非晶化パルプの硫化ならびに酢化反応*

小 松 直 二・阪 田 晃**

Reactivity of Decrystallized Pulp Toward Xanthation and Acetylation.

Naoji Komatsu and Hiroshi Sakata

Retaining the properties of pulp unaffected, the degree of crystallinity and the average size of crystallites are appreciably reduced, when a pulp is treated with ethylenediamine. In order to study the effect of reduced crystallinity on the reactivity of the sulphite pulp, such an amine treated pulp is subject to xanthation and acetylation and the reactivity of the material is compared with the untreated pulp. Following results are obtained:

1. After the alkali steeping, which is the first step of viscose making, the difference of crystallinity between the decrystallized pulp and the untreated pulp is scarcely found, so the properties of viscose from the former are not different from the latter.
2. In perchloric acid catalysed acetylation, when pretreated with glacial acetic acid, the decrystallization of pulp favors the reaction so much, that the solubility of the reaction product in the acetylation mixture is better than ordinary one. But without the pretreatment, the solubility of the acetate from the decrystallized pulp is not so good as one from the ordinary pulp.
3. In sulphuric acid catalyzed acetylation, the reactivity of the decrystallized pulp is reduced.

要 旨

パルプをエチレンジアミンで処理を行うと結晶度ならびに結晶粒子の大きさがかなり低下するが、その際他の諸性質は変化しないことを見出したので、反応性に対する結晶性の影響を調べるためかようなエチレンジアミン処理をほどこした赤松亜硫酸パルプについて未処理パルプと比較しつつそのビスコース化ならびに酢化反応試験を行った。

得られた結果はつぎの通り

1. 未処理パルプと非晶化パルプの間の結晶性のかかりの差はビスコース化の第一段階であるアルカリ浸漬においてほとんど消失する。故にかようなパルプより作ったビスコースの性質にはほとんど差は見出されない。
2. 前処理を伴った過塩素酸触媒による酢化においては、非晶化パルプは未処理パルプにくらべて優れた溶解性を示す。前処理を伴わないときには非晶化パルプの溶解性は極度に劣化し、アルカリ処理パルプと同様角質化の影響が現われる。
3. 硫酸触媒を用いた Heuser 法による酢化においては非晶化パルプは前処理を用いてさえ溶解性は低下する。

I. 緒 言

ビスコースならびにアセテートなどの繊維製品の結晶性については多数の研究が報告されているが、その原料であるパルプの評価の尺度としては、 α -セルロースまたは重合度などが主として採用され、その結晶性についてはそれほど注意の払われていないのが現状である。しかし最近 Parks¹⁾ は数種のパルプの結晶性を X 線回析法で検討し、原木ならびに蒸解法、精製法によりその結晶性はかなり変動することを報告している。

一般にパルプの利用におよぼすパルプ相互間の結晶性の影響は複雑な問題である。最も簡単にセルロースの反応は程度の差こそあれ、無定形部で優先的に起り、さらに結晶表面より進行すると考えるならば、反応性の向上のためには結晶度が低く、結晶粒子の小さいことが望ましい。しかし一方非晶化処理にしばしば随伴する角質化の問題があり、そのため逆に反応性が低下するという恐れも出現する。

そこで本研究では結晶性のみの異なるパルプを用い、その硫化反応、ならびに酢化反応を調べ、これらの反応に対する結晶性の影響に対しての知見を得んとした。

II. 種々のパルプの結晶性

前述のように Parks はパルプの種類により結晶性が異なることを報告しているの、われわれも予備実

* 原稿受付 35.3.24

** 日本レーヨンKK・総合研究所

験として国産の数種のパルプをX線回析法により検討した。この際用いた条件は既報²⁾と同一である。その結果を第1図に示す。第1図より判明するように、リントーは鋭い結晶 Peak がみられ他のパルプに比較して明らかに結晶性が高いが、6種の国産パルプ間の差は微小なものである。一方高度に精製が行われたV-5は他とは異なった強度曲線を持っている。これら強度曲線より P. H. Hermans³⁾ に準じて結晶部分と無定形部分とを分離し、結晶部分の半価幅を算出したが、これを第1図に併記する。この半価幅が一義的に

- A (1.02) : リントー
 B (1.28) : N 材 } 甲社亜硫酸パルプ
 C (1.07) : L 材 }
 D (1.07) : NL 材 } 乙社亜硫酸パルプ
 E (1.13) : L 材 }
 F (1.28) : N 材 } 丙社硫酸塩パルプ
 G (1.25) : L 材 }
 H (1.18) : V-5
 A) : 未処理 } 無老成
 B) : 非晶化処理 }
 C) : 未処理 } 老成
 D) : 非晶化処理 }

第1図 国産パルプのX線強度曲線

結晶粒子の大きさと逆比例の関係にあると仮定すると、各種パルプの結晶粒子の大きさはリントー、国産潤葉樹亜硫酸、V-5、国産潤葉樹硫酸塩、国産針葉樹亜硫酸、国産針葉樹硫酸塩パルプという順序に僅かながら小さくなっている。勿論X線回析法のかような取扱いはかなり近似的であるので、これらの結果より結晶性の問題を詳細に検討することは不適當であるにしても、パ

ルプ相互間にいくらかの差はあるようである。

いまかようなパルプを用いてその結晶性と反応性の関係を検討せんとするとき、パルプ相互間の結晶性の差の小さく、かつ結晶性以外の多くの因子がパルプ相互間で異なっているので適確な把握は困難である。そこでわれわれはパルプをエチレンジアミンで処理を行うと⁴⁾ 結晶度および結晶粒子の大きさのみ異なり、他の諸性質は変化しないことを見出したので、この非晶化パルプを未処理パルプと比較しつつビスコース化ならびに酢化試験を行った。この両者の諸性質を第1表、

第1表 パルプの諸性質

パルプ	赤松亜硫酸パルプ未処理	赤松亜硫酸パルプエチレンジアミン処理(非晶化)
結晶型	セルロース I	セルロース I
結晶度 (%)	54	35
Levelling off D.P.	139	60
α-セルロース (%)	93.1	93.9
β-セルロース (%)	5.1	4.6
マンサン (%)	3.0	3.2
キシラン (%)	2.2	1.9
平均重合度	805	790

第2図 未処理及び非晶化パルプの重合度分布

第3図 未処理及び非晶化パルプのX線強度曲線

第2、3図に示すが、これよりみると結晶型、α-, β-セルロース、随伴多糖類、重合度、重合度分布にはほとんど差はみられないが、X線強度曲線の結晶干渉はアミン処理により broad となり、このことは特に

(101) (10 $\bar{1}$) 面において著しい。また Levelling off D.P. も約半減しており、この結果より結晶度ならびに結晶粒子の大きさが低下したことが判明する。

III. ビスコース化試験

ビスコース化試験にあたりしばしば再現性が問題となるので条件を厳密に規定し、それぞれ実験を10回繰返した。つぎに示すのがその代表的一例である。

未処理パルプ、結晶化パルプのいずれもすき直して同一シート状態において使用した。浸漬圧搾解砕は常法通り行った。老成においては第4図に示すように非

第4図 老成中の重合度の変化

結晶化パルプは重合度低下が早く、それはとくに老成初期に著しい。かように老成速度が異なるので重合度の等しいビスコースを調製するため非晶化パルプでは24時間、未処理パルプでは30時間の老成を行った後常法により硫化を行い、ついでセルローズ8%、アルカリ6%のビスコースを調製した。ビスコースの性状の検討のため粘度、ホッテンロート数、 γ 価の熟成中の変化ならびに kW を調べた。これらの結果が第5、

第5図 熟成中の粘度の変化

第6図 熟成中のホッテンロート数の変化

第7図 熟成中の γ 価の変化

第2表 ビスコース組成および kW

パルプ	未処理	エチレンジアミン処理
硫化前のアルセルの D.P.	383 (老成 30hr)	387 (老成 24hr)
ビスセルローズ %	8.13	8.15
コースアルカリ %	6.00	6.08
kW	213	209

6, 7 図および第2表であり、これより判明するように非晶化パルプおよび未処理パルプの間には差は見出されなかった。

この結果よりみると出発パルプにみられた前記の結晶性の差は老成速度以外のビスコースの性状には影響をもたないと結論される。この原因についてはつぎのように考えられよう。

一般にマーセル化処理により結晶格子は大きく変形し結晶度がかなり低下することはよく知られている。かようにビスコース化反応中の第一段階たるアルカリ浸漬行程において結晶性の变化自体が非常に大きいので、出発パルプにみられた結晶性のこの程度の差異は、

第8図 アルカリセルロースのX線強度曲線

その大きい変化のかけにかくれるのではないかと考える。事実これらパルプより作ったアルカリセルローズのX線強度曲線が第8図であるが、未処理パルプ、非晶化パルプの間にみられた差異はアルカリ浸漬後において最早ほとんど見出されない。

さらに硫化行程が Hess⁵⁾ らによって報告されているように層状格子的に進行するとするならば、そのときの大きい結晶性のためアルカリ浸漬時と同様の現象が予想され、このため出発パルプの結晶性の差異はビスコースの性状には反映しないのではないかと考えられる。

なお本実験に用いたパルプは針葉樹亜硫酸パルプであるが、リンターの場合はやや挙動が異なりこれについては後に報告する。さらに非晶化パルプが老成速度の早い原因については現在のところ不明である。

IV. 酢化反応

酢化反応は硫化反応と異なってミセル表面的に進行することがしばしば報告され、さらに角質化の問題も惹起し、ビスコース化反応とは幾分様相を異にする。われわれが用いた酢化方法としては過塩素酸触媒による Demint Hoffpauir 法⁶⁾ と硫酸触媒による Heuser 法⁷⁾ を採用した。双方のいずれにおいても 90°C 3時間の水酢酸前処理を施した。過塩素酸触媒を用いた場合触媒能力の大きいこと、しかしそれにもかかわらずしばしば Free fiber を残すことが特徴であり、硫酸を用いたときには硫酸による膨潤現象が入ってくることが知られているので、この両者の反応機構にはかなりの差は予想される。酢化の進行状態をチェックするために各反応時間における酢化浴の透明度を光電管で測定した。過塩素酸触媒を用いた場合の結果が第9図で横軸に酢化時間、縦軸に透明度をとったものである。

第9図 酢化反応中の酢化浴透明度の変化

これよりみると非晶化パルプは未処理パルプにくらべて急速に溶解しその反応性が非常に良好である。一方 18% カセイソーダ処理のいわゆるマーセル化パルプでは結晶度がかかなり低いにもかかわらず反応性は低下している。かようなマーセル化パルプの挙動はすでに知られていることであり、これはマーセル化に際しての膨潤による角質化の結果と考えられる。勿論非晶化パルプにおいてもアミン処理により膨潤が起るので当然角質化が生じていると思われるが、その程度が低いためか、かような酢化条件においては障害とはならないものと考えられる。しかしもし前処理を行わないときは非晶化パルプにおいても角質化の影響が表われ、アルカリ処理と同様ほとんど酢化は進行しない。

つぎに行った硫酸触媒を用いた Heuser 法による酢化においては過塩素酸触媒の場合と異なり非晶化パルプの透明度は未処理パルプに比べて低い。この原因としてはかような酢化条件では非晶化パルプに存在する角質化の影響が出現するものと考えられる。この角質化と酢化反応の関係については現在検討中である。

V. 結論

針葉樹亜硫酸パルプおよびこれにエチレンジアミン処理をほどこした非晶化パルプを用い、ビスコース化反応ならびに酢化反応における結晶性の影響を検討した。

その結果は次のとおりである。

1. ビスコース化反応においては、未処理パルプ、非晶化パルプ間の結晶性の差はアルカリ浸漬においてすでに消失し、この両者のビスコースの性状にはほとんど差は見出されない。

2. 前処理を伴った過塩素酸触媒による酢化においては、非晶化パルプは未処理パルプにくらべて優れた溶解性を示す。前処理を伴わないときには非晶化パルプの溶解性は極度に劣化し、アルカリ処理時と同様角質化の影響が現われる。

3. Heuser 法による酢化においては非晶化パルプは前処理を用いてさえ溶解性は低下する。

(本研究は第 22 回パルプ人織技術研究会で発表した)

参考文献

- 1) L. R. Parks Tappi 42 317 (1959)
- 2) 小松, 阪田, 工化 62 1224 (1959)
- 3) P. H. Hermans J. Applied Phys. 19 491 (1948)
: Kolloid-Z. 120 3 (1954)

- 4) 小松, 阪田 日化会第 12 年会講演 (1959)
- 5) K. Hess, H. Kiessig, W. Koblitz Z. Elektro Chem. Angew. Physik. Chemie. 55 697 (1951)
- 6) R. J. Demint. C. L. Hoffpauir Textile Research. J. 27 290 (1957)
- 7) E. Heuser. W. Schockley. J. A. Vanden Akker. Tappi 32 No. 6 (1949)

合成樹脂ワイヤー

(527 頁より)

よい結果を与えてこの滑りを防ごうとした。

○合成樹脂のワイヤーは柔軟性が大きく軽量であるからプレストとコーチロールの径を減じ得るかとの間に對しては、これは減じ得ないだろうとの意見があった。理由としては滑りがあるからである。

○ St. Regis 工場ではワイヤーの目が塞がったことはない。故に定期的にワイヤー洗滌をする必要はない。この工場では填料入りの紙を抄いていないから填料のワイヤーに対する影響は分らない。油脂かスライムの斑点はワイヤーに現われない。

○柔軟性の大きいことと軽量なために抄紙機に合成樹脂ワイヤーをかけるのは容易である。St. Regis 用の合成樹脂ワイヤーは 45 ポンドである。同様の普通の

ワイヤーは約 300 ポンドある。合成樹脂のワイヤーは容易に裂けないから取扱いに危険がない。ワイヤー替の時間は目立つ程影響はない。

○合成樹脂ワイヤーを使用することとサクシオンボックスのカバーの摩滅との関係は明らかでない。

図は St. Regis 工場で No. 1 抄紙機と No. 2 抄紙機にストレッチロールと Mt. Hope エキスパンダーロールを設備したことを示している。

No. 1 抄紙機にはワイヤーの滑りを減じるためにコーチロールのそばのワイヤリターンロールを上げてワイヤーの抱きを増し、堅型のストレッチロールを取り付けてある。
(小泉信義氏寄稿)