



Title	パルプの外層剥離によるビスコース製造反応の反応性向上
Author(s)	林, 治助; Hayashi, Jisuke; 渡辺, 貞良 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 75, 115-123
Issue Date	1975-07-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41277
Type	departmental bulletin paper
File Information	75_115-124.pdf



パルプの外層剝離によるビスコース 製造反応の反応性向上

林 治助* 渡辺 貞良*
(昭和49年9月30日受理)

The Influence of Outer Layer of Pulp Fiber on the Reactions for Production of Viscose

Jisuke HAYASHI and Sadayoshi WATANABE
(Received September 30, 1974)

Abstract

The influence of outer layer of pulp fiber on the reactions for production of viscose was examined.

The resistance index for the mercerization reaction was highest in pulp from which the outer layer was removed, lower in the original pulp and lowest in the outer layer of pulp fiber. This index was higher with the increase of crystallinity of the samples.

The resistance index for the xanthation reaction was highest in the outer layer and pulp from which the outer layer was removed and lower in the original pulp.

It was considered that xanthation showed a strong heterogeneous reaction and was influenced by the macro structure of fiber. The outer layer was xanthated and a strong swelling covered the surface of fiber, which resulted the hinderance of permeation of reagent into the inner part of the fiber.

The outer layer was higher in reactivity, however, it was lower in solubility in alkali solution which caused an increased turbidity of the viscose obtained.

1. 緒 言

著者らはさきにパルプの外層を剝離除去することにより、酢化および硝化のエステル化反応が非常に急速に進行することを明らかにした。本研究では溶解用パルプの主たる用途であるビスコース製造の諸反応において外層剝離がどのような効果をおよぼすかについて検討した。

Hannes, Sihtola¹⁾らは、0-fiberの除去によりビスコース濾過性が向上することを報告している。Avisiers²⁾および Hess はセルロースゼンテートの溶解の際の状況に関する研究からパルプの外層の影響を論じている。また右田³⁾らはマーセル化反応における一次膜の影響について報告している。パルプの微細構造とビスコース反応性に関する研究は非常に多いが⁴⁾⁻¹⁰⁾、外層膜に関してはほとんど論じられていない。硫化反応は特に不均一な反応であり前報のエステル化反応に関する結果から考え、外層の硫化反応性におよぼす影響は大きいものと予想される。

本研究ではマーセル化反応、老成、硫化反応、熟成のビスコース製造に関する諸反応について外層剝離の影響を述べる。

* 応用化学科 第四講座

2. 実験方法

2.1 試料

市販東北パルプ社製（現十条製紙）赤松およびブナ化繊用サルファイトパルプを用い、前報に述べたと同じ方法によって外層を剥離し、傾瀉法により外層を除去した。赤松およびブナの剥離収率はそれぞれ 94 および 82% であった。ビスコース濁度試験ではケチカンパルプも用いた。剥離収率は 95.5% であった。

2.2 老成反応における試験

未剥離パルプ（原料）および剥離パルプを家庭用ミキサーで刃を逆にした状態で、3g あて 15 秒粉碎し羽毛状とする。風乾試料 12g を 200 cc の 17.7% NaOH 水溶液中に入れ、スラリー状で 20°C、2 時間マーセル化を行う。これをパルプ絶乾量の 3.0 倍に圧搾した後、ミキサーにかけて粉碎する。これを 500 cc の広口びんに入れ 30°C の孵卵器中で老成した。20 分より 160 時間までの各時間で試料を取り出し、十分水洗後 5% 酢酸溶液に 20°C、2 時間浸漬する。これを水洗風乾後、無水磷酸存在下で 25°C 24 時間乾燥して以下の試料に供した。

2.2.1 銅安粘度

標準法により銅安粘度を測定。

2.2.2 カルボキシル基の測定

E. T. A 法¹⁾によった。その概要は次の通りである。酢酸亜鉛溶液 (0.5 mol/l) にパルプを浸漬する。パルプ中のカルボキシル基は酢酸亜鉛とイオン交換し、亜鉛の塩となる。パルプを濾別、水洗し、濾液中の亜鉛を 1/100 N EDTA で滴定し、亜鉛減量からパルプ中のカルボキシル基を算出する。

2.3 Bartunek 氏変法²⁾による硫化抵抗性ならびにマーセル化抵抗性試験

2.3.1 硫化抵抗性試験

絶乾重量 0.5 g に相当する風乾パルプを 100 cc の広口試薬瓶に入れ、これに 200 g/l の NaOH 500 cc を加え振盪し繊維を十分分散させる。次いで、マイクロビュレットで 0.1 cc の CS₂ を加え、振盪機にかけ 20±1°C の恒温室内で 5 時間振盪後 50 cc の水を加え、さらに一時間振盪する。

試薬

- ① 1 l 中 100 g のカセイソーダ溶液
- ② 1 l 中 200 g のカセイソーダ溶液
- ③ 二硫化炭素
- ④ 10% HCl 溶液
- ⑤ 1% NH₄OH 溶液

振盪機は振幅 12 cm, 毎分 75 回のものを用いる。100 cc 広口瓶には攪拌のため、直径約 6 mm のガラス球 10 個を入れた。恒温槽中で 17 時間放置する。次いで、その内容物を ① のカセイソーダ水溶液で洗滌しながら定量的に遠心ガラス管に移し遠心分離する。遠心機の回転数は 3000 r. p. m. とする。遠心ガラス管中の上澄液を取り除き再び新たに ① 液を入れ攪拌後遠心する。操作を繰り返し分離した液が無色となるまで行う。本実験では 5 回を要した。遠心ガラス管中に ④ 液 50 cc を加え、予め秤量してある 1 G 3 グラスフィルターに遠心管中の未溶解残渣を流し込み、⑤ 液 25 cc で中和洗滌する。グラスフィルターは 105°C で乾燥、秤量し残渣重量を求める。次に予め秤量してあるルツボに乾燥残渣を移し、灰化し、秤量して灰分を求める。灰分を除いた残渣は硫

化抵抗として試料重量に対する%で示す。

2.3.2 マーセル化抵抗性試験

絶乾重量 0.5 g に相当するパルプを正確に 100 cc 広口瓶に秤取し、①液 50 cc を注入し、攪拌用ガラス球（直径約 6 mm）10 個を入れ攪拌し、1.0 cc の CS_2 をマイクロビュレットから加える。ゴム栓をした後、しばらく手で振盪して一様な懸濁液とし、振盪機（振幅 12 cm、毎分 75 回）にかけ、恒温槽中で $20 \pm 1^\circ\text{C}$ にて 6 hr 振盪する。

- ① 1 l 中 85 g のカセイソーダ溶液
- ② 1 l 中 200 g のカセイソーダ溶液
- ③ 二硫化炭素
- ④ 10% HCl 溶液
- ⑤ 1% NH_4OH 溶液

さらに $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温槽中に保ち 17 時間放置する。次いで、その内容物を②溶液で定量的に遠心ガラス管に移し、遠心分離を硫化抵抗の場合と同様に行う。5 回の遠心操作の後、残渣の測定を硫化抵抗の場合と全く同様に行う。

灰分を除いた残渣はマーセル化抵抗として試料の%で示す。

2.4 硫化反応速度試験

2.4.1 マーセル化および老成

試料を家庭用ミキサーで羽毛化し、試料 20 g に 400 cc の 17.8% NaOH 水溶液を加え、スラリー状で 20°C で 3 時間マーセル化した。

マーセル化パルプを圧搾ホルダーに移し、油圧プレスで原料パルプ重量の 2.80 ± 0.05 倍に圧搾。圧搾ケーキを家庭用ミキサーで粉砕度 95 g/l に粉砕し、500 cc 容広口瓶に入れ $33^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ の孵卵器中で 20 時間老成した。

2.4.2 硫化

アルカリセルロースの分析値から算出し、セルロースとして 2.000 g に相当するアルカリセルロースを 50 cc 容広口瓶に秤取する。各反応時間用に 1 試料につき 7 個用意する。セルロース重量に対し 40% に相当する 0.8 g よりやや多い二硫化炭素をマイクロピペットで加え、天秤上で 0.8 g より多い分の二硫化炭素を揮発せしめることにより、 0.80 ± 0.01 g になるように調節し密栓する。反応瓶を 20 r.p.m. の回転機にとりつけ $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室内で反応せしめる。0.5, 0.1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 および 4.0 時間反応せしめた後、反応容器中の未反応二硫化炭素をアスピレーターで 5 分間吸引して除く。

2.4.3 硫化度の測定

分析用試料を 1 g 秤取し、グラスフィルター 1 G 3 上に移し、氷冷塩化アンモニア溶液 50 cc で 2 分間ガラス棒で練って精製する。吸引濾過し、同様操作を計 3 回行う。精製試料を 0.5 N, NaOH 溶液 50 cc に溶解した後 10% 酢酸で中和。これにさらに 10 cc の 10% 酢酸と 250 cc の蒸留水を加える。これに 0.1 N ヨード溶液の過剰量 (20 cc) を添加し、栓をして放置。澱粉指示薬を使用して 0.1 N ハイポ溶液で滴定し、遊離した結合二硫化炭素をセルロースに結合二硫化炭素のモル%としても表示した。

2.5 ビスコースの熟成ならびに濁度試験

ビスコース製造法は 2.4 と同じ、硫化時間は 4 時間、セルロース含量 8%、全アルカリ量 7% となるように希 NaOH 水溶液を加え、攪拌機により攪拌溶解する。

熟成は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の孵卵器中で行い、各熟成時間で試料を取り出し、落球粘度ならびに 10% 塩

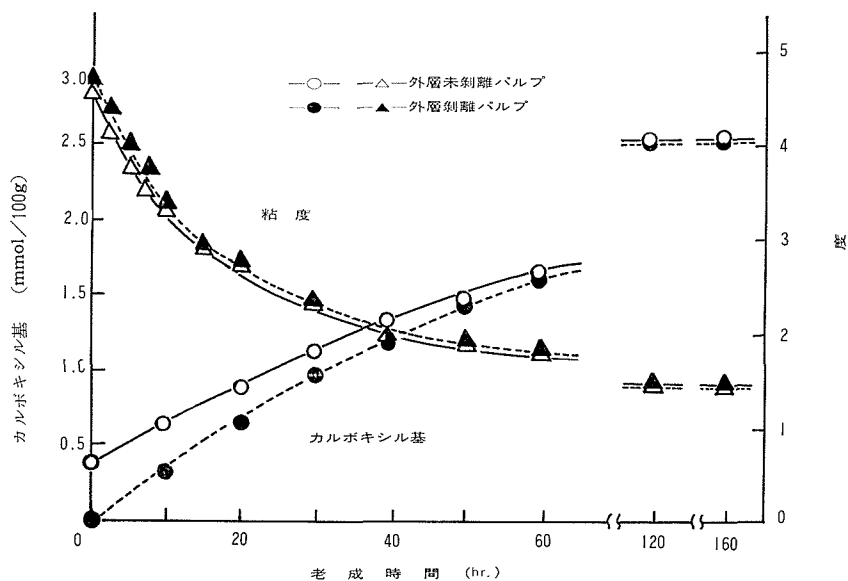
化アンモニアによる熟成度を標準法に従って測定した。

熟成時間 24 時間の試料について濁度を測定した。濁度測定は着色の影響を除くため、900 m μ の波長でベックマン分光器を用いて測定した。濁度は 200° の kaolin 標準液の散乱光を 16% とした時の散乱光%で示した。

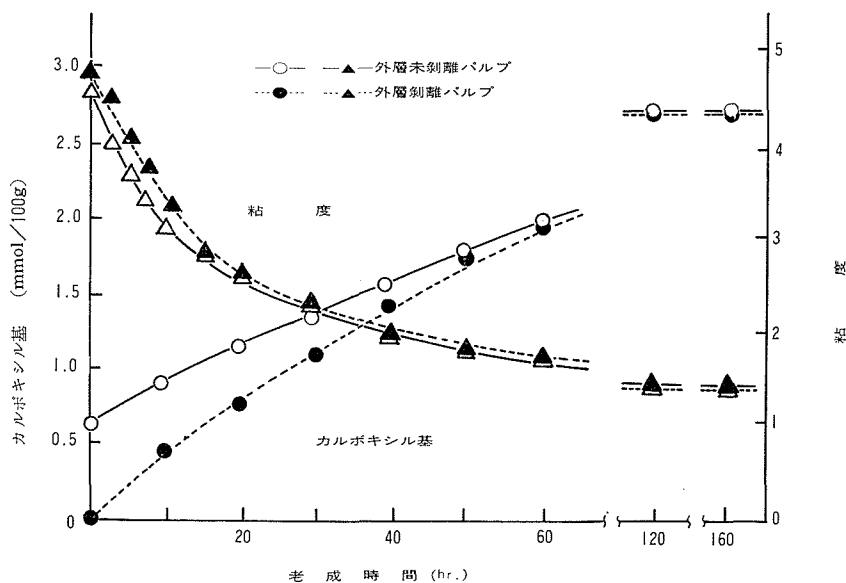
3. 実験結果および考察

3.1 老成における粘底低下およびカルボキシル基の生成

赤松パルプの結果を第 1 図に、ブナパルプの結果を第 2 図に示した。急速に粘度低下の起こる



第 1 図 マーセル化赤松パルプの老成時間による粘度低下およびカルボキシル基生成



第 2 図 マーセル化ブナパルプの老成時間による粘度低下およびカルボキシル基生成

老成7時間までの間では、やや未剥離パルプの方の粘度低下が剥離パルプに比べ少ない。これは不純分の多い外層が選択的に酸化を受け、内層のセルロースを保護しているためと考えられる。

しかし、老成7時間以後では両者の間にほとんど差を認めない。長時間の酸化で反応速度が緩慢となった段階では、酸素の供給速度が反応律速とならなくなるためと考えられる。

未剥離パルプでは 0.4 mmol/100 g の、ブナパルプでは 0.6 mmol/100 g のカルボキシル基を含有しているが、剥離パルプではいずれも 0 となっている。一般に ETA 法は酢酸カルシウム法より低目の値となっている。老成時間の増大と共にカルボキシル基は増大し、125 時間で飽和に達する。飽和値は赤松パルプで 2.6 mmol/100 g、ブナパルプで 3.0 mmol/100 g となっている。老成時間 30 時間以上では、剥離パルプと未剥離パルプの間に差は認められなくなる。通常の老成は 30°C で 20 時間程度であるから、剥離パルプの方がカルボキシル基の少ない高品質のものが得られるといえる。

3.2 Bartunek 氏による硫化抵抗性およびマーセル化抵抗性

赤松パルプおよびブナパルプの未剥離物、剥離物、外層について行った硫化抵抗性およびマーセル化抵抗性の値を第1表に示した。硫化抵抗性の測定値に多少ばらつきがあるが、赤松、ブナパルプ共に剥離によって不溶解残渣が少なくなり、反応性が向上していることがわかる。反応性向上は特にブナパルプで大きい。これはエステルの場合と逆の現象である。硫化の場合は反応における色々な条件で反応速度が容易に左右されるので、この原因が何によるのかははっきりしない。外層の測定値は特にばらつきが大きい。これは試料の形状の影響(粒状の程度)が大きいためと考えられる。平均値で見ると未剥離パルプの硫化抵抗性とほとんど同じである。外層中には多量の 0-fiber を含んでおり、Hannes の研究¹⁾によれば反応性が悪いことが予想されたが、実際はこれに反した。Hannes らの研究は 0-fiber から作ったビスコースの不溶解残渣が多いことから、0-fiber の反応性が悪いことを結論したのであるが、このような場合は硫化の反応平衡値が問題になる。0-fiber はエステル化反応で見られたように反応速度は速いが反応平衡値は低いことが推測され、本研究の結果と Hannes の結果は必ずしも相反するものではない。この硫化抵抗性試験は十分なマーセル化の後に不十分な二硫化炭素を加えて反応させるものであるから、その不溶解残渣は、十分な硫化条件における到達反応値よりは硫化初期の反応性に左右されるはずである。外層および 0-fiber はその形状ならびに補集上の条件から粒状になっており、出来るだけ細く砕いてはいるが、形態的に反応に不利のように思われる。それにもかかわらず未剥離パルプと同程度の硫化抵抗性を示すことは、実質的にはむしろ外層らの硫化反応速度の方が高い可能性が

第1表 外層剥離による硫化抵抗性およびマーセル化抵抗性の変化

	赤 松 パ ル プ			ブ ナ パ ル プ		
	未 剥 離	剥 離	外 層	未 剥 離	剥 離	外 層
硫 化 抵 抗 性	73.4	72.5	70.1	74.2	66.2	81.9
	72.5	71.2	78.4	79.4	67.6	72.9
	76.2	74.1	75.3	79.3	62.8	78.6
平 均	74.0	72.6	74.6	77.6	65.5	77.8
マ ー セ ル 化 抵 抗 性	13.6	17.7	10.0	14.6	16.7	11.7
	12.9	18.5	10.2	17.2	17.4	11.1
	13.7	18.2	10.6	16.0	16.9	12.2
平 均	13.4	18.1	10.3	15.8	17.0	11.7

強い。従って、硫化の場合も外層が CS_2 と反応し、ゼリー状となって二硫化炭素の繊維内部への浸透を阻害しており、外層の剝離によって反応性が高まったと考えられる。硫化抵抗性試験は不足に加える二硫化炭素量により、著しく値が異なり抵抗性の内容も異なってくると考えられるので、色々な条件で硫化抵抗性を求めることが望ましい。

マーセル化抵抗性は硫化抵抗性のちょうど逆の関係が見られる。即ち、最も抵抗性の小さいのは外層であり、次が未剝離パルプで剝離パルプが最も抵抗性が大きい。これは結晶化度の順序であり、マーセル化の場合はアルカリの浸透性が他のセルロース反応試薬に比してすぐれているため、マクロな繊維構造的影響よりもっと微細な構造である結晶性に左右されたものと考えられる。剝離パルプと未剝離パルプのマーセル化反応性については後報でも別途に研究したが、未剝離パルプの方が反応性がよいという他のセルロース反応と異なった結果が確認された。

3.3 硫化反応速度

赤松パルプおよびブナパルプの硫化反応速度曲線の一例をそれぞれ第3および4図に示した。いずれも剝離パルプの方が未剝離パルプよりも反応性の高いことが示されている。

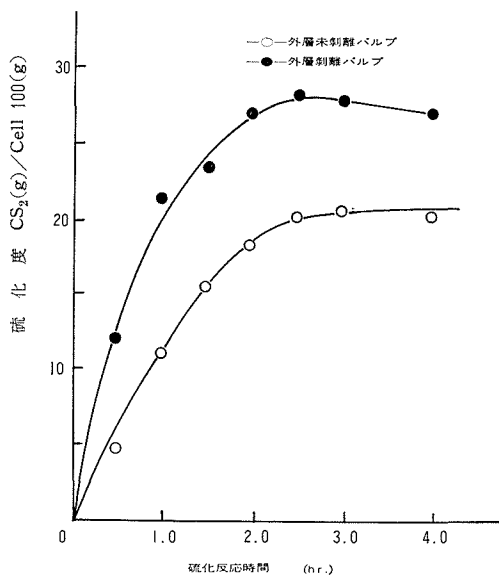
特に注目されるのは剝離パルプは単に反応速度が高いのみならず、到達硫化度も10%程度高いことである。硫化反応はエステル化反応に比べ、色々な因子で反応速度が変わり、再現性のある結果を得るのがなかなか困難である。反応は剝離パルプと未剝離パルプを対にして出来るだけ同一条件になるよう注意した。

3回繰り返し行った反応において、絶対値には変動があったが剝離パルプの反応速度が高いこと、到達硫化度の高い点では一致した。この結果を第2表に示した。

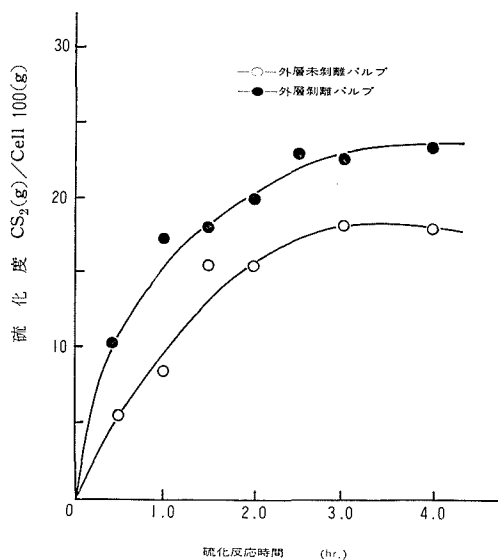
パルプ外層の剝離によって硫化反応においても、高反応性のパルプが得られることが明らかとなった。

3.3 ビスコースの濁度試験

赤松・ブナおよびケチカンパルプのビスコース濁度試験の結果を第3表に示した。未剝離パルプと剝離パルプは3回実験を行ったが、外層については試料を大量に用意することが困難なので



第3図 赤松パルプ硫化反応速度



第4図 ブナパルプ硫化反応速度

第2表 赤松パルプおよびブナパルプの硫化反応速度

材種	反 応 時 間		0.5	1	1.5	2	2.5	3	4
	No. 試料	剥 離 の 別							
赤松 パ ル プ	1	未 剥 離	5.8	11.0	15.5	18.5	20.2	20.7	19.3
		剥 離	12.0	21.5	23.5	27.2	28.3	28.0	27.0
	2	未 剥 離	7.5	13.5	20.0	23.0	23.5	23.0	23.0
		剥 離	11.0	22.0	23.5	28.0	27.5	27.5	27.9
	3	未 剥 離	8.0	14.0	19.5	22.5	21.5	23.0	23.5
		剥 離	12.0	21.0	22.0	26.5	28.0	27.5	28.0
ブ ナ パ ル プ	1	未 剥 離	5.5	8.0	15.0	15.0	16.5	18.5	18.0
		剥 離	10.5	17.5	18.5	20.0	23.0	22.4	23.5
	2	未 剥 離	8.5	15.5	17.5	19.0	20.7	21.0	22.0
		剥 離	11.5	19.0	19.5	21.7	23.0	23.0	24.5
	3	未 剥 離	6.7	10.0	14.5	18.0	19.0	18.5	19.5
		剥 離	12.0	17.5	19.0	21.0	24.5	25.5	25.0

結合 S(g)/cell 100 g

第3表 外層剥離によるビスコース濁度の変化 (900 m μ の波長で測定)

	未剥離パルプ	剥離パルプ	パルプ外層 含 0-fiber
赤松パルプ (1)	121 (100)	66 (55)	413 (340)
〃 (2)	115 (100)	59 (51)	
〃 (3)	140 (100)	85 (61)	
ブナパルプ (1)	204 (100)	183 (90)	510 (250)
〃 (2)	140 (100)	51 (36)	
〃 (3)	160 (100)	88 (60)	
ケチカンパルプ (1)	100 (100)	50 (50)	

Kaolin 標準液 200°C を16%とした時の散乱光%

() 内数字は未剥離パルプの散乱光を100とした時の%

1回の測定値である。

第3表の結果から剥離により濁度が非常に減少することがわかる。これは剥離パルプが反応速度のみでなく、到達速度でも未剥離パルプより高いことから理解出来る。硫化反応は時間の経過により一旦結合した CS₂ の脱離が起こる。スムーズな試薬の供給が阻害される場合は、到達硫化度も低くなる可能性がある。Rånby¹³⁾ はビスコースを濾過後水で希釈し、これを再生させる電子顕微鏡で観察した結果、もとのセルロース繊維の構造と考えられる構造が残存していることを報告している。このようにビスコースの場合は特に溶解分散状態が悪いので、反応は構造の影響を強く受けると考えられる。パルプ外層の濁度は非常に高く、未剥離パルプの2.5~3倍の散乱光となっている。これは0-fiberからビスコースを作った時、不溶解残渣が多いとする Hannesの結果に一致するものである。これらは不純分が多いため、反応速度はおそくないが溶解性が悪く高い濁度を与えると考えられる。

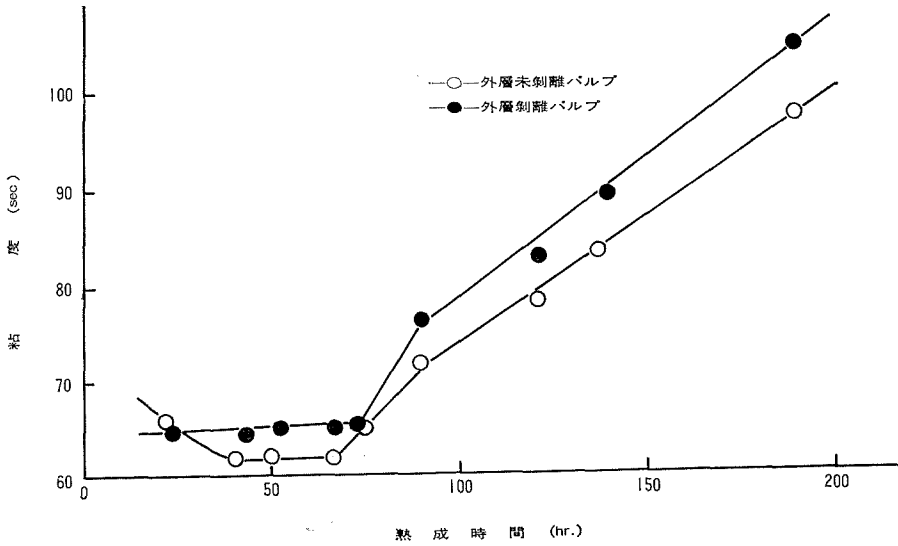
ビスコースの透明性はその濾過性との関係で工業上非常に重要な問題であり、外層剥離により濁度が半減することは重要な意味をもつ。

3.5 ビスコースの熟成

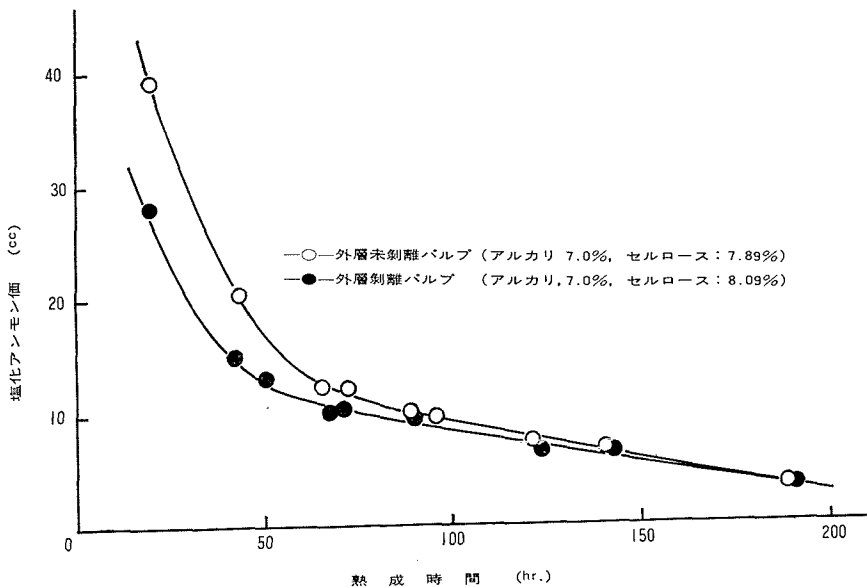
赤松パルプの熟成中における粘度変化を第5図に熟成変化を第6図に示した。

いずれも剥離パルプと未剥離パルプの間に大きな差はない。粘度では剥離パルプの方がやや粘度が高く、また粘度安定期間も長い。ブナパルプも同様の結果である。

熟成度は剥離パルプの方が未剥離パルプよりも熟成初期にやや低い値を示すが、時間の経過と共に差はなくなる。これらの差は実験条件で容易に変わり得る範囲の値で、両者の熟成度に本質的な差は認められない。



第5図 赤松外層剥離パルプおよび外層未剥離パルプから得られたビスコースの粘度変化
CS₂ 40%, 20°C 4 hr 硫化, 33°C 20 hr 老成



第6図 赤松外層剥離パルプおよび外層未剥離から得られたビスコースの熟成度変化
CS₂ 40%, 20°C 4 hr 硫化, 33°C 20 hr 老成

4. 総 括

1. 老成中におけるパルプの粘度低下は、老成時間7時間程度までは外層剥離パルプの粘度低下がやや大きい、それ以上では外層剥離の影響はない。酸素の供給が反応律速と考えられる初期には、外層の不純分による酸素の優先消費により内層の酸化が保護されたと考えられる。

2. マーセル化抵抗性は剥離パルプが最も高く、未剥離パルプ、外層の順であり、結晶化度の高いもの程抵抗性が大きい。アルカリの浸透性は比較的高いので、外層のようなマクロな構造の影響よりも結晶性の影響を受けたと考えられる。

3. 外層剥離パルプの硫化抵抗性は未剥離パルプより減少する。外層の硫化抵抗性は未剥離パルプと同程度である。また、硫化反応速度曲線において、外層剥離により反応速度が増大し、且つ硫化平衡値においても未剥離パルプより高い。

4. ビスコースの濁度も外層剥離により半減する。外層から作ったビスコースの濁度は非常に高い。

5. 以上のことから硫化反応において、外層は容易に反応し膠化して内層への試薬の浸透を妨げている。この外層を剥離することにより、硫化反応に対しても高反応性のパルプが得られる。外層は反応速度はおそくないが、不純分が多いため溶解性が悪くビスコースの濁りの原因となる。

6. ビスコースの熟成中における粘度、および熟成度変化は外層剥離と未剥離パルプの間でほとんど差がない。

引 用 文 献

- 1) Hannes, Sihtola: Paperi ja Puu, 39 (1957) p. 383.
- 2) Avisiers, J., K. Hess: Holzforschung, 10 (1966) p. 12.
- 3) 右田, 中尾, 岩井: 木材学会誌, 3 (1957) p. 209.
- 4) Fock, W.: Das Papier 13 (1959) p. 92.
- 5) Ant-Wuorinen, O.: A. Visapää; Paperi ja Puu, 40 (1958) p. 313.
- 6) Hara, H., N. Kimura, N. Nakao: Tappi, 43 (1960) p. 871.
- 7) Akim, L., N. A. Rusina: Bumazh Prom, 34 (1959) p. 2.
- 8) Fahmy, Y., A. Abu-State: Das Papier, 15 (1961) p. 44.
- 9) Rogowin, A.: Bumazh Prom, 32 (1957) p. 2.
- 10) 大久保, 紙パ技協誌, 14 (1960) p. 388.
- 11) 祖父江, 大久保, 神南: 工化, 57 (1954) p. 247.
- 12) Bartunek, R.: Cellulose Chemie, 22 (1944) p. 56.
- 13) Rånby, B. G.: Svensk Papperstidn., 59 (1956) p. 117, 205.