製紙用麻類の構造について (第 5 報)*

叩解によるリグニンと炭水化物の組成変化

三島製紙(株)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. V*. The Characteristic's Changes of Carbohydrates and Lignin During Beating.

Hiroshi Hara

Research Laboratory, Mishima Paper Co., Ltd.

Raysabro Oye

Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology

Flax waste, kenaf bark and mixed domestic hardwood chips were cooked by neutral sulphite and sulphate process and beaten by a PFI mill and a Lampén mill.

Rate of freeness decrease of kenaf pulp during beating was found to be the highest, followed by hardwood and flax pulps. Generally, freeness of kenaf pulp was always lower at the same beating level compared with hardwood and flax pulps.

Neutral sulphite pulps showed lower freeness than sulphate pulps, notwithstanding method of beating. Among these types of pulp, kenaf pulps were most easily beaten and swollen.

During beating, no significant amount of lignin and hemicellulose were dissolved out from pulps. Thus, change of paper properties by beating was interpreted mainly due to changes of the fibre structure, not of chemical compositions of fibres.

亜麻, ケナフ, 広葉樹材をクラフト法, 中性亜硫酸塩法でパルプ化し, 得られたパルプを PFI ミル, ランペンミルを使用して叩解を行った。

叩解による沝水性の低下の割合は, ケナフパルプが最も大きく, 広葉樹材パルプ, 亜麻パルプの順であった。全般的にケナフパルプが最も沝水性が低く, 広葉樹材パルプ, 亜麻パルプの順であった。

パルプ化法による影響では, 中性亜硫酸塩パルプは, 低い沝水性を示し, クラフトパルプが叩解され難かった。

繊維の種類では, ケナフパルプが最も叩解され易く, 膨潤もし易い。

叩解によるパルプ中のリグニン, ヘミセルロースの溶出は, ほとんど見られなかった。このため叩解による紙質の変化は, 主としてパルプ繊維の構造変化によるものと推察された。

1. 結 言

製紙用に利用されている, あるいはその利用が考えられている非木材植物資源は多数あるが, その中の亜麻とケナフをパルプ化後, 叩解し, 手すきシートを作製し, その紙質を比較したところ両者の間には特徴的な差が見られた。

すでに, 叩解によるフィブリル化の差と紙質の差に

* 本報告の一部は第 23 回リグニン化学討論会で発表した (1978.11)

ついては、検討を行っている¹⁾ので本報では、叩解方法、パルプ化法等の違いによる叩解挙動の差、叩解によるリグニン、炭水化物の組成変化について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

中国産亜麻くず (*Linum usitatissimum*) およびベトナム産ケナフ靱皮部 C グレード (*Hibiscus cannabinus*)、国内雑広葉樹チップを、オートクレーブを用いて、クラフト法、中性亜硫酸塩法で蒸解後、離解、漂白を行った (表1)。

2.2 叩解試験

2.1 で得られたパルプについて、PFI ミル、ランペンミルを用いて叩解を行った (表2)。

叩解したパルプの保水度を J. TAPPI No. 26-m に従い測定した。

2.3 パルプ中のリグニンの測定

2.2 で調製された各パルプ約 1 g を精ひょう後ガラス製乳鉢に移し取り、硫酸リグニンを測定した²⁾。

2.4 パルプ中の炭水化物の測定³⁾⁴⁾

2.3 で得られた溶液を正確に 1 l とし、この溶液を 300~500 cc、ホールピペットではかり取り、イノシトール 0.1 g を精ひょうして加える。

つぎに飽和酸化バリウムで中和し、さらに水素化ホウ素ナトリウムで還元する。反応後過剰の水素化ホウ素ナトリウムを酢酸で分解した後メチルアルコールを使って減圧濃縮、乾燥する。

無水酢酸と濃硫酸を混合して添加し、アセチル化した後、ジクロルメタンで抽出し、減圧濃縮後、残渣を 1~2 μ l のジクロルメタンに溶解し、ガスクロマトグラフ用試料とする。

ガスクロマトグラフィーは、2 m $\times$ 3 mm. i. d. のガラスカラムを使用して、充てん剤は ECNSS-M 3 % Gaschrom Q[®] 100/120、温度 200°C で行った。

定量は、内部標準として加えたイノシトールの重量とピークより、次式に従い、内部標準ピーク面積法で行った。

$$\text{炭水化物 (\%)} = \frac{C \times I \times F \times 100}{R \times S \times H \times k}$$

ここで

Table 1 Cooking condition

		Cooking condition				
		hardwood	Kenaf		Flax	
		Sulphate pulp	Sulphate pulp	Neutral Sulphite pulp	Sulphate pulp	Neutral Sulphite pulp
active alkali	%	17.5	20	—	20	—
Sulfidity		25	25	—	25	—
Na ₂ SO ₃	%	—	—	25	—	25
Na ₂ CO ₃	%	—	—	2.5	—	2.5
liquor ratio		1 : 4	1 : 7	1 : 7	1 : 7	1 : 7
temperature	°C	170	170	170	170	170
cooking time	hr	1	2	6	2	6
yield	%	47.8	58.3	60.9	62.2	66.1
Kappa No.		18.03	17.07		4.54	

Table 2 Beating condition

		PFI mill	Lampén mill
weight of specimen (b. d.)	g	22.5	22 $\pm$ 0.5
consistency	%	10	3
load (line pressure)	kg/cm	3.4	—
clearance	mm	0.6	—
revolution speed	r.p.m.	mill house 710 roll 1,460	3,000
revolution speed at beating surface	m/sec	5.5	—
beating time (revolution)	hr	(0~5,000)	0~10

C=各ピークのガスクロマトグラム面積

R=イノシトールピークのガスクロマトグラム面積

I=イノシトールの重量

S=試料の絶乾重量

F=多糖類から単糖に重量変換するファクター
(ペントース: 0.88, ヘキソース: 0.90)

H=加水分解ファクター (表3)

k=検量線より得られる値 (表3) を表す。

Table 3 Hydrolysis survival and calibration factors

	H	k
glucose	0.974	0.842
galactose	0.972	0.732
mannose	0.962	0.960
xylose	0.912	0.835
arabinose	0.953	0.951
rhamnose	0.970	0.728

Table 4 Relation between freeness and revolution of PFI mill

	hardwood	Kenaf		Flax	
	Sulphate pulp	Sulphate pulp	Neutral Sulphite pulp	Sulphate pulp	Neutral Sulphite pulp
PFI mill (rev.)	C.S.F. (ml)	C.S.F. (ml)	C.S.F. (ml)	C.S.F. (ml)	C.S.F. (ml)
0	668	660	520	735	575
1,000	620	538	400	—	—
3,000	575	440	270	—	—
5,000	530	380	190	—	—

3. 結果および考察

3.1 叩解試験

PFI ミル叩解における、各パルプの PFI ミル回転数と沝水性の関係を表 4、図 1 に示す。

図 1 に示すように、PFI ミル回転数が増加すると、沝水性は低下するが、その低下割合は、広葉樹材のクラフトパルプが小さく、ケナフのクラフトパルプの方が大きい。また、ケナフのクラフトパルプと中性亜硫酸塩パルプを比較するとほぼ同じ傾向を示すが、中性亜硫酸塩パルプの方が低い沝水性を示す。

これは、初期沝水性の差に因るところが大きいと思われる。初期沝水性のみで比較すると、亜麻においても同じ傾向がみられた。

ランペンミル叩解の場合を表 5、図 2 に示す。

ランペンミル叩解における、各パルプの回転時間と保水値の関係を表 5、図 3 に示す。また、沝水性と保水値の関係を図 4 に示す。

ランペンミルによる叩解では、PFI ミルの場合と同様に、ケナフクラフトパルプが、叩解時間に対し、高い沝水性の低下割合を示した。

以上の PFI ミルとランペンミルによる叩解の結果をまとめると、叩解処理に対する沝水性の低下割合は、同じパルプ化法によるパルプでは、ケナフが最も大きく、次いで広葉樹材、亜麻の順となる。

また、一定叩解処理時における沝水性は、ケナフが最も低く、広葉樹材、亜麻の順であり、クラフト法と中性亜硫酸塩法では、繊維の種類に因らず、中性亜硫酸塩パルプの方が低い。

つまり、広葉樹材、亜麻、ケナフでは、亜麻が最も叩解されにくく、次いで広葉樹材、ケナフの順となる。また、クラフト法と中性亜硫酸塩法では、クラフト法の方が叩解され

Fig. 1 Relation between revolution of PFI mill and freeness.

Key: ○=hardwood Sulphate
△=Kenaf Sulphate
▲=Kenaf Neutral Sulphite
□=Flax Sulphate
■=Flax Neutral Sulphite

Table 5 Relation between freeness (or W.R.V.) and revolution time of Lampén mill

	hardwood	Kenaf		Flax	
	Sulphate pulp	Sulphate pulp	Sulphate pulp	Sulphate pulp	Sulphate pulp
revolution time [h]	C.S.F. [ml] (W.R.V. [%])	C.S.F. [ml] (W.R.V. [%])	C.S.F. [ml] (W.R.V. [%])	C.S.F. [ml] (W.R.V. [%])	C.S.F. [ml] (W.R.V. [%])
0	685 (199)	660 (170)	730 (102)		
2	540 (193)	345 (202)			
3			600 (114)		
4.5		190 (219)			
5	445 (194)				
10			380 (144)

Fig. 2 Relation between revolution time of Lampén mill and freeness.

にくいと言える。

また、図 3、図 4 に示す、叩解時間と保水値 (W.R.V.)、沝水度と保水値の関係から、叩解により、ケナフパルプは同じ沝水度でも膨潤性が大きいことが知られる。ケナフパルプは叩解により沝水性を低くする微細繊維の発生ないしは外部フィブリル化の進行よりも、繊維自体の膨潤性が増大することが、この場合にも認められる。

3.2 叩解によるリグニンと炭水化物の溶出

叩解によって得られたパルプの化学組成を表 6、7、図 5~15 に示した。

この結果、パルプ中のリグニン、炭水化物組成は、いずれも叩解により大きな変化は見られず、一定の傾向、相関もみられなかった。また、炭水化物組成は未叩解時のパルプ組成に依存すると考えられた。

一方、亜麻とケナフパルプを叩解して得られる手す

Fig. 3 Relation between revolution time of Lampén mill and W.R.V..

Fig. 4 Relation between freeness and W.R.V. on Lampén mill beating.

きシートについて、両者を比較すると、亜麻はち密なシートを形成するのに対し、ケナフはポーラスで、し

Table 6 Relative carbohydrate composition of varied freeness pulps.

	Hardwood sulphate pulp			Kenaf sulphate pulp			Flax sulphate pulp		
Lampén mill (hr)	0	2	5	0	2	4.5	0	3	10
C.S.F. (ml)	685	540	445	660	345	190	730	600	380
lignin (%)	2.37	2.53	1.71	1.67	1.66	1.91	1.32	1.09	1.44
carbohydrate (%)									
glucose	77.82	76.77	77.52	86.48	85.54	86.06	95.04	94.60	95.18
galactose	*	*	*	*	*	*	*	*	*
mannose	1.81	1.13	1.39	0.72	1.18	0.96	1.13	1.85	0.96
xylose	19.83	21.72	20.57	12.63	12.81	12.64	3.83	3.55	3.86
arabinose	0.53	0.38	0.51	0.17	0.47	0.34	*	*	*
rhamnose	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* : trace

Table 7 Relative carbohydrate composition of varied freeness pulps.

		hardwood Sulphate pulp				Kenaf Sulphate pulp				Kenaf Neutral Sulphite pulp				Flax Sulphate pulp	Flax Neutral Sulphite pulp
		0	1,000	3,000	5,000	0	1,000	3,000	5,000	0	1,000	3,000	5,000	0	0
PFI mill	(rev.)														
C.S.F.	(mL)	668	620	575	530	660	538	440	380	520	400	270	190	735	575
lignin	(%)	4.05	4.06	2.89	3.73	1.94	4.42	3.14	1.95	2.94	2.22	2.36	3.93	1.66	4.17
carbohydrate	(%)														
glucose		81.27	78.13	81.07	80.40	87.24	85.35	86.61	87.43	88.06	86.34	86.35	85.84	93.37	93.60
galactose		0.04	0.05	0.20	*	*	0.07	*	0.10	0.13	trace	0.20	trace	0.08	trace
mannose		1.31	1.10	0.88	1.80	1.09	1.38	0.89	1.38	1.38	1.43	1.67	1.31	1.06	2.40
xylose		16.85	20.30	17.63	17.14	11.28	12.80	12.17	10.79	10.20	11.90	11.33	12.42	5.36	3.74
arabinose		0.53	0.43	0.36	0.66	0.40	0.39	0.34	0.30	0.24	0.34	0.45	0.42	0.13	0.26
rhamnose		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*: trace

Fig. 5 Relation between freeness and glucose composition on PFI mill.

Key : ○ = hardwood Sulphate
△ = Kenaf Sulphate
▲ = Kenaf Neutral sulphite
□ = Flax Sulphate
■ = Flax Neutral Sulphite.

Fig. 6 Relation between freeness and glucose composition on Lampén mill.

Fig. 7 Relation between freeness and galactose composition on PFI mill.

Fig. 8 Relation between freeness and mannose composition on PFI Mill.

Fig. 9 Relation between freeness and man-nose composition on Lampén mill.

Fig. 12 Relation between freeness and arabi-nose composition on PFI Mill.

Fig. 10 Relation between freeness and xy-loose composition on PFI mill.

Fig. 13 Relation between freeness and arabi-nose composition on Lampén mill.

Fig. 14 Relation between freeness and lignin composition on PFI mill.

Fig. 11 Relation between freeness and xy-loose composition on Lampén mill.

Fig. 15 Relation between freeness and lignin composition on Lampén mill.

かも強い強度を有するシートを形成する。この差は、繊維形態の違い、パルプの化学組成の違い、叩解によるエネルギー消費方法の違いなどによると考えられるが、本試験で得られたリグニン、炭水化物の叩解による組成変化の結果からは、それが紙質へ大きく影響す

るとは考えられない。

Lindström⁵⁾ らによっても、白水中に溶出するキシラン、リグニンは2% 程度の値が報告されていてパルプを叩解することによって溶出する炭水化物は極めて少なく、炭水化物の溶出が紙質に及ぼす影響は少ない。

亜麻とケナフを原料とする紙の性質の差は、主として繊維自体の構造の違いと叩解によって生じる繊維壁構造の変化によるものと考えられる。

4. 総 括

亜麻、ケナフ、広葉樹材について、パルプ化法、叩解方法が、叩解挙動、保水性、リグニン、炭水化物組成等に及ぼす影響を検討して、次の結論を得た。

- 1) 叩解処理の程度と叩解度の関係では、PFIミルとランペンミルともほぼ同じ傾向を示した。
- 2) 叩解による沝水性の低下割合はケナフが最も大きく、広葉樹材、亜麻の順であった。
- 3) 一定叩解処理時における沝水性は、ケナフパルプが最も低く、広葉樹材、亜麻パルプの順であった。
- 4) クラフト法と中性亜硫酸塩法では、中性亜硫酸塩法の方が低い沝水性を示し、クラフト法の方が叩解

され難い。

5) 叩解によるパルプの保水性の増加はケナフが最も著しい。

6) 叩解方法、パルプ化法、あるいは原料繊維が異っても、叩解時のリグニン、炭水化物の溶出はほとんどなく、従って紙質に及ぼす影響は少ない。

文 献

- 1) 原, ラム, 大江: 紙パ技協誌, **32**(10), 599~606 (1978)
- 2) JIS P 8008
- 3) L. G. Borchardt and C. V. Piper: Tappi, **53**(2), 257~260 (1970)
- 4) Saeman, J. T., Moor, W. E., Mitchell, R. L. and Millett, M. A.: Tappi, **37**(8), 336~343 (1954)
- 5) T. Lindström, S. Ljunggren, A. De Ruvo and Ch. Söremark: Svensk papperstidning nr 12, 397~402 (1978)

(受理 55. 1. 22.)