"
	2.0	2.0	1.0	1.9	"
	3.0	2.2	1.3	2.0	"
	7.0	3.0	—	2.7	—
150	0.5	1.4	0.5 以下	1.5	0
	1.0	2.1	1.1	2.0	"
	2.0	2.3	1.0	2.3	"
	3.0	2.4	1.2	2.4	"
	7.0	2.7	—	2.4	—

以上を総合すると副反応としては (2) のイソシアン酸から出発する (3), (4), (5) の反応が問題となり, 副反応生成物として, 反応浴中に残るものとしては (5) が考えられることになる。(10) の反応は不確実であるうえ量的にも多くなく, また, アルカリ精製によって除去されてしまう。したがって, 次に (5) のリン酸の縮重合反応と主反応との関係について, さらに検討を加えることとする。

3.2 リン酸セルロースの生成反応とリン酸の縮重合反応との関係

上述の 3 種のリン酸化剤を使った場合の縮合リン酸のペーパークロマトグラフによる結果, およびセルロースへのリン結合量の分析値より図 1~3 が得られる。すなわち, 図 1~3 は各リン酸化剤を使った場合の正リン酸, ピロリン酸, ポリリン酸, および

図 1 リン酸のエステル化反応と縮重合反応の関係

(正リン酸使用の場合)

(a) 130°C 反応 (b) 150°C 反応
 —○—: 正リン酸 —△—: ピロリン酸
 —□—: ポリリン酸 —×—: エステル化リン酸 } 図 1~3 共通

図 2 リン酸のエステル化反応と縮重合反応の関係

(リン酸二水素ナトリウム使用の場合)

(a) 130°C 反応 (b) 150°C 反応

8) L. Segal, F. V. Eggerton, *Text. Res. J.*, 31, 460 (1961).

図3 リン酸のエステル化反応と縮重合反応の関係

(ポリリン酸使用の場合)

(a) 130°C 反応 (b) 150°C 反応

結合リン酸の百分率の経時変化を示したものである。また、リンの総量は反応時間によって変わらないから、各曲線の変化は各成分の量の変化をあらわしている。ただしすべて、 P_2O_5 として計算してあり、また、各図番号の添字 a は 130°C、b は 150°C 反応を表わしている。

図に明かなようにリン酸の縮重合反応はセルロースが共存すると、全部が高度のポリリン酸とならない状態で平衡に達し、尿素、リン酸の混合物が 140~160°C の加熱で数分間で高分子化するといわれている⁹⁾ のとは対照的な変化を示している。また、リン酸二水素ナトリウムはセルロースが共存する場合も最も縮重合をおこしにくく、ピロリン酸の生成が全体の 50% 程度のところで平衡に達する。なお 115% のポリリン酸を使用するときはセルロースをポリリン酸、尿素、水の混合液に一昼夜浸せき放置する操作中にポリリン酸の加水分解がおこり、表 3 のような組成変化をおこしている。したがってポリリン酸を使用する場合と正リン酸を使用する場合との差は小さくなっている。しかし、図 1 と図

表 3 115% ポリリン酸の組成

	正リン酸 (%)	ピロリン酸 (%)	ポリリン酸 (%)
115% ポリリン酸調製時の組成*4	7.4	12.4	80.2
115% ポリリン酸 24 時間放置後の組成*5	68.0	29.2	2.8

(いずれも P_2O_5 として算出)*4 調製時の組成は文献値⁹⁾ とよく合っている。

*5 115% ポリリン酸 23.8 g, 尿素 24.4 g, 水 48.9 g を室温一昼夜放置した場合で、このモル比は 2・1 の場合と一致している。

9) J.R. Van Wazer, "Phosphorus and its compounds," vol. 1, Interscience, New York (1958), p. 748.

3 とでは明らかに差が認められ、特に 130°C 反応のときその差が顕著である。すなわち 130°C 反応のとき正リン酸の場合(図 1 a) 図は縮重合がおこりにくく、リン酸二水素ナトリウムの場合(図 2 a, 2 b) と同様ピロリン酸の生成が最も多いのに対し、ポリリン酸のとき(図 3 a) はポリリン酸の生成が最も多くなっている。しかし、150°C 反応では正リン酸、ポリリン酸いずれのときもポリリン酸の生成量が最も多い(図 1 b, 3 b)。また、150°C 反応における両者間ではポリリン酸よりも、すなわちポリリン酸から一度加水分解して再び縮重合をおこすよりも、はじめから正リン酸を使用した場合(図 1 b)の方がポリリン酸の生成量多く、縮重合反応も速いことが認められる。なお、リン酸の縮重合反応は反応温度によって差があるはずであるから、130°C と 150°C とでは著者がポリリン酸と定義したものの内容に差のあることは注意する必要がある。

一方、リンの縮重合反応とエステル化反応との関係については、Davis ら³⁾ は尿素、リン酸法でピロリン酸がエステル化剤として働くといっており、また最終生成物は正リン酸のエステルであることを認めている。また別に縮合度 2~4 のポリリン酸がアルコールのエステル化剤として作用するとの文献¹⁰⁾もある。一方、前に検討した副反応(4)、(5)の縮重合反応と同じように(4)を経て次のようなセルロースのエステル化反応(11)のおこる可

能性も十分存在する。すなわち、正リン酸からエステル化と縮重合の両反応が同時にはじまると考えることもできる。しかしピロリン酸などについても同じような反応を考えることができ、図 3 a, 図 3 b のピロリン酸の変化に極大があることもこの傾向を支持しているが、図 1~3 の結果は複雑で全般的な両反応の相関関係についてこれ以上立ち入った結論を出すことは困難である。なお縮重合反応のおこりにくいリン酸二水素ナトリウムはエステル化剤としても最も反応性が小さく、上の結果と考えあわせると縮重合反応をおさえることはエステル化反応をも抑制することになることは確かである。

次に図 1~3 から結合リン % の経時変化を 130°C, 150°C についてそれぞれ一括して図示すると図 4, 図 5 のようになる。

130°C 反応の場合多少の混乱はあるが、傾向としてはいずれの反応時間のときも、ポリリン酸のときが最も反応性が大きく、ま

図4 リン酸化剤と結合リン % の関係

(130°C 反応の場合)

—○—: 正リン酸, —△—: リン酸二水素ナトリウム, —□—: ポリリン酸

10) D.M. Brown, "Advance in Organic Chemistry" vol. 3, Interscience, New York (1963), p. 107.

図 5 リン酸化剤と結合リン % の関係

(150°C 反応の場合) 記号は図 4 と同じ

た一般に 150°C の方が短時間で高い P% のところで平衡に達する。ポリリン酸の場合反応前に一度正リン酸などに解重合し、そ

れから再び縮重合およびエステル化を開始するが、一般にポリリン酸のエステル化が最もおこりやすいということは、このようにして生成した正リン酸などははじめから正リン酸として存在するものよりエステル化に関し活性度が高いことを示し興味がある。また縮重合反応に関しては両温度で正リン酸、ポリリン酸を使用したときの变化は互いに異なる傾向を示している。これは反応温度によって縮重合反応の内容に差のあることにもよるがくわしくは今後の問題としたい。

(昭和 39 年 5 月および昭和 40 年 5 月、繊維学会春期大会にそれぞれ一部講演)

終りに本研究に熱心に協力して下さった坂口正治氏に深く感謝します。

ポリカーボネートの溶液性状

(昭和 40 年 11 月 10 日 受理)

寺町 信哉・高橋 彰・香川 毓美^{*1}

ポリカーボネート (ポリ-4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン-カーボネート) を、*sym*-テトラクロルエタン-*n*-ヘキサン系で分別した。そのいくつかの区分について、1,2-ジクロルエタン溶液 (25°C) の光散乱測定により分子量を決定し、また、クロロホルム (20°C)、テトラヒドロフラン (20°C) および 1,2-ジクロルエタン (25°C) 溶液の粘度を測定して、次の粘度式を得た。

$$(1) [\eta] = 2.45 \times 10^{-2} \cdot M_w^{0.75}; \text{クロロホルム (20°C)}$$

$$(3) [\eta] = 4.01 \times 10^{-2} \cdot M_w^{0.69}; 1,2 \text{ ジクロルエタン (25°C)}$$

$$(2) [\eta] = 3.55 \times 10^{-2} \cdot M_w^{0.71}; \text{テトラヒドロフラン (20°C)}$$

④ 溶媒の探索を行ない、単独溶媒では ④ 溶媒を見いだせなかったが、30°C における *sym*-テトラクロルエタン-*n*-ヘキサン (46.1 : 53.9 体積比) 系が ④ 溶媒であることを見いだした。この溶媒中で粘度測定を行ない、次の結果を得た。

$$(4) [\eta] = 2.30 \times 10^{-1} \cdot M_w^{1/2}$$

$$(6) (\bar{r}_0^2)^{1/2} / M^{1/2} = 929 \times 10^{-11}$$

$$(5) K_0 = 0.230 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1/2})$$

$$(7) \sigma = 1.16$$

上記の (1)~(3) について、倉田-Fixman プロットを行ない、

$$(8) K_0 = 0.230 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1/2})$$

を得た。

クロロホルム溶液について、第 2 ビリアル係数 A_2 の温度依存性を測定し、それから、次の結果を得た。

$$(9) \Delta \mu_0^E / c_1^2 \bar{v}_0 = -1.0 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-2})$$

$$(11) T \Delta S_0^E / c_1^2 \bar{v}_0 = -6.8 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-2})$$

$$(10) \Delta h_0^E / c_1^2 \bar{v}_0 = -7.8 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-2})$$

いくつかの溶媒について、 A_2 および $[\eta]$ を測定し、その関係を検討した。

1 緒 言

ポリカーボネート (PC) は、下記のように、その構造が二つのフェニル基より成るかさばった部分とその回転性がかなり自由な -O- 結合をもつ部分とより成るために、ビニル系ポリマーとセルロース誘導体との中間的な挙動を示すことが期待される。

Schulz, Horbach¹⁾ は、良溶媒中での光散乱測定および摩擦的性質からの計算によって分子の広がり求め、Zimm, Stockmayer および Fixman²⁾ の理論から unperturbed dimension を推定した。これによって、PC は、その広がりに関して、セルロース誘導体とパラフィン置換体ポリマーとの中間にあることが示された。彼らは、PC の比較的大きな広がり、内部回転の障害によるのではなく、その鎖員の長さが、大きいことによるとしている。

しかし、こうしたことを明確にするためには、④ 溶媒中における unperturbed dimension を測定し、ポリマー鎖の conformation や鎖の自由回転性に対する障害の程度を見積ることが必

*1 Shinya TERAMACHI, Akira TAKAHASHI, Ikumi KAGAWA 名古屋大学工学部応用化学科：名古屋市千種区不老町。

1) G. V. Schulz and A. Horbach, *Makromol. Chem.*, **29**, 93 (1959).

2) B. H. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1716 (1953).