高 α パルプの硝酸による加水分解 による粉末セルロースの製造

長岡工業高等専門学校 佐 藤 詢 一

群馬工業高等専門学校 根 岸 作 治

Hydrolysis of High-Alpha-Pulp with Nitric Acid for the Manufacture of Powdered Cellulose

Junichi Sato

(Nagaoka Technical College, Niigata Prefecture)

Sakuji Negishi

(Gunma Technical College, Gunma Prefecture)

Powdered Cellulose is high alpha-pulp hydrolyzed to the crystalline region and pulverized by mechanical process. High-alpha was hydrolyzed with nitric acid and the effects of hydrolytic conditions (concentration of nitric acid, time and temperature) on the degree of polymerization and carboxyl content of the hydrolyzed pulp were examined mainly from the standpoint of the manufacture of powdered cellulose.

(1) From the viewpoint of the degree of polymerization of the hydrolyzed pulp, the suitable concentration of nitric acid is about 5 to $\log(10g)/100$ cc and the suitable time of hydrolysis is about 0.5 to 1 hour at the hydrolytic temperature of 90°C . It is possible to reuse the spent liquor by making up for the loss of nitric acid of the previous hydrolytic process.

(2) In case of the hydrolysis with nitric acid solution at the concentration of 0.1 g/100 cc at the hydrolytic temperature of 150°C and treatment of 3 hours, the degree of polymerization of the hydrolyzed pulp is nearly equal to that of the pulp hydrolyzed at 90°C , 10 g nitric acid/100 cc and 3 hours.

(3) Only a little formation of acidic oxidized cellulose takes place at the mentioned hydrolytic processes with dilute (under 10 g/100 cc) nitric acid.

(4) The stronger the condition of nitric acid treatment is, the easier pulverizes the acid treated cellulosic fibre and the more crack can be observed on the surface of the fibre.

緒 言

粉末セルロースとはセルロース繊維を希薄な無機酸で、ある程度加水分解して大体結晶領域とし、後適当な機械的方法で粉末化したもので、いわゆるマイクロクリスタリンセルロースと言われているものである。最近微粉末セルロースを賦形剤、ペースト製品、クロマトグラフィー充填剤及び熱硬化性樹脂充填剤などに利用することが研究されている。

希薄な塩酸または硫酸によるセルロース繊維の加水分解に関してはセルロースの微細構造の研究という面で多数の報告があるが、工業的操作上塩酸を用いると塩化水素ガスが発生するため設備及び作業上困難を伴い、硫酸を用いると加水分解後、セルロースと液を分離する時の濾過が困難となる。硝酸を用いると上述のような欠点がないが、これに関する報告はほとんどない。

本報告では硝酸によるセルロース繊維の加水分解において、酸の濃度、加水分解温度及び加水分解後のセルロースの重合度、カルボキシル基含有量、銅価を検討し、粉末セルロース製造におけるセルロース繊維の硝酸による加水分解に対する基礎的な知見を得ることを目的とした。

実 験 方 法

1. 常圧加水分解

試料として精製パルプである Rayocord (Rayonier社製)を用いた。還流冷却器を付したガラス円筒容器に試料を入れ、これに 5, 10 及び 30 g/100 cc の硝酸を加え (液比 20:1), 湯浴中で 90°C に 0.5, 1 及び 3 時間加熱した。加水分解後の試料は十分水洗の後風乾した。

2. 加圧加水分解

試料として高 α パルプである Rayaceta (Rayonier

社製)を用いた。試料をステンレス鋼製小型オートクレープに入れ、濃度 0.1, 1, 3 及び 5 g/100cc の硝酸を加え(液比 16:1)、オートクレープを油浴に浸漬し加水分解最高温度 120, 130 及び 150°C に 1, 2 及び 3 時間保った。なお室温から最高温度に達する時間は 30 分とした。加水分解後の試料は前項と同様処理した。

3. 原試料及び加水分解後の試料の重合度, カルボキシル基含有量及び銅価の測定には次の方法を用いた。
重合度: CCA 28:57¹⁾ によった。

カルボキシル基含有量: 試料を酢酸カルシウム溶液で処理し, 残存酢酸カルシウムを EDTA で滴定する方法²⁾を用いた。

銅価: JIS P 8101 によった。ただし加水分解後の試料の銅価が高いので, 試料をすべて 0.5 g とし薬品添加量は変えずに行なった。

実験結果並に考察

1. 常圧加水分解

第 1 図に示すように硝酸濃度 5 および 10 g/100 cc による加水分解では, 加水分解後の試料のカルボキシ

Fig. 1 Relation between time of hydrolysis and carboxyl content of high alpha-pulp hydrolyzed with nitric acid solution at 90°C.

ル基含有量は原試料の値と大差ない。一方硝酸濃度 30 g/100 cc では加水分解時間が長くなるにしたがって,

分解後の試料のカルボキシル基含有量は増大する。希硝酸による加水分解では, いわゆる酸型オキシセルロースの生成は考慮するにたらない。濃度が高くなると, 酸型オキシセルロースの生成が顕著になることを示している。

セルロース繊維には非晶領域, 結晶領域及び中間領域が存在する。要するに結晶性の異なる領域が存在しているのであるから, 不均一系加水分解では濃度によって酸の侵入し得る領域が異なることが考えられる。このことから第 2 図に示すように, 硝酸の濃度のちがによって異なる重合度の平衡値が現われるのであろう。

Fig. 2 Relation between time of hydrolysis and degree of polymerization of high alpha-pulp hydrolyzed with nitric acid solution at 90°C.

結晶領域の長さは種々の方法により測定されており³⁾, その結果は大体 500~1000 Å で, 重合度としては約 100~200 になる。粉末セルロースは前述したようにセルロース繊維を希酸で加水分解して大体結晶領域としたものであるから, 粉末セルロース製造時の加水分解条件としては, 第 2 図から硝酸濃度 5~10 g/100 cc, 温度 90°C, 0.5~1 時間が適当である。

工業的には加水分解後の硝酸溶液をそのまま廃棄することは不経済である。そこで加水分解廃液を繰り返し用いる次のような実験を行なった。

硝酸濃度	10 g/100 cc
液 比	20:1
加水分解温度	90°C
加水分解時間	1 時間

上述の条件で加水分解を行ない、廃液を減圧濾過によりできる限り回収し、液中の硝酸を定量し、損失量に相当する硝酸を補給して上と同じ条件で10回加水分解を繰り返した。結果を次に示す。

収 量 %	硝酸損失量 g/100 g パルプ
93.5~96.5	2.0~6.4
平均 95.3	4.1

この結果から1回だけの加水分解で硝酸を廃棄すると、原料1 kg に対し硝酸2 kg を使用することになる。硝酸を補給しながら10回加水分解を繰り返して硝酸を廃棄すると原料1 kg に対し、 $4.1 \times 9 + 200 = 237$ g の硝酸を使用することになる。要するに損失分の硝酸を補給しつつ10回加水分解を繰り返すと、使用する硝酸の量は1回だけの加水分解で廃棄する場合の約 $\frac{1}{8}$ に

なるので、硝酸の使用量を節約できる。損失分の硝酸を補給しつつ廃液を繰り返して加水分解に使用すると、硝酸溶液中に溶出するセルロースの加水分解生成物の量は徐々に増すが、ある一定の量で平衡に達しそれ以上は増さないから、何回でも使用できるわけである。

2. 加圧加水分解

希薄な塩酸及び硫酸を用いる常圧における加水分解に関しては多数の研究がある。硝酸による加圧下の加水分解の結果は第3図に示すように、これらの結果と同様加水分解初期に収量は急激に低下するが、それ以後は緩慢となる。また硝酸の濃度及び加水分解温度が高くなるにしたがって、加水分解時間が同じでも収量は著しく低下する。

Fig. 3 Effect of time of hydrolysis on yield of high alpha-pulp hydrolyzed with nitric acid solution.

重合度の低下は重合度100付近までは急激であるが、第4図に示す如く加水分解時間が長くなってもあまり低下しなくなる。重合度100付近のセルロースはほとんど結晶領域になっていると考えられるから、結晶領域の加水分解の特徴——重合度があまり変化しない⁴⁾——を示しているものと考えられる。なおこの図から明かなように、硝酸濃度1 g/100 cc, 温度150°Cという条件では重合度85~93, 5 g/100 cc, 120°Cという条件では重合度は85~100である。即ち同じ加水分解時間でも温度を高くすれば、硝酸の濃度は低くとも同程度の重合度のセルロースを得ることができる。

第5図に示すように加水分解温度120°C及び130°C

と150°Cでは加水分解の様相が異なっているように見られる。即ち重合度100以下で同じ収量の加水分解後の試料の重合度を比較すると、加水分解温度150°Cによる方が高い重合度を示している。

結晶領域の加水分解で重合度があまり低下しない⁴⁾という事実は、結晶領域の両端から加水分解されるからであると考えられている⁵⁾。一方松崎氏等⁶⁾は結晶領域の加水分解では、このほかに結晶領域中には不規則な縦方向の割目があり、加水分解によってその切断もわずかであるが起これらと考えた。

もし先に述べたように結晶領域の両端から加水分解が進むならば、重合度の低下と収量の低下とは比例し、

セルロースの分子量（グルコース残基の分子量×重合度）と収量から計算して求めたセルロース分子の数は加水分解前後で変化がないと考えてよい。後に述べた／

ように切断反応が起こるならば、セルロース鎖が切断されて低重合度部分を生ずるから、セルロース分子の数は増すと考えられる。第1表に示すように150℃に

Table 1 Number of cellulose molecules of high alpha-pulp hydrolyzed with nitric acid solution.
Molecular weight of glucose residue=162
Number of cellulose molecules=yield/162×D.P.

Concentration of nitric acid g/100cc	Time of hydrolysis hours	Temperature of hydrolysis °C								
		120			130			150		
		Yield g/100g of high alpha-pulp	Degree of polymerization	Number of cellulose molecule ×10 ⁻³	Yield g/100g of high alpha-pulp	Degree of polymerization	Number of cellulose molecule ×10 ⁻³	Yield g/100g of high alpha-pulp	Degree of polymerization	Number of cellulose molecule ×10 ⁻³
1	1	97.4	145	4.1	94.1	110	5.3	88.1	93	5.9
1	2	96.7	112	5.3	92.8	102	5.6	81.0	86	5.8
1	3	95.9	101	5.9	92.2	99	5.8	79.7	86	5.7
3	1	95.9	106	5.6	92.8	96	6.0	76.1	79	6.0
3	2	94.1	99	5.9	89.3	90	6.1	70.3	75	5.8
3	3	92.2	92	6.2	87.4	85	6.4	65.2	71	5.7
5	1	93.0	100	5.7	88.7	88	6.2	60.2	67	5.5
5	2	90.4	90	6.2	83.2	77	6.7	55.5	64	5.4
5	3	89.3	85	6.5	81.2	71	7.1	—	—	—
High alpha-pulp (Rayaceta)			1,140	0.54						

おける加水分解ではセルロース分子の数はほとんど変化なく、120及び130℃の場合には分子の数は増している。加水分解温度150℃では1時間ですでに結晶領域のみになり、加水分解がその両端から起こっていると考えられるので、これより温和な条件即ち120及び130℃では、このような状態の結晶領域に達するのが遅く、割れ目からの切断反応も起こっているのであろう。結晶領域になってからは割れ目からの切断反応は非常に少ないと考えるのが妥当であろう。

セルロース繊維の加水分解において重合度の低下は銅価の増加を伴う。したがって銅価と収量との関係は重合度と収量の関係（第5図）に相当する第6図が得られた。即ち重合度100以下に相当する収量では、同じ収量でも150℃で加水分解したものの方が120及び130℃で加水分解したものより低い銅価を示している。

酸型オキシセルロースの量を表わすカルボキシル基含有量を第2表に示す。原試料のRayacetaと本実験における最も激しい加水分解条件で得られた試料についてのみの結果である。粉末セルロースとしてはこれ程激しい加水分解条件を必要とせず、また収量も重合度もこれ程低くないのであるから、酸型オキシセルロ

ースの生成について考慮する必要はないであろう。

150℃における加水分解の結果から、1g/100ccよりさらに低濃度の硝酸を用いても、粉末セルロースを得るための加水分解は可能ではないかと考えられるので、硝酸濃度0.1g/100ccで加水分解を行なった。第3表に示すように、150℃で加水分解すれば重合度約100のセルロースは約3時間で得られることがわかった。

濃度0.1g/100ccの硝酸を用い、加水分解後の液を廃棄すると原料1kgに対し16gの硝酸、液比を常圧

Table 2 Carboxyl content of high alpha-pulp hydrolyzed with nitric acid solution at 150°C

Time of hydrolysis hours	Yield g/100g of high alpha-pulp	Carboxyl content millimoles/100g
1	60.2	3.6
2	55.5	3.9
High alpha-pulp (Rayaceta)		1.1

Fig. 4 Effect of time of hydrolysis on degree of polymerization of high α -pulp hydrolyzed with nitric acid solution.

Fig. 5 Relation between yield and degree of polymerization of high α -pulp hydrolyzed with nitric acid solution.

Fig. 6 Relation between yield and copper number of high alpha-pulp hydrolyzed with nitric acid solution.

Table 3 Hydrolysis of high alpha-pulp with nitric acid solution. (Concentration of nitric acid 0.1g/100cc)

Temperature of hydrolysis °C	Time of hydrolysis hours	Yield g/100g of high alpha-pulp	Degree of polymerization	Copper number
120	1	99.8	372	1.2
120	3	99.1	215	3.3
150	1	97.0	134	4.5
150	3	94.6	107	5.0

加水分解の実験と同様 20:1 とすると, 20 g の硝酸を消費することになる。前述したように常圧加水分解で, 損失分の硝酸を補給して廃液を繰り返し加水分解に使用しても, 硝酸消費量は原料 1 kg に対し 41 g になる。加圧加水分解では常圧加水分解に用いる硝酸の少なくとも $\frac{1}{2}$ 以下の使用量にすることは可能で, 硝酸使用量を節約することができる。

顕微鏡による粉末セルロースの観察

前述の如く硝酸で処理された繊維素繊維は機械的処理でマイクロクリスタルまでは小さくならない。機械的処理としてはメノウ乳鉢ですりつぶし 250 メッシュを通過せしめた。硝酸処理の程度に応じて, この粉末化には難易がある。指間でもみつぶされた繊維素繊維の粉末状のもの即ち粉末セルロースを光学顕微鏡で観察すると第 7 図, 第 8 図のようになり明らかに作用が激しいものが早く粉末化することを示している。

次に電子顕微鏡により粉末セルロースの表面状態を

観察した。粉末セルロースの表面を観察するためにポリスチロール上に処理したサンプルは機械的には除去出来ないで硫酸によって加水分解して除去し, 以下は常法の通り行なってプレパラートを作成した。第 9 図, 第 10 図はこれを示し, 第 7 図に相当するものは第 9 図, 第 8 図に相当するものは第 10 図であって, 作用の激しい程表面の亀裂が多いことを明らかに示している。

総 括

粉末セルロースの製造を目的として, 高 α パルプの加水分解を常圧及び加圧下において, 硝酸を用いて行ない, 硝酸の濃度, 加水分解温度及び時間が加水分解後のセルロースの重合度及びカルボキシル基含有量に与える影響を検討した。

(1) 粉末セルロース製造には, 加水分解後のセルロースの重合度の点から, 90°C では硝酸濃度 5~10 g/100 cc, 加水分解時間 0.5~1 時間が適当である。なおこの場合加水分解廃液に損失分の硝酸を補給すれば, 繰り返し加水分解に使用することができる。

(2) 加水分解温度 150°C では, 硝酸濃度 0.1g/100 cc でも常圧の加水分解におけると同程度の重合度を有するセルロースが得られ, 硝酸の使用量は常圧の加水分解によるよりも節約できる。

(3) 以上の常圧及び加圧加水分解では酸型オキシセルロースの生成は僅かである。

(4) 光学顕微鏡の観察によると硝酸の作用が激しいものほど指間にもみほぐすときより容易に粉末にな

第7図

5 g/100cc 硝酸 120°C
2 時間 倍率 100×

第8図

5 g/100cc 硝酸 150°C
2 時間 倍率 100×

第9図

第10図

ることが判明した。また電子顕微鏡的観察によると硝酸の作用が激しいほど粉末セルロースの表面に亀裂の多いことを認めた。

文 献

- 1) Svensk Papperstidn., 60, 513 (1957)
- 2) H. Sobue & M. Okubo, TAPPI, 39, 415 (1956)
- 3) W. A. Sisson, Text. Res. J., 5, 119 (1935)
A. W. Kenny, Tech. Assoc. Papers, 25, 722 (1942)

R. Nickerson et al, Ind. Eng. Chem., 39, 1507 (1947)

T. Svedberg, Svensk Papperstidn., 52, 157 (1949)

4) G. F. Davidson, J. Text. Inst., 34, T87 (1943)

5) A. Sharples, Trans. Faraday Soc., 53, 1003 (1957)

6) 松崎啓, 祖父江寛, 織学誌, 15, 51 (1959)

(原稿受付 昭 41. 4. 2)