

琉球大学学術リポジトリ

アルコール性硝酸法によるハイキビより パルプの実験的製造

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: 出版者: 琉球大学農家政工学部 公開日: 2012-02-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏一 メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/20.500.12000/23273 |

アルコール性硝酸法によるハイキビより パルプの実験的製造

外 間 宏 一*

Koichi HOKAMA: Manufacturing pulp from *Panicum repens* L.
with alcoholic nitric acid in laboratory.

緒 言

ハイキビ (*Panicum repens* L.) 程繁殖力が旺盛で、生命力が逞しく、而も強靱な雑草は滅多に見当らない。即ちハイキビは雑草中最も悪質なもので、これ程忌み嫌われているものはない。沖縄中に繁殖している総面積から言っても、他の雑草に比較してその占める割合は恐らく首位ではないかと思う。従って此の雑草の利用法について調査研究する必要がある。利用法としては牧草以外に考えられるのは製紙原料であるパルプ、建築資材であるハードボード、その他プラスチック、化学薬品等の原料としてである。牧草として利用せられているハイキビは主に茎が軟かい幼熟期のもので、茎が堅くなった中熟期および成熟期のものは牧草としては利用価値がない。そこで筆者は中熟期および成熟期のハイキビの利用法としてパルプの製造に着目した。

ハイキビと同種属の禾本科植物を原料として取扱ったパルプの製造研究としてはバガス³⁾、高粱³⁾、稲藁¹⁾などについて幾多の研究がある。

試料の採取

発育、成熟共に良好と思われる試料を琉球大学松川分室構内で採取した。採取にあたっての刈取方法は草刈鎌を用いて根部の着生部を地面に水平に切り取った。採取した試料は葉部はすべて切り落して茎部だけとし、土砂を除去すると共に水洗した。乾きを待って茎の先端部より上、中、下の3部分に等分し(以下上、中、下と略称する)各々出来るだけ細断して2日間気乾に付し、標本瓶に入れて、製造用試料として、密閉保存した。上、中、下と3区分した理由は茎部全般にわたるパルプ製品の品質を決定する重要成分の分布状態は不均一であると想像したからである。勿論区分取を多くした方が全般にわたる成分分布を十分に知り得る事は申す迄もない。

第1表 採集時と気乾後の重量変化

| 区分 | 重量 | 採集時 (g) | 気乾後 (g) | 減量 (g) | 乾燥試料 (%) |
|----|----|---------|---------|--------|----------|
| 上 | | 120 | 42 | 78 | 35 |
| 中 | | 105 | 40 | 65 | 38 |
| 下 | | 120 | 41 | 79 | 34 |
| 平均 | | 115 | 41 | 74 | 36 |

* 琉球大学農家政工学部農学科

また気乾期間を2日間とした理由はこの期間内で固有水分に到達し得るものと思ったからである。分析用試料については更に乳鉢で粉碎して、標本瓶に密閉保存した。

実験方法, 実験結果

原料分析 右田氏標準分析法²⁾による。

第2表 原料分析結果

| 区分 | 組成分 (%) | | | | | | |
|----|---------|------|-------|-------|---------|---------|---------------|
| | 水分 | 灰分 | 冷水抽出物 | 温水抽出物 | アルカリ抽出物 | エーテル抽出物 | アルコールベンゾール抽出物 |
| 上 | 13.77 | 4.43 | 12.93 | 3.02 | 35.32 | 0.81 | 13.92 |
| 中 | 13.56 | 4.49 | 18.36 | 12.51 | 32.99 | 0.78 | 12.34 |
| 下 | 13.11 | 6.09 | 14.27 | 14.19 | 36.21 | 1.00 | 7.57 |
| 平均 | 13.48 | 4.99 | 15.19 | 9.91 | 34.84 | 0.86 | 11.27 |

| 区分 | 細成分 (%) | | | | 全-セルロース | | |
|----|---------|-------|-------|------|---------|------------------|-------|
| | 同水分 | ペントザン | リグニン | 粗蛋白質 | α- | β- | γ- |
| 上 | 3.34 | 25.60 | 16.81 | 2.98 | 18.70 | (43.47) 12.49 | 12.28 |
| 中 | 3.85 | 18.81 | 18.70 | 3.18 | 30.18 | (50.01) 7.73 | 12.10 |
| 下 | 4.26 | 20.85 | 23.84 | 2.63 | 26.73 | (48.01) 8.17 | 13.11 |
| 平均 | 3.86 | 21.75 | 19.78 | 2.93 | 25.20 | (47.16) 9.46 | 12.49 |

() : 全-セルロース

製造実験 アルコール性硝酸法は他法に比較して最も簡単であると思われたのでこの方法を採用した。Aronovsky, Lynch³⁾ および Kürschner²⁾ などはアルコール性硝酸法で分離したセルロースはペントザン含量少く、変質も著しくない事を報告している。Aronovsky, Lynch の両氏によるバガスに対する実験によれば、酸蒸解液は3% アルコール, 2% 硝酸割合のもの, アルカリ蒸解液は1.5~2% 濃度のものが最適である事, 蒸解時間は1時間が最適で, それ以上はパルプ収量が減少する事, および蒸解液と原料との比は酸蒸解液およびアルカリ蒸解液共に 15:1 の割合で使用した事も報告している。筆者はハイキビに対して同条件 (3% アルコール, 2% 硝酸, 2% 水酸化ナトリウム, 蒸解時間1時間) で製造実験を行うと共に, アルコール濃度, アルカリ濃度はそのままにして, 他に硝酸濃度 3.1%, 2.5% の場合についても実験を試みた。即ち実験に採用した蒸解液の濃度は次表の如く三通りとした。

第3表 蒸解液濃度

| 蒸解液 | I | II | III |
|------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 酸 | { HNO ₃ 3.1% アルコール 3% | { HNO ₃ 2.5% アルコール 3% | { HNO ₃ 2% アルコール 3% |
| アルカリ | NaOH 2% | NaOH 2% | NaOH 2% |
| 容 積 | 75 cc | 75 cc | 75 cc |

試料 5g を 300 cc 容を三角フラスコにとり, 之に上記アルコール性硝酸液 75 cc を加え, 逆流冷却器を付して, 1時間煮沸し, プフナー濾斗にて吸引濾過し, 水洗し, 内容物を水気を切って, 磁製乳鉢に移し摺潰した。摺潰した試料は 300 cc 容三角フラスコに移し, 之に 2% 水酸化ナトリウム溶液

75 cc を加え、逆流冷却器を付して、更に1時間煮沸し、次にブフナー濾斗に移して吸引濾過し、水洗し、内容物を 105°C で乾燥して製品パルプとした。

製品分析 α -、 β -セルロースおよびリグニンについて、原料分析の場合に準じて行う。

第4表 製品分析結果

| HNO ₃ 濃度 | 組成分 (%) | | 取 量 | α -セルロース | β -セルロース | リグニン |
|------------------------|------------|----|------|-----------------|----------------|------|
| | 区分 | | | | | |
| 3.1% | } | 上 | 20.0 | 93.69 | 1.74 | 2.29 |
| | | 中 | 24.0 | 93.12 | 1.53 | 2.93 |
| | | 下 | 22.0 | 92.32 | 1.22 | 4.44 |
| | | 平均 | 22.0 | 93.04 | 1.46 | 3.22 |
| 2.5% | } | 上 | 24.0 | 92.05 | 1.87 | 4.79 |
| | | 中 | 28.0 | 92.01 | 1.57 | 4.60 |
| | | 下 | 24.0 | 91.15 | 2.12 | 4.85 |
| | | 平均 | 24.7 | 91.73 | 1.85 | 4.54 |
| 2.0% | } | 上 | 28.0 | 88.33 | 3.71 | 8.59 |
| | | 中 | 32.0 | 86.73 | 2.64 | 9.13 |
| | | 下 | 28.0 | 87.94 | 2.25 | 8.72 |
| | | 平均 | 29.3 | 87.67 | 2.87 | 8.48 |

考察および結論

原料分析について セルロース定量において右田氏法によれば、塩素処理後の脱リグニアルカリ剤として3% 亜硫酸ナトリウムを使用する事になっているが、筆者の実験ではリグニン除去が満足に進行しなかった。即ち3% 亜硫酸ナトリウムを使用して塩素処理までの実験を5回繰返したが漂白性において不完全であった。右田氏は水酸化ナトリウムと亜硫酸ナトリウムの混合液で処理する事も提唱しているので、筆者は亜硫酸ナトリウムの代りに1% 水酸化ナトリウムと2% 亜硫酸ナトリウムの等容混合液を使用したところ、塩素処理までの実験を3回繰返す事によって、殆んど完全に漂白する事ができた。原料分析結果から特筆できる事は全セルロースにおいては中区分、リグニン、灰分においては下区分、ペントザンにおいては上区分が最もその含量が高いという事である。

参考のために他の禾本科植物の分析結果を稲藁、高粱、バガス、蘆²⁾についてあげて、パルプ製造上重要因子である灰分、全セルロース、 α -セルロース、ペントザン、リグニンについてハイキビと比較検討してみると、

- 灰 分： 稲藁 (I) > 高粱 (K) > ハイキビ (H) > 蘆 (A) > バガス (B)
- 全セルロース： A > B > K > H > B
- α -セルロース： A > K > H
- ペントザン： B > H > I > A
- リグニン： I > B > H

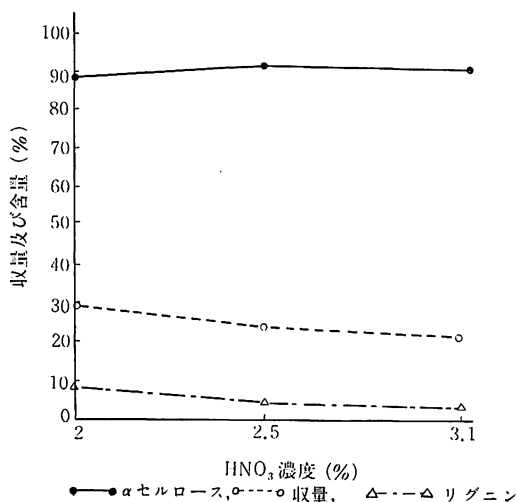
第5表の通り、ハイキビは全セルロースにおいてそれ程の差はないが、 α -セルロース含量が他に比して著しく少いという事は原料選定における難点である。然し固有成分として少いのか、製造方法の相違によって侵蝕度が高い為に少いかは不明である。またペントザン含量が比較的高い事はフルフルール原料として重要な事である。

第5表 禾本科植物分析表

| 組成分 (%) 種類 | 灰 分 | 冷水抽出物 | 温水抽出物 | アルコール ベンゾール 抽出物 | エーテル 抽出物 | アルカリ 抽出物 |
|------------------|-----------|-------|-----------|-----------------------|-------------|-------------|
| 稲 粟 | 14.07 | — | — | 3.61 | — | — |
| 高 梁 | 7.65 | 5.88 | 2.44 | 1.19(a) 10.26(b) | — | 30.57 |
| バガス | 1.53~2.37 | — | 4.36~8.20 | 1.39~1.90 | 0.39~0.60 | 36.54~38.88 |
| 蘆 | 2.18 | — | 6.08 | 3.24 | 0.38 | — |
| ハイキビ | 4.99 | 15.19 | 9.91 | 11.27 | 0.86 | 34.84 |

| 組成分 (%) 種類 | 全セルロース | α -セルロース | ペントザン | リグニン | 粗白質 |
|------------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|-----------|
| 稲 粟 | 40.78 | — | 18.18 | 23.64 | — |
| 高 梁 | 48.83 | 36.52 | — | 20.12 | 2.69 |
| バガス | 50.03~50.91 | — | 26.82~27.53 | 19.76~22.03 | 1.72~1.80 |
| 蘆 | 59.89 | 43.30 | 14.72 | — | — |
| ハイキビ | 47.16 | 25.20 | 21.75 | 19.78 | 2.93 |

製造実験について 初回実験は酸濃度 3.1% 処理の場合から着手したが、酸およびアルカリ蒸解を3回繰返したが、原料削片は原形のままで、崩解しないので、内容物を磁製乳鉢に移して摺潰した後、蒸解を行なった所、容易にその形株が崩解した。そのまま崩解しない理由は表皮の組織が堅牢の為、蒸解液の浸透作用が困難な為であると思う。製品は漂白性よく、殆んど純白に近かった。以上の理由によって酸濃度 2%, 2.5% 処理の実験によつては、酸蒸解を終えた原料を一旦乳鉢に移して摺潰した後、アルカリ蒸解に移った。1回の操作で蒸解状態は酸濃度 3.1% 処理の場合と同程度に進行していたので、1回だけの操作で製品にした。然兩者何れも漂白性悪く、満足すべき色沢を有しなかった。酸濃度 2%, 2.5% 処理の製品が 3.1% 処理の製品に比較して漂白程度が劣るのは、後者が酸濃度が高く、且つ蒸解回数が多い理由による事は勿論である。酸蒸解において、3.1%, 2.5% の場合は原料削片は黄金色に変色したのであるが、2% の場合は中および下部分だけ変色し、上部分は変色しなかった。変色しないものは乳鉢にて摺潰する時は、変色したものと同程度に出来たが、アルカ

第1図 酸蒸解液濃度と収量、 α -セルロース及びリグニン含量との関係

り蒸解を終え、水洗を繰返しても若干原色が残った。即ちセルロースの抽出程度が他に比較して良好でなかった。

製品分析について 企業の観点からすれば収量歩合が大である事が第一条件であるが、品度を決定する重要な因子は α -セルロース含量が大で、有害物質であるリグニン、ヘミセルロース等の含量が小なる事である。なかんずく、リグニンは製紙工程上、有害物質として、特異な存在を占め、その除去に幾多の方法が研究されている。収量、 α -セルロースおよびリグニンとの関係は第1図で明瞭なる如く、蒸解液濃度が高ければ収量は減少するが、 α -セルロース含量は増大し、収量およびリグニン含量は減少する。分析結果から言える事は上部分は α -セルロース含量に富み、中部分は収量が高く、下部分はリグニン含量が高い事で、この事は原料分析結果とよく一致している。

要 約

(1) 試料に用いられたハイキビは琉球大学松川分室構内で採取し、実験に際しては葉部を除去して、莖部を上、中、下の3部分に分けて実施し、製造用試料は細断し、分析用試料は粉碎した。

(2) 原料分析結果から注目すべき事はハイキビのペントザン含有率が平均 22% もある事であり、殊に上部分が最も多い。

尚中部分は全セルロースにおいて、下部分はリグニンにおいて、その含有率が最も高い事は製品分析結果と一致している。

(3) 製造方法は Aronovsky, Lynch の報告になるアルコール性硝酸法に準じ、酸蒸解液濃度は3様 (2%, 2.5%, 3.1%) にとり、アルカリ蒸解液濃度は一律に 2% にした。

また蒸解時間も酸、アルカリ共に1時間にした。

(4) 蒸解液の濃度が高ければ収量およびリグニン含量は減少し、 α -セルロース含量は増大した。

(5) 酸蒸解液濃度は 2.5~3% が最適のように思われる。

参 照 文 献

- 1) 厚木勝基 1939: 最新化学工業大系 11 巻.
- 2) 右田伸彦 1952: パルプ及製紙工業実験法.
- 3) Sugar Research Foundation, Inc. New York 1952: The Utilization of Sugar Cane Bagasse for Paper, Board, Plastics and Chemicals.

Summary

(1) Samples tested for *Panicum repens* L. were collected from Matsugawa Branch Research Station located in Naha. After removing all leaves of samples, the stems were divided into three parts, upper, middle, and lower, and they were pulverized for analysis and shredded for manufacturing.

(2) Judging from the analytical results of raw materials, it is worth notice that the content of pentosan occupied in *Panicum repens* L. was as much as 22% in average, above all, most in upper part. The results obtained from finished pulp can be condensed as follows:

The middle part of raw materials is most abundant in total cellulose and the lower part in lignin.

(3) Manufacturing process was carried out according to alcoholic nitric acid method which had been reported by Aronovsky and Lynch. In the concentration of acid cooking solution, three cases of 2%, 2.5% and 3.1% HNO_3 were respectively adopted, and in that of alkali cooking solution, 2% NaOH was used and cooking treatment for both acid and alkali was carried out for an hour.

(4) With increase of the concentration of cooking solution, the yield of pulp and content of lignin decreased, whereas that of α -cellulose increased.

(5) Concentration of acid cooking solution between 2.5% and 3.1% HNO_3 is appeared to be most suitable.