エマルジョン硫化に関する研究*

越 沢 徳 美・真 継 朝 行**

Studies on the Emulsion Xanthation of Cellulose

T. Koshizawa and T. Matsugu

The influences of various treatments (acid-hydrolysis, hypochlorite bleaching, alkali-ageing and cold alkali refining) upon the reactivity of wood cellulose in emulsion xanthation were investigated.

The results were as follows:

1. The solubility of acid-hydrolyzed cellulose in emulsion xanthation was found to be the function of relative viscosity, and it was considerably affected by the conditions of hot alkali treatments (e. g. sulfate cooking and hot caustic purification) of wood cellulose.
2. The solubilities of cellulose, which has been degraded to the same relative viscosity under various methods (acid-hydrolysis, hypochlorite bleaching and alkali-ageing) in emulsion xanthation were investigated.

From this data, it seems that the content of the crystalline region has an effect upon the amount of undissolved residue after emulsion xanthation.

3. It could be supposed that the fine structure of a cold alkali refined cellulose has a greater influence than α -cellulose content (90 g/l NaOH solubility) upon the reactivity of cellulose during emulsion xanthation.

From these investigations, it seems that the solubility of cellulose in emulsion xanthation is dependent upon the fine structure under the conditions used in this experiments.

As the behavior of cellulose during emulsion xanthation seems to agree with that of H_3PO_4 solubility, we think that the emulsion xanthation method appeared to be an useful relative yardstick for measuring the fine structure of cellulose.

I 緒 言

一般にビスコース用パルプの品質は、その一般分析値のみでは評価が困難であり、ビスコースの性質を調べなければ正確な判定がなせないとされている。然しパルプの品質をビスコースの濾過性によって判定する方法は、煩雑でありそのため比較的簡単にパルプの反応性を表示する方法として考えられたのが、形態学的研究とエマルジョン硫化（以下 E. X. とする）であると思われる。

E. X. に関する研究は、R. Bartunek¹⁾, G. Jayme²⁾以来多数発表されているが今これを類別すれば次の如くである。

- (1) セルロースの重合度測定を目的とした研究³⁾⁴⁾
- (2) パルプの反応性あるいは品質判定を目的とした研究^{5), 6)}
- (3) ビスコース製造を目的とした研究⁷⁾⁸⁾⁹⁾

E. X. に関する研究の大部分は、上記の(2)項に属するものであるが、その残渣量はセルロースの如何なる性質と関係があるのか、又パルプの品質判定法としてどの程度信頼のおける尺度になるかについては残念ながら未だ明白な結論はえられていないので、本報では

これ等の問題に関連した二、三の実験結果について述べる。

II 酸加水分解セルロースの溶解性

酸加水分解のうち蒸解に関しては、ここでは触れず種々なる経歴のパルプを色々な条件で塩酸加水分解したセルロースの溶解性について述べる。

〔2-A〕実験条件

(i) 使用したパルプ試料

一般分析値は第1表の如くである。

第1表

試料No.		α -セル ロース	β -セル ロース	相対樹 脂分	ペン タリン	1%NaOH 可溶度
		%	%	%	%	%
1	針葉樹 D S P	92.2	5.0	4.50.07	—	4.3
2	" SP(未精)	87.9	—	11.70.99	—	—
3	" BSP-I	94.0	—	8.30.16	—	—
4	" BSP-II	89.4	—	8.30.08	—	—
5	" BSP-III	87.7	—	7.10.39	—	—
6	広葉樹 DKP-I	93.3	5.2	3.20.12	—	2.6
7	" DKP-II	94.0	5.2	3.80.02	7.3	—

(ii) 加水分解条件

0.1N 及び 1N の氫酸を使用し 97~98°C で時間を適当に変化させた。

(iii) E. X. 条件

80g/l NaOH, 高度硫酸化油 0.2%, パルプ濃度 2%,

* 原稿受付 33. 6. 4 (33.5.14パルプ人機研究会講演)

** 奥国人製パルプKK・研究部

CS₂ パルプ 1g 当り
0.8 cc, 26°C, 2時間

〔2-B〕 結果及び考察

(i) 相対粘度及び
酸の種類の影響

Fig. 1 の如く、当然のことながら相対粘度の低下（加水分解の強化）と共に残渣量は少くなり、本実験範囲内では加水分解剤の影響は認められなかった。

(ii) SP と KP の比較

本実験に使用した SP, KP は共に α -セルロースは同

程度であり、粘度は SP の方が高いにも拘らず Fig. 2 の如く、KP の溶解性は SP に劣るようである。この事実から KP 蒸解の如き熱アルカリ反応は、残渣量の多くなるような α -セルロース、粘度では規定されない構造的な変化をセルロースに与えることが認められる。

(iii) α -セルロース含量の異なる SP の比較

SP のみを対象とした場合にも熱アルカリ処理を強

化（ α -セルロースが上昇）すれば、残渣量の多くなるような影響をセルロースに与えることが Fig. 3 の結果によっても認められる。

(iv) 各種パルプの加水分解後の相対粘度と E. X.

残渣量の関係

各種パルプの加水分解後の相対粘度と E. X. 残渣量の関係は Fig. 4 の如くである。Fig. 4 より相対粘度 2.3 における残渣量と加水分解前のパルプの相対粘度及び α -セルロースの関係を示せば、Fig. 5, 6 の如くであり、酸加水分解で一定のレベルまで重合度を低下させたセルロースの溶解性は、原料パルプの粘度には余り影響を受けないが原料パルプの α -セルロース含量には影響されることが認められる。

[2-C] 結 論

以上の結果より E. X. 残渣量は重合度の低いセルロースほど少ないことは勿論であるが、セルロースは熱アルカリ反応を受けると粘度及び α -セルロースが同じ程度であっても残渣量が多くなるような構造変化が起り、然もその構造変化による reactivity の変化は加水分解で相対粘度を 2.3 程度にまで崩壊させても維持されることを認めた。

III 酸加水分解、ハイポクロライト漂白、老成反応がセルロースの溶解性におよぼす影響

酸加水分解、ハイポクロライト漂白、老成反応がセルロースの溶解性に与える影響を比較した。

[3-A] 実験条件

(i) 試料パルプ

第1表の No. 1 のパルプを使用した。

(ii) 酸加水分解

0.1N の塩酸を使用し 98°C で時間は適当に変化させた。

(iii) ハイポクロライト漂白

パルプ濃度 5%，有効塩素 5%（対パルプ），pH 8.7，50°C で時間は適当に変化させた。

(iv) 老 成

常法で調製したアルカリセルロースを適当に老成したものを再生せずアルカリセルロースのまま使用した。

(v) E. X. 条 件

90 g/l NaOH, 液比 50 倍, CS₂ はパルプ 1 g 当り 0.8 c.c. 26°C, 2 時間

第 2 表

	α -セルロース(%)	残渣量(%)
酸加水分解	75	6
ハイポクロライト漂白	70	1
老 成	98.5	0.0

[3-B] 結果及び考察

上記の 3 方法で粘度を低下させた試料について相対粘度と α -セルロース及び E. X. 残渣量の関係を示すと

Fig. 7, 8 の如くである。Fig. 7, 8 よりこの 3 方法を相対粘度 2.1 の所で比較すれば第 2 表の如くであり、第 2 表より残渣量を比較すれば酸加水分解 > ハイポクロライト漂白 > 老成の傾向がある。然も α -セルロースの最も高い老成試料が最も残渣量の少い傾向を示し、溶解性には α -セルロース以外の因子が寄与していることを示している。

[3-C] 結 論

以上の結果より本実験範囲内においては、E. X. 残渣量に最も大きな影響を与える因子は、セルロースの構造的な変化による reactivity の変化であると推定する。例えば第 2 表に示した如く、残渣量が酸加水分解 > ハイポクロライト漂白 > 老成の順序になるのは、酸加水分解法によって測定される所謂結晶領域量の多寡と関係するものである。

IV 冷アルカリ処理パルプの溶解性

次に木材パルプを冷アルカリ処理したパルプの溶解性について述べる。

[4-A] 実験条件

(i) 試料パルプ

一般分析値は第 3 表の如くである。

(ii) 冷アルカリ処理

NaOH 濃度は 15~37 5g/l の範囲で変え 20°C で時間は Fig. 9 の如く 60 分で十分である。

第 3 表

α -セルロース(%)	92.3
β -セルロース(%)	4.8
相 対 粘 度	4.5
灰 分 (%)	0.08
燐 脂 分 (%)	0.14
1%NaOH可溶度(%)	4.0

(iii) 冷アルカリ処理パルプの分析

(1) 90 g/l NaOH 可溶度

測定温度 25°C 以外は JIS の 10%NaOH 溶解度法に準じて行った。

(2) 相 対 粘 度

JIS 法に準じて行った。

(3) 沃度吸着量

沃度吸着量は L. E. Hessler¹⁰⁾ 法を参考にして測定した。

(4) E. X. 条件

90g/l NaOH 50cc, パルプ 0.5g, CS₂ 1.5cc, 25°C, 2 時間

〔4-B〕 結果及び考察

第 4 表

処 理 法	溶解度(%)
(1) 90g/l NaOH, 25°C, 1時間処理後普通に硫化する。	94
(2) 90g/l NaOH, 25°C, 1時間処理後溶出へミセルロースを除き α-セルロースを高めた試料に更に新しいアルカリを加えてから硫化する。	95

(i) 冷アルカリ処理 NaOH 濃度と処理されたパルプの 90g/l NaOH 可溶度, 相対粘度, 沃度吸着量及び E. X. 溶解度の関係

上記の関係を示すと Fig. 10 の如くであり, NaOH 濃度 70~80 g/l 程度から各分析値共に急激な変化が認められる。Fig. 10 の結果より, E. X. 溶解度と粘度, NaOH 可溶度及び沃度吸着量の関係を示せば Fig. 11, 12, 13 の如くであり, NaOH 可溶度, 沃度吸着量は見掛上 E. X. 溶解度と関係があるように見える。

(ii) E. X. 溶解度と α-セルロース (90g/l NaOH 可溶度) の関係

Fig. 12 より α-セルロースが高く (90g/l NaOH 可溶度が小さく) になると E. X. 溶解度が小さくなる傾向が認められたが, 90g/l NaOH, 25°C で冷アルカリ処理後, 同濃度の NaOH で洗滌し, 溶出へミセルロースを除き, α-セルロースを高めた試料を再生せずアルカ

第 5 表

処 理 条 件	普通法	特種法	再生試料
NaOH (g/l) CS ₂ (cc)			
90 { 0.5	41	51	20
1.0	75	73	38
1.5	94	95	57
CS ₂ (cc) NaOH (g/l)			
1.5 { 80	70	79	37
90	94	95	57
100	99	98	—

* 特種法: 冷アルカリ処理及び洗滌用の NaOH は E. X. と同濃度のものを使用し第 4 表 (2) と同様操作で溶出へミセルロースを除いて α-セルロースを高めた試料を使用した。

リ湿潤のまま更に新しいアルカリ液を加えて硫化しても第 4 表の如く溶解性には変化がない。

又これは第 5 表の如く, E. X. 条件を色々変化させても全く同じ現象, 即ち冷アルカリ処理パルプは, 再生しなければ冷アルカリ処理前のパルプに比して reactivity に変化のないことが認められる。(冷アルカリ処理には E. X. と同濃度の NaOH を使用した。)

この事実より冷アルカリ処理パルプは, 再生という工程を経ることによって初めて溶解性に変化が起ること, 従って Fig. 12 の関係は単に見掛上のもので本質的なものでないことが認められる。

冷アルカリ処理パルプの溶解性が原試料に比して劣る原因として, O. Samuelson⁹⁾, 右田, 中尾¹¹⁾ はセルロース繊維は冷アルカリ処理によって結晶内膨潤を起し, E. X. で溶解され易くなる効果と急速な局部的膨潤により E. X. が不均一反応となる効果とがあり, 木材パルプの場合には不均一反応の効果が大きであると述べて

いるが、木材パルプの場合にも実験条件によっては Fig. 13 に示した如く沃度吸着量を reactivity の尺度とすれば溶解度に min. のあらわれるのはこの両効果のバランスによるものであると考えられる。更に木材パルプは冷アルカリ処理を受けて繊維組織中の不純物が溶出されると、次の再生によって微細構造に何等かの変化が起って、アルカリ抵抗性となるとも考えられる。又 W.M. Corbett¹²⁾ は冷アルカリ処理したパルプの熱アルカリ可溶度が減少するのは、冷アルカリ処理によって α -セルロースが上昇しただけではなく、熱アルカリに対する reactivity が変化するためであり、この reactivity の変化はセルロース I がセルロース II に変化したことによるものであると述べているが、このような構造変化の詳細は今の所明らかではない。

V 結 論

(1) 酸加水分解で粘度を低下させたセルロースの E. X. 残渣量は、その粘度の低い程少く、又原料パルプの受けた熱アルカリ反応（例えばサルフェート蒸解、熱アルカリ精製）の程度によっても左右される。

(2) セルロースを酸加水分解、ハイポクロライト漂白及びアルカリセルロースを老成にて同一レベルまで粘度を低下させた試料の E. X. 残渣量を比較して、結晶領域量が E. X. 残渣量に影響することを知った。

(3) 冷アルカリ処理した木材パルプの E. X. 溶解性から、沃度吸着量によって測定されるようなセルロースの微細構造が溶解性に影響することを知った。

(4) 要するに本実験 E. X. 条件範囲内では、その溶解性は沃度吸着量によって測定されるようなセルロー

スの微細構造と非常に関係があり、又その傾向はセルロースの磷酸溶解度¹³⁾ともよく一致し、セルロースの微細構造を研究する一つの研究手段としては意義あるものとするが、微細構造の具体的な点になると未だはっきりしない点がある。従って E. X. 法をパルプの品質判定法にするには相当問題が残っていると思われる。又パルプの反応性を知る意味においても、まずこの場合の反応性とは何を意味するかという最も根本的な問題をもあわせ考えなければならないと思われる。

文 献

- 1) R. Bartunek; Cellulosechemie 22, 56, 1944
- 2) G. Jayme: Zellwolle u. Kunstseide 48, 47, 1943
- 3) G. Jayme; Das Papier, 11, 77, 1957
- 4) W. Bandel; Das Papier, 9, 204, 1955
- 5) O. Samuelson; Svensk Papperstid., 56, 866, 1953, Tappi, 37, 236, 1954
- 6) 越沢徳美; 繊維学会誌, 13, 81, 1957
- 7) 岡嶺太郎; 東洋レーヨン集報, 4, 174, 1949
- 8) 長野正満; ビスコース研究会講演集, 16, 65, 1951
- 9) W. Matthaes; Faserforsch. u. Textil., 6, 398, 1955
- 10) L. E. Hessler; Tex. Res. J., 24, 822, 1954
- 11) 右田, 中尾; 繊維学会誌, 13, 447, 1957
- 12) W.M. Corbett; Tappi, 41, 137, 1958
- 13) 越沢徳美; 繊維学会誌投稿中, 溶解用パルプに関する研究第12報

会 告

紙パルプ技術協会

第3回研究発表会講演募集について

下記要領により当協会主催の第3回紙パルプ技術研究発表会を開催致しますので講演希望者は奮って御応募下さい。

記

開催日時	昭和33年11月20日前後
会 場	紙パルプ会館（東京・銀座）
発表時間	1人 30分
申込締切	昭和33年9月30日必着のこと
申 込 先	東京都中央区銀座東3-4 紙パルプ技術協会 研究発表会企画委員会宛

尚御申込の際は下記御通知願上げます。

- (1) 発表者氏名
- (2) 所属機関並に御職名
- (3) 題 名
- (4) 発表内容の大意（800字以内）