(昭和 33 年 10 月 6 日受理)

硝化パルプの酢酸エチル—エチル・アルコール混液 による分別溶解曲線について

(II) 重合度因子の影響

東京大学農学部 中尾 統一・臼田 誠人
右田 伸彦

FRACTIONAL DISSOLUTION CURVES OF NITRATED PULPS WITH ETHYL ACETATE-ETHANOL MIXTURES (II) THE INFLUENCE OF DEGREE OF POLYMERIZATION OF CELLULOSE CHAINS ON THE CURVE.

By Osakazu Nakao, Makoto Usuda and Nobuhiko Migita

(Faculty of Agriculture, Tokyo University, Tokyo, Japan)

In the previous paper, the effects of fiber structure and the average degree of polymerization of cellulose chains on the shape of the fractional dissolution curve were studied. And it was found that the effect of the fiber structure on the shape of the curve is dominant.

The swelling or solubility of the linear polymer is principally the function of both the length of molecules and the state of cohesion of the molecules. In this paper, the effects of the distribution of the cellulose chain length on the shape of the curve have been studied to confirm the results obtained in the previous paper. And the distributions of cellulose chain length of original pulps and the degree of polymerization of each fractional dissolved were determined.

The results obtained showed the fractional dissolution curve does not represent the distribution of cellulose chain length of the pulp, and supported the results obtained in the previous paper. Furthermore, the results obtained in this paper and previous paper are discussed based on the fiber structure model.

(Received October 6, 1958)

I. 緒 言

われわれは、硝化パルプを $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の混合比を変えて分別溶解して得られる溶解曲線の形状とパルプの性質との関係を知るため、前報¹⁾においておもに構造因子の影響を検討した。その結果易溶性ヘミセルロースの含有量以外に繊維外層の性質およびラテラルオーダー (L.O) が、曲線の形状に強く反映することを知った。しかしながらセルロース分子の鎖長に関しては、パルプの平均重合度を扱つたに過ぎない。いうまでもなく鎖状高分子物の膨潤溶解は、基本的には鎖長とその分子凝集状態の函数である。したがつて前報で得られた結果を確実にするため、本報では本分別溶解曲線と重合度分布の関係求めた。

II. 実験方針

前報に供試したパルプの重合度分布および $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 混液による各分別フラクションの重合度を求め、本分別溶解曲線と重合度因子の関係を検討することにした。さらに前報および本報の結果を確実にする目的で、BSP に酸加水分解、熱 NaOH 溶液処理を施し、これらの処理と曲線の変化を求めた。なお、曲線の形状は前報同様に l, h, s, α で表わすことにする (Fig. 1)。

III. 試料の調製

1. 原試料：前報同様、リンター・パルプ (Li.P), 溶解サルファイト・パルプ (DSP), 溶解クラフト・パルプ (DKP), 製紙晒クラフト・パルプ (BKP) および製紙晒サルファイト・パルプ (BSP) の 5 種を原試料とした。
2. 処理試料：前報に使用した処理試料のうち重合度因子に顕著な変化がみられる酸加水分解試料を用いた。

Fig. 1 Extraction curve for nitrated sulfite paper pulp. Extracted amounts vs. ethyl acetate concentrations (by Rånby et al.).

すなわち硫酸による加水分解試料 (H_2SO_4 試料), リグニンスルホン酸による加水分解試料 ($\text{Lig-SO}_3\text{H}$ 試料) である。

別に BSP について硫酸加水分解試料とさらにこれを熱アルカリ処理した試料を調製した。

Fig. 2 Extraction curves for nitrated DSP, DKP and Li.P. Extracted amounts vs. ethyl acetate concentrations.

BSP- H_2SO_4 試料 : 100 倍量の 0.05 N- N_2SO_4 溶液をパルプに加え, 100°C , 1 hr 加水分解し, 0.3% アンモニア水で中和後, 水洗した。この試料の平均重合度は 820 であった。なお原 BSP の平均重合度は 1387 である。

BSP-NaOH 試料 : 上記 H_2SO_4 試料を 1% NaOH 溶液で煮沸水浴中で, 1 hr 処理した。この試料の平均重合度は 882 であった。

IV. 測定法

硝化パルプの分別溶解法ならびに重合度分布測定法は前報同様である。

V. 実験結果および考察

1. 原パルプの重合度分布と分別溶解曲線の関係 :

原パルプの重合度分布の測定結果および $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 分別溶解曲線を, それぞれ Li.P, DKP, DSP について Table 1, Fig. 2 に示す。

Table 1. Distribution of Degree of Polymerization

Degree of Polgmeriza tion of Fraction	DSP (807)*	DKP (788)*	Li.P (1,102)*
<200	7.0%	8.0%	3.0%
200~500	24.0	24.0	14.0
500~1,000	45.0	39.0	33.0
1,000~1,500	21.0	20.0	25.0
1,500~2,000	2.0	3.0	17.0
>2,000	1.0	6.0	3.0

* Average Degrees of Polymerization

Li.P は他に比べて重合度 200 以下が少なく, 1,500 以上が多い。DKP と DSP では 200 以下にはほとんど差はなく, 1,500 以上が DKP においてやや多い。これらの点と分別溶解曲線 (Fig. 2) を比べてみると, 高重合度部分の多いほど l が大きい傾向にある。しかし低重合度フラクションの含有量と曲線における低濃度域における溶解性 (s) とは結びつかない。ブナホロセルロースと赤松ホロセルロースについて同様の分別曲線を求めた結果²⁾ は, ペントザン含有量の多いブナホロセルロースの溶解性は赤松ホロセルロースに劣り, S 部の曲線は赤松の S 部より遙かに低い位置にあることを示している。とにかく試料の重合度分布と本分別溶解曲線の形状, s , l , α , h と直接関係づけることは困難である。

しかし同種の細胞について, 高重合度フラクションの量が増加するほど曲線の立上りの位置 (l) が大となる傾向にあることは考えられる。

2. 分別溶解フラクションの重合度と分別溶解曲線の関係 : つぎに分別溶解における各未溶解残渣の重合

度を求め、これから各フラクションの重合度を計算した。結果を Table 2 に示す。

Table 2 Degree of Polymerization of Fractions Dissolved

Sample	Concentration of Ethyl Acetate, %	Solubility, %	Degree of Polymerization
DSP, Original	40~50	13	693
DKP, Original	40~50	7	538
DKP, Lig-SO ₃ H	45~55	14.5	425
DKP, H ₂ SO ₄	45~55	13.4	302
BKP, Lig-SO ₃ H	20~35	10.0	146
BKP, H ₂ SO ₄	20~35	5.0	69
BKP, Lig-SO ₂ H	45~60	28.2	398
BKP, H ₂ SO ₄	45~60	13.0	384

原パルプ、処理パルプのいずれにおいても、一定の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 濃度で一定の鎖長フラクションが溶出するものではないことがわかる。繊維外層の損傷度が大きいと思われるものほど、すなわち DKP より DSP, H₂SO₄ 試料より Lig-SO₃H 試料の方が、一定の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 濃度での溶解量は多く、その重合度も高い。これは解重合に伴う繊維組織の弛緩あるいは外層の損傷が、溶解性に大きな影響を与えることを示している。難溶性部の解重合自体の効果として繊維の膨潤性が増加し l は減少するが、易溶性ヘミセルロースの量 (h) は増加しない。これは繊維が $\text{CH}_3/\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 濃度 60% 位までは繊維状のまま膨潤することから、ここにいう易溶性ヘミセルロースは繊維固有のもので、本実験におけるような範囲での酸加水分解で生じる低分子物とは別個のものであろうと想像される。

したがって本分別溶解曲線は分子鎖長分布を直接反映するものではなく、前報に得られた結果のように、曲線の形状は微細構造、繊維外層の性質に強く支配されるものであることになる。すなわち本分別溶解曲線は易溶性ヘミセルロースの含有量によつて h が変化するが、 s , l , α は繊維組織の弛緩あるいは外層の損傷度、L.O に大いに影響される。かなりの易溶性ヘミセルロースを含有するような繊維が繊維外層をある程度以上に損傷されるとき、S に水平部が出現するものと思われる。外層が十分に損傷を受けても、易溶性ヘミセルロースが少ないときは、溶解パルプのような単純な形となり同時に l が減少するものと考えられる。

以上の推定を確実にするため、BSP に希 H₂SO₄ 処理と熱 NaOH 処理を施し曲線の変化をみた。

3. 希酸および熱アルカリ処理と分別溶解曲線の形状変化： 分別溶解曲線は Fig. 3 の通りである。BSP (平均重合度：1387) には階段状水平部があり、上記の観点か

Fig. 3 Extraction curves for nitrated BSP, BSP hydrolysed with sulfuric acid and BSP treated with sodium hydroxide solution after hydrolysis with sulfuric acid. Extracted amounts vs. ethyl acetate concentration

らいうと易溶性ヘミセルロース含有量多く繊維外層はかなり損傷を受けている。H₂SO₄ 試料(平均重合度：820)の曲線を見ると、水平部の高さは原 BSP とほとんど変わらず、 l が明瞭に減少し、 α が増加している。本試料の調製条件では酸処理による収量減は微々たるものであろうから、この曲線は希酸処理によつて易溶性ヘミセルロースの量 (h) は変化せず、解重合による繊維全体の膨潤能の増加が l および α の増加となつて現われたものと解される。この試料をさらに熱 NaOH 処理したものは、平均重合度 882 と増加し、低分子物が処理中に溶出したことがわかる。したがって NaOH 処理試料では、易溶性ヘミセルロースの量 (h) は減少、 l は若干増加し、S 部はスムーズになつて DSP の曲線に近づいている。これらの事実は、本溶解曲線の形状についてさきに述べた解釈を支持するものである。

4. 繊維モデルによる考察： 本分別溶解曲線の形状には、易溶性ヘミセルロースの量以外に繊維外層ならびに微細構造の影響が大きいことがわかった。しかしながら易溶性ヘミセルロースといい、また難溶性部といい極めて抽象的であり、 s , l , α , h など便宜的のもので具体的内容と結びつき難い。したがって繊維細胞膜およびその微細構造モデルに基づいて、上記実験結果を考察してみる。まず細胞膜の模型として、最も常識的な Fig. 4 を採用しよう。工業的条件下で製造されたパルプの繊維外

P : PRIMARY WALL
 S₁ : SECONDARY WALL, OUTER LAYER
 S₂ : SECONDARY WALL, MIDDLE LAYER
 S₃ : SECONDARY WALL, INNER LAYER
 L : LUMEN
 F : FIBRIL

Fig. 4 Model of cell wall by Bailey.

層は、2次膜外層(S₁)と見做される。このS₁は繊維が球状膨潤を示す原因であり、細胞膜の主体をなす2次膜中層(S₂)より膨潤、溶解に対して抵抗性であるとされている。各細胞膜は繊維軸に一定の傾斜をもつて螺旋状に巻いているフィブリルから成っている。さらにフィブリルはマイクロ・フィブリルからなり、マイクロ・フィブリルはミセル・ストランドから成っている。Rånby⁴⁾によればミセル・ストランドはミセル粒子が長さの方向につながったものである。すなわち、何個かのミセルを貫通するセルロース分子の併行集束がミセル・ストランドである。Frey-Wyssling⁵⁾によると、このミセル・ストランドが4個集つてマイクロ・フィブリルを形成し、ミセル・ストランド間は準結晶性の配列をもつセルロース分子で充填されている。以上は極めて大雑把であり、また諸家によつてセルロース繊維の構造単位に関する意見も異なるが、一応上記のような構造モデルをここでは採用しておく。

このような繊維を繊維状のまま膨潤させるとき、溶出するものはフィブリルあるいはマイクロ・フィブリル間に存在する低分子物しかも繊維外層近くに存在するものであろう。これが易溶性ヘミセルロースであり、 h はこのようなものの量であると考えられる。この場合S₁の損傷度は、このような易溶性ヘミセルロースの繊維外への拡散を支配するだけでなく、繊維の膨潤性にも関係する。このことは凍結BKPで h が増加せず、全体の溶解性が増し、 l の減少および α の増加となつて現われている(前報 Fig. 5) ことと符合する。なお膨潤性の主体は

S₂であり、さらにフィブリルあるいはマイクロ・フィブリルの膨潤性である。これが難溶性部(l 以後の直線部分)である。

Sに階段状水平部が出現する事実はつぎのように説明されよう。フィブリルあるいはマイクロ・フィブリル間に存在する易溶性ヘミセルロースは繊維外層の損傷度が大きいとため比較的低い膨潤能の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ 濃度域で溶出してしたが、配列をもつフィブリルは繊維が球状膨潤をとりさらにS₁が破裂しない限り溶出できないので、このような膨潤能の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 濃度までは曲線は水平となる。

製紙パルプは溶解パルプに較べて、フィブリルあるいはマイクロ・フィブリル間に存在するヘミセルロースおよびセルロースの低分子物が多く、それだけフィブリルおよびS₁の損傷度も低い。このことは平均重合度の高いことと相伴つて繊維の膨潤性を低くする。したがつて h も大きいがいも大となり、 α は小となる。

溶解パルプはフィブリル間填充物質が少なく、繊維外層およびフィブリル自体もかなり損傷を受けているため、膨潤能は大となり l および α は大となるが、 h は小であると解される。

α は難溶性部の膜潤解性を支配する因子、すなわちS₂のフィブリルあるいはマイクロ・フィブリルさらにはミセル・ストランドの幅、分子配列度、重合度およびS₁の強度に関係しようが、これらの因子の変化と α の大きさの変化の関係は一概にいえない。それは $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ の容量%が硝化パルプの膨潤能に直接比例しているかどうか不明であるから、 l が異なる場合 α を直接比較できないからである。

上記難溶性部の膜潤溶解性を支配する諸因子は、また曲線立上りの位置(l)をも支配している。そのうちセルロース分子の配列度が大きい役割を果している。例えば凍結DKPでは重合度の変化はなく配列性が若干向上したが、その際 l は顕著に増大した(前報 Fig. 6)。またDKPの酸加水分解処理で重合度は約1/2に低下したが、再配列の効果のため l はむしろ増加している(前報 Fig. 6)。すなわちセルロース分子はミセル・ストランド→マイクロ・フィブリル→フィブリルと段々に併行集束しているが、そのままの状態で加水分解を受けて分子鎖が切断されても、配列性が向上することによつて膨潤性はかえつて減少すると解される。解重合のみで再配列がおきない場合には、解重合による膨潤性増加のため l は減少する(前報 Fig. 5におけるBKP-加水分解試料)。その際、繊維外層をより強く傷められたLig-SO₃H試料の方が、H₂SO₄試料より、 l は小でS部の溶解性がよい。

またBKPに比べて繊維組織が緩く、フィブリルおよ

Fig. 5 X-ray diffraction intensity curves. F*, first immersed in water, frozen and then thawed

びマイクロ・フィブール間填充物の少ない DKP では、凍結によつてセルロース分子の再配列をおこしうが、この逆の BKP では凍結に際して繊維外層の脆弱化あるいは繊維の弛緩を生じても、再配列はおこしえないものと考えられる。この再配列の有無は前報において、中間領域の L.O 分布測定によつて確めたが、さらにこれらの X-線図を求めた。再配列を示した DKP ではセルロース-I の干渉強度分布中に、凍結によつてセルロース-II の 101 に相当する位置に明瞭な肩が現われた。これを Fig. 5 に示す。

すなわち凍結によつて再配列した部分はセルロース-II の結晶格子構造をもつ可能性がある。この可能性は同じ DKP を種々の濃度の NaOH 溶液に浸せき、洗浄、乾燥したものの X 線図において、NaOH 濃度 6% でセルロース-I の干渉強度分布曲線中にセルロース-II の 101 に相当する位置に、明瞭な肩が現われる⁶⁾ ことから支持されよう。

なお Rånby ら⁷⁾ の結果によると、木材 BSP にみられる水平部は $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 濃度 35% を中心としているが (Fig. 1), われわれの結果は 45% であつた。この差異の原因はパルプの種類によるものではなく、おもな原因は硝化混酸組成の差異によるものと考えられる。すなわちわれわれは Mitchell の混酸 ($\text{HNO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 = 64 : 26 : 10$) を用いたが、彼らは Davidson⁸⁾ の混酸 ($\text{HNO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 = 48 : 50 : 2$) を用いている。

後者の混酸は前者に比べて P_2O_5 の量が少なく、硝化中に繊維はより強く膨潤されるものと考えられる。われわれは本実験に供試したパルプについて Davidson の混酸で硝化し、分別溶解曲線を求めたところ溶解性が著しく増加し、曲線全体が低 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 濃度側に移行した。この事実は本分別溶解曲線を比較する場合に、混酸組成を一定にすべきことを示すと同時に、曲線の立上りの位置 (I) に繊維組織の弛緩度が影響することを示すものである。

VI. 総 括

硝化パルプを $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の混合比を変えて分別溶解して得られる曲線の形状とパルプの性質との関係を検討した。前報において繊維外層および L.O の影響が大きいことを知つたが、本報では前報の結果を裏付けるためセルロース分子鎖長の影響について実験を行つた。すなわち原パルプの重合度分布ならびに $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 混液による分別フラクションの重合度を求めることによつて、本分別溶解曲線は鎖長分布を直接反映するものでないことを確めた。さらに前報と本報の結果を、セルロース繊維のモデルについて考察した。その結果フィブリンあるいはマイクロフィブリン間に存在する低分子物量 (易溶性ヘミセルロース) とミセル・ストランドを構成単位とする配列性部および 2 次膜外層 (Si) の性質がこの曲線に特性的に現われるものと推察した。最後に X 線図撮影について御高配を戴いた工業技術院繊維工業試験所の万木部長に感謝します。

文 献

- 1) 中尾統一, 奥村英昭, 右田伸彦; 15, 175 (1959)
- 2) 細井駿雄, 右田伸彦, 第 4 回東京京化繊維研究会講演 (1958)
- 3) W. Bailey; *Ind. Eng. Chem.*, 30, 40 (1938)
- 4) B. G. Rånby; *Far. Soc. discussion*, No. 2, 158 (1951), *Tappi*, 35, 53 (1955)
- 5) Frey-Wyssling; *Science*, 119, 80 (1954)
- 6) 著者ら: 未発表
- 7) E. Dymling, H. Giertz, B. G. Rånby; *Svensk Papperstidn.*, 58, 10 (1955)
- 8) G. F. Davidson; *J. Text. Inst.*, 29, T 195 (1938)