パルプの叩解に関する研究(第2報)*

化学パルプに対する超音波処理の影響

岩崎 東一**・中野 準三***・臼田 誠人***・右田 伸彦***

Studies on Beating of Pulp (II)

Effect of Ultrasonic Treatment on Chemical Pulps

Tōichi Iwasaki, Junzō Nakano, Makoto Usuda and Nobuhiko Migita

Softwood sulphite and sulphate pulps were beaten by lampén mill and 25 kc and 400 kc ultrasonic waves, and dissolution of hemicellulose during the beating and fractional dissolution of the nitrated pulps were studied. The results are summarized as follows:

(1) The freeness change by lampén mill beating and 25 kc ultrasonic treatment proceeded in a similar manner, while 400 kc ultrasonic treatment gave only a slight freeness decrease after 6 hours treatment. The 25 kc ultrasonic treatment gave the highest water retention value when compared at the same treating time.

(2) The amount of the dissolved hemicellulose varied depending on the kind of treatment; 400 kc ultrasonic treatment gave higher dissolution than lampén mill beating and 25 kc ultrasonic treatment when compared at the same water retention value. No monosaccharides could be found in the dissolved parts. The main portion of the dissolved hemicellulose was xylan, and a small amount of glucomannan was found. In the case of 400 kc ultrasonic treatment, however, the proportion of xylan and glucomannan was almost 1:1.

(3) The fractional dissolution of nitrated sulphite and sulphate pulps were carried out in ethyl acetate-ethanol mixture. The solubility of the nitrated sulphite pulp was higher than that of nitrated sulphate pulp, and cellulose framework of the nitrated sulphite pulp started to dissolve at lower ethyl acetate concentration. The beating of pulps prior to the nitration increased the solubility of the cellulose framework, but no quantitative relationship between solubility and beating degree could be found.

I 緒 言

叩解によりパルプ繊維の受ける構造的変化としては、(1)膨潤、(2)ラメラの剥離、(3)フィブリル化、(4)切断などが挙げられるが、叩解の方法を変えた場合には、それらの現われ方に差ができる。Jayme^ら¹⁾は Piezo 型振動子による超音波処理と Jokro mill 叩解を比較して、前者は後者よりも少ない叩解度の変化で保水値の大きな増加が得られ、その傾向は周波数 300~500 kc の附近で最も大きいと述べている。

超音波の効果は周波数のほかに、発振機の出力、振動子の形、試料の量および濃度によっても変わり、さらに同一出力の発振機を使用した場合でも、周波数を変えると音波変換効率も変化する。超音波の力学的作

用は主としてキャビテーションによるものと解されてきた。しかしキャビテーションの効果は Rayleigh の理論²⁾における真空空洞の破壊から算出されるほど大きなエネルギーを持つものではなく、流体中の小気泡の膨脹・収縮振動によると考えられている。³⁾これによって水中に懸濁した繊維はazole応力を受けるが、ホーン型端子を有する磁歪型振動子を用いたエマルジョン乳化的実験によると、固体振動面との衝突現象が大きな役割をしている。したがってパルプ繊維を処理する際にも、この効果が加算される場合もあるであろう。

本研究においては、超音波処理とランペンミル叩解による繊維構造の弛緩、膨潤、ヘミセルロースの溶出などを比較した。

II 実験方法

II-1 試 料

エゾマツ・ドマツ混合チップ(混合比2:1)から

* 第1報 Svensk Papperstidning, 65, 795 (1965)

原稿受付 昭 42. 6. 15

** 三菱製紙株式会社技術部

*** 東京大学農学部パルプ学・木材化学研究室

Table 1 Lignin content and carbohydrate composition of sulphite and sulphate pulps

Pulp	Carbohydrate composition %						
	Klason lignin, %	Glucose	Mannose	Galactose	Arabinose	Xylose	Glucuronic acid
Unbleached softwood sulphite (spruce: fir=2:1)	3.8	86.2	10.1	none	none	3.7	+
Unbleached softwood sulphate (spruce: fir=2:1)	6.8	81.4	8.0	1.4	1.8	7.3	—

の USP および UKP を試料とした。両パルプのリグニン量および炭水化物組成を Table 1 に示す。これらのパルプは蒸解後、水分 32~33 % で保存されたものである。

II・2 超音波処理およびランペンミル叩解

超音波処理およびランペンミル叩解に先立ち、TAPPI 標準離解機を用いて試料パルプを濃度 1.2 % で 20 分間離解した。

超音波処理は超音波工業 K K 製広帯域超音波発生装置（発振周波数 25~2000 kc/s, 最大出力 200 W）で行なった。本実験には 25kc（磁歪型ニッケル振動子）、400 kc および 800 kc（圧電型チタン酸バリウム振動子）を使用し、出力を 140~150 W に調節した。濃度 0.3 % のパルプ懸濁液 500ml を内径 6.5cm の円筒形

ビーカーに入れ、磁歪型振動子の場合は振動子の先端をパルプ懸濁液中に入れて照射し、圧電型振動子の場合は振動子の上にビーカーを置き、ガラス壁を通して照射を行なった。いずれの場合も照射中は温和な攪拌を行なって繊維のフロキュレーションを防ぎ、容器の外側から水冷してパルプ懸濁液の温度を約 20°C に保った。

ランペンミル叩解はパルプ濃度 3 %（絶乾 24 g 相当量）、回転速度 300rpm で行なった。

II・3 フリーネスおよび保水値

フリーネスの測定には Canadian Standard Free-ness Tester を使用し、保水値の測定は Jayme⁴⁾ の遠心分離法に準じて行なった。

II・4 溶出ヘミセルロースの分布

超音波処理またはランペンミル叩解を行なったパル

Fig. 1 Relation between freeness and beating time

- USP, lampén mill beating
- △ USP, 25 kc ultrasonic treatment
- USP, 400 kc ultrasonic treatment
- UKP, lampén mill beating
- ▲ UKP, 25 kc ultrasonic treatment
- UKP, 400 kc ultrasonic treatment

Fig. 2 Relation between water retention value and beating time

- USP, lampén mill beating
- △ USP, 25 kc ultrasonic treatment
- USP, 400 kc ultrasonic treatment
- UKP, lampén mill beating
- ▲ UKP, 25 kc ultrasonic treatment
- UKP, 400 kc ultrasonic treatment

Fig. 3 Relation between freeness and water retention value

- USP, lampén mill beating
- △ USP, 25 kc ultrasonic treatment
- USP, 400 kc ultrasonic treatment
- UKP, lampén mill beating
- ▲ UKP, 25 kc ultrasonic treatment
- UKP, 400 kc ultrasonic treatment

ブ懸濁液を2号ガラス濾過器で濾過し、透明な濾液を減圧下約40°Cで濃縮後、真空デシケーター中で乾燥し、パルプ絶乾量に対する溶出率を求めた。

溶出ヘミセルロースを4%硫酸に溶解して沸騰湯浴上で4時間加水分解し、Saemanら⁵⁾の方法によりペーパークロマトグラフィーで分離、定量した。展開用濾紙は東洋濾紙 No. 51、展開剤として醋酸エチル：ピリジン：水=8:2:1を用いた。

II・5 硝 化

湿潤パルプをメタノール、アセトン、四塩化炭素の順に溶媒置換してから乾燥した。硝化には組成 HNO₃ 64%、H₃PO₄ 26%、P₂O₅ 10% の混酸を用い、乾燥パルプを100倍量の氷冷混酸中に撹拌しながら加え、2時間放置したのちに混酸を吸引濾過した。硝化パルプは冷水で3回、沸騰水で3回、メタノールで1回洗浄したのちに乾燥した。

II・6 分 別 溶 解

硝化パルプ0.25gに醋酸エチル・エタノール混合溶媒50mlを加え、20°Cで15時間振盪し、3号ガラス濾過器で濾過したのち、残渣を同組成の溶媒で洗浄して乾燥、秤量した。溶媒組成は醋酸エチルの容量比を0%から60%までの範囲とした。

II・7 分別溶解物の脱硝と糖類組成の分析

溶解部分を減圧濃縮したのち、アンモニア性エタノール中に分散し、硫化水素を約10時間吹き込んで脱硝した⁶⁾。脱硝試料は72%硫酸で20°C、2時間、さらに4%硫酸で沸騰湯浴上で4時間水分解し、Saemanら⁵⁾の方法に従って単糖類を分離、定量した。

III 結果および考察

III・1 フリーネスおよび保水値に対する影響

25kc、400kcおよび800kcの各周波数を用いた超音波処理とランペンミル叩解によるフリーネスおよび保水値の変化を第1図～第3図に示す。

叩解の初期にはランペンミル叩解と25kc超音波処理とによるフリーネスの変化はほぼ同一速度で進行するが、さらに叩解を進めると、25kc超音波処理ではランペンミル叩解よりも低いフリーネス

に達する。この変化点はUSPでは約1.5時間、UKPでは2時間であった。400kcおよび800kcの圧電型振動子による処理では、フリーネスの低下は極く僅かである(第1図)。

25kc超音波処理はランペンミル叩解に比較して、同一処理時間および同一フリーネスでは高い保水値を与える。25kc超音波処理における処理時間に対する保水値の変化は、逆S字形の曲線を示す(第2図)。この結果から超音波による繊維の膨潤は、繊維構造の損傷がかなり進んだのちに顕著に起こることが考えられる。圧電型振動子を用いる場合、保水値の経時的な増加の程度は、ランペンミルと類似の挙動を示す。しかしフリーネスの変化が非常に少ないため、第3図に見られるように、同一フリーネスで比較すると前2者よりも高い保水値を与える。

Jaymeら¹⁾は石英結晶板の圧電型振動子を使ってパルプを処理し、極めて少ないフリーネスの変化で高い保水値を得ている。本実験に用いたチタン酸バリウム振動子も同じ原理によるものであるが、Jaymeらの結果ほど保水値の著しい増加は認められなかった。しかし保水値の増加に対してフリーネスの変化が少ない点では、同じ傾向にあるといえる。これらの振動子による効果は超音波のキャビテーション効果と考えて

よいであろう。この場合繊維に加わる力はラメラあるいはフィブリルを剝離するほど大きくはなく、膨潤度を高めるに止まると考えられる。一方 Giertz ら⁷⁾ は超音波処理により、高度のフィブリル化が起こることを観察している。本実験でも 25 kc 磁歪型振動子を使った場合はフリーネスの著しい低下が起こっている。10～数 10 kc の周波数領域の超音波には磁歪型振動子が使われ、100～数 1000 kc の周波数領域の超音波には圧電型振動子が使われているが、前者の方が大きな破壊力を持つことが知られている。その理由としてキャピテーション効果の周波数依存性や振動子の形による相違、すなわち前者のホーン型先端部分による増幅作用などが挙げられていたが、最近のエマルジョン乳化に関する研究では固体振動面への衝突現象が、大きな役割をしていることが明らかになった。したがってパルプ懸濁液を磁歪型振動子で処理する場合、繊維の振動面への衝突の効果が関与していることも考えられる。また叩解速度は発振機の出力によっても変わることが予想される。

III・2 叩解によるヘミセルロースの溶出

叩解によるヘミセルロースの溶出を検討した従来の報告によると、N材およびL材パルプともほとんどキシランだけが溶出し、溶出量は1%前後である⁸⁾。本実験ではランペンミル、25 kc 超音波および 400 kc 超音波を用いて USP および UKP をそれぞれ1時間お

Fig. 4 Dissolution of carbohydrates by beating

- USP, lampén mill beating
- △ USP, 25 kc ultrasonic treatment
- USP, 400 kc ultrasonic treatment
- UKP, lampén mill beating
- ▲ UKP, 25 kc ultrasonic treatment
- UKP, 400 kc ultrasonic treatment

よび4時間処理し、ヘミセルロース溶出量とその糖組成を求めた。

第4図は保水値と溶出ヘミセルロース量との関係を示し、ランペンミルおよび25kc超音波による溶出量はほぼ同じ曲線ののるが、400kc超音波による溶出量は前2者よりも多い。遠心分離法で測定される保水値には、ゲルの膨潤によるものと細胞壁内の隙間に毛細

Table 2 Dissolution of carbohydrates from sulphite pulp by beating

Type of treatment	Time hr	CSF ml	WRV %	Dissolved amount %	Carbohydrate composition, %				Molar ratio Mannose to xylose
					Glucose	Mannose	Xylose	Glucuronic acid	
Lampén mill beating	1	185	331	0.63	tr.	tr.	100	+	0 : 100
	4	50	384	0.86	5.2	4.4	90.4	+	1 : 24.8
Ultrasonic treatment, 25 kc	1	215	430	1.01	5.6	5.4	89.0	+	1 : 19.8
	4	10	697	1.35	8.6	5.4	86.0	+	1 : 19.1
Ultrasonic treatment, 400 kc	1	700	250	0.76	32.0	32.0	36.0	+	1 : 1.4
	4	680	326	1.05	37.5	25.0	37.5	+	1 : 1.8

Table 3 Dissolution of carbohydrates from sulphite pulp by beating

Type of treatment	Time hr	CSF ml	WRV %	Dissolved amount %	Carbohydrate composition, %					Molar ratio Mannose to xylose
					Glucose	Mannose	Galactose	Arabinose	Xylose	
Lampén mill beating	1	360	280	0.51	14.7	9.0	tr.	7.3	69.0	1 : 9.2
	4	165	360	0.77	10.8	9.6	tr.	11.2	68.3	1 : 8.5
Ultrasonic treatment, 25 kc	1	400	324	0.77	14.5	13.8	2.1	8.3	62.2	1 : 5.4
	4	40	503	1.18	16.1	10.6	3.0	10.0	60.2	1 : 6.8
Ultrasonic treatment, 400 kc	1	720	260	0.49	41.2	26.9	5.9	8.2	38.7	1 : 1.7
	4	700	300	0.86	36.6	25.0	2.2	6.7	29.5	1 : 1.4

管水として保持されるものがあるが、400 kc 超音波の場合には 25 kc 超音波あるいはランペンミルの場合よりもヘミセルロースの膨潤が進んでいると推定される。溶出物をペーパークロマトグラフィーで展開した結果、単糖類は検出されなかった。このことは超音波処理およびランペンミル叩解において、解重合は非常に少ないか、または全く起こっていないことを示す。

第2および3表から明らかなように、25 kc 超音波処理とランペンミル叩解によって溶出するヘミセルロースは、USP では大部分がグルクロノキシランであり、UKP ではアラビノグルクロノキシランである。いずれの場合も少量のグルコマンナンが溶出している。400 kc 超音波処理においてはグルコマンナンの溶出率が高く、マンノースとキシロースのモル比は USP で 1:1.4~1.8, UKP では 1:1.4~1.7 である。この事実からも400 kc 超音波処理は前2者よりもヘミセルロースの膨潤を促進する傾向があり、一般には抵抗性なグルコマンナンの溶出を容易にしていることが認められる。これらの処理において、溶出物中のグルコースとマンノースの含有率は、グルコマンナンの組成から推定される両者の比率よりもグルコースが多く、明らかに少量のセルロースが溶出していることがわかる。恐らく蒸解によって崩壊したセルロースの一部が溶出するものと考えられる。

III・3 硝化パルプの分別溶解

未叩解の硝化 USP および UKP の醋酸エチル・エタノール混合溶媒による分別溶解を第5図に示す。USP は UKP よりも溶解性が高く、低い醋酸エチル濃度で立ち上がり点が現われる。溶解曲線の立ち上がり点は USP で醋酸エチル濃度 45%, UKP で醋酸エチル濃度 50 % であり、この点を境として溶解物をそれぞれ二つのフラクションに分別した。各フラクションを脱硝したのちに加水分解し、構成糖類を定量した結果が第4表である。両フラクションのグルコース含有率から明らかなように、溶解曲線のなだらかな部分では主としてヘミセルロースが溶解し立ち上がり点以後にセルロースの溶解が始まる。したがって立ち上がり点の位置はセルロース・フィブリルの溶解の難易性

を表わしていると解釈できる。⁶⁾ 硝化 UKP が硝化 USP より難溶性であることは、これらの原パルプ中でのセルロース・フィブリルの凝集性や繊維外層の性

Fig. 5 Dissolution curves for nitrated sulphite and sulphate pulps

○ USP
● UKP

Fig. 6 Dissolution curves for nitrated sulphite pulp

○ Unbeaten
△ Beaten in lampén mill for 1 hr
□ Beaten in lampén mill for 4 hrs

Table 4 Carbohydrate obtained by fractional dissolution of nitrated pulps

Pulp	Combined fractions, % Ethylacetate	Carbohydrate composition, %				
		Glucose	Mannose	Galactose	Arabinose	Xylose
Unbleached sulphite	0~45%	13.4	59.1	none	none	34.7
	50~55%	59.5	30.0	none	none	10.5
Unbleached sulphate	0~50%	17.1	45.7	2.8	4.8	29.5
	55~60%	53.4	25.9	tr.	2.9	17.8

質などを反映しているものと考えられる⁹⁾。

第6図～第11図はランペンミル、25 kc 超音波および 400 kc 超音波でそれぞれ1時間および4時間処理したのち、硝化したパルプの分別溶解曲線のなだらかな部分は叩解の前後で大差ないが、立ち上がり点が明らかに低醋酸エチル濃度側に移動している。すなわちヘミセルロースの溶解性は叩解によって大きな影響を

受けていないが、セルロース・フィブリルの溶解性は叩解によって増大している。これは叩解によってラメラ間あるいはフィブリル間の結合が切れた状態で溶媒置換して乾燥した結果、それらの間に空隙が生じ、溶媒に対してアクセシブルな表面が増加したためであろう。1時間叩解と4時間叩解では溶解曲線に大きな差は見られず、したがってフリーネスあるいは保水値との間に定量的な関係が得られなかった。

Fig. 7 Dissolution curves for nitrated sulphite pulp
○ Unbeaten
△ Treated by 25 kc ultrasonic waves for 1 hr
□ Treated by 25 kc ultrasonic waves for 4 hrs

Fig. 9 Dissolution curves for nitrated sulphite pulp
● Unbeaten
▲ Beaten in lampén mill for 1 hr
■ Beaten in lampén mill for 4 hrs

Fig. 8 Dissolution curves for nitrated sulphite pulp
○ Unbeaten
△ Treated by 400 kc ultrasonic waves for 1 hr
□ Treated by 400 kc ultrasonic waves for 4 hrs

Fig. 10 Dissolution curves for nitrated sulphite pulp
● Unbeaten
▲ Treated by 25 kc ultrasonic waves for 1 hr
■ Treated by 25 kc ultrasonic waves for 4 hrs

Fig. 11 Dissolution curves for nitrated sulphite pulp

- Unbeaten
- ▲ Treated by 400 kc ultrasonic waves for 1 hr
- Treated by 400 kc ultrasonic waves for 4 hrs

IV 総 括

針葉樹 USP および針葉樹 UKP のランペンミル叩解および超音波処理による保水値の変化、ヘミセルロースの溶出および硝化パルプの分別溶解曲線を調べ、次の結果を得た。

(1) ランペンミル叩解と 25 kc 超音波処理とはほぼ同じ速度で濾水度の低下が進行するが、400 kc 超音波処理では極く僅かしか濾水度が低下しない。

(2) 保水値の増加は 25 kc 超音波処理が最も大きく、ついで 400 kc 超音波処理、ランペンミル叩解の順で

ある。

(3) 保水値の変化に対するヘミセルロースの溶出量はランペンミル叩解と 25 kc 超音波処理ではほぼ同程度で、400 kc 超音波処理では多い。

(4) 溶出ヘミセルロースの組成は、ランペンミル叩解と 25 kc 超音波処理の場合は大部分がキシランであり、400 kc 超音波処理の場合はキシランおよびこれとほぼ同量のグルコマンナンである。

(5) 未叩解の SP と KP を硝化し、醋酸エチル・エチルアルコール混液による分別溶解を行なった結果、SP は KP よりも高い溶解度を与えた。

(6) 叩解および超音波処理によって硝化パルプの溶解度は、醋酸エチルの高濃度側で増加する。この場合、溶解度の増加に寄与するのは主としてセルロース部分である。

文 献

- 1) G. Jayme & K. Rosenfeld: Das Papier 9, 296 (1955)
G. Jayme, H. Crönert & W. Neuhaus: Das Papier 13, 578 (1959)
- 2) L. Rayleigh: Phil. Mag. 6, 94 (1917)
- 3) 佐多直康, 奥山春彦: 高分子実験学講座(10巻) 共立出版社 (1965) p. 254.
- 4) G. Jayme: Das Papier 12, 90 (1958)
- 5) J. F. Saeman, W. E. Moore, R. L. Mitchell & M. A. Mitchell: Tappi 37, 336 (1954)
- 6) E. Dymling, H. W. Giertz & B. G. Ranby: Svensk Papperstidn. 58, 10 (1955)
- 7) W. H. Algar & H. W. Giertz: Svensk Papperstidn. 51, 54 (1951)
- 8) E. Sjöström & H. Haglund: Svensk Papperstidn. 66, 718 (1963)
戸田久昭: 繊維学会誌 15, 175
- 9) 中尾統一, 奥村英昭, 右田伸彦: 繊維学会誌 15, 175 (1959), 中尾統一, 白田誠人, 右田伸彦: 繊維学会誌 15, 270 (1959)

新製品紹介

ミ ク ロ ア ジ タ ー

島崎製作所製

本機はインペラーに円盤付タービン翼を使用し、固定案内羽根の中に内蔵してある。攪拌液は攪拌軸に沿ってインペラーに吸いこまれ、インペラーの切線方向に吐出され、さらに固定された案内羽根によって半径方向の流れが放射状になる時に、インペラーと案内羽根の間で、はげしい衝突を起こし、良好な攪拌効果が発生する。すなわち分散、剪断作用をおこし、精密微細に混合をすることができる。

用途は次のとおりである。

1. 高速精密攪拌 比重差の大きい液の攪拌、液と液反応、乳化、触媒の分散、吸着剤の分散浮遊
2. 粉体結晶体の溶解 染料、顔料の分散、CMC 粉乳溶解、砂糖の急速溶解
3. 気-液反応 酸化、水添、炭酸塩化、発酵