製紙用麻類の構造について (第3報)*

叩解による非木材繊維の繊維形態およびシートの変化

三島製紙㈱研究所 原 啓 志
東京農工大学農学部 大 江 礼三郎

Study on the Morphology of Paper-making Hemps. III The Effect of Beating on the Structure of Fibre Walls and Hand-sheets from Non-wood Fibres.

Hiroshi Hara

Research Laboratory, Mishima Paper Co., Ltd.

Raysabro Oye

Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology.

Fibres of flax waste and kenaf bark were studied on their morphological changes during pulping and beating by means of scanning electron microscopy and specific surface measurement. Following results were obtained.

1) Flax fibres were frozen smashed in liquid nitrogen and gently delignified with chlorite-acetic acid solutions. Thus middle lamellae and the primary walls were removed and disappeared, then the secondary walls with fibrils of about 10° inclined S helics were exposed. These fibrils were split into fibril bundles of one to several μm width parallel to the fibrillar angle. Moreover, the secondary walls were delaminated easily to separate.

2) Kenaf fibres, which were treated as flax fibres, exposed the secondary walls with fibrils of Z helics of about 10° . However, no fibril bundle was observed. This can be considered that a cohesion force between fibrils of kenaf fibres is stronger than that of flax fibres.

3) At the same freeness level, specific surface area of handsheet from flax fibres was larger than that of kenaf. This is because flax fibre is more subjected to the external fibrillation, so fibril bundles and fibrils are easily separated from a parent fibre to form a closed sheet structure.

On the other hand, kenaf fibres are least changed macroscopically during pulping and beating, so fibres are the main geometrical component of the sheet structure.

凍結粉砕、亜塩素酸ナトリウム・酢酸による脱リグニンを行った亜麻とケナフの繊維を凍結真空乾燥後走査電子顕微鏡で観察し、繊維の特性および処理による繊維の形態変化について検討した。

さらに、亜麻とケナフの中性亜硫酸塩パルプを叩解し、得られた手すきシートについて比表面積を測定し叩解による繊維の形態変化とシート構造との関係を検

討した。

亜麻繊維は、凍結粉砕・亜塩素酸処理により中間層、1次壁が消失し、Sヘリックスで約 10° のフィブリル傾角を有する2次壁が露出し、接線方向、放射方向に各々1~数 μm の単位で、フィブリル傾角にそって裂開し、フィブリルおよびフィブリルバンドルが生成することが観察された。

* 本報告の一部は ACS/CSJ Chemical Congress (1979. 4. ホノルル) で発表した。

一方、ケナフ繊維は同様の処理により、中間層、1次壁が消失または一部剥離し、Zヘリックスで約 10° のフィブリル傾角を有する2次壁が露呈するが、2次壁の裂開はみられなかった。

また同一叩解度における手すきシートの比表面積は亜麻の方が大きい値を示した。

以上の結果から、亜麻繊維は、2次壁のフィブリル間凝集力が弱く、外部フィブリル化し易いが、ケナフ繊維は2次壁の構造およびフィブリル間凝集力が亜麻繊維と異なり、外部フィブリル化し難いことが推察された。

1. 緒言

現在、種々の非木材植物繊維が、特殊紙の製造などに利用されており、その繊維はそれぞれ形態的に特徴を有している^{1)~4)}。

木材繊維については、その形態、組成、あるいは蒸解、叩解による繊維構造の変化および得られるシートの構造について、詳細に検討されているが^{5)~11)}、非木材繊維については、まだ不明な点が少なくない。

第1報などにおいて、亜麻等の茎の構造および構成する細胞の種類と形態について報告した^{12)~14)}。

第2報¹⁵⁾では、亜麻およびケナフパルプについて、叩解による繊維の形態変化を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察し、紙質との関係を検討した。さらに水銀圧入法により、シートの空隙構造を検討した。

本報では、凍結粉碎、亜塩素酸ナトリウム・酢酸処理を行った亜麻およびケナフ繊維の形態を、試料を凍結真空乾燥法により、湿潤時に近い状態で、SEMで検鏡し、繊維の特徴と蒸解、叩解等が繊維形態に与える影響を検討した。

また、亜麻およびケナフ叩解パルプから得られる手すきシートの比表面積を測定し、叩解による繊維の形態変化、シート構造の変化を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

(1) じん皮繊維の凍結粉碎および亜塩素酸による脱リグニン処理

中国産亜麻くず (*Linum usitatissimum*) およびベトナム産ケナフじん皮部Cグレード (*Hibiscus cannabinus*) を、液体窒素中に浸漬し、凍結後ただちに金属製乳ばちで粉碎を行った。この操作を繰り返した後、ふるい分けし、60メッシュ通過80メッシュ残留分の繊維をソックスレー抽出器を用いてアルコールベンゼン混合液で抽出した後、その0.2gを分取し、亜

Table 1 Pulping conditions¹⁵⁾

	Flax waste	Kenaf (c)
Cooking		
Na ₂ SO ₃ %	23	25
Na ₂ CO ₃ %	2	2.5
Liq. ratio	6	7
Pressure kg/cm ²	9	7
Time hr.	8	6
Post cooking pH	8.5	7.9
Brightness %	61.5	47.6
Yield %	65.8	66.6
Bleaching		
Available Cl %	2.5	5
Pulp conc. %	3	3
Temp. °C	40	40
Time hr.	4	4
Post bleaching pH	7.5	7.7
Brightness %	80	75.4

塩素酸ナトリウム・酢酸による脱リグニン処理を3回繰り返した。

得られた試料の1部を試験管に移し、純水中に浸漬後、約 -200°C で凍結真空乾燥し、SEM観察用試料とした。

(2) じん皮繊維のパルプ化および手すきシートの作製

中国産亜麻くずおよびベトナム産ケナフじん皮部を表1に示すような中性亜硫酸塩法で蒸解、離解、漂白を行った。

得られたパルプを、TAPPI試験法標準ビーターを用いて叩解を行い、各叩解度において手すきシートを作製した。

2.2 凍結粉碎・亜塩素酸塩脱リグニン繊維の走査電子顕微鏡による観察

2.1の(1)で得られた凍結粉碎後、亜塩素酸塩で脱リグニンした繊維を両面テープを用いてSEM用カーボン試料台に貼付し、金イオンコーティング後、日立一明石MSM 4C-101型走査電子顕微鏡により、加速電圧15kV、倍率1,000~10,000倍で繊維の形態、構造を観察した。

2.3 手すきシートの比表面積測定

2.1の(2)で得られた叩解パルプの手すきシート約0.1gを精ひょう後、島津製作所・マイクロメリティックス製オーア式比表面積細孔分布解析装置2100D型により、クリプトン低温ガス吸着B. E. T.法でシートの比表面積を測定した。

Fig. 1 Scanning electron micrograph showing freeze dried flax fibre after mechanical and chemical treatments. (a)

Fig. 3 Scanning electron micrograph showing freeze dried flax fibre after mechanical and chemical treatments. (c)

Fig. 2 Scanning electron micrograph showing freeze dried flax fibre after mechanical and chemical treatments. (b)

Fig. 4 Scanning electron micrograph showing freeze dried flax fibre after mechanical and chemical treatments. (d)

3. 結果と考察

3.1 亜麻 および ケナフじん皮繊維の形態と構造の観察

亜麻とケナフのじん皮繊維を凍結粉碎した後、亜塩素酸ナトリウム・酢酸により脱リグニン処理を行って、各繊維の形態と構造を繊維表面、繊維軸に垂直な破断面、繊維軸に平行な裂断面の SEM 像から観察した。

その検鏡結果（2次電子像）を図1～図7に示す。

亜麻繊維は、一般のじん皮繊維植物と同様に、その茎の表皮に近い節部に束を成して環状に存在するが、紡績の前工程である Scutting（打麻）、hackling（櫛

理）後の亜麻くずに含まれるじん皮繊維は、繊維が数本から数10本の単位で集合して1つの束を形成しており、繊維—繊維間に中間層が存在し、かつ繊維の外側に1次壁が存在することが観察されている¹⁹⁾。

この亜麻くずの繊維を凍結粉碎し、亜塩素酸塩で処理すると、図1、2、5に示すように、繊維の表面は、2次壁と考えられるSヘリックスで約10°のフィブリル傾角を有する細胞壁が表面に露呈し、中間層、1次壁は除去されていることが観察される。

これは、亜麻繊維の中間層および1次壁が薄層で、亜塩素酸のような温和な化学処理によって容易に消失するためと考えられた。

Fig. 5 Scanning electron micrograph showing freeze dried flax fibre after mechanical and chemical treatments. (c)

さらに、これらの処理により、繊維がほうき状に裂け拡がること(図3)、繊維壁の1部が接線方向に剥離すること(図4)が観察されたが、これは亜麻繊維2次壁のフィブリルおよびフィブリルの集合体であるフィブリルバンドルが繊維から分離し易いこと、厚さ数 μm のラメラが壁から剥離し易いことによると考えられた。

一方、ケナフ繊維は、図6、7に示すように、亜麻と同様の処理を行うと、中間層、1次壁が消失または剥離し、露呈した2次壁と思われる表面のフィブリルがZヘリックスで傾角約 10° を示すことが観察されたが、亜麻にみられたような2次壁のフィブリルおよびフィブリルバンドルの裂開、分離は観察されなかった。このためケナフじん皮繊維2次壁のフィブリル-フィブリル間の凝集力は亜麻の場合より強いのか、あるいは細胞壁の構造が異なることが推定された。

3.2 手すきシートの構造と構成するじん皮繊維の形態

蒸解後、パルプを叩解して得られる亜麻およびケナフのじん皮繊維の手すきシートは異なった紙質を示すが、亜麻のシートは、特に不透明度、比引裂強さが高く、ケナフのシートは裂断長、伸び、比破裂強さが高いことが特徴的である(表2)。

また表3に示すように、この手すきシートについて比表面積を測定した結果では、亜麻パルプから調製したシートの方が同一叩解度においてケナフパルプから調製したシートより大きな値を示した。これは主として、前述(3.1)の蒸解とは異なる温和な条件で脱リグニン処理して調べたため、亜麻及びケナフ繊維の特性

Fig. 6 Scanning electron micrograph showing freeze dried kenaf fibres after mechanical and chemical treatments. (a)

Fig. 7 Scanning electron micrograph showing freeze dried kenaf fibres after mechanical and chemical treatments. (b)

の違いに起因すると考えられた。つまり、亜麻繊維はフィブリル間凝集力が弱いため、亜麻パルプを叩解すると、主として外部フィブリル化を生じ、繊維壁から細いフィブリルとフィブリルバンドルが分離して、それらが互いに絡み合い結合してシートを形成するのに対し、ケナフパルプ繊維は、繊維の特性として、フィブリル間凝集力が強く、亜麻と異なった細胞壁構造を有するため、叩解により、主として内部フィブリル化を生じ、ポーラスでシートの比表面積が小さく、結合強度の強いシートを形成するものと考えられた。

以上の各繊維の特性およびパルプ繊維の叩解による形態変化、シート構造の変化は、パルプの保水値(W. R. V.), EWNN 溶解度¹⁷⁾、凍結真空乾燥パルプ繊維のSEMによる観察、手すきシートの紙質および水銀圧入法によるシートの細孔分布の測定などから推定された結果と一致した。

Table 2 Properties of hand-sheets from flax and kenaf pulp¹⁵⁾

		Kenaf				Flax				LBKP	NBKP
Freeness	°SR	10	30	50	60	37	56	69	92	75	76
Basis weight	g/m ²	60.5	60.6	59.5	59.8	36.2	56.3	53.7	57.2	39.7	40.2
Caliper	μm	163	129	116	112	91	126	100	80	58	64
Density	g/cm ³	0.37	0.47	0.51	0.53	0.40	0.45	0.54	0.72	0.68	0.63
Opacity	%	69.0	70.0	19.0	69.0	61.0	76.5	73.3	72.2	60.4	53.9
Air permeability	sec/100cc	1.0	3.0	69.0	74.5	2.7	51.2	165	10,700	1,296	1,764
Breaking length	km	3.93	8.95	9.64	9.90	3.38	4.70	5.50	8.68	6.97	10.40
Stretch	%	2.4	2.8	3.0	3.5	1.6	2.6	2.8	4.4	3.9	2.8
Burst factor		2.46	6.37	7.70	8.11	2.48	3.41	4.24	5.62	3.93	6.81
Tear factor		319.7	260.9	210.7	191.6	350.8	—	197.4	101.0	41.0	66.8
Stiffness	cm	—	23.3	21.9	20.9	12.3	16.2	17.0	16.8	12.4	13.7
Zero-span breaking length	km	—	11.8	12.1	11.7	9.2	10.8	10.3	9.1	—	—
W. R. V.	%	—	141	122	133	90	—	93	114	—	—

4. 総 括

亜麻とケナフ繊維について、蒸解、叩解等のパルプ化処理における形態的特性変化を調べるため、凍結粉碎処理、亜塩素酸ナトリウム・酢酸処理繊維の走査電子顕微鏡観察およびパルプの手すきシートの比表面積測定を行い、以下の結果を得た。

1) 亜麻繊維は、凍結粉碎と亜塩素酸塩による温和な脱リグニン処理により、中間層、1次壁が消失し、Sヘリックスで約10°フィブリル傾角を有する2次壁が露呈するとともに、2次壁は接線方向、放射方向に各々1〜数μmの単位でフィブリル傾角に沿って裂開し、フィブリルバンドルが生成する。さらにラメラの分離による空隙が生じ、剥離し易くなる。

2) ケナフ繊維は、凍結粉碎・亜塩素酸塩による脱リグニン処理により、中間層、1次壁が消失、又は剥離し、Zヘリックスで約10°のフィブリル傾角を有する2次壁が露呈するが亜麻繊維とは異なり、フィブリルバンドルの生成はない。

これはケナフ繊維2次壁のフィブリル-フィブリル間凝集力が亜麻より強く、亜麻と異なった壁構造を有するためと考えられる。

3) 同一叩解度における手すきシートの比表面積は、亜麻の方が大きい。これは亜麻繊維は外部フィブリル化を起し易いため、細いフィブリル、フィブリルバンドルが繊維から分離し、各々が絡み合ってシートを構成するためである。

一方、ケナフは蒸解、叩解による繊維の外観的な形態変化が少なく、もとの繊維形態を残したまま、主と

Table 3 Specific surface area of hand-sheets from flax and kenaf neutral sulphite pulps.

Pulp	Freeness (°SR)	Specific surface area (m ² /g)
Flax	56	1.02
	70	1.13
Kenaf	30	0.60
	60	0.65

して繊維が交差してシートを構成する。

謝 辞

オーア式比表面積細孔分布解析装置による比表面積の測定に御協力頂いた株式会社島津製作所の皆様に感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Jeyasingam; Paper Trade Journal, **158** (46) 28~31 (1974)
- 2) H. Vila; La Papeterie, **98** (4) 186~192 (1976)
- 3) H.S. Dugal; Appita, **29** (4) 262~266 (1976)
- 4) R. Jensen; La Papeterie, **96** (9) 562~565 (1974)
- 5) J. P. Casey; "Pulp and Paper", Interscience Publishers (1960)
- 6) H. W. Emerton; "Fundamentals of the Beating Process", BP and BIRA, Kenley, (1957)

- Marshall Press Ltd.,
- 7) J. E. Stone and A. M. Scallan; Pulp and Paper Magazine of Canada, **66** (8) T-407-T-414 (1965)
- 8) J. E. Stone, A. M. Scallan and G. M. A. Aberson; *ibid*, **67** (5) T-263-T-268 (1966)
- 9) D. H. Page and J. H. De Grèce; Tappi, **50** (10) 489~495 (1967)
- 10) D. C. McIntosh; Tappi, **50** (10) 482~488 (1967)
- 11) A. J. Kerr and D. A. I. Goring; Cellulose Chemistry and Technology, **9** 563-573 (1975)
- 12) 原; 紙パ技協誌, **30** (10) 548~553 (1976)
- 13) 原; 第38回紙パ技術協会研究発表会 (1976) 要旨集 p. 30
- 14) ラム, 大江, 原; 繊維学会昭和52年年次大会研究発表会要旨集 p. 77
- 15) 原; ラム, 大江; 紙パ技協誌, **32** (10) 599~606 (1978)
- 16) 原; 未発表
- 17) ラム, 原, 大江; 第23回リグニン化学討論会 (1978) 講演要旨集, p. 109~111
-