(昭和 36 年 8 月 7 日 受理)

パルプの熱アルカリ精製の機構

国策パルプ工業株式会社 角 祐 一 郎
中 央 研 究 所

MECHANISM OF HOT ALKALINE REFINING OF PULP

By Yūichiro Sumi

(Research Laboratory of Kokusaku Pulp Industry Co., Ltd., Kamiochiai,
Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

The hot alkaline treatment of an amorphous cellulose and a crystalline cellulose were compared. The amorphous cellulose was prepared by saponification of acetyl cellulose in alcohol and the crystalline cellulose was prepared by acid hydrolysis. It was found that the crystalline region is degraded at pH values greater than 9, but not at pH values less than 9. This degradation of crystalline region appears to be caused by swelling. In a previous paper, it was reported that the degree of swelling of pulp fibers by hot alkaline solution varies with hydroxyl ion concentration and treating temperature. In the present study, it was found that the swelling is also influenced by the hydrating power of cation, i.e., the capacity of the cation for hydration. This observation can be explained as follows: The adsorbed hydroxyl ions attract cations which, because they are hydrated, force the chain molecules apart and thereby cause the fibers to swell.

The mechanism of hot alkaline refining of pulp can be outlined as follows: The hot alkaline solution weakens the attractive forces between chains, and gradually penetrates into higher ordered regions. Throughout the process, all chain molecules which are contacted by the hot alkaline solution are attacked and degraded by hydroxyl ions. As illustrated in Fig. 6, the degradation of chain molecules proceeds from the reducing terminal sugar unit. Each successive degraded sugar unit leaves a reducing terminal unit on the chain molecule. Apparently most of the short chain molecules are completely degraded to monosaccharides by the above mechanism, but some chains seem to go into solution as polysaccharides or oligosaccharides.

(Received August 7, 1961)

1. 緒 言

前報までの研究で、熱アルカリ精製の過程におけるパルプの収率および諸性質の変化について検討し¹⁾²⁾³⁾⁴⁾、さらにその変化に関与する作用を明らかにした⁵⁾⁶⁾。本報では熱アルカリ精製に関する一般的原理を確立するために、熱アルカリ精製の際にパルプの収率および諸性質がどのような機構で変化するかを研究した。

2. 熱アルカリ溶液によるパルプ繊維の凝集構造の崩壊と短鎖長分子の溶出との関係について

前報⁶⁾で、熱アルカリ溶液によつて鎖状分子間の凝集が緩和することを認め、熱アルカリ溶液が作用するとパルプ繊維中の比較的微細な構造が変化することを明らかにした。しかし微細構造のこのような変化が、短鎖長分子の溶出の前提として必要なのか、あるいは短鎖長分子

の溶出にともなつて単に二次的に発生する現象に過ぎないのかは明確でない。この点は熱アルカリ精製の機構を解明する上で極めて重要であるので、これを明らかにするためにまず次のような検討を行なつた。

(1) 無定形セルロースならびに結晶性セルロースの調製

上記の目的のために、無定形セルロースと結晶性のセルロースを調製して、これらの試料の熱アルカリ溶液に対する挙動を比較したが、これらの試料の調製方法は次のとおりである。

無定形セルロースの調製方法：

市販の酢酸セルロース用パルプから酢酸セルロースを調製し、これを万木⁷⁾らの方法でケン化して無定形セルロースを調製した。その方法の詳細は次のとおりである。

パルプ 50 g に氷酢酸 750 g を加えて室温で 10 分間前処理した後、氷酢酸 500 g と硫酸 10 g とを含む混酸を添加し、さらに浴温を 15°C に冷却して前処理開始よ

Fig 1. X-ray diffraction intensity curves of amorphous cellulose and crystalline cellulose (hydrocellulose).

第1表
無定形セルロースおよび結晶性セルロースの性質

試料 番号		酸 化 時 の 溶 媒	酸加水分解 法結晶領域 量 C_0 %	同 分 解 速 度 恒 数 K_c	重 合 度
A1	無 定 形	メタノール	48.0	0.1696	171
A2	セルロース	エタノール	36.9	0.0635	184
C1	結 晶 性	—	98.6	0.0104	185
C3	セルロース (水化セル ロース)	—	95.7	0.0224	190

り 15 分後にアセチル化を開始した。まず 5 分間を要して 375g の無水酢酸を滴下し、滴下終了後反応浴温度を 35°C に高め、アセチル化開始から正確に 3 時間反応を継続した。

反応浴は 15 分間水水中で冷却し、さらに 50% 酢酸を加えて、反応を完全に停止させた後乳鉢中に移して、激しくかくはんしながら酢酸濃度が 55~60% となるまで水を滴下して粉末状の酢酸セルロースを沈殿させた。沈殿は十分に水洗した後、水をメタノールあるいはエタノールと置換し、メタノールあるいはエタノールの 0.5

% 力性カリ溶液に浸せきして室温でケン化した。ケン化に使用した溶液のアルコール濃度はメタノールの場合 97.5%, エタノールの場合 98.5%, ケン化所要時間はメタノールのとき 97 時間、エタノールのとき 121 時間であった。

ケン化を終わつた試料はフェノールフタレンによる呈色が認められなくなるまでメタノールで洗浄し、さらにエタノール、ブタノールで順次洗浄した後、五酸化燐上で減圧のもとに乾燥した。

このようにして得たいわゆる無定形セルロースの性質は第 1 表のとおりで、またその X 線干渉強度は第 1 図のとおりである。

結晶性セルロースの調製方法：

北洋材の亜硫酸蒸解未晒パルプ（粘度 5.1）を塩素および緩やかなアルカリ処理によつて脱リグニンした後、これを次の条件で酸処理して結晶性のセルロース（水化セルロース）を調製した。すなわち 50 倍量の 4N 塩酸で 95°C で 5~6 時間加水分解し、残渣は水洗後 100°C の 2 N のアンモニア水で 30 分間処理して生成アミン質を除

Fig. 2. Comparison of dissolution of amorphous cellulose (A1, A2) and crystalline cellulose (C1) in hot alkaline solution at various pH values.

去し、さらに十分に水洗した後乾燥した。

このようにして得た結晶性のセルロース（水化セルロース）の性質は第1表および第1図に併記した。

(2) 無定形セルロースならびに結晶性セルロースの熱アルカリ処理

前項で調製した無定形セルロース試料ならびに結晶性セルロース試料を、95°C のアルカリ性溶液で処理して、そのときの溶出量を比較した。この実験では処理溶液のpHを変えて検討したが、その溶液は重炭酸ソーダ、炭酸ソーダ、カ性ソーダの単独または組合わせによつて調製した。

実験結果は第2図に示したが、この図からわかるように処理pHが10以上の場合には無定形セルロースと結晶性セルロースの溶出量にはほとんど相違がない。しかしpH9付近の溶液で処理したときは両者の溶出量に著しい相違がある。すなわちこの場合無定形セルロースでは8%以上の溶出があるが、結晶性セルロースではほとんど溶出が認められない。以上の事実は、pH9以下の溶液では結晶領域の崩壊が起こらないことを示しており、またこの結果から、結晶領域の崩壊によつて鎖状分子間の凝集が緩和されると、その周辺にある個々の鎖状分子に対して熱アルカリ溶液が作用できるようになり、したがって凝集構造を形成する鎖状分子も高pHの処理では徐々に崩壊し、溶出すると考えることができる。

3. 熱アルカリ溶液に含まれる陽イオンの効果

前報⁵⁾⁶⁾で、熱アルカリ溶液による鎖状分子の崩壊および鎖状分子相互間の凝集緩和には、溶液中にある水酸イ

第2表 アルカリ性溶液の組成

陽イオンの種類	組 成	pH	
		25°C	95°C
Na	NaOH 0.1 M	12.4	11.1
	" 0.05 M	12.3	10.6
	" 0.01 M	11.9	10.1
	" 0.005 M	11.6	10.0
	Na ₂ CO ₃ 0.2 M	11.2	10.2
	{ Na ₂ CO ₃ 0.125 M NaHCO ₃ 0.075 M }	9.9	9.6
	{ Na ₂ CO ₃ 0.02 M NaHCO ₃ 0.18 M }	9.0	8.9
K	KOH 0.1 M	12.9	11.3
	KOH 0.05 M	12.5	11.1
	KOH 0.01 M	12.1	10.4
	KOH 0.005 M	11.8	10.3
	K ₂ CO ₃ 0.2 M	11.7	10.7
	{ K ₂ CO ₃ 0.02 M KHCO ₃ 0.18 M }	9.2	9.2
Li	LiOH 0.1 M	12.5	10.3
	Li ₂ CO ₃ 0.09 M	11.4	9.8
NH ₃	NH ₄ OH 0.1 M	10.9	9.4

オンが重要な役割を果たすことを明らかにした。しかし熱アルカリ精製に用いる溶液にはこのほかにナトリウムイオンも含まれるので、熱アルカリ精製機構を解明するためには溶液中のナトリウムイオンの影響についても明確にする必要があると考え、次のような検討を行なった。

前記の北洋材の未晒パルプを塩素および緩和なアルカリ処理によつて脱リグニンしたものを試料とし、この試料を第2表に示した組成の溶液で95°Cで2時間処理し、その際の溶出量ならびに精製パルプのαセルロース含量を測定した。なお熱アルカリ処理におけるパルプ濃度は溶出量測定の場合0.5%、αセルロース測定の場合2.5

Fig. 3. Effects of cation on dissolution of pulp.

Fig. 4. Effects of cation on alpha-cellulose content of refined pulp.

%とした。実験結果は第3,4図のとおりである。

第3図からわかるように、処理 pH が同じでも溶液中に含まれる陽イオンの種類によってパルプからの溶出量は相違する。すなわち同一 pH での溶出量は $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4$ の順となるが、この順序は離液順列⁹⁾と一致する。第4図から精製パルプの α -セルロース含量は陽イオンの種類には影響されないことが認められ、したがって陽イオンの種類によって α -セルロースの収率が変化すると考えることができる。 α -セルロースとして定量される部分では、凝集構造が形成されているといわれているので、以上の事実から、熱アルカリ溶液中にある陽イオンも凝集構造の崩壊に関与すると考えることができ、この現象を次のように解釈した。鎖状分子に吸着した水酸イオンが水和力の大きい陽イオンを牽引するときほど熱アルカリ溶液の膨潤力は大きくなる。すなわち熱アルカリ溶液の膨潤においては陽イオンの水和が重要な役割を果す。

4. 鎖状分子の溶解に対する膨潤作用の直接的寄与

熱アルカリ溶液の膨潤力が鎖状分子の溶解に対してどの程度関与するかをしるるため、次のような検討を行なった。すなわち前項と同じ試料を0.5%および1.58%のカ性ソーダ溶液に浸せきし、窒素気流中で30分間95°Cで処理した後、その廃液に希硫酸を添加して、硫酸濃度を4%とし、95°Cで加水分解して還元力の増加をSomogyi¹⁰⁾法で測定した。その結果は第5図のとおりで、カ性ソーダ濃度が0.50%のときは溶出量が少ないため

Fig. 5. Increase in reducing power VS. time of acid hydrolysis of hot alkaline spent liquor.
(hot alkaline treatment : NaOH 1.53% 95°C 30min.)

明瞭な結果が得られなかったが、1.58%の場合には明らかに還元力の上昇が認められた。この結果は熱アルカリ精製の廃液中に多糖類もしくは寡糖類が存在することを示しており、これから次のような推察を行なった。すなわち極めて重合度が低い鎖状分子のなかには、熱アルカリ溶液によって隣接鎖状分子との間の凝集が緩和するとそのまま熱アルカリ溶液中に多糖類、または寡糖類の形で溶出するものがあると考えた。第5図から廃液中の多糖類および寡糖類の量を求めるとそれは全溶出量の5%にも達していない。もちろん熱アルカリ溶液中でも多糖類の崩壊があることを考慮すべきであるが、しかし膨潤作用が直接原因して溶解する低重合度の鎖状分子の量はそれほど多くないと見て差支えないであろう。

5. パルプの熱アルカリ精製機構に関する総括的考察

前報¹¹⁻¹³⁾ならびに本報の研究結果をもとにしてパルプの熱アルカリ精製の機構を次のように考えた。

熱アルカリ溶液は細胞膜内に比較的容易に透過し、その透過は無定形領域から徐々に配列度が高い領域へと進む。熱アルカリ溶液が透過するとその膨潤力によって鎖状分子間の凝集は緩和されるので、その部分よりさらに高配列度の領域に対しても熱アルカリ溶液の透過は可能となり、遂にはセルロースミセルをもその表面から徐々に崩壊する。熱アルカリ溶液による膨潤は、鎖状分子に水酸イオンが吸着し、それが水和水をもつ陽イオンを牽引するために生じる。なお熱アルカリ溶液の膨潤力には水酸イオン濃度と陽イオンの水和力のほか温度も大きく影響する。鎖状分子の周辺に熱アルカリ溶液が到達すると鎖状分子に対して水酸イオンが活発に作用するようになり、そのため鎖状分子の崩壊が起こる。すなわち鎖状分子の末端の糖残基は水酸イオンの作用によって第6図のような変化を起こしてグルコシド結合は切断する。隣

接する糖残基はあらたに末端となつて同じ反応を繰返し、鎖状分子は末端から徐々に溶出する。低重合度の鎖状分子は以上の反応により溶出してしまふが、このほか極めて低重合度の鎖状分子の場合には、膨潤力が直接原因して多糖類または寡糖類の状態に溶出するものもある。以上の機構によつて短鎖長分子が除去されてパルプの精製度が向上するが、同時に長鎖長分子も崩壊するので、パルプ収率の低下は少なくない。

パルプ中のキシラン、マンナンは無定形領域からセルロースミセルの内部にいたるまで、種々の配列度領域に広範囲にわたつて存在し、しかも熱アルカリ溶液に対する挙動において、未晒パルプ中に残存するキシラン、マンナンがセルロースより特に崩壊しやすいということもない。したがつてキシラン、マンナンが除かれるのに比例してセルロースも崩壊し、そのため精製パルプのキシラン、マンナン含量を低下させようとすると、どうしても精製パルプ収率の減少が避けられない。樹脂は特殊な細胞内または繊維表面に集中して存在するため、処理溶液の温度、pH、界面活性剤の種類および濃度さえ適当に選べば比較的容易に除去でき、脱樹脂のためには精製パルプ収率を著しく低下させるような激しい熱アルカリ精製は必要としない。

以上の熱アルカリ精製機構は、精製パルプの収率あるいは性質を希望の値とするに必要な熱アルカリ精製条件の設定にあたつて普遍的な概念となる。しかもこれは木材の種類、蒸解度が異なるあらゆる未晒パルプに適用できると思われる。

6. 総 括

(1) パルプをアセチル化した後アルコール溶液中でケン化して無定形セルロースを調製し、酸加水分解で調製した結晶性セルロースと熱アルカリ溶液に対する挙動を比較した。その結果、pH 9 以下の溶液では結晶領域の崩壊は起こらないが、高 pH の処理では結晶領域は崩壊することを認めた。

(2) 凝集構造の崩壊は熱アルカリ溶液の膨潤作用によつて起こると思われるが、この膨潤力には前報で認め

Fig 6. Mechanism of hot alkaline degradation of chain molecule.

た水酸イオンおよび温度のほか熱アルカリ溶液中にある陽イオンの水合力も大きく影響することを見出した。以上の事実から、熱アルカリ溶液による膨潤は、鎖状分子に水酸イオンが吸着し、それが水和水をもつ陽イオンを牽引するために生じると考えた。

(3) 前報および本報の結果から熱アルカリ精製の機構を次のように考えた。熱アルカリ溶液はその膨潤力によつて鎖状分子間の凝集を緩和しながら次第に高配列度領域へと浸透する。熱アルカリ溶液が浸透すると、鎖状分子に対し水酸イオンが活発に作用するようになつて、鎖状分子の末端は第6図のような変化を起こして離脱しこの反応の繰返しによつて鎖状分子の崩壊が起こる。このような機構で低重合度の鎖状分子は溶出してしまふが、極めて短鎖長の鎖状分子の場合には、膨潤力が直接原因して多糖類または寡糖類のままに溶出するものもある。

終わりに本研究を行なうにあたり御懇切な御指導を賜つた東京大学の右田伸彦教授に心から謝意を表する。

文 献

- 1) 角祐一郎, 金井健; 紙パ技協誌, 14, 745 (1960)
 - 2) 角祐一郎; 紙パ技協誌, 15, 122 (1961)
 - 3) 角祐一郎, 沢口幸男; 織学誌投稿中
 - 4) 角祐一郎, 沢口幸男; 織学誌投稿中
 - 5) 角祐一郎; 織学誌投稿中
 - 6) 角祐一郎, 金井健; 織学誌投稿中
 - 7) 万木正, 今井清志; 織学誌, 7, 506 (1951)
 - 8) 岡田元; “基礎繊維素化学”, 456 (1945)
 - 9) M. Somogyi; *J. Biochemistry*, 160, 61 (1945)
- 本報を「溶解パルプにおける熱アルカリ精製」第8報とする。