(昭和 33 年 7 月 28 日受理)

溶解用パルプに関する研究

第 18 報 セルロースの膨潤溶解過程の顕微鏡的考察

興国人絹パルプ株式会社 越 沢 徳 美
研 究 部INVESTIGATION ON DISSOLVING PULP (PART XVIII)
MICROSCOPIC STUDIES ON SWELLING AND DISSOLUTION OF CELLULOSE

By Tokumi Koshizawa

(Kōkoku Rayon and Pulp Co., Ltd, Minato-ku, Tokyo, Japan)

The comparative investigations on the behaviors of cellulose in phosphoric acid, in xanthation, and in acetylation were carried out microscopically. The similarity of swelling state was noticed in phosphoric acid and xanthation. The behavior of cellulose in acetylation, however, differed from those in the former two reagents. The fact may be ascribed to the higher rate of degradation and solubilization of cellulose than the rate of access (i. e. Penetration and esterification) of acetylating reagent. It was noticed that the susceptible "weak points" in outer layer of fiber were the cause of "balloon like swelling" in phosphoric acid or xanthation, and they also caused cracks perpendicular to fiber-axis in acetylation. It was also stated that the swelling test with phosphoric acid is a convenient method to know the inhomogeneity of accessibility in interfiber or intra-fiber and the reaction "Processability" (cf. R. C. Blume et al.; Tappi, 37, 28 (1954)) of dissolving pulp in xanthation and acetylation.

(Received July 28, 1958)

1. 緒 言

既報¹⁾においてセルロースのリン酸濃厚溶液中の挙動—溶解性と膨潤性について述べ、さらに、これらの性質とビスコースの濾過性との関連性についても明らかにしたが²⁾、本報においてはセルロースの濃厚リン酸中の挙動と実際の硫化反応、あるいは酢化反応の際の挙動との間にいかなる類似性が認められるかを顕微鏡によつて観察した。

2. 実験方法

2.1. リン酸膨潤

既報¹⁾のようにセルロースをあらかじめ 73.3% H_3PO_4 で前処理した後、所定のリン酸濃度にして膨潤溶解させ、70% にまで希釈して停止させ検鏡した。

2.2. エマルジョン硫化

100 g/l NaOH 溶液 25 cc に 0.5% の高度硫酸化ヒマシ油、0.2 g の試料、および 0.5 cc の CS_2 を加え 20°C で反応させた。

2.3. 普通法による硫化

試料を 216 g/l の NaOH 溶液中に浸せき、圧搾、老成後 20°C で CS_2 にて気相硫化し、得られたザンテート

を 100 g/l の NaOH 溶液で膨潤溶解させた。

2.4. 繊維状酢化

ベンゼン：無水酢酸、4：1 の液 50 cc にセルロース 0.5 g を加え触媒として H_2SO_4 を用い 70°C で反応させた。これをピリジン浸せき、氷酢酸溶解等の処理をして検鏡した。

2.5. 均一酢化

Blume³⁾の方法によつて、あらかじめ硫酸を触媒として加えた氷酢酸を用いて試料を前処理し、次に氷酢酸と無水酢酸を加えて 55°C で反応させ、酢酸ソーダ溶液を加えて反応を停止させて検鏡した。

3. 実験結果と考察

3.1. リン酸による膨潤とエマルジョン硫化における膨潤状態の類似性

いくつかのセルロースのリン酸膨潤とエマルジョン硫化の膨潤とエマルジョン硫化の膨潤状態はきわめて良く似た現象を示す。その数例は Photo 1~5 に示すとおりである。リン酸による膨潤の場合は多少の重合度低下はあるが⁴⁾、主として溶媒としての膨潤、溶解が考えられ、エマルジョン硫化の場合はザンゲン化が起つた後、アルカリ液に対する膨潤、溶解が起る点で両者の間の膨潤

Photo. 1 ($\times 100$)

Sulfite process rayon pulp
(*pinus densiflora*)
swelled by 79% H_3PO_4

the same as of the left
swelled by emulsion xanthation
(after 30 min.)

Photo. 2 ($\times 100$)

Nitric acid process pulp
(*pinus densiflora*)
swelled by 78% H_3PO_4

the same of the left
swelled by emulsion xanthation
(after 30 min.)

Photo. 3 ($\times 100$)

Cotton linters
swelled by 82% H_3PO_4

the same as of the left
swelled by emulsion xanthation
(after 90 min.)

Photo. 4 ($\times 100$)

Acetate pulp after acid
hydrolysis (pinus densiflora)
swelled by 79% H_3PO_4

the same as of the left
swelled by emulsion xanthation
(after 30 min.)

Photo. 5 ($\times 100$)

Acetate pulp after cold alkali
xanthation. (pinus densiflora)
swelled by 81% H_3PO_4

the same as of the left
swelled by emulsion xanthation
(after 30 min.)

溶解の機構が異なるにもかかわらず類似した膨潤形態を示すのは興味深いことである。以上の写真の中で、Photo. 4, 5 は酸処理と冷アルカリ処理の膨潤形態に及ぼす影響の類似性を示すものである。すなわちいずれの場合も球状膨潤が消失し、繊維外層の影響が消えてくることを示している。ここで注意を要することは、リン酸膨潤に関しては Photo. 4 と 5 は膨潤形態は類似しているが、Photo. 4 の酸処理の場合は 79% H_3PO_4 、Photo. 5 の冷アルカリ処理の場合は 81% H_3PO_4 で膨潤させたものであり、冷アルカリ処理の場合はリン酸濃度を高めなければ、酸処理の場合と同様な膨潤の進行状態は得られない。これに反して、エマルジョン硫化の場合の膨潤形態は同一条件下ではほとんど同じ程度の膨潤形態を示している。この現象の解釈としては、酸処理、冷アルカリ処理のいずれも球状膨潤の原因となる繊維外層を何らかの理由ではぐれ易くするが（恐らく外層のフィブリル間を充填し、接着剤的な効果を与えている所のヘミセルロースの選択的溶出と思われる）、冷アルカリ処理の場合は同時にいわゆる“角質化”を生じてリン酸のような酸性のメジウムに対してはその影響を与えるが、エマルジョン硫化のようにアルカリ性メジウムにおいては“角質化”の影響がそれ程現われてこないためと考えられる。いい換えれば、リン酸膨潤は微細構造の影響を大きく受ける

が、エマルジョン硫化の場合にはその影響が少なく、形態学的な構造の影響を覆いかくすことが少いとみてよいであろう。

なお、以上のエマルジョン硫化法は一般に採用されている方法よりも条件が悪く、反応温度を上げたり、 CS_2 の添加量を変化したり、あるいは反応時間を延長すればこのようなパルプ間の差異は次第に減少していくのがみとめられる。

3.2. 普通法によるビスコース化

普通の浸せき、圧搾、老成の後 CS_2 で気相硫化した場合のザンテートのアルカリによる膨潤の一例を Photo. 6, 7 に示す。

Photo. 6 は硫化初期におけるものでエマルジョン硫化その他と同様な膨潤形態を示している。Photo. 7 は硫化後期のものであり、均一膨潤に近付いている。以上の現象から次のような解釈をすることができる。エマルジョン硫化の場合にみとめられる球状膨潤は硫化が進んでも、繊維の外層の影響等で溶解性に差があつて球状膨潤を示すのか、それとも硫化自体の進行がおそいために生じたのであるかを知ることは困難であるが、普通法のビスコース化のように硫化過程と溶解過程とに二段に分かれた方法による場合の膨潤形態を観察すると、硫化初期に存在した膨潤溶解の不均一性が後期の硫化が進んだ

Photo. 6 ($\times 100$)

Cellulose xanthate swelled by NaOH soln.
(100 g/l)
(vapourphase xanthation for 60 min. at 20°C)

Photo. 8 ($\times 100$)

Acetate pulp after inhomogeneous
acetylation in benzene-acetic anhydride-
 H_2SO_4 mixture. (for 60 min.)

Photo. 7 ($\times 100$)

the same as the sample in Photo. 6.
(after xanthation for 300 min.)

Photo. 9 ($\times 100$)

the same sample as in Photo. 8.
(in pyridine)

状態では次第に消失していく現象からみて、一旦ある程度硫化すれば溶解においては、形態学的あるいは構造的因子の影響は消失してしまうと考えてよい。このことは硫化のあまり進んでいないザンテートの溶解にあたっては溶解液のアルカリ濃度を変えても、膨潤状態が大して変わらぬ点からみても明らかである。

3.3. 不均一酢化および均一酢化における膨潤、溶解状態

サルファイト法アセテート用パルプ(赤松)について、ベンゼン—無水酢酸—硫酸系の浴で不均一酢化したものの顕微鏡写真を Photo. 8, 9 に示す。リン酸膨潤やエルマジョン硫化の場合と違って球状膨潤というべきものは見当たらないが、反応の進行状態を観察すると、やはり“Weak Point”ともいうべき所において局部的に反応が進んでいるのが観察される。すなわち Photo. 8 は余り酢化の進まぬ場合であるが、あたかも竹の節のように繊維の所々が局部的に酢化されているのが認められる。(したがってベンゼン—無水酢酸浴で人絹糸の場合のような表面のみの酢化による剥皮はパルプの場合には不可能である。) Photo. 9 は酢化が大部進んできた場合のもので酢化物をピリジンに浸せきしたものである。ピリジンを加えると溶媒および屈折率の関係で酢化の進んだ部分は、位相差顕微鏡下では氷酢酸に未溶程度の酢化度のものでも、コントラストが弱く酢化の全然進まぬ部分が特に目立つようになる。Photo. 9 のコントラストの高い部分がそれに相当し、これを氷酢酸やクロロホルムに溶解すると未酢化部分が紡錘状に分離するが、この紡錘物の長さは Weak Point の分布の間隔に比例する。いいかえれば、Weak Point の数の少ないもの程紡錘形未酢化物の長さが長くなることがみとめられる。これは反応がまず Weak Point から繊維軸に直角の方向に進行し、そこから繊維軸と平行の方向に進行していくことから考えても当然のことである。

Photo. 10, 11 は Blume 法に従った無水酢酸—氷酢酸—硫酸系の浴で均一酢化を行つた時の反応途中の膨潤状態である。不均一酢化に比べて繊維形態のゆるみ方は遙かに大きい、やはり不均一酢化の時と同様に局部的に酢化が進むことが認められる。Photo. 11 はこの一部分の拡大写真で、繊維軸の直角方向に Crack が生じているのが認められる。これは先に示した酸処理および冷アルカリ処理を受けたセルロースのリン酸膨潤にみとめられる Crack に類似している。この Crack により円盤状に分離したドーナツ型の未溶解膨潤ゲルが反応のかなり後まで残存するのがみとめられる。

不均一系浴による酢化、均一系浴による酢化を問わず、酢化反応の進行過程を考察すれば次のようなことがいえ

Photo. 10 (×100)

Acetate pulp after acetylation by acetic acid-acetic anhydride mixture for 10 min.

Photo. 11 (×400)

the same sample as in photo 10.

る。すなわち、まず繊維の外層に何らかの原因で存在する Weak Point に薬液が反応し膨潤溶解を惹き起こし、その場所を起点として繊維軸に平行の方向に反応が進行するのがみとめられる。外層の抵抗の強い部分は表面からの反応の進行よりも、Weak Point から浸透した薬液

の繊維軸方向からの反応が、先に進行して写真に見られるような紡錘状の未反応部分が生ずるものと思われる。したがって繊維外層の Weak Point の数の多い程このような未溶解部分の生ずる可能性が少いわけである。このような外層の Weak Point はリン酸膨潤やエマルジョン硫化の場合に球状膨潤の生ずる部分に相当するとみられる。

酢化の場合とリン酸膨潤およびエマルジョン硫化の場合の形態の差異、すなわち溶解に移行する際の前段の著しい膨潤状態がないのは、酢化反応の進行は同時に重合度の低下を起し、溶解が比較的速やかに起るためであり、この点反応機構の違いがあつて、リン酸膨潤と酢化反応を全く同様に考えることはできない。しかしながら酢化の場合でも前処理を十分行い反応温度を低く保つと、繊維の烈断よりも膨潤の方がより多く起つて、リン酸膨潤やエマルジョン硫化に似た形態を示す場合もある。

以上いくつかの写真の考察および前報¹⁾の結果から燐酸膨潤性と他の反応性との間の関係について次のようなことが言える。

セルロースの反応性を論ずるにあつては反応性なる言葉の定義自体が問題となるわけであるが、実際に問題となるのは濾過性と関連している場合がほとんどである。

濾過性に悪影響をおよぼす未溶解物は次の2種類に大別できる。

- 1) 未溶解物自体の化学的組成によつていかに十分な反応条件を与えても溶解せぬもの（たとえば酢化反応におけるマンナンの挙動）
- 2) 反応を一定時間で打切るために反応がおくれた部分が溶解せずに残るか、あるいは反応条件が悪いために残存する場合（たとえばビスコース化における塊状ザンテートの内部に包みこまれた未反応繊維）のように反応条件に何らかの変動があつて生ずる未溶解物

以上の二種類の未溶解物のうち実際の製造工程で多く問題となるのは後者の場合である。したがつて反応性の判定にさいしては繊維相互間あるいは一本の繊維についても各部分の間の反応進行速度の差が少い程良いといつても差し支えない（勿論、全体の平均反応速度も問題ではあるが）。

写真に示すようなエマルジョン硫化、普通の硫化あるいは酢化、反応はいずれも反応過程におけるものであり時間をさらに延長すれば、均一な溶解状態に近づくわけであるが、とに角膨潤し難い部分があるということは確かであり、反応を一定時間で打ち切る場合に未溶解物として残存する可能性は大きい。

一方、リン酸による膨潤の場合は一定のリン酸濃度に対しては時間の経過とはほとんど無関係な平衡点のごときものが存在する。いいかえれば硫化酢化反応の進行過程における時間的変化をする膨潤段階を、リン酸濃度を適当にすることによつてそれと対応する膨潤状態を時間的に無関係に観察することができるという点で、リン酸は試験法として有利な溶剤であり、また銅安溶液、銅エチレンジアミン溶液等にくらべて色や揮発性がなく、一方、他の鉱酸や酸化亜鉛を用いる溶剤にくらべて重合度の低下が少いという利点がある⁴⁾。膨潤試験に用いる程度の濃度のリン酸は酢化や硫化の時と異つてセルロースの -OH との間にエステルを生ぜず、単に付加物を作るに止る点からいつて直接に酢化硫化の際の膨潤や溶解の機構と比較するわけにはゆかぬが、繊維間に存在する反応性の不均一性を硫化や酢化の場合よりもよりはつきりと示す点で、反応性あるいはいわゆる Processability⁵⁾の簡易な測定法としてリン酸膨潤試験の価値は大である。ただしここで注意を要するのは、リン酸膨潤性が悪いからといつて必しもビスコース化や酢化がうまく進まぬとは限らず（たとえばリンターの硫化の場合）、ただリン酸膨潤性が悪いものは実際の化学繊維製造工程において何らかの変動があつて、適切な条件からずれた場合に悪い濾過性の反応物を生ずる恐れがあることを意味している。いいかえれば、リン酸膨潤、溶解性の良いものは種々の製造工程の条件の変動に対する許容範囲が大きく、したがつていわゆる扱い易いパルプということができよう。

4. 総 括

濃厚リン酸中におけるセルロースの膨潤、溶解性と硫化、酢化過程中的膨潤、溶解性との関連性を顕微鏡下で観察し、エマルジョン硫化、あるいは普通のアルカリセルロースの気相硫化においては、リン酸膨潤と類似した球状膨潤、その他の膨潤形態を示すのに対し、酢化においては硫化と異つた特殊の挙動を示し、これは酢化とともに重合度低下が起るためであり、酢化は繊維の外層の Weak Point にまず薬液が反応し、膨潤溶解を起しその場所を起点とし、繊維軸と平行の方向に反応が進行して繊維外層の弱い部分の数の多い程未溶解物の残る可能性が少く、この外層の Weak Point ガリン酸膨潤やエマルジョン硫化の場合に球状膨潤を生ずる部分に相当することを明らかにし、さらに、リン酸膨潤試験法が繊維相互間に存在する反応性の不均一性を良く表示することを明らかにした。

本研究の御指導を賜つた東京大学工学部祖父江教授並に実験に協力された大庭利雄氏に深謝致します。

文 献

- 1) 著者；溶解用パルプに関する研究第12報，本誌14, 594 (1958)
- 2) 著者；同上，第8報，本誌，13, 842 (1957)
- 3) R. C. Blume et al. ; *Tappi*, 37, 28 (1954)
- 4) 著者；溶解用パルプに関する研究第14報，*Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 705 (1958)