

広葉樹パルプ中の柔細胞に関する研究

(第6報) クヌギの広髄線の繊維素重合度について

北 尾 弘 一 郎

(木材化学第1研究室)

Koichiro KITAO : Studies on the Parenchyma-Cells in the Hardwood Pulps.

VI. Degree of Polymerization of the Cellulose in the Broad Rays of *Quercus accutissima* Carr.

広葉樹は人絹用パルプ (dissolving pulp) として経済的見地より見ても近来重要視されている。広葉樹の一の特質として樹種によつては比較的柔細胞の量が少いものもあるが一般に多いことが考えられる。従つて柔細胞の性状は広葉樹を原木とする人絹パルプに関係するところが大きいと思われる。最も重要な問題は柔細胞に含まれている「樹脂」の影響であると思われるが本報では柔細胞膜と繊維細胞膜との繊維素の重合度の差異を比較する。他の成分としてリグニンは柔細胞特に髄線組織に著しく多く、ペントザンも柔細胞に多い場合があることが知られているが精製された人絹パルプの場合には大きい問題にならないと思われる。

パルプより分離された柔細胞の溶液粘度は一般にかなり繊維細胞より低いことは既に報告した。¹⁾ また各種の市場人絹パルプの中の柔細胞についての Table. 1 の結果よりうかがえる。本表における柔細胞は 150 mesh の金網で水中で篩分した時節を通過した量で必しも柔細胞ばかりではない。国産 B は広葉樹を含むものである。他は針葉樹よりなるものである。

Tab. 1. Parenchyma-Cells in Commercial Rayon Pulps

Kind of Pulps	Content of Parenchyma Cells in Pulp, %	Parenchyma-Cells		Fiber-Cells		
		Rel. Visc. of Cu-NH ₃ Solution	Nitrate D.P.	Rel. Visc. of Cu NH ₃ Solution	Nitrate D.P.	
Made in Japan	{1	5.6	2.7	560	4.5	960
	{2	10.7	3.6	750	4.4	960
	{3	3.2	2.7	—	4.4	—
Imported	{1	8.1	2.7	530	4.7	1050
	{2	3.7	4.3	790	8.4	1360

しかしながらパルプ中の柔細胞と繊維細胞の比較ではパルプ化中に柔細胞と繊維細胞とが蒸解液の作用を受ける状況が異なることも考えねばならないので元来柔細胞が原木中で繊維素重合度が低い

と結論するわけに行かない。

W.H.Harlow, L.E.Wise²⁾ は white oak 等の広髄線を切り取つて研究したが、原木中の柔細胞をかなりの量に集めるためにはこの様な広髄線を有する樹種を用いるほかの方法は見当らない。クヌギは同様に広髄線の発達した樹種であるので京都府宇治市外産の径約 30 cm のクヌギの健全材を伐木し直ちに製材して厚さ約 1 mm の横断截片を木工機械の一種スライサーを用いて作つた。その辺材部より広髄線を切り取り充分に水洗し風乾し粉末として試料とした。それと共に広髄線を含まない組織をも切り取り同様に試料とした。後者には狭い髄線はもちろん他の柔細胞を多く含んでいるがやむを得ない。それらの分析結果は Tab. 2. に示す。

Tab. 2. Comparison of the Chemical Composition and the Degree of Porymerization of the Broad Ray and the Wood without Broad rays of *Quercus accutissima* Carr.

	Broad Ray	Wood without Broad Ray
Alcohol-benzene Extractives	2.57 %	1.39 %
Hot Water Extractives	5.05 %	4.90 %
Lignin	25.0 %	22.2 %
Pentosan	22.6 %	22.2 %
Polyuronide (CO ₂ x 4)	4.63 %	3.25 %
4% NaOH Solubles	16.0 %	15.0 %
Degree of Polymerization	2100-2200	2500-2600

リグニンが髄線組織に多いことは従来知られているが alc.-benz. 抽出物が著しく髄線組織に多いことが明になった。比較対照の木質部はその中に含まれている狭い髄線や柔細胞を全て除いた場合には更に抽出物が減少するであろうと思われる。ペントザン及びウロン酸の量は差はないが炭水化物部に対しては柔細胞に稍多いことになる。

次に上のようにして調製した広髄線と広髄線以外の木質部の原木状態の繊維素重合度を比較することは、他の場合と同様に厳密には行い難いことである。クロス・ビバン処理や低温塩素化モノエタノールアミン処理等の脱リグニン法あるいはクロライト-酢酸法も繊維素重合度に影響を来しがちである。Mitchell³⁾ ならびに Heuser, Joergensen⁴⁾ の直接硝化法 (direct nitration) によることにした。木材は多量のリグニンを含んでいるので直接硝化も木綿や人絹パルプに行われる様な低温短時間の硝化では充分に可溶性の硝化物を得ることができないのでやはり繊維素に影響の及ぶことが推察される。実際に行つて見てもやはり長時間の場合には得られる重合度は低い値となる。硝化混液の作用によつてリグニンはニトロ化及び酸化分解を受けて一部は硝化中に消失し、一部は硝化物の精製中に溶失するが最後に非常に溶出困難な少量の部分がある。Heuser の方法に従つて

再沈澱させても取れないものがある。他方ペントザン等ヘミセルローズの硝化に於ける挙動もなお明でない。精製された硝化物中にはヘミセルローズ硝化物はあまり含まれていないと Heuser 等は仮定しているようであるが確実なことはわからない。従つて直接硝化法も充分ではないが現在ではこれより他の方法は見当らない。別の方法として次の方法を試みた。多量の空気で稀釈された Cl_2 で極めて短時間 (30 sec) 塩素化し、続いて Na_2SO_3 溶液で 3 min 煮沸する工程を10回反復した後、水洗、アルコールで水を置換、ベンゼンでアルコールを置換、ベンゼンを蒸発した後硝化混液を加えて 20°C , 1 hr の短い硝化を行つた。この方法によれば塩素化及び硝化の両方を軽度に行うことができるが得られた重合度は直接硝化法と大差がなかった。

直接硝化：風乾試料を共栓エルレンマイエルに入れ、 HNO_3 50 : H_3PO_4 40 : P_2O_5 10 の Heuser, Joergensen の組成の硝化液を約200倍量加え、 20°C の恒温槽中で 6 hr 硝化した。

硝化混液の組成は他に Mitchell のもの、64:26:10 があるが、この方はややもすると重合度が低く出る結果が得られた。詳細は不明であるが長時間硝化の必要な木材の場合は Heuser の組成が良いのではないかとと思われる。硝化後グラスフィルター No. 2 に吸引し急速に氷冷水で洗滌した。次ぎに重曹水で中和洗滌、水洗した後、水で 5 min. 煮沸 2 回、続いてメタノールで還流煮沸 5 min. 再び水で洗い吸引し、うるおつたまま 90% アセトン溶解し、遠心分離し不溶物を分ち、上澄を50%アセトン中に激しく攪拌しながら注下し繊維状に再沈澱させ、減圧 60°C 以下で乾燥して粘度測定試料とした。

測定試料中のヘミセルローズ硝化物についてその量の推定を次のように行つた。Rassow, Dörr⁵⁾ に従つて28% NH_3 40 ml と 96% エタノール 60 ml の混液に H_2S を飽和させて製した NH_4SH エタノール溶液に硝化物を 10°C 附近の温度で1液浸漬して脱硝しエタノールで完全に洗滌して得た繊維状の再生繊維素のペントザンを常法によりフロログルシン法で定量したところ広髄線硝化物から再生したものの中に 8.5%, 木質部硝化物からのものには 7.2% のペントザンが含まれていた。

広髄線粉末と広髄線を含まない木質部粉末とを以上の如くにして硝化すると粗硝化物の収量は常に広髄線の方が低かつた。また硝化物を再沈澱のために90%アセトンに溶解させる時の溶解性も低かつた。このように髄線の反応性が劣ることは硝化のみならず他のパルプ化の場合にも共通するところがあると思われる。おそらく原因はリグニン含有量の多いことにあられると思われる。

精製した硝化物中に前述の如く著量のペントザンが含まれているほかリグニンも少量残存していることが硝化物溶液の色から推定される。これらの量はなお確実ではないがやはり広髄線硝化物の方に僅かに不純物が多いようである。粘度の測定。硝化物の粘度の測定は Mitchell 等⁶⁾ の方法に従つた。溶媒として乳酸エチルを用い測定濃度は $\text{g}/100 \text{ cc} \times \text{D.P.} = 50$ に近く選び、重合度の計算は

$$\text{D.P.} = K [\eta], [\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + k' \eta_{sp}}$$

$$K = 85, k' = 0.4, C = \text{g}/100\text{cc}$$

に従った。粘度計は Cannan Fenske 型のもので、Schulz⁷⁾ による運動エネルギー補正 0.13%, mean shear gradient 350 sec^{-1} であつたのでこれらの影響を無視した。25°C $\pm$ 0.1 で測定した。

結果及び考察：測定用精製硝化物中に上述の如くかなり多量のペントザン及び僅少のリグニンが含まれているためか N 含量は 12.6—12.8% であつた。これらを考慮に入れると上記の式を適用して繊維素重合度を計算することは問題となるが Heuser, Joergensen もこれを考慮に入れていないので上の様に純ニトロセルローズとして計算した。

反復測定の結果クヌギの広髄線の繊維素平均重合度は 2100—2200, 広髄線以外の本質部のそれは 2500—2600 という値を示した。

Heuser, Joergensen が aspen 材の木紛の直接硝化法により DP 2400—2500 を得ているところに近い。前述の如く Heuser 等は精製硝化物中の非繊維素を考慮していないが無視できない程存在するのではないかと思われる。上に鹼化して再生した繊維素のペントザンを測定したが、リグニンの夾雑量を測定するのは困難である。硝化物をメタノールで煮沸するとき著しい黄色物が溶出する。メタノールを蒸発すれば黄色の樹脂状物が残留する。このものが大部分ニトロリグニンであると考えてこれを乳酸エチルに溶解した液と精製硝化物の溶液を比色するとあまりに過大な値が得られる。

上に得た広髄線重合度は見掛上は明瞭に広髄線以外の部分より低いとその差は非常に大と言う程ではない。硝化物中の非繊維素の量の明確な値を缺くが僅かながらこれらは髄線細胞の方に多いと思われるので重合度の差はこれより縮むかも知れない。今迄に各種の広葉樹の種々の蒸解程度のパルプより分離した柔細胞はいづれもパルプ全体としての溶液粘度より低い値を示したことはやはり原木中に於て既に幾分低い平均重合度を有することによると思われる。しかしその差は著しくはなく、従つて広葉樹柔細胞の細胞膜は重合度の点から見て木繊維にあまり劣っていないと思われる。

Résumé

The sample of the tissue of the broad ray and the tissue without the broad ray were cut from the fresh sap wood of *Quercus accutissima* Carr.

The air-dried powdered samples were direct-nitrated for 6 hrs. at 20°C. The composition of the nitration mixture was HNO_3 50 : H_3PO_4 40 : P_2O_5 10 according to Heuser and Joergensen. After purification of the nitrates according to Heuser, Joergensen and Mitchell, the D.P. were determined according to Mitchell and others using ethyl lactate as solvent.

It was found that the D.P. of the broad ray was 2100—2200, whereas the D.P. of the wood part without broad ray 2500—2600. The purified nitrates contained N 12.6—12.8 %. After saponification of the nitrates according to Rassow, Doerr, it was found that the pentosan content in the regenerated substances was 8.5 % in broad ray and 7.2 % in

the wood. Nevertheless, no corrections were introduced in the above calculations of D.P.

文 献

- 1) 北尾弘一郎：木材研究 **13**, 125 (1954) ; **13**, 129 (1954).
- 2) Harlow, W.H., Wise, L.E. : Ind. Eng. Chem., **20**, 720 (1928).
- 3) Mitchell, R. L. : Ind. Eng. Chem., **38**, 843 (1946).
- 4) Heuser, E., Joergensen, L. : Tappi, **34**, 57 (1951).
- 5) Rassow, B., Doerr, E. : J. prakt. Chem., 108, 113 (1924).
- 6) Mitchell, R.L. : Ind. Eng. Chem., **45**, 2526 (1953).
- 7) Shulz, C. V. : Z. Elektrochem., **43**, 479 (1937).