酢酸繊維素用パルプの反応性について*

第V報 酢化浴の流動的性質について

石川左武郎**

On the Studies of Reactivity of Pulps for Acetylation.

V. Acetylation Behavior of Wood Pulps by means of Rotational Viscometer

Saburo Ishikawa

The rheological properties of pulps during acetylation process were discussed by using the rotational viscometer. Cotton linter, commercial wood pulp for acetyl-cellulose and Viscose, purified wood pulps which were treated by hot alkali, cold alkali or acid hydrolysis, and pentosan were used. The rheological properties which were estimated from their rheogram is different by pulps respectively. And viscosities of their acetylation products were also examined.

Higher reactive pulps for acetylation changes, generally, their flow properties from non-newtonian flow to Bingham flow at early stage of acetylation than poorer one. Cotton linter changes most rapidly his flow properties and also have lower apparent viscosity of acetylation mixture than any pulps., But wood pulp which was hydrolyzed with mild condition and xylan do not change their non-newtonian flow properties during acetylation. And also wood pulp which was mercerized and then hydrolyzed with hard condition, did not exhibit the non-newtonian flow and always took a Bingham flow from beginning to end.

From these results, it seems that this difference of rheological behavior between cotton linter and wood pulps may depend upon the difference of their fine structure and the presence of non-cellulosic materials in them. And on account of these differences wood pulp may take a poorer dispersity of his acetylation bath.

This poorer dispersity of the acetylation bath of wood pulp causes higher viscosity than cotton linter for their acetylation products in the same solvent. It is said that wood pulp has a higher viscosity ratio (27%/7%) than linter. This difference of their viscosity ratio may depend also upon the poorer dispersities of wood pulps in the acetylation mixture.

繊維素および誘導体溶液は簡単なニュートンの式では記述し得ない流動的性質を持っている。かかる溶液の異常粘性は多くの因子によって支配される。酢化反応は不均一相反応であるため、反応生成物も不均一になり易い。酢化物にたいし酢酸自身の溶解能が小さいことと相俟って、酢化分散過程における反応の不均一さに基く原料繊維の構造の残渣とか置換基の分布の乱れ等は未分散の高膨潤性ゲルをつくり易く、更に酢化物の多分子性等が酢化浴の流動的性質に強く影響を与えるものと考えられる。かかる複雑な組成物よりなる酢化浴の分散性の良否は例えば酢化浴の透明度の変化¹⁾や酢化浴粘度と未分散粒子による濾材閉塞性²⁾等から比較されて来ている。しかし高分子溶液の粘度は粘度測定時の速度勾配によって変化する。又高度に膨潤した分散ゲルは光学的に透明な場合もあり、又ゲル粒子が微細であれば濾材を通過する場合もある。CMC溶液の Thixotropy はいわゆる borderline solubility

を示すような分子の集合によって起る³⁾。このような集団が剪断力をうけるとその一部は分子分散する。したがって速度勾配の高い所で粘度は低下する。高分子溶液の非ニュートン性は分散物の多様性の程度に応じて変化するから、非ニュートン性の程度をなん等かの方法で知り得れば、酢化浴の分散性の良否が推定するものと考えられる。

かかる流動的性質を測定する場合測定機器が適当であるか否かがまず問題であり、得られた結果の解釈も又測定法によって影響される点が多い。このような性質を検討するのに回転粘度計が秀れた役割を果すことは一般によく知られている。又酢化途中にて絶えず解膠、解重合等がおこるため迅速に測定を行わねばならない。酢化浴の流動的挙動の差が酢化浴の構造性に依存し、この構造性がパルプの反応性の良否に基くものと考え、酢化浴の流動性からパルプの反応性を比較検討した。その結果酢化浴の流動性とパルプの反応性の間に密接な関係があることが認められた。このことについて報告する。

* 原稿受付 32.5.23

** 工業技術院・繊維工業試験所

試料

精製リンター及び市販アセテート用パルプおよび実験室で調製したパルプを解繊機でほぐし、硫酸で調湿したデシケータ中に保存し水分含量4~5%になるようにした。又このパルプ150gを酢化し(3.5 hr. 酢化)、鹼化(4 hr.)して酢酸繊維素(酢化度 59.3~60.5%)を作り、メチレンクロライドとメタノール混合溶剤に解し、その粘度も併せ検討した。

実験法

繊維素4gを40ccの酢酸中で40°Cで1 hr. 前処

オ 2 図

理後15分間常温までに冷し、予め硫酸0.5gを含む酢酸10ccと無水酢酸40ccを含む酢化浴(25°C)中に投入し、一定速度で攪拌しながら酢化を行った。所要時間酢化した後B.M.型回転粘度計を用いて酢化浴の粘度を測定した。酢化要領は第1図の如くである。透明度はエルマー光電比色計を用いて測定した。この場合は繊維素濃度を減少せしめた。

実験結果及び考察

オ 3 図

昭和32年10月]

オ 1 図

1. 透明度: 酢化にともなう透明度の変化を示すと第2図の如くである。酢化時間と共にそれぞれの透明度の変化状態は異なり、一般に木材パルプは早くから高い透明度を示すが、最高透明度はパルプによって異なる。リンターの透明度は木材に比し徐々に増大するが、最高透明度は高反応性パルプと同一である。これ等透明度の変化はBorgin¹⁾の結果とほぼ一致している。この結果は酢化2時間後にパルプは光学的に一定の溶解状態に移行し終ったことを示すものと思われる。

2. 酢化過程の粘度変化: 恒温酢化の場合の粘度変化を求めると第3図の如くである。木材パルプは酢

オ 4 図

化初期に急速に酢化されて粘稠なゲル状となり、使用した粘度計では測定し得ない程の粘度となる。酢化が更に進むと粘度は低下する。リンターは酢化が木材パルプ程急でなく、粘度変化も徐々に行われ、2時間前後で最高粘度に達した後は木材パルプ同様に粘度は低下し始める。第2, 3図より反応性の高いパルプ程高い透明度を示し、低い粘度を示すようである。断熱酢化の場合についてみると第4図の如くであり、前処理しないもの程高い粘度を示し、又パルプによっても異なることを示している。

以上のような測定値は酢化浴の組成殊に繊維素と硫酸の比によっても著しく異なるが、このことについてはここに述べない。本法の再現性についてみると、酢化初期には再現性は余りよくなく約20%前後の差が現

オ 5 図

オ 6 図

われるが、2～3時間後にはほぼ5%前後の誤差内に止る。この差をできるだけ小さく止めるため攪拌速度は電気抵抗器で一定にする如く努めた。

3. 酢化浴のレオグラム：酢化浴が Thixotropic なものであるか、Pseudoplastic なものであるか、その程度は本実験に用いた計器からは正確には分らない。又高い速度勾配の所での測定が行い得ないため、見掛上のレオグラムの変化から大略の流動的性質の変化を推定するより他に方法はなかった。

オ 7 図

酢化途中におけるリンターのレオグラムの変化を示すと第5図の如くである。図の横軸には Torque として粘度計の目盛を、縦軸には rate of shear として rpm を示した。リンターは酢化 3～3.5hr. 附近から非ニュートン流動からビムガム流動に移行することが分る。エステル用パルプについてみると第6図の如くである。木材パルプは5～6時間後にビムガム流動に移ることが分る。両者の透明度がほぼ同様な値を示すに反し、流動的挙動がこのように異なるのは分散状態に相違があるものと思われる。更にパルプ間の差を示す

と第7図の如くである。この図から同じエステル用パルプでも5～6時間後でもなお非ニュートン流動を示すものがあることが分る。CMC 溶液は一般に Thixotropic な性質を持っているが、未分散ゲルを遠心分離すると pseudoplastic になる。又未分散ゲルが中心になってその周囲に分子分散した分子を静電氣的に或いは Van der Waals の力によって凝集し、より大きなゲルに成長して三次元的な構造を形成し、Thixotropic な性質を示す。ところが高い速度勾配のところでのこの集団化ゲルは凝集分子の一部を失い、微細なゲルとなり、見掛上の粘度が低下すると考えられている。

酢化浴の分散状態も酢化機構から考えて、未分散ゲルを生じ易く、第7図のパルプ間の差はパルプにより酢化浴の分散状態に差があることを示し、未分散ゲルの少いパルプ程構造性が失われて早くからビムガム流動に移るものと思われる。このことは早くからビムガム流動を示すようなパルプ程均一な酢化浴を与えることを示し、酢化浴の流動性を知ることによってパルプの反応性の良否が推定しうることを示すものと思われる。

4. 精製条件とレオグラムの変化：パルプの精製

条件と反応性について、又上述の結果を再検討するため、4% NaOH で精製温度を変化した時の酢化浴の流動性を比較検討した。一般にアルカリ濃度が一定の場合には精製温度が高い程反応性のよいパルプが得られることが他の方法にて分っている。精製温度によるレオグラムの変化を示すと第8図の如くである。この図にて分る如く精製温度が高い程低い粘度を示しかつ早くからビムガム流動に移ることが分る。これ等の

結果は高反応性パルプ程早くビムガム流動に移り、分散性のよい酢化浴を与えることを示している。

5. 流動性を左右する因子の検討： パルプの酢化反応性の良否は乾燥過程にうけた角質化の程度によって左右される⁹⁾。しかし角質化パルプを相対湿度の高い蒸気に曝し高い水分量を与えて角質化部分を十分に解してやっても、なお完全に酢化し難く未分散ゲルを与える⁹⁾のは酢化→分散過程で反応を妨げる部分があることを示すものである。或は角質化の影響をほとんど考慮する必要がないような硫化反応でも、それが複雑なミセル不均一反応であるためザントゲン基の不均一な分布を来し、完全な分子分散を示さない場合があると言われている。この原因としてパルプのもつ低分子部分⁷⁾、中間領域⁸⁾、或いは低重合度でしかも中間領域にある部分⁹⁾の均一硫化妨害作用が指摘されている。酢化反応の場合、硫酸を含む酢酸で高温処理すると透明度の低い酢化浴が得られ、或いは酢化が不均一に進むと言われ¹⁰⁾るのは前処理中に低分子化した部分の影響が現われ、あるいは低分子化部分の組織化が酢化妨害をするものと考えられる¹¹⁾。これ等諸原因のうち角質化部分の影響を除いたものについて検討した。

(1) ペントザンの影響

ペントザンが酢化反応を妨害し、或いはアセトン溶液の透明度を減少させるものとして、パルプの精製は専らペントザン除去に重点がおかれた。又ペントザンが酢化中にゲル化を起し、この性質は酢化浴組成によっても変化する¹²⁾。ペントザンが酢化に好ましくないことはこれで明かである。ペントザンの酢化中の流動挙動を示すと第9図の如くである。(ペントザンは乾

第9図

燥せず酢酸で脱水した。) まず K P ヘミセルについてみると、非常に短時間でゲル化する。それで測定は酢化浴を最初約1分間強く攪拌してできるだけ均一に酢化試薬を混合した後粘度計を装置し、粘度計の回転子を連続的に作動せしめて酢化時間の経過にともなう粘度変化を追跡した。図の如く低い速度勾配の所では比較的高い粘度を示すが、速度勾配が高くなるにつれ粘度は極端に低下してくる。更に酢化が進むとゲル化

第10図

し、離漿が起り測定不能になる。小麦ワラペントザンの酢化挙動をみると、K P ヘミセル程急なゲル化は認められないが、それよりも遙かに高い降伏点を示す。速度勾配の増大につれて粘度が低下するのは同様であるが、前者より安定に溶解していることが推定される。これ等の結果はペントザンが酢化浴の異状粘性を示し易いような構造を非常に作り易いものであることを示すものと思われる。

(2) 微細構造の影響

上述の結果からも、パルプの微細構造上の差異が酢化浴の分散性の良否に関係があることは明かである。そこでパルプをマーセル化し、或いは酸加水分解を併用してそれぞれ微細構造の異なるパルプを作り、乾燥せず酢酸にて脱水して実験に用いた。結果は第10図の如くである。パルプをマーセル化した後3NHClで加水分解したものは酢化30分後からはほぼビムガム流動を示し、時間にもなう変化は殆んど認められなかった。しかし R P と K P ではその粘度に差があるが、この原因についてはまだ未検討である。又このような流動性がより高い速度勾配のところでも保たれるか否かも本測定器からは分らない。これ等の考慮を除けば、低分子部分でもそれが高配列度を示すようなものでは酢化浴の分散性に悪い影響を与えないことを示すものと思われる。次に K P をマーセル化してペ

ントザンを除き或いは中間領域を除いたパルプについてみると酢化開始後ほぼ2時間後にビムガム流動を示している。即ち低分子部分を除き更に中間領域量を極端に少くしたような場合には酢化浴の分散を妨害する因子がかなり除去されていることを示している。次にマーセル化せずしかも比較的温和な加水分解したもの(NHCl, 80°C 15分)についてみると、酢化3時間後もなお非ニュートン流動を示していることが分る。この程度の加水分解では中間領域が未だ十分に残存しているから、この非ニュートン流動を示す原因が中間領域部分にあることは明かである。中間領域には非繊維素物質もあり¹³⁾、その影響もあるものと思われるが、中間領域の状態(化学的組成並びに物理的構造等を含めて)が酢化→分散過程に大きな影響を持っていることは明かである。

6. 酢化過程における流動度の変化： 繊維素等高分子溶液の粘度はその重合度やその分布、溶剤、濃度および温度等によって変化するが、固体から溶液への分散過程における粘度変化は更に他の因子に左右され

る。例えば澱粉の糊化過程において、ゲルの形成には崩れない膨潤粒子の存在が必要とされ、或いはよく分散した澱粉は固形ゲルにならない¹⁴⁾。酢化の場合においても固体から溶液への移行過程において、澱粉の場合の如く、繊維素ゲルが酢化浴の粘度或いは流動度に大きな影響を与える。即ちゲルの少い酢化浴の流動度は大きく現われるものと思われる。一般に非ニュートン流動を示す液体の流動挙動はかなり広い範囲に亘って $\eta^* = k(dv/dr)^N$ 、或いは $\mu = (F-f)/(dv/dr)$ なる式を満足する。 $(\eta^*$ は見掛けの粘度、 μ は流動度)。しかし η^* 又は μ は dv/dr によって変化し、上述の実験結果も dv/dr (rpm で示す) が大なる程 $(F-f)$ (粘度計の読みで示す) は小さくなり、 $dv/dr \sim F-f$ 間には直線関係が得られない。これは未反応膨潤ゲルが rpm の高いところでゲル構造の一部を崩壊し、より微細なゲルに分散したため流動度が大きくなったものと思われる。上記したレオグラムから酢化にともなう流動度を求めた結果は第 11 図の如くである。リンターや高い反応性を示すパルプの流動度が一般に高い

第 11 図

のは流動を阻害する未分散ゲルによる構造の発生が少いためにと思われる。この図から酢化にともなう流動度の変化速度を求めた。流動度の変化量を $\Delta\mu$ とし酢化時間 t と $\Delta\mu$ の関係を求めると第 12 図の如くであり両者間にはほぼ $\Delta\mu = kt$ なる関係が成立することが分った。全酢化過程を通じリンターの $\Delta\mu$ がほぼ一定であるに反し、木材パルプは $\Delta\mu$ が次第に増大し、したがって k が大きいことが分る。各パルプの k を求めると第 1 表の如くである。

第 1 表 流動度の変化速度恒数

リンター	$k \approx 0.$
アセート用パルプ	0.17
精製パルプ 4% NaOH 100°C	0.22
" 150	0.15

反応性のよいパルプ程 k は小さい。このことは次のような意味をもつものと思われる。即ち反応性の悪

第 12 図

いものでは未分散ゲルが比較的多いため、かかるゲル自身の分散性の向上とともにすでに分子分散したものの低分子化等の寄与が大きく総体的に流動度の変化が大きく現われ易いが、反応性の高いものでは未分散ゲルの量が最初から少いために $\Delta\mu$ の変化量が微小に止るものと思われる。勿論 k の物理化学的な内容は極めて複雑であり、ゲルの消滅速度とか重合度或いはその分布等が重要な役割をなすものと思われる。しかし一般に木材パルプより作った酢化物の方がリンターから作ったものよりも多分子性であると言われており或いは高反応木材パルプ程重合度均一な酢化物を与え¹⁵⁾ 或いは上記の如くリンターより分散性の悪い木材パルプの k が一般に大きく又精製度が高い程 k が小さく現われている結果は従来の知見と一致するものであり、興味ある結果と思われる。

7. 酢化物の粘度： 一般に工業的にフレイクスは

オ 13 図

3～4時間の酢化をうけた後醱化工程にうつされかつ酢化浴は濾過されずにフレックスを作るためフレックス中には未分散膨潤ゲルがそのまま残存する。上記実験結果からも3～4時間の酢化時間では木材パルプは未だ著しい非ニュートン流動を示し、未分散ゲルも多いものと推定され、この不均一な分散ゲルがそのままフレックス中に移行することになる。かかるフレックスを適当な溶剤に溶解しても、その溶液の流動的性質はそのまま元の未分散粒子の影響を強くうけるであろう。溶剤組成と酢化物の粘度との関係を求めると第13図の如くである。第13-a図についてみるとリンターのようによく反応、分散したものの粘度がメタノールの増加とともに減少するに反し木材パルプはあるメタノール含量以上のところから粘度は再び僅かながら増大する。メタノール含量の増加にともなう粘度の減少は溶剤の単位容積当りの纖維素量の減少も一つの原因と考えられるが、木材パルプがメタノール高含量のところでは再び粘度の上昇傾向をたどるのはこのような組成のところでは不安定に溶解しているためと思われる。又粘度と温度の関係をみると木材パルプの方が温度の変化にともなう粘度の差が大きいのには木材パルプがリンターよりも不安定に溶解しているためと思われる。

鎖状分子1ヶ当りのゲル化点の数(例えば-COOHの金属による置換、未置換OH、その他ゲル化を促進

する他の因子等)が多ければそれだけ三次元的な網状構造を作り易く、粘度変化も著しいものと思われる。いま溶剤の単位容積当りの纖維素量を一定にした場合の粘度と溶剤組成の関係をみると第13-b図の如くであり、リンターの方が粘度が著しく小さくかつ溶剤組成の変化にともなう粘度変化も少い。このことはゲル化し易いような分子が木材パルプに遙かに多くかつ粘度の極小値がメタノール含量の多い方に移行しているのは、同程度の酢化度でも、未置換のOH分布がより不均一であるためと思われる。木材パルプより作った酢化物のViscosity ratioがリンターのそれより高いのは、木材パルプ中のマンナン含量に依存すると言われ¹⁶⁾、或いは必ずしもそれによらない¹⁷⁾と言われ、その原因については未だ明かでない。本実験結果からも分る如く、木材パルプはリンターより酢化浴中に遙かに分散溶解し難い傾向を持っている。一般に濃度が高くなる程非ニュートン挙動を示し易い高分子の特性に加えて、このような未分散ゲルが更に非ニュートン化挙動への傾向を強め、高濃度でゲル化点の増大にともなって一層高粘度を示すにいたるものと思われる。木材パルプの酢化物が高いViscosity ratioを示すのは酢化浴の分散が十分に終わらないうちに醱化されるため、鎖状分子当りのゲル化点の多い酢化物が作られ易く、高濃度でその効果が強く現われるためと思われる。しかし木材パルプのこのような難分散性の原因がマン

ナンによるものか否かは本実験結果からは分らない。
マンナンの酢化挙動を更に検討する必要がある。

結 論

パルプの酢化過程における流動的性質の変化を追跡し、次の結論を得た。

1. 木材パルプがリンターより酢化→分散過程において長時間に亘って非ニュートン流動を示し、ビムガム流動に移り難いのは、前者が分散性の悪い未反応膨潤ゲル等を作り易いためと思われる。
2. 木材パルプがこのような分散性の悪い酢化浴を与えるのは、木材パルプが含有する非繊維素物質、中間領域構造等にその一部の原因があるものと思われる。高度に配列した部分或いは中間領域等を除去した高重合度非晶部分等の影響は比較的少ない。
3. 木材パルプより作った酢化物がリンターのそれより高精度を与え、温度や溶剤組成の変化に応じて不安定な粘度を示し易いのは、木材パルプの酢化浴中への難分散性に起因し、分子当りのゲル化点の数が酢化中にすでに多量に存在するためと思われる。木材パルプがリンターより高い Viscosity ratio を示し易いのもこのことに関連があるものと思われる。
4. 反応性の高いパルプ程酢化浴の流動度は大きく、酢化時間の経過にともなう流動度の変化速度は小さい。

これ等のことよりパルプの酢化反応性の良否が推定し得ることが分った。

文 献

- 1) K. Borgin Norsk Skogind. 7 210 (1953)
- 2) J. R. Proffitt, R. C. Blume etc., Tappi 37, 28 (1954)
- 3) E. Ott, J. H. Elliott, Makromol. Chem. 18/19, 352 (1956)
- 4) 例えば筆者 本誌 10, 285 (昭31)
- 5) 筆者 織学誌 9 63 (昭28)
- 6) " 織工試報 No. 24. 97 (昭27)
- 7) 堀尾等 本誌 6 392 (昭27)
- 8) Centola Das Papier 5 L 95 (1951)
- 9) 前田等 織学誌 10 49 (昭29)
- 10) C. J. Malm 等 Ind. Eng. Chem. 44 2904 (1952)
- 11) 筆者 本誌 10, 402 (昭31)
- 12) 藤村 織学誌 7 154 (昭26)
- 13) 前田 織学誌 1, 669 (昭19)
- 14) G. W. Scott 著 Foodstuffs Their Plasticity Fluidity and Consistency (訳本) 20頁
- 15) A. E. Ecke Zellstoff u. Papier 3 127 (1954)
松崎等 織学誌 6 144 (昭26)
- 16) W. H. Steinmann etc., Tappi 37 225 (1954)
- 17) 松崎 日化第8年会 (昭30)

抄紙機に於けるサクシオンピックアップ装置について

(596頁より)

各ロール各パートの駆動負荷を(第3表)に示す。
(4月上旬調査)

4. 結 言

サクシオンピックアップの代表的な配置のものについて簡単に説明し、王子製紙苫小牧工場の10号抄紙機の運転実績についてのべたが、運転開始以来、日時も浅く、調査も運転当初のもので、表面的な事項についてのみの報告に終った。

なお、第2号機として、十条製紙十条工場112号抄紙機(電話帳用紙、新設)が本年4月下旬より運転している。本機の駆動装置はセクショナルドライブ方式で

なくラインシャフトバリピッチ方式を採用しPUロール、リンガーロール及びトランスファーロールはヘルパードライブして居る。更に本年末、明年初頭にかけ

十条製紙釧路工場 142号抄紙機——新聞紙、新設
東北パルプ石巻工場 142号抄紙機——新聞紙、新設
王子製紙苫小牧工場142号抄紙機——新聞紙、改造
紀州製紙大阪工場 88号抄紙機——上質紙、新設
王子製紙春日井工場 145号抄紙機——上質紙、新設
が稼動に入る予定であるので、サクシオンピックアップについて更に広い視野に立っての調査に基づいて報告を行いたい。