(昭和 29 年 5 月 24 日 受理)

酢酸繊維素並びにその原料パルプに関する研究

第 3 報 アセチル化の際の混濁性に及ぼす熱アルカリ処理の影響について

國策パルプ附屬農林科學研究所 角 祐一郎・古 橋 宏・岡 田 元

STUDIES ON THE CELLULOSE ACETATE AND ITS MATERIAL PULP (3). EFFECT OF HOT ALKALINE REFINING UPON THE TURBIDITY PRODUCED DURING ACETYLATION.

By Yuichiro Sumi, Hiroshi Furuhashi and Hajime Okada

Relations between the conditions of hot alkaline refining of pulp and the turbidity produced during the acetylation of the refined pulp were studied, and the following results were obtained:

(1) As the duration of the hot alkaline treatment increases, the yield of the refined pulp decreases, but the turbidity produced during acetylation diminishes. A certain correlation seems to exist between the yield of the refined pulp and the turbidity.

(2) A larger quantity of resistant pure cellulose seems to be necessarily dissolved, in order that even a smaller quantity of impure components is eliminated which are likely to be the causes of the turbidity.

(3) Among the pulps, which are refined to such an extent that their α cellulose contents are above 95%, there are no correlations between the α cellulose content and the turbidity.

(Received 24. 5. 1954)

1. 緒 言

著者等は前報¹⁾においてアセチル化の際の混濁性に及ぼすパルプのアルカリ精製条件の影響についておおよその検討を行い、熱アルカリ精製によつてもアセチル化の際の混濁性において、優れた性質を示すパルプを製造し得ることを認めた。熱アルカリ精製による高 α パルプの製造に関しては幾多の報告があるが、單に α セルローズ含量を高めることのみがアセチル化の際の混濁を減少せしめるのに効果があるか否かは未だ明らかではなく、又熱アルカリ処理時の β 、 γ セルローズ或いはベントザンの挙動がアセチル化の際の混濁性に如何なる影響を及ぼすかなどについても殆んど明らかにされていない。そこで本報では、熱アルカリ処理がアセチル化の際の混濁性に如何なる變化を與えるかを検討し、 α 、 β 、 γ セルローズ、ベントザンの挙動との関連性をも併せて考察した。

2. 熱アルカリ処理

1. 原料パルプ

工場産未晒人絹用亜硫酸パルプ (水分 72%)

α セルローズ	87.90%
β セルローズ ^{註1)}	6.08%
γ セルローズ ^{註1)}	6.50%
ベントザン ^{註2)} 容量法	3.25%
比色法	2.60%
鹽素吸収率 (0°C)	2.20%
銅安粘度	4.50

註1) CCA 10 の方法に準じ容量法にて定量した。

註2) TAPPI 法蒸溜条件によつて蒸溜し、溜出液中のフルフラール量を臭素法 (佐々木法²⁾) 及び比色法³⁾ により測定し、(1)、(2)式を用いてベントザン量を算出した。

$$\text{容量法定量値} = \frac{\text{臭素法によるフルフラール量測定値 (g)}}{0.64 \times \text{試料重量 (g)}} \times 100 - 1.0 \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{比色法定量値} = \frac{\text{比色法によるフルフラール量測定値 (g)}}{0.64 \times \text{試料重量 (g)}} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

2. 熱アルカリ処理条件

鹽素吸収率の 130 % の Cl_2 を用い、パルプ濃度 3 %, 室温にて 60 分鹽素処理し、水洗後パルプに對し

7.5~15 %の NaOH を用い、パルプ濃度 6.7 %, 98°C にて 2~4 時間熱アルカリ処理し、水洗後 NaClO_2 を用い (パルプに對し有効鹽素 0.64 %), pH 4, パルプ濃度 5 %, 70°C にて 60 分漂白処理を行い、水洗

し、40°C にて乾燥した。

3. 精製パルプ分析結果

第1表の如し。

第 1 表 アルカリ消費量, 精製パルプ収率, 精製パルプ分析結果

試料 番 號	處 理 時 間 (hr)	添加アル カリ 量 (%)	アルカリ 消 費 量 (%)	精製パル プ 収 率 (%)	α セル ロ ー ズ (%)	β セル ロ ー ズ (%)	γ セル ロ ー ズ (%)	ペントザン		銅 安 粘 度
								容量法 (%)	比色法 (%)	
1	2	7.5	7.23	83.1	93.5	3.99	2.22	1.6	1.1	4.5
2	2	10.0	8.71	77.6	95.0	2.96	2.39		1.0	
3	2	12.5	8.87	74.8	95.4	2.85	2.26		1.0	4.6
4	2	15.0	9.48	77.3	96.0	3.37	1.86	1.7	1.1	
5	3	7.5	7.06	81.2	94.4	3.78	2.00		1.3	4.4
6	3	10.0	9.89	78.0	95.3	4.00	1.84		1.2	
7	3	12.5	10.16	75.6	95.2	3.54	1.70		1.0	4.6
8	3	15.0	10.68	74.9	96.0	3.87	1.44		1.0	
9	4	7.5		79.0	94.4	5.06	1.96	1.3	1.0	
10	4	10.0	8.98	72.8	95.9	4.31	1.62		1.1	
11	4	12.5	10.00	72.1	94.9	3.91	1.66			4.4
12	4	15.0	10.30	70.8	95.4	3.84	1.53	1.3	1.1	
リクター レイアセタ					99.7	0.56	0.52	0.5	0.4	7.8
					96.3	2.58	1.65	1.0	1.0	4.8

* 未晒パルプに對する%

Fig. 1 Yield of α cellulose

Fig. 2 α cellulose loss/total loss

3. アセチル化の際の混濁性

アセチル化及び混濁度測定は全て前報¹⁾と同一条件にて行つた。なおアセトン溶液混濁度の測定は 18 時間熱成アセトン可溶性酢酸繊維素についてのみ行つた。混濁度測定結果を第 2, 3 表に示す。

第 2 表 酢化浴混濁度 ($T \times 10^{-4}$)

処理時間 添加アルカリ量	2 時間	3 時間	4 時間
7.5%	11.01	8.74	9.55
10.0		8.25	5.30
12.5	7.19	6.60	6.63
15.0	7.20	6.73	5.60

註) リンター $T=0.28 \times 10^4$

レイアセタ $T=5.66 \times 10^4$

第 3 表 アセトン溶液混濁度 ($T \times 10^{-4}$)

処理時間 添加アルカリ量	2 時間	3 時間	4 時間
7.5%	20.70	18.46	
10.0	17.04		10.92
12.5	12.77	12.58	
15.0	13.25		11.51

註) リンター $T=3.06 \times 10^4$

レイアセタ $T=11.92 \times 10^4$

4. 考 察

1. 添加アルカリ量 10% (溶液濃度 0.67%) 以上の NaOH 溶液で熱アルカリ処理を行つた場合, NaOH 溶液濃度の増加よりも, 処理時間の延長が却つて精製パルプ収率を低下せしめる傾向があるように推察された。所謂 α -セルローズ成分は繊維素の崩壊分子, ペントザン, 樹脂分その他種々の不純物質成分の混合物と考えられるが, 精製パルプ中の α -セルローズは熱アルカリ処理条件が苛酷となるに従い漸次減少することが認められ, 精製パルプ収率との間にもおよその関係が存在するのではないかと考えられた(第 3 圖)。以上の現象から熱アルカリ処理は熱 NaOH 溶液が組織表面より組織構成物質を崩壊しつつ次第に内部へと滲透し作用する不均一反應であるため, 組織内部に存在する不純物質成分の除去には, 繊維素分子の大量の溶出が避けられぬのではないかと推論された。酢化浴, アセトン溶液の混濁性は, 添加アルカリ量 10% 以上の

Fig. 3 Relations between γ cellulose content and yield of pulp

NaOH 溶液で処理したパルプにおいては, 熱アルカリ処理を長時間行つたパルプ程優れた性質を示すことが認められた。第 4 圖に示す如く精製パルプ収率とア

Fig. 4 Relations between yield of pulp and turbidity

セチル化の際の混濁性の間にはおおよその関係が存在することが推察された。これ等の結果から強いて考察すれば、熱アルカリ処理時間を延長すれば精製パルプ収率は減少するが、不純物質成分の除去はより一層進行するため、精製パルプ中の不純物質成分（ α セルローズの如きもの）量が小となり、アセチル化の際の混濁性を良好ならしめるのではないかとと思われる。

2. 精製パルプの α セルローズ含量とアセチル化の際の混濁性の間には、 α セルローズ 95 %以下の比較的緩和な熱アルカリ処理を行つた精製パルプの場合にのみおおよその関係が認められたが、 α セルローズ含量 95 %以上の精製パルプにおいては、兩者の間に何等の関係も見出せなかつた（第5、6圖）。第2圖より明らかな如く α セルローズ部分は非 α セルローズ部分に比較して崩壊をうけ易いのではないかと考えられ、熱アルカリ処理時間を延長すればその度合はなお一層大となる傾向が認められた。しかし熱アルカリ処理を長時間行うことにより α セルローズの如き不純物質の除去は完全となり、同一 α セルローズ含量の精製パルプにおいても、不純物質成分の含量には大きな差異を生ずるため、アセチル化の際の混濁性と α セルローズ含量の間に何等の関係も認められなくなるのではない

Fig. 5 Relations between α cellulose content and the turbidity of the acetylation mixture

Fig. 6 Relations between α cellulose content and the acetone solution

かと考えられた。

なお粘度の異なる未晒パルプを原料とした場合にも、またアセチル化条件を変えた場合にも、本研究で認められたと同様な現象が見出されたが、これらに関しては別報にゆずることとする。

5. 総 括

熱アルカリ処理条件を種々變化せしめてパルプを精製し、精製パルプのアセチル化の際の混濁性に熱アルカリ処理が如何なる影響を與えるかについて検討し、次のことを認めた。

1. 熱アルカリ処理時間の延長は精製パルプの収率を低下せしめるが、アセチル化の際の混濁を減少せしめるのに効果的であるように考えられた。又精製パルプ収率とアセチル化の際の混濁性の間には、おおよその関係が存在するように推察された。

2. 以上の現象から熱アルカリ処理のみによりパルプを精製する場合、繊維素分子の大量の溶出なくしてはアセチル化時の混濁の基因物質と考えられる僅かの不純物質成分の除去も不可能ではないかと推論された。

3. 95 %以上の α セルローズを有する精製パルプにおいては、 α セルローズ含量とアセチル化の際の混濁性の間に何等の関係も見出せなかつた。

終りに種々御助言いただいた東大農學部右田伸彦教

授、工學部松崎啓助教授、御鞭撻いただいた當研究所
末弘杉枝女史に厚く感謝致します。

文 献

1) 角祐一郎, 岡田元 織學誌 10, 102 (1954)

2) 右田伸彦, パルプ及び製紙工業實驗法 94 (1952)
3) A. S. O'Brien & T. L. Davis, *Tappi* 35, 499
(1952)

(昭和 29 年 5 月 19 日 受 理)

纖維素系織物の樹脂加工に関する研究

第 6 報 Formaldehyde 處理により形成される Methylene 架橋の稀鹽酸に對する抵抗性

神奈川県工業試験所纖維部 松崎清一郎・柳瀬敏郎

STUDIES ON RESIN FINISHING FOR CELLULOSIC FABRICS (VI). RESISTANCE OF METHYLENE-LINKAGE FORMED BY FORMALDEHYDE TREATMENT TO DILUTE HYDROCHLORIC ACID.

By Seiichiro Matsuzaki and Toshiro Yanase

The study deals with the resistance of methylene-linkage to dilute hydrochloric acid, formed between adjacent cellulose chain molecules by formaldehyde treatment in the presence of acidic catalyst, by investigating the amount of the liberated formaldehyde, the alterations of mechanical properties of fibers, yarns and fabrics, and the direct dye affinity by dyeing the cross-section of fibers, and by observation of the fiber surface by the electron microscope.

Viscose spun rayon fabrics and filament yarns were treated similarly as in the previous reports (Part I, IV, and V), that is 5min. immersion in the solution containing 12gr H·CHO and 0.1gr HCl in 100cc, and 10min. heating at 120°C. Then, those were washed 30min. in the distilled water at 90~95°C., and rinsed thoroughly by cold water, and then dried. Those formalized cellulose were treated in the dilute hydrochloric acids of various concentration at $90 \pm 2^\circ\text{C}$., for 30min. long.

The combined formaldehyde was hardly broken up by the treatment with HCl 0.2gr/100cc, however, it was gradually liberated with increased acid concentration. Those phenomena were not affected by the heating during the formalizing treatment of cellulose. The formalized fibers were destroyed on their surface by the dilute acid, therefore, as the acid concentration increases, the direct dye affinity of the treated fabrics increase gradually, while for inner portion of their fibers no change could be recognized until their concentration was increased to over 1.3gr/100cc.

The strength of the formalized fiber was little altered with acid treatment described here, but the strength of the yarns and fabrics, was slightly recovered in the case of very low acid concentration, and reduced in the higher concentration.

(Received 19. 5. 1954)

緒 言

酸性の系における formaldehyde 處理を施した纖維素纖維の化學試験に對する安定性は一般によく知られているが、ここでは amino 樹脂を用うる纖維素系織物の防皺加工の研究によく利用されている稀酸處理に

對する舉動を、特に稀鹽酸浴處理において追究した。

實驗の方法と結果

1. 酸浴處理による反應 formaldehyde の離脱

第 1 報に述べたと同様の重量増加率測定及び硫酸分解法による反應 formaldehyde の定量を併用して、