ECF 漂白パルプの褪色防止について*

王子製紙株式会社 研究開発本部 製紙技術研究所 河江 綾乃, ○内田 洋介

Inhibition of Yellowing of ECF Bleached Hardwood Kraft Pulp

Ayano Kawae and ○Yosuke Uchida

Research Development Div. Pulp & Paper Research Laboratory, Oji Paper Co., Ltd.

内田洋介

The aim of this work was to inhibit the heat-and moisture-induced yellowing of ECF bleached hard wood kraft pulp (LBKP) in acidic paper. We have already reported that one of the derivatives of hexenuronic acid (HexA) in LBKP, 5-formyl-2-furancarboxylic acid (FFA), causes yellowing, and that FFA might polymerize or react with pulp components to form new chromophoric groups 1).

In this study, it was shown that the carboxylic base of FFA interacts with that of glucuronic acid or galacturonic acid, resulting in strong yellowing. Therefore, it seems that preventing the reaction of carboxylic bases could be effective in suppressing this yellowing. We have discovered that polycarboxylic acids (for example, citric acid, tartaric acid, etc.) are useful as a yellowing inhibitor.

分類: K₁₂ 無塩素漂白, R₄ クラフトパルプ

1. はじめに

世界的な流れとして、環境負荷低減を目的としたパルプの ECF (Elementary Chlorine Free) 漂白法への転換が進んでいる。北欧、北米に追随する形で、日本でも ECF 漂白への転換が進められており、王子製紙(株)においては、2006 年 6 月をもって全 BKP 製造工場の ECF 漂白への転換が終了している。

ECF 漂白転換後、酸性紙の熱湿褪色という、今までに経験しなかった新たな褪色問題が起きている。本褪色の特徴としては、①広葉樹晒パルプを使用した酸性紙に特有、②二酸化塩素を主体とした ECF 漂白パルプに特有、等が挙げられ、機械パルプで頻繁に見られる光褪色とは全く異なった褪色であり、原因究明とその対策が急務とされている。

筆者らは、この褪色原因について調査しており、ECF 漂白パルプ中に残留したヘキセンウロン酸が原因物質であり、酸性下(酸性紙)の熱湿条件下でこのヘキセンウロン酸が酸加水分解されて 2 種のフランカルボン酸を生成して着色すると共に、さらにフランカルボン酸同士が反応、あるいは他のパルプ成分と反応し強く着色し、褪色することを報告してい

る¹⁾。本報告では、褪色機構についてさらに詳細に調査すると共に、その抑制方法についても検討したので報告する。

2. 実験

2.1 モデル化合物を使用した褪色実験

まず、市販のろ紙(アドバンテック社製, No.2)を 0.1 mol/L 硫酸溶液に浸せきし、酸性ろ紙を調製した。次に 2-フランカルボン酸 (FA), 5-ホルミル-2-フランカルボン (FFA), 酸性糖としてグルクロン酸 (GlucA), ガラクツロン酸 (GalacA), 中性糖としてグルコース, キシロース, マンノースをそれぞれ 20 mmol/L に調整し、各 0.5 mL を任意の組合せで混合し、蒸留水で 3.5 mL に薄めた後、酸性ろ紙を浸せきさせた。前記ろ紙を風乾した後、熱湿処理 (80℃, 65% RH, 24 h) した。処理前後のろ紙の b* を測定し、Δb* を求め、褪色の指標とした。また、針葉樹晒クラフトパルプ (NBKP) から酸性紙を調製し、同様に前記モデル化合物を添加して、褪色の度合いを評価した。

2.2 着色物質生成に関与する官能基の調査

FFA と GlucA をそれぞれ 2 mmol ずつ重水 2 mL に溶かし、¹H, ¹³C, C-H NMR を測定した。また、20 mmol/L の FFA と 20 mmol/L の GlucA を各 5 mL ずつ混合し、オートクレーブで加熱処理し (121℃, 1 h), 反応液をエバポレー

*平成 18 年度年次大会講演 (講演 No. A 15)

表 1 クエン酸ナトリウムを含むサイズプレス液の調製とその塗布

	塗布量 (g/m ²)		
	酸化澱粉	外添サイズ剤	クエン酸ナトリウム
ブランク	1.50	0.20	0.00
テスト①	1.50	0.20	0.25
テスト②	1.50	0.20	0.50
テスト③	1.50	0.35	0.50

タで蒸発乾固した後、重水置換し、同様に NMR を測定した。反応前後の NMR 測定データを比較し、着色物質生成に関与する官能基を推定した。

2.3 褪色抑制剤の探索

ラボで調製した高ヘキセンウロン酸 (HexA) 含有広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) (HexA 含有量; 19.8 μmol/g, 白色度; 85.3%) 絶乾 2 g をイオン交換水 2 L に分散し、硫酸バンド 1.2% を添加し、酸性紙を調製した。前記酸性紙に、褪色抑制剤として、対パルプ 5% の各種化合物 (クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、琥珀酸、マロン酸、イタコン酸、グリコール酸、乳酸) を含浸させ、熱湿処理し、Δb* を算出して、褪色抑制効果を評価した。

2.4 クエン酸ナトリウム塗布量と褪色抑制効果

前記高 HexA 含有 LBKP をビーターで叩解し (Frs. 506 ml), ロジンサイズ剤, カチオン化澱粉, 硫酸バンド, 歩留向上剤をそれぞれ対パルプ 0.5%, 0.55%, 0.8%, 0.01% 添加し、米坪 60 g/m² の手抄き紙を調製した。この手抄紙に対し、酸化澱粉, 外添サイズ剤 (オレフィン系), クエン酸ナトリウムの塗布量がそれぞれ 1.5 g/m², 0.2 g/m², 0 ~ 0.6 g/m² となるようにエッチングプロセッサでサイズプレスした。シリンダードライヤで乾燥後、熱湿処理し、熱湿処理前後の Δb* を求め、褪色抑制に必要なクエン酸ナトリウムの塗工量を調査した。

2.5 クエン酸ナトリウム外添による紙質への影響調査

酸化澱粉, 外添サイズ剤 (オレフィン系), およびクエン酸ナトリウムを所望の割合で混合して外添サイズ液を調製し、工場製酸性紙 (米坪; 59.1 g/m², 外添なし) に対し、表 1 の塗布量となるようエッチングプロセッサでサイズプレスした。シリンダードライヤで乾燥後、強度, サイズ性および褪色性を評価し、クエン酸ナトリウムの紙質への影響を調べた。

3. 結果および考察

3.1 ECF 漂白パルプの褪色機構

広葉樹材中のキシラン側鎖として存在する 4-O-メチルグルクロン酸の一部は、蒸解工程でヘキセンウロン酸 (HexA) に変換すると言われている²⁾。この HexA は、従来の漂白法では、塩素段でほぼ完全に分解、除去され、晒クラフトパルプ中に残留することはなかったが、ECF 漂白転換後、しばしば LBKP 中に残留し、特に酸性紙に使用された場合に褪色性を悪化させることからその存在が知られるようになった。

図 1 ECF 漂白パルプの褪色機構 (推定)¹⁾

図 2 FFA と中性糖の熱湿褪色への相互作用

ECF 漂白で頻繁に使用される二酸化塩素では HexA を完全に分解、除去することは難しく、また、アルカリ性過酸化水素では全く分解できない^{3,4)}ことから、二酸化塩素段とアルカリ性過酸化水素段を組み合わせで漂白した ECF 漂白 LBKP ではこの問題が起こり易い。演者らは、HexA に起因するこの褪色機構について調査しており、酸性紙として熱湿条件下におかれると、HexA が酸加水分解され、2 種のフランカルボン酸を生成して着色すると共に、さらにフランカルボン酸同士が反応、あるいは他のパルプ成分と反応し強く着色し、褪色することを報告している¹⁾ (図 1)。

今回は、褪色過程でフランカルボン酸と反応する、“他のパルプ成分”について調査した。まず、フランカルボン酸の反応相手として、広葉樹晒クラフトパルプ中に最も多く存在する中性糖 (グルコース, キシロース, マンノース) の可能性について調査したが、ろ紙上に中性糖とフランカルボン酸を共存させても、熱湿褪色の度合いが変わらないことから、中性糖は褪色時のフランカルボン酸の反応相手ではないと判断された (図 2)。

一方、基紙をろ紙から NBKP (HexA 含量は痕跡程度) に変えると、FFA を添加した時の熱湿褪色が大きくなったことから、フランカルボン酸の褪色時の反応相手が中性糖以外

のパルプ成分であることが再確認された。

次に、BKP 中のパルプ成分として中性糖の次に多いと考えられる酸性糖（グルクロン酸：GlucA，ガラクトン酸：GalacA）の可能性について調査した（図3）。中性糖の場合と同じ実験をした結果，熱湿条件下で酸性糖は自身でも着色するが，フランカルボン酸と共存すると強く着色し，褪色することがわかった。つまり，酸性糖は褪色時のフランカルボン酸の反応相手となりえることが判明した。このことから，HexA 含有 LBKP を原料とした酸性紙の熱湿褪色は，① HexA の酸加水分解によるフランカルボン酸の生成，② フランカルボン酸同士，あるいはパルプ中の酸性糖との反応の2段階で起こると推測された（図4）。

3.2 阻害剤添加による褪色抑制

1) 褪色反応に関与する官能基について

上述のように，HexA 含有 LBKP を原料とした酸性紙の熱湿褪色反応は2段階で起こると推測される。特に2段目の反応では強く着色するため，2段目の反応を抑制できれば褪色を大幅に軽減することができる。2段目の反応抑制を検討するにあたり，まず2段目の反応に関与する官能基について調べた。フランカルボン酸として FFA，酸性糖として GlucA

図3 FFA と酸性糖の熱湿褪色への相互作用

図4 ECF 漂白パルプの褪色機構（推定）

を用い，両者を熱湿条件下で反応させ，反応前後の NMR スペクトルデータから反応に関与する官能基を推定した（図5）。その結果，FFA, GlucA のいずれもカルボキシル基が反応に関与していることが示唆された。

2) 阻害剤添加による褪色抑制

上記結果から，カルボキシル基を有する化合物を添加すれば，フランカルボン酸同士，あるいはフランカルボン酸と酸性糖の反応を阻害し，褪色を抑制できると考え，その探索を行った。カルボキシル基を有する比較的単純な化合物として，クエン酸，酒石酸，リンゴ酸，琥珀酸，マロン酸，イタコン酸，グリコール酸，乳酸を選択し，高 HexA 含有 LBKP を原料とした酸性紙に添加して，その熱湿褪色抑制効果を調べた。その結果，クエン酸，酒石酸，リンゴ酸，琥珀酸，マロン酸，イタコン酸に効果が見られ，1分子内に複数のカルボキシル基を有する化合物に抑制効果があることがわかった（図6, 7）。なお，ポリアクリル酸のような高分子化合物であっても複数のカルボキシル基を有する化合物であれば褪色抑制効果があることを確認している⁴⁾。

3) クエン酸ナトリウム添加による褪色抑制効果と紙質への影響調査

1分子内に複数のカルボキシル基を有する化合物として，比較的入手容易なクエン酸ナトリウムを用いて，その外添量

図5 FFA, GlucA, および反応物の NMR スペクトル

図6 試験に使用した化合物

図 7 各化合物の褪色抑制効果

クエン酸ナトリウムの塗布量 (g/m²)

図 8 クエン酸ナトリウムの塗布量と褪色抑制効果

表 2 クエン酸ナトリウム塗布による紙質への影響

	Tear index (MD) (mN・m ² /g)	Tear index (CD) (mN・m ² /g)	Bleaching length (MD) (km)	Bleaching length (CD) (km)	Internal bond strength (J/m ²)	Stöckigt sizing degree (s)
Blank	7.9	8.8	8.5	3.5	535	28
Test 1	8.8	8.8	8.1	3.6	541	29
Test 2	8.5	9.5	8.2	3.5	529	27
Test 3	8.3	9.2	8.4	3.5	511	26

と褪色抑制効果の関係について調査した (図 8)。クエン酸ナトリウムの場合、塗布量は 0.3 g/m² 程度で十分褪色抑制効果があり、過剰な塗布量を要しないことがわかった。

次に、クエン酸ナトリウムを塗布量した場合の紙質への影響を調査した (表 2)。なお、クエン酸ナトリウムの塗布量は表 1 の通りである。

表 2 に示すように、クエン酸ナトリウムを 0.25~0.5 g/m² 塗布してもシート強度、サイズ度、等に影響は与えない。このことから、クエン酸ナトリウム塗布による ECF 漂白パルプの褪色抑制方法は有効であると結論付けることができる。

4. ま と め

ECF 漂白 LBKP をベースとした酸性紙の熱湿褪色機構について調査すると共に、その機構を利用した褪色抑制方法について検討した。調査の結果、ECF 漂白 LBKP をベースとした酸性紙の熱湿褪色は、LBKP 中に含まれるヘキセンウロン酸が原因物質であり、熱湿条件下で酸加水分解により 2-フランカルボン酸あるいは 5-ホルミル-2-フランカルボン酸に転換し、重合あるいはパルプ中の酸性糖と反応して着色物質を生成し、褪色することがわかった。前記 2 種のフラン化合物の反応阻害による褪色抑制方法について検討した結果、クエン酸、リンゴ酸、等のカルボキシル基を複数持つ化合物の添加が有効であることがわかった。

また、別の褪色抑制方法としては、酸性紙にアルカリ薬品を外添し紙面 pH を中和して、HexA の酸加水分解を抑制する方法^{5,6)}や、酸処理⁷⁾、高温二酸化塩素処理⁸⁾等を導入し、HexA を除去する方法を挙げることができる。

References

- 1) A. Kawae and Y. Uchida : Appita Journal 58 (5) 378 (2005)
- 2) A. Teleman, V. Harjunpaa, M. Tenkanen, J. Buchert, T. Hausalo, T. Drakenberg and T. Vuorinen : Carbohydrate Research (272) 55 (1995)
- 3) J. Buchert, A. Teleman, V. Harjunpaa, M. Tenkanen, L. Viikari, and T. Vuorinen : Tappi Journal 78 (1) 125 (1995)
- 4) Y. Kawamura, A. Kakehi and Y. Uchida : Japan Patent 2006-37327
- 5) K. Kisara, H. Watanabe, H. Wakasa and Y. Uchida : Japan Patent 2005-82893
- 6) K. Kisara, A. Kawamura and Y. Uchida : Japan Patent 2005-350781
- 7) T. Vuorinen, J. Buchert, A. Teleman, M. Tenkanen and P. Fagerstrom : Int. Pulp Bleach. Conf. 43 (1996)
- 8) D. Lachenal and C. Chirat : IPBC proceedings 95 (1998)