



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セルロースIII (III_[I]およびIII_[II]) の生成条件およびIII_[I]からI' への転移条件
Author(s)	林, 治助; 末岡, 明伯; 渡辺, 貞良
Citation	北海道大學工學部研究報告, 75, 83-91
Issue Date	1975-07-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41279
Type	departmental bulletin paper
File Information	75_83-92.pdf



セルロース III (III_I および III_{II}) の生成条件 および III_I から I' への転移条件

林 治 助* 末 岡 明 伯* 渡 辺 貞 良*

(昭和49年9月30日受理)

Experimental Conditions for Complete Transition to Cellulose III from I or II

Jisuke HAYASHI, Akinori SUEOKA and Sadayoshi WATANABE

(Received September, 30, 1974)

Abstract

In general, Complete transition to cellulose III from I or II is rather difficult. The experimental conditions for the complete transition were examined. It was clarified that the following conditions must be met.

Namely, when the reaction vessel, cellulose fiber and liquid ammonium was dried sufficiently, the drying condition was maintained during the production reaction of ammonium-Cellulose complex, and the evaporation of ammonium from this complex occurred, and evaporation proceeded slowly at lower temperatures (approximately -20°C).

Cellulose III_I derived from cellulose I was backed completely to cellulose I' by treatment with water at 150°C.

1. 緒 論

Barry らは¹⁾セルロース I (以下 Cell. I と略記する) または II を液体アンモニアに浸漬しアンモニアセルロースを生成した後, Cell. III が得られることを見出した。その後, Segal らは²⁾セルロースをエチルアミン等のアミン類に浸漬した後, これを取り除くことによっても Cell. III が得られることを報告している。著者らは³⁾ Cell. I および II から生成した Cell. III は異なる結晶構造を有することを明らかにし, Cell. III_I および III_{II} に区別した。

Cell. III (III_I および III_{II}) の単位胞については前報に述べたように研究者によってかなり異なった値が報告されている。これは測定上の問題と共に, Cell. III への転移率の相違が大きく原因しているものと思われる。比較的古い研究は皆写真法によって行われているため Cell. III への転移率は明確ではないが, ディフラクトメーターによる Segal²⁾, O'Corner⁴⁾ らの報告ではその回折図から見て多量の出発原料の構造が残存しており, 完全転移物でない試料の結果を基にして議論している。また Cell. III の生成に関し, アンモニアセルロースからアンモニアを飛散させる温度について -5°C 以上が必要との報告もあるが⁵⁾, それが得られる試料にどのように影響するかについて全くふれていない。そこで本研究では完全な Cell. III を得るための条件について検討を行った。

Clark らは⁶⁾ Cell. I からの III (III_I) を水中煮沸処理すると Cell. I へ戻ると報告した。著者らは⁷⁾この III_I の煮沸処理物は天然セルロースの Cell. I とは異なり, “Cell. I'” と区別す

* 応用化学科 第四講座

べき結晶変態であることを明らかにした。従来この転移に関し研究者により転移率がまちまちだったり、この生成条件について明確な説明はなされていない。

本研究ではこの Cell. I' への生成に関し、最も重要な生成要素はなにか、また試料の結晶性と転移率の関係等に注目し検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

天然セルロース (Cell. I) としてラミー、コットン、バロニアセルロース等を Cell. II としてフォルチザン、強力人絹、マーセル化ラミー等を用いた。

2.2 液体アンモニア処理

Cell. I または II 試料を液体アンモニア中 -80°C 、20 時間浸漬した。その後 -20°C (氷 + NaCl)、 -5°C (氷 + 水中で行ったが、浴温はアンモニアの気化により 0°C から -5°C に降下する。) および 20°C (20°C 水中) でアンモニアを気散させた。

2.3 水熱処理および加水分解処理

水熱処理および 2.4 N-HCl 加水分解処理方法は前報で述べた方法に従った⁹⁾。

2.4 各種溶液中での熱処理

極性の異なる次の溶液中で 100°C 、1 時間熱処理した。

ニトロベンゼン (双極子モーメント D.M, 4.21)
酢酸 (D.M, 1.73)
エタノール (D.M, 1.69)
メタノール (D.M, 1.69)

2.5 Cell. I' + III_I 混合 X 線図における Cell. I' 含量の求め方

Cell. III_I から I' への転移の際に見られる Cell. I' と III_I の混合 X 線図からの I' の含量測定は、Cell. I の部分マーセル化物中の Cell. II の割合を求めた Rånby の方法⁹⁾によった。

図 1 A は Cell. III_I (ラミー→III_I) X 線回折図 (粉末法) で、

$$R(\text{III}_I) = 2a/(2a+b)$$

とする。

a ; (101) 干渉強度, $2\theta = 11.7^{\circ}$, b ; I' の (101) および (10 $\bar{1}$) の 2θ の平均の値として 15.0° の時の干渉強度。

即ち、

$$R(\text{III}_I) = 2I_{11.7^{\circ}}/2I_{11.7^{\circ}} + I_{15.0^{\circ}}$$

同様に、B の Cell. I' (III_I を水中 150°C 中、1 時間処理) の回折図から

$$R(I') = 2c/2c+d = 2I_{11.7^{\circ}}/2I_{11.7^{\circ}} + I_{15.0^{\circ}}$$

C の混合図折図から

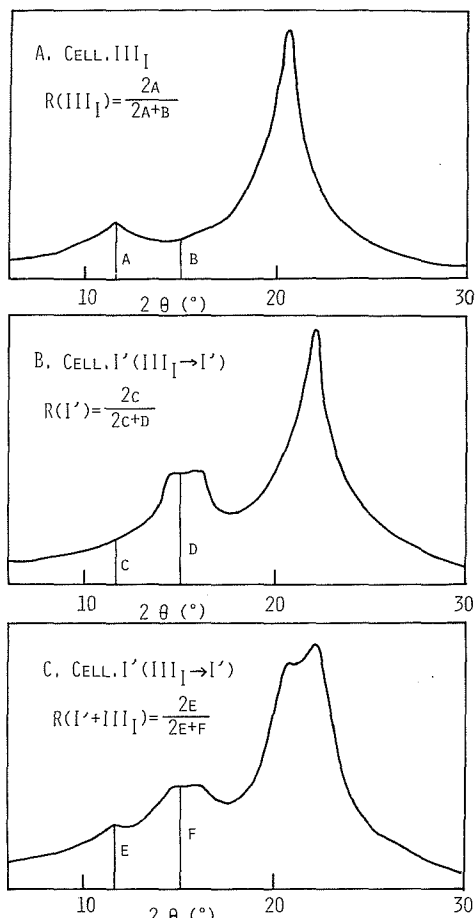


Fig. 1 Method of detamination of Cell. III_I content

$$R(I' + III_I) = 2c/2c + d = 2I_{11.7^\circ}/2I_{11.7^\circ} + I_{15.0^\circ}$$

とした時 Cell. I' の含量は

$$\text{Cell. I' (\%)} = \frac{R(III_I + I') - R(III_I)}{R(I') - R(III_I)} \times 100$$

の値として定義される。

3. 結果および考察

3.1 完全な Cell. III_I の生成

液体アンモニアを用い Cell. I または II を Cell. III (III_I または III_{II}) に転移させる際、水分の存在は Cell. III への転移率を低下させる。原料セルロース、アンモニアガスおよび反応器内部を十分乾燥させると共に、アンモニアを気散させる時、凝縮水等によって試料が吸湿しない様に十分注意しなければならない。そうしなければ Cell. III の他に出発原料が混入したり、非晶化する傾向の生じることがわかった。

図 2 A はラミーを液体アンモニアに浸し -80°C で 20 時間反応させた後、 -20°C でアンモニアを気散させたもので、完全な Cell. III_I の回折図 (反射法、赤道線走査) である。

D はラミーを十分乾燥せず、また反応器内の水分も十分除去せず液体アンモニア処理した結果である。これによると、Cell. III_I の干涉の他に $2\theta = 14.8^\circ, 16.1^\circ$ および 22° に干涉が現われ Cell. I が残在していることを示している。

C はラミーを液体アンモニア水、 -80°C 、20 時間反応させた後、反応器を大気にさらしたままアンモニアを -20°C で気散したもので、気散時に水が混入している。これによると、 $2\theta = 11.8^\circ$ の Cell. III_I の (101) 干涉の他に $2\theta = 15.0^\circ$ 付近にも干涉が現われ、III_I の (101) + (002) 干涉が広角側に位置していることから、Cell. I (又は I') が混入していると考えられる。また回折図が全体的にブロードになっている。

B' はラミーを液安中に浸漬後、アンモニアを気散する際、水が C より多量に存在し、気散温度が 20°C と高温で行ったものである。これによると、 $2\theta = 22^\circ$ 付近の干涉から、Cell. I (又は I') が多く存在し、しかもかなり非晶化された回折図を与えている。

上記の結果から Cell. III_I への転移に関して次のことがわかった。D から繊維または反応容器中に水が存在すると、反応は部分的にしか起こらない。これは、反応を -80°C と低温で行うため (アンモニアの沸点が -80°C なのでそれ以下の温度で行う必要がある) 繊維に付着している水が、凍結し繊維内部への液体アンモニアの浸漬を阻害するためと思われる。C から、アンモニアを気散する際、水が混入すると完全な III_I は得られず、I 又は I' が混在してくる。アンモニアセルロースを 0°C でしかも短時間水処理しただけで、80%以上 Cell. I' へ転移するので、この気散時の少量の水の存在でも Cell. I' へ転移するものと思われる。このように、気散時に多量の水が混在すると、完全な III_I は生成されず、多くの Cell. I' を生成する。また B およ

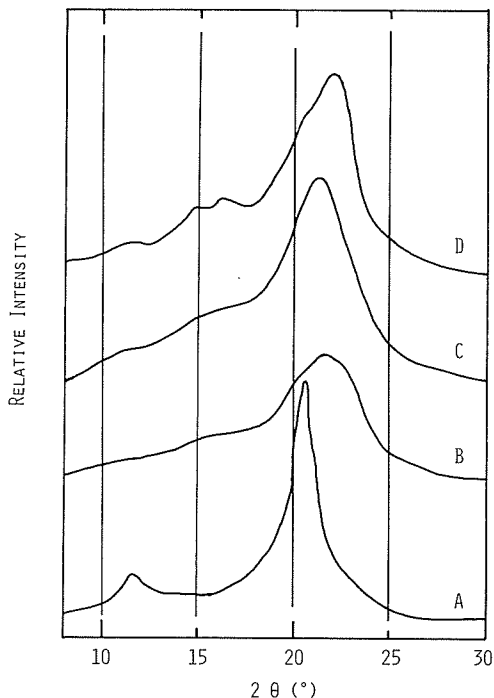


Fig. 2 X-ray diffractograms (equatorial tracing) of Cell. III_I obtained by various regeneration treatment

び C の結果から生成物の非晶化は気散温度が高い場合と揮散時に水の混存する場合の両方で起こることを示している。

そこで繊維を液体アンモニアに浸漬（アンモニアセルロースが生成される）した後のアンモニアの気散速度について検討した。

図 3 はラミーを十分乾燥した後、A は -20°C 、B は -5°C 、そして C は 20°C でアンモニアを気散した試料の赤道線走査図である。これによると、いずれも $2\theta=11.7^{\circ}$ および 20.6° に干渉が現われる。また $2\theta=22.5^{\circ}$ の Cell. I の (002) または I' (002) ($2\theta=22.1^{\circ}$) 付近に干渉の混在していることも認められず、共に Cell. III_1 へ転移している。しかし、B は A に比べ干渉がブロードで、特に C はそれが顕著になっている。即ち、干渉幅が、気散速度（湿度）を大きくするに従って、大きくなり結晶性の減少することが分かった。

同様の結果が、図 4 のコットン→アンモニアセルロース→ III_1 および図 5 のフォルチザン→アン

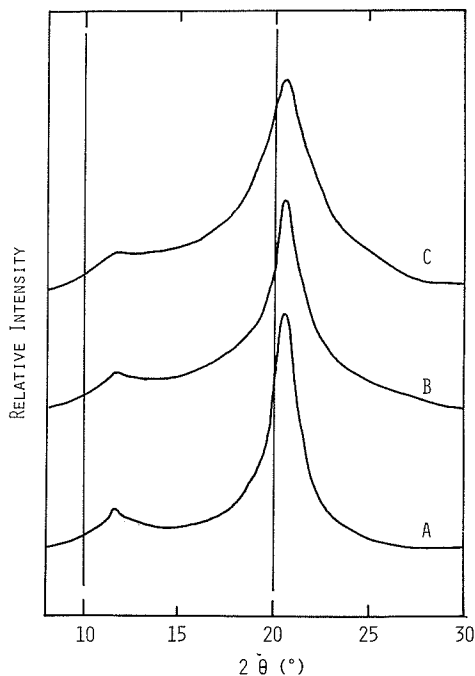


Fig. 3 X-ray diffractions (equatorial tracing) showing effect of regenerated treatment on NH_3 -Cellulose (Ramie). Dispersion NH_3 ; A at -20°C , B at -5°C , C at 20°C

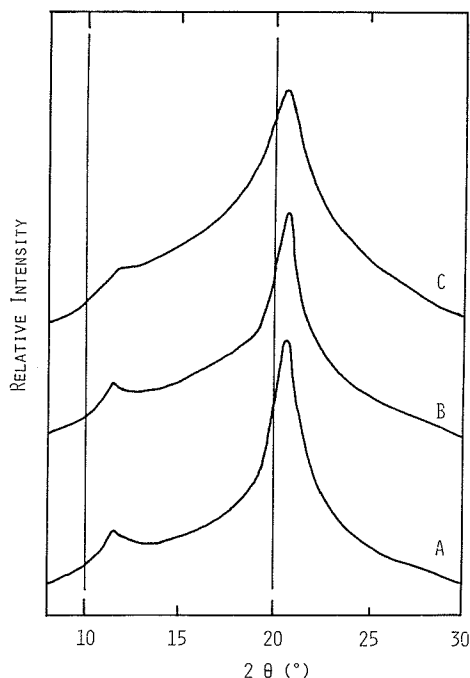


Fig. 4 X-ray diffractograms (equatorial tracing) showing effect of regenerated treatment on NH_3 -cellulose (Cotton). Dispersion NH_3 ; A at -20°C , B at -5°C , C at 20°C

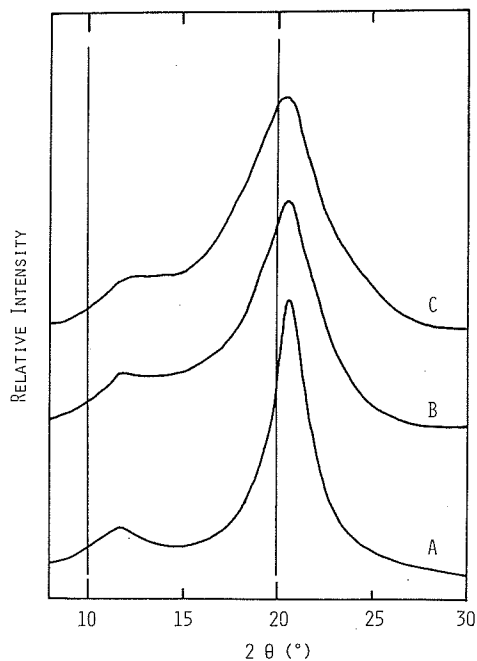


Fig. 5 X-ray diffractograms (equatorial tracing) showing effect of regenerated treatment on NH_3 -cellulose (Fortisan). Dispersion NH_3 ; A at -20°C , B at -5°C , C at 20°C

モニアセルロース→III_{II} の場合にも得られた。即ち、気散温度を高くすると、Cell. III_I または III_{II} は得られるが回折図はブロードになり結晶性が低下する。。

これは、アンモニアセルロースの状態から、アンモニアを急速に気散させるとセルロースへの再結晶化を十分行われず、結晶性の低下が起ったものと思われる。

以上のことから結晶性が高く完全な Cell. III を生成するには、繊維および反応器を十分乾燥し、アンモニアガスを十分脱水すること、そして反応中およびアンモニアを気散する際に水が混入しないようにし、気散速度を遅くするため十分低温 (−20°C 付近) でアンモニアを気散することが必要である。

従来、Cell. III に関する報告で、十分転移していなかったり、または結晶性の悪いものが多い。これら報告における単位胞のディメンジョンの値が一定していなかったのは上記のいずれかの点が原因しているものと思われる。

3.2 Cell. III_I から I' への転移条件

図 6 A および B は Cell. III_I (ラミー→III_I; 図 A-A) と Cell. I' (I→III_I→I'; 図 6 B-K, 後述するが III_I を水中 150°C, 1 時間処理し完全な I' を得た) を各混合割合で混合した試料の X 線回折図である。この回折図で、III_I の (101)+(002) ($2\theta=20.6^\circ$) と I' の (002) ($2\theta=22.1^\circ$) の干渉強度を比較することにより、III_I から I' への転移率を判断することが出来る。この値はまた 3.5 に示した Rånby 法による転移率の値とほぼ一致することを認めた。

(a) 処理時間と転移率の関係 図 7 は Cell. III (ラミー→III_I) を各種時間、水中 100°C 処理した試料の X 線回折図である。これによると、1 分間の煮沸処理で 50% Cell. I' へ転移し、5 分間で 60%, 1 時間で 70%, さらに 10 時間処理で 80% 転移し、それ以上処理しても転移率はほとんど変わらなかった。これらのことから、反応は短時間処理で大部分起こり、1 時間程度の処理でほぼ限界に達し、100% の転移は起こらないことが分かった。

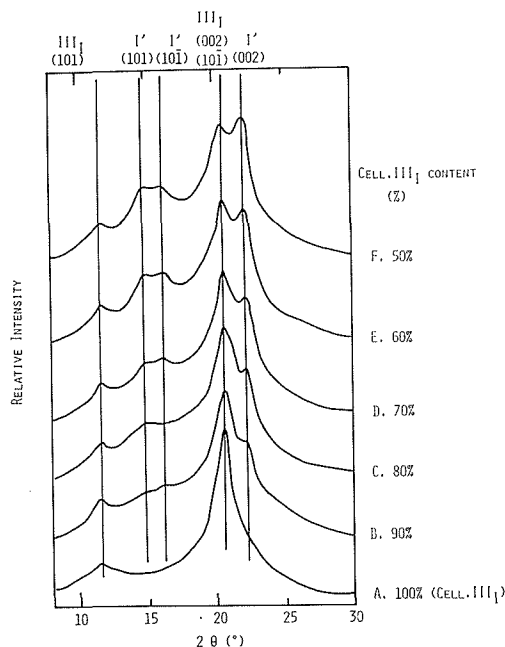


Fig. 6 A Mechanical mixed diffractograms (powder diagrams) of Cell. III_I and Cell. I' (I'→III_I→I')

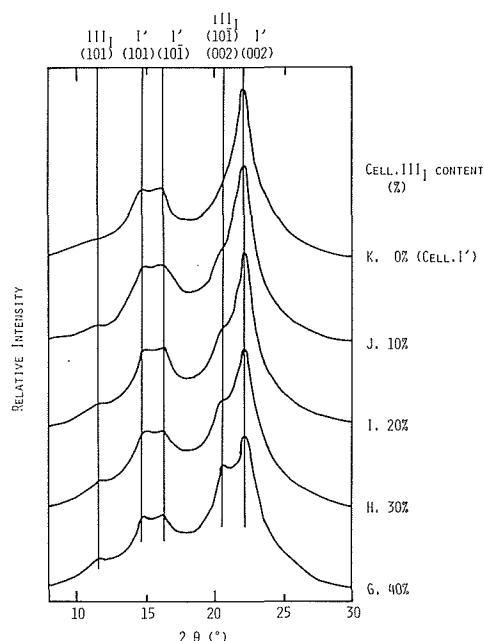


Fig. 6 B Mechanical mixed diffractograms (powder diagrams) of Cell. III_I and Cell. I' (I'→III_I→I')

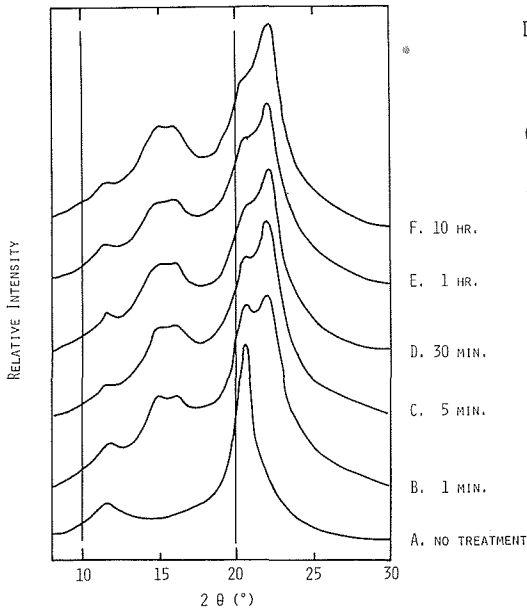


Fig. 7 X-ray diffractograms (equatorial tracing) showing effect of treatment with water at 100°C for various times

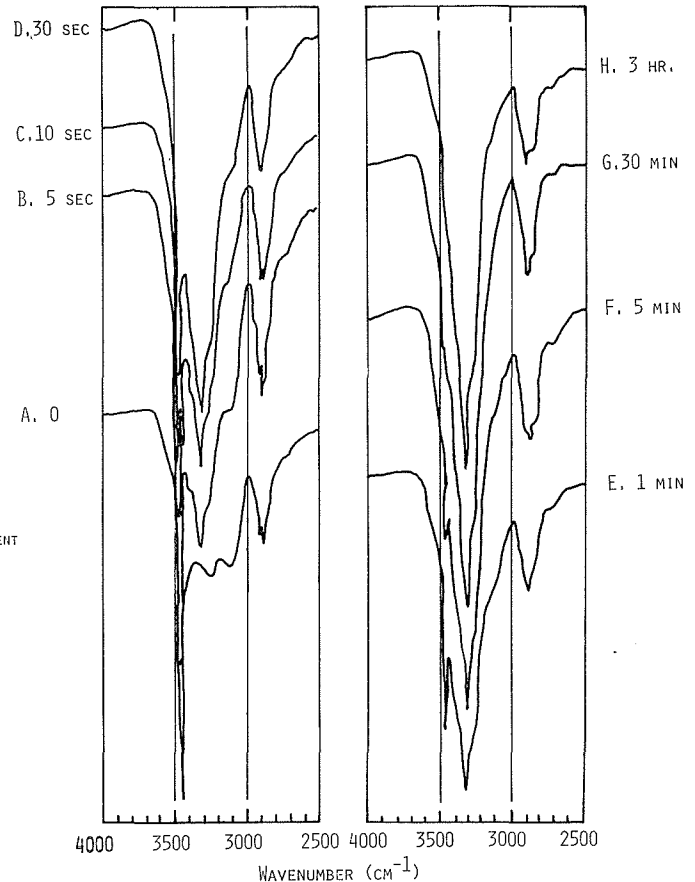


Fig. 8 Infrared spectra in 3μ region showing effect of Cellulose treatment with water at 100°C for various times

また赤外線吸収スペクトルの測定も行った。図8は Valonia からの III_I (A) を水中 100°C で各時間処理した試料の赤外線吸収スペクトル図 (3μ 領域) である。III_I と I' (又は I) とでは、OH 伸縮振動の主吸収が前者は、3,470 cm⁻¹、後者は 3,340 cm⁻¹ に現われ、明確に区別される。これによると、10 秒間処理で 50%，30 分間処理でほぼ限界に達し、それ以上処理してもほとんど変化しない。また、ラミー→III_I に比べ転移速度がやや早い、これは、試料として大変薄い膜を用いたため処理効果が有効になったためと思われる。

(b) 処理温度と転移率の関係 図9 A, B は Cell. III_I (ラミー→III_I) を水中、1 時間各種温度で処理した試料の X 線回折図である。表1は処理温度と転移率 (%) の関係を示したものである。

これによると、50°C と比較的低い温度でも 20% の転移が見られ、80°C で 50%，そして 120°C では 80% と処理温度の上昇と共に転移が起こり、150°C 処理で完全な Cell. I' が得られた。

Table 1 Relationship between conversion ratio (%) into Cell. I' and treated temperature with water for 1 hr. on Cell. III_I

T (°C)	50	80	100	120	150	180	210
Conversion ratio (%)	20	50	70	80	100	I' + IV _I	IV _I

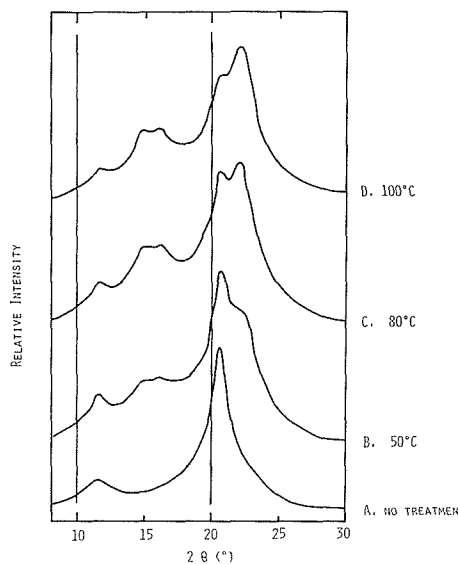


Fig. 9 A X-ray diffractograms (equatorial tracing) showing effect of treatment with water for 1 hr. at various temperature on Cell. III_I

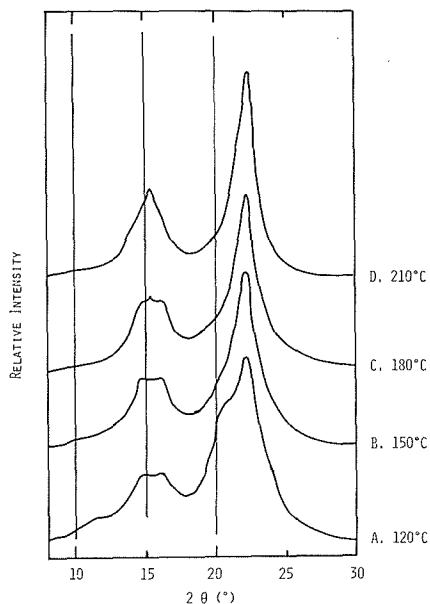


Fig. 9 B X-ray diffractograms (equatorial tracing) showing effect of treatment with water for 1 hr. at various temperature on Cell. III_I

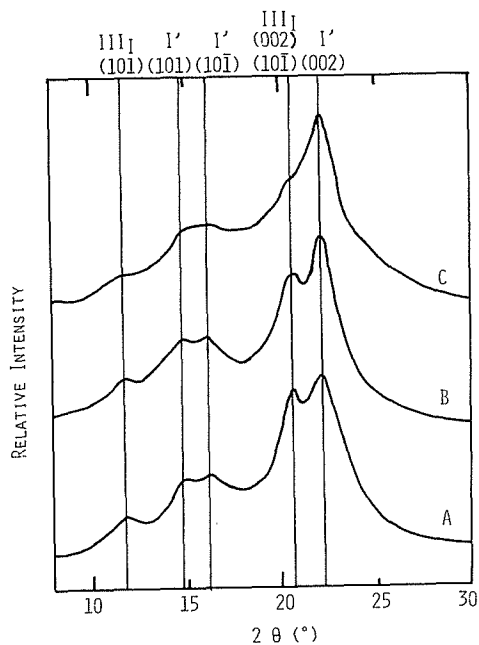


Fig. 10 X-ray diffractograms (equatorial tracing) of Cell. III_I (Cotton) treated with water at 100°C for 1 hr. Water treated Cell. III_I dispersed NH₃; A at -20°C, B at -5°C, C at 20°C

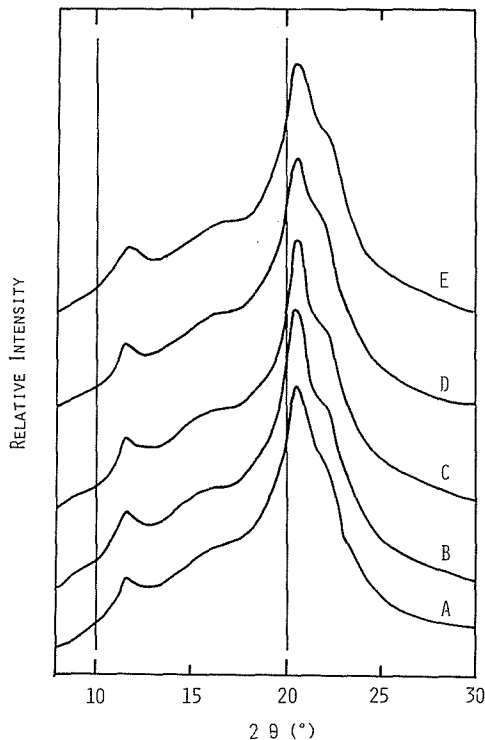


Fig. 11 X-ray diffractograms (equatorial tracing) showing effect of various treatment on Cell. III_I. Treated; A with water at 10°C for 5 min., B with methanol at 100°C for 1 hr., C with ethanol at 100°C for 1 hr., D with nitrobenzene at 100°C for 1 hr., E with glacial acetic acid at 100°C for 1 hr.

Table 2 Dipole moment of various solvents

Methanol	Ethanol	Acetic-acid	Nitro-benzen	H ₂ O
1.69	1.69	1.73	4.21	1.94

このように完全な Cell. I' を得るには十分な高温処理が必要であるが、高すぎると 180°C (図 9 B-C) では Cell. I' の他に Cell. IV_I が生成し、さらに 210°C 処理 (図 9 B-D) では完全な Cell. IV_I が得られるという興味ある結果が得られた。Cell. III_I から IV_I への転移において、グリセリン処理では 240°C 以上の温度が完全な IV_I を得るために必要であるが、水はグリセリンより極性が大きく熱伝導効果が大きいので、210°C 処理で III_I→I'→IV_I の反応が完全に起こったものであろう。

(c) 試料の結晶性と転移率の関係 図 10 は図 4 のコットンからのアンモニアセルロースを、-20°C (A), -5°C (B) および 20°C (C) でアンモニアを気散させて得た結晶性の異なる Cell. III_I を水中 100°C, 1 時間処理した試料の X 線図である。これによると A は 50%, B は 60% そして C は 80% I' へ転移し、結晶性が低いほど転移が容易であることを示している。ラミーからの Cell. III_I についても同様の傾向が認められた。即ち図 3 A の Cell. III_I は 70%, B は 80% そして C はほぼ完全に Cell. I' へ転移した。ただし図 3 C の水熱処理物は、図 10 C にも見られる様に回折図はブロードであり結晶性は悪い。

(d) 各種溶媒と転移率の関係 Cell. III_I から I' への転移において溶媒の極性が関連しているか否か知るため、極性の異なる溶媒で Cell. III_I の熱処理を行った。

図 11 B はメタノール, C はエタノール, D はニトロベンゼン, E は水酢酸の各種溶媒中で Cell. III_I (ラミー→III_I) を 100°C で 1 時間処理した試料の X 線回折図である。表 2 は、各溶媒の双極子モーメントの値を示したものである。

図 11 によるといずれも 10~20 % と一部しか Cell. I' への転移は起こっていない。A は III_I を水中 10°C, 5 分間浸漬した試料で 10% I' へ転移することを示している。B~E 試料は熱処理後いずれも冷水 (約 10°C) で洗浄しているので、A に示した効果が含まれているものと考えられるので、実質的には、いずれもほとんど I'

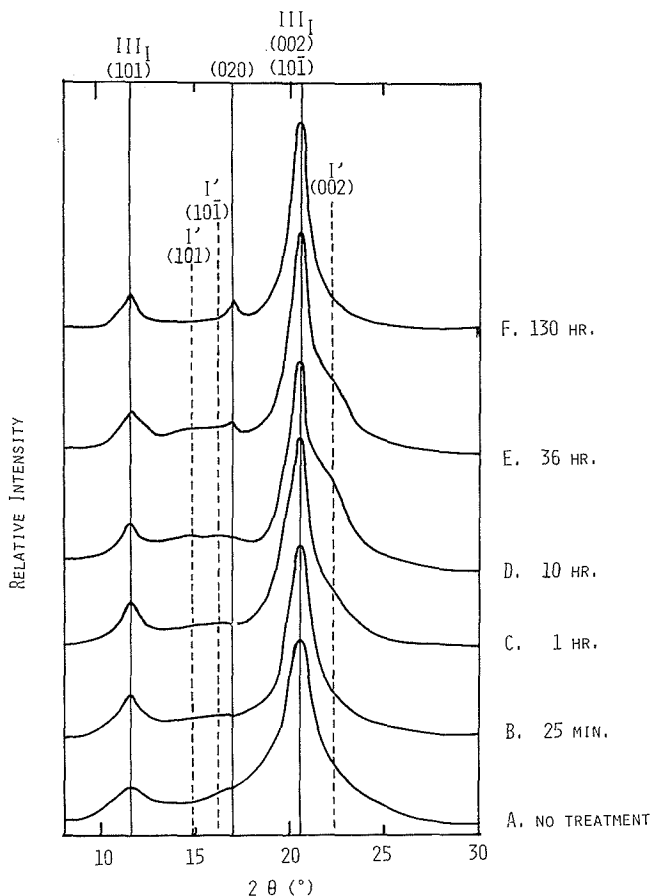


Fig. 12 X-ray diffractograms (powder diagrams) of Cell. III_I hydrolyzed with 2.4 N-HCl at 150°C

への転移が起こっていないものと判断される。双極子モーメントが水に比べ2倍以上もあるニトロベンゼンによる熱処理でもほとんど転移は起こらない。また熱処理温度を上げエタノール中 160°C で処理してもほとんど転移しなかった。(10%転移)

セルロース I 系における IV_I は高温、長時間酸加水分解処理すると I へ転移する。そこで Cell. III_I の酸加水分解処理 (2.4 N-HCl) (100°C) を行なった。その結果を図 12 に示す。これによると、1 時間処理 (c) で $2\theta=15^\circ$ および 22° 付近にふくらみが現われ、10 時間処理でそれらがさらに強くなる。しかし、さらに長時間処理するとそのふくらみが減少し、100 時間以上 (IV_I は 100 時間処理で I へ転移する) 130 時間処理するとふくらみは完全に消滅し、大変結晶性のよい Cell. III_I が得られる。特に III_I 特有の強い (020) 干渉が認められる。上記のように Cell. III_I は、IV_I とは異なり Cell. I への転移は認められなかった。

このように、Cell. III_I から I' への転移には溶媒の極性はほとんど関係はなく、また酸加水分解処理でも転移は起こらず、この転移には水のみが必要であることを示している。

セルロースエステルやビスコースを非水溶液で再生すると非晶化が起こるが、水溶液では結晶性試料が得られることや、面配向の生成機構において水が重要な意味をもつことなど、セルロースと水との間に、いまだ十分解明されていない特異な関係がある。上記の結果について、十分な説明は出来ないが、このセルロースと水との関連性が原因の一つになっているものと予想される。

以上のことから III_I から I' への転移には、処理媒体として水が必要であり、反応は比較的早い時間（ほぼ 1 時間）で限界に達し、それ以上処理してもほとんど転移率は変わらない。また転移には処理温度が重要な要素であり完全な I' を得るには 150°C 処理が必要である。そして、結晶性の低い III_I ほど I' へ転移しやすいこともわかった。

引用文献

- 1) Barry, A. J., F. C. Peterson: J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) p. 333.
- 2) Segal, L., L. Loeb: J. Polym. Sci., 13 (1954) p. 193.
- 3) 林 治助・末岡明伯・大北順二・渡辺貞良: 日本化学会誌, 1973 p. 146-152.
- 4) O'Corner, R. T., L. Segal: J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) p. 2807.
- 5) Mann, J., H. J. Marrinan: Trans. Faraday Soc., 52 (1954) p. 177.
- 6) Clark, G. L., E. A. Parker: J. Phys. Chem., 41 (1937) p. 777.
- 7) 末岡明伯・林 治助・渡辺貞良: 日本化学会誌, 1973 p. 594-602.
- 8) 林 治助・末岡明伯・渡辺貞良: 日本化学会誌, 1973 p. 153-159.
- 9) Rånby, B. G.: Acta. Chem. Scand., 6 (1952) p. 116.