

パルプ及び製紙に関する研究

(第4報) パルプ中のリグニン含有量と紙力との関係

木村良次・寺谷文之・館 勇

(製紙研究室)

Yoshitsugu KIMURA, Fumiyuki TERATANI, and Isamu TACHI ;

Studies on Pulp and Paper-Making. VI

Relation between Lignin Contents in Pulp and Paper-Strength. (2)

緒 言

従来パルプの三大成分の一つである所の、リグニン含有量とそのパルプより抄紙した紙の強度との関係は早くより論議され、研究も多く行われている。

其の主なる報告の内容を二三紹介すると次の如しである。

H. F. LEWIS and C. A. RICHARDSON¹⁾ は亜硫酸法で得た、リグニン含有率 22.2% のスプルーースパルプをクラフト法で再び脱リグニンし、リグニン含有率 17.7%, 15.9%, 12.7%, 8.6% の4種のパルプを調製し、それ等より抄紙した紙の強度との関係を追求し、フリーネス 250c.c. の叩解パルプでは、破裂強度、耐折度はリグニン含有量の多い程、小であるが、引裂度は 12.7% の時最大であつたと報告している。又同報告中に引用した文献に就いて見ると、GENBERG and HOUGHTON は未晒亜硫酸パルプの実験に於て、破裂強度はローエ価と共に増大し、引裂強度はローエ価 3.7~3.8, 即ちリグニン含有率 2.0~2.5% 内外の時最大であつたと報告している。又 HALL は未晒クラフトパルプの実験に於て、リグニン含有率 7.7% までは、破裂度、抗張力はリグニン含有率の増大と共に増大するが、引裂度は 5% の時最大であつたと報告している。又 JOHANSSON はスプルーースのクラフトパルプに就てのローエ価 9 までの実験に於て、°SR45 に於ては、破裂度、抗張力はリグニン含有率 7% 程度の時最大に達し、引裂度はリグニン含有率が増大すると、多少減少すると報告している。

以上の諸氏の研究結果は、必ずしも一致していない。併し乍ら、リグニンの或量に於て、強度の最大値が存在すると云う点では一致している。

一方、E. C. JAHN and C. V. HOLMBERG²⁾ は多くの既往の報告を摑括し、大抵の既往の実験結果はリグニンのみの影響を観察するには不十分であり、リグニン以外の外の成分の影響を考慮に入れて居ないからだと云っている。而して要するにリグニンを含有する繊維より造つた紙並に厚紙の強度とパルプの化学成分の関係は個々の化学成分に関しては明瞭でない。何故ならばリグニン、

ポリウロナイド混合物, ペントザン, セルローズ等の相互関係, 並に結合状態或は混合状態等の凡てに, 紙の強度は関係されるからと結論している。

又一方, JAYME, G. and WETTSTEIN, R³⁾ はアスブルンドパルプの塩素化に依つて得た, リグニン含有率の異なる一連のフラクションを調製し, リグニン含有率 4~6% に於て, 強度の最大値の存在する事を報告しているが, 同氏の其後の研究⁴⁾ では, リグニン含有率が小となる程, 紙の凡ゆる種類の強度は大となると云つている。

以上の如く, パルプ中のリグニン含有率と其のパルプより抄紙した紙の強度との関係は, 不明瞭であるが, 脱リグニンの方法に依つて, 其の結果が異つて来る。即ち繊維素, ヘミセルローズ等に大なる変化を与えない方法で脱リグニンした場合は, リグニン含有率の小なる程, 紙の強度は増大するが, 脱リグニン工程中に繊維素ヘミセルローズの崩壊が伴う場合には, リグニン含有率と紙の強度との関係は一定しないと考えられる。

著者等の実験に於ても, 其の様な結果が得られる事は既に発表した。即ち潤葉樹ブナのクラフト蒸解に於てはリグニン含有率が 2~3% の所に強度の最大がある事⁵⁾, 並に同じクラフト法に於ても針葉樹赤松に於てはリグニン含有率 10% 内外の所に強度の最大値のある事⁷⁾ を既に報告した。

即ち脱リグニンの方法のみならず, 原料の異なる場合に於ても, リグニン含有率と強度との関係は一定でない事を認め得る。

本実験は, 赤松の中性亜硫酸法に依つて得たパルプより, 亜塩素酸法に依つて脱リグニンし, 脱リグニンの程度を種々の程度に止めて得た, 数種のパルプを調製し, 其の各々のパルプより, 標準法に依つて抄紙した試験紙葉の強度を追求し, パルプ中のリグニン含有率と紙の強度との関係を考察した。其の結果を報告する。

実 験 の 部

I 使用せるパルプ

兵庫県産赤松 (*Pinus densiflora* Siel. et Zucc.) の樹令約 40 年, 直径約 17cm の材をチップ状となし, 試験用圧力釜を用いて, 中性亜硫酸ソーダ法に依つて 170°C 3 時間蒸解したる後, 適当な機械的処理によつて繊維束状に分離し, 之れをビーター中に於て短時間軽く叩解してパルプ状に分離したものを原試料とした。

II 脱リグニン処理

上述の方法に依つて得たパルプの絶乾量に対して亜塩素酸ソーダの使用量を, 2~175% に亘り変せ化しめて脱リグニン処理を行い, 11 種の試料を得た。処理条件は, パルプ濃度 4%, 醋酸添加量 5c.c./l. 温度 80°C とし, 各々適当時間処理したる後, 充分に水洗して風乾した。尙処理条件の詳細は, 第 1 表に示されているが, 同表中試料番号 G8 及び G11₂ を除いては, 何れも磁製ボット中にて脱リグニン処理を行つたものであり, G8 及び G11 の両者は有栓三角フラスコ中で,

変化による影響を追求せんとする本実験の目的には、操作の簡単なる点からも、最適の方法と考えられる。

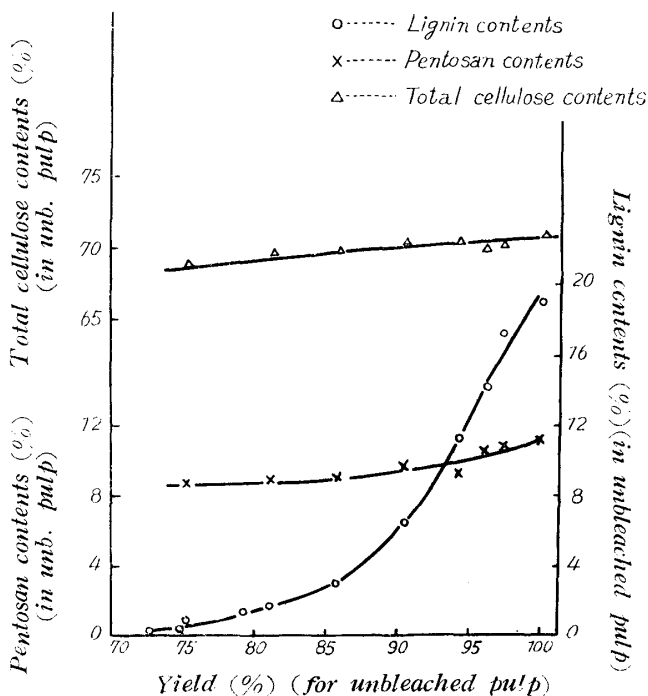
而して実際に脱リグニン処理を行つた結果、亜塩素酸ソーダ添加量とパルプ収率との関係は、第1図に示す如くであつた。即ち、亜塩素酸ソーダ添加量が最初の20%迄は、収率は略々直線的に低下しているが、それ以上に添加量を増して行けば、曲線は除々に緩やかとなる。

更に各収率に於て得られたパルプの、化学成分量の変化を検討する為第2表を見れば、収率

Table 2. % of the Chemical components of various pulp.
(delignified with NaClO_2)

N.o of Pulp	Yield For Unbl. Pulp %	Lignin		Pentosan		Total Cellulose	
		in Pulp %	in Unbl. Pulp %	in Pulp %	in Unbl. Pulp %	in Pulp %	in Unbl. Pulp %
G ₁	100	18.84	18.84	11.22	11.22	70.85	70.85
G ₂	97.3	17.67	17.21	11.08	10.79	72.30	70.35
G ₃	96.2	14.67	14.11	10.96	10.53	72.71	69.95
G ₄	94.5	12.11	11.44	9.98	9.43	74.74	70.63
G ₅	90.6	6.98	6.32	10.65	9.62	77.82	70.50
G ₆	85.8	3.39	2.91	10.44	8.96	81.06	69.55
G ₇	81.3	2.08	1.69	10.96	8.91	86.50	69.51
G ₈	78.2	1.56	1.22	—	—	—	—
G ₉	75.2	1.22	0.92	11.61	8.73	91.62	68.90
G ₁₀	74.9	0.62	0.46	—	—	—	—
G ₁₁	72.8	0.23	0.17	—	—	—	—

Fig. 2. Relation of Chemical components to Yield.



72.8%のパルプのリグニン含有量は、未晒パルプに対して0.17%であり、殆ど完全に近く脱リグニンされた事が認められる。又、ペントーゼン及び全繊維素は、相当多量に亜塩素酸ソーダを使用した為、収率75%附近に於て、夫々2.49%及び1.95%の減少となつて居り、僅かながら繊維素及びその他のヘミセルロース類が、侵された様に見受けられる。之等の関係を図示すれば、第2図の如くであり、リグニン含有量は収率90%辺りまでは直線的に急減するが、それ以後は収率の減少割合に対するリグニンの除去率が緩漫となり、最後の2%の残存リグニンを略々完全に除去する為には、収率

を約 10% も低下せしめねばならない事を示している。尚リグニンに比較すれば、ペントーザン及び纖維素の損失量は前述の如く僅かであり、紙の強度に対しては、この程度の崩壊は他の因子の影響力に支配されて、余り大きな変化を与える原因となる様には考えられない。

以上の如き組成を持つ各種のパルプを、前述の条件にて叩解し抄造して得た紙葉の強度試験の結果

Table 3. Relation of Pulp Strength and Lignin Contents

No. of Pulp	Lignin Contents	Beating Degree	Basis Weight	Thick-ness	Bursting Strength	Burst Factor	Tensile Strength	Breaking Length	Stretch	Tearing Strength	Tear Factor
	%	°SR	g/m ²	1/100mm	kg/cm ²		kg/15mm	km	%	g	
G ₁ F ₁	18.84	12.0	81.32	36	1.95	2.40	2.07	1.07	2.48	128.1	157.4
G ₂ F ₂	17.21	14.0	74.07	34	1.46	1.97	2.04	1.84	1.88	119.4	161.1
G ₃ F ₁	14.11	18.0	66.77	19	2.81	4.21	4.42	4.41	1.37	125.0	187.2
G ₅ F ₁	6.33	16.0	62.69	10	3.39	5.41	4.98	5.30	1.62	142.9	228.1
G ₈ F ₁	1.22	13.5	72.95	23	2.98	4.09	3.88	3.55	1.96	179.2	245.6
G ₉ F ₁	0.92	14.0	70.48	21	3.38	4.79	4.37	4.13	2.95	194.1	275.3
G ₁₀ F ₁	0.46	16.0	75.85	22	4.11	5.42	4.75	4.17	1.38	194.7	255.6
G ₁₁ F ₂	0.17	16.0	88.78	21	5.18	5.83	6.44	4.84	2.30	275.2	309.9
G ₁ F ₅	18.84	51.5	68.69	15	3.78	5.50	6.28	6.09	1.63	81.9	128.1
G ₂ F ₅	17.21	59.0	74.16	9	4.17	5.70	8.07	7.25	1.37	83.4	112.4
G ₃ F ₅	14.11	54.0	63.22	7	4.06	6.42	6.51	6.87	1.41	86.3	136.6
G ₄ F ₄	11.44	46.0	63.24	7	3.96	6.26	6.00	6.32	1.40	84.9	134.2
G ₅ F ₆	6.33	55.0	71.96	6	5.81	8.07	8.78	8.13	1.44	106.9	147.3
G ₆ F ₆	2.91	61.0	65.54	5	5.41	8.26	7.56	7.69	1.96	113.6	172.7
G ₇ F ₅	1.69	57.0	71.25	5	6.67	9.36	9.24	8.65	2.11	132.0	185.5
G ₉ F ₅	0.92	57.0	71.28	4	7.49	10.58	10.24	9.05	2.96	146.1	204.8

果は、第3表に示されている。低叩解度即ち 15° SR 附近のものに就ては、第3図より明らかなる如く、脱リグニンが進むにつれて、比破裂度、断裂長及び比引裂度は増大するが、前二者はリグニン含有量 7~8 %以下では著しい変化がなく、若干減少の傾向が見られる。之に反して、比引裂度はリグニン含有量 8 %以下に於ても尚増大し、特に 2~3% 以下の少量の残存リグニンの除去に依つて急激に上昇し、リグニンを殆ど含まざる試料が、最も高い引裂強度を示している。

一方、55°R 附近に叩解した各試料の、強度試験結果を図示した第4図に依れば、比破裂度及び断裂長は、前図と異り、明らかにリグニン含有量の減少に伴つて上昇している。この事は、充分に叩

Fig. 3. Relation between Pulp strength and Lignin contents (at° SR 15)

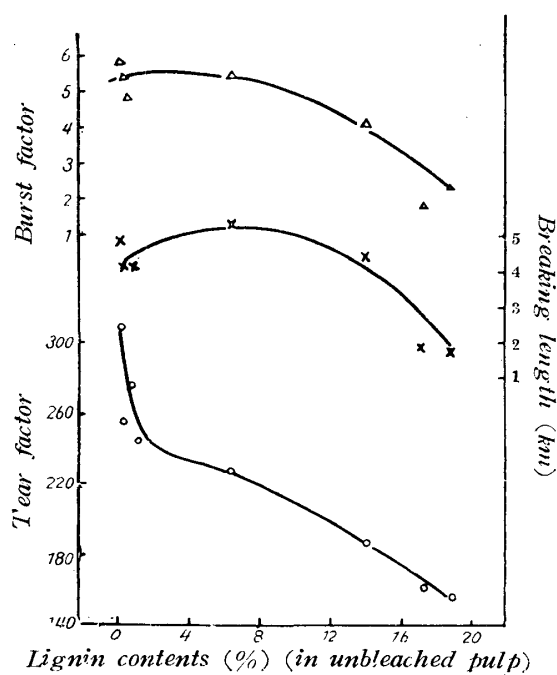
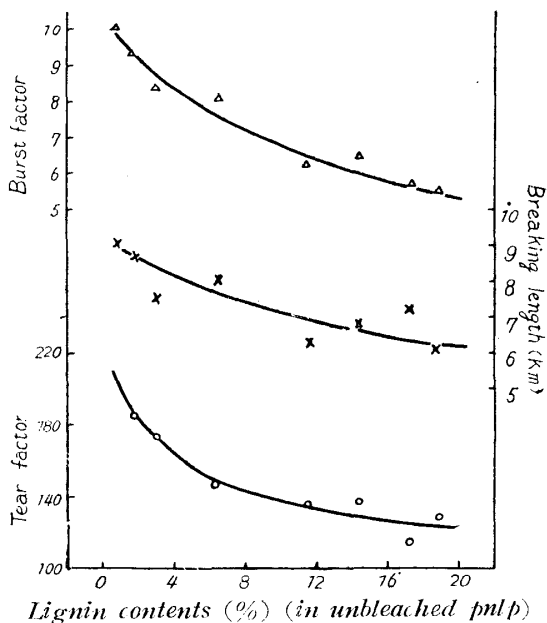


Fig. 4. Relation between Pulp strength and Lignin content (at °SR 50)



解した場合、リグニンの除去による繊維の柔軟性及び膨潤性の向上、従つて繊維の可塑性或いはファイブレーション等に対する影響力が、強く現れた為であり、前述の叩解の進んでいない場合は、その影響力が、或る限度以上に發揮するに至らなかつた為、リグニン含量8%以下に於ける強度上昇が認められなかつたと理解する事が出来る。比引裂度は大体前図と同様な傾向を示し、リグニン含量4%以下に於ける増加が著しい。

以上の実験結果より、パルプ中に含まれるリグニン以外の成分を損わざる様に、リグニンを取去るならば、リグニン含有量の少いパルプ程、叩解、抄造せる紙の破裂強度、引張強度及び引

裂強度の何れに於ても、紙力が向上する事が結論づけられる。亦、この事實は、未晒パルプより慎重に脱リグニンを行えば、その晒パルプの強度は、未晒原料の強度より増大する事を認めた、JAYME 氏等の結果⁹⁾とも良く一致している。

パルプ中のリグニンが減少するに従つて、紙力が上昇する原因に就いて考察すると、リグニンを多量に含むパルプは、比較的硬くて柔軟性が少く、更に水に対する膨潤性も低い事である。衆知の如く、リグニンはセルローズ又はヘミセルローズと或る程度結合して、繊維組織の外表面をなして居り、この為極めて親水性の強いヘミセルローズの膨潤性を妨げていると考えられる。従つて之を叩解した場合に於ても、ファイブレーションが充分に行われ難く、且つ又、リグニンの存在の為に繊維の可塑性が充分に進展せず、所謂絡合性が劣るのである。

以上の如き原因に依つて、リグニン含有量の多いパルプ程、抄造された紙の強度が低く、脱リグニンに依つて之等の諸原因が取除かれるならば、その程度に応じて逐次紙力が上昇して行くのは当然と考えられる。然しながら実際問題として、完全漂白を行つた場合、強度が著しく低下するのは、セルローズの崩壊を避け得ない為であり、この点亜塩素酸ソーダに依る脱リグニンは、他の条件を考慮しなければ最も理想的と認める事が出来る。

総 括

(1) 中性亜硫酸法によつて得た、アカマツのセミケミカルパルプを用いて、パルプ中のリグニン含有量と紙力との関係に就いて実験した。

(2) 原試料より亜塩素酸ソーダに依つて、リグニン含有量の 18.84% から 0.17% に亘る、11種の異なるパルプを作成した。之等の各試料のリグニン以外の化学成分の損失は僅かであつた。

(3) 各種のパルプより叩解，抄造せる紙葉の強度試験の結果，引裂強度は，叩解度の如何に拘らず，リグニン含有量の減少に伴い増大し，殆ど完全に脱リグニンせるパルプが，最高の程度を示した。

(4) 破裂強度及び引張強度に就いては，叩解度 55°SR 附近に叩解したものは，引裂強度と同じく，リグニンの減少に伴い増加するが，叩解度 15°SR 附近のものは，リグニン含有量 8%以下に脱リグニンを進めても強度は増加せず，一定値を保持する事を示した。

(5) 以上の結果より，亜塩素酸ソーダによる脱リグニンは，殆どセルロースを崩壊する事なく行われ，パルプの柔軟性と膨潤性を増大せしめ，最小のリグニン含有量を持つパルプが，最大の強度を与える事を確認した。

Résumé

1) Using the semichemical pulp of *Pinus densiflora Sieb. et Zucc.* (Akamatsu) obtained by the neutral sulphite method, we investigated the relation between the lignin content in pulp and the paper strength.

2) Eleven varied samples containing 0.17~18.84% of lignin were prepared by the delignification with sodium chlorite. The loss of chemical components other than lignin was observed slightly.

3) As the results of the examination of the paper strength, it was found that the tearing strength increased with the decrease of lignin content at any beating degree.

4) About the bursting and tensile strengths, they increased with the decrease of lignin content at 55°SR, but they did not increase at 15°SR even if delignified under 8% in lignin content.

5) From these results, it was confirmed that the delignification by sodium chlorite did not cause the degradation of cellulose and improved the softening and swelling properties of the pulp, and furthermore, the pulp contained the least lignin showed the highest value of the strength.

文 献

- 1) H. F. Lewis and C. A. Richardson ; Paper Trade J. **109**, No.14 (1939)
- 2) E. C. Jahn and C. V. Holmberg. ; Paper Trade J. **109**, No.13 (1939)
- 3) G. Jayme, and R. Wettstein, ; Papier-Fabr., **36**, 519 (1938)
- 4) G. Jayme and G. Schwab. ; Papier-Fabr., **38**, 45 (1940)
- 5) G. Jayme. ; Proceedings of Australian Pulp and Paper Industry Technical Association **3** (1949)
(野村忠義訳 国策報告 No. 26)

- 6) 館 勇, 木村良次, 西川広夫; 木材研究 **10** p.33 (1953)
- 7) 館 勇, 木村良次, 安田武, 田村辰也; 木材研究 **12** p.23 (1954)
- 8) L. E. Wise ; Ind. Chem., Anal., **63**, 17 (1945)
L. E. Wise, M.Murphy and A. A. D'Addies, ; Paper Trade J., **122**, No.2 (1946)
- 9) G. Jayme and L. Rathamel ; Vgl. cellulosechemie, **21**, 7 (1943).
G. Jayme ; Papier fabr., Wochenbl. Heft **6**, 187 (1944)