

広葉樹パルプ中の微小細胞に関する研究

(第4報) 微小細胞と木繊維との重合度分布

北尾 弘 一 郎

(木材化学第1研究室)

Kōichiro KITAO : Studies on the Ray- and Parenchyma
Cells in the Pulps of Hard Woods.

VI. Chain Length Distribution of Wood Fibers and Small Cells
(Ray and Parenchyma Cells).

広葉樹クラフトパルプ中に含まれる柔細胞等は木繊維に比し粘度が低いが、ヘミセルローズを多量に含んでいるので繊維素の重合度を考察するのは困難である。この問題を少しく明にするために前報に引続き、二三の実験を行つた。

1. 長時間蒸解の影響

木材としてサカキ (*Sakakia ochnacea Nakai*) を用いた。サカキの分析値等は別報に記した。サカキのチップを前報と同じ薬液でクラフト蒸解を行つて得たパルプを微小細胞部と繊維細胞部に分別し前報の様に分析した。今回は更に 5% NaOH 溶解度をも加えた。最高温度蒸解時間を 0.5—2.5hr に延長し、最高温度を 165—175°C. に上げた場合のこれらの分析値を第1表に示す。既報の通り長時間の蒸解により微小細胞部と木繊維部との相対粘度は η_{rel} 4—5 (0.4%濃度) で接近する。リグニン含量も蒸解時間が長くなるに従つて接近する。ペントザンも同様である。5% NaOH 溶解度は比較的差が大きい。

Table 1. Comparison of Small-Cell-Portion and Wood-Fiber-Portion in the Kraft Pulp of "Sakaki" (*Sakakia ochnacea Nakai*) in Different Cooking Conditions.

Cooking Condition	KMnO ₄ No. ml	Relative Viscosity of		Lignin in		Pentosan in		5% NaOH-solubility	
		small-cell-Portion	wood-fiber-Portion	small-cell-portion %	wood-fiber-portion %	small-cell-portion %	wood-fiber-portion %	small-cell-portion %	wood-fiber-portion %
0.5hr at 165°C.	19	7.1	10.4	4.15	2.55	20.4	16.8	14.7	6.0
1.0hr at 165°C.	9	6.3	7.3	2.25	1.65	22.0	17.1	13.2	7.5
2hr at 175°C.	8	4.0	4.0	1.70	1.65	19.0	17.5	12.7	9.0
2.5hr at 165°C.	9	4.7	4.8	—	—	—	—	—	—

2. 前加水分解の影響

上の実験は通常のクラフト蒸解であるから、蒸解条件を強くしてもペントザンはあまり減少していない。次に人絹パルプを考慮に入れて、前加水分解を組合せたクラフト蒸解を行った。材としてはイタジイ (*Shiia Sieboldi Makino*) を用いた。チップは予め水で 3hr., 165°C. に蒸煮し、次で従前通りの蒸解液を入れて、最高温度 165° に 1hr 蒸解した。パルプは同様に分別して分析した。第2表に示す通り、 η_{rel} はやはり木繊維と柔細胞とが殆んど一致している。ペントザンは著しく除去されていて、柔細胞と木繊維の差も僅少である。

Table 2. Prehydrolysis-Kraft Pulping of "Itaji" (*Shiia Sieboldi Makino*)

	Small-Cell-Portion	Wood-Fiber-Portion
Pentosan content %	3.04	1.64
Relative Viscosity	5.0	4.1

前報では柔細胞部と木繊維部との2区分のヘミセルローズ量が異なるために、2区分の η_{rel} が等しくても、それらの繊維素の平均重合度の接近していると断言し難かつたが、(1)及び(2)の結果より、長時間蒸解のパルプの中の2区分は同様な平均重合度を有すると考えてもよさそうである。次に短時間蒸解の高粘度パルプの木繊維部は著しく粘度が高く、柔細胞部との差が大きいことに関し、ヘミセルローズ含量の差等によるのではなく、おそらく柔細胞の繊維素部自体の重合度が木繊維より低いと推定されるが、更にこの点を明にするため重合度分布の比較を行うこととした。

3. 重合度分布の比較

柔細胞と木繊維との繊維素の異同を明瞭するために、重合度分布を直接比較することとした。木材としては、ヒメシヤラ (*Stewartia monadelpa Sieb. et Zucc.*) を用いた。この材を比較的短時間蒸解ならびに長時間の蒸解を行い高粘度及び低粘度のパルプを得、それらを既述の如くして 150-mesh の wire で篩分して、微小細胞部と木繊維部に分別した。蒸解はいずれも全 Na_2O 20%、硫化率 25% の蒸解液であるが、短時間蒸解の場合は、165°C に 0.5hr 蒸解し、長時間蒸解の場合は同じ温度で 2hr 蒸解した。分別した微小細胞部及び木繊維部は硝化し、アセトン溶液の分別沈澱によつて重合度分布を求めた。既述の通り、短時間蒸解のものは、いずれも銅安粘度は比較的高く而して木繊維部の粘度は微小細胞部より著しく高いものであり、長時間蒸解のものは反対に低粘度で両者の粘度が非常に接近しているものである。

硝化及び分別

E. HEUSER, L. JÖRGENSEN¹⁾ に従い、硝化混酸の組成は、94%- HNO_3 50%, 84-85% H_3PO_4 40%, P_2O_5 10% とし 24°C. の恒温槽中で 2hr. 硝化した。パルプ或は粉末状の柔細胞 1.5g を共栓付エルレンマイエルに入れ混酸 100ml を加えて硝化後、ガラスフィルターに口過し、直ちに多量の氷水で洗滌、2% Na_2CO_3 で洗滌、再び多量の蒸留水で洗滌、2日間水中に置き、終りにメタノールで洗滌し、減圧 P_2O_5 上に常温乾燥した。硝化物約 2g を秤取し、アセトンに溶解して全

液量約 800ml とし不溶物を遠心分離（乾燥秤量して溶解量を補正）したる後、蒸留水を少量宛加え乳濁するに至れば再びアセトンを加えて微濁の状態に戻し、30min 放置後遠心分離して第 1 区分を得る。次に約 2.5ml の水を加えて次の区分を析出、以下同様にし最後に多量の水を加えて遠心分離しても沈澱しなくなつたならば、全液量を測定し、その中より約 100-200ml を取り、アセトンを真空低温蒸溜し去り、沈澱を遠心分離し乾燥し粘度測定試料とすると共に計算により最後の区分を求めた。残液は脱硝剤を加えてアセトンを蒸溜回収した。遠心分離の時間は 1.5min とした。管底のジェリー状沈澱物は容易に振り出して別器へ移すことができる。40°C. で真空乾燥し、管径 0.5mm, アセトン流下秒数約 83sec の粘度計で、濃度約 0.24g/l で測定し、 $[\eta] = (\eta_{sp}/c)/(1 + 0.315\eta_{sp})$ より $[\eta]$ を求め、 $P = [\eta]/11 \cdot 10^{-4}$ により重合度を計算した²⁾。

Table 3 Results of the Fractionation.

Cellulosic Material	Fraction	P Δn	P	$\Sigma P\Delta n$	Middle of Fractions	$\Sigma P\Delta n \cdot P$
(I) Wood-fiber-portion in the kraft pulp of short cooking time (0.5 hr at 165°C)	1	0.108	330	0.108	0.054	1343
	2	0.012	663	0.120	0.114	
	3	0.029	763	0.149	0.134	
	4	0.059	845	0.208	0.178	
	5	0.081	1080	0.289	0.248	
	6	0.075	1135	0.364	0.326	
	7	0.073	1200	0.437	0.4	
	8	0.106	1410	0.543	0.49	
	9	0.179	1620	0.722	0.632	
	10	0.278	1900	1.0	0.861	
(II) Parenchyma-cell-portion in the same pulp as (I)	1	0.31	330	0.31	0.155	916
	2	0.082	695	0.392	0.351	
	3	0.084	845	0.476	0.434	
	4	0.069	977	0.545	0.51	
	5	0.130	1200	0.675	0.61	
	6	0.325	1430	1.0	0.837	
(III) Wood-fiber-portion in the kraft pulp of long cooking time (2hr at 165°C)	1	0.169	244	0.169	0.084	673
	2	0.070	415	0.239	0.204	
	3	0.083	505	0.322	0.28	
	4	0.112	560	0.434	0.378	
	5	0.072	675	0.506	0.470	
	6	0.113	750	0.619	0.562	
	7	0.224	900	0.843	0.731	
	8	0.157	1040	1.0	0.921	
(IV) Parenchyma-cell-portion in the same pulp as (III)	1	0.194	260	0.194	0.097	670
	2	0.062	405	0.256	0.225	
	3	0.085	442	0.341	0.298	
	4	0.129	647	0.470	0.405	
	5	0.204	835	0.674	0.572	
	6	0.327	930	1.0	0.837	

Kind of Wood : "Himeshara" (*Stewartia monadelphina* Sinb. et Zucc.)

蒸解時間を著しく長くした低粘度のクラフトパルプより分離した柔細胞部と繊維細胞部とは、既に銅安相対粘度よりわかつていたように、平均重合度殆んど等しく (670)、分布曲線も少しの差はあつても大体類似している。重合度 1000—1100 以上は含まれないと考えられる。低分子部の分別は不完全であるが、300 以下約 12% 含まれると推定される。一方短時間蒸解パルプの木繊維部は、平均重合度1343, 300 以下 4%, 1000 以下 20%, 高分子部は 2000—2100 まで含まれる。同じ

Fig 1. Wood-fiber-portion in the kraft pulp of short cooking time.
Wood: Himeshara (*Stewartia monadelphica* Sieb. et Zucc.)

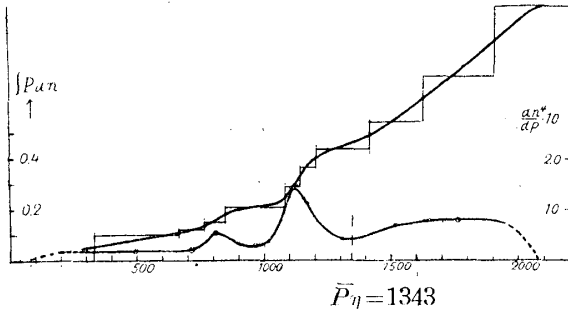


Fig 2. parenchyma-cell-portion in the kraft pulp of short cooking time.
Wood: Himeshara (*Stewartia monadelphica* Sieb. et Zucc.)

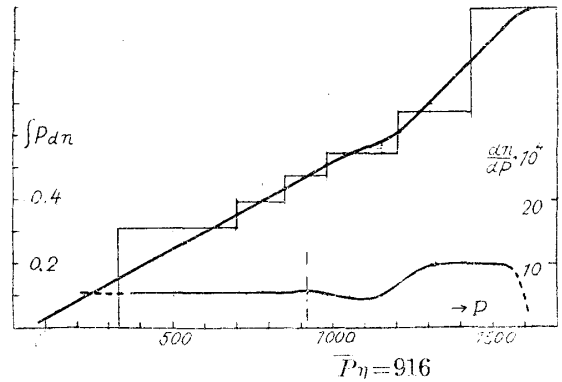


Fig 3. Wood-fiber-portion in the kraft pulp of long cooking time.
Wood: Himeshara (*Stewartia monadelphica* Sieb. et Zucc.)

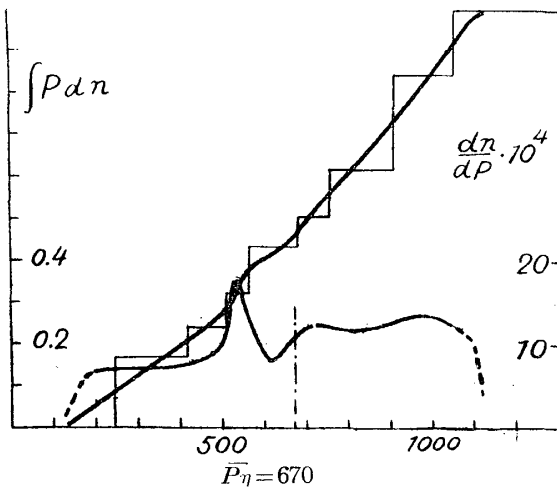
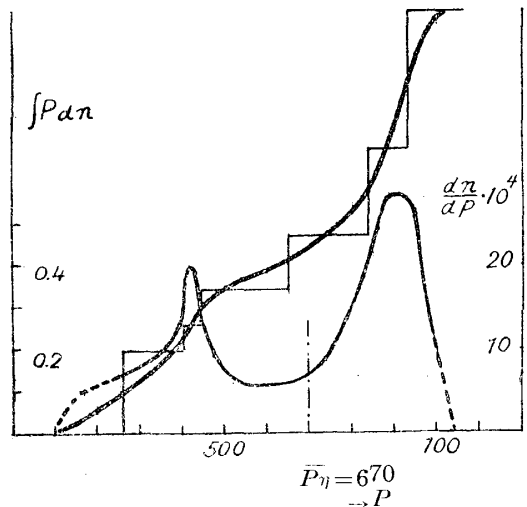


Fig 4. parenchyma-cell-portion in the kraft pulp of long cooking time.
Wood: Himeshara (*Stewartia monadelphica* Sieb. et Zucc.)



パルプの柔細胞部は、平均重合度916、300以下約14%、1000以下約50%而して約1600以上は存在しない。故に木繊維部に比し、はるかに鎖長分布が低い方へずれていることがわかった。これによれば元来木材中にあつた高重合度の木繊維の繊維素と、それより低重合度の柔細胞繊維素が、アルカリ蒸解の結果低分子化して、平均重合度約700の水準で、両方が接近するように思われる。

然し果して原木材中で柔細胞細胞膜が木繊維細胞膜に劣つた鎖長分布を有するであろうか。

広葉樹の原木の繊維素の鎖長分布は、たとえば E. HEUSER, L. JÖRGENSEN¹⁾によれば、Aspenの場合、鎖長分布は600—2900にわたり、1100以下は僅かに8%、2100—2900の重合度範囲のものが60%を占めると言つている。樹種によつて異なることを考えずに、若しヒメシヤラの原木の分布も Aspenに類しているとすると、短時間のクラフト蒸解でも原木より著しく鎖長分布が低分子へず

れて来ることが考えられる。柔細胞部の鎖長分布は更に低分子へずれているが、蒸解中に木繊維細胞膜より激しく、アルカリの酸化を伴う作用を受けたかも知れないのである。上下の通導系である導管や、径方向の物質移動の途である髄線組織は、薬液の通過、拡散が容易で、木繊維の厚膜で内腔が小さく、薬液が専ら中間層から反応すると考えられるのに比べて、はるかにその影響を受け易いのではなからうか。要するに蒸解以前の木材について直接研究しなければ確実なことは言えない。

要 約

1. 広葉樹のクラフトパルプを微小細胞部(Ⅰ)と木繊維部(Ⅱ)に分別し次の実験を行った。
2. 長時間又は高温長時間の蒸解では(Ⅰ)と(Ⅱ)との相対粘度は接近する。(Ⅰ)と(Ⅱ)とのリグエン及びペントザン含量も接近する。5% NaOH 溶解度はあまり接近しない。短時間蒸解の場合は、リグエン、ペントザン、5% NaOH 溶解度等いずれも著しく(Ⅰ)に多く、相対粘度は(Ⅰ)が著しく低い。
3. 短時間蒸解の(Ⅰ)と(Ⅱ)、長時間蒸解の(Ⅰ)と(Ⅱ)の繊維素鎖長分布を決定した。長時間蒸解の(Ⅰ)と(Ⅱ)は類似の分布を有する。短時間蒸解の(Ⅰ)は(Ⅱ)に比し、低分子含量多く高分子が欠除している。
4. 原木に於ける(Ⅰ)と(Ⅱ)の鎖長分布の差異はなお結論することができない。

Résumé

1. Hard wood kraft pulps were separated into two portions by screening, one consisting of ray and parenchyma cells of small dimension and the other consisting of wood fibers.
2. In the pulps of very short cooking time, the two portions are very different, the parenchyma portions contain larger amount of lignin, pentosan, and the 5% NaOH soluble matter, and the solution-viscosities are lower. On the other hand, in the pulps of very long or high temperature cooking. The two portions approach each other regarding their solution-viscosities, lignin and pentosan content, but the 5%-NaOH-solubilities to the lesser extent.
3. Chain length distributions of these portions were determined by the fractional precipitation of their nitrates.
4. Even in the pulp of very short cooking time the highest molecular fractions are cut, lower fractions are increasing, and the mean polymerization degree is considerably lower in the parenchyma cell portions.
5. In the pulp of longer cooking time, the wood fiber portion and the parenchyma cell portion have similar distribution curve and approximately equal mean polymerization degree.

6) The chain length distributions of the two portions in the original wood are still to be determined.

文 献

- 1) Heuser, E., Joergensen, L. ; Tappi **34**, 57-67 (1951)
- 2) Schulz, G.V., Blaschke, F. ; J. Prakt.Chem. **158**, 130 (1941)
化繊便覧, 繊維学会, 昭28刊, P 713 に依る。