加水分解中の木材構成物質の変化

第1報 木材構成物質の溶出について *

真 継 朝 行・白 岩 治 己 **

Studies on Water Hydrolysis of Wood

Patr. 1 The Changes of Constituents of Wood during Water Hydrolysis

T. Matsugu and H. Shiraiwa

The changes of constituents of Softwood (Red Pine) and hardwood (Pasania) during water hydrolysis were investigated. The results were as follows:

- (1) The yield of softwood was higher than that of hardwood.
- (2) The majority of soluble lignin was extracted in the initial reaction.
- (3) The accessible pentosan that was removed rapidly in the initial reaction was present in softwood.
- (4) The dissolving rate of pentosan of hardwood was larger than that of softwood.
- (5) The dissolving rate of cellulose of softwood was larger than that of hardwood.
- (6) The pentosan and lignin contents were independent on the temperature, and the relationship between the rate of removal and yield appeared to be a straight line. From these results, it could be supposed that lignin and pentosan contents of hydrolyzed wood were determined by yield of wood after hydrolysis.

I. 緒 言

木材構成物質の熱水による加水分解反応は、衆知の如く前加水分解サルフェート蒸解法の工程の一部として、すでに工業化されているにもかかわらず、その詳細を報告した論文は比較的少いようである。特に本邦産材種を使用した研究としては、京都大学堀尾研究室の報告¹⁾を除いては殆んど公表されておらない。

筆者等は広葉樹より溶解用パルプを製造する研究の一部として、木材構成物質の熱水による加水分解について実験したので、先ず本報では針葉樹および広葉樹構成物質の溶出状態の相違について述べる。

II. 実験方法

1. 試 料

針葉樹としては「赤松」(Red Pine) 広葉樹としては本邦九州地方に比較的蓄積量豊富な「シイ」(Pasania) を米粉 (34~60mesh) にして使用した。

2. 加水分解条件

木粉 5g を水 (pH7.7) 35cc. と共にアンプル中に封入して、油浴にて所定温度で所定時間加熱し、その後濾過、温水洗滌後、乾燥し、アルコール：ベンゾール (1:2) にて抽出して分析試料とした。

所定温度は、最高 120. 140. 160°C の3種類であり、

* 原稿受付 33. 3. 28

** 興国人絹パルプKKK研究所

最高温度保持時間は、適当に変化させたが温度曲線と共に第1図に示した。

3. 分析法

(i) リグニン、ペントザンの分析は Tappi Standard に準じておこなった。

(ii) セルロースは、木材構成物質を一応セルロース、リグニン、ペントザンと考え、その溶出量は全溶出量からリグニンおよびペントザン溶出量を引いて算出した。

III. 実験結果

実験結果は第1表および第2表に示した。各溶出率は、各成分含量と最高温度保持時間との関係を図示した曲線上の点より算出した。(図は略)

第1表および第2表よりリグニン、ペントザン、セ

第1表 赤松木粉の分析値

試料番号	リグニン			ペントザン			セルロース		
	収率 %	含量 %	溶出率(対 原木中の成 分) %	含量 %	溶出率(対 原木中の成 分) %	含量 %	溶出率(対 原木中の成 分) %	含量 %	溶出率(対 原木中の成 分) %
原木	—	26.6	—	12.6	—	60.8	—	—	—
60-0.5	86.1	29.2	5.14	9.98	30.6	60.8	13.5	—	—
60-1	83.0	30.3	5.70	9.69	36.9	60.0	18.2	—	—
60-2	77.8	32.1	5.70	8.73	45.0	59.2	24.0	—	—
60-3	76.1	32.5	7.24	7.49	52.8	60.0	25.4	—	—
40-1	93.9	27.2	1.95	10.9	18.8	61.9	5.8	—	—
40-3	87.9	29.3	3.94	9.36	32.8	61.3	10.9	—	—
40-4	86.2	29.1	3.38	9.59	36.0	61.3	12.8	—	—
40-6	85.5	30.1	4.47	8.95	40.0	60.9	14.7	—	—
20-2	93.0	29.1	0.00	10.6	18.0	60.3	7.8	—	—
20-4	91.7	29.1	0.00	11.1	23.8	59.8	9.0	—	—
20-7	90.5	29.6	0.00	9.50	31.9	60.9	9.3	—	—
20-10	88.5	29.4	0.41	8.97	36.3	61.6	9.4	—	—

第2表 シイ木粉の分析値

試料番号	リグニン			ペントザン			セルロース		
	収率 %	含量 %	溶出率(対 原木中の成 分) %	含量 %	溶出率(対 原木中の成 分) %	含量 %	溶出率(対 原木中の成 分) %	含量 %	溶出率(対 原木中の成 分) %
原木	—	26.0	—	18.3	—	55.7	—	—	—
60-0.5	77.8	28.2	16.1	15.4	34.8	56.4	21.4	—	—
60-1	72.4	29.4	17.2	10.1	59.2	60.5	19.7	—	—
60-2	63.8	30.3	17.2	6.9	73.8	62.8	21.6	—	—
60-3	69.1	31.5	18.4	5.6	79.2	62.9	23.2	—	—
40-1	84.1	26.6	13.2	20.7	4.1	52.7	19.4	—	—
40-3	80.0	28.7	12.8	15.9	30.5	55.4	21.7	—	—
40-4	76.2	29.5	12.2	13.8	41.2	56.7	21.3	—	—
40-6	76.1	31.6	13.5	9.6	61.0	58.8	18.2	—	—
20-2	85.4	26.1	14.3	19.3	10.0	54.6	16.3	—	—
20-4	84.4	26.4	14.2	18.4	15.2	55.2	16.4	—	—
20-7	84.8	27.3	12.0	18.3	15.7	54.4	17.8	—	—
20-10	83.9	27.5	11.2	18.2	17.0	54.3	16.3	—	—

ルロース溶出率と収率との関係を図示すれば第2,3,4図の如くである。

IV 考 察

1. 収 率

収率は第1,2表の如く針葉樹(赤松, 以下N)広葉樹(シイ, 以下L)共に加熱温度, 時間の増加につれ当然減少し, 両者を比較すれば常に後者の収率の少いことが認められた。これはLの方が, 特にリグニン以外の木材構成物質の溶出が激しいためである。

2. リグニンの溶出

木粉中のリグニン含量は, 第1,2,表の如く加熱温度, 時間の増加と共に増し, 溶出率を第2図の如く収率に対して図示すれば, N,L共に温度には影響されずほぼ直線関係を示し, 両者共に収率によってそのリグニン含量の予測されることが認められた。リグニン溶出率は, 温度上昇期にNでは0~5%, Lでは13~16%

Fig. 2
Relation between yield and lignin removed

Fig. 3

Fig. 4

溶出しているが, その後は僅かしか溶出しないうことから反応初期に易反応性リグニンが僅かに溶出するのみで, その後は余り脱リグニン反応が起らないこと^{1-3, 2), 3), 4)}を示し, 又 N,L 両リグニンの溶出率を比較すれば, 前者より後の方が大きいこと^{2), 5)}を示している。この事実は, N よりも L にもともと可溶性リグニンが多く存在しているのか, N リグニンよりも L リグニンの方が簡単な加水分解によりリグニン-炭水化物間の結合が切れて可溶性に変化し易い状態にあるリグニンが多いのかは, この実験結果のみからは不明であるが, 少なくとも L リグニンは加水分解を受けると第5図の如く, 次の工程で脱リグニンされ易い状態になることを⁶⁾別の実験⁷⁾で認めており, 又同じ実験で第6図の如く加水分解を受けると同じリグニン含量でも過マンガン酸カリ価が小さくなることから, リ

グニンの変質が起っていることが考えられる。このようなリグニンの変質は、相当顕著なものであることを多くの研究者^{2), 3), 9), 10), 11)}が認めているが、その変質機構は明らかになっていない。このリグニンの変質機構に関する著者等の実験は別に報告する。

3. ペントザンの溶出

第3図は N, L 共に温度には影響されずほぼ直線となり、収率によってそのペントザン含量が予測されることを示している。N は反応初期にかなり溶出するが、

収率の低下による溶出率の増加は少く、これに反して L では反応初期の溶出は少いが、収率の低下と共に溶出率の増加は激しく、ペントザンの溶出が加水分解反応の主反応であることを示している。この脱ペントザン反応を動力学的に解析した結果は別に報告する。¹²⁾

4. セルロースの溶出

セルロースの溶出と収率との関係は第4図より N, L

共に温度には影響されずほぼ直線関係を示すことが知れる。N は反応初期の溶出は少いが、収率の低下による溶出率の増加が大きく、L は反応初期にかなり溶出するが、収率の低下による溶出率の増加が小さい、換言すれば N のセルロースの溶出速度は L のそれよりも大きいことを示している。このように L セルロースよりも N セルロースの方が損傷度の大きなることは G. A. Richter²⁾ も認めている。

第3, 4図の結果より次のように考えられる。

L は原木のペントザン含量は多いが、低度の加水分解で溶出する易溶性ペントザンが少いために、反応初期にはペントザンの溶出は少くてペントザン以外の木材炭水化物の溶出が激しい。しかし反応の進行(収率の低下)と共に L の易溶性以外のペントザンは、N の同じペントザンに比して溶出し易い存在状態にある⁹⁾ ために、セルロースをさほど損傷することなく溶出するものと思われる。これに反して、N では易溶性ペントザンが L に比して多く存在し、これが反応初期に主として溶出し、そのためセルロースの溶出はある程度保護されるが、反応の進行と共に最初から木材中に存在していた易溶性ペントザンがなくなり、その他のペントザンは L ペントザンに比して、セルロースを損傷することなしに溶出し難い存在状態にあるものと思われる。

このように L よりも N に易溶性ペントザンの多いことは、別の実験¹³⁾でペーパークロマトグラムで確認しているし、又加水分解後の溶液の pH を測定してみると、一般に N よりも L の溶液の方が pH の低いことが認められているにもかかわらず、第3表の如く加水分解の初期には却って N の方が木材へミセルロースの溶出量が少いの pH の低いこと、換言すれば N には加水分解初期に有機酸に分解され易い木材へミセルロースの多いことを認めた。これ等の実験結果と、ヘキソーズよりもペントーズの方が加水分解され易い¹⁴⁾ という事実を考えあわせれば、N には反応初期に急速に溶出する易溶性ペントザンが少量ではあるが存在するものと思われる。

第3表 加水分解後の溶液の pH

最高温度	同保持時間	針葉樹	広葉樹
150°C	0	4.2	4.8
150	1	3.9	4.1
150	3	3.8	3.7
150	5	3.8	3.5
160	0	4.0	4.1
160	1	3.8	3.7
160	2	3.7	3.6
160	4	3.6	3.4

V. 結 論

熱水による加水分解中の針葉樹および広葉樹構成物質の溶出状態の相違を比較して次の結論をえた。

- (1) 収率は針葉樹の方が大である。
- (2) 溶出リグニンは両者共に反応初期にその大部分が溶出する。
- (3) 針葉樹には反応初期に急速に溶出する易溶性ペントザンが存在する。
- (4) ペントザンの溶出速度は針葉樹に比して広葉樹の方が大である。
- (5) セルロースの溶出速度は広葉樹に比して針葉樹の方が大である。
- (6) 両者共にリグニン、ペントザン溶出率は温度によらず収率とほぼ直線関係を示すので収率によりリグニン、ペントザン含量が推定される。

VI 文 献

- 1) 1—A 工化, 46, 1088, 1092, 1943
- 1—B 工化, 47, 126, 1944
- 1—C 日本特許 157, 964
- 1—D 第15回ビスコース研究会講演集, p 175, 1951
- 1—E 第16回同上, p. 188, 1951
- 1—F 本誌, 10, 176, 1956

- 2) G. A. Richter; Tappi, 39, 193, 1956
- 3) C. Gustafsson, R. Soila; Papper och Trä., 38, 9, 1956
- 4) F. A. Simmonds, R.M. Kingsbury, J. S. Martin; Tappi, 38, 178, 1955
- 5) G. A. Richter; Tappi, 38, 129, 1955
- 6) A. Meller; Tappi, 33, 248, 1950
- 7) 真継, 白岩; 未発表
- 8) K. Kratzl, H. Silbernagel; Monatsh., 83, 1022, 1952
- 9) J.W. T. Merewether; Holzforsch., 11, 65, 1957
- 10) K. Kratzl, H. Silbernagel; Mitt. österr. Ges. Holzforsch., 7, 71, 1955
- 11) E. Hägglund; Chemistry of Wood, p.104, 1951
- 12) 真継, 白岩; 本誌投稿中
- 13) 真継, 白岩; 未発表
- 14) J. F. Saeman; Ind. Eng. Chem.,; 37, 43, 1945
Holzforsch., 4, 1, 1949

附 記

本研究は昭和32年日本化学会秋期講演会にて発表したものである。本研究結果について種々御批判を給った東京大学祖父江教授および本研究の発表を御快諾下さった有沢取締役研究部長、越沢研究第一課長に厚く感謝致します。

お 知 ら せ

下記の案内が参りましたからお知らせします。

高学第 33138 号

昭和 33 年 8 月 4 日

社団法人 高分子学会 会長 星野敏雄

紙パルプ技術協会殿

“織らない布と紙の講演会” 共催方お願いの件

拜啓盛夏の候貴会益々御隆昌の段大慶至極に存じ上げます。今般下記の如く織らない布と紙の講演会を開催いたしたく存じて居ります。つきましては貴会と共催にて開催いたしたく存じますので、次第御高配の上右御都合別業にて御回示賜わりたく存じます。

なおお分担金は 2,000 円未満の予定であります。

記

織らない布と紙の講演会

1. 日時 昭和 33 年 9 月 27 日 (土) 午後 1 時—5 時

1. 場所 東京大学工学部二号館二十一号教室

1. 講演 (各 40 分)

織らない布の現製品と用途 茶谷産業 引頭敏泰

エマルジョン樹脂加工の紙 慶大工 藤井光雄

尿素メラミン樹脂加工の紙および布 東洋高圧 岡田卓雄

合成繊維の紙および合成繊維の混抄紙 京大工 岡村誠三

織らない布の製造機械 慶大工 花谷守正

1. 共催 (予定)

日本化学会, 日本繊維機械学会, 繊維学会, 紙パルプ技術協会, 日本機械学会, 高分子学会