HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	天然セルロースのマーセル化反応に関するX線的研究
Author(s)	渡辺, 貞良; 木村, 規矩也; 赤堀, 忠義
Citation	北海道大學工學部研究報告, 47, 121-130
Issue Date	1968-03-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40856
Type	departmental bulletin paper
File Information	47_121-130.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

天然セルロースのマーセル化反応に関するX線的研究

渡辺貞良*
木村規矩也**
赤堀忠義**
(昭和42年12月5日受理)

A Study of Mercerization of Native Cellulose by X-Ray Method

Sadayoshi WATANABE
Kikuya KIMURA
Tadayoshi AKAHORI
(Received December 5, 1967)

Abstract

A study was made to confirm the reaction type of mercerization. Ramie, cotton, cotton linter, and pulp were used; each specimen was prepared as fibrous samples or pulverized. The samples were first soaked for 2hrs. at 20°C in a NaOH solution of various concentrations, and were then regenerated. The air-dried samples were analyzed by an X-Ray diffractometer. There were considerable differences of cell-II contents between fibrous treatment and pulverized samples.

Results 1) Crystallinity tends to increase in NaOH solution of low concentrations, (~8% NaOH), 2) The permeability is improved when the native cellulose is mercerized in NaOH of low concentration (7%), 3) The Reaction of mercerization is considered as a fibrous-heterogeneous-reaction accompanied by fibrillar-reaction.

1. 序論及び本研究の目的

セルロースと苛性ソーダ水溶液との反応を最初にX線的に研究したのはKatz及びMark[1]で或る濃度以上の水溶液中では，天然セルロースのX線図が消え新しい干渉点が現れ，結晶構造に変化が起ることを指摘した。このX線的研究はその後，Susich, Wolff 等[2]に継続され，1931年 Hess, Trougus 等[3]により，或いは1932年以後桜田等[4]により，さらには1934年以降 Schramek 等[5]により，より詳細な研究がなされた。Hess 等は，苛性ソーダ水溶液の濃度が0~9% 間では元のセルロースのX線図のみが現われ，吸着された苛性ソーダ，水等もすべ

* 北海道大学工学部 応用化学科
** 北海道大学工業教員養成所 工業化学科

てミセル間隙に止まり，結晶領域内には何等の変化も与えず非晶部分のみに関与するだけとしてミセル間隙反応とみなした。濃度が9～12% でナトリウムセルロースIが生じ，X線図にはセルロースIとナトリウムセルロースIとの混合したものが与えられることから，9% 濃度を超えて初めて結晶内に変化が及ぶと考えた。苛性ソーダ水溶液はセルロースに対する滲透性がきわめてよい事から，ミクロなミセル反応が主張されてきたが，他方同様にミクロな均一な反応と考えられてきた硝化，醋化に関する渡辺等[6]の研究では，これ等がきわめてマクロなフィブリル不均一的反応である事が判明してきた。筆者等は，天然セルロースのエステル化反応に於けるマクロな反応様式から考え，苛性ソーダ水溶液との反応でも同様なマクロな反応様式をとるのではないかと考えて，マーセル化されたセルロースの水洗，再生により得られるセルロースIIの量によって，マーセル化反応様式を明らかにしようとした。

2. 試料及び実験方法

2.1 実験に供した試料

精製ラミー，北洋材溶解用パルプ，精製綿，コットンリンターの4種である。

2.2 実験試料の形態

2.2.a 繊維状試料　各種試料ともそのままの形態で実験試料とした。

2.2.b 粉末状試料　各種試料とも Laboratory Mill (Wiley-FRI Model 以下単にミルと記す。) で60～200メッシュに切断し，粉末状試料とした。

2.3 標準試料の調製

2.3.a セルロースIの調製　各種試料をミルで200メッシュ以下に切断し試料とした。

2.3.b セルロースIIの調製　各種試料をミル60～200メッシュに切断し，浴比50倍量の18% 苛性ソーダ水溶液で20°C，48時間処理後再生，風乾後，さらにミルで200メッシュ以下に切断し，試料とした。

2.4 アルカリ処理実験及び方法

4種の試料ともそれぞれ繊維状試料，粉末状試料に調製し，浴比50倍，20°C，2時間アルカリ水溶液処理を行ない，1% 醋酸水溶液で中和，水洗再生，風乾しアルカリ処理後の試料（マーセル化試料）とした。各種試料とも苛性ソーダ濃度で5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18各% 水溶液で処理した。

2.5 X線回折用試料の調製及び回折条件

各種試料ともミルで200メッシュに切断処理し，強度補正のため200メッシュ以下の銅粉を繊維に対し1:9となる様にアマルガメーターで均一に混合し，回折用試料とした。

X線装置は30 kV, 20 mA で Cu 対陰極による CuKα 線 (Ni フイルター) を用いた。反射ゴニオメータは，Scale factor 16～8, Time constant 2, Divergence 及び Scattering Slit はそれぞれ1°, Receiving Slit 0.2 mm, Scanning Speed は1°/min, Chart Speed は1200 mm/hr

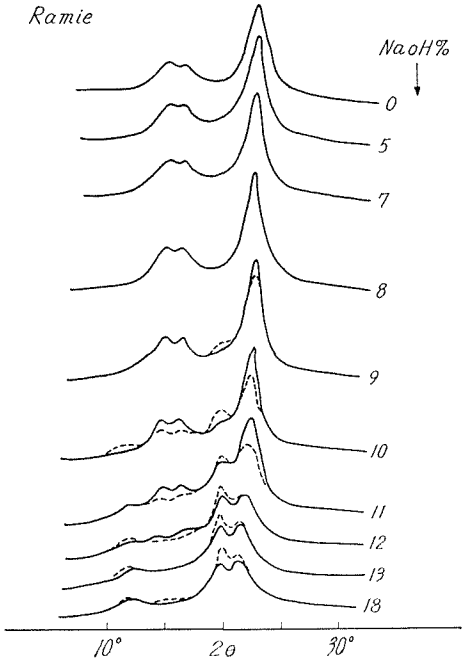

Fig. 1-A.

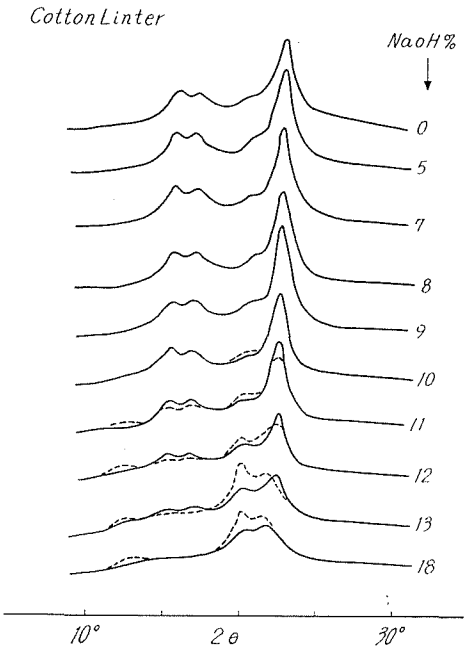

Fig. 1-B.

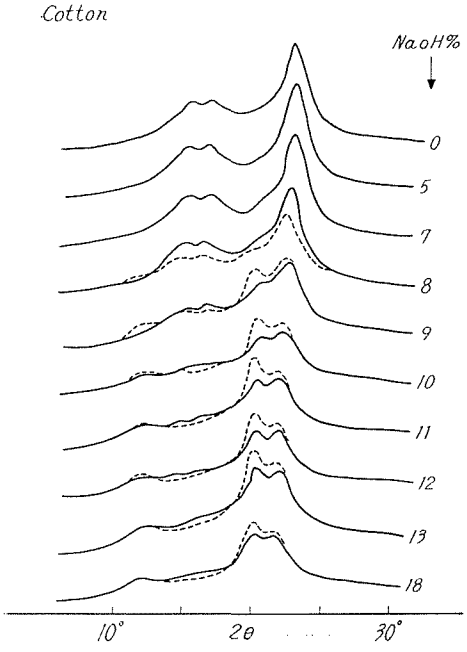

Fig. 1-C.

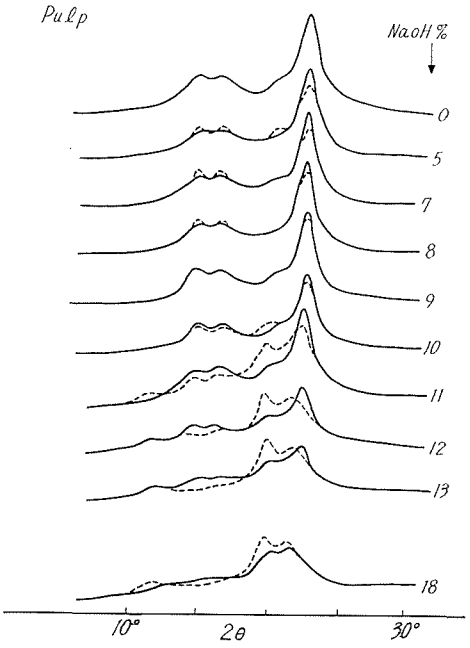

Fig. 1-D.

Fig. 1. X-Ray Diffractogram of Mercerized Cellulose.

で自記記録した。

走査はセルロースに対して角度 $2\theta=32^\circ\sim7^\circ$，Cu の (111) について $2\theta=46^\circ\sim41^\circ$ とし，特にこの場合 Scanning Speed を 1°/2min とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 前記試料をそれぞれの条件下でアルカリ処理した試料の反射法 X 線回折図を Fig. 1 に示す。この回折図を詳細に検べた結果，低アルカリ濃度域で各回折図が，ややシャープになることが観察された。この濃度域にミセル間隙反応が起るとする Hess 等の主張によれば，ミセルそのものは完全に保存される故，ミセルの大きさは変化せず，X 線回折図的にはいずれも同じプロフィルを与える筈である。しかしながら各干渉がシャープになるという実験結果は，結晶領域に何等かの変化を与えた事を示し，従ってこの領域でのアルカリ水溶液との反応はミセル間隙反応ではない様子を示している。

3.2 上記の点に関して，ラミーを試料として，低濃度アルカリ処理を行ない，得られた回折図を Fig. 2 に示す。回折図は，やはりシャープになってくる傾向を示している。

3.3 上記回折図から各干渉を分離し，半価幅からミセル幅の相対比を算出し Fig. 3 及び Table 1 に示した。この結果ミセル幅は幾分増大している事が判明した。さらに又，ラミー試料の (002) 干渉の，積分強度をパラメターとする結晶化度の変化を検べた結果を Fig. 4 に示した。結晶化度もミセル幅の検討結果と同様に増大する傾向にある。

3.4 ここでミセル幅の増大する理由に次の 2 点が挙げられる。

イ) より小さいミセルがセルロース II に転移し残存する未変化の，より大きなセルロー

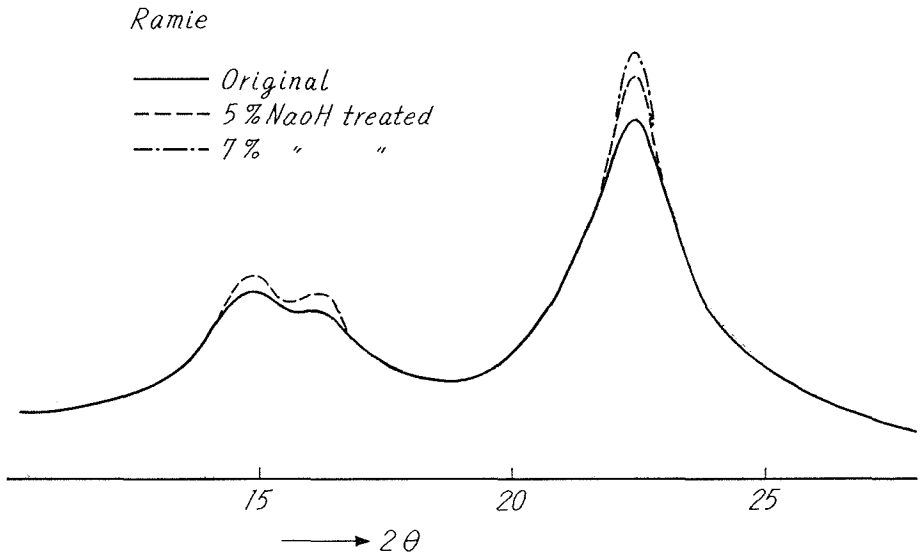

Fig. 2. Variations of X-Ray Diffractogram of low concentrated NaOH solutions.

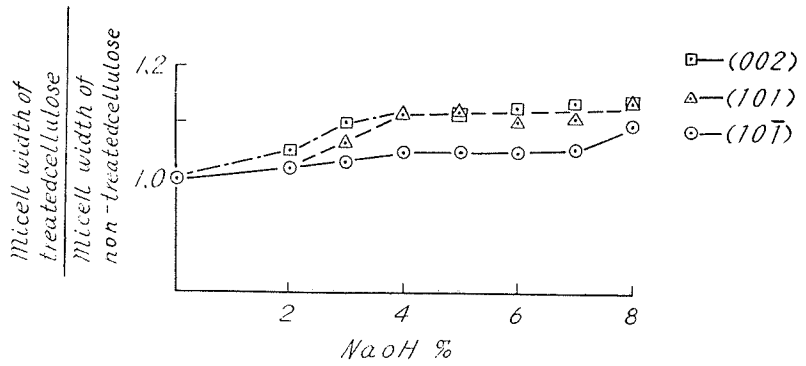

Fig. 3. Variations of Cell I-Micell width.

Table 1. Half width of (002) peak of Ramie

Original Ramie	1.65°
5% NaOH treated	1.52°
7% NaOH treated	1.52°

スIのミセルによってミセル幅が増大しているように見うけられる場合。

ロ）実際に結晶の成長がある場合。

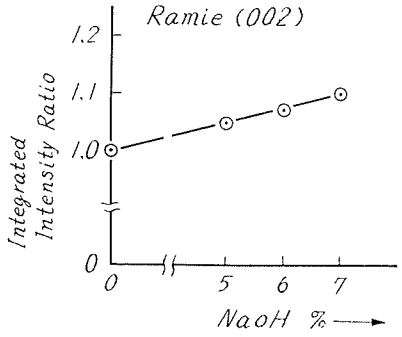

Fig. 4. Variation of Crystallinity treated with NaOH Solution of a few low concentration.

前者の場合，すなわち小さいミセルの，セルロースIIへの転移の有無について，ラミーを試料として，5% 苛性ソーダ水溶液で処理し，その溶解分を再生させX線回折を行なったところ，Fig.5で示す如くセルロースIIであった。図中点線で示される回折図は比較対照のために，18% 苛性ソーダ水溶液で処理，溶解分を除去後再生させた典型的なセルロースIIを示す。又それ等の半価幅を求めTable 2に示した。Fig. 5, Teble 2から溶

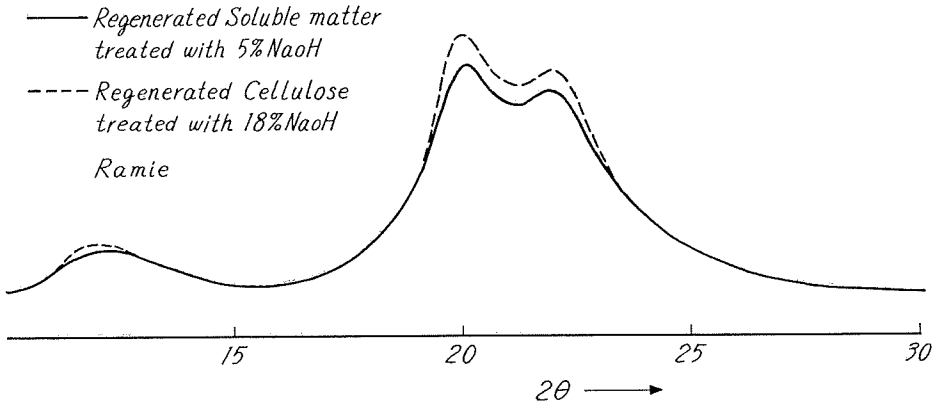

Fig. 5. X-Ray Diffractogram of Regenerated soluble matter treated with 5% NaOH Solution

Table 2. Half width of cellulose II and regenerated soluble matter treated with 5% NaOH solution Ramie

	(101)	(10$\bar{1}$)	(002)
Regenerated soluble matter treated with 5% NaOH solution	1.65	1.70	1.65
Cellulose II	1.65	1.50	1.80

解再生物はセルロースIIであり，しかも決して小さなミセル幅のものではないことが判った。イ)の仮定はこのような実験結果から否定される。次いで溶解再生物量0.6%と，残渣物のミセル幅増大分10%とから，より小さなミセルの消失により，相対的にミセル幅を増大せしめる可能性について検討するに，溶解再生物のミセル幅は−150 Åでなければならず，負の大きさをもったミセルは存在しない。この様な観点からしてもまたイ)の仮定は否定される。従ってミセル幅の増大する傾向は主として結晶の成長に拠るものと推察し，ミセル間隙反応を想定することは困難である。

3.5　ここでさらに5%苛性ソーダ水溶液でマーセル化した際の溶解再生物が，セルロースIIであった事に言及してみよう。この結果から次の2点が指摘出来よう。

イ）マーセル化開始濃度が従来から主張されていた濃度（10～12%）よりも遙かに低い濃度域に在る事。

ロ）溶解する様な非常に小さな構造物にあっては，アルカリ水溶液の滲透速度は，マーセル化反応に於いて律速段階ではなくなる。換言すれば律速段階となる滲透性の問題さえ解決されれば，きわめて薄い苛性ソーダ水溶液でマーセル化が可能となる。

3.6　Fig. 1から各種天然セルロースとも，同じアルカリ水溶液濃度処理で繊維状試料と粉末状試料との間にきわめて顕著な差があることが判明する。たとえばラミーの11%苛性ソーダ水溶液で処理した場合，生成するセルロースIIの量は，繊維状処理で50%，粉末状処理で80%，又アルカリ濃度が12%の場合は，繊維状処理で70%，粉末状処理で90%である。これらの事柄は，ラミーを粉末状下で11%アルカリ濃度で処理すれば，繊維状で12～13%濃度のアルカリ水溶液を用いて処理した場合と同程度の効果が期待できることを意味している。すなわち，粉末状試料では，より低濃度のアルカリ処理で同程度のマーセル化が達成される。又，このように繊維の処理形態を変化させただけでこれ程の差異を示すことは，アルカリ水溶液との反応様式がミセル反応よりもよりマクロな反応であることを如実に示している。

3.7　さらに，Fig. 1に示した実際のX線回折図から転移生成したセルロースIIの量をマーセル化度でFig. 6 A, B, C及びDに示す。これらの図は各種セルロースとも繊維状処理，粉末状処理の違いできわめて顕著な差がある事を示しており，ミセル反応よりはマクロな反応を想定した方が妥当である。

又，各種天然セルロースとも繊維状で処理する場合，20°C，2時間ではマーセル化が完結

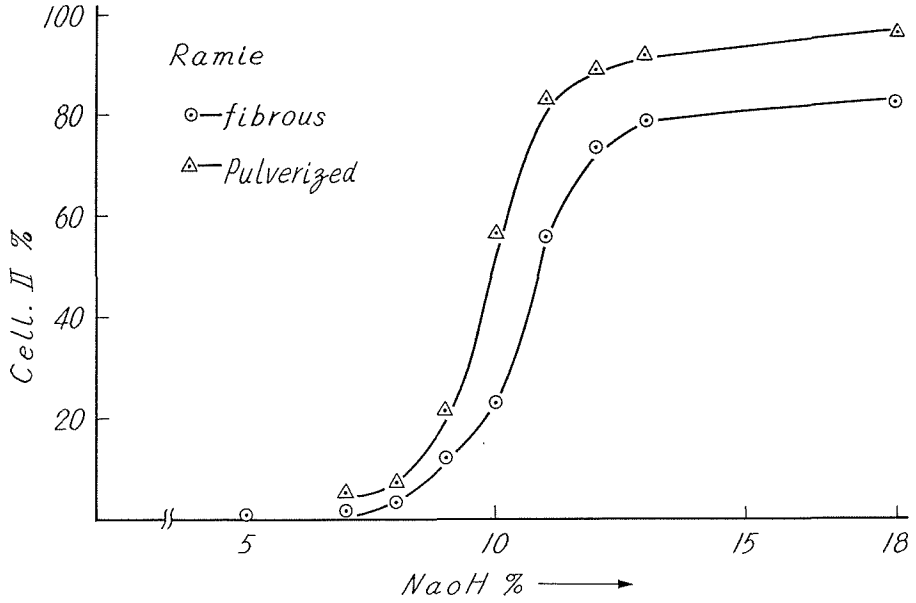

Fig. 6-A.

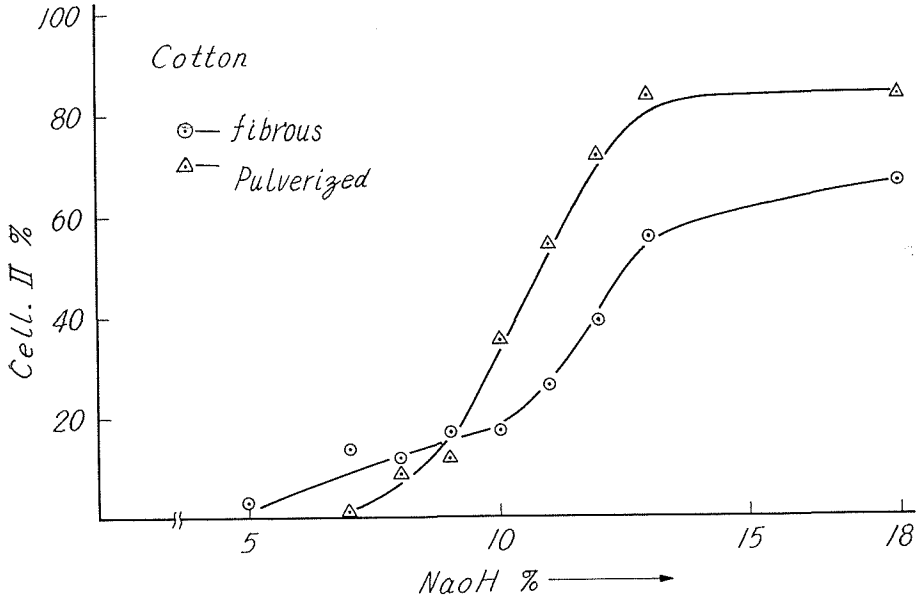

Fig. 6-B.

Fig. 6. Cell II-contents in cellulose treated with NaOH solution of sevral concentrations.

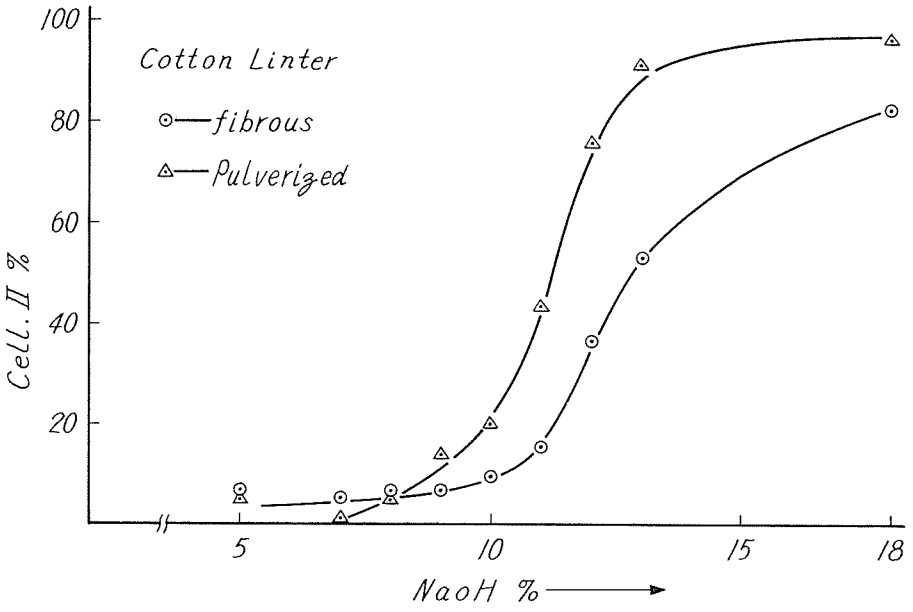

Fig. 6-C.

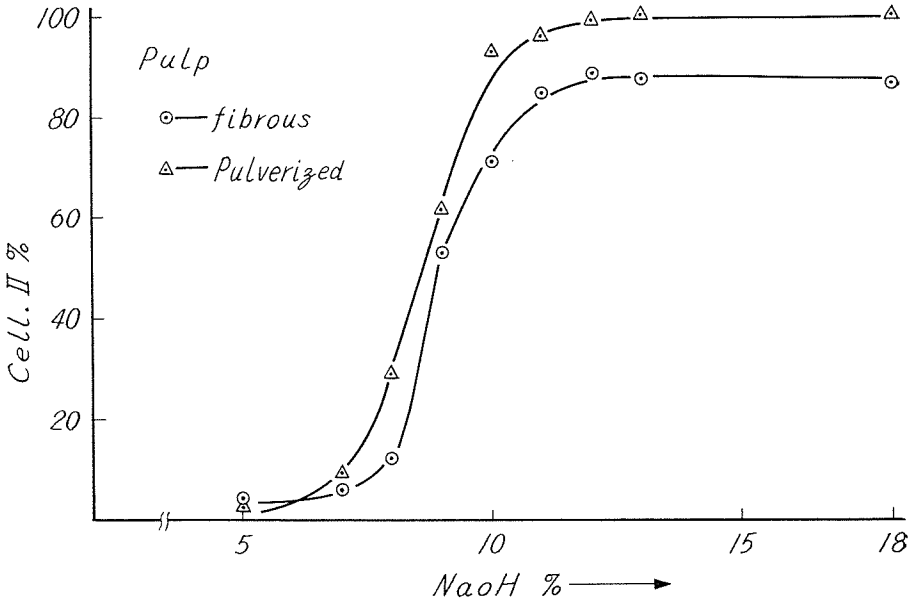

Fig. 6-D.

Fig. 6. Cell II-contents in cellulose treated with NaOH solution of sevral concentrations.

しないことが判明した。さらに又この一連の図から各種天然セルロースのマーセル化開始順位が判明する。すなわち曲線の極小値に相当する苛性ソーダ水溶液濃度をマーセル化開始濃度とすると，おおよその濃度で，下記の通りである。

1. ラミー	繊維状	7%	苛性ソーダ水溶液
	粉末状	5%	〃
2. パルプ	繊維状	5%	〃
	粉末状	5%	〃
3. 綿	繊維状	5～7%	〃
	粉末状	7%	〃
4. リンター	繊維状	5～7%	〃
	粉末状	7%	〃

以上を要約するに，先ず第1にミセル幅の減少をもたらさなかったこと，及び第2に繊維状，粉末状処理でのマーセル化度合の顕著な差異から，著者等は従来のミセル反応が如きミクロな反応を否定し，よりマクロな反応を主張するものである。

4. 反応の大いさに関する実験結果及び考察

ラミーを試料として，硝酸—無醋—醋酸系平衡不均一硝化繊維状試料を調製し，(硝酸度6.24%) アセトンで硝化物を除去後，(硝化度0.15乃至0.35%) アセトン中フィブリル分散状態下で所定の濃度の各種苛性ソーダ水溶液でアセトンを置換処理，前と同様の手順で再生，X線

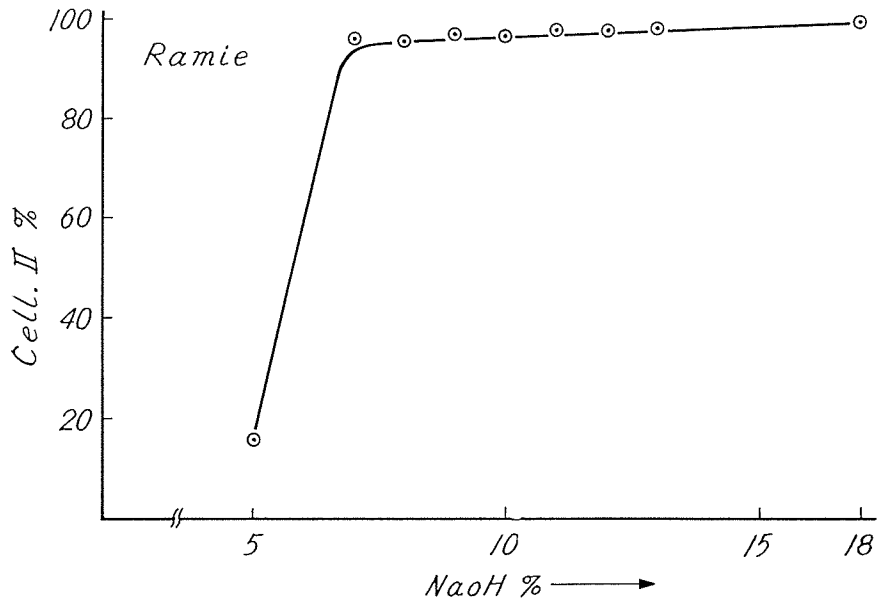

Fig. 7. X-Ray Diffractogram of fibrillar-mercerized Ramie

回折を行ない，マーセル化度を求めFig.7に示した。図から明らかな如く，7% 苛性ソーダ水溶液処理でフィブリル状のセルロースIはほぼセルロースIIに転移しており，このことからフィブリル以上のマクロな，すなわち繊維不均一反応が推定される。ただし，5% 苛性ソーダ水溶液処理で，マーセル化度10% を与えることからして，完全なる繊維不均一反応ではなく，一部フィブリル反応を含む繊維不均一反応であると考えられる。

5. 結　　論

5.1　低濃度の苛性ソーダ水溶液処理では，結晶化度が増大する傾向にある。この現象は再結晶化と考えられる。この低濃度域に於けるマーセル化反応の有無はつかめなかった。又結晶化度が増大はしているものの，マーセル化反応が結晶領域内に迄及んだか否か，或いはその反応度合の定量的関係は明確ではない。しかし乍ら，この濃度域に於けるミセル間隙反応を主張するのは必ずしも妥当でない。

5.2　単なる物理的形態の差異だけによるマーセル化度に顕著なる差があることから，ミセル反応は否定される。

5.3　各種天然セルロースのマーセル化開始濃度が異なる事は，それ等セルロースの微細構造がアルカリ水溶液の滲透性を左右し，従って，マーセル化反応に影響を与えていることを示している。さらに又，マーセル化平衡濃度が従来から主張される如き，約12% アルカリ水溶液濃度ではなく，フィブリル分散下でのアルカリ処理の場合のように，良好なる滲透性を与える場合には，5～7% 程の低濃度にあることが判明した。このように，滲透性の問題さえ解決されれば，はるかに低い濃度でのマーセル化反応が可能である。

5.4　最後に，反応の大きさに関する結果及び考察から，著者等は，天然セルロースのアルカリ水溶液との反応様式は，一部フィブリル反応を含む繊維不均一反応が支配的である，と推定する。

終りにのぞみ，当研究を終始御指導下さった林治助先生に厚く御礼を申し上げます。又，実験を手伝って下さった赤塚公君に末辞ながら謝意を表す次第です。

文　　献

1) J. R. Katz und H. Mark: Z. f. Elektroch. Bd. **31**, 105 (1925).
2) Susich und Wolff: Z. f. physik. chemie. Bd. **7-8**, 221 (1930).
3) K. Hess und C. Trogus: Z. f. physik. chemie. Bd. **11-12**, 381 (1930-31).
4) 桜田・淵野: 理研彙報, **11** 497 (1932).
5) Schramek: Kolloid Bei hefte. **40** 87 (1934).
6) 例えば，渡辺・林・高井: 日本化学会第17年会講演要旨集, p. 290 (1964).