

# 潤葉樹材パルプ化に関する基礎的研究 (第7報)

ブナ・パルプ中の微細部分がヴィスコースの品質に及ぼす影響

教 授 右 田 伸 彦  
文 部 教 官 細 井 駿 雄  
石 川 淑 郎

Nobuhiko MIGHTA, Hayao Hosoi and Shikuro ISHIKAWA:

Fundamental Research on the Pulping of Hardwood (VII)

Effects of the Smaller Fractions of Beech Pulp on the Qualities  
of Viscose

## 目 次

I 緒 言.....	75	VI ヴィスコースの調製及び品質試験.....	78
II 篩別試料の調製.....	75	VII 総 括.....	80
III 組成成分の分析及び繊維素重合度の測定.....	76	VIII 引用文献.....	81
IV 染色試験.....	76	Résumé.....	81
V 膨潤及び溶解試験.....	77		

## I 緒 言

著者等は第3報<sup>(1)</sup>に於いてブナ・パルプを水中篩を用いて数個の部分に篩別し、24メッシュの篩に残留する大形部分から調製したヴィスコースの性質を、原ブナ・パルプ及びこれを冷アルカリ溶液で処理してヘミセルロースの一部を除去したパルプから調製したヴィスコースの性質と比較して、前者から調製したヴィスコースの物理的性質殊に濾過性及び透明度が優れていることを報告した。

本報に於てはブナ・パルプを篩別して得た各部分毎にヴィスコースを調製して濾過性及び透明度を比較し、これ等の性質に影響を与える因子を追求した。本研究の費用は文部省科学試験研究費を以て支辨した。又試料用ブナ・パルプを寄贈された北越製紙株式会社並びに篩別に際して種々便宜を与えられた十條製紙株式会社に謝意を表する。

## II 篩 別 試 料 の 調 製

北越製紙株式会社から寄贈されたブナ・パルプを第3報<sup>(1)</sup>に記載の方法により篩別して  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ , 及び  $F_5$  の5種の試料を得た。各部分の収量は第1表に示す通りである。

各部分を肉眼的に比較観察すると、微細部分特に  $F_5$  の部分は他に較べて白色度が低く、幾分角質化しているように思われる。

次に各部分を顕微鏡下で観察すると、次のような特徴が認められる。

F<sub>1</sub>: 損傷されていない木

繊維から成るが、稀にアカマ

ツの仮導管が混入する。この仮導管は工場に於けるパルプ製造の操作中装置に附着したものがまぎれ込んだものと解される。従つて F<sub>1</sub> はヴィスコース製造試験に供さなかつた。

F<sub>2</sub>: 木繊維から成る。

F<sub>3</sub>: 木繊維から成るが、少々破損したものが認められる。又この部分には導管節が混在する。

F<sub>4</sub>: 破損した木繊維が大部分を占め、導管節の破壊されたもの、髄線細胞も混在する。

F<sub>5</sub>: 細く破碎された木繊維が大部分を占め、柔細胞及び髄線細胞が相当多量に混在する。

### Ⅲ 組成成分の分析及び繊維素重合度の測定

篩別した各部分及び無篩別パルプについて東京大学農学部木材化学教室常用法<sup>(2)</sup>によつて灰分、アルコール・ベンゾール抽出

第2表 篩別試料の組成

物及びペントザンを定量し、  
相対粘度を求めた。又重合度

は STAUDINGER 法<sup>(3)</sup>によつて求めた。その結果は第2表に示す通りである。

各部分間で最も著しい差異が認められたのは相対粘度即

試料	灰分 (%)	アルコール・ベンゾール抽出物 (%)	ペントザン (%)	相対粘度	平均重合度
F <sub>1</sub>	0.27	0.21	4.2	3.94	1570
F <sub>2</sub>	0.35	0.25	5.7	3.43	1370
F <sub>3</sub>	0.34	0.41	5.5	3.19	1270
F <sub>4</sub>	0.48	0.47	6.2	2.34	930
F <sub>5</sub>	0.45	0.85	6.7	1.77	708
原パルプ	0.35	0.64	5.5	2.96	1180

ち繊維素の平均重合度であつて、微細部分程重合度が急激に低下している。ペントザン及びアルコール・ベンゾール抽出物の量は微細部分程増加の傾向を示し、灰分は各部分を通じて殆ど変化がない。

### Ⅳ 染色試験

1. フロログルシン反応: F<sub>5</sub> の部分に微かに呈色が認められたが、何れも髄線細胞が集合した充分に離解されぬ部分である。

2. DELAFIELD ヘマトキシリン染色: 堀尾氏等<sup>(4)</sup>は HEIDENHAIN 鉄ヘマトキシリン染色法により硫酸塩パルプ中の著量のヘミセルロースを含む部分が黒色に染色されることを報告している。著者等は予備試験としてヘミセルロース含有量が 4.3~29.6 % の範囲で異なるホロセルロース試料に DELAFIELD ヘマトキシリン染色を試み、ヘミセルロースの含有量の多いものについて

は明かに染色性が異なることを認め<sup>\*</sup>、又このようなホロセルローズをアルカリ処理してヘミセルローズを除去するともはや染色性の差異が消失することを認めた。故に篩別した各部分についてこの方法を試みたが、染色性の差異は認め難かつた。ただ極めて小数ではあるが、第1図に示すように完全な形態を有し而も表面が殆んど傷んでいない木繊維で、本染色液によつてよく染色されるものゝ存在を認めた。この繊維はヴィスコースを調製した際にも溶解し難かつたことは注目すべきである。

3. 塩化亜鉛ヨード染色：塩化亜鉛ヨード染色によつて正常の繊維素は紫色を呈し、酸化繊維素は青色を呈する。篩別した各部分毎にこの方法で染色した結果、何れにも青味がかつて染色する部分があり繊維素が多少変質するように思われるが、この青色は所謂酸化繊維素のそれのように明瞭なものでなく、又青く染色される部分が  $F_5$  に特に多いということとはなかつた。

## V 膨潤及び溶解試験

### 1. 酸化銅アンモニア溶液による膨潤及び溶解：

篩別した各部分を酸化銅アンモニア溶液で処理した後顕微鏡下で膨潤状況を観察した。 $F_1$  から  $F_5$  に至るに従つて膨潤及び溶解の反応が遅延する傾向がある。

木繊維は一般に顕著な念珠状膨潤を示して溶解するが、破損した繊維特に細く破碎された繊維は念珠状膨潤を示さず、不規則な膨潤を示すに過ぎない。繊維素が酸化すると繊維は念珠状膨潤を示さなくなるといわれるが、 $F_5$  に含まれる細碎された繊維には前述のように酸化繊維素の反応は認め難い。したがつて、これ等が正規の膨潤を示さぬ理由としては  $HÄGGLUND$  氏が述べているように必ずしも繊維素の酸化によるのではなく蒸解中繊維が遊離の状態におかれ直接蒸煮液と接触することによつて強度が低下し、繊維が短かく切断されて粉末化し、念珠状膨潤を示さなくなつたものと解したい。

導管節は木繊維と異なり膨潤が不明瞭で主としてフィブリル化して溶解し、溶解性は木繊維に及ばない。髄細胞も亦念珠状膨潤を示さない。

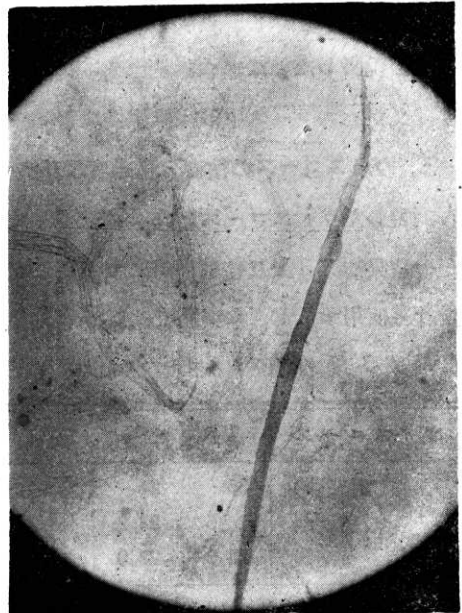
### 2. ヴィスコース化による膨潤及び溶解：篩別した各部分からヴィスコースを調製<sup>\*\*\*</sup>する際の膨

\* ヘミセルローズの少ない試料は紫色に染色され、ヘミセルローズの多い試料は青味がかつて染色される。

\*\* ヴィスコースの製造条件は VI を参照。

第1図

DELAFIELD ヘマトキシリン染色した木繊維



潤及び溶解の状況を顕微鏡下に観察した。膨潤及び溶解の難易の傾向は略々前記酸化銅アンモニア溶液処理の場合に類似し、不溶解物の量は  $F_5$  からのヴィスコースに最も多い。ヴィスコース中の不溶解物は、(1) ヘマトキシリン染色でよく染まる損傷の少ない木繊維、(2) 木繊維の末端、(3) フィブリル化したまま未溶解の木繊維破片、(4) 導管節に由来すると思われる破片及び(5) 一部の髄線細胞等からなる。

染色試験の結果では微細部分が必ずしも酸化変質の程度が著しい事実を認め難かつたが、膨潤及び溶解の試験ではこの部分が明かに大形部分と性状を異にすることを認めた。<sup>\*</sup>

## VI ヴィスコースの調製及び品質試験

1. ヴィスコースの調製： 予め脱脂した篩別試料を 20 倍量の 17.5 % 苛性ソーダ溶液に 6 時間浸漬した後、原重量の 3.5 倍に圧搾除液し、18 時間老成する。次いでアルカリ繊維素に繊維素量の 35 % の二硫化炭素を加えて 6 時間硫化し、減圧下に脱硫し、繊維素濃度 3 %、アルカリ濃度 6 % のヴィスコースを調製した。温度はすべて  $20^{\circ}\text{C}$  とする。なおヴィスコース調製用試料を予め脱脂したのはヴィスコースの物理的性質に影響する雑因子<sup>(8)</sup>を一つでも少なくするためであり、又ヴィスコース中の繊維素濃度を 3 % にしたのは濾過度の測定を容易にするためである。

2. ヴィスコースの粘度・濾過度及び透明度： 各試料から調製したヴィスコース ( $F_2 \cdots F_5$  から調製したヴィスコースを夫々  $V_2 \cdots V_5$  で表わす) について粘度・濾過度及び透明度を測定した。その結果は第 3 表及び第 2 図に示す通りである。なおヴィスコースの粘度測定には通常落球式粘度計を使用するが、本実験では繊維素濃度を 3 % にしたために粘度も低いので、5cc 容のピペツ

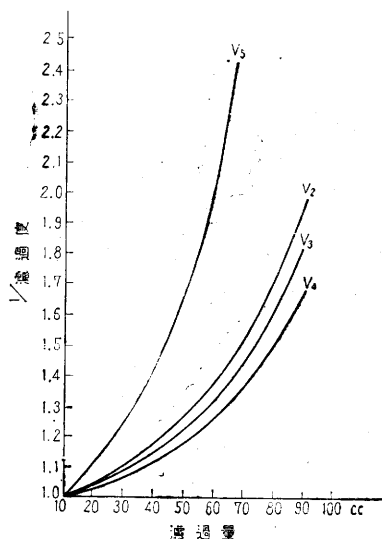
第 3 表 各種ヴィスコースの粘度及び透明度

ヴィスコース	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>4</sub>	V <sub>5</sub>	
粘 度 (秒)	35	25	30	24	
透明度 {	濾過前	28.5	22.2	18.9	15.3
	濾過後	28.5	22.0	19.4	18.3

トに標線 2 本を付し、標線間を落下する秒数を測定して粘度とした。濾過度及び透明度は第 3 報<sup>(1)</sup>に記載した通りである。

ヴィスコースの透明度は  $V_2$  から  $V_5$  に至るに従って不良となる。微細部分から調製したヴィスコース  $V_5$  が透明度が不良であるのは、前述のように不

第 2 図 ヴィスコースの濾過性 (1)



<sup>(7)</sup> \* 最近 HEUSER 氏はパルプ繊維を物理的に破壊して得た微細繊維から不溶解物の少ない優れたヴィスコースを得ている。

溶解物が多いためである。このことは第3表に示したヴィスコースの濾過前後の透明度の変化を見るとよくわかる。即ち  $V_3 \sim V_4$  に於ては濾過の前後で透明度が殆ど変化しないが、 $V_5$  に於ては濾過によつてヴィスコース中の不溶解物が除去されて透明度は著しく改良される。

ヴィスコースの濾過性は4種類の中で  $V_5$  に於いて著しく悪く、他の3者については  $V_4 > V_3 > V_2$  の順であつた。 $V_5$  の濾過性の悪いのは  $V_5$  中に比較的多量の不溶解物が存在するためと考えられる。他の3者の間に上述の順を生じた理由は詳かではないが、夫々のヴィスコースの原料繊維素の平均重合度が930, 1270 及び 1370 であることから考えて、KLEINERT 及び MÖSSNER,<sup>(9)</sup> VUORI<sup>(10)</sup> 氏等の見解、即ち高重合度繊維素から調製したヴィスコースは重合度が異常に高い部分がヴィスコース中でゲル状となつて存在するため濾過性を悪くするという説を受入れると、好都合に説明することが出来る。これら3種のヴィスコースの間では不溶解物の含有量(透明度の逆数)は  $V_4 > V_3 > V_2$  で、不溶解物に基く濾過度の低下は  $V_4 > V_3 > V_2$  の順となるべきであるが、一方高分子部分の存在に基く濾過度の低下は  $V_2 > V_3 > V_4$  となり、後者の影響が前者の影響に打ち勝つて、結局前記の濾過度の順位が現われたものと考えられる。

ブナ・パルプは針葉樹材パルプに較べてパルプを構成する細胞の種類が複雑である。このように解剖学的に不均質なパルプからヴィスコースを調製した場合、上述の濾過性を悪くする因子が如何に影響して来るかを知る目的で、前記ヴィスコースの一、二の混合物を作り、その濾過度と各単独ヴィスコースの濾過度とを比較した。

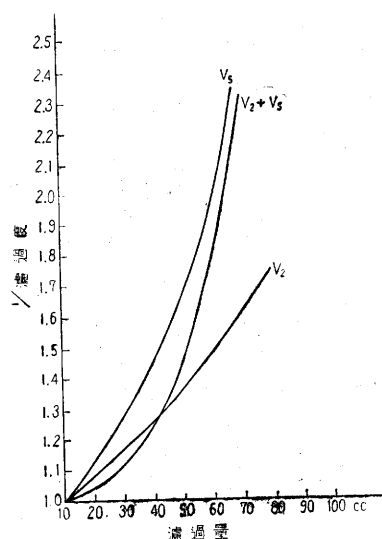
濾過度が最も悪かつた  $V_5$  と篩別量が最も多かつた部分から調製したヴィスコース  $V_2$  とを等量に混じたもの(ヴィスコース中の繊維素濃度は3%とする)について粘度・透明度及び濾過度を測定した。その結果は第4表及び第3図に示す通りである。混合ヴィスコースの透明度は不溶解物の量が減少しているため  $V_5$  に較べて著しく改良されているが、その濾過度は  $V_5$  のそれに極めて近い。これは  $V_5$  に由来する不溶解物の影響と  $V_2$  の異常な高分子部分のゲル化の影響とが累積して、予想以下の不良の濾過性を示したものと思われる。

次に  $V_2$  を予め濾過したヴィスコース  $V_2'$  と  $V_4$  とを等量に混合したものに就て粘度及び濾過度を測定した。

第4表  
 $V_2, V_5$  及び  $(V_2 + V_5)$  の粘度及び透明度

ヴィスコース	$V_2$	$V_5$	$V_2 + V_5$
粘度	50	24	35
透明度	28.4	15.3	24.0

第3図 ヴィスコースの濾過性(2)

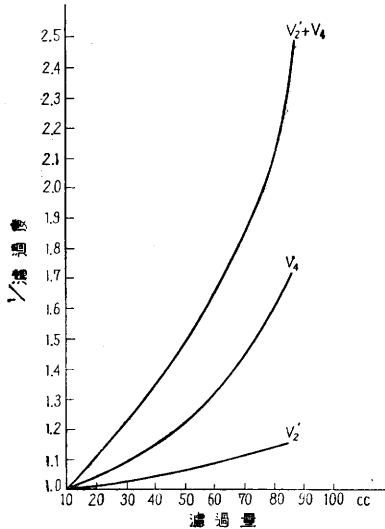


\* 例えば不溶解部分が濾過器の濾床の目をつまらせて、ゲル化したヴィスコースの濾過を著しく悪くする。

第5表  $V_2'$ ,  $V_4$  及び  $(V_2' + V_4)$  の粘度

ヴィスコース	$V_2'$	$V_4$	$V_2' + V_4$
粘度	32	30	28

第4図 ヴィスコースの濾過性(3)



その結果は第5表及び第4図に示す通りである。この場合もヴィスコースの濾過度を低下する因子の影響が累積して、混合ヴィスコースの濾過性は予想よりも遙かに悪くなる。即ち  $V_2' + V_4$  の濾過曲線は  $V_2'$  及び  $V_4$  の濾過曲線間に入らず、 $V_4$  よりも濾過性の悪い方にずれている。尚  $V_2$  を予め濾過したヴィスコースの濾過性は著しく改良されるが、之は BERGEK 及び OUCHTERLONY<sup>(11)</sup> 両氏がいうように、予め濾過することによつて破壊された集合二次粒子の再集合が比較的困難なためであろうか。

結局以上2例の実験結果から、ブナ・パルプのように解剖学的に不均質な繊維素原料から調製したヴィスコースの濾過性は、均質な繊維素原料から調製したヴィスコースのそれに較べて遜色があることがわかる。又ブナ・パルプを篩別してその最も微細部分を除去するだけでも、ヴィスコース用繊維素原料としての価値が相当高められることがわかる。

## VII 総 括

ブナ・パルプを水中篩を用いて  $>24$ ,  $24\sim48$ ,  $48\sim80$ ,  $80\sim150$ ,  $150\sim200$  メッシュの5部分 ( $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  及び  $F_5$ ) に分別し、各部分の収量、構成要素、組成、平均重合度、染色性、膨潤及び溶解の難易等を明かにし、又各部分から調製したヴィスコースの粘度、透明度及び濾過度を比較して、ブナ・パルプから得たヴィスコースが濾過性の悪い原因を追究した。

(1)  $F_1$  及  $F_2$  は略く原形を保有する木繊維から成り、 $F_3$  から  $F_5$  に至るに従つて破壊の程度の著しい木繊維を含む。導管節及びその破壊物は  $F_3$  及び  $F_4$  に現われる。髄線細胞及び柔細胞は  $F_4$  にも多少混在するが、主として  $F_5$  に現われる。

(2) 篩別した各部分の化学的組成は大差ないが、平均重合度は  $F_1$  から  $F_5$  に至るに従つて著しく低下する。

(3) DELAFIELD ヘマトキシリン染色により特によく染色される少数の木繊維が存在し、この繊維はヴィスコース化の際にも溶解し難い。塩化亜鉛ヨード染色により繊維素に若干の変質を認めたが、 $F_5$  に於ても明瞭な酸化繊維素の反応はなかつた。

(4) 酸化銅アンモニア溶液処理又はヴィスコース化時の膨潤及溶解の反応は  $F_1$  から  $F_5$  に至るに従つて遅延する。細く破壊された木繊維は念珠状膨潤を呈さない。導管節も亦念珠状膨潤を

呈さず、フィブリル化して溶解する。髄線細胞及び柔細胞は容易に膨潤しない。

(5) ヴィスコースに調製した際の不溶解物としては、ヘマトキシリンでよく染色した木繊維、木繊維の末端、フィブリル化したまま溶解しない木繊維の破片、導管節に由来すると思われる破片、一部の髄線細胞等が認められた。

(6)  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  及び  $F_5$  から調製したヴィスコース ( $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$  及び  $V_5$ ) の透明度は  $V_2 > V_3 > V_4 > V_5$ , 濾過度は  $V_4 > V_3 > V_2 > V_5$  の順であつた。ヴィスコースの濾過性を悪くする因子としては不溶解物と繊維素の異常な高重合度の部分のゲル化とが考えられる。

(7) これ等のヴィスコースの混合物の濾過度は、濾過性を悪くする因子の影響が累積して個々のヴィスコースよりも低下する。この理由でブナ・バルブのように構成要素が複雑な繊維素原料から調製したヴィスコースの濾過性は、針葉樹材バルブから調製したヴィスコースのそれに劣る。従つてブナ・バルブ中の最微細部分を除去することにより、ヴィスコース用繊維素原料としての価値の向上が期待される。

## VII 引 用 文 献

- (1) 右田伸彦・細井駿雄・飛垣六次郎: 繊維学会誌 **7**, 88 (1951)
- (2) 右田伸彦: パルプ及び製紙工業実験法 169~175, 492~493 (1943)
- (3) H. STAUDINGER: Z. Angew. Chem. **49**, 556 (1936)
- (4) 堀尾正雄・福田祐作・山下末雄・辰巳正雄: 工化 **46**, 1088 (1943)
- (5) C. DORÉE: The Methods of Cellulose Chemistry 127 (1933)
- (6) E. HÄGGLUND: Papierfabrikant **34**, 313 (1936) cf. G. JAYME and L. GROGGARD: Cellulosechem. **18**, 34 (1940)
- (7) E. HEUSER: Tappi **33**, 118 (1950)
- (8) 前田弘邦・大久保芳人: 繊維素工業 **17**, 19 (1940)
- (9) T. KLEINERT and V. MÖSSNER: Svensk Papperstidn. **51**, 541 (1948); C. A. **43**, 2770 (1949)
- (10) R. VUORI: Finish Paper Timber J. **27**, 376 (1945); C. A. **40**, 4879 (1946)
- (11) T. BERGEC and T. OUCHTERLONY: Svensk Papperstidn. **49**, 470 (1946); C. A. **41**, 3292 (1947)

## Résumé

The beech wood sulphite pulp was fractionated into five parts, i.e.  $>24$ ,  $24\sim48$ ,  $48\sim80$ ,  $80\sim150$  and  $150\sim200$  mesh fractions ( $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  and  $F_5$ ), and on each fraction yield, anatomical and chemical compositions, degree of polymerization,

reactivity for the stains, swellability and solubility were determined. The viscose solutions prepared from the fractions were also examined in their viscosity, clearness and filtrability. From the results of experiment the causes of poor filtrability of viscose prepared from hardwood pulp were discussed.

(1)  $F_1$  and  $F_2$  almost consisted of wood fibers which possessed the original shapes. Wood fibers found in  $F_3 \sim F_5$  were more or less broken down. Vessel members were found in  $F_3$  and  $F_4$ . Ray cells and parenchyma were mainly found in  $F_5$ , but a few of them were found in  $F_4$ , also.

(2) There were little difference between the chemical compositions of the five fractions. The degree of polymerization, however, decreased considerably from  $F_1$  to  $F_5$ .

(3) A few wood fibers in  $F_1$  and  $F_2$  were easily stained by the DELAFIELD hematoxylin method. These fibers were noticed to be hardly dissolved when the viscose solutions were prepared from the pulp fractions. The zinc chloride stain test showed that cellulose fibers of the fractions were more or less degenerated, but those even in  $F_5$  were negative for the oxycellulose test.

(4) The swellability and the solubility decreased in order of  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  and  $F_5$ . The fragments of wood fibers and vessel members showed no balloon swelling, which is characteristic for the normal cellulose fibers. Ray cells and parenchyma were hard to be swollen.

(5) The undissolved matters found in the viscose solutions consisted of wood fibers which were easily stained by DELAFIELD method, terminal ends and fragments of wood fibers, fragments of vessel members, some of ray cells and parenchyma.

(6) Among the viscose solutions  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$  and  $V_5$  which had been prepared from  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  and  $F_5$  respectively, the following tendencies were observed.

Clearness :  $V_2 > V_3 > V_4 > V_5$

Filtrability :  $V_4 > V_3 > V_2 > V_5$

The undissolved matters and gel-formation of cellulose materials, whose degree of polymerization were abnormally high, are considered to be main factors of hindering the filtrability of viscose solutions.

(7) The filtrabilities of mixture of these viscose solutions were poorer than the individual viscose solutions, because the factors of hindering the filtrability of



viscose were accumulated in the mixture of solutions. By this reason viscose solution of hardwood pulp, which is more ununiform than softwood pulp, is of poorer solubility. Therefore if hardwood pulp are purified by screening, its quality as a rayon pulp may be considered considerably improved.