研 究 報 文

HBS パルプ化(5)

—HBS リグニンの化学構造と性質—

日本製紙ケミカル株式会社 開発研究所 長 岡 秀 明
北海道大学大学院農学研究科 佐 野 嘉 拓

HBS Pulping (5)

—Chemical Structure and Properties of HBS Lignin—

Hideaki Nagaoka

Nippon Paper Chemicals Co. Ltd.

Yoshihiro Sano

Laboratory of Wood Chemistry, Graduate School of
Agriculture Hokkaido University

長岡秀明

佐野嘉拓

Chips of fir (T) (*A. Sachalinensis* Mast.) as softwood and birch (B) (*B. platyphylla* var. *japonica* Hara) as hardwood were pulped by HBS pulping process with fresh HBS of 1,4-butanediol and its recovered solvents (RHBS-1 and 2) prepared from spent liquors. HBS lignins (HL), that is, BL-1-3 and TL-1-3 were isolated in yields of 90-150% based of chips from the spent liquors of birch and fir, respectively. Furthermore, HL was fractionated into ether insolubles (IS) and solubles (S) to analyze. Each the lignin was subjected to elemental, spectral spectrographic (UV and NMR), thermomechanical, gel permeation chromatographic analyses, determination of hydroxyl groups, and also nitrobenzene oxidation.

Keywords : Pulping with high boiling solvent, softwood, hardwood, lignin, chemical structure, softening point, average molecular weight

分類 : F₁ KP 製造一般, F₂ KP 蒸解, Y₃ リグニン化学

1. 緒 言

アルコール系高沸点有機溶媒 (HBS) を用いた HBS パルプ化に関する一連の研究を継続している¹⁻⁴⁾。これまでの研究結果から, HBS パルプ化は古くから研究されているアルコールパルプ化プロセスについて指摘されている欠点⁵⁾を全て克服できる溶剤パルプ化法であり, パルプ廃液からパルプ化溶媒の再生が省エネルギー的に行えることを報告した。また, ソルベ

ントパルプの特徴の一つとされている引裂き強さがクラフトパルプに比べて弱い欠点⁵⁾は, 完全漂白することにより解消できることを前報⁴⁾で明らかにした。HBS プロセスはクラフトプロセスと異なり, 無機試薬の回収エネルギーを必要としないことから, パルプ廃液から副産物を分離し, 商業用燃料や化学工業原料に有効利用することが可能である。

本研究では, HBS プロセスで得られるリグニンを高度な用途に利用する基礎的知見を得るために, その

Fig. 1 HBS pulping and preparation of lignin.

理化学的性質を検討した。

2. 実 験

2.1 HBS リグニンの調製

図1に示すフローシートによりHBSリグニン(以下HL)を調製した。即ち、シラカンバ(カバ, B)チップを80%1,4-ブタンジオール水溶液中で200℃, 3時間蒸解した。トドマツ(T)のパルプ化は70% HBS, 220℃, 1時間で行った。パルプと廃液に分離し、廃液に3倍量のパルプ洗浄水を加えて沈殿させたHL-1を濾過または遠心分離し、凍結乾燥した。分離液から水を減圧留去した残液(RHBS-1)から80%または70% RHBS水溶液を調整し、これを2回目のパルプ化溶媒に使用した。同様の操作を行い、HL-2を調製した。更に、2回目のパルプ廃液から調整したRHBS-2を用いて3回目のパルプ化を行い、HL-3を単離した。各HLは10倍量のジオキサンに溶かした後、ジオキサンの10倍量のエーテルに攪拌下、滴下し、エーテル可溶部(HL-S)と不溶部(HL-IS)に分別・精製した。

2.2 HLの全水酸基の定量

HL (0.2 g) を2 ml のピリジン:無水酢酸 (1:1) に溶かし、室温・暗所で2日間アセチル化した。得られたリグニンアセテート(HL-Ac) 50 mg を1 ml のジメトキシエタンに溶かし、内部標準物として10 mg のプロピオン酸を加え、更に、20 ml の1 N-NaOHを加え、50~60℃で2時間、攪拌し、ケン化した。溶液を一夜放置した後、塩酸酸性とし、遊離した酢酸をガスクロマトグラフィー(GC)で定量した。GCの

測定条件はカラム:2-m オープンカラム; 充填剤: Gaskuropack 55; カラム温度150℃とした。

2.3 アルコール性とフェノール性の各水酸基の定量

2.2で調製したHL-Acの¹H-NMRスペクトルを測定し、 δ 2.5~2.15 ppmのシグナルと2.15~1.70 ppmのシグナルの各強度比からフェノール性とアルコール性の各アセチル基プロトン比を算出した。各アセチル基プロトン比と2.2の全水酸基量からアルコール性とフェノール性の各水酸基量を求めた。

2.4 メトキシ基の定量

HLのメトキシ基量はBromine 滴定法⁵⁾により測定した。

2.5 アルカリ性ニトロベンゼン酸分解

脱脂木粉とHLのアルカリ性ニトロベンゼン酸分解を木質科学実験マニュアル⁶⁾に準じて行った。分解物はアセトバニロン(IS)を内部標準物に用いたガスクロマトグラフィーにより定量した。

2.6 平均分子量の測定

HL-Ac (5 mg) をテトラヒドロフラン(THF)に溶かし、ポリスチレンを標準物質としたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により平均分子量を測定した。測定は、カラム:Shodex GPC KF-802 & KF-803, 温度:50℃; 流量0.5 ml/THF/min; 検出:280 nmで行った。

2.7 熱溶融試験

乾燥したHLをアルミニウム測定容器に高さ1.0~1.5 mmに達するように採取し、5 gの荷重を付した後、30~300℃(10℃/min)で熱機械分析(TMA)スペクトルを測定した。測定にはTMA 4000 S (MAC Science)の装置を使用した。

2.8 その他の分析

HLの元素分析は北海道大学機器分析センターに依頼した。¹H-NMRおよびUVの各スペクトルは常法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 リグニンの調製

前報^{1,2)}のシラカンバ(カバ, B)とトドマツ(T)のHBSパルプ廃液から調製したHBSリグニン(HL-1~HL-3)を分析試料に供した。表1にパルプ化の条件と結果を示した。カバとトドマツのNo.1のパルプ化には市販の溶媒(HBS)を、No.2とNo.3のパルプ化にはRHBS-1と2をパルプ化溶媒に使用した。カバは80%のHBSまたはRHBS水溶液、200℃, 3時間で、トドマツは70%のHBSまたはRHBS, 220℃, 1

Table 1 HBS pulping and preparation of HBS lignin (HL)

Pulping	Pulping conditions			% of chips			
	Chips	Solvent	temp-time	pulp (KL)	HL		
					Total	HL-IS	HL-S
B-1	birch	80% HBS	200°C-3 h	51.0(1.8)	18.1	13.8	4.3
B-2		80% RHBS-1		48.7(1.6)	24.5	14.2	10.3
B-3		80% RHBS-2		51.7(1.6)	26.3	15.2	11.1
T-1	todomatsu	70% HBS	220°C-1 h	54.0(5.3)	26.8	17.2	9.6
T-2		70% RHBS-1		50.0(2.7)	33.2	19.2	13.9
T-3		70% RHBS-2		42.9(2.3)	37.8	21.1	16.7

Birch: *B. platyphylla* var. *japonica* Hara. Todomatsu: *A. Sachalinensis* Mast. HBS: commercial 1,4-butanediol. RHBS-1 and 2: solvents recovered from solvent liquors of pulpings with HBS and RHBS-1, respectively. KL: residual lignin of pulp as Klason lignin. KLs for birch and todomatsu chips: 20% and 30% of chips. HL-IS and S: ether insoluble and soluble fractions from HL, respectively.

時間でパルプ化した。トドマツのNo.3のパルプ化には、60% RHBSを使用した。市販のHBSを用いたNo.1のパルプ化では、カバとトドマツからの各HL-1は両材リグニンの約90%、RHBS-1と2によるパルプ化では、各HL-2と3が110~130%の収率で得られた。HLの収率は共に、HL-1からHL-2と3になるに伴って、増加する傾向を示した。これは、木材から溶出した糖類、更にはパルプ化溶媒(RHBS)に残留するヘミセルロース系糖類の一部が蒸解温度で脱水・縮合などの反応を受け、水不溶物となり、リグニンと一緒に沈殿・回収されたことによると推定される。これらの結果は、RHBSをパルプ化溶媒に繰り返し使用しても、RHBS中にヘミセルロース糖類が累積し、パルプ化反応に悪影響を及ぼすことがないことを示唆する興味ある結果である。

リグニンの分析に先立ち、HLをエーテル不溶物(HL-IS)と可溶物(HL-S)に分別した。RHBSを用いたカバのパルプ化で単離されたカバリグニン(BL)の2-ISと3-ISの収率(対チップ)はBL-1-ISの103~110%であるのに対して、BL-2-Sと3-SではBL-1-Sの240~258%であり、糖変質物がエーテル可溶物に多く存在することを示唆した。トドマツリグニン(TL)の2と3-ISとSにおいても、TL-1-ISとSの112~123%と145~174%であり、BLほど顕著ではないが、パルプ化を繰り返すと収率が増加する同様の傾向を示した。

トドマツのヘミセルロース含量はカバに比べて低いにも拘わらず、TL-Sの収率(対チップ)はBL-S(対

チップ)の収率より高かった。この結果はシラカンバとトドマツのヘミセルロースの構成糖組成の違いに起因すると考えられる。即ち、シラカンバの蒸解では、キシラン→キシロース→フルフラール(Ful)→HL-Sの一連の反応によりパルプ廃液中にはキシロース、FulとHL-Sが混在するが、リグニンを分離した濾過液から水を留去し、RHBSを調整する際に、パルプ廃液に溶存するFulの多くは水蒸気蒸留され、RHBSから除かれる。そのために、RHBSをパルプ化溶媒に使用しても、残存するFulによるHL-Sの収量増加はそれほど顕著とまらない。トドマツの場合には、ヘミセルロースの加水分解による主要な単糖類のヘキソース(マンノース、グルコースとガラクトース)はヘキソース→ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)→HL-Sの一連の反応により同様に変質するが、HMFの生成速度が遅く、またHMFは水蒸気蒸留されないために、ヘキソースとHMFの多くがRHBSに残留し、次の高温蒸解により脱水・縮合などを受け、多くのTL-Sが生じたと考えられる。

3.2 HLの元素分析とOCH₃含量

カバとトドマツから得られたBLとTLの元素分析の結果を材の摩砕リグニン(MWL)、FulとHMFの結果と共に表2に示した。各HLは糖変質物を含むと推定されるが、未変質リグニンであるMWLに比べて、炭素含量が高く、酸素含量は低かった。

TLはBLに比べて炭素含量が高く、酸素含量が低いのは、カバリグニンがグアイアシルプロパン単位その他に、炭素含量の小さなシリングルプロパン単位から

Table 2 Elementary analyses and methoxyl content of HL

Lignin	C	H	OCH ₃	Lignin	C	H	OCH ₃
B-MWL	59.37	6.06	22.1	T-MWL	61.64	5.90	14.3
BL-1	65.56	6.47	—	TL-1	67.10	6.30	—
BL-1-IS	63.25	6.02	19.8	TL-1-IS	65.32	6.03	14.8
BL-1-S	68.89	7.38	14.8	TL-1-S	68.18	7.12	13.3
BL-2	66.13	6.44	—	TL-2	67.33	6.18	—
BL-2-IS	64.49	5.97	17.6	TL-2-IS	65.46	5.96	14.5
BL-2-S	66.90	7.06	14.4	TL-2-S	67.73	6.94	11.6
BL-3	65.85	6.31	—	TL-3	67.87	6.10	—
BL-3-IS	64.17	6.03	18.0	TL-3-IS	66.59	5.88	13.9
BL-3-S	68.09	6.91	14.5	TL-3-S	67.58	6.85	11.7
Furfural	62.50	4.20	—	HMF	57.14	4.80	—

BL-1-3 and TL-1-3: obtained from B-1-3 and T-1-3 pulplings shown in Table 1, respectively.

IS and S: the same as those shown in Table 1, MWL: milled wood lignin. OCH₃: methoxyl group. HMF: hydroxymethylfurfural. Values: % of lignin.

構成されていることに起因する。

HL-SとHL-ISでは、前者の炭素含量が高く、酸素含量が低かった。結果を示していないが、カバとトドマツの各HL-ISをアルカリ不溶物（糖変質物）と可溶物（リグニン）に分別すると、後者（HL-IS-P）が定量的に得られ、HL-IS-Pの元素分析の結果はHL-ISと大差なく、各HL-ISは純度の高いリグニン部分と考えられる。従って、糖変質物の大部分はHL-Sに含まれるか、あるいはリグニンと化学結合し、リグニンと分離できないことを示唆した。

BL-SおよびTL-Sの炭素含量は67~68%であり、ペントースの3モル脱水物であるFulの炭素含量62.50%よりも高く、更に1モルの水が脱離した化合物の炭素含量68.18%に近似する。HL-Sに含まれる化合物の検索は行っていない。

表2に示したBL-ISのOCH₃含量はB-MWLよりも2~4%低かった。この結果は①糖変質など混在、②B-MWLに比べてグアイアシルプロパン単位を多く含む、または③HBSパルプ化で脱OCH₃反応が起きたことなどによると推定される。アルカリ精製したHL-ISの元素分析の結果および高温下における中性溶媒による脱リグニン反応で脱OCH₃反応が起こるとの知見はないことから、②が主要な原因と考えられる。TL-1~3-ISのOCH₃含量は平均で14.4%であり、T-MWLの含量と近似し、HL-ISが純度の高いリグニンであるとの考察を支持した。

HLの元素分析値からHLの熱量を算出し、表3に

Table 3 Heat quantity of HBS lignin and fuels

Fuel	Heat	Fuel	Heat
Heavy oil	9,800	Xylose	3,200
Coal	6,200	Furfural	5,100
Black liquor	3,000	B-HBS-lignin	6,600
Bark	4,000	T-HBS-lignin	6,700

Heat: heat quantity (kcal/kg).

示した。HLの熱量は重油よりも低い、石炭よりも僅かに高く、黒液の2倍、樹皮の1.7倍であった。従って、HLはクリーンで環境に温和な循環型燃料としても種々の方面で利用可能である。

3.3 HLの分光学的性質

HLの化学構造に関する知見を得るために、HLのアルコール溶液のUVスペクトル(UV)およびアルカリ示差スペクトル($\Delta\epsilon$)を測定し、代表的なスペクトルを図2に示した。TLとBLのエーテル不溶物(HL-IS)のUVは、リグニンに典型的なスペクトル²⁾を示し、280 nmに極大吸収、320と340 nmにショルダー吸収を示した。

HL-SはHL-ISに比べて320と340 nmの吸光度が高く、図3に示す共役カルボニル(1)やスチルベン(2)構造が多いことを示した。HLの $\Delta\epsilon$ は共に、飽和側鎖構造を有するフェノール性水酸基に由来する250と300 nmの他に、370 nmに極大吸収を示した。370 nmの極大波長は4,4'-または2,4'-ジヒドロキシスチル

ベン型構造(2)に由来する。その吸収はMWLでは殆ど検出されないが、HL-Sで顕著であり、HL-Sに変質の進んだ低分子リグニンが存在することを示した。

Fig. 2 Ultraviolet absorption in neutral solution and $\Delta \epsilon$ curves of HBS lignin.

HL-ISとSの各アセートの典型的な $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図4に示した。BおよびTL-1~3-ISは共に、典型的なリグニンのスペクトル^{9,10}を示した。即ち、高温蒸解にも拘わらず水酸基を有するベンジルプロトン (δ 6.01~6.06 ppm), γ -メチロール基のメチレンプロトン (δ 4.39 ppm) および β -エーテル結合を有するメチンプロトン (δ 4.60 ppm) の存在を示した。また、フェノール性アセチル基プロトンシグナルが大きいことから、 β -エーテル結合の多くが開裂されたリグニンであることを示唆した。HL-Sでは、 δ 1~2 ppm に非リグニン物質による大きなシグナルが認められ、水酸基を有するベンジルプロトンと β -エーテル結合を有するメチンプロトンは存在せず、

Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of HBS lignin.

Fig. 3 Chemical structures cited in the paper.

フェノール性のアセチル基プロトンシグナルがアルコール性よりも大きく、低分子リグニン分解物、樹脂などの抽出成分などの存在を示唆した。しかし、フルフラール縮合物に存在すると推定されるフルフラールオレフィンプロトンのシグナル (δ 6.6, 7.3 と 7.7 ppm) 付近には顕著なシグナルは検出されなかった。HL-S に含まれる糖変質物の化学構造については検討中である。

3.4 HL の水酸基含量と平均分子量

HL に含まれる水酸基量、平均分子量、分子量の分散性 (Mw/Mn) の結果を表 4 に示した。HL-IS の水酸基量は相応する MWL に比べて全水酸基量とアルコール性水酸基量が少なく、フェノール性水酸基量が多く^{11,12)}、また、平均分子量が何れも小さいことが

ら、HL は β -エーテル結合の開裂反応とプロパン側鎖の脱水反応が進行した解重合リグニンと考えられる。BL-IS (パルプ化条件: 200℃, 3 h) は TL-IS (同: 220℃, 1 h) よりも温和なパルプ化条件で得られたにも拘わらず、フェノール性水酸基量が多く、分子量が小さく、BL-IS が TL-IS よりも機能性高分子の原料として有効であることを示唆した。また、BL-IS が TL-IS に比べてフェノール性水酸基含量が高い (表 4) のは広葉樹材リグニンが針葉樹材リグニンよりも多くの β -エーテル結合を有する¹⁰⁾ことに起因する。また、60% RHBS をパルプ化溶媒としたパルプ化で得られる TL-3-IS は 70% RHBS による TL-2-IS よりもフェノール性水酸基が多く、分子量が小さく、パルプ化溶媒の水分量の多寡が β -エーテル結合の開裂反応

Table 4 Content of hydroxyl groups and molecular weights for HBS lignin

Lignin	% of lignin			Molecular weight	
	Tot-OH	Phe-OH	Alc-OH	Mw	Mw/Mn
B-MWL	13.3	2.8	10.5	12,700	3.4
BL-1				4,120	5.22
BL-1-IS	11	4	7	4,430	4.72
BL-1-S	8	4.7	3.3	730	1.67
BL-2				3,030	4.48
BL-2-IS	10.5	4.3	6.3	3,350	4.09
BL-2-S	8.5	4.9	3.6	690	1.66
BL-3				3,280	4.63
BL-3-IS	10.9	4.7	6.2	3,690	4.33
BL-3-S	8.4	5.1	3.3	730	1.66
T-MWL	12	2.4	9.6	10,800	2.7
TL-1				5,510	6.66
TL-1-IS	9.5	3.2	6.3	7,890	5.42
TL-1-S	5.1	2.5	2.6	720	1.72
TL-2				5,240	6.8
TL-2-IS	9.4	3.4	6	7,660	5.28
TL-2-S	5.1	3	2.1	690	1.73
TL-3				4,420	6.11
TL-3-IS	12.7	6	6.7	6,380	5.23
TL-3-S	6.8	4	2.8	710	1.77

Tot, Phe and Alc-OH: total, phenolic and alcoholic hydroxyl groups. Mw and Mn: weight and number average molecular weight. Mw/Mn: molecular polydispersity.

に大きな影響を与えることを示唆した。パルプ化溶媒の含水率と HL-IS の化学構造の間の相互関係の詳細は検討中である。

先の OCH_3 の定量結果は HL-S に糖変質物が多く含まれることを示したが、HL-S の全水酸基含量は相応する HL-IS よりも顕著に小さく、ペントースやヘキソースの水酸基量 56.7% に対して TL-S と BL-S では平均で 5.7% と 8.3% に過ぎなかった。spruce の MWL は 15.7% の OCH_3 を含むと報告されている¹³⁾。TL-S に含まれる分解リグニンの化学構造は著しく変化していると推定されるが、仮に 15.7% OCH_3 で計算すると TL-2,3-S の 11.6% OCH_3 含量は 26.1% の非リグニンの糖変質物、抽出成分などを含むことになる。

もし、 β -エーテル結合が aldololysis¹⁷⁾により開裂し、コニフェリルアルコール(3) (図3) を生成するとすると、(3)の水酸基含量は 18.9%、(3)の脱水による拡張キノンメチド (EQM) で 10.5% となる。従って、水酸基含量の結果は、HL-S に含まれる糖変質物が低分子リグニン分解物とフルフラール (FA, 図3) またはヒドロキシメチルフルフラール (HMFA, 図3) の脱水縮合物とのこれまでの考察を支持する。

3.5 HL のニトロベンゼン酸化

リグニンの変質度を検討するために各木粉 (WM) と HL のニトロベンゼン酸化分解を行った。BL と TL の酸化分解物の典型的なガスクロマトグラムと各収率を図5と表5に示した。BL-1~3 および TL-1~3 の分解物には未同定のピークが数多く存在したが、相応する各木粉と HL の主要な分解物は同じであった。

TL の主要な分解物は p-ヒドロキシベンツアルデヒド(4)、バニリン(5)とバニリン酸(6)であり、T-MW のものと同じであった。T-MW の(5)の収率は針葉樹材について報告されている収率¹⁴⁾よりも低かったが、各リグニン試料の分解は同じ装置と条件で行っていることから、分解物の相対収率の比較には支障がないと考

Fig.5 Gas chromatograms of nitrobenzene oxidation Products (as silyl ethers) of HBS lignin.

Table 5 Nitrobenzene oxidation of HBS lignin

Lignin	Oxidation products (% of lignin)				
	4	5	6	7	8
B-WM	4.28	9.84	22.18	1.29	2.55
BL-1	0.44	1.88	5.43	0.69	1.78
BL-2	0.44	1.52	4.85	0.64	1.71
BL-2-IS	0.53	3.90	5.25	1.06	1.89
BL-3	0.55	1.80	5.74	0.65	1.70
T-WM	1.45	7.65	—	1.20	—
TL-1	0.73	3.94	—	2.48	—
TL-2	0.58	4.98	—	1.84	—
TL-2-IS	0.47	4.48	—	2.63	—
TL-3	0.55	3.74	—	1.69	—

WM : extractive-free wood meal. BL-2-IS and TL-2-IS: the same as those shown in Table 1. Compounds 4~8: p-hydroxy-benzaldehyde, vanillin, syringaldehyde, vanillic acid and syringic acid, respectively.

えられる。T-WM の(6)/(5)は 0.16 であり、TL では平均で 0.48 であった。また、TL の(4)と(5)の収率は共に、T-WM の約 50% であったが、(6)では 140~207% と顕著に高かった。(6)は共役カルボニル側鎖を有する構造単位の酸化分解により生成することから、HL は木粉中の天然リグニンよりも共役カルボニル側鎖を多く含むことが考えられる。また、TL-2-IS からの(5)と(6)は TL-2 の 90% と 140% であり、高分子リグニン部分に共役カルボニル側鎖が多いと推定される。

BL と B-WM の分解物には、(4)~(6)の他に、シリナアルデヒド(7)とシリナ酸(8)が存在するが、BL の(4)、(5)と(7)の芳香族アルデヒド類の収率は B-WM の各 11%、18% と 24% に過ぎなく、BL が変質の進んだリグニンであることを示唆した。また、B-MW の(6)/(5)および(7)/(8)が 0.13 と 0.11 であるのに対して、B-HL では、平均して 0.38 と 0.33 であり、TL の場合と同様に、BL は B-MW に比べて α -カルボニル構造を多く含むと考えられる。

3.6 HL の熱溶解性

工業リグニンは、ガラス転移点を有するが、熱溶解性を示さない¹⁵⁾。これは、リグニン分子中に加熱による分子運動の促進を束縛する結合様式や官能基が存在すること、加熱により重縮合反応が起こることなどに起因すると考えられている。しかし、常圧酢酸抽出法

で単離された酢酸リグニンは抽出中にリグニン分子中の水酸基の一部がアセチル化され、水酸基の安定化、水素結合の消去などにより熱溶解性を発現する¹⁵⁾。リグニンの熱溶解性はリグニンを樹脂、化成品、成型品、固形複合燃材などに変換する場合、重要な特性となることから、HLについても熱的性質を熱機械分析(TMA)により検討した。

HLのTMAスペクトルの一例を図6に、また、各HLのTMAスペクトルにより測定したガラス転移点(Tg)と軟化点(Ts)を表6に示した。BL-1~3およびTL-2~3は共に、明確なTgとTsを示したが、TL-1のTsは不明確であった。HLをエーテル可溶部(HL-S)と不溶部(HL-IS)に分別した後、HL-ISの

Fig. 6 TMA spectra of HBS lignin.

Table 6 Tg and Ts of HBS lignin

Lignin	Tg (°C)	TS (°C)
BL-1	132.9	172.4
BL-1-IS	152.9	×
BL-1	110.7	156.9
BL-2-IS	153.9	×
BL-3	126.2	171.3
BL-3-IS	153.5	×
TL-1	116.2	?
TL-1-IS	164.2	×
TL-2	119.8	181.6
TL-2-IS	166.3	×
TL-3	121.4	173.8
TL-3-IS	172.2	×

Tg and Ts: Glass transition temperature and softening point.

? : vague. × : foaming.

TMAを測定したが、BL-ISとTL-ISは何れも、Tsを示さず、200℃以上に加熱するとリグニンが発泡することを示した。従って、不溶解性のHL-ISに混在する低分子区分のHL-Sが可塑剤として機能し、HLの熱溶解性を付与したと推定される。TL-1が明確なTsを示さなかったのは、TL-1-ISの平均分子量が大きく、TL-1-Sの可塑性が十分に機能できなかったことによると考えられる。酢酸リグニンの場合も、分別沈殿法により分子量の違いにより分別すると、高分子区分の酢酸リグニンは熱溶解性を示さなかった。

4. 結 論

HBSパルプ化プロセスの研究の一環として、HBSパルプ副産物のリグニン(HL)を種々の用途に高度利用するために、HLの化学構造と性質を検討した。

- 1) HBSパルプ廃液から木材リグニンの90~130%に相当するHLがカバおよびトドマツから単離された。
- 2) HLをエーテル不溶部(HL-IS)と可溶部(HL-S)に分別すると、カバとトドマツのHL-1~3-ISの収率は大きな相違がなく、各々、14~15%および17~21%(対チップ)であったが、HL-2-Sと3-Sはそれぞれ、HL-1-Sの約2倍量の収率で得られた。
- 3) BL-1~3の炭素含量は約66%、TL-1~3では67%であり、相応するMWLの炭素含量よりもそれぞれ6%高った。
- 4) HLのOCH₃基含量はHL-ISが何れも純度の高いリグニンであり、HL-Sは非リグニンが多く含むことを示した。
- 5) HLのフェノール性水酸基含量は共に、材リグニンより多く、平均分子量は小さく、HL-ISは解重合の進んだリグニンであった。
- 6) ニトロベンゼン酸化分解物の収率は低く、パルプ化により変質が進んだリグニンであった。
- 7) しかし、HLは多くの汎用溶媒に可溶であり、熱溶解性を有した。HLの熱溶解性はHL-Sが可塑剤として機能することに起因した。
- 8) HLはクリーンで環境に温和な高熱量の循環型燃料であり、その熱溶解性から種々の固形複合燃材にも利用できる。また、低分子量、易溶性およびフェノール性の高含量からHLは種々の機能性樹脂原料に利用できると結論された。

引用文献

- 1) 梶本純子, 佐野嘉拓, ワヒユ・エコ・ウイドド, 岸本崇生, 浦木康光: 紙パ技協誌 54 (9) 1252-

- 1259 (2000)
- 2) ワヒュ・エコ・ウイドド, 梶本純子, 佐野嘉拓 : 紙パ技協誌 54 (10) 1394-1402 (2000)
- 3) 梶本純子, 佐野嘉拓 : 紙パ技協誌 55 (11) 114-123 (2001)
- 4) オリギル, 梶本純子, 佐野嘉拓 : 紙パ技協誌 56 (12) 1786-1792
- 5) S. Aziz and K. Sarkanen : Tappi J. 72 (3) 169-175 (1989)
- 6) 日本木材学会編 : 木質科学実験マニュアル, 文永堂出版 (2000)
- 7) J. C. Pew : J. Org. Chem. 28(4) 1048-1054 (1963)
- 8) S. I. Falkenhag, J. Marton and E. Adler : Adv. Chem. Ser. 59, Am. Che. Soc., Washinton, D. C., 1966, p. 75
- 9) K. Lundquist : Acta Chem. Scad., B 33, 27-30 (1979)
- 10) K. Lundquist : Acta Chem. Scad., B 34, 21-26 (1980)
- 11) E. Erickson, S. Larsson and D. E. Mikshe : Acta Chem. Scad. 27 (3) 903-914 (1973)
- 12) E. Adler : Wood Sci. Technol. 11 (2) 169-218 (1977)
- 13) A. Björkman and B. Person : Svensk Papperstidn. 60 (5) 158-169 (1957)
- 14) B. Leopold : Acta Chem. Scad. 6(1) 38-48 (1952)
- 15) S. Kubo, T. Uraki and Y. Sano : Carbon 36 (7-8) 1119-1123 (1998)
- (受理 : '02. 11. 27)
-

変貌する紙・フィルム外観検査

—テクノス・ニューロ視覚センサ 5000 K による超高精度検査システムの構築—

株式会社テクノ・テクノス 山田 吉郎

紙業界は鉄鋼業界の冷間圧延と同様にワーク速度が極めて速いことが知られている。目視では見ることの出来ぬ速度でワークが流れるのでため比較的早くから自動検査化が進んできている。しかし従来のシステムは数十台のカメラをラインに設置せねばならずカメラ間の感度の差異や取り扱いなど多くの問題点を持っていた。

テクノスは全く新しい原理で、たった1台のカメラで速度が毎分 10,000 m 視野幅 1,666 mm の時に 0.33 mm 角の欠陥を捉えるシステムを開発した。このシステムは既に日本を初め、アメリカ、ヨーロッパ（ドイツ、フランス、イギリス、スイス、オーストリア）、韓国で国際特許化された技術で、『中小企業庁長官賞』、『新機械開発賞』をはじめ『優秀新技術新製品賞』を3度にわたって受賞したもので、日本のトップ企業 38 社のうち製造業には 100%、製造業トップ 50 社の 70% 以上に納入実績をもち汎用性と世界一の高精度を誇るものである。

このシステムは高速応答性に優れるばかりではなく、焦点深度が極めて深くラインのどこにでも、たった1台のカメラを簡単に設置でき、また欠陥の原因を追求する情報を容易にハンドリングできるアクティブ・ナビゲータ機能によって欠陥の原因そのものをなくするための情報を自動的に記録する機能を持っている。出来上がった製品の不良を発見するだけでなく、その原因をなくすことによって全ての原材料を無駄なく使い、エネルギーの無駄遣いもなく、世界で初めての地球に優しい検査・情報提供システムである。原理は人間の目の機能を電子回路化することによって行われる。また同時に微細欠陥と全面に渡る色ムラまでを別々なレベルで確実に検出できるアーキテクチャは最近特許化された。

(本文 91 ページ)

HBS パルプ化(5)

—HBS リグニンの化学構造と性質—

日本製紙ケミカルズ株式会社 開発研究所 長岡 秀明
北海道大学大学院農学研究院 佐野 嘉拓

HBS パルプ化プロセスの研究の一環として、HBS パルプ副産物であるリグニン（HL）の化学構造と性質を検討した。

1) カバおよびトドマツの HBS パルプ廃液から木材リグニンの 90～130% に相当する HL が単離された。

2) HL をエーテル不溶部（HL-IS）と可溶部（HL-S）に分別すると、カバとトドマツの HL-1～3-IS の収率は大きな相違がなく、各々、14～15% および 17～21%（対チップ）であった。HL-2-S と 3-S はそれぞれ、HL-1-S の約 2 倍量の収率で得られた。

3) BL-1～3 の炭素含量は約 66%、TL-1～3 では 67% であり、相応する MWL の炭素含量よりもそれぞれ 6% 高かった。

4) HL の OCH_3 基含量は HL-IS が何れも純度の高いリグニンであり、HL-S は糖由来の非リグニンが多く含むと考えられる。

5) フェノール性水酸基含量は共に、材リグニンより多く、平均分子量は小さいことから、HL-IS は解重合の進んだリグニンであった。

6) ニトロベンゼン酸化分解物の収率は低く、パルプ化により変質が進んだリグニンであった。

7) しかし、HLは多くの汎用溶媒に可溶であり、熱溶解性を有した。HLの熱溶解性はHL-Sが可塑剤として機能することに起因した。

8) HLはクリーンで環境に温和な高熱量の循環型燃料であり、その熱溶解性から種々の固形複合燃料にも利用できる。また、低分子量、易溶性およびフェノール性の高含量からHLは種々の機能性樹階原料に利用できると結論された。

(本文 97 ページ)

磁性パルプ紙の製造 (第1報)

— *In situ* 合成反応法によるマグネタイト内腔充填パルプの調製 —

愛媛県製紙試験場 藤原 勝壽, 森川 政昭

in situ 化学反応法によりパルプ内腔にマグネタイト (Fe_3O_4) を充填した磁性パルプを試作した。第一鉄塩水溶液にパルプを分散させ、アルカリを添加し、所定の化学反応条件で空気酸化させることにより、パルプ内腔にマグネタイトを生成する合成条件を明らかにした。反応条件の主要な因子は、第一鉄塩に対するアルカリ添加量 (pH), 反応温度等であった。

マグネタイト生成領域は、第一鉄塩に対してアルカリ添加量が当量付近では反応温度が $50\sim 90^\circ\text{C}$ で磁性酸化鉄のマグネタイトが生成し、反応温度が 90°C の場合はアルカリ添加量が $0.6\sim 4.0$ 当量の範囲で磁性酸化鉄のマグネタイトが生成することを明らかにした。

パルプ内腔に生成した磁性粉体は走査型電子顕微鏡により観察された。内腔に生成した磁性粉体はX線回折分析法により、立方晶系のスピネル型結晶構造の $[311][440][220]$ 面の回折ピークがそれぞれ 2θ で $35.4, 62.6, 30.1$ 度に認められることからマグネタイトであることが確認された。このマグネタイトの粒度分布は $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ であり、平均 $0.32\ \mu\text{m}$ であった。

パルプ内腔のマグネタイト含有量は、乾燥磁性パルプをベースとして $23\sim 33\ \text{wt}\%$ であった。この磁性パルプの磁気特性は、マグネタイト含有量が $30.4\ \text{wt}\%$ の場合、飽和磁化 $16.3\ \text{emu/g of magnetite-loaded pulp}$, 残留磁化 $3.6\ \text{emu/g of magnetite-loaded pulp}$, 保磁力 $240\ \text{Oe}$ であった。

(本文 106 ページ)