パルプ漂白に関する研究(V)

多段漂白における塩素化-アルカリ抽出

九州大学農学部 河内進策・近藤民雄

Studies on Pulp Bleaching (V)

Significance of Chlorination and Alkaline-Extraction on Pulp Bleaching

Shinsaku Kawachi and Tamio Kondo

(Faculty of Agriculture, Kyushu University)

Many reports have been already published dealing with chlorinations of lignin and lignin model compounds, but it may be left obscure how lignin becomes soluble in water or alkaline solution through chlorination process. The objective of this article is to provide a discussion on the solubilization mechanism of lignin in rather general terms of the types of experimental approaches. The concept of solubilization behavior of lignin is of fundamental importance to any discussion of a general bleaching mechanism of chemical pulp.

Wood meals, kraft pulps and dioxane lignins were treated with aqueous solutions containing various amounts of available chlorine and then extracted with alkaline solutions. The results indicate that the removal of lignin on first chlorination stage is mainly taken place via a different route from that of second alkaline-extraction stage. In the case of dioxane lignin, alkaline-extraction was made with weak bases, such as sodium bicarbonate-, ammonia- and monoethanolamine-solutions. The molecular size distribution of chlorinated lignin products and alkaline-soluble lignin fractions is studied by the gel filtration method and T.L.C. The results may support that water-solubles on chlorination stage consist of some low-molecular degradation products which are simple chlorophenols and that alkaline-solubles are of considerable higher-molecular weights. These facts suggest that some loosening effects of chlorine to rigid lignin structure may play an essential role for its high solubility-increment in alkaline solution.

化学パルプの漂白ではSPであれ、KPであれ塩素化、次いでアルカリ抽出がそれぞれ第1、第2段として行なわれるのが一般である。塩素化の際、リグニンとの反応については古くから置換反応と酸化反応とが知られ、実際の漂白効果に寄与する反応としては、置換反応こそ主役の反応であろうとされていた¹⁾。しかしその後、置換反応だけでなく、酸化反応にもかなり注目する必要があると主張されるに至った²⁾。著者らは前報³⁾でKPとSPとの漂白性の検討をした際、塩素化による脱リグニン効果はSPの場合、主として置換反応によって説明されるが、KPではこれと共に酸化反応も重要な役割を演じていると推定した。ここで置換反応とか酸化反応とか呼んで区別する根拠は分子状の塩素と反応する時、1分子のHClを発生するか、2分子のHClを副生するかによるもので、前者の応を置換反応、後者を酸化反応と呼んでいる。

従ってこのような反応の表示法では塩素とリグニン

との間で具体的にどのような反応が起っているかを頭に描いて十分納得するわけにはいかないであろう。塩素とリグニンとの反応機作については以前から、かなり多くの研究が行なわれ、わが国では国策パルプ中央研究所の三川、佐藤両博士によって一連の貴重な労作が発表されており⁴⁾、米国ではK. SarkanenおよびC. Denceらが精力的な研究を展開している^{5,6)}。これらによると具体的な反応内容としては、1) 塩素による芳香核置換反応、つまり塩素原子と芳香核の水素との交換反応、2) リグニンの側鎖が離脱し、そのあとに塩素原子が入る反応、つまり塩素原子と側鎖との交換反応、3) 触媒的加水分解反応、つまり分子状塩素の触媒作用による脱メチル及び脱アルキル反応、4) 酸化反応(2)及び3)の反応によって離脱した側鎖及びアルキル基の末端部分の酸化等はその例であるが詳細は不明)の4種の反応を挙げ得るであろう。この関係をFig.1に示した⁷⁾。これによってリグニン分子に

Fig. 1 Attack pattern of chlorine to lignin molecule⁷⁾.

- (1) Substitution reaction
- (2) Displacement reaction
- (3) Ether splitting reaction
- (4) Terminal oxidation

対する塩素の攻撃の様子はかなり具体的になったと言うことができよう。例えば塩素化の際、木粉あるいは未晒パルプが一時鮮明な黄色を呈することは良く知られた事実である。これも(3)の脱アルキル反応の結果生じたフェノール性水酸基が(4)の酸化反応を受けてキノン構造をとるためとして無理なく説明されるであろう。

しかしパルプ漂白における塩素化の意義は、それがパルプからの残留リグニンの除去を意味する点にあるはずであろう。このような立場からリグニン除去に有効な反応としては、上記4種の反応のうち、(2)の側鎖との交換反応による低分子化及び(3)の脱アルキル反応による親水性のフェノール性水酸基の新生増大との2種が特に注目されることになる。

パルプ漂白工程における塩素処理は単独なプロセスとして取り上げられることはほとんどない。必ずアルカリ抽出が後続する。ここでは第2段のプロセスとしてのアルカリ抽出と組合せてみた場合リグニンがどのような変化を受けて除去されて行くかを検討しようを試みた結果について報告する。塩素化—アルカリ抽出は単にパルプ漂白の立場だけでなく、木材分析の面からも注目されてよい。繊維素定量法としてのクロスビバン法は塩素化—酸性亜硫酸ソーダ抽出であり、Tappi標準法と称せられるものは塩素化—モノエタノールアミン抽出に相当し、いずれも類似の反応機作によって説明され得るものであろう。本報告では木粉並びにKPを試料とし、塩素化に続いてアルカリ抽出を行ない、一般分析を通してリグニン除去の模様を知ると共に、ジオキサンリグニンについて同様の処理を行ない、リグニン除去の具体的な様相を明らかにしよう

試みた結果について述べる。

実験方法

試料の調製

1) 木粉 アカマツ、シラカバの木粉(40~100メッシュ)をアルペン(1:2容量)混液で脱脂したもの。木粉のリグニン量; アカマツ 30.1%, シラカバ 20.7%, メトキシル含量; アカマツ 4.8%, シラカバ 5.6%。

2) KP N材としてアカマツ, L材としてシイ, シデの等重量混合物を用いた。蒸解条件; 有効アルカリ 26.4g/l, 硫化度 25%, 液比 5.0, 90分で最高温度 170°Cに到達させ、この温度に90分保持。ラフィナーターで解繊しフラットスクリーン(8カット)で篩別。精選パルプ収率; NKP 43.1%, LKP 40.3%, ローエ価; それぞれ 7.1及び 6.4。未晒のままアルペンで脱脂後供試。

3) ジオキサンリグニン(DL) アカマツ及びシラカバの脱脂木粉をそれぞれ0.5%塩酸を含むジオキサンと5時間反流し、水中に投じて得られたものを、さらに3回溶解、再沈澱をくり返して精製した。(アカマツ及びシラカバのジオキサンリグニンをそれぞれ、PDL及びBDLと略記)

塩素化—アルカリ抽出

1) 塩素化 木粉及びDLの塩素化はリグニンの当量分子量(EMW)をNで180, Lでは200と仮定し、このEMWあたり1~5モルの有効塩素を含む塩素水を液比100に加え、30°C, 1時間反応後ただちに吸引濾過、塩素イオンを目安として水洗。KPの塩素化はローエ価を基準とし、これに20~150%相当の有効塩素を含む塩素水を投与し、他の条件は木粉の場合に準じた。

2) アルカリ抽出 木粉およびKPのアルカリ抽出は、それぞれ含まれるリグニンの10%に相当する苛性ソーダの水溶液を液比10になるように加え、70°C, 30分間攪拌抽出。DLの場合は苛性ソーダ溶液に全部溶解してしまい、木粉やKPの場合と同じ条件で処理しては目的を達することが出来なかった。そこでもっと弱い条件で抽出を行ない、塩素化の効果をチェックする必要があった。このため種々のアルカリ溶液を用いてDLの溶解性を検討した。その結果をFig. 2に示す。これには0.1N-NaHSO₃溶液に対する溶解度もあわせて示しているが、いずれにしてもDLの溶解度は処理液のpH 12を境として赤褐色を呈して全溶する点が著しい。従ってpH 12以下のアルカリ溶液を使用することが望ましく、塩素化したジオキサンリグニンの水不溶部(CLと略記)のアルカリ抽出には0.1N-

NaHCO₃, 0.1N-NH₄OH 及び 0.1N-NH₂C₂H₄OH 溶液をそれぞれ使用した。抽出条件は木粉の場合と同様。またDLを塩素化した際の水可溶部及び水不溶部のアルカリ抽出、さらにアルカリ抽出液からの塩素化リグニンの回収等の操作を Fig. 3 に示した。

ゲル濾過・その他

Fig. 5 Effect of chlorine-charge on lignin-removal (birch wood meals)
C₁: first chlorination CE₁: C₁ followed by alkaline-extraction C₂: twice chlorination.
CE₂: twice chlorination & alkaline-extraction.

Fig. 6 Effect of chlorine-charge on lignin-removal (Kraft pulp)
LC: first chlorination (LKP). LCE: LC followed by alkaline-extraction (LKP). NC: first chlorination (NKP). NCE: NC followed by alkaline-extraction (NKP)

塩素化およびアルカリ抽出時の全部の脱リグニン量 C E のうち塩素化時の脱リグニン量 C がどの程度の割合になっているかを示したものが Table 1 である。これから、いずれの場合も塩素化時かなりの部分がすでに水に可溶となっている事がわかる。従来 S P では残留リグニンの約 80% が塩素化時水可溶となり、一方

Table I The ratio of C to CE (%)

Wood meals*			Kraft pulp**		
Cl ₂ (mol/EMW)	Pine	Birch	Cl ₂ (%/RoeN.)	NKP	LKP
1.0	48.6	41.8	20	20.0	89.3
2.5	63.9	—	40	65.9	67.2
2.8	—	70.4	80	64.9	55.1
4.0	84.1	84.1	120	75.1	79.7

* Twice chlorination & alkaline-extraction.

** Once chlorination & alkaline-extraction.

K P ではその割合が小さいと報告されている⁹⁾。一例をあげると S. A. Rydholm によれば 20% 前後¹⁰⁾, J. P. Casey によれば 40~50%¹¹⁾, また H. W. Giertz は 50~60% としている¹²⁾。Table I の数字はこれより若干大きい、これは主として実験のスケールの違いのためと思われる。いずれにしてもかなりの量のものが塩素化時すでに水可溶性となっている点が著しい。また K P 工場の多段漂白の際、第 1 段の塩素化時に投与する有効塩素量は一般にローエ価の 70~80% である事実¹²⁾ は Fig. 6 から明らかなように脱リグニン量がほぼ最高ちかくなる投与量である点からもほぼ妥当なものということが出来よう。

Fig. 7 に塩素化後木粉に残留するリグニンの塩素含有量と脱メチル量とを示した。脱メチル量とは、元の試料のメトキシル基量を 100 とした場合の離脱メチル基量の百分率をさしている。塩素投与量の増加とともにほとんど直線的に塩素の含有量が増えている。Fig. 4 および 5 に示したように塩素化時の水可溶部の量も直線的に増加しているから両者の間に密接な関係があ

Fig. 7 Chlorine content and demethylation percent (wood meals)

るものと思われる。この場合、投与量の増加に伴って塩素水中に累積する分子状塩素の触媒的加水分解作用の増大すなわち分子の切断反応による低分子化の促進によると解釈されるが、このような考え方は後述の実験結果からも支持される。

一方脱メチル反応についてみると、少量の塩素投与量でもかなり進行するが、一方では40~50%以上の離脱は容易にみられそうもない。これは核に置換した塩素の立体障害によるものと考えられる。脱メチルの結果として、より親水性のフェノール性水酸基が新生し、リグニンの可溶化にかなり寄与するはずである。Fig. 7の脱メチルの曲線とFig. 4及び5のアルカリ抽出時の脱リグニン曲線とは、ある程度の相関関係を持っているようで、この事から脱メチル反応は塩素化時の水可溶化よりも、むしろアルカリ抽出時の脱リグニンにより寄与しているものと推定された。

DLの脱リグニンについて

塩素との反応を一応リグニンとの反応にのみ制限する事によって、塩素化あるいはアルカリ抽出時の脱リグニンのメカニズムにより接近しようと試みた。アカマツ及びシラカバからDLを抽出して投与量を変更しながら塩素水を作らせ、Fig. 3に従って処理した。

この場合塩素化時すでに水可溶となるフラクションCSと塩素投与量との関係をFig. 8及びFig. 9に示した。これを木粉やKPの場合と比較すると可溶部の絶対量が小さく、特にアカマツのDLについて著しいことがわかる。しかし木粉やKPでは投与量と共に直線的に増加したが、DLでもこの傾向は同様であり、ただ投与量が4 mol/EMW 付近になってやや緩慢となる。またBDLとPDLとの溶解量の差は木粉の場合のそれよりもかなり大きくなっている。このようなDLと木粉との差は、主としてDLを調製する場合のリグニンの変質とりわけ、縮合反応によるものと思われる。この種の縮合反応が塩素との反応を左右する事はすでに前報で示した¹³⁾。塩素化時の水不溶部CLをモノエタノールアミン、重炭酸ソーダあるいはアンモニア水などの弱塩基で抽出した場合の可溶部ASの量及びこれらのアルカリ液を酸性にした際の析出物AS₁の量を測定した。アルカリの種類による差は小さく、支配的な因子はpHのみと考えられたのでFig. 8および9には0.1N-NaHCO₃の場合のみを示した。木粉やKPの場合のCE (Fig. 4及び5)に相当するAS+CSは、投与量約3 mol/EMWまではかなり急激に増加し、その後やや緩慢となる。興味あることはAS₁が同じ投与量付近から徐々に減少の傾向を示す点である。このことからアルカリ抽出時のリグニンの可

Fig. 8 Relation between each fraction and chlorine-charge (PDL)
alkali: 0.1N-NaHCO₃

Fig. 9 Relation between each fraction and chlorine-charge (BDL)
alkali: 0.1N-NaHCO₃

溶化にはかなり複雑な要因が絡みあっていると考えられる。しかし、いずれにしても塩素化あるいはアルカリ抽出時のリグニンの可溶化の特徴的な傾向は木粉、KP及びDLについてかなり共通的に認められ、DLを試料として可溶化のメカニズムにより接近することが可能であろうと思われた。

つぎにDLに5 mol/EMWの塩素を投与した際の

各フラクションについて塩素含量とメトキシ基量とを測定した結果を Table II に示した。水可溶部を酢エスで抽出したフラクション CS₁ はリグニンがかなり

Table II Chlorine and Methoxyl contents of DL-fractions

Fraction	Pine		Birch	
	Cl content (%)	OCH ₃ content (%)	Cl content (%)	OCH ₃ content (%)
DL	0.00	14.26	0.00	18.04
CS ₁	25.93	9.46	24.00	9.92
CL	16.17	8.49	14.58	10.82
AS ₁	8.70	4.21	8.42	5.81
AI	0.81	10.35	0.25	11.32

chlorine charge: 5mol/EMW

分解を受けて生じた低分子フェノールと考えられるが表から明らかなように予想外に多くの塩素を持っている。低分子フェノールを含んでいることは T.L.C. の結果 (次報に述べる) から明らかであり、従って塩素化時すでに水可溶となるものは、かなり厳しい分子切断反応を受けて生じた低分子フェノールであることが分る。このような切断反応としては前述した 2) の側鎖との交換反応及び 3) の脱アルキル化反応が該当するものと思われる。

水不溶部 CL よりもこれをアルカリ抽出して得られる AS₁ の塩素含有量がかなり小さいことからアルカリ抽出の際脱離するいわゆる不安定な置換塩素があることがわかる。このような不安定な置換塩素についてはかなり議論されているが¹⁴⁾¹⁵⁾、このものがリグニンの可溶化に対してどのような意味を持っているのかは明らかでない。

一方水不溶部 CL のアルカリ抽出液を酸性にした際に析出してこなかったフラクション AS₂ について T.L.C. を行なったところ、そのクロマトグラムは、CS₁ のそれとは様子が違っていたけれども明らかに低分子の塩素化フェノールを含んでいることを示した。このものが水可溶であるにもかかわらず AS₁ と共存し得た理由については、高分子量の AS₁ の中にとり囲まれて存在したため、水中への拡散溶出の機会がなかったものと考えした。

ゲル濾過の結果について

DL の塩素化—アルカリ抽出で得られたフラクションのうち CL, AS₁ 及び AI は T.L.C. で展開されず、かなり高分子量のものと考えられた。このためゲル濾過を行ない、それらの相対的分子量分布を検討した。その結果を Fig 10 に示した。

未処理の DL についてアカマツとシラカバのそれを比較すると秦らの結果¹⁶⁾と同様に L より N の方がやや

Fig. 10 Gel filtration of DL-fractions
chlorine charge: 5mol/EMW

高い分子量をもち、その分布も L はやや幅広く、N ではやや集中した傾向を持っている。

アルカリ可溶部 AS₁ の分子量が一番小さいと期待されるが、実際には図から明らかなように、それほど差はみられず、分子量分布の幅もさほど変化を示さない。もちろん N と L とは若干様子がちがいが、N では分子量も幾分小さくまた分布もやや広いが、L ではこのような差は明瞭でない。

塩素化—アルカリ抽出の際塩素の導入や水酸基の新生など活性基の変化が大幅にみられるはずであるが、これらの活性基はゲル濾過の結果にほとんど妨害を与えず、もっぱら分子の大きさをかなり正確に反映するとされているから¹⁷⁾アルカリ抽出により可溶となる部分 AS₁ と不溶のまま残留する部分 AI との分子量の差はかなり小さいものと推定される。つまり低分子化が進んだためにアルカリに可溶性となったとは考えられず、従って分子切断反応がこの際の中心反応ではないと推定された。この点で分子切断反応による低分子化を中心とする塩素化時の水可溶化反応とは違うと言える。

分子量の変化があまりみられないにもかかわらず、

なぜアルカリに可溶となるのであろうか。Table IIをみるとアルカリ可溶の AS_1 は不溶の AI と比較して塩素が多く、メトキシ基が少ないから、塩素の攻撃をより多く受けながら分子量としての変化がみられないとすれば分子構造の弛緩に由来する可溶化を考えるべきであろう。もともとリグニンは三次元的な網目構造を持っている。同じ高分子物質であっても線状構造のものに比べて三次元構造を持つものは溶解しにくいことが知られている¹⁸⁾。従って rigid な三次元構造から塩素化によって loose な三次元構造に移行し、このために“溶解”現象に最も根本的な分子運動の自由度が増大し、必然的に溶解しやすくなったものと思われる。また同時に弛緩をもたらした分子内結合の各開裂点に親水性の水酸基、アルデヒド基、さらにカルボキシル基などを新生し、これによってリグニン分子が高分子電解質としての性質をより大きくもつようになり、このような効果が相乗的に作用し合って溶解性を増し、遂にアルカリに溶解するに到ったものと思われる。従って塩素処理はアルカリ抽出が後続することによって初めてその真価を発揮し得るものであると表現することもできよう。模式的に示すと Fig. 11 のようになるであろう。

Fig. 11 An assumed solubilization-scheme of DL by chlorination and alkaline-extraction

このようなリグニン分子に対する塩素の特異な作用すなわち、三次元構造を弛緩させ、その結果として可溶化を促進するような作用は、他の有機酸化剤にはその類型をみないものであり、これがパルプの漂白剤としての塩素の特徴の一つであり、また同時に塩素化—

アルカリ抽出がパルプ漂白作業として長い歴史をもちつづけた秘密の一つであろうと思われる。

む す び

木粉、KPおよびDLの塩素化—アルカリ抽出を行ない、リグニンの可溶化の機構について若干の考察を加えた。

1) 塩素化時すでに水可溶となって溶脱するものは、塩素の分子切断反応を受けて生じた低分子の塩素化フェノール類であり、このものはリグニン分子の比較的表面に近い、縮合度の低い構造部分に由来するものであろう。

2) 塩素化後アルカリ抽出を行ない、アルカリに可溶となって溶脱してくるものは、塩素の三次元構造弛緩作用によって溶解性を高め得た高分子フラクションを主体としている。一部はこれに包まれて存在する低分子フェノールから成っている。

3) 塩素のリグニン分子に対する作用の特異性は分子内結合を部分的に解裂させると同時に、必然的に電解質としての性質を高め、可溶化を促進する点にあるものと推定された。

文 献

- 1) H. W. Giertz; Tappi, 34, 201(1952)
- 2) D. H. Grangaard; Tappi, 39, 270(1956)
- 3) 兼重, 伊藤, 武中, 近藤; 紙^パ技誌 16, 521(1962)
- 4) H. Mikawa, K. Sato et al; Bull. Chem. Soc. Jap., 29, 254(1956) 佐藤, 小林, 三川; 紙^パ技誌, 18, 41(1964)
- 5) K. V. Sarkanen and R. W. Strauss; Tappi, 44, 459(1961)
- 6) C. W. Dence, J. A. Meyer et al; Tappi, 48, 148(1965)
- 7) K. V. Sarkanen; Wood Chemistry (IUPAC) p. 219(1962)
- 8) 落合, 津田, 阪本; 有機定量分析法 (微量篇), 南山堂(1956)
- 9) E. Hägglund; Chemistry of Wood, 邦語版 713(1951)
- 10) S. A. Rhydhm; Pulp and Paper, Interscience Pub. p. 859(1965)
- 11) J. P. Casey; Pulp and Paper, Vol. 1, Interscience Pub. p. 508(1952)
- 12) C. E. Libby; Pulp and Paper Science and Technology, Vol. 1, p. 362(1962)
- 13) 田中, 河野, 伊藤, 近藤; 紙^パ技誌, 17, 599(1963)
- 14) J. Polcin; C. A., 52, 11410(1958)
- 15) 右田, 中野, 石津; 木材誌, 1, 55(1955)
- 16) 秦, 中村; 紙^パ技誌, 21, 37(1967)
- 17) W. Jensen, B. Fogelberg, K. Forss, K. Fremer and M. Johanson; Holzforschung, 20, 48(1966)
- 18) 篠田; 溶液と溶解度, 丸善, p. 144(1966)

(原稿受付 昭和 42. 5. 22)