

低級脂肪族アミン処理によるセルロースの構造変化

村 山 和 弘

The Structural Changes of Cotton Cellulose of treated with Aliphatic Amines

Kazuhiro Murayama

(要旨)

コットンセルロースを液体アンモニア、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンおよびその水溶液で処理し、セルロースの結晶構造と非結晶構造の変化について、X線回折、アクセシビリティ、染色速度係数等から検討した。

液安処理では、アンモニアのセルロース結晶内への浸透は非常に速く、処理温度や時間あまり影響されず結晶転移は -70°C の低温でもきわめて短時間に起こった。メチルアミン処理では液安と同じく短時間で容易に転移し、しかもセルロースⅢの(002)面からの干渉は液安より強度も大きく、半価幅も小さく結晶も大きく、対応する面の配向度も大きかった。エチルアミン処理でも結晶の転移は起こり、しかもエチルアミン・セルロース錯体の生成を示す $2\theta = 5.5^{\circ}$ に干渉が認められた。非結晶領域の変化を知るために算出した拡散係数は第1級>第2級>第3級アミンの順であり、第3級アミン処理セルロースは未処理とほとんど変わらなかった。平衡染着量は結晶転移の起こる液安処理・第1級アミン処理では、著しく大きな値を示し非結晶領域が増大していることが認められた。アクセシビリティは $\text{MA} > \text{AM} > \text{EA} > \text{未処理}$ の順で大きくなり、処理によって非晶化がすすんでいることを示しており、しかも、この順序は染料の平衡染着量とよく一致した。

以上の結果から、液安、第1級アミンで処理したセルロースは、いずれも結晶構造がセルロースⅢに転移するとともに無定型領域はより増大し、しかも構造はよりルーズなものになることが明らかになった。

キーワード：結晶転移、結晶領域、非結晶領域、X線回折図、平衡染着量
拡散係数、アクセシビリティ

1. 緒 言

セルロースは結晶化度が大きく、繊維が硬く手触りが悪く、しかも伸長弾性回復率が小さいため皺になりやすいなどの問題点がある。また、洗濯することによる収縮が大きいなど、衣服の材料として多用されているにもかかわらず多くの欠点も存在する。

これらの解決のため、水酸化ナトリウム水溶液を用いたマーセライズ加工や液体アンモニアを用いて繊維を膨潤させる方法がとられてきた。

筆者等は¹これまで液体アンモニアで処理したセルロースの機械的性質の変化を検討し、Tenacityや初期弾性率が大きくなることを報告してきた。Hess等は²セルロースを液体アンモニアで処理することによって、 -30°C 以下ではアンモニアセルロースⅠ、 $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ ではアンモニアセルロースⅡに格子変換がおり、アンモニアを除去するとセルロースⅢの不安定結晶が得られることを指摘している。しかも、このようなミセル内膨潤は液体アンモニアのみではなく、種々のアミン化合物によっても起こることを

示唆している。

そこで本研究では、液体アンモニアや低級脂肪族アミンを用いてセルロースの処理を行い、セルロースの結晶構造の変化をX線回折から検討することを目的とした。また処理によって、当然、非結晶領域にも何らかの変化が起こっていると考えられるが、非晶領域の変化は、通常、酸加水分解によるアクセシビリティやヨウ素の吸着量の変化に対応するものと考えられている。つまり、これらの性質の変化は、小さな分子のセルロースの非晶領域への拡散や、それに基づいた反応性や吸着性の変化である。

本研究では、これらの分子よりはるかに大きな分子である直接染料で染色を行い、非晶領域における、より大きなオーダーでの変化について、平衡染着量や拡散係数の値から非晶領域の構造変化について併せて検討した。

2. 実 験

2-1 試 料

2-1-1 セルロースはコットン・セルロースを用いた。すなわちC30S/1綿糸を用いて編成した1×1ゴム編地を用いた。

2-1-2 液体アンモニア(液安、AM略)、第1級アミンのメチルアミン(MA)・エチルアミン(EA)、第2級アミン、第3級アミンは市販品を金属ナトリウムで脱水し、使用直前に蒸留して用いた。

2-1-3 染料は、トリアゾ系直接染料のDirect Blue 71の市販品を、酢酸ナトリウムによる塩析により精製して使用した。なお、精製した染料は水溶液の吸収スペクトルに変化が認められないことから、純粋なものと確認した。50%(V/V)ジメチルホルムアミド(DMF)水溶液は、DMFの市販品

をそのまま蒸留水と混合調整した。

2-2 方 法

2-2-1 セルロースの液安およびアミン処理
1×1ゴム編地を耐圧管内で十分に減圧乾燥して水分を除去した後、所定量の試薬を加え、所定の条件下で処理を行った。さらにその後24時間以上減圧下で液を除去した。

2-2-2 X線回折
未処理セルロースおよび処理セルロースについて、自記式X回折装置により、反射法および透過法によるX線回折を行った。

2-2-3 酸加水分解
絶乾試料5gを、窒素ガスを充満させた三口フラスコの中に入っている500mlの2.4N塩酸水溶液の中に入れ、100℃で30分～8時間処理した。その後、氷水で冷却し反応を停止させガラスフィルターで残渣を口別した。これを熱水と5%アンモニア水で交互に5回洗浄し、その後熱水で十分に洗浄しアンモニアを除去した。さらにアセトンで洗浄し40℃で減圧乾燥した。この残渣量から定法に従ってアクセシビリティを算出した。

2-2-4 染色と染着量の算出
染料濃度0.2g/l、助剤として塩化ナトリウム5g/l、浴比1:3000、染色温度70～90℃で所定時間行った。この条件で染色過程の濃度変化が認められなかったことから、無限染浴の条件を満たしていることを確認した。試料布は染浴と同温度の緩衝液中で2時間処理して十分に湿潤させてから実験に用いた。染色後、被染物を水洗いし自然乾燥の後、室温で24時間減圧乾燥した。
染着量は50%DMF水溶液を抽出

溶媒として、染色布に染着した染料を抽出し比色定量により算出した。

3. 結果

3-1 結晶構造の変化

3-1-1 液体アンモニア処理による変化

-50℃で10～50秒間処理したコットンセルロースのX線回折図を図1に示した。いずれの処理時間においても、未処理のセルロースに存在しない $2\theta = 11.5^\circ$ と 20.5° 付近に新たな二つの干渉が出現し、結晶型が変化したことを示している。液安処理ではこのように短時間の処理で結晶は転移するが、(002)面からの干渉強度はそれ程大きくなく、半価幅も大きく、クリスタリットサイズは20Å

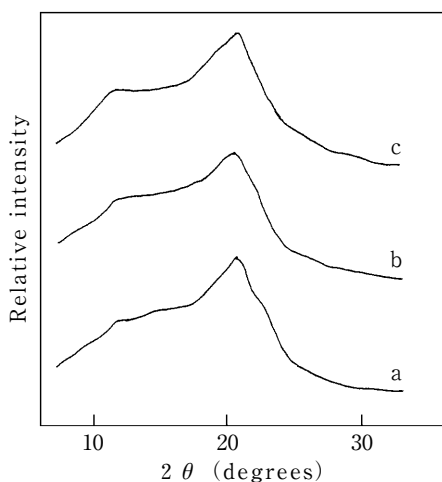


Fig.1 X-ray diffractograms of cotton cellulose treated with AM at -50°C
a; 10sec. b; 30sec. c; 50sec.

Table 1 Crystal modification of Cellulose treated with AM

No.	Temp. (°C)	Time (min.)	Lattice deformation	Crystallite Size (Å)	
				from (002)	from (001)
1	15	10	Cell. III	47	56
2		30	Cell. III	62	61
3	-30	5	Cell. III	57	56
4		30	Cell. III	56	56
5	-50	5	Cell. III	57	56
6		30	Cell. III	53	53
7	-70	5	Cell. III	53	56
8		30	Cell. III	57	56

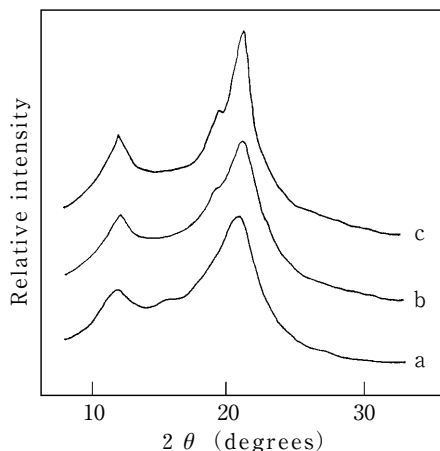


Fig.2 X-ray diffractograms of cotton cellulose treated with 90% aqueous ammonia solution at 15°C
a) 10min, b) 30min, c) 120min.

位と結晶の成長は十分でないが、5分以上の処理では60Åまで増大した。

また同処理では、-70℃でも短時間で転移が認められるが、処理温度が低くなるに従って(002)面の干渉の半価幅はやや大きくなる傾向があるものの、結晶の転移は十分に進行することがわかる。これらの結果を表1にまとめて記したが、5分以上の処理時間では全てセルロースIからIIIに転移している。また、(002)面と(101)面から算出したクリスタリットサイズは良く一致しており、60Å程度の大きさに成長しており転移が十分に進行していることが認められた。

これまで、液安処理では水が存在するとセルロースIIIへの転移は起こらないと考えられているが、水の影響について詳細に検討した報告は見られない。そこで次に水の存在する状態での結晶の変化について検討した。

90%アンモニア水溶液を用いて15℃で処理したセルロースのX線回折図を図2に示した。処理時間10分でセルロースIIIに転移するが、処理時間が長くなるにつれ(002)面と(101)面の干渉が鋭くなり結晶が成長していることが認められた。さらに低濃度アンモニア水溶液処理の結果を表2にまとめ

Table 2 Crystal modification of Cellulose treated with aqueous ammonia

No.	Conc.(%)	Time(min.)	Lattice deformation	Crystallite Size(Å)
1	—		Cell. I	65
2	30	5	Cell. I	62
3		30	Cell. I	64
4	50	5	Cell. I	57
5		30	Cell. I	57
6		1200	Cell. I	57
7	70	5	Cell. I	50
8		30	Cell. I	44
9		600	Cell. III	20
10		1200	Cell. III	24
11	90	5	Cell. I	47
12		30	Cell. III	36
13		120	Cell. III	56

て示したが、70%以下の濃度では転移が起こらないことがわかる。70%処理では処理時間が長くなると転移はしないが、転移しないセルロースIのクリスタリットサイズは未処理の約65 Åから38 Åまで次第に減少し、結晶領域にアンモニア水が浸透していることを示唆している。また転移したセルロースIIIのクリスタリットサイズは約20 Åと小さく、結晶の成長は十分に進んでいない。

90%になると転移は短時間処理で進行し、処理時間2時間ではほぼ完全にセルロースIIIに

転移した。50%水溶液では処理温度が15℃の時は転移しなかったが処理温度を50℃にすると一部セルロースIIIに転移した。処理時間を長くするとセルロースIIIの干渉強度が増加するが完全にセルロースIIIには転移しないし、処理温度を70℃以上にすると再び転移は起こらなくなった。

3-1-2 第1級脂肪族アミン処理による変化

図3にメチルアミン処理セルロースのX線回折図を記した。液安処理と同様に極めて短時間で容易に転移するが、-70℃、60秒間処理で転移したセルロースIIIの $2\theta = 20.5^\circ$ つまり(002)面からの干渉強度は液安と比較して大きく、半価幅も小さく、メチルアミンによる処理の方が(002)面の配向度が良く結晶も大きいことがわかる。

アンモニア水と同じ理由でメチルアミン水溶液処理セルロースの構造変化を検討すると、90%処理では短時間処理でセルロースIとIIIが混在するが、3時間処理するとセルロースIIIにほぼ転移した。しかしながら、 $2\theta = 14.6^\circ$ と 16.4° 付近に弱い干渉が、また 22.5° 付近に肩になった干渉がみられ、まだ

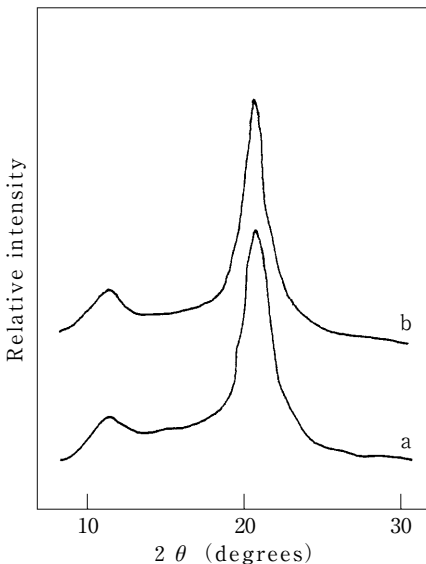


Fig.3 X-ray diffractograms of cotton cellulose treated with MA at 0°C
a; -70°C b; 25°C

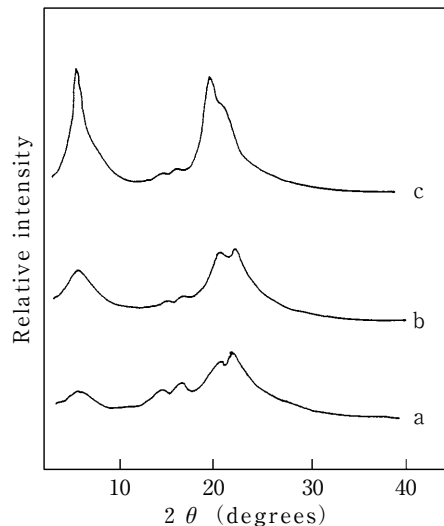


Fig.4 X-ray diffractograms of cotton cellulose treated with EA at -70°C
a; 0.5 hr. b; 1 hr. c; 3 hr.

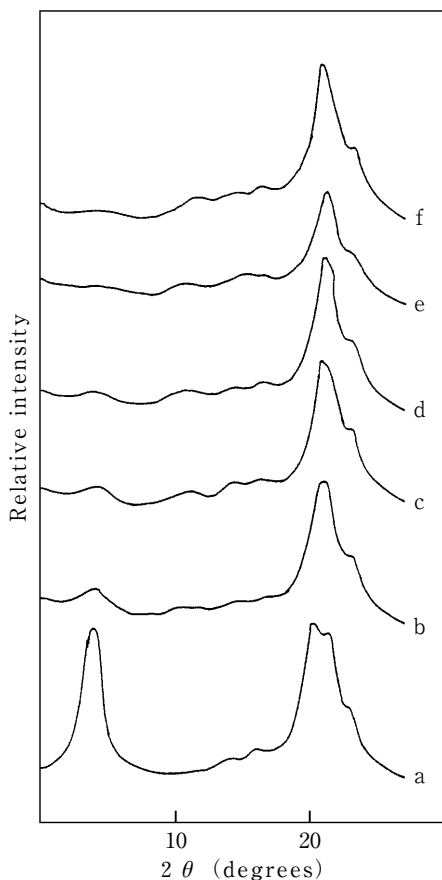


Fig.5 Effects of standing time in air on the X-ray diffractograms of cotton cellulose treated with EA at 0°C
a; 0 hr. b; 15 hr. c; 25 hr.
d; 63 hr. e; 16 day f; 21 day

セルロース I が少量残存している。80%では数時間の処理で結晶構造は転移しないが、20時間でセルロース III の干渉が出現する。しかしながら、これらの結果はアンモニア水溶液の場合より転移の程度が低いことを示している。

図 4 に -70°C でエチルアミン処理したセルロースの X 線回折図を記した。30分処理で $2\theta = 5.5^{\circ}$ と 20.0° 付近に新しい干渉の出現が認められる。 5.5° の干渉はセルロース I や III にみられない干渉であり、つまりセルロース I、セルロース III のいずれとも異なる結晶構造が生成したことを意味している。 5.5° の干渉は処理時間とともにその強度を強

め、3時間処理では一部セルロース I の存在も認められるが、この2つの干渉強度が大きく半価幅も小さい。 $-70^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲での処理においては、 0°C 処理でこの干渉強度が最も大きくなる。

エチルアミン処理により生成する新しい結晶型の安定性を確かめるために、加圧、減圧下や常圧下での放置などの処置をしたが、図 5 に常圧で放置したサンプルの X 線回折図を記した。図によると $2\theta = 5.5^{\circ}$ 付近の干渉は放置時間とともに強度が減少し、15時間程でかなり小さくなる。しかもこの干渉強度が減少すると同時に $2\theta = 11.5^{\circ}$ 付近に新たな干渉が出現する。 $20^{\circ} \sim 21^{\circ}$ の干渉はセルロース III の (002) 面に比べるとややブロードであるが、この干渉は次第に狭く鋭い型に変化し 20.5° 付近に位置するようになる。この2つの干渉はセルロース III の (002) 面と (101) 面に対応するが、 11.5° 付近の干渉強度はセルロース III よりも小さい。

これらの結果からエチルアミン処理によって生成する新しい結晶型は、セルロース・エチルアミン錯体であると考えられる。この錯体

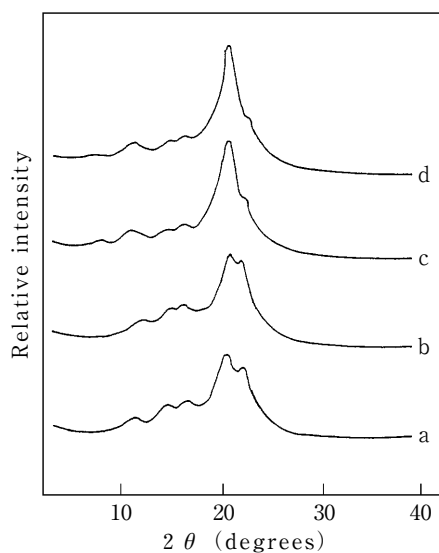


Fig.6 X-ray diffractograms of cotton cellulose treated with 90% EA at 0°C
a; 1 hr. b; 5 hr. c; 9 hr.
d; 30 hr.

はセルロース・アンモニア錯体やセルロース・メチルアミン錯体に比べてかなり安定で、室温下の条件でもX線回折で測定できるが、その後次第にエチルアミンが錯体から脱離してセルロースⅢに転移するものと考えられる。

図6にエチルアミン90%水溶液の結果を記した。1時間処理でセルロースⅢの干渉が現われ、処理時間とともに強度が増加し30時間では一部セルロースⅠの干渉が残っているものの、ほぼセルロースⅢに転移した。また、85%処理では相当長い処理時間でもセルロースⅠとセルロースⅢの干渉が現われており、完全にセルロースⅢに転移せず両者が混在した。

セガール等³はエチルアミン水溶液処理により、セルロースはセルロースⅠの結晶型を保持したまま転移せず次第に非晶化すると報告しているが、本実験からは85%以上の転移の起こる場合はいずれもセルロースⅠとⅢの混合型であり、転移の起こらない70%以上の場合でも、著しく非晶化する事実は干渉図の変化からは認められなかった。

プロピルアミンやブチルアミンなどのエチルアミン以上の高級脂肪族アミンでは、これまで行った実験条件のもとでは転移は起こらないことを確認した。

3-1-3 第2級、第3級脂肪族アミン処理による変化

第1級、第2級、第3級アミン処理の結果を表3に記した。第2級アミン処理では結晶転移は起こらず、処理セルロースの(002)

Table 3 Crystal modification of Cellulose treated with Amines

No.	Agents	Temp.(°C)	Time(min.)	Crystallite modification
1	AM	15	60	Ⅲ
2	MA	15	60	Ⅲ
3	EA	15	60	Complex → Ⅲ
4	PA	15	60	Ⅰ
5	BA	15	60	Ⅰ
6	DMA	15	60	Ⅰ
7	DEA	15	60	Ⅰ
8	TMA	15	60	Ⅰ
9	TEA	15	60	Ⅰ

面干渉の強度、半価幅などに変化がみられず、これらのアミンが結晶領域に浸透していないことがわかる。

第3級アミン処理ではX線回折図に変化は認められないが、非晶領域で若干の違いがみられた。

以上の結果から、アミンによるセルロースの結晶転移ではセルロース・アミン錯体を生成するため、セルロースと水素結合を形成するためのアミンの水素の数やアミン分子の大きさなどが関係していると考えられる。

3-2 非結晶領域の変化

アミン処理による非晶領域での構造変化を知るための尺度として、酸加水分解によるアクセシビリティに加えて染色性の変化について検討した。大きな分子の拡散により小さな分子の拡散とは異なる非晶領域の構造変化を調べることが出来ると期待される。

3-2-1 染色による拡散係数・平衡染着量からの推定

図7に未処理セルロースの染色速度曲線を記した。染色温度が高いほど初期の立ち上がりが大きく、染色速度が大きいことがわかる。図8にメチルアミン処理セルロースの染色速度曲線を示した。前述のようにメチルアミン処理セルロースでは極めて短時間で結晶構造が変化するが、染色速度曲線でも未処理に比

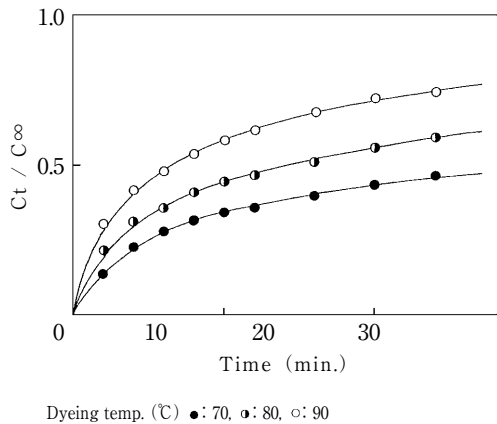
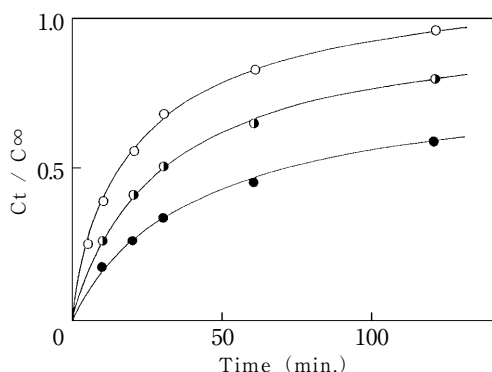
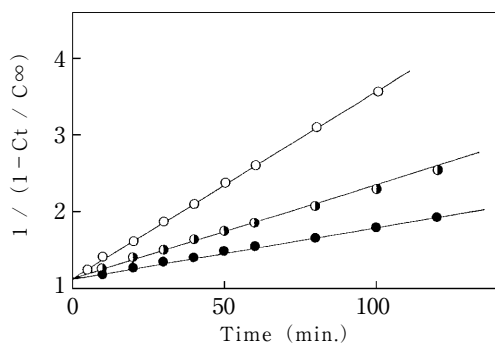


Fig.7 Rate of dyeing of C.I. Direct Blue 71 on cotton



Dyeing temp. (°C) •: 70, ◐: 80, ◑: 90

Fig.8 Rate of dyeing of C.I. Direct Blue 71 on cotton treated with MA



Dyeing temp. (°C) •: 70, ◐: 80, ◑: 90

Fig.9 Correlation between $1/(1-Ct/C\infty)$ and t for C.I. Direct Blue 71 into cotton

較して初期の立ち上がりが大きく、非晶領域においても染料の拡散が容易になっていることが認められる。

ここで、この染色系の染色速度式への適応性についての検討を行った。本実験の範囲では無限染浴の条件を満たしているので、Vickerstaffの双曲線型染色速度式から津田⁴が導いた管略式(1)を用いて検討した結果図9に示したように切片1.13の直線関係が得られた。

$$1/(1 - Ct/C\infty) = 13.9 D \times t / r^2 + 1.13 \quad (1)$$

r : 繊維の半径、 D : 拡散係数
 $C\infty$: 平衡染着量 Ct : 染色時間 t 分における染着量

Table 4 Effect of treating agents for Cellulose on the equilibrium sorption and the diffusion coefficient of C.I. Direct Blue 71

No.	Agents	Dyeing temp. (°C)	Equil. sorpn. ($\times 10^{-2}$ g/g fiber)	Diffusion coeff. ($\times 10^{-9}$ cm ² /min.)
1	untreat	90	0.92	1.21
2	AM	90	1.16	2.45
3	MA	90	1.23	3.75
4	EA	90	1.13	3.65
5	90%MA	90	1.21	3.41
6	90%EA	90	1.15	4.17
8	untreat	80	1.13	0.54
9	DMA	80	1.18	0.93
10	DEA	80	1.16	1.21
11	TMA	80	1.17	0.76
12	TEA	80	1.15	0.51

しかも $Ct / C\infty$ の値が 0.7 までは津田の簡略式を満足している。(1) から算出した拡散係数と平衡染着量の値を表4に記した。

第1級アミン処理セルロースの平衡染着量は、メチルアミン処理>液安処理>エチルアミン処理>未処理の順序で大きくなっているが、平衡染着量の増加は非晶領域の増大を意味しているものと考えられ、アミン処理で結晶領域が転移するとともに、非晶領域も大きく変化していることがわかる。また、拡散係数の値は非晶領域の構造のルーズさを示す尺度と考えられるが、いずれの場合も未処理に比べて数倍大きくなっている。値はメチルアミン処理>エチルアミン処理>液安処理>未処理の順序で、拡散係数に対応すると考えられる酸加水分解の初期速度の順と一致している。

液安やアミンでセルロースを処理すると、アミン-セルロース錯体の(101)面間隔はアミン分子サイズの影響を受ける。一方セルロース繊維への直接染料の拡散はPore modelで説明されるが、アミン処理セルロースのpore sizeはアミン分子の大きさに影響を受けると考えられるが、平衡染着量と拡散係数の変化に対するアミン分子サイズの関係は一致しない。

メチルアミンやエチルアミンの水溶液では80%以上の濃度で結晶型は転移するが、いずれも平衡染着量・拡散係数とも増大し、ア

ミン水溶液処理により一部非晶化が進行するとともに、非晶領域はかなりルーズな構造になっていることが推定できる。

第2級、第3級アミン処理では平衡染着量・拡散係数とも未処理とほとんど変わらず、結晶型の転移や錯体を形成しないというX線回折から得られた結果とよく一致した。

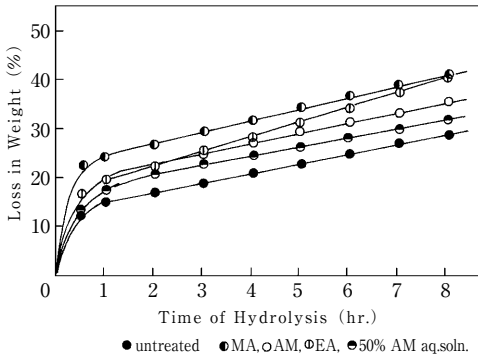


Fig.10 Weight-loss date for hydrolysis of Cellulose with 2.4 N-HCl, at 100°C

Table 5 Effect of treating agents for Cellulose on the Hydrolysis Evidence

No.	Agents	Accessibility (%)	Crystallinity (%)	Rate const. $K (\text{hr.}^{-1}) \times 10^2$
1	untreat	13.3	86.7	1.9
2	MA	23.1	76.9	2.2
3	AM	19.8	80.2	1.9
4	EA	15.6	84.4	3.2
5	DEA	11.3	88.7	1.8
6	DMA	15.6	84.4	1.8
7	TEA	13.2	86.8	1.5

3-2-2 アクセシビリティからの推定

図10に各種処理セルロースの酸加水分解減量曲線を記した。曲線についてのフリンジミセルモデルに基づく説明では、初期の溶解反応は非晶部分の溶解に起因し、その後の反応の遅い加水分解の領域は結晶部分の溶解に相当すると考えられている。従って直線部分を反応時間0に外挿した重量損失量の割合は非晶部分量を示す値として、アクセシビリティとよばれている。また、酸加水分解減量曲線の直線部分の傾きから結晶部分の反応速度定数を算出し、表5にアクセシビリティの値も併せて記した。

アクセシビリティは前述した染料の平衡染着量の変化と同順で、メチルアミン処理>液安処理>エチルアミン処理>未処理の順に大きくなり、処理により非晶化が進んでいることを示している。結晶構造の変化しない第2級、第3級アミン処理では、アクセシビリティに大きな変化は認められず、染料の平衡染着量の結果と一致する。

また、結晶部分の反応速度はエチルアミン処理>メチルアミン処理>液安処理>未処理の順序で、アミン分子の大きさの順と一致した。

アミンがセルロースと反応しセルロースアミン錯体の形成時に、分子サイズの大きな

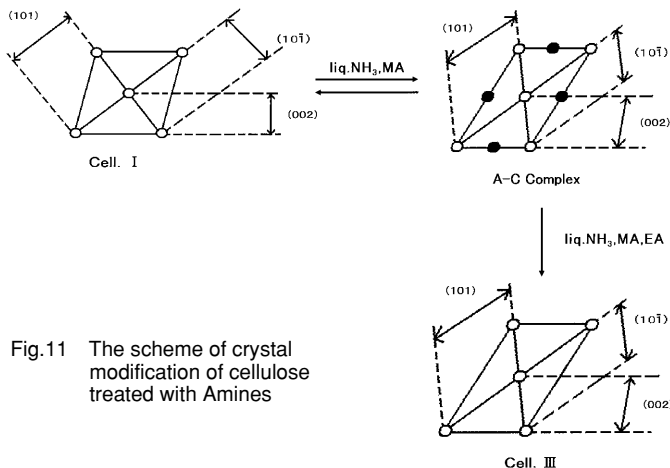


Fig.11 The scheme of crystal modification of cellulose treated with Amines

エチルアミンでは他のアミン錯体より（101）面が広がった結晶構造をとることになる。その錯体からエチルアミンが脱離してセルロースⅢに変化するときに、結晶領域に何らかの影響を与え、それが酸加水分解減量曲線の後半の速度（結晶部分の加水分解）に現われてきていると思われる。

最後にこのアミン処理による結晶転移の機構図を図11に記した。アミンはセルロースと反応してセルロース・アミン錯体を形成し、この錯体からアミンが脱離してセルロースⅢに転移するが、このセルロース・アミン錯体はこれまでの実験結果によると、分子サイズの小さな第1級脂肪族アミンの時だけ形成され则认为られる。第1級アミンがセルロースに対して具体的にどのような配位をした場合に錯体が形成されるかなどについては、今後さらなる検討が必要である。

付記：本研究の一部は、繊維学会年次大会研究発表会（1998年6月27日、東京）にて発表した。本研究に当たり、ご指導いただいた宮城教育大学 佐々木栄一教授に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 佐々木栄一、村山和弘、山口格：日本化学会第49春季年会講演予稿集、P 1226（1984）
佐々木栄一、村山和弘、追沼龍三：化学系7学協連合会東北大会講演予稿集、P 114（1985）
- 2) K.Hess: Ber., 68, 1986 (1935)
K.Hess: Ber., B70, 1788 (1937)
- 3) L.Segal: J.Polymer Sci., 13, 193 (1954)
- 4) 津田圭四郎：繊維工学試験所研究報告、No.60、51（1962）

