FE-SEM によるクラフトパルプ表面壁層の帰属

東京大学大学院 農学生命科学研究科 岡本 哲明, 飯塚 堯介

Determination of the Surface Layer of Kraft Pulp Fibers by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

Tetsuaki Okamoto and Gyosuke Meshitsuka
Graduate School of Agricultural and Life Sciences,
The University of Tokyo

岡本 哲明

飯塚 堯介

The surfaces of commercial softwood kraft pulp fibers were observed by FE-SEM to determine the surface layers of the fibers. Unbleached pulp fibers were covered by fibrils running in random fashion, and the fibrils sometimes extended to a pit area, which were characteristics of the primary wall. The existence of primary wall on the surfaces of unbleached kraft pulp fibers would cause the higher lignin content of the surfaces of the fibers than that of the whole fibers. Large parts of the primary wall were removed during bleaching process, and the fibrils running densely perpendicular to the fiber axis were observed on full bleached pulp fibers, which was a characteristic of the outer layer of secondary wall. The degree of the primary wall removal was different between the pulp samples. In one pulp sample, large amount of the primary wall was removed during oxygen delignification stage, although, in another pulp sample, some removal took place during oxygen delignification stage.

Keywords : kraft pulp, fiber surface, primary wall, secondary wall, fibril, FE-SEM

分類 : A₂ 木材の特性 (組織学的性質, 化学的性質), R₁ クラフトパルプ

1. 緒 言

現在, 我が国で製造される製紙用パルプのほとんどが木材パルプである。その原料となる木材の細胞は, 細胞が拡大する際に形成される一次壁, および細胞壁が肥大する際に形成される二次壁から構成される。二次壁は, さらにフィブリルの走行方向により二次壁外層, 中層, 内層に分類されることが多い¹⁾。針葉樹仮道管細胞に関しては, 各壁層におけるフィブリルの走行方向に関する知見が多く蓄積されており, 多くの樹

種で, 一次壁ではほぼランダム, 二次壁外層では細胞軸に対して直交する方向, 二次壁中層で細胞軸に対し平行に近くなり, 二次壁内層で再び細胞軸に直交することが報告されている¹⁾。また, 壁層間でリグニン濃度が異なることも報告されており^{2), 3)}, パルプ中に残存している壁層の比率は, パルプの漂白特性に少なからず影響を与えうものと思われる。とくに, 一次壁は, リグニン濃度が非常に大きいとされる中間層と接していることから, 一次壁の残存量が脱リグニン特性と密接に関連している可能性がある。

パルプ繊維表面の壁層の帰属は、一般的に、フィブリルの走行方向を観察することにより行われる^{4),5)}。しかし、現在のところパルプ表面の平均的な壁層は、必ずしもはっきりしているとは言い難い。これは、これまでパルプの観察に一般に用いられてきた汎用型走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) ではフィブリル自体の観察が困難であり、また、古くから行われてきた透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) レプリカ法はフィブリルの観察には十分な分解能を持つが、観察可能な領域が狭いため、多くの繊維を観察することが困難であったためであると考えられる。これに対して、近年パルプへの適用が始められた電界放射型 SEM (Field Emission-SEM: FE-SEM) は木材細胞壁のフィブリルの走行方向を見分けるのに十分な分解能を持つことが実証されており^{6),7)}、また同時に、非常に広い領域の観察が可能なことから、パルプ繊維表面の平均的な壁層の帰属が確実にできるものと思われる。本報告では表面壁層の帰属を目的として未漂白針葉樹クラフトパルプ表面のフィブリルの走行方向の観察をFE-SEMにより行なった。また、酸素漂白および完全漂白パルプ繊維の観察も行い、表面の壁層が漂白に伴ってどのように変化するか検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

工場製の針葉樹クラフトパルプを蒸解、漂白工程後未乾燥のまま入手、これを試料として用いた。パルプは王子製紙(株)春日井工場より3回にわたり入手した('パルプa', 'パルプb', 'パルプc')。いずれもMCC蒸解によるもので、'パルプa'に関しては完全漂白パルプのみ、'パルプb', 'パルプc'に関しては未漂白、酸素漂白、および完全漂白パルプを入手した。

各パルプ試料は、ろ液のpHが洗浄に使用したイオン交換水のpHとほぼ同じになるまで洗浄し、懸濁状態で冷蔵庫中に保存した。

2.2 試料の乾燥

試料懸濁液を-20℃のエタノールバス、または家庭用冷凍庫にて凍結した後、凍結乾燥機(東京理科: FD-5NまたはFDU-810)を用いて室温で凍結乾燥した。凍結乾燥を用いたのは、気乾では乾燥過程で繊維同士の接着が生じるため、個々の繊維に分離する際に表面が剝離して本来の表面壁層と変化してしまう恐れがあったためである。乾燥試料はシリカゲルとともにデシケーターに保存した。

2.3 コーティング

乾燥試料を導電性のカーボン両面テープを用いてアルミニウム製SEM用試料台に貼り付けた。繊維は、実体顕微鏡下で太くて毛羽立ちや折れ曲がりが少なく、長さが1mm以上あるものを選別した。また、貼り付けの際には繊維のねじれを取り除き、なるべく平坦な面が多く露出するようにした。試料台に貼り付けた試料は、カーボン両面テープのガス抜きを行うため、真空乾燥機(ヤマト: DP32)中、60℃で一昼夜、真空乾燥した。ガス抜き後、マグネトロン型イオンスパッター(日立: E-1030)を用いて、Pt/Pd(白金/パラジウム合金, 8:2)を以下の条件でコーティングした。

- ・コーティング雰囲気: Ar (アルゴン)
- ・試料ターゲット間距離: 3 cm
- ・真空度: 7-8 Pa
- ・放電電流: 8 mA
- ・放電時間: 70 sec
- ・コーティングの膜厚: 約2 nm (取扱説明書より算定)

コーティング後はSEM観察までシリカゲルの入ったデシケーター中に保存した。

2.4 FE-SEM

FE-SEM観察はS-4000(日立)を用いて以下の条件で行った。

- ・加速電圧: 6 kV
- ・作動距離: 5 mm

SEM像は画像取り込み装置(デジモ: swallow 3000)を用い、走査線本数2000本、12 bitモードでSEMから直接デジタル取り込みし、画像処理ソフト(アドビ: Photoshop)を用いて色調補正した。壁層の評価は表示倍率15,000倍(約3.2 nm/line)で撮影した像を用いた。

3. 結果と考察

3.1 未漂白パルプ

未漂白パルプの表面では、'パルプb, c'とともに、ほとんどの場所でフィブリルがランダムな方向に走行していた(図1)。また、しばしば観察される壁孔を覆うフィブリルは、壁孔部以外のランダムに走行するフィブリルとなめらかにつながっていた(図2)。針葉樹の細胞は9割以上が仮道管であること、仮道管以外の細胞は仮道管に比べかなり長さが短いこと(1mmよりかなり短いことが多い)から、本研究で観察したものは仮道管であると考えられる。仮道管でフィブリルがランダムに走行している壁層は一次壁であり、今回得られた像が、これまで一次壁形成中の針葉樹仮道

Fig.1 FE-SEM image of dominant area of unbleached softwood kraft pulp (NUKP) of 'pulp b' ; the fiber axis is vertical.

管新生面の TEM レプリカ像⁹⁾, および FE-SEM 像⁹⁾によく似ていることから, 今回観察したランダムに走行するフィブリルは一次壁に由来するものである可能性が高い。一方で, 蒸解過程で二次壁のフィブリルの走行方向が乱れてしまった結果, ランダムな方向のフィブリルが観察された可能性も否定できないが, 仮道管の壁口は一次壁に覆われているとする報告¹⁰⁾と図2の観察結果をあわせて考えると, 本研究で観察されたランダムに走行するフィブリルからなる層は一次壁であると結論できる。この結果は, 未漂白クラフトパルプ表面部分のリグニン濃度は, 繊維全体のリグニン濃度よりも高い値を示すとする報告^{11), 12)}を合理的に説明している。なぜなら, 一次壁が残存しているということは, これに接する中間層の一部も残存している可能性が高いことを意味するからである。さらに, 中間層リグニンは, 二次壁リグニンと異なった化学構造を持

Fig.2 FE-SEM images of NUKP of 'pulp b' - a pit area ; the fiber axis is vertical.

Fig.3 FE-SEM images of very minor area of NUKP of 'pulp c' - the outer layer (a) was peeled off (an arrow) and the inner layer (b) appeared ; the fiber axis is vertical.

つという報告もなされている¹³⁾。未漂白パルプの最表面に存在する一次壁を除去することは、異なった化学反応性を持つ可能性のある残存中間層リグニンを物理的に除去する方法として有効に働く可能性がある。

また、非常にまれではあるが、図3に示すように、一次壁と考えられるランダムに走行するフィブリルからなる層 (a) が剥離し (矢印)、その下に存在する繊維軸に垂直に密に走行するフィブリルからなる層 (b) が露出していることもあった。

3.2 酸素漂白パルプ

酸素漂白パルプは、'パルプ b, c' 間でフィブリルが走行する方向に一部違いが見られた。'パルプ c' では未漂白パルプと同様、ほぼ全面でランダムに走行するフィブリルが観察された (図4)。一方、'パルプ b' ではランダムに走行するフィブリルからなる領域 (第

Fig.4 FE-SEM image of dominant area of softwood oxygen bleached kraft pulp (NOKP) of 'pulp c'; the fiber axis is vertical.

Fig.5 FE-SEM image of an area of NOKP of 'pulp b'; the fiber axis is vertical.

一の領域) 以外に、未漂白パルプでは非常にまれにしか観察されなかったパルプ繊維に対して直交する方向に密に走行するフィブリルからなる領域 (第二の領域) が多く観察され (図5)、両領域の割合はほぼ等しかった。また、両領域の比率は繊維間で大きな差が存在し、ほとんどが第一の領域からなる繊維や、ほとんどが第二の領域からなる繊維も存在した。ここで、第一の領域は、未漂白パルプ同様、一次壁であると結論できる。また、針葉樹仮道管でフィブリルが細胞軸に対して垂直に密に走行しているのは二次壁外層または内層であるが^{11), 8)}、一次壁に接していることから、第二の領域は二次壁外層であると結論できる (実際、図5の像は針葉樹仮道管新生面の二次壁外層部分の TEM レプリカ像⁹⁾および FE-SEM 像⁹⁾に非常によく似ている)。これは、'パルプ b' では酸素漂白段の何らかの作用により繊維表面を覆っていた一次壁が一部除去され、内部の二次壁外層が露出したことを意味している。'パルプ b' でのみ一次壁の除去が起こった理由はわからないが、少なくとも、酸素漂白段で一次壁の除去が起こりうることは明らかとなった。

3.3 完全漂白パルプ

完全漂白パルプでは、'パルプ a, b, c' 全てで二次壁外層と考えられる繊維軸に垂直に密に走行するフィブリルからなる領域が多く観察された (図6)。また、一次壁と考えられるランダムに走行するフィブリルからなる領域は、'パルプ a' ではほとんど観察されなかったが、'パルプ b, c' では二次壁外層と考えられる領域とほぼ同じ頻度で観察された (図7)。⁹⁾ 'パルプ b, c' における一次壁残存量には繊維間で大きな差があり、ほとんどが第一の領域からなる繊維や、

Fig.6 FE-SEM image of an area of softwood full bleached kraft pulp (NBKP) of 'pulp b'; the fiber axis is vertical.

Fig.7 FE-SEM image of the other area of same NBKP of 'pulp b'; the fiber axis is vertical.

ほとんどが第二の領域からなる繊維も存在した。'パルプb'では一次壁の剥離は主に酸素漂白時に起こっていたのに対し、'パルプc'では酸素漂白後の漂白過程で一次壁の剥離が起こったものと考えられる。また、'パルプa'においても蒸解直後に存在していた一次壁は漂白過程において除去されたものと考えられる。以上より、蒸解直後には繊維のほとんどの部分を覆っていた一次壁は、漂白中にその多く、またはほとんどが除去され、完全漂白パルプ表面では二次壁外層が露出していることがわかった。

4. 結 論

FE-SEMを用いて針葉樹クラフトパルプ表面の平均的な壁層の決定を行った。FE-SEMを用いることで、これまでパルプの表面微細構造の観察に一般的に用いられてきたTEMレプリカ法とはほぼ等しい品質の像を迅速に広範囲で得ることが可能となり、平均的な壁層の帰属を容易に行うことができた。フィブリルの走行方向および組織的考察から、未漂白パルプではほとんどの部分が一次壁に覆われていることがわかった。試料によっては、酸素漂白段でこの一次壁の多くが除去され二次壁外層が露出するが、酸素漂白段では一次

壁の除去がほとんど進行しない試料も存在した。さらに漂白を進めた完全漂白パルプでは、一次壁の多く、またはほとんどが除去され二次壁外層が露出していることがわかった。

謝 辞

クラフトパルプを供与して下さった王子製紙(株)の岩崎誠氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 原田浩：木材学会誌 30 (7) 513-521 (1984)
- 2) Fergus B. J., Procter A. R., Scott J. A. N. and Goring D. A. I.: Wood Sci. Technol. 3 (2) 117-138 (1969)
- 3) Saka S. and Tomas R. J.: Wood Sci. Technol. 16 (3) 167-179 (1982)
- 4) 駒形治, 木村良平：パルプ紙工業雑誌 6 (3) 194-200 (1952)
- 5) Saka S., Thomas R. J. and Gratzl, J. S.: Wood and Fiber 11 (2) 99-108 (1979)
- 6) 平川泰彦, 石田茂雄：北海道大学農学部演習林研究報告 41 (1) 191-209 (1984)
- 7) Abe H., Ohtani J. and Fukazawa K.: IAWA Bulletin NS 12 (4) 431-438 (1991)
- 8) 今村祐嗣, 佐伯浩, 原田浩：京都大学演習林報告 44: 183-193 (1972)
- 9) Abe H., Funada R., Ohtani J. and Fukazawa K.: Annals of Botany 75 (3) 305-310 (1995)
- 10) 原田浩, 宮崎幸男, 若島妙子：林業試験場研究報告 104: 1-190 (1958)
- 11) Heijnesson A., Simonsom R. and Westermark U.: Holzforschung 49 (1) 75-80 (1995)
- 12) Suurnäkki A., Heijnesson A., Buchert J., Viikari L. and Westermark U.: J. Pulp Paper Sci. 22 (2) J 43-47 (1996)
- 13) Meshitsuka G. and Nakano J.: J. Wood Chem. Technol. 5 (3) 391-404 (1985)

(受理: '03.2.28)

FE-SEM によるクラフトパルプ表面壁層の帰属

東京大学大学院 農学生命科学研究科 岡本 哲明, 飯塚 堯介

工場製針葉樹クラフトパルプの表面壁層の帰属を行うため、未漂白、酸素漂白、および完全漂白クラフトパルプを電界放射型走査型電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy : FE-SEM) により観察した。FE-SEM を用いることで、これまでパルプの表面微細構造の観察に用いられてきた透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM) レプリカ法と同等の品質の像を迅速に広範囲で得ることが可能となり、平均的な壁層の帰属を容易に行うことができた。未漂白クラフトパルプでは、試料採取日によらず、その表面はランダムに走行するフィブリルに覆われていた。さらに、このランダムなフィブリルからなる層は、しばしば壁孔を覆っていたことから、この層は一次壁であることがわかった。一次壁が残存していることから、これに隣接するリグニン濃度の高い中間層もパルプ表面に一部残存している可能性が高い。しばしば、未漂白のクラフトパルプ表面のリグニン濃度がパルプ全体に比べ高い値が報告されることは、この一次壁の残存がひとつの原因となっているものと考えられる。

酸素漂白後のパルプ表面では、ランダムに走行するフィブリルからなる領域以外に、繊維軸に直交する方向に密に走行するフィブリルからなる領域が観察され、この領域は二次壁外層部であると帰属された。両領域が観察される比率は、試料採取日によって異なり、未漂白パルプと同様にほとんどが一次壁に覆われている試料と、両領域の比率が同程度の試料が存在した。前者の試料は、その後の漂白過程で一次壁の剥離が進行し、完全漂白時には半分程度の領域で二次壁外層が露出していたが、後者では、その後の漂白過程では一次壁の剥離があまり進行しなかった。また、試料採取日によっては、完全漂白後のほぼ全ての繊維で二次壁外層のみが観察されることもあった。以上より、蒸解直後に残存している一次壁は、漂白過程でその多く、またはほとんどが剥離し、二次壁外層の露出が進行することが明らかとなった。

(本文 114 ページ)