板紙工場におけるピッチ・トラブル

—ピッチの分析を中心として—

九州大学農学部 松井泰彦・荻山紘一・近藤民雄

Pitch Problems in Board-making Mills On the Chemical Analysis of Deposited Pitch

Yasuhiko Matsui, Koichi Ogiyama and Tamio Kondo

Faculty of Agriculture, Kyushu University

The tendency of pulp resin particles to coagulate and then adhere to wire and fibrous surfaces causes what is generally known in the paper industry as “pitch trouble”. This is almost specific to the production of pulp and paper from woods by sulfite process or kraft process, but it can occur to an equal degree in mills handling waste papers. An attempt was made to obtain some fundamental knowledge on the reduction of pitch-causing potential through chemical analysis of the pitch samples obtained in boardmaking mills. The result has indicated that the major components of deposited pitch are lignin substances and neutral resin compounds existing in pulp, and resinous polymers originally located in the waste papers. This would imply that the pitch-causing potential of these waste papers would be no less than that of pulp material. A few methods which would contribute to the control of pitch problems encountered in board manufacture have been suggested on the basis of numerical figures obtained from pitch analysis.

ピッチ・トラブルといえばマツなどの針葉樹のGPを中心とした新聞用紙抄造のさいの障害、マツやspruceの亜硫酸塩蒸解後のパルプ処理および抄紙のさいにみられるもの、さらに広葉樹のクラフト蒸解時主として漂白工程で経験されるトラブルなどを考えるのが一般である。しかし板紙関係の工場、具体的には段ボール原紙の製造に使用されるライナー、とくに未晒クラフトパルプと故紙とを原料としてジュートライナーを製造したり、あるいは外装用段ボールの製造に使用される中芯原紙を抄造したりする工場では、しばしばピッチ・トラブルに出くわし、その対策に苦慮する場合が少なくない。これらの工場ではピッチ・トラブルと呼ばれるものは前述の亜硫酸塩蒸解などのさいのものと同じ現象で、実際の操業上の問題点としては(1)精選工程でピッチが析出してワイヤーの目詰りをおこす。(2)抄紙工程で紙切れが多くなる。(3)製品にピッチ斑点を生じたり、ピンホールを与える。などで、とりわけ(2)の紙切れが警戒され、重要視される。

ここでは工場の製造現場から採取したピッチについて化学分析を行ない、ピッチを構成する物質群(substance group)を明らかにするとともに、ピッチ排除を前提とした基礎的知見を得ようとした試みについて報告する。

従来の新聞紙抄造、亜硫酸塩蒸解、またはクラフト蒸解の場合とちがって、中芯あるいはジュート・ライナーを抄造する工場では原料としてSCPあるいはUKPのほかにも大量の故紙を使用するのが特徴的である。したがってピッチの物質構成についても、SCPやUKPに由来する木材中の樹脂成分はもちろん、故紙とともに持ち込まれるであろう接着剤を中心とした合成高分子系統のものの存在が当然のことながら予想され、このほかに紙力増強剤、あるいは消泡剤などの製紙用化学薬品に起因する物質の混在も考慮されなければならない。ここでは工場の現場で採取したピッチの物質群を明らかにして、それぞれの物質構成がどのようなオリジンに由来するものか、つまり原料であるパルプ、故紙さらに製紙用化学薬品にそれぞれどのような依存するかを明確にして、ピッチ対策の基礎的知見を得ようとした試みについて述べる。

実験の部

ピッチ試料 (1) 中芯製造工場：原木は内地産ザツと1部ラワンの廃材、蒸解は中性亜硫酸塩法ならびにソーダ法)の原質部門で蒸解原質をdouble disk refinerで解繊したのち薬液をきる目的で脱水を行なうthickenerに付着したピッチを採取して試料とした(T

ピッチと略称)。風乾したものは褐色の微粉末或いは硬い小塊状、パルプの混在が認められた。前述のトラブルのうち(1)ワイヤーの目詰りの原因となっているピッチである。さらに丸網抄紙機のフォーミング・パートの末端に位置するランプロールに付着したピッチをも採取して試料とした(Mピッチと略称)。黒色の柔軟な小塊状、パルプの混在を肉眼では認めない。前述のトラブルのうち(2)の抄紙工程での紙切れの主な原因となっているピッチと考えてよい。

(2) ライナー製造工場(購入 UKP と故紙とを原料としてジュート・ライナーを抄造)で原質調整ののちセレクトファイヤー・スクリン(2mmφ)を通過した原質が抄紙機にはいる。そのさいセクショナル・パット内に塊状となって析出したピッチを採取して試料とした(Sピッチと略称)。淡褐色の粘着性の強い塊状物。

フラクション分析 天然油脂の分析にあたっては予め特数分析を行なって、その数字から油脂がどのような植物から得られたものか、或いはどのような性状を持つか、などについて、大凡の見当をつけるのが普通である。しかしトラブル・ピッチ試料の分析にさいしては、試料そのものの着色が著しく、特数分析の実施が困難である許りでなく、特数分析の数字の持つ意味が小さい。このためこれに代ってフラクション分析を行なうことにした。もともと混合した有機物を酸性物質、塩基性物質ならびに中性物質に大別することを骨子とした分析法であり、ピッチを構成する物質をそれぞれのフラクションに分け、その各々のオリジンを探求しようとする目的には、もっとも適当な分析法ということが出来よう。ピッチの場合には塩基性物質の存在は考えにくいので、酸性物質と中性物質との2つのフラクションに分別することとした。このためにはまず水と混合しない有機溶媒にピッチを溶解させることが必要であった。そこでピッチを酢酸エチルエステル(以下酢エスと略称)で処理して溶解する部分と溶解しない部分とに分離した。お断りして置きたいのはフラクション分析には公定のやりかたというものは無いので、あくまでも上記の3つのフラクションに大別することを骨組として、case by case に実験の進めかたを決定、実施するのが一般である。

酢エス可溶部についてはFig. 1に示すように酸性物質と中性物質とに振り分け、中性物質はさらにエステル型の中性部と不鹼化物とも呼ばれる非エステル型の中性部即真正中性部とに分けようとして、アルコール性苛性加里で加水分解(鹼化)を行なった。

酢エス不溶部については、各種の有機溶媒による溶解試験を試みたところ、Tピッチについては適当なも

のが見当らなかったが、Mピッチではベンゼンおよびクロロホルムに溶解するものがかなり含まれていることが分かったので、クロロホルム抽出を行なって可溶部と不溶部とに分けた。

またTピッチの酢エス不溶部、Mピッチのクロロホルム不溶部には、それぞれ肉眼でパルプの混入が観察されたので、72%硫酸による加水分解を行なって繊維質の混入割合を測定しようと試みた。

ピッチによっては用水の硬度、蒸解薬液の回収系統、さらにサイズ剤その他填料などに由来する無機物がかなりの量に見出される場合があるので、酢エス不溶部については灼熱試験による灰分定量をおこなった。

その他 (1)薄層クロマトグラフィー(TLC) 比較的分子量の小さい物質の混合物について、どのような物質がどの程度にまじり合っているかを短時間に知ろうとするさいに有効である。ペーパー・クロマトグラフィーの濾紙の代りに薄層を使用するもので、混合物の種類によって、展開溶媒ならびに発色試薬を適宜変更して実施する。このさい注意しなければならない点は1種類のみの展開溶媒によって物質を最終的に確認同定することは危険であり、少なくとも2種類以上の溶媒による展開を必要とすることであろう。

(2)赤外線吸収スペクトル(IR) 微量の有機物の確認同定に赤外線吸収スペクトルが有利であることは多言を要しない。日本分光工業 Model IR-E を使用してクロロホルム溶液とし、場合によっては Nujol paste として測定した。

(3)ニトロベンゼン酸化 リグニン化学ではしばしば利用される分解方法であり、当該試料がリグニン質であるかどうか、或いはどの程度リグニン質を含有するか、などの検討に使用される。ニトロベンゼンを助剤としてアルカリ酸化をかけ、得られるワリニン或いはジリングアルデハイドを適宜の方法によって定量し、この数字からリグニン量を算出する。操作のマイクロ化についていくつか報告されているが、ここでは0.5g前後の試料を使用し、ガラスアンプル中で酸化分解を行ない、エーテル抽出後、紫外線吸収スペクトル(280mμ使用)によってワリニンを定量し、予め求めておいた検量曲線からリグニン量を算出した。検量曲線は赤ラワンの硫酸リグニンについて酸化した結果から作図した。

(4)アルカリ溶融 タンニン、フラボン色素などの天然物、石炭酸系の樹脂などの合成物はアルカリ溶融にかけると、それぞれの物質に応じて独特の分解生成物(簡単なフェノール或いはフェノール酸など)を与えるのが一般である。したがって逆に分解生成物を捕捉確認することによって、原物質のタイプを推定するこ

とができる。分解生成物の確認には前述の TLC を利用した。

結果と考察

(I) 中芯製造工場のピッチについて

最終的な結果を Fig. 1 に示した。ここに到るまでの経過及び得られた分析値からどのようなピッチ対策が引き出され得るのかについて説明しよう。まず分析のかなり初期の段階で T ピッチと M ピッチとが組成的にかなりちがったものであることに気付いた。酢エス可溶部と不溶部との相対比がちがい、さらに、M ピッチについてのみクロロホルム可溶部がみられるからである。製造工程で原質は thickener を経由してから machine に入る。したがって、ピッチの組成のちがいは thickener の近辺で析出したピッチがそのまま原質とともに machine 部まで移動したものと考えられないことを示している。つまり当該工場のピッチ発生の危険箇所は 2 コ以上存在し、しかもピッチ析出のメカニズムはそれぞれ異なっていると考えてよかろう。また M ピッチだけにゴム系物質の良溶剤であるクロロホルム可溶部がみられることから故紙系統の高分子物質が M ピッチの生成に、かなり関与しているであろうと推定された。

また灰分を示す数字が比較的小さいことから、用水

の硬度、鉱物系の填料などに対して顧慮する必要の少ないこと、さらにピッチのフラクション分析のさい、酸性部が小さく、中性部の多い結果が得られるであろうことなどが予想された。

Fig. 1 から明かなようにピッチを幾つかのフラクションに分別したさい、量的に多いのは真性中性部(不鹼化物とも呼ばれる)、72%硫酸による可溶部と不溶部、さらに M ピッチについてはクロロホルム可溶部の 4 コのフラクションであり、それぞれのフラクションがどのような原料にもとづくものかを検討しようと試みた。原料として考慮したものは内地産ザツ及びラワン廃材の SCP, AP 中の樹脂成分などのパルプ系統のもの、アスファルトピッチ(ターボリン紙)、パラフィン(パラボード)、カーボン(カーボン紙)、接着剤(ガムテープ)、セメントベレットなどの故紙系統のもの、そのほか消泡剤、紙力増強剤、分散剤などの添加薬品系統のものであり、これらの原料がピッチの各フラクションにどのように寄与し合っているかを明らかにすることであった。

(1) 真性中性部について このフラクションは M ピッチについて約 15%, T ピッチでは約 30% に達する。物質の見当をつけようとして各種の呈色反応を試みた。そのうち Liebermann-Burchard 反応が強陽性を示した。この呈色反応はトリテルペノイドの存在を示す

特徴的な反応であり、トリテルペノイドは広葉樹とくに南方材の樹脂の中性成分の主体をなすことが知られている²⁾。したがってこのフラクションはラワン廃材のパルプ中の樹脂に由来するものと推定された。そこで内地産ザツとしてシイとシデの混合チップを、南方材としてはアピトン、赤ラワンおよびカポール材からそれぞれ樹脂を抽出し、Fig. 1 と同じように処理して真性中性部をとり出し、TLC 並びに IR によって物質の構成状態を検討した。その一例を Fig. 2 と 3 に示した。これらの結果から、内地産の広葉樹よりも、むしろラワン廃材の樹脂の中性成分に由来するものと推定され、とくに IR のよい一致からアピトン材の樹脂成分の寄与が注目された。

Fig. 2 から明かなように M ピッチにかぎって、溶媒前線に近く著しい蛍光物質(F)が認められた。この物質はパルプ系統のものとは考えられず、前述の諸原料について検討した結果ターボリン紙として混入してくるアスファルトピッチがオリジン

Fig. 1 中芯工場のピッチの分析結果

注：展開溶媒 …… n -hexane : ether : AcOH (90:10:5)
 呈色 …… 濃硫酸スプレー, 105°C 加熱
 (F) …… 紫外線下蛍光 (F)

Fig. 2 真正中性部の TLC

Fig. 3 真正中性部の IR

であることを知った (Fig. 2 参照)。そこで M ピッチに関してはラワン廃材の樹脂に由来するものと、ターポリン紙のピッチに由来するものとの混合割合を知ろうと試みた。Fig. 2 から予測されるように蛍光物質 (F) は極性が小さく、したがってカラムクロマトによって容易に分離定量され得ると思われた。事実活性アルミナを充填剤とし、石油エーテルを展開溶媒として分離することによって分離定量された。ターポリン故紙に由来するもの (F) とラワン・パルプに由来するものとは Fig. 1 から明らかなように、ほぼ等量ずつ混合しており、これに反して T ピッチではほぼ全部がラワン廃材の樹脂成分に由来していた。

(2) 72% 硫酸による可溶部 加水分解母液についてフェリング溶液に対する還元性を検討したところ陽性を示した。そこで中和濃縮し、ペーパー・クロマトに

よって遊離糖の存在を検討したところグルコース、マンノース、キシロースの存在が認められた。これらの糖類はピッチ中にとり込まれたパルプ原質に由来するものと考えられ、肉眼的にもそうであったように、量的には M ピッチにより多く見出された。

(3) 72% 硫酸不溶部について M 及び T ピッチについて約 25~30% に達し、フラクション分析の結果から予想される物質としてはパルプに付随するリグニン質並びに故紙とともに持ち込まれるであろう接着用粘着剤の高分子フラクション或いはその基剤があげられよう。そこでまずリグニンの代表的な官能基であるメトキシ基を測定した。T ピッチ 8.6%, M ピッチ 12.0%, 赤ラワン硫酸リグニン 14.8% の結果が得られた。しかし市販のガムテープについても 4.7% のメトキシ基が見出されたために (アルキルエーテル型粘着剤に起因する), メトキシ基からリグニンの含有量を直接計算しようとする試みは失敗であった。そこでつぎにニトロベンゼン酸化を行ない, このフラクションに含まれるリグニン量を知らうと試みた。その結果 M ピッチについてはリグニンが主体であり, T ピッチではむしろリグニン以外のものが主成分であることが分った (Fig. 1 参照)。そこで T ピッチについてアルカリ熔融を試み, 分解物をエーテルにとってペーパー・クロマトを行なった結果の一例を Fig. 4 に示した。これからスポット (2) はターポリン故紙に, スポット (3) はガムテープに由来することが理解されよう。IR の結果も全く同様であった。これらの結果から M ピッチで

注：展開溶媒 …… n -BuOH : conc. NH_4OH (4:1)
 呈色 …… ブロムフェノールグリーン + メチルレッド
 () …… 仮の物質番号

Fig. 4 硫酸処理不溶部アルカリ熔融後の PPC

はリグニンが主体で、これに僅かなガムテープ及びターポリン紙に由来するものが加わり、一方Tピッチでは主体はむしろ故紙系統のもので、リグニンは副次的に参加しているに過ぎないことが示された。ここで注目しなければならない若干の点に触れてみよう。その第1はリグニン質が見出され、とくにMピッチの約25%がそれである点である。原料パルプはいずれも高収率パルプであり、したがって、かなりのリグニンがパルプ中に残留している。refiningの工程で、このような残留リグニンの一部の離脱がみられたとしても、その大部分は洗浄作業の不徹底に起因するものと考えてよい。したがってピッチ排除の立場からは洗浄水量の増加、或いは温水洗浄などを通して洗浄作業の強化に努力し、このようなリグニン質を可及的に除去する必要がある。その第2はTピッチにガムテープ、ターポリン紙などの故紙に由来するものが、かなり見出された点である。これについては、単に分析値のみから早急な判断を下すことは、危険であるけれども、白水の再使用などを含めた工場内の用水の循環系統の不備にもとづく現象ではないかと推定された。

(4) クロロホルム可溶部について Mピッチのみに約23%見出される。前述したようにクロロホルムは元来、アスファルトピッチ、ゴムなどをよく溶かす溶媒であり、回収段ボールなどに付着してくる封緘用粘着テープおよびターポリン紙からくるピッチが予想される場合には、当然このフラクションに転溶されている筈である。ガムテープでは接着剤の補助剤としての硫酸化ヒマシ油、粘着テープでは粘着剤の主成分であるゴム弾性体が³⁾、またターポリン紙についてはアスファルトピッチの存在がそれぞれ予想されるので硫黄の定性反応を試みたところ強陽性を示した。そこでIR及びTLCによって検討した。標準品としては数種類のガムテープ、さらにアスファルトピッチをそれぞれ同様に処理して得られるフラクションを使用した。結果の一例をFig.5及び6に示した。これらの結果からMピッチのクロロホルム可溶部は大部分が故紙として混入するターポリン紙のアスファルトピッチに由来するものと考えられた。

このように中芯製造工場の析出ピッチはラワン廃材の樹脂、パルプ中の残存リグニンおよびガムテープ、ターポリン紙などの故紙に由来する成分から構成されており、相互の量的関係は析出箇所によって、かなりちがいが、工程前段で析出したピッチではラワン廃材の樹脂の中性成分および故紙に由来するものが主体で、これにリグニン、繊維質が加っており、工程後段で析出したピッチでは、ラワン廃材の樹脂の中性成分、お

註：展開溶媒... benzene:ether (9:1)

... 紫外線下蛍光

Fig. 5 クロロホルム可溶部の TLC (Mピッチ)

Fig. 6 クロロホルム可溶部の IR (Mピッチ)

よびリグニンが主体で、ほかに故紙系統のもが見出され、いずれの場合にも故紙とともに混入してくる異物がピッチ生成に大きく寄与していることが明らかにされた。

(II) ライナー製造工場のピッチについて

中芯製造工程のピッチ分析と全く同様の考え方で分析を行なった。結果をFig.7に示した。中芯のそれと比較して著しい点はクロロホルム可溶部と真正中性部との数字が大きい点である。クロロホルム可溶部が故紙系統のものに由来することは前述の通りである。そこで真正中性部についてLiebermann-Burchard反応を試み、UKPとともに持ち込まれる可能性のある木材の樹脂成分の存否を検討した。その結果陰性を示し、パルプの樹脂成分は関係ないものと思われた。そこで故紙系統の物質の存在について検討した。ガムテープ及びターポリン紙のアスファルトピッチをフラクショ

Fig. 7 ライナー工場のピッチ分析結果

ン分析に準じて処理し、それぞれの真性中性部を取り出して IR および TLC によって比較検討した。そのうち IR のみを Fig. 8 に示した。これから S ピッチの

Fig. 8 真正中性部の IR (S ピッチ)

真正中性部はガムテープのそれによく似ていることが理解されよう。とくに 1600cm^{-1} の吸収の有無が著しい。TLC の結果も全く同様であり、このために S ピッチの約 50% はガムテープの接着剤に起因することが明らかにされた。クロホルム可溶部の色調及び外見は比較試料としてのガムテープ接着剤の該当フラクションのそれとよく近似しており、各種の定性反応、IR および TLC からも、アスファルトピッチその他のものとは考えられず、もっぱらガムテープの接着剤に由来することが示された。72% 硫酸による不溶部についても全く同様であり、その一例を Fig. 9 に示した。以上の結果から S ピッチはそのほとんどがガムテープの接着剤に由来するものと結論した。

ガムテープ、ターポリン以外に故紙とともに混入の可能性があるポリエチレン、ポリスチロール、塩化ビニール、ポパールなどについても同様に処理し、それぞれ該当するフラクションを取り対照試料として検討

Fig. 9 硫酸処理不溶部の IR (S ピッチ)

したが、本実験の範囲内では、これらのものを析出ピッチ中に見出すことは出来なかった。

現在回収故紙を使用する工場ではガムテープ、ターポリン紙などは人力により、或いは熱処理などによって、製造工程に入る前の段階で出来るだけ除外するよう努力されている。これらの混入がピッチ・トラブルの立場から見逃し得ないことは上述の分析結果から明らかである。しかし他面、将来ますます接着テープをはじめ各種の合成高分子が故紙とともに混入する傾向が強くなり、同時にこの種のピッチ・トラブルが多発することと思われる。製造工程にやむなく入り込んだ樹脂粒子については、それにマッチした新しいタイプの分散剤を開発することによって凝集によるピッチの生成析出を防止するとか、或いは、むしろ逆にピッチを分散析出させ、これを原質とともに系外にとり出してしまふなど、いずれにしてもピッチ対策のより積極的な方途がますます要求せられるであろう。

ま と め

製造工程で析出したピッチ試料を分析して考察を加えた。中芯製造工場のピッチの主成分はラワン廃材パルプの残留リグニン、樹脂の中性成分およびガムテープ、ターポリン紙などの故紙に由来する成分であり、工程上の析出箇所によって組成の差が、かなり見られた。またライナー製造工場のピッチは、ほとんど全部が故紙とくにガムテープに由来しており、故紙を使用する工場では、この種の異物の混入に厳に留意する必要があることを示した。またパルプの洗浄ならびに白水の循環系統の適否などについてもピッチ分析は有効な示唆を与え得ることが示された。

文 献

- 1) 田中, 近藤: 日林誌 37, 342 (1955)
- 2) 屋我, 住本, 近藤: 紙パ技誌 21, 749 (1967)
- 3) 井本, 黄: 接着の科学 (岩波新書) p. 138 昭 40