(昭和32年7月22日受理)

溶解用パルプに関する研究

第10報 サルファイト蒸解末期における
パルプ繊維の微細構造の変化

興国人絹パルプ株式会社 越 沢 徳 美

INVESTIGATION UPON DISSOLVING PULP (X) THE EFFECT OF
HYDROLYSIS AT THE LATTER STAGE OF BISULFITE COOKING
UPON THE FINE STRUCTURE OF WOOD CELLULOSE.

By Tokumi Koshizawa

(Kokoku Rayon & Pulp Co., Ltd., Tokyo, Japan)

In order to investigate the effects of hydrolysis at the latter stage of bisulfite cooking upon the fine structure of wood cellulose, the experiment stated as below was carried out. The holocellulose, which has been prepared from red pine in the same manner as previously reported in part IX, was hydrolyzed under following conditions, namely: temperature 100, 135 and 170°C, pH 7.0, 3.0, 1.5 and 1.0; retention time at elevated temperature 3 hrs. With each hydrolyzed holocellulose, its yield from original holocellulose, the amount of crystalline region in it, the rate of degradation of crystalline region, leveling-off DP etc. were determined. The results were as follows:

1. With the progression of acid hydrolysis, the holocellulose has gradually dissolved and decreased in its average DP and also in its leveling-off DP, while the content of crystalline region in it increased. These results were quite similar to that as previously reported in Parts I and IX.

2. With the hydrolyzed holocellulose, which has been degraded to the same average DP under different conditions, the higher the temperature the less its leveling-off DP and also its Kc. (degradation constant of crystalline region)

3. The hydrolyzed holocellulose with same average DP, has about the same amount of crystalline region in it, irrespectively of the temperature and pH during acid hydrolysis. However its yield from original holocellulose decreases under the higher temperature.

From these results it could be presumed that the acid-hydrolytic reaction at the latter stage of commercial sulfite cooking has a fairly strong influence even upon the fine structure of wood cellulose according to the pH and temperature in its acid medium.

(Received 22.7. 1957)

1. 緒 言

繊維素の微細構造については数多くの研究が発表されており、その対象も、木綿、木材パルプなどの天然繊維素から、マーセル化繊維素、再生繊維素迄の広範囲にわたっているが、原木よりパルプ製造工程中において、繊維素の微細構造が如何に変化するかという問題については、あまり報告されていないようである。

これは、パルプ化工程が、主として木材中の繊維素以外の不純物との化学反応を目的としており、繊維素に対

しては、その凝集状態を著しく変化せしめる程苛酷な作用を与えないことから、微細構造という点でそれ程注目されなかつたためであろう。

最近 Sisson¹⁾ らは、繊維素のラテラルオーダー分布状態が、蒸解、漂白の如きパルプ化処理によつても変化することを推論しているが、われわれも、先に工業的サルファイト蒸解末期における木材繊維素の加水分解にけると同様に、平均重合度約 300 の leveling-off DP の存在を推定した²⁾。更に前報³⁾ では、蒸解中の繊維素の加水分解をモデル化し、ホロセルロースのサルファイト

溶液中における加水分解を検討し、加水分解の進行に伴ない生ずる木材繊維の形態学的変化以外に、その平均重合度の低下に比例し leveling-off DP も低下することから、蒸解中におけるが如き高温酸加水分解反応においては木材繊維素の微細構造になんらかの変化の生ずる点を推定した。

本報においては、ホロセルロースの高温酸処理における温度と酸性度を広範囲に変化させた場合、その微細構造におよぼす影響を、更に詳しく検討せんとした。

2. 実験方法

(1) 出発試料の作製

出発試料の製造法は前報³⁾とほとんど同じである。

すなわち、赤松手割チップを 13 l オートクレーブを用い、液比 4.8、総酸 6.6%，化合酸 2.0%，最高温度 130°C、最高温度保持時間 3.25 hr の条件で極く軽くサルファイト蒸解し、えられた未晒パルプを精選後、パルプ濃度 6%，温度 48°C、NaClO₂ 添加量 30%，pH 3～4 で、5.5 hr クロライト処理して、ホロセルロースを調製した。

(2) 各種 pH 緩衝液による加水分解処理

このようにして調製した出発試料を、内容 300 cc の油浴加熱廻転式オートクレーブを用い、各種の pH、温度で一定時間加水分解処理した。処理条件は第 1 表および第 1 図の如くである。なお pH 緩衝液としては Clark⁴⁾の示したものを使用した。

第 1 表 加水分解処理条件

パ ル プ 濃 度		6.25%			
処 理 温 度	pH	100°C	135°C	170°C	
		7.0	3.0	1.5	1.0
処 理 時 間		3 hr			

えられた各試料の収率を求め、平均重合度を硝化法により測定した。

(3) 微細構造の検討

第 2 表 実験結果一覧表

試 料 番 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
加水分解処理温度°C	—	100				135				170			
初 期 pH	—	7.03	3.00	1.52	1.04	7.03	3.00	1.52	1.04	7.03	3.00	1.52	1.04
末 期 pH	—	6.75	3.20	1.65	1.14	6.53	3.28	1.78	1.67	6.28	3.31	1.82	1.73
収 率 %	—	100	100	98.5	96.5	99.5	98.4	90.4	86.8	95.8	87.6	67.7	61.8
平 均 重 合 度	1990	1960	1920	1660	1450	1900	1820	1110	870	1740	1130	420	350
結 晶 傾 域 量 %	92.8	92.6	91.6	93.3	93.9	92.8	92.0	97.2	97.7	92.9	96.8	99.0	97.8
結晶領域残留率 %	—	99.8	98.8	99.0	97.5	99.5	97.6	94.8	91.4	95.8	91.5	72.3	65.2
$K_c \times 10^3 \text{ hr}^{-1}$	6.6	5.9	5.7	6.2	5.8	5.2	5.4	5.0	4.5	4.0	3.7	3.2	2.7

Fig. 1 Hydrolysis treatment scheme

処理中の微細構造推移の一端を検討するために、各試料を、2.5 N-H₂SO₄を用いて、100°C、液比 100 倍で種々時間加水分解した。残渣を温湯、2N-NH₄OH、温湯で順次洗滌し、メタノール、エーテルで溶媒置換した後 80°C で風乾して不溶解残渣量を測定した。更に各残渣の粘度を銅安法により測定し、各試料の最終残渣については硝化法によつて平均重合度を測定し、leveling-off 重合度の比較値とした。

不溶解残渣量 C と 2.5 N-H₂SO₄ 加水分解時間 t との関係から、その緩慢反応部分に、良く知られている関係式⁵⁾

$$\log C = \log C_0 - K_c t \quad \dots\dots\dots (1)$$

を適用して、結晶傾域量 C_0 と結晶部分分解速度定数 K_c を計算した。

また、残渣の相対粘度 η の対数と時間 t の関係も、その緩慢反応部分は大体直線と見做されるので、この部分に

$$\log \eta = \log \eta_0 - K_\eta t \quad \dots\dots\dots (2)$$

を仮定し、比較検討の意味で勾配 K_η を計算した。

3. 実験結果

実験結果は第 2 表に示した如くである。

2.5N-H ₂ SO ₄ 加水分解残渣 粘度	$\eta_{0.5}$	4.63	4.18	4.26	4.09	3.86	3.51	3.24	2.46	2.11	2.87	2.18	1.44	1.47
	$\eta_{1.5}$	3.10	2.97	3.14	2.94	2.86	2.60	2.30	2.02	1.87	2.09	1.82	1.40	1.37
	η_3	2.80	2.45	2.62	2.54	2.43	2.25	2.18	1.87	1.74	1.92	1.69	1.39	1.36
	η_5	2.51	2.41	2.34	2.34	2.28	2.20	2.01	1.78	1.62	1.89	1.67	1.38	1.33
	η_7	2.35	2.19	2.21	2.22	2.12	2.08	1.91	1.75	1.63	1.81	1.63	1.39	1.33
$K\eta \times 10^2 \text{ hr}^{-1}$		1.8	1.6	1.7	1.4	1.5	1.2	1.4	0.8	0.7	0.6	0.5	0.2	0.3
leveling-off 重合度 $\overline{DP}_7$		375	343	345	328	329	320	290	251	226	258	224	174	170

(註: η および $\overline{DP}$ の suffix は 2.5N-H₂SO₄ による加水分解時間 (hr) を示す。pH は 20°C で測定した値である。

結晶領域残留率は結晶領域量と収率の積を原料の結晶領域量で割った値である。)

4. 考 察

(1) 加水分解処理による収率の低下について

第2図は各試料の平均重合度と収率の関係を示している。加水分解処理によつて平均重合度が低下すると共に、

Fig. 2 Yield of the hydrolyzed pulp based upon starting material versus average D.P. of the pulp

収率が下がるのは当然であるが、図からわかるように、その低下状態は処理温度によつて層別できる。すなわち種々の pH の加水分解処理によつて同じ平均重合度まで重合度を下げた場合、本実験の如く処理時間が一定であれば、処理温度が高く pH の高いものの方が、処理温度が低く pH の低いものよりも、炭水化物の溶出が大きいことを示している。これから繊維素分子鎖の平均的な切断速度が同じ位の場合でも、高温処理の方が繊維素分子の末端からの崩壊および溶出速度が大きいと推察される。

(2) 結晶領域量について

第3図からわかるように、加水分解処理によつて平均重合度が下ると共に、結晶領域量 (C_0) は増加しておりヘミセルロースおよび非晶部分繊維素がある程度選択的に溶出せしめられていることを物語っている。この現象は蒸解中の試料について直接論じた前報²⁾の結果と良

Fig. 3 Crystalline region of cellulose in the pulp versus average D.P. of the pulp

く一致している。。

しかし、この C_0 の値は、処理温度による差異は明瞭でなく、パルプの平均重合度によつて大体一義的にきまるようである。一定の平均重合度に落した場合、収率は処理温度が高い程低下し易いのに、残渣の結晶領域量は温度による差があまり明瞭でないということから、高温処理程、非結晶領域の溶出と共にいわゆる結晶領域の一部の崩壊がより多く起つていると解釈されるわけであり、当然第4図に示す如く、結晶領域残留率は処理の進行と共に低下するが、更に同一重合度において比較しても処理温度の高い程少いという結果になつている。

(4) 結晶領域分解速度定数 K_0 について

第5図に示したように、 K_0 は処理温度によつて異なる値を示し、温度が高くなる程減少する。また、おのおの pH を下げて平均重合度を低下させると、 K_0 値も減少して行く傾向があるが、その影響は処理温度による影響よりは少いようである。

一般に、 K_0 の値は繊維素試料の種類によつて異なり、結晶粒子の大きさ、および結晶領域の accessibility を

Fig. 4 Yield of crystalline region in the hydrolyzed pulp based upon starting material versus average D.P. of the pulp

Fig. 5 Degradation constant (K_c) of crystalline region by 2.5 N- H_2SO_4 hydrolysis versus average D.P. of the pulp

表わす指標となるといわれるが⁶⁾⁷⁾ 本実験の如く、酸処理温度が高く液の pH の低いもの程 K_c 値が減少する原因としては、処理中にいわゆる再結晶化が起つて結晶粒子の比表面積が減少することや、また、繊維素の擬結晶的部分が、 K_c 自身の測定に用いる 2.5 N- H_2SO_4 加水分解に対して非常に accessible な状態にされてしまつて、その初期に迅速に崩壊するため、残つた結晶領域の平均的な accessibility が低下すること等が挙げられると思う。

(4) leveling-off 重合度およびその低下速度を表わす K_q について

leveling-off 重合度として、2.5N- H_2SO_4 , 100°C, 7 hr 加水分解の残渣の平均重合度 ($\overline{DP}_7$) を硝化法で求め、その値について検討したわけであるが、第 6 図に示した

如く、leveling-off 重合度も処理温度によつて明瞭に層別され、加水分解処理で同一平均重合度にした場合を考

Fig. 6 Leveling off D.P. versus original average D.P. of the pulp

えても、処理温度が高いもの程小さい値を示す。また、 $\overline{DP}_7$ と初期 pH の関係をプロットして見ると、100°C では pH を下げて平均重合度を落して行つても leveling-off 重合度はあまり変わらないが、135°C, 170°C になると温度効果ばかりでなく、pH を下げて処理することにより leveling-off 重合度が更に小さくなる傾向が認められる (第 7 図)。

Fig. 7 Leveling off D.P. of the pulp versus initial pH at hydrolysis treatment

第 2 表より、 $\overline{DP}_7$ と η_r はほとんど同じ傾向を示しているの、leveling-off $\overline{DP}$ の低下状態は、相対粘度の低下速度を表わす K_q を以てそのまま比較して差支えないと思われる。第 8 図は K_q と試料平均重合度の関係を図示したものであるが、処理条件による K_q の変化は K_c とほとんど同じ傾向を示し、処理温度によつてはつきり層別される。

一般に、繊維素の leveling-off $\overline{DP}$ は、その繊維素の受けた過去の履歴に影響され、木綿、木材パルプ、マーセル化パルプ、ビスコース繊維等は各々違つた値を示すことが知られているが、本実験から、サルファイト蒸解工

Fig. 8 Rate constant (K_η) of decrease of leveling-off D.P. by 2.5 N- H_2SO_4 hydrolysis versus average D.P. of the pulp

程末期のみに注目しても、その処理条件によつて leveling-off 重合度およびその低下速度の異なることが明らかになった。

Jørgensen⁸⁾ は、温和な蒸解しか受けていない高粘度パルプは、leveling-off した残渣の中に、酸抵抗性の transition area で連結されたクリスタリットを含んでいるため、その leveling-off 重合度が高いと推論している。

これらの点から推察するに、蒸解末期の如き高温加水分解処理では、処理温度が高くなる程、繊維素の中間領域的な部分の侵蝕が促進されるか、あるいはミセルの不完全性によつて結晶自身にもクラックが入り、2.5 N- H_2SO_4 加水分解に対して、その部分の抵抗性が弱められてくるために速かに切断され、その結果、leveling-off 重合度が低下すると解釈される。そして 2.5 N- H_2SO_4 加水分解初期に中間領域が迅速に崩壊される程、後期の緩慢な重合度低下反応に対する平均的 accessibility は減少し、 K_η の低下を招来すると考えられる。

このように、leveling-off $\overline{\text{DP}}$ や K_η の相異の原因として説明される中間領域と、 K_η について先に推察したような、重量損失速度の変化に対して推定される擬結晶的領域とが、どのような関係にあるかという点については微細構造のより詳細な究明にまたねばならないと思う。

5. 総 括

サルファイト蒸解工程末期における加水分解が、パルプ繊維の微細構造におよぼす影響について検討するため、前報と同じ方法で調製したホロセルロースを、温度と

pH を種々変えた緩衝液で一定時間加水分解処理し、えられた各試料の結晶領域量、結晶部分分解速度、leveling-off 重合度、leveling-off 重合度低下速度を、2.5 N- H_2SO_4 加水分解法により測定した。

結論を要約すれば次の如くである。

(1) 加水分解処理によつて同じ平均重合度迄下げた場合を考えると、処理温度の高い程炭水化物の溶出が大きい。

(2) 結晶領域量は、加水分解処理によつて平均重合度が下がると共に増加するが、処理温度にはほとんど関係せず、平均重合度によつて大体一義的に決まるようである。したがって結晶領域残留率は一般に平均重合度の低下と共に減少するが、同一平均重合度においても、処理温度の高い程小さい値を示す。

(3) leveling-off 重合度は加水分解処理条件によつて色々異なる値をとり、同一平均重合度にした場合を考えても、処理温度の高い程小さく、また、処理温度の高いものは pH を下げて平均重合度を低くするにつれて、その値が小さくなる。

(4) 結晶部分分解速度定数および leveling-off 重合度低下速度定数は、やはり処理温度によつて明瞭に異なり、温度の高い程小となる。pH を下げて平均重合度を低下させると若干減少するが、その効果は処理温度の効果よりは少いようである。

(5) 以上の如き現象の原因を、繊維素の中間配列的な領域(擬結晶領域)および結晶自身の、高温加水分解処理に対する挙動によつて考察した。

付記 本研究の要旨は昭和 32 年 5 月繊維連合学会講演会にて発表した。御指導を賜りました祖父江教授、並に実験に協力された坪島和彦君に深謝いたします。

文 献

- 1) J. A. Howsmon, & W. A. Sisson; *Cellulose & Cellulose Derivatives*, Part 1. p 282 (Interscience Publishers Inc., New York 1954)
- 2) 祖父江, 越沢; 溶解用パルプに関する研究 第1報, 本誌, 12, 327 (昭 31)
- 3) 同上; 第9報, 本誌, 14, 2 (昭 33)
- 4) W. M. Clark; "The Determination of Hydrogen Ions". 3rd Edition, Williams and Wilkins, Baltimore, 200~201, (1928)
- 5) H. J. Philipp, M. L. Nelson & H. M. Ziifle; *Text. Res. J.*, 17, 585 (1947)
- 6) H. J. Philipp, M. L. Nelson, & C. N. Conrad; *Text. Res. J.*, 18, 155 (1948)
- 7) 万木, 古矢; 本誌, 5, 268 (昭 24)
- 8) L. Jørgensen; *Acta. Chem. Scan.*, 4, 185(1950)