(昭和 31 年 8 月 20 日 受理)

冷アルカリ精製パルプのアセチル化反応性

第 1 報 冷精製パルプの含有水分とアセチル化反応性

国策パルプ付属農林科学研究所 角 祐一郎・岡田 元

THE REACTIVITY OF THE COLD ALKALINE REFINED PULP TOWARDS ACETYLATION (I) THE MOISTURE CONTENT OF THE COLD REFINED PULP AND THE REACTIVITY TOWARDS ACETYLATION

By Yuichiro Sumi and Hajime Okada

(Research Laboratory of Kokusaku Pulp Ind. Co., Ltd. Tokyo, Japan)

The cold refined pulp purified with 10% NaOH solution was acetylated by modified Jayme's method, and the relationship between the moisture content and the reactivity of the pulp was studied. In the course of drying, the reactivity of the pulp remained very good so far as the moisture content of the pulp was more than 18~20%, but the reactivity dropped suddenly after the water content fell below 18%. Nevertheless the inactive pulp, obtained by drying, recovered its activity when re-moistened and the water content became again more than 18~20%. Irrespective of the history of the process of drying, the cold refined pulp is can to be acetylated smoothly in so far as its moisture content at the time of acetylation is higher than 18~20%.

When a hydrophilic solvent with high boiling point was added to the cold refined pulp, it was possible to keep its high reactivity even after is was dried. (Received 20. 8. 1956)

1. 緒 言

濃厚アルカリ溶液を用いて精製したいわゆる冷アルカリ精製パルプのアセチル化反応性はきわめて不良である。これはアルカリ溶液によって膨潤したミセル表面あるいはミセル間隙にある鎖状分子が乾燥の際他分子との間に結合を作り、天然組織に存在した酢化混酸の通導経路となる間隙を閉塞したことに基づくと考えられている¹⁾。本研究においては冷アルカリ精製パルプも、ある程度の水分を含有せしめることにより、反応性低下の基因となる結合を緩和し易反応性とするところができるのではないかと考え、含有水分の減少によるアセチル化反応性の低下状態および乾燥パルプの吸湿によるアセチル化反応性の变化状態を検討した。その結果冷アルカリ精製パルプは、その乾燥経歴の如何にかかわらず、18~20%以上の水分が存在することによってアセチル化に対し易反応性となることを認めたので、これらの現象について簡単に報告する。

2. 冷精製パルプの含有水分量とアセチル化反応性

1) 水分が存在する状態にてアセチル化を開始した場合

人絹用パルプ(亜硫酸法針葉樹パルプ)を20倍量の10重量% NaOH 溶液により25°Cにて1時間冷アルカリ処理し、水、1% HCl 溶液、水にて順次洗滌した後、水分65.2%まで圧搾し、第1, 2表に示す条件にて乾燥および調湿処理を行い、次の方法(Jayme²⁾氏の方法に準じた方法)によってアセチル化反応性を測定した。

アセチル化反応性の測定方法: 絶乾重量にて5gに相当するパルプを500cc 容広口瓶にとり氷酢酸25gを加え混和する。氷酢酸を加えてから10分後に氷酢酸100gおよび硫酸1gよりなる混酸を投入し、攪拌しつつ水中にて15°Cに冷却する。測定開始より15分後から、無氷酢酸37.5g(パルプ水分に応じパルプの含有水分を酢酸に移行せしめるに十分な無氷酢酸を計算量加剰に添加する)を5分を要して滴下し(この間反応浴温度が20°C以上にならないよう注意する)、35°Cの恒温水槽中で無氷酢酸滴下開始より正確に3時間反応せしめる(反応浴温度が35°C以上にならないようにする)。反応終了後反応浴を恒量既知の1G3グラス

フィルターに移し、未溶解残渣を濾別し、氷酢酸および水にて十分に洗滌した後、105°C で乾燥し未溶解残渣量を測定する。

乾燥の際、含有水分の減少に伴ってアセチル化反応性が如何に低下するかを第1表に示し、また一旦乾燥したパルプが吸湿によってアセチル化に対する反応性を如何に回復するかを第2表に示す。

第1表 脱水に伴うアセチル化反応性の低下

乾燥温度 °C	乾燥終了時すなわち アセチル化時の水分 %	アセチル化反応性 (未溶解残渣量) %
25	53.7	0.00
25	50.4	0.00
70	41.2	0.00
25	29.9	0.00
70	22.8	0.07
50	19.2	0.00
70	18.4	0.75
25	17.2	0.70
25	13.9	4.01
25	11.9	6.92
65	1.48	15.03
100	0.34	22.03
100	0.25	22.70

第2表 吸湿に伴うアセチル化反応性の向上

乾燥条件 乾燥温度 °C	乾燥終了 時の水分 %	吸湿後すなわちア セチル化時の水分 %	アセチル化反応性 (未溶解残渣量) %
65	1.48	1.48	15.03
		10.1	13.36
		18.7	0.06
100	0.77	22.6	0.00
		11.8	13.22
		25.5	0.00
		25.7	0.00
100	0.25	0.25	22.70
		8.37	12.30
		20.31	0.03

吸湿処理は乾燥パルプを 15~25°C の一定湿度の容器中に放置し含有水分が平衡に達するまで行った。

2) パルプの含有水分を酢酸にて置換した後アセチル化を行った場合

以上の実験ではパルプ中に水分が存在する状態でアセチル化を開始したが、更にパルプ中の水分をあらか

Fig 1

じめ酢酸で置換した後アセチル化を行い、反応性がどのように変化するか検討した。冷アルカリ精製パルプは前記方法と全く同条件で調製し、次に述べるような方法により前処理を行ってパルプ中の水分を酢酸にて置換した後、前述の条件に従ってアセチル化を行い反応性を測定した。

前処理方法：絶乾重量にて 5g に相当するパルプを 20°C の氷酢酸 100cc に 30 分浸漬した後、約 3 倍量に圧搾して脱液し、再度浸漬脱液の操作を繰返して、パルプ中の水を氷酢酸にて置換する。アセチル化は前処理を終ったパルプに不足量(約 10g)の酢酸を加えた後、酢酸硫酸混液添加の操作より前述の条件に従って行う。

なおこの検討に際して、前処理後の試料パルプの水

第3表 酢酸置換前処理を行った場合のアセチル化反応性(その1)

乾燥温度 °C	乾燥終了時すなわち 酢酸置換処理前 のパルプ水分 %	アセチル化反応性 (未溶解残渣量) %	酢酸膨潤量 %
25	63.4	0.00	103.3
25	53.7	0.00	107.5
50	19.2	0.00	45.9
25	13.9	3.14	25.1
100	0.34	15.85	15.3

第4表 酢酸置換前処理を行った場合のアセチル化反応性(その2)

乾燥条件 乾燥温度 °C	乾燥終了 時の水分 %	吸湿後すなわち酢酸置 換処理前 のパルプ水分 %	アセチル 化反応性 (未溶解 残渣量) %	酢酸膨潤量 %
100	0.77	11.8	11.68	
		25.5	0.00	31.3
		25.7	0.00	36.1

酢酸膨潤量を前田²⁾氏の方法に準じて遠心分離(測定条件毎分2,600回転, 10分)により測定した。実験結果を第3, 4表に示す。

3) 考 察

第1～4表および第1図に示した実験結果より, 冷アルカリ精製パルプを乾燥する場合, その反応性は水分20%程度までは良好なまま保持されるが, 18～10%において急激に不良化し, 更に水分1%以下になると著しく悪化することが明らかとなり, また乾燥冷アルカリ精製パルプの不良なアセチル化反応性も, 吸湿によりパルプの含有水分が増加するに従い, 脱湿の際と同様な傾向をたどって徐々に回復し, 18～20%以上の水分が吸湿されることにより, その反応性も乾燥前の湿潤パルプと同程度に向上することが認められた。すなわち冷アルカリ精製パルプはその乾燥経歴の如何にかかわらず18～20%以上の水分が含まれることによって, アセチル化に対し活性となるように思われた。冷精製パルプを18%以下の水分まで乾燥するときは, パルプのアセチル化反応性は著しく劣化するが, これは前田²⁾氏の乾燥冷精製パルプの不良なアセチル化反応性に対する説明と同様に, 次のように考えることができよう。すなわち含有水分18%以下にまで脱水されると, 冷アルカリ処理によって膨潤した鎖状分子の凝集は著しくなり, ミセル間の到るところに膠着が生じてアセチル化混酸の滲透経路となる開放部分を急速に閉塞し, アセチル化に対し不活性にすると考えられる。しかしこのような不活性状態も, パルプに18～20%以上の水分が吸湿されることによって活性となることが認められたが, これは乾燥によって一旦生じた膠着組織も, 吸湿によって緩和され, アセチル化混酸の滲透が容易となるためと解釈される。もちろん膠着組織の結合が吸湿のみによって完全に破壊されるとも考えられないが, アセチル化混酸のように膨潤作用, 置換作用を有する試薬に対しては, 水分子の弱い結合緩和作用も顕著に反応性向上に貢献すると考えられる。なお反応性向上に対しては, このほか水分が組織表面の湿潤性を変化せしめることなども効果的な因子としてあげることができるが, 現在では, 前記のような結合緩和作用を考えるほうが妥当のように思われる。

従来アセチル化反応性は比較的可逆性のないものと考えられ⁴⁾, 一旦不良となったアセチル化反応性は水浸漬などの強度の膨潤作用を与えなければ活性が回復しないと考えられていたが, 本研究により一旦不良と

なったアセチル化反応性も18～20%の水分を吸湿せしめることにより容易に活性を復活せしめて, 円滑完全にアセチル化し得ることが明らかとなった。

3. 親水性高沸点溶媒添加による乾燥パルプのアセチル化反応性の向上

水以外の物質(酢化浴に易溶性のもの)の存在においてもアセチル化反応性の向上が認められるか否かを確かめるため, 冷アルカリ処理パルプに対し乾燥前に高沸点親水性にして酢化浴に易溶な物質としてグリセリンを選んで添加し, 乾燥パルプのアセチル化反応性を検討した。

前項と同様にして冷アルカリ処理を行ったパルプを, 所定量のグリセリンを添加した水を用いて抄造し, 水分(グリセリンを含む)65.2%まで圧搾し, 70°Cにて2時間乾燥し(乾燥直後の水分1.40%)一定量のグリセリンが混入した乾燥パルプを調製した。風乾後のアセチル化反応性測定結果を第5表に示す。

第5表 グリセリン添加パルプのアセチル化反応性(その1)

グリセリン 添加量(A) %	気乾平衡水分 (B) %	(A+B)	アセチル化反応性 (未溶解残渣量) %
0.00	9.90	9.90	8.60
2.91	9.93	12.84	2.17
5.64	10.11	15.75	0.43
8.23	10.66	18.89	0.06

水分10%程度の風乾パルプにおいても, 8.23%のグリセリンを混入した場合にはアセチル化に対する反応性が著しく良好である。第5表からも明らかのように, グリセリンを混入したパルプにおいても, グリセリンと含有水分との和がパルプに対して18%程度となつてはじめてアセチル化が容易となることは, 水に限らずグリセリンによっても反応性低下を防止できることを示すものと考えられる。更にグリセリンのみによる反応性低下防止の度合を測定するため, 水分1.5%以下に乾燥したグリセリン添加パルプのアセチル化反応性を測定した。その結果を第6表に示す。この場合にも14%程度のグリセリン(含有水分との和14.5%)を添加することによって, ほぼ反応性低下を防止し得ることが認められた。すなわち水のみでなくグリセリンのような酢化浴に易溶な物質をパルプ中に含有せしめて, 乾燥の際に起る反応性低下の基因となる鎖状分子の凝集が阻止でき, アセチル化に対し易反応性の

第6表 グリセリン添加パルプのアセチル化反応性 (その2)

乾燥温度 °C	グリセリン 添加量 %	アセチル化の 際の水分 %	アセチル化反応性 (未溶解残渣量)%
65	0.00	1.48	15.03
	8.23	0.94	1.33
	8.23	0.87	2.05
100	0.00	0.25	22.7
	8.23	0.24	4.18
	13.97	0.52	0.07
	17.98	0.53	0.00

冷アルカリ精製パルプが得られるように思われた。しかしグリセリンは高価であるばかりでなく、グリセリンも無水酢酸と反応するゆえ、グリセリン添加による易反応性パルプの製造は、工業的には望み得ないことと考えられる。

第7表 グリセリンのアセチル化

無水酢酸 (97.40%) 80g, 氷酢酸 (100%) 80g, 硫酸 (95%) 2.4g よりなる混酸 (10~15°C) にグリセリン (99.6%) 16g を注入し、酢化浴を 35°C とし、注入より 30 分, 90 分, 212 分後に、酢化浴中の残留無水酢酸分を温度滴定法により定量した。

反応時間 分	グリセリン 1 モルと反応した無水酢酸量 モル
30	2.91
90	2.91
212	3.03

4. 総 括

濃厚アルカリ溶液を用いて精製処理を行いたいわけ

る冷アルカリ精製パルプのアセチル化反応性が、パルプの含有水分により如何に変化するか検討した。その結果、脱水乾燥の場合には、水分 18~20% までは良好な反応性が保持されるが、18%以下になるとその反応性は急激に劣化し、また一旦乾燥したパルプの不良な反応性も、パルプに 18~20%以上の水分が吸湿すると容易に活性となることを認めた。すなわち冷アルカリ精製パルプは如何なる乾燥経歴を経た場合でも 18~20%以上の水分を含有する状態にてアセチル化を行えば、円滑容易にアセチル化し得ることが明らかとなった。また冷アルカリ精製パルプに対し乾燥前に親水性高沸点溶媒を添加することによっても、乾燥によるアセチル化反応性の劣化を防止できることが認められた。終りに本研究の一部を担当してもらった古橋 宏君に厚く感謝する。

文 献

- 1) 石川左武郎, 三橋重信, 前田弘邦; 本誌 9, 63 (昭 28)
- 2) G. Jayme und U. Schenck; *Cellulosechemie*, 22, 54 (1944), *Angew. Chem.*, 60A, Nr2. 46 (1948)
- 3) 長谷部 亮, 松本健次, 前田弘邦; 本誌 12, 203 (昭 31)
- 4) G. Jayme und U. Schenck; *Das Papier*, 3, Heft 23~24, 469 (1949)

本報を「酢酸繊維素ならびにその原料パルプに関する研究」第5報とする。なお本内容は本学会昭和31年春季研究発表会において講演した。

32年3月原料使用高 (単位 千封度)

(出所) 通産省調査統計部

品 名	梳 毛 用			紡 毛 用		
	3 月	1~3月累計	前年累計比	3 月	1~3月累計	前年累計比
洗 上 羊 毛	—	—	—%	3,066	8,305	147.6%
ト ッ プ	14,384	41,530	139.7	42	110	141.0
羊 毛 小 計 (俵)	84,119	242,864	139.7	16,387	44,354	147.5
獣 毛	103	327	148.6	272	562	168.3
毛 屑	199	500	304.9	5,344	15,970	105.2
ス フ	1,118	3,383	56.5	1,514	4,608	93.3
合 成 織 維	211	637	151.7	369	1,037	180.0
綿 花	15	50	98.0	4	15	21.1
ス フ 屑 そ の 他	28	90	22.8	317	974	85.1
合 計	16,059	46,517	125.8	10,929	31,581	113.0

(注) 前年累計比は前年 1~3 月に対する指数