

氏 名	平 井 諒 子 ひら い あき と
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 510 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Chemical Reactions and Crystalline Structure of Cellulose (セルロースの化学反応と結晶構造に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 中島章夫 教授 東村敏延 教授 西島安則

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はセルロース繊維のアルカリ-アクリロニトリル処理によるシアノエチル化反応を、セルロースの結晶構造の変化の観点から研究し、シアノエチル化度と結晶構造、処理繊維の性質との関連について検討を加えたもので、8章からなりたっている。

第1章緒論ではセルロースの結晶構造、微細構造と試薬による反応性を、セルロース繊維の化学加工の視野から論じ、特にセルロースの非晶化処理を中心に問題の所在を指摘するとともに本研究の意義を明らかにしている。

第2章ではシアノエチル化によって高いアクセシビリティの木綿を得る目的で膨潤剤による前処理の効果が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、エチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ピペラジン、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、尿素、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、塩化亜鉛、液体アンモニアについて検討され、水酸化ナトリウムによる前処理、あるいは水酸化カリウム、エチレンジアミン、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムのいずれかと水酸化ナトリウムによる二段前処理の後にアクリロニトリル処理をすることによって吸湿率14%の高いアクセシビリティの繊維が得られること、また吸湿率の極大は5~8%のシアノエチル化度であることが明らかにされた。

第3章ではアルカリ-アクリロニトリル処理をした木綿織物中のセルロースの結晶構造が X 線回折、赤外吸収で検討された。X 線回折プロフィールは個々の回折面に関するガウス曲線に分離され、面間隔、単位胞の寸法と断面積、積分巾がシアノエチル化度の関数として定量され、セルロース I のピーク強度はシアノエチル化とともに急減するが、セルロース II に関しては (101̄), (002) 面の面間隔は不変で (101) 面の面間隔は増大することが明らかにされた。すなわち、シアノエチル化の増大とともにセルロース II の単位胞は (101) 面に垂直な方向に拡大し、かつ、この方向の格子の秩序は減少する。また、低シアノエチル化度領域における吸湿率の増加は結晶度の減少と関係づけられた。

第4章は木綿繊維について前章と同様の検討を行なったものである。木綿織物のシアノエチル化では処理温度の効果はほとんど認められなかったが、繊維の場合は処理温度の相違で結晶構造の相違が認められた。すなわち、 -5°C でのアルカリ処理で得られるNa-セルロースVの結晶は、 15°C でのアルカリ処理で得られるNa-セルロースIの結晶より単位胞が大で、さらに、Na-セルロースVの 0°C でのアクリロニトリル処理ではNa-セルロースIの 20°C での処理に比し、シアノエチル化速度の抑制のために、より均一なシアノエチル基の導入が行われ、非晶化効果がより大であることが明らかにされた。

第5章はアルカリ処理におけるエタノール添加の効果に関するものであり、反応は30:70エタノール-水系、 -5°C で行われた。エタノール存在下のアルカリ処理ではマーセル化は部分的に起こり、セルロースIIの結晶のほかにセルロースIの結晶の存在が認められ、また、X線図はより巾の広いものになる。エタノール存在下でのアルカリ処理に続いてアクリロニトリル処理をした繊維については(101)面、 $(10\bar{1})$ 面、(002)面の積分巾はシアノエチル化とともに増加する。これらの挙動はアルコールと水和した水酸化ナトリウムならびにアクリロニトリルとの間の相互作用によって説明された。また、エタノール存在下でのシアノエチル化で、しわ回復性、アクセシビリティの大きい繊維が得られることが明らかにされた。

第6章ではポリノジック、銅アンモニアレイヨンについて、エタノール-水系でのアルカリ処理、アクリロニトリルによるシアノエチル化が行われた。X線回折曲線の解析により、セルロースIIの結晶構造の変化に関しては、同一の処理条件による天然セルロースの場合とほぼ同様であることが明らかにされた。

第7章はアルカリ-アクリロニトリルによる非晶化処理、ならびに、架橋剤によるセルロースの化学架橋処理の、木綿繊維の性質に与える効果を検討したもので、ジメチロールエチレン尿素であらかじめ架橋処理をした木綿織物にシアノエチル化処理を行なう場合には、しわ回復性は若干低下するが、引張強度、伸度、吸湿率は増加することが明らかにされた。第8章は全論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

セルロース繊維を化学反応によって修飾し、各種の性能を改善しようとする、いわゆる繊維の化学加工は実際的にも広範に行なわれているが、化学反応によるセルロースの結晶構造の変化を定量的に調べ、これから繊維の性能を検討しようとする研究は極めて少ない。本論文は、天然ならびに各種の再生セルロース繊維を膨潤剤で前処理し、アクリロニトリルでシアノエチル化する場合のセルロースの結晶単位胞寸法、非晶度などの変化を、X線回折、赤外吸収により定量し、かつ、繊維のアクセシビリティや機械的性質との関連性を検討した結果をまとめたもので、得られた主要な成果は次の通りである。

1. シアノエチル化による木綿織物の非晶化に関して、13種の膨潤剤について前処理剤としての効果を検討し、水酸化ナトリウムによる前処理、あるいは水酸化カリウム、エチレンジアミン、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムいずれかと水酸化ナトリウムによる二段前処理を行なった後にアクリロニトリルを反応させることにより、5~8%のシアノエチル化度で、吸湿率14%の高アクセシビリティの繊維が得られることを明らかにし、セルロース分子に導入されたシアノエチル基がセルロースの再結

晶化を妨げることを指摘した。

2. 水酸化ナトリウム—アクリロニトリル系で1.05~15.5モル%の範囲でシアノエチル化した木綿について、X線回折から結晶単位胞の寸法を、赤外吸収から非晶度を求め、シアノエチル化度とセルロースの結晶構造、アクセシビリティの関連性を明らかにし、シアノエチル化による木綿織物の非晶化のための最適条件を見出した。

3. 水酸化ナトリウム—アクリロニトリル処理によって、木綿繊維はセルロース I からセルロース II の結晶構造に転移し、シアノエチル化度の増大とともに、その結晶単位胞は (101) 面に垂直な方向に拡大することが明らかにされた。

4. 木綿の水酸化ナトリウム—アクリロニトリル処理に与えるエタノールの効果をセルロースの構造の面から検討し、この場合、セルロース II のほかにセルロース I の結晶が存在すること、また、この方法で得られる繊維はエタノールを添加しない場合のものに比して柔軟性が高く、かつ、しわ回復性、アクセシビリティが大きいことが明らかにされた。

5. ポリノジック、銅アンモニアレイヨンに関して、エタノール—水の存在で水酸化ナトリウム—アクリロニトリル処理を行ない、シアノエチル化によるセルロースの結晶構造の変化は、同一の処理による天然セルロースの場合とほぼ同様であることを見出した。

以上を要約するに、本論文はセルロース繊維のアルカリ—アクリロニトリルによるシアノエチル化をセルロースの結晶構造の変化という面で解明し、セルロースの非晶化のための最適条件を見出すとともに、構造変化とアクセシビリティの関係を明らかにしたもので、学術上、實際上寄与するところが少ない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。