セルローズ含量の多いもの程湿潤強度増加の多いこと、特に130°C加熱処理した場合の湿潤強度飽和値とヘミセルローズ含量とは直接比例することが認められた。

(3) 従ってパルプ繊維に元から含まれているヘミセルローズは繊維素の構成する微細構造によって強い拘束を受けているが、加熱処理を受けて拘束が弛緩されると安定な位置に落ちつくことができ、繊維素との間に強い双極子結合が生れるため、究局的には繊維間に水素結合が作られて湿潤強度増加が起ると考えた。抽出ヘミセルローズはこのような拘束がないので加熱処理しても膨潤性を失うには至らないであろう。このほか抽出に際してヘミセルローズが変質することも考慮に入れる必要がある。

(4) 結局加熱処理による湿潤強度増加部分のうち、加熱処理の影響を受け易い部分(X反応による部分)はヘミセルローズが営むと解釈した。

(5) 上記推論は水煮処理に対する湿潤強度の抵抗性の検討結果その他からも妥当と認めた。

本報の要旨は昭和28年11月29日日本学会秋期研究発表会において講演したものである。なお本研究に際し御指導賜わった東京工大金丸競博士、当所長岡田元

博士、有益な示唆と御助言を戴いた京都大学今村力造博士ならびに御鞭撻戴いた国策パルプ重役志村文三氏及び末弘杉枝女史に深謝する。

文 献

- 1) 吉野, 仙田, 隅川; 本誌, 11, 330 (昭30)
- 2) 今村; 本誌, 8, 445 (昭27)
- 3) E. Waldmann, V. Prey und W. Krzanda-Isky; *Das Papier*, 8, 5/6 84 (März 1954)
- 4) H. Somogyi; *J. Biol. Chem.*, 195, 19(1952); N. Nelson; *J. Biol. Chem.*, 153, 375 (1944)
- 5) J. R. Schoettlen; *Tappi.*, 37, 686 (1954)
- 6) E. Schmidt, K. Meinel und W. Jandebaur; *Cellulosechem.*, 13, 129 (1932); J. K. N. Jones, L. E. Wise; *J. Chem. Soc.*, (1952) London 2750
- 7) J. O. Thompson, L. E. Wise; *Tappi.*, 35, 267 (1952)
- 8) J. P. Wethern; *Tappi*, 35, 117 (1952)
- 9) 吉野, 仙田, 隅川; 本誌, 10, 8 (昭29)
- 10) 吉野; 本誌, 10, 97 (昭29)
- 11) J. O. Thompson, J. W. Swanson and L. E. Wise; *Tappi.*, 36, 534 (1953)

(昭和30年6月25日受理)

木材パルプのアルカリ精製及び乾燥による 内部構造の変化

繊維工業試験所 万 木 正

CHANGES IN FIBRE STRUCTURE OF WOOD PULP DURING COLD-PURIFICATION WITH CAUSTIC SODA SOLUTION AND SUBSEQUENT DRYING.

By Tadashi Yurugi

(The Textile Research Institute of Japan, 4 Sawatari, Kanagawa, Yokohama, Japan.)

Changes in fibre structure of cellulosic materials such as degree of crystallinity and lateral order and system of cavities during cold-extraction with caustic solutions of various concentrations and during subsequent drying under various conditions have been investigated experimentally.

It has been found that if cellulosic materials are treated with caustic soda solutions of over certain concentrations, the amount of amorphous region increases at the expense of highly ordered region. These limiting concentrations at 20°C., are 10-12% for cotton linter, and 8-10% for wood pulp. The increased amorphous region, if dried under below 80% RH, becomes "horny" and losses capability of reaction that is completely recovered by wetting with water.

Lateral order distribution was estimated from the solubility of the residue in caustic soda solutions of various concentrations after the leveling-off degree of polymerization has been attained by acid hydrolysis.

Relative pore sizes of fibre texture were determined by measuring the dye-uptake from unswollen medium.

(Received 25. 6. 1955)

緒 言

繊維素原料の化学反応性は繊維素の純度と、繊維の組織構造に支配される。前者を高めるためには、低温アルカリ精製処理が最も有効であろうが、この場合には同時に組織構造に著しい変化を伴うことが知られている。木材パルプの精製については多くの研究が行われているが、主として α -繊維素量の増加、不純物の除去を目標とし、組織構造に留意したものは比較的少ない。

本報告においては、易反応性木材パルプ製造の基礎知見を得る目的で、繊維素の低温アルカリ処理およびその後の乾燥過程に起る内部構造の変化を観察した結果について述べる。なお原料には亜硫酸法および硫酸塩法未さらし木材パルプ、木綿リンターを使用し、原料繊維素、蒸解方法の相違についても考察した。

実験および考察

1. 繊維の内部構造観察法

繊維素繊維、とくに天然繊維の内部構造は複雑で、高分子繊維一般のいわゆる微結晶構造のほか、フィブリル、あるいはミクロフィブリル等の中間組織単位が存在し、それらの性状およびその集合状態も試料によって異なる。したがって繊維素物質の性質は種々の構造、組織に支配されるはずであるが、化学反応性にはとくに微結晶性構造と組織の間隙分布が重要な影響を与えるものと考え、これらをつぎの方法で推定することにした。

(A) 微結晶構造

酸加水分解アルカリ溶解法¹⁾により、結晶性配列度、結晶領域の大きさ (Lateral Order) の分布状態を推定する。本報においては便宜上、平衡重合度²⁾ (Leveling off Degree of Polymerization) に到達するまでの加水分解部分を非晶領域、分解残渣中 8% NaOH に不溶の部分を高結晶性領域、可溶の部分を中間領域として定量した。

(B) 組織の間隙 (角質化組織の多寡)

比較的マクロな組織間隙の状態、木材パルプの場合角質化組織と呼ばれているものの多寡を、膨潤力の弱い媒体中の染料吸着量から推定する³⁾。本報実験に採用した染色条件は、媒体にエチルアルコールを使用、染料、ジアミン・スカーレット B 2% (繊維素に対し)、液量 100 倍、温度 35°C、時間 48 hr とした。

2. アルカリ精製による内部構造の変化

亜硫酸法、硫酸塩法未さらしパルプをつぎの条件で精製した。

i) 塩素処理

塩素使用量 2.5%, 温度 30°C, 時間 40 min,
原質濃度 3%

ii) アルカリ処理

温度 20°C, 時間 1 hr, 原質濃度 5%, アルカリ濃度は種々変化させる。

iii) ハイポクロライト処理

有効塩素 1%, 温度 40°C, 時間 3 hr, 原質濃度 5%

木綿リンターは精製品を使用し、アルカリ処理のみ

第 1 表 精製リンターのアルカリ処理による内部構造の変化

実験番号	L-0	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5
NaOH 濃度 (%)	処理せず	3.5	6.5	8.5	10.5	12.5
平衡重合度	201	190	201	189	154	108
非晶領域量 (%)	3.4	3.0	3.5	3.3	3.2	3.3
中間領域量 (%)	6.0	5.8	6.8	6.6	10.7	18.5
高結晶性領域量 (%)	90.6	91.2	89.7	90.1	86.1	78.2
吸湿量 (%)	8.6	7.9	8.1	8.1	8.8	11.5
染料吸着量 (%)	0.70	0.71	0.74	0.72	0.61	0.30

を行った。

精製後は水洗、風乾し、乾燥の影響は次項において検討することにした。アルカリ濃度を種々変化させて実験した試料の微細構造因子、染料吸着量を前記の方法で、 α -繊維素量、吸湿量 (20°C, 80% RH) を常法で測定した。結果は第1, 2, 3表, 第1図に示す通りである。

第2表 亜硫酸法パルプのアルカリ精製による内部構造の変化

実験番号	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
NaOH濃度(%)	3.5	6.5	8.5	10.5	12.5
α -繊維素(%)	89.3	93.7	95.2	96.7	96.5
平衡重合度	220	218	180	102	78
非晶領域量(%)	3.5	4.8	5.2	5.5	6.5
中間領域量(%)	15.8	14.3	17.6	21.5	26.7
高結晶性領域量(%)	80.7	80.9	77.2	73.0	66.8
吸湿量(%)	8.6	9.9	9.9	11.8	12.0
染料吸着量(%)	0.82	0.69	0.59	0.31	0.24

第3表 硫酸法パルプのアルカリ精製による内部構造の変化

実験番号	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5
NaOH濃度(%)	3.5	6.5	8.5	10.5	12.5
α -繊維素(%)	91.4	94.0	96.2	96.8	96.5
平衡重合度	180	166	173	96	80
非晶領域量(%)	6.5	6.8	6.7	6.4	10.8
中間領域量(%)	14.7	14.9	15.3	21.0	22.7
高結晶性領域量(%)	78.8	78.3	78.0	72.6	66.5
吸湿量(%)	7.1	8.5	9.6	10.5	11.5
染料吸着量(%)	0.75	0.61	0.51	0.33	0.34

Fig. 1

第1～3表の結果からわかるように、木材パルプの α -繊維素量はアルカリ濃度とともに増大し、同時に各試料とも微結晶構造に変化が認められる。その状況は試料によって多少異なり、木綿リンターと木材繊維素との相違は明瞭である。前者ではアルカリ濃度10%附近で急激な変化を示すが、後者では8%以下から徐々に変化し始める。とくに亜硫酸パルプは低濃度から変化が起るようである。この限界濃度は Samuelson 等の指摘している⁴⁾ アルカリの作用がミセル内部に及び、天然繊維素結晶格子がアルカリ繊維素1の結晶格子に移し始める濃度とほぼ一致している。すなわちこの濃度を境界として結晶領域量、平衡重合度(結晶領域の長さ)は著しく減少し、非晶領域、とくに中間領域が増大している。アルカリの作用がミセル内部に及ぶと同時に一部非晶化を伴うものと思われる。またこのアルカリの濃度においてアルコール中の染料吸着量も急激に減少し、第1図から明らかなように、大むね結晶性構造の変化と平行関係にある。これはアルカリの強大な膨潤作用により、繊維組織も著しい変化を受け、その部分がおそらく脱膨潤(乾燥)過程に無秩序な結合膠着を起し、いわゆる角質化組織を生成したためと思われる。

3. アルカリ精製後の乾燥過程における内部構造の変化

前項において、繊維素を限界濃度以上のアルカリで処理すると、その内部構造に著しい変化がおり、結晶領域の非晶化、組織間隙の縮小ないしは閉塞による角質化組織の形成が認められた。しかしこれはアルカリ処理乾燥後の試料について測定した結果であり、これらの変化がアルカリ処理自体によるものか、あるいはその後の乾燥過程によるものかは明確でない。本項ではこの点を明らかにする目的でアルカリ処理後の未乾燥試料を、種々の含水量まで脱水したのものにつき、内部構造を観察比較した。

市販亜硫酸法人絹パルプを使用し、これを前実験(S-4)の条件、すなわち10.5% NaOHで処理し、水洗後ただちに60～100%のRH、20°Cに調節した各デンケーターに移した。21日後に試料を取り出し、含水量を測定、一部試料は残存する水をアルコールで置換し、染料吸着量と高結晶性領域量を測定、これらの変化と含水量の関係を求めた。さらに乾燥後の構造が吸湿、浸水、あるいは再度の乾燥によって如何に変化するかを知るために、RH 60%で乾燥した試料を再

び各種の高湿度状態において21日間吸湿させた。1部の試料は水中に浸漬し、ついでこれを種々のRHのもとで再乾燥させた。各過程の試料は前記同様の測定を行った。実験の結果は第4表、第2図に示す通りである。第2図の結晶化度、角質化度とはつぎの如く未乾燥状態を規準にした値である。

$$\text{結晶化度} = \frac{\text{乾燥後の結晶量} - \text{乾燥前の結晶量}}{\text{乾燥前の結晶量}} \times 100$$

$$\text{角質化度} = \frac{\text{乾燥前の染着量} - \text{乾燥後の染着量}}{\text{乾燥前の染着量}} \times 100$$

まずアルカリ処理後の乾燥過程の染料吸着量を見る

第4表 乾燥—吸湿—再乾燥過程の構造の変化

RH (%) at 20°C	I 乾 燥			II 吸 湿			III 再 乾 燥	
	含水量 (%)	染着量 (%)	結晶量 (%)	含水量 (%)	染着量 (%)	結晶量 (%)	染着量 (%)	結晶量 (%)
60	9.9	0.28	70.5	—	—	—	0.25	70.7
81	16.2	0.78	68.8	13.8	0.34	70.2	0.80	
90	29.3	1.30	68.0	17.3	0.48	70.0	1.29	
95	50.5	1.38	67.2	19.6	0.56	71.2	1.32	
100 (浸水)	74.1	1.38	67.4	26.0	0.64	69.6	1.35	
				∞	1.35	70.0

Fig. 2

と、RH 90 %附近まではその変化は僅かであるが、それ以下のRHのもとで乾燥すると急激に減少し、組織が角質化を起すことが推定される。含水量約25 %以下の乾燥に相応する。標準状態に近いRH 60 %においては染料吸着量は約1/5に減少し、80%角質化したことになる。すなわち角質化組織は主に、アルカリ処理後の乾燥過程に生成されることが明らかとなった。つぎに乾燥試料を再び吸湿させた場合を見ると、染料吸着量は次第に増大し、吸湿によって角質化組織は破

壊されると考えられる。しかし角質化度とRH、あるいは含水量との関係は、脱湿（乾燥）の場合と異なり、両過程間に顕著なヒステリシス効果が認められる。RH 100 %においてもなお約50 %の角質化組織が残存している。浸水により始めて角質化組織は完全に破壊され、もとの未乾燥の状態にもどる。さらにこれを再度乾燥すると、第1回目の乾燥と同経路をたどって角質化組織を再生することが認められる。

さてこの間の微結晶構造の変化を見ると、もっとも、Lateral Order の高い部分のみより測定していないが、その変化は乾燥、吸湿、浸水等の過程を通じて極めて僅かである。ただ第1回目の乾燥に限り、約5 %の再結晶化が認められる。しかしこの結晶化は角質化の場合と異なり、再度の吸湿、浸水によって非晶化しない。すなわち、アルカリ処理による角質化組織は主にその後の乾燥過程に形成されるが、微結晶構造の変化はアルカリ処理自体によって生じられ、乾燥過程ではほとんど影響を受けないものと推定される。少くとも結晶格子構造の比較的

完全な部分には変化ないものと思われる。微結晶構造の変化、角質化組織の変化はいずれも繊維素鎖分子、或いはセグメントの熱運動に原因するものであろうが、微結晶構造の変化は、比較的強大な膨潤状態においてのみ可能であるに反し、角質化組織の変化は遙かに弱い膨潤状態においても可能であることがわかる。したがって角質化組織と化学反応性との関係も、たとえばビスコース化のように強い膨潤状態での反応においては、ほとんど影響しないものと考えられるが、酢酸化の場合のように膨潤力の弱い試薬との反応には著しい影響を与えるものと推察される。

総 括

(1) 木材パルプのα-繊維素量を高めるに最も有効と思われる低温アルカリ精製法につき、精製条件、乾燥条件、あるいはその過程と製品パルプの内部構造との関係を追求した。

(2) ある限界濃度以上のアルカリ処理を受けた繊維素物質は内部構造に著しい変化を起し、高結晶性部分の非晶化、角質化組織の形成が認められる。その濃度は古くから知られているアルカリの作用がミセル内部に及びはじめる濃度と一致する。

(3) アルカリ処理後の乾燥過程の変化を追求し、上記の変化のうち微結晶構造の変化はアルカリ処理自体に、角質化組織の形成はその後の乾燥過程において生起することを明らかにした。

(4) 結晶性構造の変化と角質化組織の変化の相違、反応性を与える両者の影響について考察した。

(付記) 本研究は日本化学会第8年会(昭30—4)に講演した。なお重合度測定実験に当られた古木啓子嬢に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 著者, 工化, 58, 27 (1955)
- 2) M. L. Nelson, V. W. Tripp; *J. polymer Sci.*, 10, 577 (1953) 等
- 3) 著者, 繊維学会講演(昭29—11), 織工試報投稿中
- 4) O. Samuelson, F. Görtner; *Svensk papperstidn*, 54, 501 (1951)
- 5) 前田, 繊維素化学談話会講演(昭27—3)

(昭和30年4月30日受理)

化学処理による絹の品質改善 (III)

カルバチッド処理

片倉工業株式会社繊維研究所 中 西 正 喜

IMPROVEMENT OF SILK QUALITIES WITH CHEMICAL TREATMENTS. (III) TREATING OF SILK WITH CARBAZIDE

By Masayoshi Nakanishi

Two methods for prevention of the autoxidation of silk are discussed in the present study. Firstly, the blocking of phenolic hydroxyl groups of tyrosine, secondly, the fixing of autoxidising agent in silk fibre.

As to the latter, this paper deals with the results of silk treated with thio-semicarbazone formed from thio-semicarbazide and formaldehyde, and the results are compared with that treated by semicarbazone. It is conclusive that thio-semicarbazide is remarkably effective to prevent the autoxidation of silk, but semicarbazide is ineffective.

(Received 30. 4. 1955)

I 緒 言

絹フィブロインの紫外線による酸化崩壊については、Doree⁽¹⁾を初め数多くの研究があるが、著者はこの機構についてチロシンの酸化、更にペプチド結合がチロシンを一つの主要な起点として開裂崩壊するものであり、これに随伴して共有する湿気のために加水分解的な崩壊を惹起するものであることを明らかにした⁽²⁾。従って絹フィブロインの酸化崩壊、即ち脆化及び変色を防止するためには、まずチロシンの活性基を不活性化することにある。この目的のために著者はパラフォルムアルデヒド処理を行い⁽³⁾、又従来からこれについて数多くの研究が行われているが何れも充分な防止効果を挙げるに至っていない。この理由はチロシンの活

性基の不活性化を二次的作用を伴わずに行うことの困難性と、絹フィブロインの酸化崩壊がチロシン以外のものにもよるためであると考えられる。

絹の紫外線による崩壊は波長 2800~3000 Å の紫外線によって最もよく惹起されることも知られている⁽¹⁾。従ってこの波長範囲の紫外線を吸光する物質を繊維内に沈着せしめて目的を達する合成樹脂処理による方法が生れている⁽⁴⁾。

著者は樹脂加工による方法でなく、紫外線吸収能を有するチオセミカルバチッドを繊維内で不溶性のチオセミカルバゾンにすることによって、絹の酸化(脆化並びに黄褐変)を顕著に防止し得ることをみた。なおセミカルバチッドの場合についても併せ行なった。以下それらの結果について報告する。