



Title	エステル化法によるマーセル化度の判定法
Author(s)	林, 治助; Hayashi, Jisuke; 木村, 規矩也 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 75, 125-135
Issue Date	1975-07-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41285
Type	departmental bulletin paper
File Information	75_125-136.pdf



エステル化法によるマーセル化度の判定法

林 治助* 木村規矩也* 安芸元幸* 渡辺貞良*

(昭和49年9月9日受理)

Estimation of Degree of Mercerization by Esterification Method

Jisuke HAYASHI, Kikuya KIMURA, Motoyuki AKI and Sadayoshi WATANABE

(Received September 9, 1974)

Abstract

The minimum concentration of NaOH solution required for complete mercerization of natural cellulose fibers depends on their crystallinity

And the degree of mercerization is estimated by the content of cellulose II in the fiber mercerized which is then regenerated with water.

In this paper, nitration and acetylation of natural cellulose fibers mercerized with NaOH solution of various concentrations and then regenerated was carried out.

The degree of esterification of natural cellulose fibers dropped at a given concentration of NaOH solution characteristic to each fiber. And this concentration agreed well with the concentration required for the transition to cellulose II as estimated by X-ray method.

It was considered that the drop of reactivity was not based on the crystalline structure of cellulose II.

A series of treatment of relaxation by NaOH solution, hydration and drying of fibers, formed new strong hydrogen bonds between the microfibrils or fibrils. Fibers with a lower crystallinity allowed permeation into their inner part with NaOH solution of lower concentrations and formation of the new hydrogen bonds were seen.

It was considered that the new hydrogen bonds disturbed permeation of reagents related to esterification and gave rise to the drop of reactivity.

1. 緒 言

ビスコース製造においてセルロースのマーセル化を行うが、セルロース原料のマーセル化反応性を見る手段として、試料を各種濃度のカセイソーダ水溶液に浸漬して、マーセル化した後水洗してセルロース II の含量を見る方法がある。この方法はマーセル化されたセルロースが、水洗でセルロース I から II へ転移すると仮定している。この仮定は必ずしも正しくないが、反応性の一つの目安として有効である。Rånby¹⁾ は、X 線法でセルロース II の含量を測定し、セルロース II への転移はセルロース繊維の種類により、特定のアルカリ濃度で急激に起こること、結晶性の低いもの程低濃度のアルカリで II へ転移することを報告している。

剝離パルプと未剝離パルプのマーセル化反応性をこの方法で測定せんとしたが、この両者のよ

* 応用化学科 第四講座

うに反応性にあまり大きな差がない場合、X線法だけではそのセルロース I と II の分率の出し方の精度から反応性の判定に不安がある。

セルロースの酢化反応において、マーセル化セルロースおよびレーヨン (セルロース II) は天然セルロース (セルロース I) に比べ、反応性が悪いことが知られている²⁾。また、渡辺³⁾は無水酢酸、酢酸、硝酸混酸による硝化において、マーセル化セルロースの反応速度、平衡硝化度が共に低いことを報告している。この性質を利用し、新しいマーセル化判定法を確立せんとした。

2. 実験方法

2.1 試料

精製ラミー、精製リンター、北洋材およびブナの溶解用サルファイトパルプの外層剥離物および未剥離物を用いた。パルプの外層剥離法は前報の方法による。北洋材およびブナの外層剥離率はそれぞれ 96%および 83%であった。

2.2 マーセル化

上記試料を 5%から 17.8%の各種濃度のカセイソーダ溶液中に、20°C で 2 時間浸漬した。液量は試料 1 g 当たり 50 cc とした。反応終了後十分水洗し、さらに 1%酢酸溶液中に 20°C で 24 時間浸漬した後、酸性を感じなくなるまで水洗風乾した。

2.3 硝化反応

硝酸、無水酢酸、酢酸の等モル混合混酸を用いた。30°C で 24 時間真空乾燥したセルロース試料を予め -3°C に冷却してある混酸中に投入し、投入時の発熱を利用して 0°C とし、0°C で 24 時間硝化した。混酸倍量は 100 倍とした。水洗後蒸留水中で 3 時間煮沸し、安定化を行い再び水洗してから風乾した。

硝化度はルンゲ法により求めた。

2.4 酢化反応

酢化混酸：酢酸 49.38%，無水酢酸 49.38%，硫酸 1.24%，よくほぐした風乾試料 0.8 g を共栓三角フラスコにとり、混酸 20 cc を加え 1 分間振盪した後、25°C の恒温槽中に入れ 5 時間酢化した。反応時間終了後飽和食塩水を注いで反応を止め、1G2 ガラスフィルターを用い、酸性を呈しなくなるまで飽和食塩水で洗滌する。その後、90%アルコールを用いて洗滌し食塩を除く。これを風乾しさらに 30°C で 24 時間真空乾燥した。

酢化度はアルカリケン化法により測定した。

2.5 X線回折

各種濃度のカセイソーダ溶液で処理した試料の X 線回折を行った。試料は 100 メッシュアンダーの粉末とし、自記記録式 X 線回折装置を用いて、反射法により測定した。測定条件は次の通り。

X線源 30 KV 20 mA Cu K α 線 (Ni フィルター) Scale factor 8, Time constant 2, D および S Slit 1°, Receiving Slit 0.2 mm, Scanning Speed 1°/min

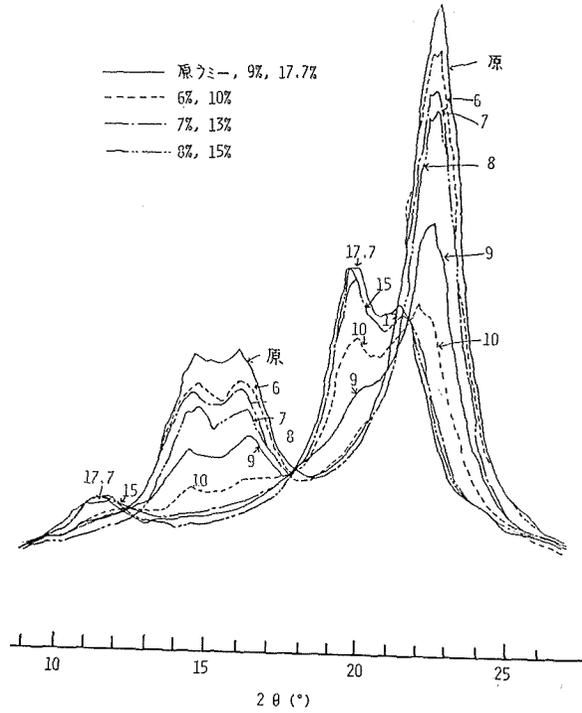
3. 実験結果および考察

3.1 X線回折

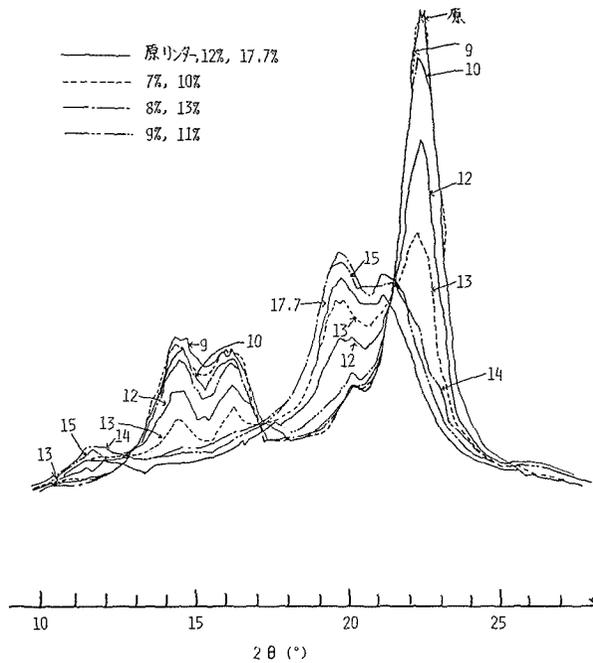
各濃度のカセイソーダ溶液でマーセル化を行った後の各種セルロース試料について X 線回折を行った。その一例として、ラミー、リンター、北洋材剥離パルプ、ブナ剥離および未剥離パルプについても X 線回折を行った。

この結果を図1~3に示した。

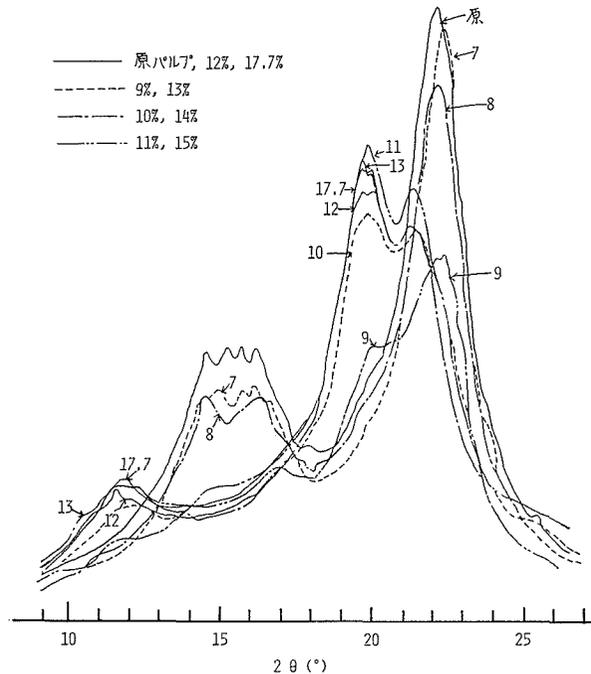
いずれも7%以下の低濃度アルカリでは、完全なセルロース I の干渉を与える。パルプの場合は原料よりもシャープな干渉を与え (101) と (10 $\bar{1}$) 干渉が分離して来る。リンター以外は結晶



第1図 ラミーの X 線干渉図



第2図 リンターの X 線干渉図



第3図 パルプの X 線干渉図

化度の低下が見られる。

ラミーでは9%アルカリでその X 線回折図にセルロース II の干渉が明瞭に出現し始め、13%ではほぼ完全にセルロース II に転移する。

リンターではセルロース II の干渉がはっきり現われるのは12%アルカリであり、14%でほぼ完全にセルロース II に転移する。

パルプでは北洋材、赤松または剥離、未剥離いずれの試料もラミーとほぼ同じ結果である。

X 線回折図よりセルロース I と II の分率を算定する方法はいくつか提案されており、それぞれ一長一短がある。本研究では次の方法を用いた。スムーズ曲線でバックグラウンドを引く。セルロース I から II への転移において、セルロース II の主干渉である (101) の $2\theta=19.8^\circ$ における X 線強度変化が最も大きいので、この点に注目し次式によりセルロース II 含量を算出した。

セルロース II 含率

$$\alpha = I - I_I / I_{II} - I_I \times 100 \quad (1)$$

I_I および I_{II} はそれぞれ原料 (セルロース I) と完全にマーセル化した試料 (セルロース II) の $2\theta=19.8^\circ$ におけるバックグラウンドの強度を差引いた結晶性干渉強度である。

I は測定しようとする試料の $2\theta=19.8^\circ$ における結晶性干渉強度である。 $2\theta=19.8^\circ$ は、セルロース I においても (002) 干渉のすそが入るので多少問題がある。セルロース II の (101) 干渉は $2\theta=12^\circ$ に出現し、これは独立干渉であり、且つこの 2θ 付近には、セルロース I の干渉が全くないので、原理的には $2\theta=12^\circ$ を用いて前式と同じように算出した方が良いのであるが、干渉強度が弱いので誤差が入りやすく、やはり $2\theta=19.8^\circ$ を用いる方が良い結果が得られる。

この方法の欠点はバックグラウンドの引き方にある程度の任意性が入ることである。特にパルプの場合は、 $2\theta=18^\circ$ 付近の (101) 干渉と (002) 干渉の谷間が高くなっており、一層問題があ

る。それで次式によっても計算した。

セルロース II 含率

$$\alpha' = I' - I_{II}' / I_{II}' - I_{II}' \times 100 \quad (2)$$

I_{II}' および I_{II} はそれぞれセルロース I および II の $2\theta=19.8^\circ$ における X 線強度

I' は測定しようとする試料の $2\theta=19.8^\circ$ における X 線強度

(2) 式の X 線強度は (1) 式と異なり、コンプトン散乱等を差引いただけで非結晶散乱強度を含む値であり、バックグラウンドの問題がない。

$$I_{II}' = I_{II} + I_{II}'' \quad (3)$$

$$I_{II} = I_{II} + I_{II}'' \quad (4)$$

I_{II}' および I_{II}'' はそれぞれセルロース I および II についての $2\theta=19.8^\circ$ における非晶性散乱強度

(2) 式より

$$I' = \alpha' I_{II}' + (1 - \alpha') I_{II} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} I' &= \alpha' (I_{II} + I_{II}'') + (1 - \alpha') (I_{II} + I_{II}') \\ &= \alpha' I_{II} + (1 - \alpha') I_{II} + \alpha' I_{II}'' + (1 - \alpha') I_{II}' \end{aligned} \quad (6)$$

即ち、(2) 式では結晶性干渉についてセルロース II の強度比率が α' であるものは、非晶性干渉についてもセルロース II の強度比率が α' であることを仮定するものである。

この仮定は必ずしも正しくないが、近似的には許される。(1) および (2) 式で算出した各試料のカセイソーダ濃度に対するセルロース II 分率を第 1 表に示した。

(1) 式と (2) 式の計算値に多少の差があり、また全体としてのばらつきもあるが、セルロース II への転移は、あるカセイソーダ濃度で急激に起こるので、マーセル化の反応性の判定において大きな問題となることはない。(2) 式から求められたカセイソーダ濃度に対するセルロース II 含率を第 4 図に示した。

パルプ群が最も低濃度でマーセル化され、ラミー、リントーの順になっている。ラミーはパルプと大差がないが、リントーはこれに比べかなり高濃度のカセイソーダで始めてマーセル化され

第 1 表 各濃度のカセイソーダでマーセル化した時のセルロース II 含率

カセイソーダ濃度	ラミ	北洋材パルプ		ブナパルプ		リントー
		外層剥離	未剥離	外層剥離	未剥離	
0	0 (0)	0	0 (0)	0	0	0 (0)
5	0 (0)	0	0 (0)	0	0	0 (0)
7	0 (3)	0	0 (0)	0	0	0 (0)
8	6 (5)	8	8 (7)	6	11	0 (0)
9	41 (43)	45	49 (52)	50	56	0 (0)
10	74 (77)	82	86 (90)	85	90	0 (0)
10.5	—	90	91 (100)	93	95	0 (0)
11	88 (90)	94	96 (95)	96	100	8 (5)
12	96 (90)	100	100 (100)	100	100	59 (47)
13	100 (100)	100	100 (100)	100	100	85 (80)
14	—	100	100 (100)	100	100	98 (100)
15	100 (100)	100	100 (100)	100	100	100 (100)
16	100 (100)	100	100 (100)	100	100	100 (100)

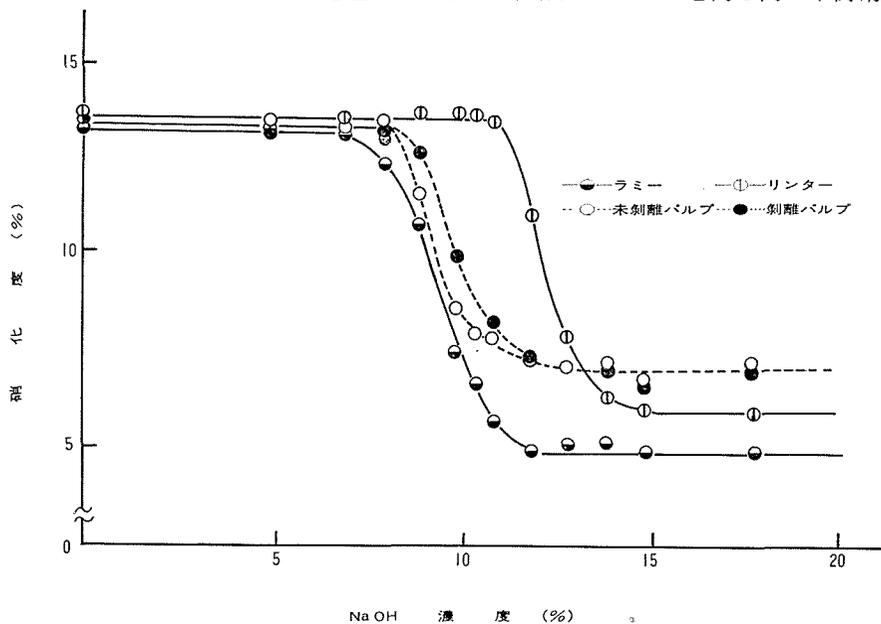
数字は (2) 式により算出したもの、() 内数字は (1) 式によるもの

リル化しやすい傾向をもつので、その結晶化度に比べ比較的低濃度アルカリでマーセル化されるのではないかと推察される。

3.2 硝化反応

第5図にカセイソーダ処理後のラミー、リントー、北洋材パルプの平衡硝化度をカセイソーダ濃度に対して示した。ブナパルプは北洋材パルプに近似した値を示し、図表が混雑して見にくいので表示していない。ブナパルプの結果は他の繊維の結果と共に第3表に示した。

各試料共に低濃度のカセイソーダ処理では、原料の天然セルロースと同じ高い平衡硝化度を示



第5図 ラミー、リントー、未剥離および剥離パルプの平衡硝化度

第3表 各種セルロース繊維のカセイソーダ処理による平衡硝化度の変化および各繊維のマーセル化反応性 (硝化度: 窒素量%)

反応時間 (時間)	ラミ	北洋材 SP		ブナ SP		リントー
		外層剥離	未剥離	外層剥離	未剥離	
0	13.50%	13.60%	13.60%	13.55%	13.50%	13.70%
5	13.52	13.61	13.60	13.55	13.47	13.70
7	13.40	13.61	13.62	13.50	13.50	13.70
8	12.63	13.53	13.57	13.55	13.32	13.79
9	10.96	12.90	11.80	12.51	10.80	13.72
10	7.60	10.17	8.73	9.33	8.00	13.70
10.5	6.79	8.80	8.04	8.00	7.72	13.70
11	5.79	8.42	8.01	7.65	7.20	13.40
12	5.02	7.47	7.38	6.90	6.80	11.22
13	5.11	7.17	7.21	6.70	6.62	8.02
14	5.20	7.16	7.35	6.65	6.58	6.36
15	5.00	6.66	6.88	6.60	6.64	6.07
18	5.00	7.12	7.20	6.65	6.59	5.80
マーセル化 反応性指標	9.5%	9.7	9.3	9.6	9.1	12.3

しているが、ほぼマーセル化が起こりはじめる濃度以上になると急速に平衡硝化度が低下する。さらに濃度が増大し完全にセルロース II に転移した濃度付近では、硝化度も一定になりそれ以上低下しなくなる。従ってカセイソーダ濃度と平衡硝化度曲線は、X線法で求めたカセイソーダとセルロース II 含率の曲線と非常に近似しており、逆 S 字曲線となる。

この両者を比較するとセルロース II の生成量と平衡硝化度の低下度合との間には、大略比例関係があり、マーセル化判定法として硝化法が使用し得ることがわかった。何故このような比例関係が生ずるのかについては、酢化反応と共に後で考察する。

ラミーの場合はカセイソーダ濃度 7% と最も近い濃度から硝化度の低下が始まり、それ以後も同一カセイソーダ濃度で比較すると常に他の繊維より低い値を示す。カセイソーダ濃度 12% で、ほぼ一定の値に達する。この到達値は 5.0 N % で各繊維中、最も低い。

北洋材パルプは剥離、未剥離共に 8% 以上で硝化度の低下が始まるが、硝化度低下は未剥離パルプの方が剥離パルプより大きい。両者共にカセイソーダ濃度 12% でほぼ一定の硝化度に到達するが、この値は 7.2 N % で、他の繊維に比して最も高い。

ブナパルプも北洋材パルプと同様の結果であるが、硝化度の低下が起こっている領域のアルカリ濃度、硝化度曲線をパルプ試料間で比較すると、ブナ未剥離が最も低アルカリ濃度側で、北洋材未剥離、ブナ剥離、北洋材剥離の順となっている。同じパルプの未剥離と剥離を比べると、いずれも前者の方が低アルカリ濃度側となっている。

リントーは 10.5% 以上のカセイソーダで始めて硝化度低下が起こり、15% カセイソーダで硝化度約 6% の一定値に達する。リントーで結晶性が高く、X 線法によっても高濃度アルカリではじめてマーセル化されることが示されているが、この硝化法によっても同様の結果となっている。

カセイソーダ濃度—平衡硝化度曲線から、原料セルロースの硝化置換度と完全にマーセル化された時示す硝化置換度の平均置換度を示すカセイソーダ濃度を求め、これを硝化法によるマーセル化反応性の指標とした。この値を第 3 表の下端に示した。ラミーは硝化度が低下し始めてから、下限の一定値に達するまでのカセイソーダ濃度範囲が比較的広いため、逆 S 字曲線はパルプより低濃度側にあるが、マーセル化反応性指標では 9.5 となり、北洋材未剥離パルプの 9.3、ブナ未剥離 9.1 より大きくなる。従って、未剥離パルプが最も反応性が高く、ラミー、リントーの順となり X 線の結果と序列は一致する。

X 線の結果ではパルプ間のマーセル化反応性の差は非常に小さく、反応性の大小を論ずることは困難であったが、硝化法では反応性の差がかなりはっきりしている。北洋材では未剥離パルプで 9.3 であるが、剥離により 9.7 となり、ブナでは未剥離パルプ 9.1 から剥離により 9.6 となる。いずれも剥離によりマーセル化に必要なアルカリ濃度は高くなっている。北洋材パルプとブナパルプでは前者の方がマーセル化反応性が低く、より高濃度のアルカリを必要とする。

試料の硝化反応性は、マーセル化によって生成するセルロース II の量によって比例的に減少するのであるが、この硝化反応が繊維中のセルロース II の含量の相違を拡大して示してくれると考えられる。硝化法によるマーセル化度判定法は、間接的方法であり、マーセル化反応と硝化反応が重複しているので複雑である。パルプの外層剥離によるマーセル化反応性を硝化法で求める場合、外層剥離によってマーセル化反応性が変わった影響の他に、硝化反応性が変わった影響が入って来ては不都合である。

しかし、前報に述べたように、硝化反応における外層の剥離の影響は反応速度に対してだけであり、平衡硝化度には影響を与えないことがわかっている。また、本研究でも完全にマーセル化した場合は、剥離パルプも未剥離パルプも同一の平衡硝化度を示している。従って平衡硝化度を

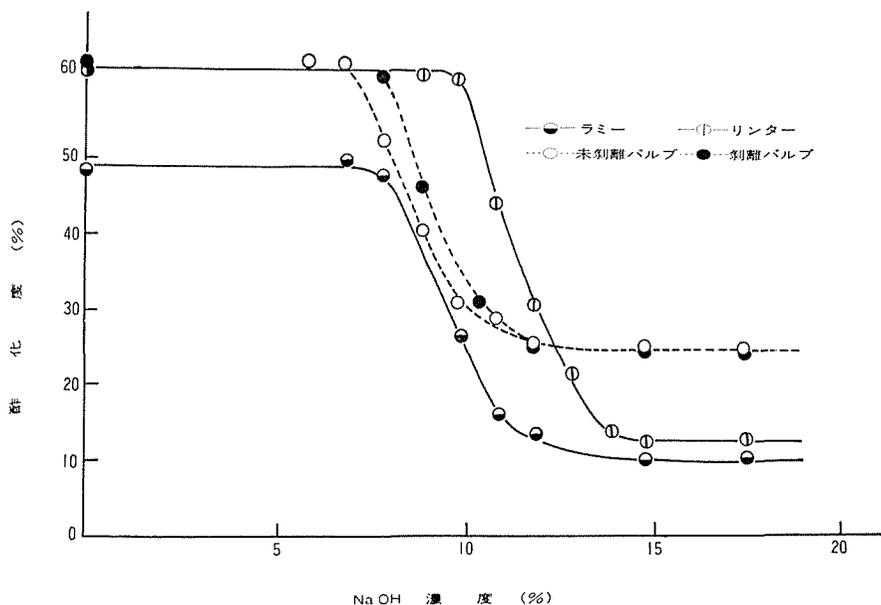
用いた本法の場合は、外層剥離によるマーセル化反応性の差違だけが示されていると考えて良い。パルプの外層剥離の場合は、パルプの基本的微細構造に変化が起きないので、硝化反応に対する微細構造の影響が出てこないが、ラミー、リントー、パルプの間では、その微細構造の相違も大きく、硝化反応性に影響が出てくる。完全マーセル化物の硝化度がこれらの間で相違しているのはこのためであろう。しかし、本法では硝化度の絶対値を問題にしているのではなく、出発原料とそれが完全にマーセル化された時の硝化度間における中間の硝化度を示すアルカリ濃度で判定しているので、硝化反応に対するセルロース試料の微細構造の影響が判定を大きく狂わせる心配はないものと考えられる。

完全にマーセル化された時の平衡硝化度は、試料によって異なっており、パルプが最も高く、リントー、ラミーの順となっている。これは試料の微細構造が硝化反応性に与えた影響と考えられる。

3.3 酢化反応

ラミー、リントー、北洋材パルプの外層剥離および未剥離のカセイソーダ濃度—酢化度曲線を第6図に示した。

硝化の場合と同じ逆S字曲線となり、セルロース II の生成するカセイソーダ濃度から酢化度が減少し、完全にセルロース II になった段階で一定酢化度に落ちつく。原料セルロースおよび完全マーセル化セルロースの酢化置換度の中間置換度を示すカセイソーダ濃度をもって、酢化法によるマーセル化反応性指標とした。この結果を第4表に示した。



第6図 ラミー、リントー、未剥離および剥離パルプの平衡酢化度

第4表 酢化法により求めた各繊維のマーセル化反応性

	ラミー	北洋材 SP		ブナ SP		リントー
		外層剥離	未剥離	外層剥離	未剥離	
マーセル化反応性指標	9.5	9.0	8.5	8.7	8.3	11.7

ブナ未剥離パルプが最もマーセル化反応性が高く、北洋材未剥離、ブナ剥離、北洋材剥離の順であり、パルプ材種ではブナの方が反応性が高く、またいずれのパルプも未剥離パルプの方が反応性が高い。これは硝化の結果と同じである。酢化の場合も外層剥離によって平衡酢化度は変わらないから、酢化法による判定に外層の酢化反応性への影響は入ってこないと考えられる。

これらパルプ群の次はラミーでリントーは最もマーセル化反応性が悪い。酢化の場合、パルプのマーセル化反応性指標が全体として低濃度に移っている。

完全にマーセル化された時の平衡酢化度は、北洋材パルプが25%、リントー15%、ラミー10%であり、硝化の場合と同じくパルプが最も酢化反応性が高い。

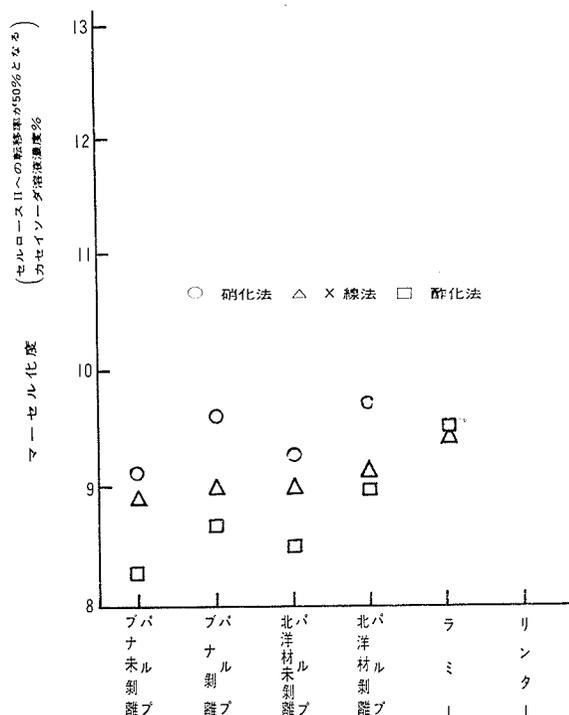
ラミーの場合は原料セルロースにおいても49%と低いが、リントーとの比較から考え、結晶性よりも形態的影響が大きいと考えられる。

X線法、硝化法および酢化法によるマーセル化度判定法を第7図に比較した。三者の結果はかなり良い一致を示している。但し、パルプ群についてはやや相違が大きい。

X線法の結果が直接的であり、正しい値と考えられるので、これと比較するとラミーの場合は、三者とも完全に一致している。他はいずれも硝化度はX線法よりもやや高い値、酢化法はやや低い値を示している。いずれも近似的にマーセル化判定法として使用可能と考えられる。エステル化判定法による結果は、使用するエステル化反応条件によって変わることが予備実験でわかっており、マーセル化反応性の判定に使用できるのは、セルロースIIの結晶生成と直接関係するものではなく、マーセル化による微細構造の変化が、セルロースIIの結晶生成の難易と関係するためと考えている。従って、より適切な反応条件を選べばもっとX線法による結果と一致させることも可能と考えられる。また、本研究の如くマーセル化に対するパルプ外層剥離の影響を拡大して示すことも可能である。

4. 総 括

1. ラミー、リントー、外層を剥離した北洋材 SP およびブナ SP、外層を剥離しない同パルプを各濃度のカセイソーダ溶液でマーセル化後、硝化および酢化反応を行った。硝化は硝酸、無水酢酸、酢酸等モル混酸によるフィブリル不均一系反応、また酢化は氷酢酸前処理を行い、無水酢酸、水酢酸、硫酸混酸による溶解法酢化を用いた。処理したカセイソーダ溶液濃度に対する硝化または酢化度曲線は、カセイソーダ溶液濃度—セルロースIIの結晶分率曲線とほぼ一致した。即ち、セルロースIIの結晶の生成の始まる濃度で、それまで一定であったエステル化度が急減し、完全にセルロースIIに転移した濃度で反応性の低下は止まり、再び一定の値となる。



第7図 X線法、硝化法および酢化法によるマーセル化度比較

2. 原料セルロースのエステル化度と完全マーセル化物（完全にセルロース II に転移）のエステル化度の中間のエステル化度を与えるカセイソーダ濃度をもって、マーセル化度判定を行った。これは X 線法の結果とほぼ一致し、判定法として使用可能である。結晶性の高いリンターが最も高い値（反応が難）を示し、次いでラミー、パルプの順である。パルプはブナより北洋材が高く、外層剥離物は未剥離物より高い。パルプに関するこのような傾向は X 線法でも認められるが、互いの差が少なく不明確であったものが、エステル化法では明確な差となってあらわれる。

3. エステル反応性がセルロース II の生成量に大略比例する理由は、セルロース II の結晶構造そのものの反応性が悪いためではなく、マーセル化反応に伴い微細構造が変化し、試薬の浸透を妨げるようになるためである。

引用文献

- 1) B. G. Rånby: Acta Chem. Scand., 6 (1952) p. 101, 116, 128.
- 2) H. Staudinger, W. Döhle, O. Heick: J. Prakt. Chem. 161 (1942) p. 191.
- 3) 渡辺: 工化, 61 (1958) p. 749.
- 4) 渡辺, 赤堀: 工化, 72 (1969) p. 1565.
- 5) 渡辺, 木村, 赤堀: 北大工研究報告, 47 (1967) p. 121.