セルロースの濃厚燐酸による崩壊反応 における木材パルプとリンターの差異*

越 沢 徳 美**

Degradation of Wood Cellulose and Cotton Linters in Phosphoric Acid.

Tokumi Koshizawa

Kokoku Rayon and Pulp Co. Ltd., Research Division, 1-1 Shiba Tamura-cho, Minato-ku, Tokyo, Japan.

In a previous paper (J. Soc. Textile and Cellulose Ind., 14, 594 (1958)) the influence of other factors than the degree of polymerization as shown by Alf af Ekenstam (Svensk Papperstidn., 45, 81 (1942)) on the solubility of various kinds of cellulose into phosphoric acid was reported by the author.

In this paper, the dissolved part of cellulose (sulfite pulp, prehydrolyzed sulfate pulp and cotton linters) in phosphoric acid of various concentration was studied with regard to the average degree of polymerization, and the rates of hydrolysis in 70% phosphoric acid at 20°C. The rates of hydrolysis of the insoluble residues, swelled to various degrees were also determined. The results were as follows:-

The relations of average DP of dissolved part to the concentration of phosphoric acid are not the same in three samples~dissolving sulfite pulp, prehydrolyzed sulfate pulp and cotton linters. The fact may be ascribed to the factors such as lateral order other than the degree of polymerization.

The rate constant of hydrolysis of the dissolved part is almost the same in both case of wood cellulose and cotton linters. On the other hand, the rate of hydrolysis of insoluble residues for wood cellulose is higher than for cotton cellulose under the same condition and changes with the concentration of phosphoric acid before dilution to 70%, namely the rate of hydrolysis of insoluble residue depends on the degree of swelling in the solution.

From these it is concluded that the rate of inhomogeneous degradation of cellulose is greatly influenced by the molecular orientation.

These facts also make easy the test on swellability of cellulose in phosphoric acid which is proposed by Heide (Faserforsch. u. Textil Techn., 3, 486 (1952)) or the test modified by the author (above cited) to determine the transparency or turbidity of the cellulose suspension in phosphoric acid because, on one hand, the swelled part dissolves into the solution with the lapse of time because of the greater rate of hydrolysis, and, on the other hand, the insoluble residue such as the constricted part in ballonlike swelling remains unchanged even after a long time because of the lower rate of hydrolysis.

1. 緒 言

著者はさきに Heide¹⁾ の燐酸膨潤によるパルプの反応性試験方法の反応機構について詳しい知見を得る目的で、種々のセルローズの溶解度等を測定し、種々の濃度の燐酸に対するセルローズの溶解度は Alf af Ekenstam²⁾ の報告と異なり重合度因子のみに支配されるものでないことを明らかにしたが³⁾、本報では更に研究を進めて、アセテート用サルファイトパルプ、溶

解用クラフトパルプ及びコットンリンターについて種々の濃度の燐酸に対する溶出部分及び未溶解残渣部分の平均重合度並びにこれら両成分の 70% 燐酸稀釈溶液中における均一系及び不均一系加水分解速度恒数を測定した。

従来セルローズの燐酸溶液中における均一系の加水分解についての報告はあるが、不均一系の加水分解において種々の膨潤を起させたものの解重合反応速度に及ぼす影響に關しての報告は見当たらない。

2. 実験方法

2.1 溶解度及び溶出部分の固有粘度

* 原稿受付 35. 2. 12, 第 22 回パルプ人織技術研究会講演 (昭和 34 年 11 月 6 日)

** 興国人絹パルプ KK 研究部

パルプに先ず 73.3% 磷酸を添加して 10 分間 20°C に放置し、次いで 82, 86, 90% の磷酸を計算量烈しく攪拌しながら添加して所定の濃度とし、20 分間 20°C に保って膨潤あるいは溶解せしめる。次いで 58% 磷酸を適量加え 70% 磷酸濃度に稀釈する。10 分放置後、遠心分離機にかけ、上澄液をグラスフィルター (IG-3) で濾過し、適宜稀釈した液を Ostwald 型粘度計に入れ 20°C の恒温水槽中に放置し粘度の時間的变化を追求め、粘度の時間 0 における外挿値を求め、これから固有粘度 $[\eta]$ を求めた。

溶解度については、上記の上澄液を濃硫酸及び 1N 重クロム酸カリ溶液を加えて酸化し、沃度規定液で滴定し、溶出セルロース量を求めた。

2.2 未溶解残渣の固有粘度

2.1 における未溶解物を大量の水を入れた冷水中に投入し、良く水洗し乾燥した試料について銅安法によ

つて平均重合度を測定した。又之等の試料を 85% 又は 90% 磷酸に完全溶解後 (約 30~60 分を要する), 58% 磷酸を添加し 70% 磷酸濃度に稀釈し、70% 磷酸中における固有粘度を時間零への外挿値から求めた。

2.3 固有粘度より平均重合度の計算

セルロースの 70% 磷酸中における Km 恒数は銅安液の $[\eta]$, 銅安液の Km 恒数 $Km = 5 \times 10^{-4}$, 磷酸液中の $[\eta]$ から計算によって求め、 13×10^{-4} なる値を得た。この数字は必ずしも正確とは言いがたいが、重合度の相対的变化を論ずるには十分と思われる。

3. 実験結果及び考察

3.1 溶出部分の平均重合度について

Fig. 1 はアセテート用サルファイトパルプ, 溶解用クラフトパルプ及び木綿リンターの 3 つの試料の溶解度曲線を示している。

Fig. 2 の実線は種々の濃度の磷酸における溶出部分の平均重合度の時間 0 に外挿した値である。

平均重合度は $Km = 13 \times 10^{-4}$ を用い、固有粘度 $[\eta]$ より求めた。

Fig. 2 の点線は Fig. 1 及び Fig. 2 の実線の値から磷酸濃度の 1% の増加によって新たに溶出する部分の重合度を算出したものである。

算出に当っては、粘度法は重量平均重合度を表わすものと仮定した。

即ち

c % の磷酸における溶出量…………… Wc

—○— Sulfite Pulp } 溶出部分の $[\eta]$
—□— Prehydrolyzed Sulfate Pulp }
—△— Cotton linters }

$c + a$ % の磷酸における溶出量…………… $Wc + a$
 c % の磷酸溶出部分の平均重合度…………… Pc
 $c + a$ % の磷酸溶出部分の平均重合度…………… $Pc + a$
とすれば、

a % の磷酸濃度の増加で新たに溶出する部分の平均重合度 Pa との間には次の関係式が成立する。

$$Pc + a \times Wc + a = Pc \times Wc + Pa \times Wa \cdots (1)$$

$$\therefore Pa = \frac{Pc + a \cdot Wc + a - Pc \cdot Wc}{Wa} \cdots (2)$$

(2) 式により Pa を求めることが可能となる。

このような仮定は、セルロースの重合度分布その他の

影響を考慮した場合の妥当性について若干の問題点を残しているが、大体の傾向を知る為の助けとはなりうる。

Fig. 2 の点線で示す計算値から見て判る如く、3種のセルロースにおいてかなり異なった傾向を示している。

アセテート用サルファイトパルプにおいては、磷酸濃度の増加と共に溶出部分の重合度の増加も著しいが溶解用クラフトパルプ及び木綿リンターにおいては磷酸濃度の増加が重合度の大きさにそれほどひびいていない。即ち、Fig. 1 の溶解度曲線において認められる様なある磷酸濃度における急上昇が Fig. 2 の点線で示す計算値の曲線ではっきりと認められない事は、Fig. 1 の曲線が Alf af Ekenstam²⁾の述べる様な単に重合度因子のみの支配を受けるものではなく Lateral order の如き繊維配列等の影響を受けるためであると考えられる。なお、磷酸濃度の増加と共に溶出する部分の重合度が増加している事は勿論溶解が重合度因子の影響を受けることを示しているが、サルファイトパルプが磷酸濃度によって溶出部分の重合度も大きく変わる事は、他の2つのセルロースに比して重合度分布の拡りが大きい事に基因していると考えて良いであろう。

この様に大きい分子の間に小さい分子が混在するという事は膨潤性あるいは溶解性を向上するものと考えられ、これはセルロースの冷アルカリ処理による膨潤性溶液性の低下²⁾あるいは角質化の現象と関連性がある様に思われる。

る様に思われる。

3.2 溶出部分及び未溶出部分の重合度の低下について

溶出部分の $[\eta]$ に対して、 Km 恒数を 13×10^{-4} として DP を求め、加水分解時間と $1/DP$ との関係を求めると Fig. 3 のようになる。

又未溶出部分の重合度低下の状況を示すと Fig. 4-1, -2 の如くなる。

Fig 4-1 各種濃度の磷酸不溶部分の70% H_3PO_4 中における加水分解による DP の低下

Fig 4-2 各種濃度の磷酸不溶部分の70% H_3PO_4 中における加水分解による DP の低下

一般に用いられているセルロースの加水分解式

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{(1 - \frac{1}{DP_0})}{(1 - \frac{1}{DP_t})} \quad \dots\dots\dots (8)$$

を展開し、2項以下を無視すれば

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

を得、これは加水分解の初期においては適用出来ることが認められている。^{4) 5)}

即ち Fig. 3, Fig. 4 の反応初期における直線の勾配がKを示している。この値を表に示すと Table 1 及び 2 の如くなる。

Table 1. 各種濃度の磷酸溶出部分の 20°C, 70% 磷酸中における加水分解反応速度恒数

リンター		サルファイトパルプ	
82% H ₃ PO ₄	$K=3.8 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$	79% H ₃ PO ₄	$K=4.0 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$
83	3.0 "	80	4.0 "
84	3.3 "	81	4.0 "

Table 2. 各種濃度の磷酸不溶部分の 20°C, 70% 磷酸中における加水分解反応速度恒数

リンター		サルファイトパルプ	
81% H ₃ PO ₄	$K=0.56 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$	78% H ₃ PO ₄	$K=0.85 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$
82	1.3	79	1.5
83	1.7	80	2.5

溶出部分の加水分解恒数はリンター、サルファイトパルプいづれもほぼ一致した値を示すのに対して、未溶解残渣部分の加水分解恒数は膨潤せしめた磷酸濃度によって異なる。即ち何れも 70% 磷酸における加水分解恒数であるが、膨潤を一旦強く起させたものは加水分解の速度も大きくなっている。

従ってセルロースの不均一系崩壊においてはこのような分子の配列状態が大きく影響を及ぼすことを示すものである。

一方 Heide の磷酸膨潤試験法⁷⁾あるいは著者が提案した透明度⁶⁾ 濁濁度⁶⁾ 溶解度³⁾ 等の測定方法においては、磷酸に溶解或いは膨潤させた場合、磷酸濃度を 70% にして長く放置すれば、膨潤の大きいものは加水分解速度も大きく次第に溶解するのに反して、球状膨潤の „neck” に当る様な所は膨潤程度も少なく加水分解も遅い為時間の経過と共に膨潤部分と未膨潤部分の差が大きくなり、セルロースの磷酸に対する膨潤性或いは溶解性の判定が容易になることを示すものである。

4. 総 括

リンター、サルファイトパルプ、サルフェートパルプに関して種々の濃度の濃厚磷酸により溶出する部分の重合度と磷酸濃度との関係を検討し、これはセルロースの種類によって異なり重合度以外に微細構造等の影響を受くることを認めた。

次いで各種濃度の磷酸によるセルロースの溶出部分と未溶解部分の各々について 70% 磷酸中における崩壊反応を動力学的に解析し、溶出部分の均一系崩壊における反応速度恒数はリンター、サルファイトパルプの間に大差なく、又溶解に用いた磷酸濃度に拘らず殆

んど同一の値を示し、これに対して固相部分の崩壊速度恒数はリンターに比し木材パルプの方がやや大であり、又溶解に用いた磷酸濃度の異なる程、即ち予め膨潤状況の異なる様な磷酸濃度にて処理されたもの程崩壊速度が大でその速度恒数は溶出部分の反応速度恒数

附図 1 種々のセルロースの磷酸中における溶解曲線 (η_r: 稠安粘度)

附図 2 附図 1 の微分曲線

附図 3 溶解度の急上昇する点の磷酸濃度とセルロース粘度との関係

(475 頁へつづく)

不透明度、光沢度、印刷インクの収受性および粉体のレオロジー的性質など、一連の実験データと電子顕微鏡観察の結果とが併せて検討されるならば、製紙工業における電子顕微鏡の応用は一層有意義なものになると考えられる。

(昭和34年11月19日、電子顕微鏡学会関西支部主催学会創立周年記念講演会に発表)

終りに電子顕微鏡技術の御指導を賜った京都大学教授水渡英二博士ならびに本資料作製に関して御指導を賜った研究所長長谷川博博士に深甚なる謝意を表

しました多大の便宜を与えられた白石工業株式会社に感謝する。

引用文献

- 1) Stutz and Pfund: Ind. Eng. Chem. 19 51 (1927)
- 2) Casey: Pulp and paper, Vol. 1 p. 475
- 3) 長谷川博, 前田耕作: 紙業タイムス 8 [23] 1 (1957)

セルロースの濃厚磷酸による崩壊反応における木材パルプとリンターの差異雑報

(458頁より)

に近づくことを明らかにした。斯様な不均一系崩壊に及ぼす分子の配列状態の影響に関しては既往の文献では論ぜられていない。

従って著者がセルロースの反応性の測定法として提案したセルローズの濃厚磷酸中における溶解度、透明度又は濁濁度等の測定においては、セルロースを予め

所定の濃度の磷酸にて処理後70%に稀釈し一定時間放置するのでこの間に溶出部分と固相部分の溶解度、透明度、濁濁度に及ぼす影響の差異が拡大され、測定を容易ならしめる効果をもたらす事をみとめた。

付記

本研究の実施に当り種々御指導賜った祖父江教授並びに実験に協力された大庭利雄君に感謝致します。

引用文献

- * 著者, 溶解用パルプに関する研究第14報 Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 705 (1958 Sept)
- 1) K. Heide, Faserforsch. u. Textiltechn., 3, 465 (1952)
 - 2) Alf af Ekenstam, Svensk Papperstidn., 45, 81 (1942)
 - 3) 著者, 溶解用パルプに関する研究第12報, 繊維学誌, 14, 594 (1958) 末尾付図1~4参照方
 - 4) Q. A. Battista, Ind. Eng. Chem., 42, 502 (1950)
 - 5) Alf af Ekenstam, Ber., 69 B, 549 (1936)
 - 6) 著者, 溶解用パルプに関する研究第8報繊維学誌, 13, 842 (1957)

図 4 磷酸溶解度曲線と透明度曲線との関係

(越沢 繊維学誌, 14, 594 (1958) より)