(昭和 36 年 7 月 14 日受理)

溶解パルプのいわゆる硫化抵抗性に関する研究

V. 未溶解残渣の性質からみたエマルジョン硫化における硫化溶解過程

東京大学農学部 中尾統一・臼田誠人・右田伸彦

ON THE SO-CALLED SULFIDATION-RESISTANCE OF DISSOLVING PULP BY EMULSION XANTHATION. V. SULFIDATION AND DISSOLUTION PROCESS DURING EMULSION XANTHATION

By Osakazu Nakao, Makoto Usuda and Nobuhiko Migita

(Faculty of Agriculture, Tokyo University, Tokyo, Japan)

To make clear that the characteristics of S-W curve¹⁾ obtained as a function of the amounts of carbon disulfide added at emulsion xanthation, have the significance as a measure of reactivity of dissolving pulp, it is desirable to make clear the correlation between the characteristics of S-W curve and the state of solution of viscose prepared by emulsion xanthation.

The paper discusses, the state of solution of viscose is estimated from the variation of properties of undissolved residues during emulsion xanthation. τ -value, amount of highly ordered region and average degree of polymerization are determined on the undissolved residue at varying solubility. Microscopic observation is also carried out on the residue at varying solubility.

The results obtained are as follows:

1) The process of reaction during emulsion xanthation of pulp is divided into three stages from the variation of ratio of degree of sulfidation to dissolution. Variation of amounts of the dissolved in three stages respectively depends on the properties of the pulp, lateral order, degree of polymerization of cellulose and the state of outer layer of fiber. Of the above properties, the last is the most effective on the solubility.

2) The results of τ -value determined and microscopic observation of undissolved residue indicate that the peeling-off reaction from outer surface to center of fiber take place partially.

3) It is considered that the ununiformity of the state of solution of viscose correlates to the ununiformity of S-W curve (A_2/A_3-1), obtained in the previous paper¹⁾(see Fig. 1). Consequently it is feasible that ununiformity of S-W curve as a measure of reactivity of dissolving pulp be expressed by (A_2/A_3-1).

(Received July 14, 1961)

I. 緒 言

前報¹⁾において、パルプのエマルジョン硫化 (E. X.) の際にマーセル化に十分な濃度のカ性ソーダ溶液を用い、二硫化炭素添加量を変化させて得られる溶解曲線 (S-W 曲線) の解析を行なった。その結果、E. X. における硫化溶解過程に若干の仮定を設けることによつて、S-W 曲線を 2 個の屈折点を持つ直線に変換できること、さらに硫化溶解性の立場から S-W 曲線は平均的硫化溶解性の尺度 A_3 とその不均一性の尺度 (A_2/A_3-1) をもつて表わされることを知つた (Fig. 1 参照)。さらに S-W 曲線の

これら特性値がパルプの反応性の尺度として適しているかどうかを知るために、そのパルプから得られるビスコースの濾過性との関係を検討した²⁾。

本報ではビスコースの分散状態を推定する一つの手段として、S-W 曲線を求める際の E. X. における硫化溶解過程を検討した。これは S-W 曲線の反応性の尺度としての適否を知るためであると同時に、S-W 曲線の不均一性の尺度 (A_2/A_3-1) が仮定上の硫化溶解過程から選ばれたものであるので、実際の硫化溶解過程との関係を知るためでもある。

硫化溶解過程の検討は次のようにして行なつた。すな

Fig. 1. A model of emulsion xanthation solubility curves (S-W curves), observed and calculated. The former is obtained at constant alkali concentration with varying amounts of CS_2 added. In the latter amounts of the dissolved are expressed as the dissolved distance from the surface of fiber. A_1 and A_2 express the average dissolved distance per unit amount of CS_2 on the first and second inflexion-points, respectively. A_3 is the average amount dissolved per unit amount of CS_2 during the reaction.

わち E. X. における未溶解残渣の γ -値, ヨウ素吸着量および重合度の変化を測定した。なお酸加水分解試料についても同様の測定を行なった。最後に顕微鏡観察によつて、繊維の膨潤溶解における形態学的構造の変化を追究し、上記未溶解残渣の諸性質の変化と併せて硫化溶解過程を考察した。

II. 実験

1. 供試料

溶解用亜硫酸パルプ(DSP), 溶解用硫酸塩パルプ(DKP)およびリンター・パルプ (Li. P) の3種類を用いた。これらの分析値を Table 1. に示す。

Table 1.

	α -Cellulose, %	Average degree of Polymerization
DSP	91.7	760
DKP	94.3	776
Li. P	98.2	730

2. 実験方法

S-W 曲線の求め方: 前報¹⁾と全く同様である。

γ -値の測定: 前報と同様に亜鉛酸ソーダを用いる Barthélemy & Williams 法²⁾によつた。

ヨウ素吸着量の測定: E. X. 後の未溶解残渣を10%塩酸で再生後, よく水洗いしてからメタノールおよびエーテルで置換し, 50°C で減圧乾燥したものを試料とした。ヨウ素の吸着量は Hessler & Power の方法³⁾に従つて測定した。データの比較を容易にするため, ヨウ素吸着量から換算した結晶領域量を測定結果として示したが, その換算法も測定法と同様に Hessler らの方法に従つた。

顕微鏡観察: E. X. において二硫化炭素を添加して3時間反応を行なつた段階と, これに水を加え1時間溶解を行なつた段階との2点について試料を採取し, これをイソプロピルアルコール-ベンゾールの混液⁴⁾に入れて反応を停止させて顕微鏡観察した。

III. 実験結果ならびに考察

1. 可溶度と残渣の γ -値および結晶領域量との関係

S-W 曲線を求める際の E. X. における可溶度と未溶解残渣の γ -値および結晶領域量との関係は, Fig. 2~4 に示す通りである。

各図中縦軸に平行な破線は, それぞれのバルブの K_2 および K_3 点 (Fig. 1. 参照) に相当し, 直線化された S-W 曲線がこれらの可溶度のところで屈折することを示している。なおこの場合の結晶領域量とは, 前述の通りヨウ素吸着量から換算したものであるから, 結晶領域量の低下は必ずしも結晶領域の非晶化によるものとは限ら

Fig. 2. Variations of amount of highly ordered region and γ -value of undissolved residue at varying solubility.

Fig. 3. Variations of amount highly ordered region and r -value of undissolved residue at varying solubility.

ず、繊維が膨潤することによって繊維組織が弛緩し accessibility が増加することによって来る場合も考えなければならぬ。

Fig. 2~4. の結果から、残渣の r -値も結晶領域量も3段階に変化していることがわかる。しかしながら、DSP と DKP, Li.P ではそれぞれの曲線の形状が異なる。DSP では r -値の変曲点と結晶領域量の変曲点がほぼ一致しているが、DKP, Li.P では r -値が増加し始める以前に結晶領域量が急激に減少している点で特に異なっている。これらの差異は次のように考えられる。

ラテラルオーダー (L.O.) の低い DSP では、硫化されるとその部分から溶出する傾向が強いため、残渣の r -値が他のパルプに比べ低い。硫化が進むにつれて繊維の膨潤度が増し、徐々に結晶領域量は減少し r -値は増加する。さらに溶解が進むためには、結晶領域内に硫化が進むかあるいは繊維組織が弛緩ないしは破壊される必要があるため、残渣の結晶領域量はさらに低い値を与える。この場合、硫化された部分から直ちに溶出する傾向が減少して残渣の r -値は増加する。この段階を過ぎると、残留部のうちで硫化されやすくなったところから硫化溶解するため、残渣の結晶領域量は増し、 r -値は減少する。

これに比べて Li.P や DKP は L.O. が高いため、結晶領域内部を未硫化のまま硫化が繊維内部に進行する傾向が強く、しかもある程度硫化されるとやはりその部分から溶出するため、反応初期での残渣の結晶領域量、 r -値ともに DSP より高いものと考えられる。したがって、さらに多くの二硫化炭素添加量で E. X. を行なった場合の繊維の膨潤あるいは繊維組織の破壊が急激で、この段階での結晶領域量の減少も著しい。このため硫化された部分から溶出する傾向が助長され、この段階での溶解性

Fig. 4. Variations of amount of highly ordered region and r -value of undissolved residue at varying solubility.

はあまり低下せず残渣の r -値も変化しない。すなわち Fig. 3, 4. にみられるように、残渣の r -値と結晶領域量のそれぞれの変曲点が一致しない。またこの段階で二硫化炭素と接触しやすくなった部分の溶出が終わると、配列性の高い部分の硫化溶解が行なわれる段階に入り、溶解性は低下し残渣の結晶領域量および r -値は増加するものと考えられる。

このように考えると、結晶領域量が急激に減少する段階での繊維の膨潤形態が DSP と DKP, Li.P では異なることが推定される。この点は後述する残渣の顕微鏡観察によって裏付けられた。すなわち、DSP はこの段階で繊維の切断短小化が顕著であるが、Li.P, DKP は繊維全体が均一に膨潤している (Photo. 6, 9, 10)。しかしながら、結晶領域量の減少の仕方と繊維の膨潤形態との関係が常に上記の通りであるとは限らないことが DSP の酸処理試料の結果からわかった (Fig. 5)。

Fig. 5. Variations of amount of highly ordered region and r -value of undissolved residue at varying solubility.

すなわち加水分解試料の場合、残渣の γ -値が増加し始める以前に結晶領域量の低下が起り、前述の DKP や Li.P のタイプに変化している。しかし、残渣の顕微鏡観察によると、結晶領域量が急激に減少する段階では、繊維の切断短小化が著しく、DKP や Li.P の場合のように繊維が均一に膨潤しているわけではない。なお加水分

Fig. 6. Variations of solubility, amount of CS_2 combined with cellulose, and γ -value of both viscose and undissolved residue during emulsion xanthation.

Fig. 7. Variations of solubility, amount of CS_2 combined with cellulose, and γ -value of both viscose and undissolved residue during the emulsion xanthation.

解は 0.05 N 硫酸で 100°C, 20 分間行なつた。この試料の平均重合度は 560 であつた。

2. E. X. の反応時間と可溶性、ビスコースおよび残渣の γ -値との関係

上記の通り反応の第 1 段階では硫化は結晶領域内部にある程度未硫化のまま繊維内部に進行すること、ならびにその程度はパルプの L. O. の高さに関係していることが推定された。この点を確認するため、反応時間と溶解量、残渣およびビスコースの γ -値の変化について行なつた実験⁹⁾のうち、S-W 曲線を求める際の E. X. 条件にもつとも近い条件すなわち DSP について 130 g/l カ性ソーダ溶液、二硫化炭素添加量が 0.25 ml/0.5 g パルプ、の条件で E. X. した結果について吟味した。なお L. O. の高さが異なる試料として、原パルプとマーセル化パルプを選んだ。

実験結果を再掲すると、Fig. 6, 7. の通りである。

Fig. 6. から、セルロースと二硫化炭素との反応は 1 時間で完了しているが、溶解は 2 時間まで進行していることがわかる。計算によれば、この間に γ -値 9.7 のザンテートがセルロースにして原パルプの 9.4% だけ溶出したことになる。さらにこれから 2 時間目のビスコースの γ -値を計算すると、 γ -値は 30.9 となり実測値 30.4 に一致する。

この結果は、硫化は結晶領域内部を未硫化のまま繊維内部のアクセシブルな所に進行していることを裏書きするものといえる。さらにこのように低い γ -値でセルロースが溶出していることは、少なくとも局部的には溶解が剥皮的に行なわれる可能性を示すものである。この点は顕微鏡観察によつて確認された (Photo. 1, 2, 3)。同様のことをマーセル化 DSP について行なつてみると (Fig. 7), 反応 2 時間と 3 時間の間に γ -値 13.1 のザンテートがセルロースとして原パルプの 5% だけが溶出したことになる。すなわち原パルプの場合に比べて、 γ -値は高く溶解量は少ない。これらの事実は上記推定を裏付けるものといえる。

4. 可溶性と未溶解残渣の重合度

硫化溶解過程に及ぼす重合度分布の影響および硫化溶解に解重合がともなっているか否かを知るために、DSP について未溶解残渣の重合度を測定した。結果を Fig. 8 に示す。

可溶性 80% 位までは残渣の重合度はやや増加するが、これは低重合度フラクションが溶出しやすいためであろう。可溶性が約 80% を超えると残渣の重合度は急激に低下している。これは残渣の結晶領域量が減少し、 γ -値は増加する点に一致している。すなわちこの段階で、セルロースの解重合をとともなう繊維構造の破壊が起き溶解

Fig. 8. Variations of average degree of polymerization of undissolved cellulosic residue at varying solubility.

が進むものと考えられる。

4. 未溶解残渣の顕微鏡観察

以上の結果、E. X. における硫化溶解は未溶解残渣の η -価および結晶領域量の変化からみて3段階からなることがわかった。しかしこれら反応の3段階は、パルプ中の特定フラクションによつて生じるというよりは、セルロースの配列性、重合度分布および繊維外層の損傷度などの性質によつて変化するもので、特に繊維の形態学的構造および繊維外層の損傷度と深い関係にある繊維の膨潤型が重要であると考えられる。

したがって、E. X. における未溶解残渣の顕微鏡観察を行なった。なおこれは、前報¹⁾でS-W曲線を直線化する際に設けた仮定、すなわち硫化溶解が繊維外層から剥皮的に進むという仮定がどの程度満足されているかという点を知るためでもある。

結果の一部を以下の顕微鏡写真に示す。

個々の写真についての説明は省略し、総合的に考察すればつぎの通りである。

まず、各細胞間における膨潤溶解性の差異が大きく、春材細胞は秋材細胞より繊維形態を失いやすいことがわかる。つぎに単繊維細胞についてみると、細胞膜外層が部分的に剥皮される場合もあるが (Photo. 1~3)、小さい球状膨潤が各所に起こり、ここから繊維が切断され、切断部から溶出する点が他の反応系に比べて特徴的である (Photo. 6~8)。これは十分な膨潤能を持つ磷酸や銅安溶液中で繊維が示す膨潤形態とは著しく異なる膨潤溶解型であつて、本実験のように100%溶解にはつねに不十分な膨潤能で、しかも不均一な膨潤作用が行なわれる

Photo 1. Residue after sulfidation stage in emulsion xanthation.
sample : dissolving sulfite pulp
solubility after dissolution stage : 40%
crystallinity of residue after dissolution stage : 43%
 η -value of residue after dissolution stage : 3
magnification : $\times 90$

Photo 2. Residue after dissolution stage in emulsion xanthation.
sample : dissolving sulfite pulp
solubility : 40%
crystallinity of residue : 43%
 η -value of residue : 3
magnification : $\times 90$

Photo 3. Residue after sulfidation stage in emulsion xanthation.
 sample : dissolving sulfite pulp
 solubility after dissolution stage : 66%
 crystallinity of residue after dissolution stage : 40%
 γ -value of residue after dissolution stage : 5
 magnification : $\times 360$

Photo 5. Residue after sulfidation stage in emulsion xanthation.
 sample : dissolving sulfite pulp
 solubility after dissolution stage : 84%
 crystallinity of residue after dissolution stage : 35%
 γ -value of residue after dissolution stage : 8
 magnification : $\times 90$

Photo 4. Residue after dissolution stage in emulsion xanthation.
 sample : dissolving sulfite pulp
 solubility : 66%
 crystallinity of residue : 40%
 γ -value of residue : 5
 magnification : $\times 90$

Photo 6. Residue after dissolution stage in emulsion xanthation.
 sample : dissolving sulfite pulp
 solubility : 84%
 crystallinity of residue : 35%
 γ -value of residue : 8
 magnification : $\times 90$

反応の場合に示される型であろう。この点 S-W 曲線を求める際の E. X. においては、繊維の膨潤溶解に与える繊維外層の損傷度の影響が磷酸などの膨潤剤における場合よりも強く反映されるものと思われる。

Li. P の場合は、DSP のような小球状膨潤の発生が少なく、ネックとネックの間隔が大きい紡錘状に膨潤し、繊維が切断溶解される段階が遅く現われる。しかし膨潤部分間のネックの部分が溶解せずに残り、最後にこれが無定形の粒子まで破壊される点は DSP の場合と同様である。また DKP は両者の中間的挙動を示すが、DSP の挙動に近い。なお、DSP では残渣の結晶領域量が急激に減少する段階で繊維の切断溶解が著しいが、DKP、

Li. P はこれに比べて繊維が均一に膨潤していることはすでに述べた。これを Photo. 6, 9, 10 に示す。

5. E. X. における硫化溶解過程と S-W 曲線の特性値

上記未溶解残渣の性質についての諸結果から、S-W 曲線を求める際の E. X. における硫化溶解過程は次のようになる。

反応の第 1 段階では、繊維外層の易反応性なところから硫化が起こり、ここで剥皮的に溶解するか小球状膨潤を発生して溶出する。いずれにしても、硫化されるとただちに溶出するため残渣の γ -値は小で結晶領域量および重合度は変化しない。その程度はおもにパルプの L.O.

Photo 7. Residue after sulfidation stage in emulsion xanthation.
 sample : dissolving sulfite pulp
 solubility after dissolution stage : 95%
 crystallinity of residue after dissolution stage : 50%
 γ -value of residue after dissolution stage : 6
 magnification : $\times 90$

Photo 8. Residue after dissolution stage in emulsion xanthation.
 sample : dissolving sulfite pulp
 solubility : 95%
 crystallinity of residue : 50%
 γ -value of residue : 6
 magnification : $\times 90$

に左右される。この段階を過ぎると、繊維の膨潤が大きくなり残渣の結晶領域量が急激に減少する場合もあるが (Li. P, DKP), その時の残渣の γ -値は変化しない。すなわち硫化後ただちに溶出することを示しており、この意味でこの場合も反応の第1段階であるといえる。

なおこの段階で溶出する部分 (K_1 部分) は、硫化されたとただちに溶出する部分であり、溶解後もさらに硫化されることが考えられ、その分散状態はよいものと考えられる。

反応の第2段階は、前段階で短小な円柱状に切断された繊維がさらに短小化されながら溶解する場合と、前段階で繊維が膨潤しアクセシブルになった部分から硫化溶

Photo 9. Residue after dissolution stage in emulsion xanthation.
 sample : dissolving sulfate pulp
 solubility : 79%
 crystallinity of residue : 37%
 γ -value of residue : 8
 magnification : $\times 90$

Photo 10. Residue after dissolution stage in emulsion xanthation.
 sample : linters pulp
 solubility : 59%
 crystallinity of residue : 49%
 γ -value of residue : 6
 magnification : $\times 90$

解する場合がある。前者の場合は残渣の結晶領域量は減少するが、後者の場合は増加する。いずれの場合も、残渣の γ -値は増加し溶解性は低下する。

この段階で溶出する部分 (K_2 部分) は、前段階に溶出する部分 (K_1 部) に比べてビスコース中での分散状態が劣る可能性があるが、E. X. において十分な二硫化炭素添加量を用いれば十分に良好な分散状態のビスコースとなろう。

反応の第3段階は、繊維形態がほとんど破壊され、細胞膜断片が硫化溶解する段階である。この段階では溶解性も残渣の γ -値も第2段階よりも低下する。この細胞膜断片は、これまでに“難溶性フラクション”と呼んできたもので、おもに第2次膜外層あるいは内層に由来す

るものと思われる。

この部分 (K_3 部分) は硫化抵抗性でもあり溶解抵抗性でもある。前報²⁾ で示した通り、この部分の量 (%-3) は常法で得たビスコースの濾過性との間に直線関係があり、ビスコース調製時に二硫化炭素を十分加えてもそれ以上溶解状態は向上しないことがわかる。

したがって反応第1段階で溶出した部分 (K_1 部分) と第2段階で溶出した部分 (K_2 部分) のビスコース中における分散状態の差異は、 K_2 部分と第3段階で溶出した部分 (K_3 部分) の分散状態の差異よりも少ないと推定される。このように考えると、S-W 曲線の不均一性を、 K_1 と K_2 部分の平均的溶解性 A_2 と K_3 部分を含む全体の平均的溶解性 A_3 との比 (A_2/A_3-1) で表わすことは妥当であると思われる。

しかしビスコースから再生される糸の性質との関係では、 K_3 部分はビスコースの濾過でその大部分が除去されると思われるので、 K_1 部分と K_2 部分の溶解性の差異、量比などが重要であるかもしれない。また E. X. 法で得られる K_1 部分と K_2 部分の違いが果して常法で得たビスコースの分散状態にどの程度反映されるかは、さらに検討される必要があろう。

一方 S-W 曲線は、E. X. における硫化溶解は繊維外層から剥皮的に進行すると仮定して、2 個の屈折点を持つ直線に変換された。2 個の屈折点は、残渣の r -価曲線の 2 個の屈折点に一致し、この限りでは実際の硫化溶解の 3 段階は仮定上の 3 段階に一致している。しかしながら実際の硫化溶解には上記のとおり、部分的剥皮溶解もみられるが種々の膨潤形態を含み、特に繊維中に数多くの小さい球状膨潤が発生し、ここから溶解し繊維が切断される型が多い。すなわち上記仮定上の硫化溶解過程を満足していない。しかしながら、この場合もその部分において硫化溶解が繊維外層から剥皮的に進むとすれば、二硫化炭素添加量と溶解量との関係は繊維全体が剥皮的に硫化溶解される場合と同じである。したがって、実際の硫化溶解は S-W 曲線を直線化する際に設けた仮

定に一致しないが、局部的には仮定を満足するような硫化溶解が行なわれているとも考えられる。

IV. 総 括

ビスコースの分散状態を推定する一つの手段として、E. X. における硫化溶解過程を未溶解残渣の r -価、結晶領域量、重合度の測定ならびに顕微鏡観察から考察し、S-W 曲線およびその特性値の反応性の尺度としての適否を検討した。さらに前報¹⁾ で設けた仮定上の硫化溶解と実際の硫化溶解過程の比較も行なった。結果は以下のとおりである。

S-W 曲線を求める際の E. X. における硫化溶解は 3 段階からなっている。この 3 段階にはパルプの L.O. や重合度因子の影響もみられるが、特に繊維外層の性質が強い影響を持つている。このような反応の 3 段階がもたらすビスコースの分散状態の不均一性は、S-W 曲線の不均一性の尺度として前報で選んだ特性値 (A_2/A_3-1) にもつとも関係が深いと考えられる。すなわち反応性の立場からみた S-W 曲線の不均一性を、(A_2/A_3-1) で表わすことは妥当であるといえる。また S-W 曲線を直線化するために設けた硫化溶解の仮定は、実際の硫化溶解と異なるが、同仮定によつて S-W 曲線が直線化されることおよび顕微鏡観察結果から、繊維は局部的に外層から剥皮的に硫化溶解していることが推定される。

文 献

- 1) 中尾統一, 白田誠人, 右田伸彦; 織学誌, 16, 556 (1960)
- 2) 中尾統一, 右田伸彦; 織学誌, 17, 48 (1961)
- 3) H. Barthélemy, L. Williams; *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 17, 624 (1954)
- 4) L. Hessler, P. Power; *Text. Res. J.*, 24, 822 (1954)
- 5) A. Avisiers, K. Hess; *Holzforschung*, 10, 12 (1956)
- 6) 右田伸彦, 中尾統一, 工藤昭人; 織学誌, 13, 447 (1957)