

塩化水素触媒によるセルロースの 気相ホルマル化

湊 和 也

The Vapor Phase Reaction between Cellulose and Formaldehyde
Catalyzed by Hydrogen Chloride

Kazuya MINATO

要 旨

本研究の目的は塩化水素を触媒としてセルロースをホルマル化し、従来から問題になっている、塩化水素による機械的強度の低下をできるだけ小さく抑え、しかも高度の寸法安定性が得られるように反応系を工夫すること、および適正な反応条件を見出すことにある。反応は気相で行い、反応系内の水分を出来る限り取り除くためにホルムアルデヒドおよび塩化水素のいずれもメタノール溶液を調製し、これを試薬蒸気の発生源として用いた。気相中のホルムアルデヒドおよび塩化水素の濃度範囲はそれぞれ $0.61 \times 10^{-4} \sim 2.69 \times 10^{-4}$ mole/l, $1.06 \times 10^{-6} \sim 1.26 \times 10^{-4}$ mole/l, また温度範囲は $50 \sim 140^\circ\text{C}$ であった。得られたホルムアルデヒド反応量, x , と反応時間, t , の関係に拡散律速の反応速度式

$$dx/dt = K' / x^n$$

を適用した。ここで K' および n は定数である。 n は試薬の試料内部への拡散に対する抵抗の尺度を表す。 n の値は塩化水素蒸気濃度の増加とともに大きくなる傾向を示した。このことから、必要以上に高濃度の塩化水素を用いることは機械的強度の低下をきたすばかりでなく、架橋が試料表面に偏在し、ひいては寸法安定化にも悪影響をもたらすと考えられる。反応温度、ホルムアルデヒド蒸気濃度の n に及ぼす影響は明らかでなかった。

1. 諸 言

塩化水素はセルロース系材料のホルムアルデヒドによる架橋反応（ホルマル化）のための有効な触媒であり、これを用いた例は古くから報告されている。その中でとくに気相でのホルマル化については、たとえば、¹⁾ H. Tarkow らの、木材の寸法安定化を目的とした研究、また ²⁾ J. D. Guthrie および ³⁾ R. L. Arceneaux らの、木綿織物の防しわ性を得るための研究があげられる。ところでこれらの例をはじめとして HCl を触媒としたホルマル化では、気相、液相のいかに

かかわらず材料の機械的強度の低下がしばしば指摘されてきた。したがって最近では触媒をHCl以外に求める研究も多い。しかし他方ではHClの適用方法を工夫することも試みられている。E. J. Gonzales⁴⁾らは木綿織物の防しわ加工において、ホルムアルデヒドと反応性を有する物質を予め含浸することにより強度低下を抑えることを試みた。しかし木材の寸法安定化の場合、空隙を充てんするような処理はコスト的にも、その利用上も好ましくないことが多い。U. Meyer⁵⁾らは塩酸を触媒として液相で木綿織物のホルマル化を行い、架橋反応と加水分解反応のみかけの活性化エネルギーを求め、後者の方がやや高いという結果を得た。しかし両者の差はわずか3 kcal/mole程度であり、機械的強度についてみた場合、高温短時間処理よりも低温長時間処理の方が加水分解による減成が小さくて有利であると結論するにはあまりにも小さい値であった。

本研究では、HClによる加水分解を低く抑えるために反応系内の水分をできるだけ取り除くことにつとめた。また従来の多くの研究で用いられているよりもはるかに低濃度のHClを触媒として用い、反応温度と反応時間によって触媒作用の弱いことを補った。反応は気相で行い、得られた結果については反応速度論的な観点から考察を加えた。なお寸法安定化度および機械的強度に関しては別に報告することとし、ここではホルムアルデヒド反応量の測定結果についてのみ報告する。

2. 実 験

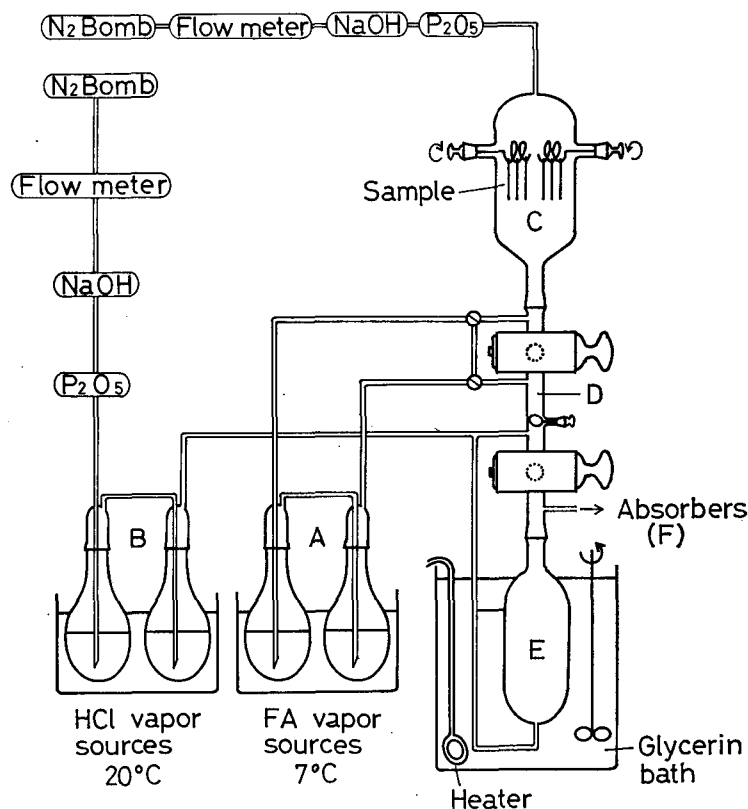


Fig. 1. Schematics of the apparatus.

2.1 試 料

Whatman No. 1, 定性用濾紙を試料として用いた。試料の大きさは幅(抄紙方向)1.5 cm, 長さ(抄紙直角方向)4 cmとした。

2.2 試 薬

ホルムアルデヒド(以下FAと略す)発生源としてはメタノールヘミフォーマルを用いた。このメタノールヘミフォーマルは粉末状パラホルムアルデヒドを加熱し、発生したFA蒸気をメタノール中に溶解させることにより作った。一方触媒のHCl発生源としてはHClのメタノール溶液を用いた。このHClのメタノール溶

液は市販のボンベから得た HCl 蒸気をメタノールに溶解させることにより調製した。FA および HCl のいずれもメタノール溶液を用いたのは反応系内の水分をできるだけ排除するためである。また HCl をメタノール溶液として用いることは HCl を低濃度でコントロールするのに好都合である。

2.3 方 法

Fig. 1 に反応装置を示す。反応装置は FA および HCl 蒸気の発生管（各々 A, B），試料乾燥部（C），前処理部（D），反応管（E）および FA, HCl 蒸気の吸収トラップ（F）から成っている。A には必要とされる気相中の FA 濃度に応じて 5～40% のメタノールヘミフォーマルを、また B には 0.05～2 M の HCl メタノール溶液を入れる。FA および HCl 蒸気はおおの 25 ml / min の乾燥窒素をキャリアガスとして反応管に送り込まれる。なお A と B は交換でき、いずれか一方の蒸気は反応管に入る前に前処理部（D）を通過することになる。したがって必要ならば試料を D の部分にとどめることにより FA または HCl 蒸気にて室温で前処理することも可能である。ただし本報告では前処理を行っていない。

C の部分につり下げた試料は長時間処理試料から順次反応管（E）へ投入し、反応終了時に一括して取り出す仕組になっている。反応管内の気相中の FA および HCl の蒸気濃度は、水の入ったトラップ（F）に吸収された FA をクロモトロブ酸法⁶⁾により、また HCl を中和滴定により（HCl 濃度がきわめて低い場合は pH メーターにより）定量することによって求めた。処理後の試料は遊離の FA を除去するために 0.5 N-NaOH で洗浄後水洗して湿潤時の寸法を測定し、引き続いて絶乾時の寸法を測定した後、クロモトロブ酸法による FA 結合量の定量に供した。反応条件は Table 1 に要約した。

Table 1. The estimates of m and $\log K$ of the rate equation, $\log x = \log K + m \log t$, and correlation coefficients between $\log x$ and $\log t$ under various reaction conditions.

Run No.	Temp. (°C)	Concn. FA (10 ⁻⁴ mole/l)	Concn. HCl (10 ⁻⁸ mole/l)	m^*	$\log \frac{K}{(\%FA)^* \text{ hr}^{-1}}$	Correlation coeff.
1	50	2.27	110	0.500±0.119**	-1.011±0.065**	0.986
2	80	2.69	108	0.347±0.063	-0.815±0.032	0.991
3	110	2.62	111	0.424±0.109	-0.937±0.059	0.983
4	140	2.49	113	0.388±0.057	-0.778±0.027	0.995
5	80	2.29	101	0.308±0.151	-0.824±0.072	0.943
6	80	2.18	105	0.309±0.046	-0.959±0.022	0.994
7	80	1.79	123	0.304±0.085	-0.950±0.041	0.980
8	80	1.27	126	0.279±0.130	-0.995±0.062	0.948
9	80	0.61	123	0.415±0.090	-1.165±0.043	0.988
10	80	2.23	80.8	0.369±0.054	-0.996±0.026	0.994
11	80	2.37	75.5	0.336±0.046	-0.837±0.022	0.995
12	80	2.28	59.4	0.345±0.057	-0.985±0.027	0.993
13	80	2.31	53.8	0.364±0.073	-0.924±0.035	0.990
14	80	2.31	51.9	0.319±0.064	-0.876±0.031	0.990
15	80	2.15	25.9	0.412±0.030	-1.009±0.015	0.999
16	80	2.26	8.98	0.495±0.085	-1.149±0.041	0.992
17	80	2.07	2.57	0.571±0.172	-1.488±0.082	0.977
18	80	2.32	1.84	0.471±0.163	-1.419±0.078	0.970
19	80	2.24	1.06	0.545±0.155	-1.824±0.074	0.980

* $m=1/(n+1)$, ** 95% confidence limits

3. 結 果

3.1 FA結合量に及ぼす反応温度の影響

Run 1～Run 4はFAおよび HCl 蒸気濃度をほぼ一定に保った条件下で反応温度を変化さ

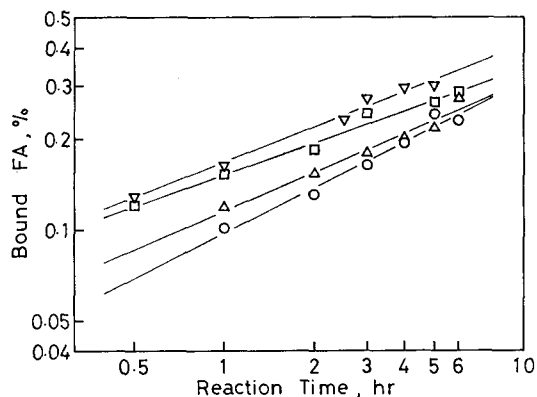


Fig. 2. The effect of the reaction temperature on the relationship between the reaction time and bound FA.

Temp. : $\circ$ 50°C $\square$ 80°C $\triangle$ 110°C ∇ 140°C
 Conc. of FA: $2.27\text{--}2.69 \times 10^{-4}$ mole/l
 Conc. of HCl : $1.08\text{--}1.13 \times 10^{-5}$ mole/l
 See the Table I (Run1-4) for details

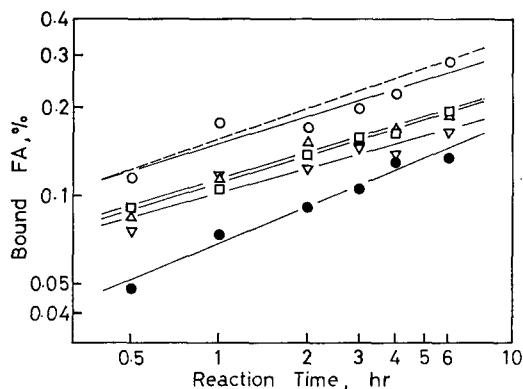


Fig. 3. The effect of the FA concentration in vapor phase on the relationship between the reaction time and bound FA.

Concn. of FA (10^{-4} mole/l) :
 $\circ$ 2.29 $\square$ 2.18 $\triangle$ 1.79
 ∇ 1.27 $\bullet$ 0.61 --- 2.69 (Run 2)
 Concn. of HCl : $1.01\text{--}1.26 \times 10^{-5}$ mole/l
 Temp. : 80°C
 See the Table I (Run 5-9) for details

せた一連の実験で、各 Run について FA 結合量を反応時間に対してプロットしたのが Fig. 2 である。この図は両座標軸とも対数目盛である。直線は最小自乗法により求めた。Table 1 の m および $\log K$ はそれぞれ直線の勾配と反応時間 1 hr での切片である。この図で直線の並びの順序は反応温度の順序とは必ずしも一致せず、温度の影響の現れ方は不規則である。この原因は FA および HCl 蒸気濃度のばらつきを考慮してもなお説明がつかない。そこでホルマル化の反応が、試料表面への試薬の吸着、内部への試薬の拡散、そして反応の三段階から成っていると仮定し、各段階に及ぼす温度の影響をみる。まず試薬の吸着量は低温で大きく高温で小さい。逆に拡散速度と反応速度は高温ほど速いと考えられる。この相反する温度の効果がホルマル化の反応速度に及ぼす温度の影響を打ち消しているものと考えられる。

3.2 FA 結合量に及ぼす FA 蒸気濃度の影響

Run 5～Run 9 は FA 蒸気の濃度を変化させた一連の実験で、その結果を FA 結合量と反応時間の関係で表したのが Fig. 3 である。温度は 80°C で一定とし、また HCl 濃度もほぼ一定になるように選んだ。直線の並びと FA 蒸気濃度を照らし合せると、おおむね FA が高濃度の場合 FA 結合量は大きくなるようである。本実験における FA 蒸気濃度の範囲は 0.61×10^{-4} mole/l から 2.69×10^{-4} mole/l であるが、FA 結合量に及ぼす FA 蒸気濃度の影

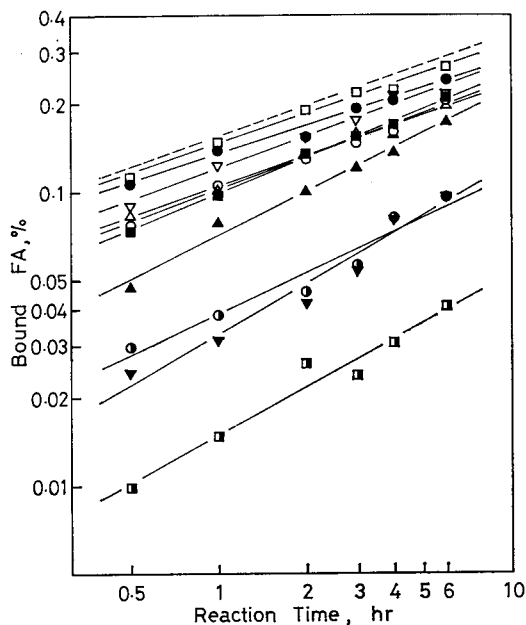


Fig. 4. The effect of the HCl concentration in vapor phase on the relationship between the reaction time and bound FA.

Concn. of HCl (10^{-7} mole/l):

○ 80.8 □ 75.5 △ 59.4 ▽ 53.8

● 51.9 ■ 25.9 ▲ 8.98 ▼ 2.57

○ 1.84 □ 1.06 --- 108 (Run 2)

Concn. of FA: $2.07-2.37 \times 10^{-4}$ mole/l

Temp.: 80°C

See the Table I (Run 10-19) for details

ル化に対していずれも擬一次の反応速度式を適用し速度定数を得ている。著者らもまた沱紙の無触媒での気相ホルマル化において、FA結合量が反応時間とともに直線的に増加するという結果を得、これを一次反応のごく初期の段階とみなして初速度から反応速度を求めた。

本実験のFA結合量測定結果についても一次反応の速度式を適用することを試みたが適合度が悪く、Fig. 2～Fig. 4に示したように両対数プロットが最も直線の適合度が良かった。したがってここでは以下に述べる拡散律速の反応速度式を適用することを試みた。

この速度式は桜田⁹⁾がセルロースのアセチル化およびニトロ化の反応に適用した式で、

$$dx/dt = K' / x^n$$

で表され、積分すると

$$x = K t^m \quad (1)$$

$$m = 1/(n+1), K = (K'/m)^m$$

となる。ただし x は反応時間 t での反応量、 K は単位時間までの反応量（この場合反応量としてFA結合量をとる）、 n は試薬の拡散に対する抵抗の尺度をあらわす。(1)式の両辺の対数をとると

$$\log x = \log K + m \log t \quad (2)$$

となる。したがってFig. 2からFig. 4において、すでに述べたように最小自乗法で求めた直線

響を定量的に求めるにはさらに広範囲に濃度を変えることが必要であろう。

3.3 FA結合量に及ぼすHCl蒸気濃度の影響

反応温度を 80°C で一定とし、FA蒸気濃度もほぼ一定に保った条件下でHCl蒸気濃度を種々の段階に変化させた一連の実験、すなわちRun11～Run19の結果を、FA結合量と反応時間の関係で表したのがFig. 4である。この図では一般にHClの高濃度のものが低濃度のものに比べてFA結合量が高く出ているようである。

4. 考 察

4.1 拡散律速の反応速度式の適用

ホルマル化の反応に速度式を適用した例はあまり多くない。その中で例えばU. Meyer⁵⁾らは塩酸を触媒とした木綿の液相ホルマル化に対して、またE. KleinとB. E. M. Bingham⁷⁾は MgCl_2 を触媒としたセルロースフィルムのpad-dry-cure⁸⁾法によるホルマ

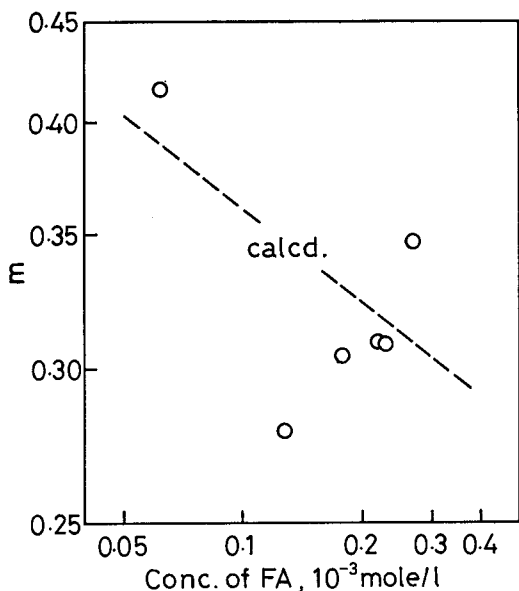


Fig. 5. Dependence of the parameter m on FA vapor concentration.

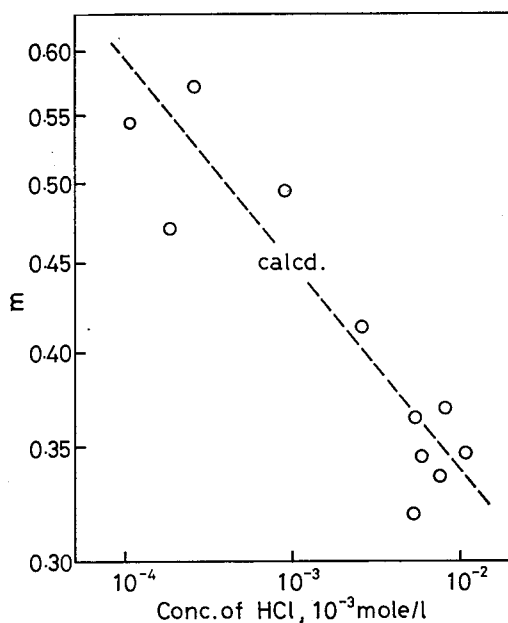


Fig. 6. Dependence of the parameter m on HCl vapor concentration.

の切片は $\log K$ ，勾配は m となる。切片として，ここでは便宜上 $t = 1 \text{ hr}$ の値をとった。ただし勾配 m が Run によって異なるならば t をどこでとるかによって $\log K$ の Run 相互間での大小関係は変わり， $\log K$ の値の大小を議論することはあまり意味がないのでここでは Table 1 に $\log K$ の値を要約するにとどめた。

4.2 m に及ぼす FA および HCl 蒸気濃度の影響

Fig. 5 は FA 濃度と m の関係を表している。各プロットは相当大きいばらつきを持っており，また最小自乗法によって得た直線は勾配の 95% 信頼区間が 0 を含むというあいまいなものである。したがって m に及ぼす FA 蒸気濃度の影響は明らかにできなかった。

Fig. 6 は m を HCl を蒸気濃度に対してプロットしたものである。各プロットはかなり大きなばらつきを示しているが HCl 濃度の増加とともに m の値は小さくなる傾向がみられる。 m が小さくなるということは，(1) 式における n ，つまり試薬の拡散に対する抵抗の尺度が大きくなることである。 n は本実験の範囲では 0.75 から 2.7 の間の値をとった。また著者は以前に報告した無触媒ホルマル化で，FA 結合量が反応時間に比例する，すなわち， $x = Kt$ という結果を得た。これは (1) 式で $m = 1$ ，すなわち $n = 0$ であり，無触媒反応では拡散過程は律速段階にならないことになる。

ところで HCl 蒸気濃度の増加とともに試薬の拡散に対する抵抗が大きくなるという現象は，金属の酸化反応に

みられるような生成物が反応を阻害する不均一反応，いわゆる造膜反応に類似した反応を仮定すると説明がつく。すなわち HCl が高濃度の場合，その強い触媒作用のために試薬が試料に接するとただちに試料表面付近で架橋反応が起る。出来た架橋は後続の試薬が内部へ拡散することを妨げる。逆に HCl 濃度が低い場合は阻害作用は小さい。その極端な場合が無触媒反応である。

阻害作用が小さいと反応は均一に起ると考えられる。実際 G. K. Joarder¹⁰⁾ らは無触媒で気相ホルマル化した場合、触媒を用いた反応に比べて架橋の分布が均一であると報告している。

このように反応の均一性という面から見れば反応は緩慢に起る方が好ましい。一方寸法安定化の効果は反応の均一性あるいは F A 結合量とは必ずしも一致しない。例えば試料が膨潤した状態で反応させると試薬は拡散しやすく反応は均一に起り、F A 結合量も大きくなる。しかし寸法安定化度は一般に低い。これは寸法安定化の効果の小さい、長い架橋が生じているためと考えられる。A. M. Cannizzaro¹¹⁾ によると、木綿織物の防しわ加工においては、反応がたとえ繊維の内部まで起ってなくても外周領域である程度以上の密度に達すればかなり高い防しわ性が得られると報告している。しかし木綿織物の防しわ性と、紙や木材の寸法安定性はその発現の機構が全く同じというわけではない。繊維の外周領域のみが架橋されると予想されるような条件下でホルマル化した紙の寸法安定化度は、ある程度以上には高くならなかった。以上のことから、紙や木材の高い寸法安定性を得るためには、短い架橋を試料内に均一に分布させることが必要条件であると考えられる。

5. 結 論

HCl を触媒としたセルロースのホルマル化に対して、拡散律速の反応速度式、いわゆる桜田の式を適用したところ比較的良く適合した。この式から得られる、試薬の試料内部への拡散に対する抵抗を検討した結果、HCl 蒸気濃度が高くなるにしたがって試薬は内部へ拡散しにくくなるという結果を得た。反応温度および F A 蒸気濃度の影響は明確でなかった。これらのことから高濃度の HCl はホルマル化の反応を促進するがそれは表面付近のみで、試料内部への反応の進行に対してはむしろ阻害作用をもつと考えられる。この点に関しては試料の膨潤状態をも考え合せなければならず、さらに広範な条件下での研究が必要であろう。

なお本研究を行うに当って、御指導、御助言をいただいた京都大学農学部林産工学教室の岡本一教授ならびに岡村圭造助教授に深謝いたします。

引 用 文 献

- 1) TARKOW, H. and STAMM, A. J.: Effect of Formaldehyde Treatments upon the Dimensional Stabilization of Wood, *J. Forest Products Res. Soc.*, **3** (2), 33 (1953)
- 2) GUTHRIE, J. D.: Imparting Wrinkle Resistance to Cotton Fabrics with Vapor from HCl-Paraformaldehyde, *Am. Dyestuff Repr.*, **51**, 507 (1962)
- 3) ARCENEUX, R. L., FUJIMOTO, R. A., REID, J. D. and REINHARDT, R. M.: Crosslinking of Cotton with Gaseous Formaldehyde, *Am. Dyestuff Repr.*, **51**, 559 (1962)
- 4) GONZALES, E. J. and GUTHRIE, J. D.: The Crosslinking of Cotton Cellulose with Gaseous Formaldehyde in the Presence of Various Compounds, *Am. Dyestuff Repr.*, **54**, 735 (1965)
- 5) MEYER, O., MÜLLER, K. and ZOLLINGER, H.: The Temperature Dependence of the Rate of Crosslinking with Formaldehyde and of the Hydrolysis of Cotton Cellulose, *Textile Res. J.*, **46**, 880 (1976)
- 6) ROFF, W. J.: The Determination of the Formaldehyde Yield of Cellulose Textiles Treated with Formaldehyde, Urea-Formaldehyde, or Melamine-Formaldehyde, *J. Textile Inst.*, **47**, 309 (1956)
- 7) KLEIN, E. and BINGHAM, B. E. M.: The High-Temperature Reaction between Formaldehyde and Cellulose, *Textile Res. J.*, **34**, 585 (1964)
- 8) MINATO, K., OKAMURA, K. and OKAMOTO, H.: A Simplified Model for the Reaction Mechanism of Cellulose with Formaldehyde Vapor, *Mokuzai Gakkaishi*, **17**, 449 (1971)
- 9) 桜田一郎: 繊維素繊維の化学反応速度に関する理論的考察, *工業化学雑誌*, **36**, 783 (1933)

- 10) JOARDER, G. K., BRANNAN, M. A. F., ROWLAND, S. P. and GUTHRIE, J. D.: An Uncatalyzed, Vapor-Phase Cross-Linking Reaction of Cotton Cellulose with Formaldehyde, *Textile Res. J.*, **39**, 49 (1969)
- 11) CANNIZZARO, A. M., GOYNES, W. R., ROLLINS M. L. and KEATING, E. J.: Microscopical Studies of Cottons Reacted in Vapor Phase, *Textile Res. J.*, **40**, 1087 (1970)

Résumé

The vapor phase reaction between cellulose and formaldehyde catalyzed by hydrogen chloride was studied. In order to make the reaction system moisture-free, both formaldehyde and hydrogen chloride were prepared as methanol solution, and were used as the sources of reagent vapors. The vapor concentrations of formaldehyde and hydrogen chloride were 0.61×10^{-4} – 2.69×10^{-4} mole/l and 1.06×10^{-6} – 1.26×10^{-4} mole/l, respectively. And the range of reaction temperature was 50–140°C. The relationship between bound formaldehyde x , and the reaction time t , was expressed as

$$dx/dt = K'/x^n$$

where K' and n are constants. The value n represents the measure of resistance against the diffusion of reagents into the internal surface. With increasing hydrogen chloride concentration n tends to become large. It was concluded that the lower concentration of hydrogen chloride would bring less deterioration of the material and higher dimensional stability due to more homogeneous distribution of crosslinking. The dependence of n both on the reaction temperature and on the concentration of formaldehyde vapor were obscure.