非極性溶剤中におけるセルロースグリコール酸ナトリウムの製造^{*1}

(昭和41年2月1日受理)

渡辺 鋼市郎^{*2}・中村 亦夫^{*3}

溶剤中でセルロースグリコール酸ナトリウムを製造するとき、2-プロパノール、アセトン、エタノールなどの極性溶剤を用いるのが普通であり、非極性溶剤を主体として製造した例はまだない。

著者らは非極性溶剤のベンゼンに容積比で20~30%のエタノールを混合して極性を与え、その混合溶剤を用いてセルロースグリコール酸ナトリウムを製造し、極性溶剤を用いて製造した場合に比して、なんら遜色のない結果を得ることができた。

また2-プロパノール水溶液を用いるときにも、容積比で30~40%のベンゼン、または*n*-ヘキサンを加えて極性を小さくした方が、よい結果の得られることがわかった。

1 緒 言

セルロースグリコール酸ナトリウムを製造するときの溶剤としては、(1) 溶剤の回収および製品の変質の面から考えると、あまり沸点が高くなく、約100°C以下であること、(2) 反応温度が低いと反応時間を長くかけなければならないから、沸点があまり低くなく、約60°C以上であること、(3) 水酸化ナトリウム、モノクロル酢酸あるいはモノクロル酢酸ナトリウムと反応せず、また生成したセルロースグリコール酸ナトリウムを溶解しないこと、(4) できるだけ安価であること。などの4点を備えていることが望ましい。そして、これらの4点を満たす極性溶剤としてはメタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトンなどがあり、非極性溶剤としては、ベンゼン、*n*-ヘキサンなどが考えられる。

従来、極性溶剤中におけるセルロースグリコール酸ナトリウムの製法に関する報告は多く^{1,2,3)}、著者らもいくつかの報告を提出している^{4,5)}。

一方、非極性溶剤を主体としてセルロースグリコール酸ナトリウムを能率よく製造した例はなく、ただ早川³⁾がエタノール中でセルロースグリコール酸ナトリウムを製造する条件を検討したとき、純エタノールを溶剤として用いる代りに、ベンゼン変性エタノールを用いた方が良好な結果が得られ、またベンゼン含有量約35 wt% のところに、エーテル化度の極大が現われるのを見出している。早川はその理由はわからないと述べ、かつ同じ報告でベンゼンだけを用いた場合、特に溶剤を多量に用いると反応の不均一性が見られるが、そのおもな要因はきわめて複雑な界面現象によるものと考えられると述べている。しかし、著者らはベンゼンは界面現象その他の悪影響を反応系に与えるものではなく、ただ極性の違いによる影響のみであると考え、つぎのような実験を行った。

2 実験およびその考察

2・1 実験方法

破砕パルプ20g(絶乾換算)と各組成の溶剤600mlをジュースミキサーに入れ、パルプの無水グルコース単位あたり^{*4}1.80molの水酸化ナトリウム水溶液(50g/100ml)を添加してアルカリセルロースをつくり、さらに0.80molのモノクロル酢酸溶液(50g/100ml溶剤中)^{*5}を添加し、1lの三口フラスコに移して沸点で2.5時間反応させた。そしてこれをメタノール水溶液で精製し、粘度、透明度、エーテル化度を測定した。ただし、装置、製法、分析法などの詳細については既報⁴⁾に述べてある。なお溶剤として、ベンゼンやアセトンを用いると、ジュースミキサーのパッキングが損耗し易いから、ときどき注意して取り替える必要がある。

2・2 ベンゼンを溶剤として用いた場合

溶剤としてベンゼンだけを用い、アルカリセルロースをつくる前に、反応系に添加する水の量を変化させたときの、セルロースグリコール酸ナトリウムの分析値を表1に示す。

表1 ベンゼン中でセルロースグリコール酸ナトリウムをつくったときの、添加水量による諸性質の変化

No.	添加した水の量(ml)	無水グルコース単位に対する全反応系中の水のモル数	エーテル化度	モノクロル酢酸の有効利用率(%)	透明度(mm)	粘度(cp)
1	0	10.4	0.480	60.0	110	1500
2	5	12.8	0.424	50.3	45	1850
3	10	15.6	0.390	48.8	5	195
4	20	18.4	0.279	34.9	0	20

No. 1において、用いたモノクロル酢酸がわずかに0.8molにもかかわらず、エーテル化度0.48、透明度110mmというすぐれた製品が得られたのは注目に値する。水媒法の製品はモノクロル酢酸の有効利用率がせいぜい40~50%であり、またエーテル化度0.48位では水溶性がないのが普通である。これらの点を比較すると、ベンゼンがセルロースグリコール酸ナトリウムのエーテル化になんらの阻害作用も及ぼさないことがよくわかる。

水の添加量がNo. 1からNo. 4へと増加するにつれて、エーテル化度や透明度が極端に悪くなり、普通の水媒法の場合と全く同じ傾向を示している。これはベンゼンに極性がないため、添加した水分、水酸化ナトリウムあるいはモノクロル酢酸が全部パ

*1 本報告を「溶剤中におけるセルロースグリコール酸ナトリウムの製法に関する研究(第5報)」とする。

*2 Koichiro WATANABE 千葉大学工学部：千葉市弥生町。

*3 Matao NAKAMURA 東京大学生産技術研究所：東京都港区麻布新電士町。

1) E. D. Klug, J. S. Tinsley, U. S. P. 2,517,577 (1946).

2) C. H. Rigby, U. S. P. 260,772 (1952).

3) 早川, 化学工業試料, 25, 179(1957); 27, 12(1959); 27, 152 (1959).

4) 渡辺, 中村, 工化, 68, 1590 (1965).

5) 渡辺, 中村, 工化, 68, 1926 (1965).

*4 厳密ではないが、絶乾パルプ162gを1単位として計算した。

*5 モノクロル酢酸はベンゼンに溶けないから、おのおの混合すべき溶剤に溶かして用いた。

ブ相に移行し、ベンゼンはただ物理的に存在しているだけで、パルブ相では、水媒法と全く同じ化学変化が起きているものと考えられる。

2.3 ベンゼン・メタノールを溶剤として用いた場合

ベンゼンとメタノールの混合比率を変えてつくった、セルロースグリコール酸ナトリウムの分析値は、図1のようなものであった。

すなわち、メタノール添加量が増加するとエーテル化度、粘度ならびに透明度が急速に低下し、メタノールがこの反応に対して非常に大きな阻害作用をすることがよくわかる。これはメタノールの極性が大きく、水の極性に近いため、ベンゼン相へ溶解して、その極性増大に役立つよりも、パルブ相へ多く分配されて、エーテル化をする場所に水分が増加したと同じ影響を与える結果と考

図1 ベンゼン・メタノールを用いた場合のセルロースグリコール酸ナトリウムの諸性質の変化
図中●は粘度、○は透明度、○はエーテル化度を示す。
なお図2以後も同じ記号を用いる。

図2 ベンゼンにエタノール、2-プロパノールまたはアセトンを添加して溶剤として用いた場合の、セルロースグリコール酸ナトリウムの諸性質の変化
実線はエタノール、点線は2-プロパノール、破線はアセトンをそれぞれ添加した場合の変化を示す。

えられる。

2.4 ベンゼン・エタノールを溶剤として用いた場合

ベンゼンにエタノールを添加して溶剤として用いた場合、それぞれの溶剤組成に対し、図2の実線で示すような結果が得られた。すなわち、エタノール添加量が増加すると、エーテル化度および透明度が急速に増加し、ベンゼン濃度が70~80%の範囲において透明度500mm以上の製品が得られ、2-プロパノールなどの極性溶剤を用いたときとなんら遜色のない製品が得られることを示している。

2.5 ベンゼン・2-プロパノールおよびベンゼン・アセトンを溶剤として用いた場合

図2において、点線で示したのがベンゼン・2-プロパノールを溶剤として用いたときの変化であり、破線で示したのが、ベンゼン・アセトンを溶剤として用いたときの変化である。

図から明らかなように、エーテル化度に関しては、いずれの溶剤もベンゼン・エタノール系よりわずかに劣る程度であるが、透明度に関してはかなり悪い結果が得られている。

一方、著者らはさきに2-プロパノール、アセトンなどの極性溶剤中におけるセルロースグリコール酸ナトリウムの製造に関する報告を出したが⁴⁾、そのとき溶剤濃度が高くなると(例えば、2-プロパノールの場合には95wt%以上)、スラリーがきしんで取り扱い難い状態になることをたびたび経験した。そしてそのような状態のときには、エーテル化度は高いが、透明度が非常に悪くなるという結果が得られ、それはパルブ相の水分が溶剤相に吸収されて脱水状態になるためであろうと考えていた。そしてたまたま、このベンゼン・2-プロパノール系、あるいはベンゼン・アセトン系における実験が、同じような状態であるのに気付いた。

そこでベンゼン・2-プロパノールの系において、反応を行なう前に、各組成の溶剤600mlに対して、水をそれぞれ5, 10, 20, 40mlの割合で添加し、後は常法によりエーテル化して図3の結

図3 ベンゼン・2-プロパノールを溶剤として用いた場合、添加した水の量による諸性質の変化
図中、点線がエーテル化度、実線が粘度、破線が透明度を示し、添加水量5mlの場合を○、10mlを×、20mlを△、40mlを□で示す。

果が得られた。

すなわち、反応系に水分を添加すると、透明度およびエーテル化度が急速に増大し、また、添加水量の増加にしたがって透明度 500 mm 以上の製品が得られる溶剤濃度範囲が拡大するのがよくわかる。そして、最高のエーテル化度が得られる点、すなわち、モノクロル酢酸の有効利用率が、最も大きい条件は、水分添加量 10 ml、ベンゼン濃度 35 vol % のところである。

反応前後の反応系中の水分量の差異とか、溶剤相とパルプ相への水の分配などを考えると、かなり複雑になるが、いま反応前の溶剤組成に対し、透明度 500 mm 以上の製品が得られる点をプロットすると図 4 が得られる。

図のエーテル化好適範囲においては、2-プロパノール含有量が多くなるにしたがって水分含量も多くなり、当然溶剤の極性も大きくなっている。しかし前にも述べたような理由で、パルプ相における水分含量あるいは極性は、いずれも同じ程度ではないかと

図 4 ベンゼン-2-プロパノール-水の溶剤組成に対する、セルロースグリコール酸ナトリウムのエーテル化好適範囲

図 5 n -ヘキサンおよび n -ヘキサン-2-プロパノールを溶剤として用いた場合の、セルロースグリコール酸ナトリウムの諸性質の変化

図中、点線がエーテル化度、実線が粘度、破線が透明度を示し、添加水量 0 ml の場合を□、5 ml を○、10 ml を×、20 ml を△で示す。

考えられる。そしてそれらの点については、極性溶剤における場合も含め、いずれまとめて報告することにする。

なお、ベンゼン・アセトン系の場合にも、ベンゼン・2-プロパノール系と同じような結果が得られるであろうが、ここでは省略した。

2.6 n -ヘキサン・2-プロパノールを溶剤として用いた場合

n -ヘキサンに対して、メタノールやエタノールは相溶性がほとんどないか、または少なく、2 相に分離してしまうので、実験は行なわなかった。

n -ヘキサンと 2-プロパノールは相溶性があるので、いろいろ混合比率を変えてエーテル化を行ない、図 5 の結果が得られた。すなわち、ベンゼン・2-プロパノールのときと同じように、エーテル化度はかなりよい値が得られているにもかかわらず、透明度はかなり悪い。そこで前と同じように、この系に水を添加してエーテル化した結果を同じく図 5 に示したが、ベンゼン-2-プロパノールの場合と全く同じ傾向の結果が得られている。ただ n -ヘキサンの方が、エーテル化度および粘度がわずかに低いようである。

3 総 括

この実験で、非極性溶剤を主体として、セルロースグリコール酸ナトリウムをつくることができ、低廉な溶剤を使用できることがわかった。また極性溶剤を主体としてつくるときにも、ベンゼンあるいは n -ヘキサンなどを添加して、極性を少なくした方が優秀な製品のできることがわかった。

すなわち、

(1) 容積比で 70~80 部のベンゼンに対して、30~20 部のエタノールを加えた混合溶剤を用いると、2-プロパノールなどの極性溶剤だけを用いた場合に比して、遜色のないセルロースグリコール酸ナトリウムをつくることができた。

いま、溶剤としてベンゼン 75 部とエタノール 25 部の混合物を用いる場合と、88 wt% の 2-プロパノール水溶液を用いる場合の溶剤価格を比較してみよう。

現在ベンゼンは 28.8 円/l、エタノールが 85 円/l、2-プロパノールが 72 円/l であるから*6、ベンゼン・エタノールが 42.8 円/l、2-プロパノール水溶液が 65.2 円/l となり、ベンゼン・エタノール混合溶剤を用いれば、約 2/3 の価格で済むことになる。

(2) ベンゼン 35 部、2-プロパノール 65 部の混合溶剤 600 ml に、水を 10 ml 添加したとき、モノクロル酢酸の有効利用率が 86% にもなり、2-プロパノール水溶液だけの場合の有効利用率 80% よりかなり良好な結果が得られた。

(3) n -ヘキサン・2-プロパノールの場合も、ベンゼン・2-プロパノールとほとんど同じ結果が得られたが、モノクロル酢酸の利用率はわずかに低い。

*6 高分子, 14, 524 (1965).