クラフトパルプのオゾン漂白におけるセルロース保護剤の効果

四国工業技術試験所 上嶋 洋, 藤井利郎, 赤松 勲

Effect of Cellulose Protectors on Ozone Bleaching of Kraft Pulp

Hiroshi Kamishima, Toshiro Fujii and Isao Akamatsu

Government Industrial Research Institute, Shikoku.

To prevent the severe degradation of cellulose, ozone bleaching experiments have been carried out with douglas fir kraft pulp in the presence of various inorganic and organic compounds.

The effect of these additives was evaluated on the basis of viscosity as the indicator of cellulose degradation. The results obtained were as follows.

1. Mg compounds, I compounds and triethanolamine, which had been found as effective cellulose protector in oxygen bleaching, did not offered no protection to cellulose.
2. The addition of small amounts of metal salts, such as Fe and Cu, increased cellulose degradation.
3. In many organic additives, urea-methanol, methanol, DMF and DMSO were found to have significant effect on protection to cellulose.

1. 緒言

公害防止及び廃水の再使用の観点に立って、従来の塩素法に代るパルプの漂白法として、著者らの研究室ではオゾン漂白法の研究を行なっている^{1)~5)}。

オゾンの強い酸化力によって未晒パルプの脱リグニンが進み、白色度が増加する。しかし、酸素漂白においてみられるセルロースの酸化崩壊がオゾン漂白においてもみられ、漂白パルプの粘度低下が著しいという欠点がある^{5)~8)}。このパルプ粘度の著しい低下で表わされるセルロースの酸化崩壊は、強度的性質の低下⁵⁾⁶⁾を引き起し、特に比引裂強さの低下⁹⁾を引き起すので、これを防止する必要がある。

酸素漂白においては、Mg 化合物及びその錯塩がセルロース保護作用を有することが明らかにされ¹⁰⁾、最近、工業化されるに至った。また、トリエタノールアミン¹¹⁾あるいはI化合物¹²⁾、更に糖類の添加¹³⁾もセルロース保護効果のあることが見出された。

本報では、オゾン漂白の際に起るセルロースの酸化崩壊を抑制する一方法として、すなわちオゾン漂白パルプの粘度を塩素系漂白パルプの粘度程度に保持する

ように、酸素漂白の研究を参考にして、セルロース保護剤を添加して行なうオゾン漂白法について検討した。

パルプのオゾン漂白におけるセルロース保護剤の考え方は既に ESPRI から提案され、DMSO、エタノールなどの有機溶媒の有効性が認められている¹⁴⁾¹⁵⁾。詳細な内容についての文献は調査中である。

また、ニトロメタン⁸⁾やアセトン¹⁶⁾の添加を試みている例があるが、期待するほどの効果は現われていない。

そこで著者らは有機溶媒に限定せず、無機、有機化合物の中から、新しいセルロース保護剤の探索を行なった。すなわち、未晒パルプに保護剤を添加してオゾン漂白を行ない、漂白パルプの粘度が、対照例として行なった保護剤無添加の場合のパルプ粘度よりも高いか否かを比較することによって、保護剤のセルロース保護効果の有無を判断した。

添加した保護剤の種類は以下のものである。

1. 酸素漂白及び酸素蒸解において有効と認められている化合物
2. 酸素漂白の研究¹¹⁾においてセルロース保護効果の有無が検討されている化合物

3. 分子構造上オゾンとの反応がセルロースよりも早いと推定される化合物

4. セルロースを包囲し、保護してオゾンとの反応を抑制すると考えられる化合物

5. 有機溶媒

6. その他の有機化合物

これらの保護剤について検討した結果、数種の顕著なセルロース保護効果の有するものを見出すことができたので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試パルプ

市販の晒用針葉樹末晒クラフトパルプ（ダグラスファー 65%，その他 35%）を、pH 3 の希硫酸に浸漬して重金属を大部分除去した後、十分水洗した。酸処理パルプの分析値—白色度：28.8%，粘度：25.6 cp，カップ価：24.1，Klason リグニン：3.7%，アルコールベンゼン可溶分：0.5%，灰分：0.08%，1%水酸化ナトリウム可溶分：3.0%。

2.2 保護剤を添加した試料パルプの調製

絶乾重量で 5 g 相当の風乾末晒パルプを、各種の保護剤の水溶液に浸漬後、プフナー漏斗で吸引ろ過して過剰の水分をパルプから除き、ほぐした。試料パルプ中の水分量は、予備実験の結果得られた適正水分量である 45~50% に調製した。

試料パルプ中に添加された保護剤の量を予備実験で求めたところ、浸漬液中の FeSO_4 、 CuSO_4 、 MgSO_4 などの濃度が A% の場合には、対パルプ約 2A% の添加がそれぞれ認められ、また酢酸及びぶどう糖の浸漬液中の濃度が A% の場合には約 4A% の添加がそれぞれ認められた。しかし、全化合物の添加量を求めることは困難であったので、パルプ中の保護剤の添加量の示標として、主として、浸漬液中の保護剤の濃度(%)を用いた。

有機溶媒も同様にパルプに添加して、パルプ重量の増加分から添加量を計算した。従って、浸漬中に完全に置換できなかった水分や空気中から吸収した水分を含んだ値となっている。

保護剤として添加した無機、有機化合物は市販の試薬をそのまま用いた。

対照例として行なった保護剤無添加の中性法の試料パルプは、末晒パルプを蒸留水（pH 5.7 程度）に浸漬処理して、酸性法の場合は pH 2 の希硫酸に浸漬処理して、アルカリ性法の場合は pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬処理して調製した。

2.3 オゾン漂白方法

Fig. 1 Effect of Mg and I compounds on viscosity of ozone bleached pulps

Sample: Unbleached softwood kraft pulp (douglas fir 65%, other species 35%)

Bleaching conditions—Ozone gas ($\text{O}_2 + \text{O}_3$) flow rate: 0.5 l/min.

Ozone concn.: ca 2.0 wt %.

Temp.: ca 12°C

Additives (concn. in impregnation aq. soln.)

—○—: Acidic medium,

●: Neutral medium,

⊙: Alkaline medium

1,2,3: MgSO_4 5.0%,

4,5: MgCO_3 1.5%,

6,7,8: MgO 1.5%, 9: KI 3.3%,

10: KI 0.3%, 11: I_2 50% (on pnlp),

12: Mg-Acetate 2.5%

Control—△---: Acidic medium,

▲—: Neutral medium,

△.....: Alkaline medium

Unbleached pulp was impregnated with the following soln. containing additive, acidic medium: dil. H_2SO_4 (pH2), neutral medium: distilled water, alkaline medium: dil. NaOH (pH 13) and then moisture content was adjusted to 45~50%.

前報³⁾の通りに流通式の漂白装置を用いて行なった。オゾン含有酸素ガス中のオゾン濃度：約 2.0 wt % 漂白温度：約 12°C

2.4 パルプの分析方法

前報³⁾の通りに行なった。すなわち白色度はハンター式白色度計、粘度は Tappi 法—銅エチレンジアミ

Fig. 2 Effect of quinones and chelating agents on viscosity of ozone bleached pulps
Additives (concn. in impregnation aq. soln.)

- 1 : Hydroquinone 0.5%,
2 : P-Benzoquinone 0.5%,
3 : Mg-EDTA 1.5%,
4 : Triethanolamine 2.5%
Symbols : See Fig. 1.

ン法によって、その他の分析は Tappi 法によって行なった。

3. 結果及び考察

保護剤のオゾン漂白におけるセルロース保護効果を保護剤無添加の場合の漂白パルプの粘度と比較して検討した。粘度の測定に用いた銅エチレンジアミン溶液はアルカリ性であり、酸化セルロースに対して鋭敏に作用し低い測定値を与えるとの報告⁷⁾があるが、測定値の相対的な比較が可能であると考え、酸化セルロース中のカルボニル基の NaBH_4 還元¹⁷⁾等の処理は行なわなかった。

オゾン漂白における粘度低下は漂白初期に著しいこと⁵⁾から、セルロース保護作用の求められるのは特に漂白初期であるので、主として白色度が60~70%になるように漂白したパルプについて粘度の比較を行なった。

保護剤の添加量については、最適添加量の存在することが考えられるが、より多い量を採用した。

3.1 酸素漂白及び酸素蒸解において有効と認められているセルロース保護剤のオゾン漂白における効果
オゾンが酸素と同じ酸素原子から成立つ酸化剤であることから、酸素漂白及び酸素蒸解において有効な保護剤が、オゾン漂白においてもセルロース保護効果を

Fig. 3 Effect of radical scavenger, reducing agents and organic compounds on viscosity of ozone bleached pulps
Additives (concn. in impregnation aq. soln.)—

- 1 : Dialdehyde starch ca. 0.5%,
2 : CMC ca. 0.5%,
3 : Sodium acetate 10%,
4 : DPPH 0.1%,
5 : $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 10%,
6 : NaBH_4 2%, 7 : NH_2NH_2 10%
Symbols : See Fig. 1.

示すかどうか検討した。その結果、図1に示すように、Mg 化合物 (MgCO_3 , MgSO_4 , MgO , Mg -Acetate, KI 及び I_2 (オゾンガスを、対パルプ50%の I_2 蒸気の入ったフラスコを通過させた後パルプに供給する方法) の添加の場合は、無添加の場合に比べて粘度が高いということは認められなかった。酸素漂白における Mg 化合物の保護効果はアルカリ性領域において、また酸素蒸解における I 化合物の効果は中性領域においてあらわれる¹²⁾が、図1の結果は、アルカリ性—中性—酸性の pH 領域において Mg 化合物や I 化合物のセルロース保護効果を示さなかった。

酸素漂白及び酸素蒸解におけるこれら保護剤の役割は、セルロースの分解を促進するヒドロキシラジカルあるいはヒドロパーオキシラジカルが過酸化物から生成することを防止することと考えられ、1) 保護剤が過酸化物に配位して安定で不活性なものにしたり、2) 過酸化物を分解する重金属イオンを吸着するとの説¹⁸⁾が考えられている。また、漂白中に生成する酸化セルロースの間に Mg が錯体の形で入りこんで、酸素からの攻撃を防ぐとの説¹⁷⁾も発表された。

オゾンとリグニンあるいはセルロースとの反応にお

いてもオゾン開始のラジカル酸化反応のおこることが報告⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾されているが、このラジカル酸化反応の抑制には Mg 化合物及び I 化合物が有効であると考えられる。しかしながら、図 1 の結果は有効であることを示さなかった。従って、オゾン漂白における脱リグニン反応及びセルロースの酸化崩壊の主反応はラジカル反応ではないと考えられる。

次にラジカル反応を停止させるラジカル捕促剤であるヒドロキノン、P-ベンゾキノン、DPPH (石油エーテルに溶解後、水を加えて調製した水懸濁液を用いてパルプを浸漬処理した)、重金属イオンと錯体を生成するトリエタノールアミン及び Mg-EDTA を添加した結果、図 2 及び図 3 に示すように、無添加の場合に比べて粘度に差がなく効果は認められなかった。

これらの結果から、パルプのオゾン漂白中に起るオゾンとリグニン及びセルロースとの主反応は、ラジカル酸化反応ではなく、Schuerch ら¹⁹⁾が報告しているように、オゾンの親電子の反応であり、セルロースの酸化崩壊はグルコシド結合へのオゾンの攻撃によると考えられる。

3.2 金属塩及びその他の無機化合物の効果

無機化合物を添加した場合の結果を図 4 に示す。Fe や Cu 化合物の添加は、浸漬液の pH が 4.5 程度の微酸性であるにもかかわらず、無添加の場合よりも低い粘度を示した。これは、前記したラジカル酸化反応がある程度関与しており、金属イオンがラジカル酸化反応を促進して、セルロースの酸化崩壊を引き起したためであると考えられる。

Na_2SO_4 、 NaCl などの中性塩、他の無機塩類、 CoCl_2 、 ZnCl_2 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 MnSO_4 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ なども効果を示さなかった。Mn 塩は $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$ へと酸化されて漂白初期には着色化現象がみられ、漂白反応時間後に白色度が増加して 80% 以上の高白色度のパルプが得られたが、粘度低下の抑制はできなかった。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Na_2SiO_3 は浸漬液の pH が 9.5 及び 13 と塩基性であることも関係しているためか、効果を示さなかった。

木材チップを蒸解する際、還元剤を添加することによって高粘度のパルプを得ることができるとの報告²¹⁾がある²²⁾があるので、オゾン漂白においても還元剤が作用してセルロースの酸化崩壊を抑制することを期待して、還元剤の添加を試みた。その結果、図 3 に示すように、ヒドラジン (NH_2NH_2 , pH 9.5)、塩酸ヒドロキシルアミン ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ pH 4.5)、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4 pH 13) などの効果は認められなかった。

Fig. 4 Effect of inorganic compounds on viscosity of ozone bleached pulps

Additives (concn. in impregnation aq. soln.)—

- 1 : FeSO_4 0.5%, 2 : CuSO_4 0.5%,
3 : CoCl_2 0.5%, 4 : ZnCl_2 2.5%,
5 : $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 1.0%, 6 : MnSO_4 2.5%,
7 : NaCl 3.0%, 8 : Na_2SO_4 2.5%,
9 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.5%, 10 : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 2.5%,
11 : KH_2PO_4 2.5%, 12 : NH_4NO_3 5.0%,
13 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 2.5%, 14 : Na_2SiO_3 2.5%

Symbols : See Fig. 1.

3.3 セルロースよりもオゾンとの反応が早いと考えられる有機化合物の効果

パルプの漂白処理においては、炭水化物の酸化崩壊を最小にしてリグニンの分解及び溶出を最大にすることが望まれる。オゾンは、一般に C-H 結合や C-O 結合を有する化合物に比べて、C=C 結合や C=N, C-N 結合を有する化合物と早く反応する。パルプのオゾン漂白の場合も二重結合を多く有するリグニンが、C-H 結合や C-O 結合を有するセルロースやヘミセルロースよりも早くオゾンと反応すると考えられる。しかし、脱リグニン（すなわち白色度の増加）と共にパルプ粘度の低下現象のみられることから、系内に存在しているセルロースも同時にオゾンの攻撃を受けることが認められた。

このオゾンの攻撃を防ぐために、セルロースよりもオゾンと反応性の高い化合物を添加することが有効であるかどうか検討した。用いた化合物はクラフトリグニン、p-フェニレンジアミン、ピロガロールなどである。クラフトリグニンは分子量の大きいセロハン透析残留分であり、p-フェニレンジアミンは SBR よりもオゾンと反応性が高く合成ゴムの抗酸化剤²³⁾として用

Fig. 5 Effect of organic compounds on viscosity of ozone bleached pulps

Additives (concn. in impregnation aq. soln.)—

- 1 : Lignin 1.0%,
- 2 : p-Phenylenediamine 0.5%,
- 3 : Pyrogallol 0.5%, 4 : Glucose 2.5%,
- 5 : Glucose 1.5%, 6 : Dextrin 2.5%,
- 7 : Starch 2.5%, 8 : Acetic acid 5%,
- 9 : Formic acid 5%,
- 10 : Galacturonic acid 1.0%,
- 11 : Sulfamic acid 5%

Symbols : See Fig. 1.

いられる。また、一般にオゾンによって容易に酸化されるフェノール類の中からピロガロールを用いた。

その結果、図5に示すように、無添加の場合と粘度の差は認められず、効果はなかった。

3.4 セルロースを包囲してオゾンとの反応を抑制すると考えられる化合物の効果

適当な空間を有する三次元構造の分子（ホスト化合物）の中に他の分子（ゲスト化合物）が一定の組成比で入りこんでできる包接化合物は、元のゲスト化合物の物理的、化学的性質と異なった性質を示す²⁴⁾。包接化合物を生成する化合物の代表である尿素が、セルロース中に包みこまれて、オゾンのセルロースへの攻撃を抑制することを期待して尿素的添加を試みた。尿素包接化合物は、尿素をゲスト分子中に加温して溶解させるか、あるいは固体の尿素にゲスト分子を注加させることによって多くの場合生成できる²⁴⁾ので、尿素的飽和水溶液及び飽和メタノール溶液中に未晒パルプを浸漬処理したのち、オゾン漂白した。

その結果、図6に示すように、飽和水溶液や2.5%、5%水溶液で処理した場合は特に効果は認められな

Fig. 6 Effect of urea on viscosity of ozone-bleached pulps

Additives—○, ● : Urea,

◐ : Urea-methanol, ■ : Methanol

Number attached to each symbol indicates amounts of additives (%) on pulp in the case of methanol addition.

◐ 80+80 : Urea 80%+methanol 80%

Symbols : See Fig. 1.

ったが、メタノール飽和溶液の場合に著しい保護効果が認められた。溶媒として用いたメタノールを単独で添加した場合よりも、粘度の高いことから、尿素-メタノールのセルロース保護効果は明らかである。

尿素よりも分子量の大きい線状高分子であるセルロース分子内に尿素が包接されて、あるいは包接に近い形の吸着状態で尿素が存在して、オゾンとセルロースの反応に対して抑制作用を及ぼすと推定されるが、Staudinger らの報告²⁵⁾には種々の炭化水素や有機溶媒がセルロース内に包接されやすいことが示されているのに対して、セルロースが尿素を包接することあるいは尿素がセルロースを包接することは明らかに示されていない。従って、尿素的包接化合物の生成によるセルロース保護機構については、今後の研究課題である。

次に気-液界面に単分子膜を形成する性質を有するリン脂質であるレシチン²⁶⁾の添加を試みた。水あるいは有機溶媒を含んだセルロース表面に親水性基（リン酸、アンモニウム基）が、気体側に疎水性基（不飽和脂肪酸）同士がそれぞれ並ぶ単分子膜をレシチンが形成して、オゾンのセルロースへの攻撃を抑制することを予想したのである。その結果、図7に示すように、レシチン無添加の場合、すなわち無添加法及びメタノール添加法に比べて粘度が同じ程度か、あるいはそれ

Fig. 7 Effect of lecithin on viscosity of ozone bleached pulps

Additives—

lecithin 0.5% (concn. in impregnation soln.)=

□ : water suspension (prepared after chloroform soln.), ○ : Methanol soln.

1 : from eggs, 2 : from soy beans

● : Methanol 100% (on pulp)

Symbols of control : See Fig. 1.

より低いことが認められ、レシチンの単分子膜形成によるオゾンに対するセルロース保護作用は認められなかった。

3.5 有機溶媒の効果

3.5.1 非プロトン性極性溶媒

DMSO や DMF は極性の大きいことや溶解力の大きい性質のため、反応促進溶媒としてあるいは反応試薬として用いられる非プロトン性極性溶媒である。これらの溶媒がセルロースと特殊な結合を生成して、オゾンの攻撃の弱められることを期待して実験を行なった。その結果、図 8 に示すように、DMSO 及び DMF は無添加法に比べて粘度低下を大きく抑制した。特に白色度の低い漂白初期において効果が著しい。DMSO のセルロース保護効果は Rothenberg らの結果¹⁴⁾と一致した。一方、極性プロトン溶剤であるホルムアミドの添加は、粘度低下の抑制の効果を示さなかった。

DMSO 及び DMF はセルロースの研究においても用いられ、セルロース誘導体を溶解し、その際セルロース鎖の分解を起さない特性があると報告²⁷⁾されているが、無水条件及び窒素酸化物の存在という点で本漂白条件とは異なっており、この報告を引用して DMSO 及び DMF のセルロース保護効果を説明することは困難であると考えられる。

Fig. 8 Effect of organic solvents on viscosity of ozone bleached pulps (part 1)

Additives—

□ : DMSO, ■ : DMF,

⊕ : Formamide, ● : Ethanol,

● : Methanol

Number attached to each symbol indicates amounts of additives (% on pulp).

Symbols of control : See Fig. 1.

一方、DMSO 及び DMF を分子構造上考えると、オゾンと反応しやすい化合物群に属しており、オゾンのセルロースへの攻撃を弱めることが推定される。また、溶媒としての性質から考えるとリグニンに対する親和力が比較的高く、未晒パルプ中のリグニンの部分的溶解及びそのオゾンによる分解促進が考えられる。あるいは、更に、セルロースの酸化崩壊が主としてグルコシド結合への親電子的攻撃であると考えられている¹⁹⁾から、DMSO 及び DMF がセルロースの水酸基やグルコシド結合の酸素原子に作用して、電子密度が高くなるようにして、オゾンの親電子的攻撃を弱めていることなどが推定される。いずれの考え方についても、非プロトン性極性溶媒とオゾンとパルプ成分との反応について研究する必要がある。

3.5.2 その他の有機溶媒

DMSO 及び DMF 以外の極性、非極性溶媒について実験した結果を、図 8 及び図 9 に示す。メタノールに著しいセルロース保護効果がみられたが、エタノールには効果は認められなかった。このエタノールの結果は ESPRI における結果¹⁵⁾とは異なっており、その原因は不明である。エタノール添加の場合の特徴として、図 10 に示すように、オゾン消費量の大きいこと

Fig. 9 Effect of organic solvents on viscosity of ozone bleached pulps (part 2)

Additives—

- 1: Methanol 80% (on pulp),
 2: Ethanol 80%, 3: n-Butanol 80%,
 4: Methyl ethyl ketone 80%,
 5: Pyridine 80%,
 6: Methyl cellosolve 80%,
 7: Acetic anhydride 120%

Symbols of control: See Fig. 1.

が明らかにされた。

次に、オゾン漂白をオゾンガス気流 (0.5 l/分) 中で行っているために起る蒸発ロスを補う目的で、一定時間ごとにメタノールの追加噴霧を行ない、これがセルロース保護効果にどのように影響するかを検討した。その結果、図 8 中のメタノール添加量 180% に示すように、約 1 ポイントの粘度増加が認められた。これからメタノールの添加量や回収を考える際に、蒸発分を考慮する必要がある。

メタノールのセルロース保護機構に関しては、DM SO 及び DMF、尿素—メタノールなどの場合と同様に明らかでないが、今後研究を進める予定である。

その他のアルコールとして、i-プロパノール、n-ブタノールなどを試みたが効果は認められなかった。

メチルエチルケトン、酢酸エチル、ピリジン、アセトン、メチルセロソルブなども効果は認められなかった。キシレン、ヘキサン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ベンジルアルコール、ニトロベンゼンなどの場合にはパルプの漂白の進まないことが認められた。なお、有機溶媒の添加の場合は水を含んだ混合溶媒ではなく、溶媒そのものを対パルプ 80~100% 添加して行なって得た結果である。

3.6 その他の有機化合物の効果

Fig. 10 Consumed ozone vs brightness of ozone bleached pulps

Additives—□: DMSO, ■: DMF,

●: Methanol, ◐: Urea-methanol,

◑: Ethanol

Number attached to each symbol indicates amount of additives (% on pulp).

Symbols of control: See Fig. 1.

保護剤無添加の場合に、pH 2 の酸性法が中性法やアルカリ性法よりも粘度低下の抑制効果があることから、有機酸を添加する場合にも酸としての効果を示し、更に有機酸独自の効果の現われることを予想して有機酸の添加を試みた。図 5 に示すように、ギ酸 (pH 1.8) 及び酢酸 (pH 1.5) は硫酸とほとんど同じ程度の効果であり、有機酸独自の効果は認められなかった。

ウロン酸の一種であるガラクトロン酸 (pH 2.5) 及び次亜塩素酸塩漂白における保護剤であるスルファミン酸 (pH 1.5) の添加も効果を示さなかった (図 5 参照)。

次に、炭水化物群からデキストリン及びデンプンを試みたが無添加の場合とほとんど差がなく、ぶどう糖の酸性法 (pH 2) が無添加酸性法と同じ程度かもしくは少し高い粘度を示した (図 5 参照) が著しい効果があるとはいえない。

カルボキシメチルセルロース (CMC) 及びジアルデヒドデンプンは、炭水化物の誘導体であり、酸化された官能基を有する化合物である。これらの化合物のセルロース保護作用を期待して、パルプに添加後漂白を試みた。CMC は水溶液が粘稠になるため、またジアルデヒドデンプンは熱水にも溶けにくい浸漬液中の濃度はともに約 0.5% であった。図 3 の結果から明らかに、両者とも無添加の場合と粘度の差は

Fig. 11 1% Caustic soda solubility vs viscosity of ozone bleached pulps
 ● : Inorganic additives,
 ■ : Organic additives,
 △, ▲, △ : Control

なく、効果は認められなかった。

酢酸ナトリウムの添加も、図3に示すように、効果を示さなかった。

3.7 漂白パルプの1%水酸化ナトリウム可溶分

本報においては、セルロースの酸化崩壊の程度を表わす指標として粘度を用いたが、確認のため、パルプの変質度、すなわち酸化崩壊の程度が大きくなるにつれて大きな分析値を示す1%水酸化ナトリウム可溶分を分析した。その結果、図11に示すように、粘度と1%水酸化ナトリウム可溶分の間に密接な相関関係が得られた。すなわち保護効果を示した漂白パルプは、粘度も高く、1%水酸化ナトリウム可溶分も少ないことが認められた。

3.8 漂白パルプの脱リグニン度

尿素-メタノール、メタノール、DMSO、DMFなどのセルロース保護効果を示した保護剤を用いた漂白パルプの残留リグニン量を測定した結果を図12に示す。同一白度において比較すると、保護剤添加の場合が無添加の場合よりも残留リグニン量が少なく、脱リグニン度の高いことが認められた。これから、保護剤はセルロースをオゾンの攻撃から保護して、オゾンの脱リグニン作用を促進したと考えられる。

4. 結 言

クラフトパルプのオゾン漂白において生じるセルロ

Fig. 12 Residual lignin vs brightness of ozone bleached pulps
 Additives—
 □ : DMSO, ■ : DMF,
 ○ : Urea-methanol, ● : Methanol,
 ◐ : Ethanol
 1 : FeSO₄, 2 : CuSO₄, 3 : MgSO₄,
 4 : MgO, 5 : KI, 6 : I₂
 Symbols of control : See Fig. 1.

ースの酸化崩壊を抑制する方法として、オゾン漂白の際に添加するセルロース保護剤の探索を行なった。保護剤のセルロース保護効果は、保護剤無添加の場合の漂白パルプの粘度と比較して検討した。その結果、次の諸事実が明らかとなった。

1. 酸素漂白及び酸素蒸解において有効と認められている Mg 化合物、I 化合物及びトリエタノールアミンなどは、オゾン漂白においてはセルロース保護効果を示さなかった。
2. Fe, Cu などの金属塩の添加はセルロースの酸化崩壊を促進した。
3. 有機化合物の中では、尿素-メタノール、メタノール、DMF 及び DMSO などが著しいセルロース保護効果を有していることが認められた。

終りに文献を提供して下さいました Norway, Nic Soteland 氏及び当所化繊紙研究室長小林良生氏に感謝致します。

本報告の概要は第20回リグニン化学討論会（1975年）で発表した。

引 用 文 献

- 1) 小林 武, 細川 純, 久保隆昌, 木村 裕 : 紙パ技協誌, **30**, 159 (1976)
- 2) 細川 純, 小林 武, 久保隆昌, 木村 裕 : 同

- 上, **30**, 226 (1976)
- 3) 小林 武, 細川 純, 久保隆昌, 木村 裕: 同上, **30**, 330 (1976)
 - 4) 細川 純, 小林 武, 久保隆昌, 木村 裕: 同上, **30**, 450 (1976)
 - 5) 上嶋 洋, 藤井利郎, 赤松 勲: 同上, **30**, 381 (1976)
 - 6) N.Soteland: Pulp Paper Canada, **75**, T 153 (1974)
 - 7) R.B.Secrist and R.P.Singh: Tappi, **54**, 581 (1971)
 - 8) Z.Osawa and C.Schuerch: Tappi, **46**, 79(1963), 紙パ技協誌, **21**, 13 (1967)
 - 9) 森田修吾, 宇野克志, 山崎正之, 高瀬 彰: 苫小牧工業高等専門学校紀要, 第3号, 40 (1968)
 - 10) A.Robert, P.Rérolle, A.Viallet and C.M.Rorret: A.T.I.P. Bull., **18** (4), 151, 166 (1964)
 - 11) E.Sjöström and O.Välttila: Paperi ja Puu, No. 11, 695 (1972)
 - 12) J.L.Minor and N.Sanyr: Tappi, **57** (10), 97 (1974)
 - 13) 林 治助, 山田紹良, 戸坂圀夫: 第19回リグニン化学討論会講演要旨集, 69 (1974)
 - 14) S.Rothenberg, D.H.Robinson and D.K.Johnsonbaugh: Tappi, **58** (8), 182 (1975)
 - 15) S.Rothenberg and D.K.Johnsonbaugh: Empire State Paper Research Institute at Syracuse Univ., New York, 1973 Research Program, 30
 - 16) N.Soteland and K.Kringstad: Norsk Skogind., **22**, 46 (1968)
 - 17) J.Defaye and A.Gadelle: Pulp Paper Canada, **75**, T394 (1974)
 - 18) 中野準三: 紙パ技協誌, **27**, 328 (1973)
 - 19) A.A.Katai and C.Schuerch: J. Polymer Sci. Part A-1, **4**, 2683 (1966)
 - 20) S.Katuščák, A.Hrivik, G.Katuščáková and O.Schiessl: Paperi ja Puu, No. 12, 861 (1972)
 - 21) 壁谷 洋, 久保隆昌, 木村 裕: 紙パ技協誌, **19**, 565 (1965)
 - 22) 三宅基夫: 紙パ技協誌, **21**, 761 (1967), **24**, 74 (1970)
 - 23) A.D.Delman, B.B.Simms and A.R.Allison: Anal. Chem., **26**, 1589 (1954) "Ozon Chemistry and Technology", p. 176, American Chemical Society, N. Y. (1959)
 - 24) 竹本喜一著: 「包接化合物の化学」, p. 5, p. 54, p. 55 東京化学同人 (1970)
 - 25) H.Staudinger et al: Makromol. Chem., **9**, 148, 188 (1953), Angew. Chem., **64**, 149 (1952)
 - 26) 今堀和友, 成田耕造, 早石修共編: 「続現代の生化学(上)」, p. 195 化学同人 (1970)
 - 27) R.G.Schweiger: Tappi, **57** (1), 86 (1974), Das Papier, **28**, 534 (1974)