高収率パルプの改質

北海道大学農学部 香山 彊

Improvement of High Yield Pulps

Tsutomu Kayama

Faculty of Agriculture, Hokkaido University

A variety of chemical treatments were employed in the production of high yield pulps from softwood (spruce) and hardwoods (birch, oak) by thermo-mechanical pulping. The effects of these chemical treatments on the physical, chemical and morphological properties of pulps were investigated.

Of the pretreatment chemicals investigated, neutral and bisulfite appeared to offer the greater potential for strength development of high yield pulps than that of alkaline and acid sulfite. Morphological studies on the fibers and fines show that the fiber surface of the pulps from neutral and bisulfite pretreated chips were smooth and the fines fractions of them after defibration consisted of compound middle lamella fragments and undamaged ray cells. On other hand, pretreatments with alkaline and acid sulfite yielded damaged fibers and fines fraction of them contained the fragments generated from secondary wall as well as from middle lamella and ray cells. These results show that the fiber separation of the chips pretreated with neutral and bisulfite occurred mostly in the middle lamella, while the fiber separation of chips pretreated with alkaline and acid sulfite occurred between middle lamella and secondary wall. These behavior are supported by the results of determination of lignin contents in the cell wall by the method of UV microscopy. The results showed that topochemical preference for the removal of lignin from the secondary wall was found in the case of acid sulfite pretreatment, while bisulfite pretreatment not showed the topochemical effect on the lignin removal.

Significant improvements in physical properties of pulps were obtained by chemical pretreatments of hardwood chips. However, the qualities of the pulps from pretreated hardwood chips were inferior to that of the pulps from pretreated softwood chips. Therefore, ozone treatment was used after defibration to obtain higher quality pulps from hardwood. The effects of ozone on the beatability and physical properties of the pulps were remarkable with only a little reduction of pulp yield. Treatment with ozone for 5 min resulted in 50—70% decrease in the beating energy. In breaking length, 90—100% increase were obtained after 30 min ozone treatment. Lignin contents of the pulps were decreased with the progress of the reaction with ozone. The mode of dissolution of lignin from cell walls of the pulps by the ozone treatment was also followed by means of UV microscope spectrometry. In the ozonization process, lignin was dissolved stepwise from the outermost layer of the cell walls, and lengthening of the reaction time led to an increase in the area of the lignin-free region in the cell walls of fibers. UV spectra in limited areas in the cell wall showed that small amount of aliphatic conjugate structure were remained in the areas where no absorption at 280nm was observed under the UV microscope. Residual lignin in the area where

distinct absorption was observed under the UV microscope was subjected to chemical change during ozone treatment.

1. 結 言

高収率パルプを改質し、収率を下げる事なく強度的性質を含め、より優れた性質を持つパルプを生産し、また化学パルプの代替として使用しうる可能性については、古くから木材の高度利用、省資源の観点から種々研究が行われてきたが、近年、化学的前処理を行ったチップのTMP、いわゆるCTMPプロセスが開発され、針葉樹材については強度の優れたパルプとして、新聞用紙その他の生産において碎木パルプ等の補強材料として使用され一定の成果を挙げつつある。しかし、広葉樹材についてはCTMPプロセスのみでは所期の性質を備えたパルプを生産することが出来ず、改質プロセスに関する研究が要望されている。

我々の研究室では、これらの問題についてここ数年研究を進めつつあり、本稿ではこれまでの研究成果を中心に「高収率パルプの改質」について述べる。

2. 針葉樹材パルプ

アカエゾマツを原料として、種々の薬品前処理により収率80—95%にわたる数種のCTMPを製造し、これらパルプの解繊、叩解処理中の形態的变化を検討した。また繊維形態とパルプの強度的性質との関係についても考察を行った。

2.1 ケミサーモメカニカルパルプ (CTMP)^{1),2)}

1) リファイニングにおけるパルプ繊維の挙動

CTMPは解繊、叩解処理により繊維長分布、ファイン含有量が変化するが、ファインフラクションは解繊、叩解処理によるフリーネスの低下に伴って増加した。ほとんどすべてのパルプ試料はフリーネスレベル100—200 ml/CSFにおいて40—50%のファインフラクション含有量を示したが、重亜硫酸塩処理パルプ(収率91.6%および82.2%)と酸性亜硫酸塩処理パルプ(収率82.0%)の場合は、ファインフラクションの含有量は18—27%であった。ファインフラクション含有量におけるこれらの相異は、パルプ繊維の柔軟性の影響と表面特性の差の組み合わせに起因するものと考えられる。

TMPには繊維によってあるものは細胞間層が、またあるものは二次壁に至る種々の異なった細胞壁構成層が表面に裸出している種々の表面構造を示す繊維が含まれていることが知られている^{3),4)}。

本研究においても解繊後のTMP繊維は上に述べた

典型的な形態的性質を示しており、また繊維表面には相当数のフィブリルも観察された(写真1, 2)。ファインフラクションには繊維壁フラグメント、細胞間層の細片、放射組織細胞が認められた。アルカリ処理及びアルカリ性あるいは酸性亜硫酸塩処理パルプの解繊後の繊維表面とファインの形態的性質はTMPのそれらと類似している。しかし、中性あるいは重亜硫酸塩処理パルプ繊維の表面は他のパルプ繊維よりは滑らかであり、フィブリル数も少なく(写真3, 4)、またファインフラクションには少量の繊維壁フラグメント、細胞間層細片、および多数の放射組織細胞が認められた。放射組織細胞が原形のままでファイン中に多数存在することについては、放射組織細胞の解裂面の観察結果(写真5)からも明らかのように、中性あるいは重亜硫酸塩処理により材の組織構造は軟化し、チップの解繊の際、材の構成要素が破壊されることなく解裂されたためと考えられる。

叩解処理後はすべてのパルプ試料の表面に母繊維から生じた多数のフィブリルが認められ、またこれらのパルプのファインフラクションには細い糸状物、フィルム状細片、無定形物質の固まりが認められた。

更に解繊、叩解処理を行った各CTMPについての、ふるい分け分析を行い、繊維長別フラクションのリグニン含有量の測定を行った結果、解繊処理後のファインフラクションのリグニン含有率はTMPより化学的前処理パルプの方が高く、特に中性あるいは重亜硫酸塩処理パルプは高い値を示した。また、叩解初期に増加したファインフラクションのリグニン含有率は、TMP及び酸性亜硫酸塩>アルカリ及びアルカリ性亜硫酸塩>中性及び重亜硫酸塩処理パルプの順序であった。叩解後期では全パルプ試料について、叩解中に増加したファイン中にリグニン含有率の高いものは認められなかった。

これらの特徴的な事実は、化学前処理による木材組織の物理的变化、解繊後の各パルプ繊維の表面構造の差異に起因するものと考えられ、さきに述べたSEM観察の結果と合わせ、アルカリ処理、アルカリ性あるいは酸性亜硫酸塩処理チップは解繊の際、主として繊維壁において解裂され、一方、中性あるいは重亜硫酸塩で処理された場合は細胞間層において解裂されることが認められた。また繊維化されたパルプ繊維の外層は叩解初期において剝離、除去され、叩解後期に増加するファインフラクションはほとんど二次壁フラグメ

写真 1～5 カマエゾマツ材 TMP・CTMP
の SEM 写真

- (写真 1) 解繊 TMP 繊維 (>48 mesh)
- (写真 2) 解繊 TMP 単繊維
- (写真 3) 解繊 CTMP (重亜硫酸塩処理)
繊維 (>48 mesh)
- (写真 4) 解繊 CTMP (重亜硫酸塩処理)
単繊維
- (写真 5) 解繊 CTMP (重亜硫酸塩処理)
放射組織解裂面

ントで構成されていることが示された。

2) パルプの形態的性質と強度的性質との関係

各前処理チップにおける収率と脱リグニン度との関係を図 1 に示した。収率 95% までは各前処理間に大きな差は認められないが、95% 以下になると著しい差異が示され、重亜硫酸塩処理のものが最大の脱リグニン度を示した。この脱リグニン度はパルプ繊維の柔軟性の一指標とされており、繊維間結合に強い影響を与えることが知られている。

パルプのフリーネスとシート密度との関係を図 2 に示した。与えられたフリーネスレベルにおいて、パルプ試料間のシート密度に著しい差が認められる。これ

らの差異は多分、繊維長分布、パルプ繊維の柔軟性、ファインフラクションの性質、量のようなパルプ特性の差によるものであろう。例えば、重亜硫酸塩処理パルプは低ファイン含有量、高フリーネスレベルにおいて高いシート密度を示す。

パルプは収率 80—90% において充分な強度（フリーネスレベル 400 ml CSF において、裂断長：4.5—6 km）を示すが、パルプ引張り強さは化学処理、パルプ収率、叩解程度に関係なくシート密度が増加すると高い値を示し、裂断長とシート密度の間には高い相関関係が認められた（図 3）。引裂き強さは広義には、裂断長が減少するか、あるいは長繊維含有量が増加すれ

図1 アカエゾマツ材 CTMP の脱リグニンと収率との関係

図2 アカエゾマツ材 CTMP のフリーネスとシート密度との関係

は増加する。

3. 広葉樹材パルプ

マカンバ、ミズナラを原料として、種々の薬品前処理により収率 70—90% にわたる数種の CTMP を製造しパルプの物理的性質の特徴を比較検討した。また、パルプの性質を更に向上させるために、CTMP にオゾン後処理を行い、このプロセスの評価を行った。更に

図3 アカエゾマツ材 CTMP の裂断長とシート密度との関係

上記 CTMP, オゾン処理パルプについて組織化学的な特徴を検討した。

3.1 ケミサーモメカニカルパルプ (CTMP)^{5),6),7)}

1) 物理的性質

針葉樹材に比べ広葉樹材は TMP 処理では強度が弱く (裂断長: 1 km 前後), 製紙用パルプとして使用出来ない。従って, 広葉樹材から製紙用パルプを製造するためには化学的前処理, あるいは後処理が必要である。

前処理収率約 90% のマカンバ CTMP を叩解した場合, TMP と比較して CTMP のフリーネスはいずれも容易に低下した。フリーネス 150 ml/CSF になるまでの PFI ミル回転数は, TMP と比較してアルカリ性あるいは中性亜硫酸塩処理パルプでは約 70%, 重亜硫酸塩処理パルプでは 50%, 酸性亜硫酸塩パルプでは 35% であった。これらの結果は, 前処理薬液の pH が低いものほど叩解におけるエネルギー消費量が小さくなることを示している。また, この時の中性および重亜硫酸塩処理パルプの裂断長はそれぞれ 4.5 km, 5.2 km で著しい強度の改善が認められた。

解繊, 叩解における CTMP 繊維の挙動および形態的变化は針葉樹パルプとほぼ同様の結果を示した。

マカンバとミズナラの 2 樹種を用いて, 酸性及び重亜硫酸塩処理した CTMP の場合はミズナラよりマカンバの方が強度的に優れたパルプを与えた。

2) 前処理中のリグニンおよび炭水化物の除去

酸性および重亜硫酸塩処理パルプの収率と処理中のリグニンおよび炭水化物除去率との関係を図 4 に示した。前処理中のリグニン除去率は, いずれの収率にお

図4 マカンバ材CTMPの収率とリグニン及び炭水化物除去率との関係

いても酸性亜硫酸塩処理の場合より重亜硫酸塩処理の場合の方が数パーセント高かった。これは各収率段階において、酸性亜硫酸塩処理による炭水化物溶出量は重亜硫酸塩処理の場合より多いことを示している。

前処理チップの構成糖を分析した結果、各収率段階において、ヘミセルロースの構成糖であるアラビノース、キシロース、マンノース、ガラクトースの減少量がグルコースより大きいことが認められたので、前処理中に溶出する炭水化物は大部分ヘミセルロースであろうと考えられる。また、ゲル滲透試験により、これら溶出ヘミセルロースは酸性亜硫酸塩処理の場合は重亜硫酸塩処理の場合より低分子フラクションが多いこ

とが認められている。

3) 脱リグニンのトポケミストリー

木材全体の脱リグニンに対して細胞間層、二次壁の脱リグニン率をプロットした結果を図5に示した。組織各部位の数値は試料切片のUV顕微鏡撮影フィルムについて、デンストメータを用いて測定した吸収強度から算出したものである。

木材の各種蒸解法における脱リグニンのtopochemical effectはGoringらにより報告されているが⁸⁾、本研究においても酸性亜硫酸塩処理の場合には脱リグニンは細胞壁で先行し、topochemical effectが認められたが、重亜硫酸塩処理の場合にはこれは認められなかった。この差異はリファイニング時の木材組織の解裂や離解した繊維の表面構造に強い影響を与えているものと考えられる。

4) 前処理による細胞壁の細孔構造の変化

マカンバ材の重亜硫酸塩及び酸性亜硫酸塩処理パルプについて、溶質排除法による細孔分布測定結果を図6、7に示した。横軸は溶質分子直径の対数値、縦軸は細孔容積の累積値で表している。

図に明らかなように、すべてのパルプ収率において重亜硫酸塩処理パルプの細孔容積は酸性亜硫酸塩処理パルプのそれより大きく、両者の細孔容積はパルプ収率の減少に伴って増加している。しかし、酸性亜硫酸塩処理の場合は、収率90—76%範囲での細孔容積の増加はあまり大きくない。細孔容積は木材の0.4 ml/gから、パルプ収率約64%の時、重亜硫酸塩処理で1.2 ml/g、酸性亜硫酸塩処理で1.1 ml/gの最大値に増加した。木材の細胞壁では最大細孔径は約50 Åである

図5 マカンバ材のリグニン除去率と細胞間層 (MC) 及び二次壁 (S) からのリグニン除去率との関係

図6 マカンバ材及び重亜硫酸塩処理CTMPの溶質排除水量

図7 マカンバ材及び酸性亜硫酸塩処理CTMPの溶質排除水量

が、パルプ収率の低下と共に孔径50—100 Åの細孔が増加した。酸性亜硫酸塩処理で収率76%以下の場合、約10 Åの細孔の増加が認められた。

従って、上に述べた細孔構造の変化は、さきに明ら

かにされた酸性亜硫酸塩処理による溶出へミセルロースは、重亜硫酸塩処理によるものより低分子フラクションが多いこと、各収率段階において重亜硫酸塩処理による脱リグニン率は、酸性亜硫酸塩処理のそれよりも高いことと密接な関係があるということが出来る。

3.2 CTMP—オゾン処理パルプ⁹⁾

前処理収率約90%の重亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩処理マカンバ、ミズナラCTMPに対して、5, 15, 30分間のオゾン処理を行った。

1) パルプ収率及びリグニン含有量

パルプ収率はオゾン処理時間が増加する程減少し、30分間処理でマカンバでは収率約75%、ミズナラでは約70%になった。

オゾン処理時間とパルプのリグニン含有量との関係を図8に示した。オゾン処理によりリグニン含有量は始めの5分間で急激に減少し、後15, 30分間処理で漸減するという類似のパターンを示した。30分間処理後のリグニン含有量はマカンバパルプで3—4%、ミズナラパルプで7—8%で80—90%の脱リグニン率を示した。一方、70%収率レベルのCTMPの脱リグニン率は約60%なので、オゾン処理によりパルプ中のリグニンは選択的に除かれることが明らかである。

2) 叩解性

オゾン処理パルプについて、フリーネス200 ml/CSFに達するまでのPFIミル回転数を図9に示した。オゾン処理により、叩解に要するエネルギーは、未処理パルプの1/2—1/5に減少した。ミルの回転数は5分間処理で急激に減少し、15, 30分間処理で漸減した。

図8 オゾン処理時間とリグニン含有量との関係

図9 オゾン処理時間とパルプがフリーネス 200 ml CSF に達するまでの PFI ミル回転数との関係

3) 白色度および強度的性質

30 分間オゾン処理後の白色度は、重亜硫酸塩処理マカンパルプで約 50、その他のパルプでは約 40 で、白色度上昇は前者で約 15 ポイント、後者で約 7 ポイントであった。

パルプの強度はオゾン処理により増加した。増加の程度は 5 分間処理で大きく、15 分、30 分間処理で漸増した。30 分間処理パルプの裂断長はマカンパルプで 4 km、ミズナラパルプで 3 km 増加し、それぞれ 8 km、5 km になった。引裂き強さはマカンパルプが高い値を示したが、オゾン処理による強度の増加率はミズナラパルプが大きく、マカンパルプの 2 倍以上の値を示した。

CTMP とオゾン処理パルプの引張り強さ、引裂き強

図10 CTMP とオゾン処理 CTMP の裂断長

図11 CTMP とオゾン処理 CTMP の比引裂強さ

さを図 10, 11 に示した。CTMP とオゾン処理パルプの強度を同一収率の 70% レベルで比較すると、オゾン処理パルプの強度がかなり高く、オゾン処理によりパルプの強度が著しく完全されたことを示している。これについては、70% 収率において CTMP、オゾン処理パルプの残留リグニン率（対木材リグニン）はそれぞれ 40%、10% で、オゾン処理パルプのリグニン量が少ないこと、叩解性が著しく良好であること等が大きな影響を及ぼしていると考えられる。

図12 過酸化水素漂白オゾン処理 CTMP の PC 価

4) 過酸化水素漂白

4%過酸化水素処理によって重亜硫酸塩処理マカンバパルプは70%以上,他のパルプは60%以上の白色度を示した。また,これらのパルプのPC値は1—1.5であった(図12)。従ってオゾン処理パルプの白色度,色戻りは過酸化水素漂白により著しく改善されることが認められた。

5) オゾン処理による細胞壁からの脱リグニン

オゾン処理によるパルプ繊維からのリグニン溶出を組織化学的に明らかにするために,オゾン処理各段階におけるマカンバCTMPの断面を紫外線顕微鏡で観察した(写真6—9)。

写真に明らかなように,すべてのパルプ試料はオゾ

ン処理により繊維の表面から段階的に脱リグニンされ,処理時間の経過と共に層状の脱リグニン領域が繊維内部に向けて広がって行くことが示されている。

また,細胞壁中の残留リグニンの化学的变化に関して,部位別の差異を明らかにするために,30分間オゾン処理を行ったCTMPの繊維細胞壁中の特定部位における紫外線吸収スペクトルを測定した結果を図13に示した¹⁰⁾。

紫外線顕微鏡下で認められた脱リグニン領域(B)は270—290 nmでの吸収を殆ど示さず,250—270 nmでの波長域で二つの吸収極大を示した。このことから,脱リグニン領域で非芳香族性の共役構造の存在が示唆された。紫外線顕微鏡下でリグニンの存在が認められ

(写真 6) CTMP パルプ収率 93% (対チップ)

(写真 7) オゾン処理 5 分間 パルプ収率 85.4% (対チップ)

(写真 8) オゾン処理 15 分間 パルプ収率 76.5% (対チップ)

(写真 9) オゾン処理 30 分間 パルプ収率 74.2% (対チップ)

写真 6—9 オゾン処理マカンバ材 CTMP の UV 顕微鏡写真

1: マカンバCTMP

2: 30 分間オゾン処理したマカンバCTMP

図 13 未処理および 30 分間オゾン処理を行ったマカンバCTMP の繊維壁内の各部

る領域内でも、その位置によって吸収極大の波長域や、その吸光度が異なることが認められた。この領域の中心部 (D) ではリグニンが量的にも質的にも殆ど変化していないことが示された。一方、外層部 (C) では一部のリグニンの溶出が認められ、吸収スペクトルの比較からこの部位に残留しているリグニンはグアヤシル核に富み、シリングリグニンがこの部位から優先的に溶出したか、あるいはこのリグニンが化学的変化を受けて吸収極大が深波長側にシフトしたことが予想された。また、内層部 (E) に残留しているリグニンも化学的に変化していることが示された。

叩解エネルギーがオゾン処理によって著しく減少するのは、上に示された特異的な脱リグニンパターン、及び細胞壁内の残留リグニンの量的、質的変化に強い影響を受けているものと考えられる。

4. 結 論

針葉樹材では重亜硫酸塩あるいは中性亜硫酸塩前処理 CTMP 法により優れた性質のパルプが得られた。これらのパルプは脱リグニン度が高く、チップは解繊の際、主として細胞間層において解裂されることが認

められ、繊維の機械的損傷も少なかった。また、パルプは収率 80—90% において充分な強度的性質を示すが、これらの強度的性質はパルプ繊維の形態的性質と密接な関係を有する繊維間結合の程度に強い影響を受けることが明らかになった。

広葉樹材では中性あるいは重亜硫酸塩処理がパルプの強度的性質やリファイニングにおけるエネルギー消費量の点から、CTMP の化学処理法として効果的であることが示されたが、CTMP 処理のみでは改質の効果は充分とは言えず、更にオゾン処理を行うことにより優れた性質のパルプが得られた。

オゾン処理により叩解に要するエネルギーは未処理パルプの 1/2—1/5 に減少した。またパルプ中のリグニンは選択的に除かれ、パルプの強度は著しく改善された。

オゾン処理に続く過酸化水素処理により白色度、色戻りに著しい改善が認められた。すなわち、マカンバの重亜硫酸塩処理パルプでは白色度 70% 以上、PC 価 1 を示した。

紫外線顕微鏡による観察から、オゾン処理によるパルプの脱リグニンは繊維壁の外側から段階的に起こり、

処理時間の経過と共に層状の脱リグニン領域が繊維壁内部に向けて広がって行くことが示された。また、細胞壁内の残留リグニンは壁内の部位により異なった量的、質的变化を受けていることが明らかになった。

文 献

- 1) Kojima, Y. and Kayama, T. : Proceedings of ISWPC, Vol.2, 11 (1983)
- 2) 小島康夫, 香山 彊 : 木材学会誌, 29, 602(1983)
- 3) Mohlin, U. B. : Pulp & Paper Canada, 78, 12,83 (1977)
- 4) Hardell, H. L., Leary, G. J., Stoll, M. and Westermarck, U. : Svensk Papperstidn., 83, 2, 44 (1980)
- 5) 小島康夫, 尹 承洛, 香山 彊, 堀野政司, 竹田昌史 : 紙パ技協誌, 42, 275 (1988)
- 6) 小島康夫, 尹 承洛, 香山 彊, 堀野政司, 竹田昌史 : 紙パ技協誌, 42, 368 (1988)
- 7) Kojima, Y. and Kayama, T. : Proceedings of ISWPC, Vol.2, 85 (1987)
- 8) Wood, J. R., Ahlgren, P. A. and Goring, D. A. I. : Pulp Paper Mag. Canada, 70, T 314 (1972)
- 9) 小島康夫, 尹 承洛, 香山 彊 : 紙パ技協誌, 42, 953 (1988)
- 10) Kojima, Y., Yoon, S. L. and Kayama, T. : Mokuzai Gakkaishi, 34, 697 (1988)