酢酸繊維素用パルプの反応性について

第4報 飽和酢酸蒸気の吸着について

石 川 左 武 郎**

On the Studies of Reactivity of Pulps for Acetylation

IV. Adsorption of saturated vapor of acetic acid on pulps.

Saburo Ishikawa

The adsorption of saturated acetic acid vapor on pulps at 20°C and 40°C for long time are discussed.

The adsorption process and the amounts of acetic acid adsorbed are markedly different between linter and wood pulps at 20°C respectively. But the amounts of acetic acid adsorbed at 40°C are gradually decreased after long time adsorption regardless of cellulose sources. These decreasing periods are somewhat different between linter and wood pulps, but the decreasing rate of acetic acid adsorbed are different depending upon the purification condition of wood pulp. It seems that the lower reactive pulp may have more unstable structure than higher one for acetic acid or acetylation. And also the diffusion coefficient of acetic acid into pulp are calculated from the results obtained at 40°C using modified next Hill's equation.

$$Mt = 2 M_{\infty} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}; \quad Mt: \text{amounts of adsorbed acetic acid at time } t; \quad M_{\infty}: \text{amounts of adsorbed acetic acid at equilibrium.}; \quad t: \text{time (hr.)}; \quad D: \text{diffusion constant.}; \quad \pi: \text{constant.}$$

従来繊維素による各種ガスの吸着挙動の相違は繊維のいわゆる有効表面の大小によって変化するものとされ、更に結晶化度によって異なるとされ、最近では通常の意味での結晶でも非晶部分でもないいわゆる中間領域の如き部分の影響が大きいと考えられている。すなわち吸着量は試料のラテラルオーダー分布によって変化する。吸着にともなう膨潤が試料の局所的なラテラルオーダーによって変化するとしても、酢酸の如き繊維素に対する親和性の小さいガスの吸着量はラテラルオーダーの影響よりもむしろマクロ的な構造の影響を直接受けやすい。しかし吸着が温和な条件で行われる場合吸着量は繊維のマクロな構造よりも更に大きな繊維の内腔の在否、繊維表面の性質或いは繊維の形態等の影響を強く受け、吸着時間が増大するにつれて漸次に超顕微鏡的構造の効果が現われ、更に長時間にわたる吸着において次第にラテラルオーダーの影響が現われて来るものと思われる。また反応試薬の繊維組織内への滲透が毛細管組織よりもむしろフィブリルを取巻く部分の状態に支配されるから、反応性を大きく支配するものは中間領域部分の膨潤とか、その部分への試薬の拡散速度の大小によるものと思われる。したがって見掛上の吸着量の大小よりもむしろ拡散速度等の大小の比較を行った方がより適切な判断が行いうるもの

のと思われる。

繊維組織は反応途中にて次第に崩壊消滅して行くけれども、このような崩壊過程が円滑に行われるか否か或いは急激な分散過程において分散し難い組織を再形成し易いか否かがまた反応生成物の均一さとも関連して重要なことと思われる。解膠作用の強い硫酸を含む酢酸或いは酢化浴中でのパルプの反応挙動の検討は実際のな且最もすぐれた知見を与えるが、その変化が余りにも急激であるため、その経過の正確な追跡はまた色々な困難をともなう。しかし出来るだけ温和な条件の下で長時間にわたる変化を観察すれば、このような困難さの一部は除かれ、反応過程における変化の推定も可能になるものと思われる。

本報は酢酸のみでしかも吸着というような非常に温和な条件の下でパルプの性質の変化を長時間にわたって観察した。その結果に基づいてパルプと酢酸との反応について検討しさらに精製精条と酢化反応性との関係について若干の推察を試みた。

I. 試料及び実験法

1) 試料——前報同様に市販人絹パルプを冷精製或いは熱精製した後乾燥し、手でもみほぐして羽毛状にし、無水磷酸デシケーター中で絶乾にしたものを使用した。

2) 飽和酢酸蒸気の吸着要領——吸着装置の概略は

* 原稿受付 32.2.18

** 工業技術院、繊維工業試験所

第1図に示した如くである。測定は20及び40°Cで行い、石英スプリングの伸びを読取顕微鏡で測定して吸着量を求めた。石英スプリングの伸びは20及び40°Cで実験誤差内で同一であった。試料約0.2 grを速かに石英皿に移し、秤量した後真空ポンプで減圧にし、水銀柱30 mmの減圧に保ち、酢酸を吸着装置の器底に流入せしめて直ちに測定を開始する。装置内の圧力の変動を可急的小量に止めるため、8~12時間毎に真空ポンプで減圧にして所定の圧力を保つ如く努めた。

II. 実験結果

20及び40°Cで60~80時間恒温吸着を行った結果を示すと第2及び3図の如くである。

III. 考察

高分子物質によるガスの吸着量或いは吸着速度は高分子物の構造因子のみならず、また測定時におけるガスの相対蒸気圧によっても著しくことなる。それ等の原因については未だ不明の点も多い。パルプは酢化前にいわゆる前処理をうけるが、このような作業は一般に40°C前後で飽和蒸気圧の下で行われるといわれている。かかる処理をうける時如何なる吸着挙動を示し、或いはかかる媒体中に長時間曝露された時如何なる状態変化を来すかを知る目的で、吸着機構にふれることなく、パルプの吸着挙動について検討した。

まず20°Cの場合についてみると、吸着量は時間と共に増大するが、木材パルプでは約20時間前後から再び吸着量の増加が始まる。かかる傾向は精製法の差異に関係なく同一傾向を示し、飽和吸着量は測定時間内では得られなかった。リンターは木材パルプとは著しく異なり、吸着量の階段的な増加傾向もなく10時間前後で飽和吸着量に達し且つ吸着量も少ない。吸着

第1図 吸着装置

第2図 20°Cにおける吸着

第3図 40°Cにおける吸着

初期では木材パルプおよびリンターともに試料間に差異が現われ難いのは、それ等の内部構造等に関係なく繊維表面の性質と或いは単繊維の直径や形状の不均一性等の影響が現われ易いためである。かかるマクロ的均一さの影響が吸着時間と共に消失し、次第に試料間の差が明瞭に現われてくる。冷精製パルプが吸着後期に多量の吸着量を示すのは低オーダー部分の影響が出て、熱精製パルプより吸着量が多い結果となる。また低オーダー部分の少ないリンターの吸着量が少なく且つ早くから飽和吸着量に達するのはその構造が木材パルプより強固なためである。

つぎに40°Cの場合についてみると、各試料ともほぼ同様の傾向を示すが、吸着量は吸着初期からパルプにより少しずつ異なり、さらに長時間の吸着後には吸着量は減少し始める。すなわち20°Cの場合に比し著しく異った吸着挙動を示すことが分る。また40°Cにおける吸着量を Richter¹⁾等の結果と比較すると、後者が1.2~2倍位大きな値を示すが、これは彼等がパ

ルプシートについて求めた値であり、マクロなシートの影響が強く現われた結果と思われる。このことは筆者が先に報告した薄葉紙の酢酸蒸気吸着量もほぼ彼等の得た値に近いことから確定される。

第2, 3図から吸着温度の影響を比較してみると第4図の如くである。縦軸には20°Cと40°Cの吸着量の差を示してある。吸着量の極く初期に何れのパルプも40

°Cの吸着量が大きいので、負値を示すが、反応性の高いリンター或いはレヨアセタは1〜3時間後には次第に正の値を示し始めるが、冷精製パルプでは7〜8時間後にはじめて正值に転換する。このことは高反応性パルプでは吸着に対する温度効果が少ないのに対し、低反応性パルプでは著しく大きいことを示している。また木材パルプでは吸着時間の増大につれて温度差の影響が強く現われるが、リンターではほぼ一定値を示し、両者の構造上の差が著しいことを示している。同一木材パルプについてみると、吸着初期には繊維表面或いは形態的な影響が現われて吸着量差も著しいが、吸着時間と共に精製条件の相違による差が狭くなり、更に長時間後には逆の関係になるのは、冷精製パルプの低オーダー部分の影響が強く現われているためである。

繊維の角質化部分の崩壊が繊維内部への酢酸の拡散によって起るとすると、酢化前処理効果は酢酸の繊維内への拡散速度に依存してくる。

繊維を半径 r_0 なる無限円盤と仮定し、繊維表面から中心部に向って diffusant が拡散し、中心部から r なる距離における diffusant の濃度が c であるとする、Fick の式 (1 式) が成立する。但し繊維表面における diffusant の濃度は変化せず且つ r なる距離における diffusant の濃度と等しいと仮定する。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \right) \right] \quad (1)$$

D : 拡散恒数

t : 拡散に要した時間

(1) 式の解として Hill³⁾ は次式を得た。

$$Mt/M_{\infty} = 1 - 4 \left(e^{-\frac{D \cdot \nu_1^2 \cdot t}{r_0^2}} / \nu_1^2 + e^{-\frac{D \cdot \nu_2^2 \cdot t}{r_0^2}} / \nu_2^2 + \dots \right) \quad (2)$$

Mt : 時間に t おける吸着量

M_{∞} : 平衡吸着量

以下略す。

しかし (2) 式は実用上色々の不便があり且つ繊維は一般に極めて不規則な形態をもっているため、(2) 式は適用し得ない。そこで Hill は天然繊維を “semi-infinite” solid と見做し、このような不規則な物質中へ或いは物質から diffusant が拡散或いは脱着する場合の式として (3) 式を得た。

$$Mt = 2 \cdot M_{\infty} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (3)$$

D : 見掛けの拡散恒数

π : 恒数

時間 t 内に拡散によって影響される層が非常に薄く、したがって diffusant の濃度は solid の内部においても変化しないと考え、Lange 等⁴⁾ は (3) 式をパルプの染

第5図 $Mt/M_{\infty} \sim \sqrt{t}$ の関係

料吸着に適用し、ある時間後には (3) 式が成立することを示している。(3) 式はまた (4) 式の如くおきかえられる。

$$Mt/M_{\infty} = 2 \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} = D' \sqrt{t} \quad (4)$$

Mt/M_{∞} を $\sqrt{t}$ に対して描き、直線関係が得られれば (4) 式が成立することになる。

第3図の極大値を M_{∞} と見做し、これより Mt/M_{∞}

を求めて $\sqrt{t}$ に対し曲線を描くと第5図の如くなる。この図にみる如く吸着のごく初期および後期を除けば直線関係が成立する。すなわち上述の諸条件を考慮すれば酢酸の拡散に対しても(4)式が適用しうる。(4)式が適用しうる範囲で D' を求めた結果は第1表の如くである。

第1表 各種パルプの見掛けの拡散恒数

No.	試 料	D'	備 考
1	リンター	6.4	
2	レゾアセタ	6.0	
3	B.C.アセテート	6.0	
4	熱精製パルプ	5.4	2% NaOH-100°C
5	冷精製パルプ	5.0	8% NaOH-20°C
6	"	4.8	No.5を3回湿一乾を繰返す。

この表にみる如く高反応性パルプ程 D' が大きく、酢酸が拡散し易い組織を持っていることが分る。また Mt が長時間後に減少し始めるため、 $Mt/M_\infty \sim \sqrt{t}$ 曲線は極大値を示した後次第に直線的に減少することが認められる。この傾向はパルプの種類に関係なく同様におこり、ただ減少割合はパルプにより若干異なる。すなわち D' の大きいパルプは減少が緩慢であり、 D' が小さいものは急速であり、ことに冷精製パルプにおいて著しい。また減少しはじめる時期についてみるとリンターが早くから起るに反し木材パルプは少し遅い。且つ木材パルプでは D' の大小に拘らずほぼ同様な時期に減少が始まる。このことはリンターと木材パルプ間に酢酸に対する化学的性質の変化に大きな差異があることを暗示するものと思われる。木材パルプの平衡吸着量が大きく且つそれに達するのに十分な時間を要するのは、いわゆる中間領域量が比較的多く且つこの部分への酢酸の滲透が困難であることを示し、更に精製法による差が少ないのは拡散におよぼす両者(熱及び冷)のオーダーの差がリンターに比べた場合著しく少ないことを示すものと思われる。

第3或いは第5図からも分るごとく、リンター及び木材パルプ間に、或いは精製条件の間に酢酸の脱着速度に可成りの差が認められるのは極めて興味深い。前報で示した如く³⁾、リンター、木材パルプ共酢酸前処理が余り長すぎると硫酸或いは沃度吸着量が減少して、極大値を示す。またこの硫酸吸着の際硫酸濃度を高めると吸着量の減少は認められず、吸着量は専ら増大する。このことは長時間の酢酸処理中にパルプに何等かの構造が発生し、そのために吸着量が減少したものと推定した。Richter等によると酸化剤で繊維素を酸化すると酢酸吸着量は減少する。これは酸化過程にて低分子化した部分が溶出したり或いは結晶化し、或いはラクトン結合等が出来たために吸着能が低下したためと彼等は考えた。しかし前述の如く硫酸濃度の増大によって吸着量の減少が認められないことから考えると、微細な結晶化等によるちみつな内部構造の再組織化が主要な原因をなすものと思われる。第3図の吸着後期

にみられる如き結果は吸着酢酸によるこのような再組織化に基づく脱着と思われる。また低反応性パルプ程脱着速度が大きいことから考えると、このパルプは酢酸或いは酢化浴等にて非常に変質しやすい不安定な組織をもっているものと考えられる。すなわち低反応性パルプ程酢酸の拡散が起り難く且拡散して来た酢酸によって内部組織に変化を来し易いような構造を多量に持っているものと推定される。低反応性パルプの酢化浴を長時間放置しておいても未分散粒子が殆んど減少して行かないのは、このような酢化試薬の拡散を阻止するような組織が強く出来た結果と推定される。また後報に述べる如くリンターと木材パルプ間に酢化浴の分散状態に若干の差が認められるのは中間領域の酢化挙動にその一部の原因があるものと考えられる。しかしこのような再組織化量に大小はあっても、再組織化のメカニズムはパルプの種類を問わず皆同じ機構によるものと考えられる。

IV. 結 論

パルプの飽和酢酸蒸気吸着について検討し次の結論を得た。

常温で吸着を行った場合木材パルプとリンターでは吸着挙動が著しく異なる。高温で吸着を長時間行わせると吸着量に極大値を示し、この傾向はパルプの種類によらず一様におこる。したがってこのような吸着量の減少機構は皆同一であると推定される。ただ減少時期はリンターが早く、木材パルプは若干おくれるが精製条件の間に大きな差は認められない。

高反応性パルプでは見掛け上の拡散恒数も大きく、吸着速度による影響は少ないが低反応パルプではそれぞれ逆な傾向を示す。

以上の如き吸着挙動の相違はパルプのラテラルオーダー分布の差異に基づくものと考えられる。また長時間吸着を行わせた場合におこる吸着量の減少は吸着酢酸による結晶化等内部構造の再組織化によるものと推定され、またかかる変化はラテラルオーダーの低い部分に起り易い。したがってこのような変化し易い不安定な組織をもった部分は反応性を高めるためには出来るだけ除くことが好ましい。

文 献

- 1) G. A. Richter 等: I. E. C. 44 2883—93(1952)
- 2) 筆者: 繊維学会講演会, (昭29)
- 3) A. V. Hill: Proc. Roy. Soc. B 104, 39 (1928)
- 4) P. W. Lange; E. Lindvall: Svensk Papperstidn. Nr. 7, 235 (1954)
- 5) 筆者: 本誌, 10, 402 (1956)

本報は昭和30年高分子学会春期研究発表会で発表した。

本研究を行うにあたり御懇切なる御指導戴きました当所万木課長、東工大前田教授に感謝いたします。