



Title	アルカリ前処理チップの解繊に関する研究
Author(s)	高木, 均
Citation	北海道大学農学部 演習林研究報告, 41(2), 563-598
Issue Date	1984-10
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/21125">http://hdl.handle.net/2115/21125</a>
Type	bulletin (article)
File Information	41(2)_P563-598.pdf



[Instructions for use](#)

# アルカリ前処理チップの 解繊に関する研究\*

高 木 均\*\*

## Defibrillation of Alkali Pretreated Chips\*

By

Hitoshi TAKAGI\*\*

### 目 次

I. 緒 言 .....	564
II. 実験方法 .....	566
1. 試 料 .....	566
2. 前処理方法 .....	566
3. パルプ化方法 .....	567
4. 理化学的性質の測定 .....	568
III. 結果と考察 .....	569
1. キノン添加の効果 .....	569
2. ソーダ・キノン蒸解による高収率パルプ化 .....	570
2.1 解繊後の繊維長分布 .....	571
2.2 精選パルプの性質 .....	571
2.3 リファイニングパルプの性質 .....	573
3. アルカリ前処理チップの解繊 .....	576
3.1 ディファイブレーター内でのチップの繊維化 .....	576
3.2 解繊温度の影響 .....	579
3.2.1 未処理チップの解繊 .....	579
3.2.2 ソーダ・キノン蒸解チップの解繊 .....	582
3.2.3 精選パルプの性質 .....	583
3.2.4 リファイニングによるパルプの性質の変化 .....	585
3.2.5 リファイニングパルプの性質 .....	588
3.3 pH の影響 .....	589
3.3.1 コールドソーダ処理チップの解繊 .....	589
3.3.2 ソーダ・キノン蒸解チップの解繊 .....	591
3.3.3 リファイニングによるパルプの性質の変化 .....	593

\* 1984年2月29日受理 Received February 29, 1984.

\*\* 北海道大学農学部林産学科林産製造学講座

\*\* Laboratory of Chemical Technology of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

\*\* 現住所：日本紙パルプ研究所

\*\* Present Address: Japan Pulp and Paper Research Institute Inc.

IV. 結 言 .....	594
文 献 .....	596
Summary .....	597

## I. 緒 言

1970年代初期における世界の利用可能な立木蓄積は約3,400億 $m^3$ と推定され<sup>1)</sup>、発展途上国の人口増加による食料供給のための農地の開墾、および低価格のエネルギー源としての薪炭材の需要の増大などのために、森林は荒廃の一途をたどり、林地の砂漠化が広範囲に進行している。さらに外貨獲得のための商業的伐採が森林資源の著しい減少をもたらしている。

一方では植林事業は必ずしも健全な発展を遂げているとはいえず、アメリカ合衆国商務省の予測によると紀元2,000年における森林蓄積は1978年の80%のレベルに低下し、一人あたりの蓄積は76 $m^3$ から40 $m^3$ に減少することが見込まれている<sup>2)</sup>。

これに対して世界の木材の年間需要量は最近の10年間に10%以上の増加を示し<sup>3)</sup>、林地廃材の利用などの高度利用技術をもってしても供給は次第に窮屈な状況となっていくと考えられる。

世界の紙の生産量についても最近の10年で34%の増加が見られ<sup>3)</sup>、発展途上国の生活水準の向上とともに紙の需要はさらに増大することが予想される。製紙原料であるパルプの製造に関してはその原料として非木材資源の利用開発の努力がなされているものの、将来にわたってもパルプ原料として木材の使用が大宗を成すと考えられる。一方では木材の供給が困難になると予想されることからパルプ資源として古紙が見直され、古紙の利用率が著しく向上してきている。しかしリサイクルを繰り返すことによるパルプの品質低下はさけ難く<sup>4)</sup>、製紙原料の半数以上は木材資源等に依存せざるを得ない状況は続くであろう。

現在、ケミカルパルプが世界のパルプ生産量の70%を占めている<sup>3)</sup>が、リグニンを全面的に除去することが製造の原則であるため収率は50%以下となり、パルプとして木材を半分しか利用していない。したがってパルプ製造における高収率化は、省資源の立場からもきわめて重要な課題である。

高収率パルプには、強度的性質、白色度の安定性、結束繊維の存在、廃液回収の難しさなどの問題点が指摘されている<sup>5)</sup>が、ケミカルパルプの分野に利用するにあたっては強度的性質の改善が最も重要であり、そのためには高収率パルプの強度発現の機構を解明することが必要である。

高収率パルプの製造においては繊維の分離を機械処理に頼ることから、分離の際の繊維の切断を防ぎ高品質のパルプを得るためにはあらかじめ繊維間の結合を弱める何らかの前処理が必要である。化学処理としてはサルファイトおよびアルカリによる処理が一般的であるが、硫黄化合物を用いる方法は大气汚染や臭気等の公害問題を生じさせている。公害の原因となる有

害物質が工場外へ排出されることを抑制する外部処理には莫大な設備投資を要し、また工程を完全にクローズ化するのは非常に困難である。このような状況を背景に硫黄化合物を使用しない無公害パルプ化法に関する研究が活発に行われてきたが<sup>6~11)</sup>、現時点ではアルカリプロセスの改良が最も現実的であると考えられる。

アルカリ蒸解は炭水化物の還元性末端基を順次脱離させるピーリング反応によって収率の低下をもたらすため、この末端基を安定化させて炭水化物の溶出を抑制するために多くの助剤が発見されている<sup>12~14)</sup>。近年、アントラキノンが酸化還元を繰り返して触媒的な量で著しい安定化効果を示し、脱リグニン反応の促進にも寄与することが明らかにされ<sup>15,16)</sup>、ケミカルパルプの分野への応用については多くの報告がなされてきた<sup>17)</sup>。しかし高収率パルプ化についての報告はきわめて限られたものであり、アルカリ蒸解にキノンを添加して前処理を行う高収率パルプ化の詳細についてはほとんど明らかにされていない。

このような化学前処理は、木材成分の一部溶出や膨潤などによって不可逆的に木材構造を変化させ軟化させるが、加熱処理によっても木材は軟化する。水の吸着した状態ではヘミセルロースは50~60°C、リグニンは90~100°Cで軟化すると言われ<sup>18)</sup>、解繊温度をリグニンの軟化点付近とすることによって長繊維で強度のすぐれたパルプの製造が可能であることが発見され、サーモメカニカルパルプ(TMP)化法として飛躍的に生産量を拡大している。TMPは新聞用紙からケミカルパルプの配合を低下させるなど他のメカニカルパルプとの比較の上では改善が見られるものの、強度的性質は依然としてメカニカルパルプの範囲に止まり、ケミカルパルプの分野での利用は難しいのが現状である。

この加熱処理を化学処理と適度に組み合わせることによって品質のすぐれた高収率パルプを製造できることが考えられ、ケミサーモメカニカルパルプ化法としてさまざまな化学処理の結果が報告されている<sup>19)</sup>。しかしその多くはリファイニング後のパルプの品質の評価に重点を置き、その由来について言及したものは少ない。

以上の知見をもとに、本研究はアルカリプロセスによる高収率パルプ化法開発の基礎的研究として、適用の可能性が高いと考えられるソーダ・キノ蒸解による高収率パルプ化について検討を行い、化学前処理および加熱前処理が機械処理におけるパルプの強度発現に与える影響を解明することを目的としている。

本研究を進めるにあたり、終始暖かい御指導を賜った林産学科林産製造学教室の香山彊教授に深甚なる謝意を表し、論文のとりまとめに際し貴重な助言を賜った木材化学教室の榊原彰教授、林産製造学教室の里中聖一助教授(現農学部附属演習林教授)に感謝申し上げます。また実験の遂行にあたり多大の便宜を与えられた林産製造学教室の三浦清助手を始めとする林産学科の諸氏、篩分け試験機や遠心分離機の使用に際し御援助いただいた農学部附属演習林研究部の川瀬清教授、氏家雅男助教授を始めとする研究部の諸氏に感謝の意を表す。

なお、本稿は「北海道大学審査学位論文」を要約したものである。

## II. 実験方法

### 1. 試料

北海道大学天塩演習林産のウダイカンバ (*Betula maximowicziana* REGEL) を、実験室用チップパーを用いて約 20×15×2 mm の大きさのチップとした。機械処理の際にはチップサイズのばらつきが結果に影響するため、実験を行うにあたりチップサイズの均一性に留意した。

チップの一部をウィレーミルで粉碎して、40~60 メッシュ部分について化学組成分析を行った。アルコール・ベンゼン抽出物 1.3%、冷水抽出物 1.0%、リグニン 22.1%、ホロセルロース 80.4%、 $\alpha$ セルロース 47.1%、ペントサン 25.1% という分析結果から、ウダイカンバとして平均的な化学組成のチップであるといえる<sup>20)</sup>。

### 2. 前処理方法

蒸解助剤として Fig. 1 に示したテトラヒドロアントラキノンのナトリウム塩水溶液 (SAQ, 川崎化成製) を用いた。SAQ は酸素で酸化され容易にアントラキノンとなる。その生成量は 18% である<sup>21)</sup>。

SAQ を添加することによる脱リグニン促進効果を明らかにする実験では、絶乾 18 g のチップを Table 1 の条件で、120 ml 容のマイクロオートクレーブを用いて蒸解した。薬液の浸透を良くするために、蒸解前にチップをデシケーター中で減圧操作を数回繰り返して十分に含水させた。蒸解後チップを水で洗浄して、さらに 60°C 以上の熱水とともにミキサー中で攪拌して離解、洗浄した。乾燥器中で乾燥して収率を求めた後、ウィレーミルで粉碎してクラークソンリグニンを定量した。

ソーダ・キノ蒸解によるパルプ化実験では、前述の操作で十分に含水させた絶乾 500 g のチップを、4 l 容のオートクレーブを用いて Table 1 の条件で前処理した。処理後 200 メッシュの篩上で過剰の廃液を除き、一部を洗浄、乾燥して固形分濃度を求めて前処理収率を算出した。

解繊温度と解繊時の pH が解繊挙動におよぼす効果を明らかにする実験では、Table 1 の SQ-1 の条件で前処理を行った。前処理廃液の pH は 11.0 であり、機械処理に際してチップの洗浄は通常行わなかった。ただし pH の影響を検討する実験では、pH 7 に調整するために温水による洗浄を一昼夜放置した洗浄液の pH が 7.5 以下になるまで繰り返した。pH 13 には 0.5 N の NaOH 200 ml を解繊直前に加えて調整した。

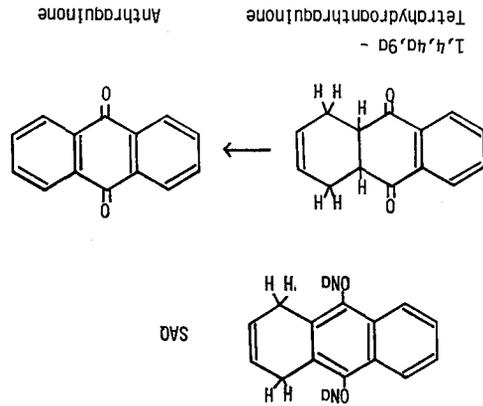


Fig. 1. Chemical structure of tetrahydroanthraquinone and SAQ.

Table 1 Conditions and results of cooking

No.	Chemicals		Temperature		Time (min**)	Yield (%)	Lignin*** (%)
	(%)	(%)	(°C)	(min*)			
	SAQ	NaOH					
SQ-1	0.5	8	160	60	0	84.0	19.8
SQ-2	0.5	10	170	60	20	75.9	17.8
SQ-3	0.5	12	180	60	30	67.3	12.6
SQ-4	0.5	16	180	60	50	56.8	3.4
S-1	0	8	160	60	0	85.1	22.0
S-2	0	10	170	60	20	78.1	20.5
S-3	0	12	180	60	30	71.0	17.0
S-4	0	16	180	60	50	59.2	7.2
	Na <sub>2</sub> S	NaOH					
K-1	1.4	5	170	60	0	83.2	21.6
K-2	2.4	8	170	60	0	74.2	19.1
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH					
C-1	12	0	170	60	0	91.0	22.4
C-2	16	0	170	60	60	83.9	23.3
SC-1	4	4	170	60	0	87.9	22.8
SC-2	6	6	170	60	60	81.5	24.0
CQ-2	16	SAQ 0.5	170	60	60	84.4	23.9
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>					
NS-1	10	3	160	60	90	84.2	18.1
NS-2	16	4	170	60	60	81.0	16.9

\* Time to the temperature

\*\* Time at the temperature

\*\*\* Based on pulp

コールドソーダ処理は、NaOH 8%、液比 5 ℓ/kg、室温の条件で 2 時間行った。処理後の薬液の pH は 13.3 であり、pH 7 に調整するために洗浄を繰り返した後、希塩酸で中和した。

### 3. パルプ化方法

チップの加熱解繊はディファイブレーター D 型を用いて、Table 2 の条件で行った。温度の制御は蒸気で行ったが、解繊温度が 100°C 以下の場合にはルーム内を蒸気で予備加熱してからチップを投入し、温度計で所定の温度に低下したことを確認してから解繊処理した。

解繊挙動の検討の際には濃度の影響を除くためにあらかじめドレーンの量を求めて、解繊直前にドレーンを排出するか熱水を加えることによって濃度を 15% に調整した。

解繊時の消費電力は積算電力計を用いて測定し、空運転に要する電力を差引いて解繊に使用された値を求めた。

解繊後約 80°C の熱水とともにパルプを攪拌、洗浄して、8 カットのスクリーンを通して未

Table 2. Pulping procedure

1st stage		Defibrator D	
Steaming pressure	kg/cm <sup>2</sup>	0-7	
(Temperature	°C	15-170)	
Presteamng time	min	4	
Fiberizing time	min	1	
Consistency	%	6-15	

Washing (Hot water disintegration)

Screening	Slit	mm	0.2
-----------	------	----	-----

2nd stage      PFI mill

Clearance	mm	0.5
Load	kg/cm <sup>2</sup>	1.8
Consistency	%	10

解繊部分を除去した。ディファイブレーターの破砕面積は非常に小さく、個々のチップはリファイナーと比較してかなり不均一な機械的作用を受ける。したがって未解繊部分は解繊され難い部分ではなく、単繊維に至るまで機械的作用を受ける機会のなかった部分と考えられるので、除去してパルプの性質を評価しても著しい影響はないものとした。

所定のフリーネスまでリファイニングするために PFI ミルを用いて、絶乾 20 g のパルプを Table 2 の条件で 10,000~35,000 回転処理した。

#### 4. 理化学的性質の測定

灰分、抽出物、リグニンの定量は JIS にしたがって、 $\alpha$ セルロース、ベントサンは Tappi 試験法、ホロセルロースは Wise の方法<sup>22)</sup> にしたがって求めた。ただしホロセルロースに関してはリグニンと灰分の補正を行い、 $\alpha$ セルロースはホロセルロースから求めた。

パルプの繊維長分布は Bauer-McNett 篩分け試験機を用いて、Tappi 試験法 (T 233 OS-75) にしたがって測定した。各フラクションの平均繊維長には Tasman による値<sup>23)</sup> を用いて、重量平均繊維長を計算した。

保水度は Japan Tappi 試験法 (No. 26-78) にしたがって測定した。濾過器には 1 G 2 のガラスフィルターと 200 メッシュの金網を底部に敷いた金網カップを用いた。

JIS にしたがってパルプのフリーネスを測定し、ハンドシートを作製したが、解繊挙動に関する実験ではハンドシートの作製前に SCAN 試験法 (M 10:76) にしたがってレイテンシー除去操作を行い、微細繊維のロスを防ぐために白水を循環してシートを作製した。この場合、

シートの物理的性質の評価には6~15枚目を用いた。

シート密度, 裂断長, 比破裂強さ, 比引裂強さ, 耐折強さをJISにしたがって求め, Z強度はTappi試験法(T506 su-68)に準じて試験用ブロックを作製し, 住友スリーエムのスコッチ400両面接着テープを用いて測定した。

### III. 結果と考察

#### 1. キノン添加の効果

蒸解結果をTable 1に示し, 各種前処理による脱リグニン率と脱炭水化物率の関係をFig. 2に示した。脱リグニンの選択性の点では中性サルファイト処理が最もすぐれていて, 次にソーダ・キノン処理となる。ソーダ処理とクラフト処理は同程度であり, 炭酸ソーダをベースにした処理法の選択性が最も劣っている。キノンを添加したソーダ蒸解は, 高収率域の軽度の蒸解においてもソーダ単独, クラフト法と比較して十分な脱リグニン効果を示すことから, 高収率パルプ化法としての適用の可能性を有していると考えられる。

Fig. 3には収率55%以上のキノン添加の効果を示した。いずれの条件で蒸解した場合にも, キノンを添加することによって収率が幾分低下するが, 脱リグニン率は著しく向上する。これは脱リグニン速度が速くなることを意味する。55~90%の収率域において, 脱リグニン率はキノンを添加することによって5~8%高くなり, 一定の脱リグニン率における収率は1~9%の増加を示す。この効果は特に収率が高い場合に顕著であることは注目される。高収率パルプの製造には解繊に機械処理が不可欠であるので, チップから個々の繊維を分離する際のチップの軟化度や繊維間の結合強度はパルプの品質に重要な影響を与える。高収率域でのキノン添加蒸解の脱リグニン効果がすぐれている

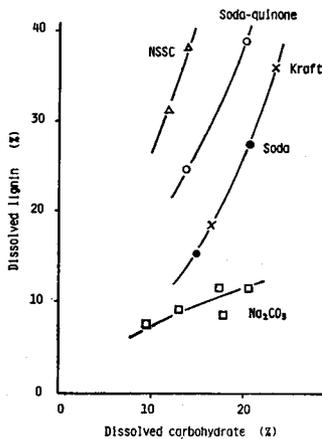


Fig. 2. Relation between dissolved carbohydrate and lignin.

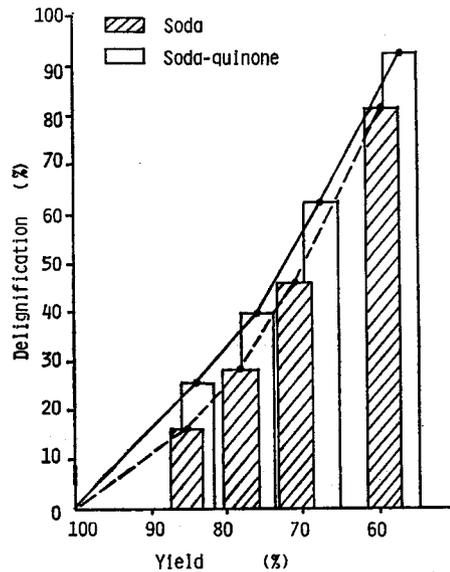


Fig. 3. Effect of quinone on delignification.

ることは、品質の良い高収率パルプを得るのに適した処理法であることを示しているといえる。

次にソーダ・キノ蒸解における炭水化物の溶出の様子を Fig. 4 に示す。この場合ヘミセルロースはペントサンの値を示し、セルロースは抽出物、リグニン、ペントサン以外の部分の値を示している。収率75%以上ではヘミセルロースの溶出率が高く、それ以下の収率ではリグニンの溶出が支配的となる。セルロースの溶出は全般的に少なく、収率70%以下でも20%程度に止まっている。このようにキノ添加によっても、蒸解初期にヘミセルロースが優先的に溶出するアルカリ蒸解特有のパターンを脱しえないが、ピーリングの抑制効果によって炭水化物の安定化が促進されているといえる。

キノ添加がパルプシートの強度的性質にどの程度の影響をおよぼすか明らかにするために、Table 1 の SQ-1 と S-1 の条件でパルプ化を行い、シートの性質を比較したのが Table 3 である。裂断長、比引裂強さともにキノを添加することによって10~30%の増加が得られる。シート密度が高くなることは、キノ添加による脱リグニンの促進が繊維の柔軟化に寄与したものと考えられる。

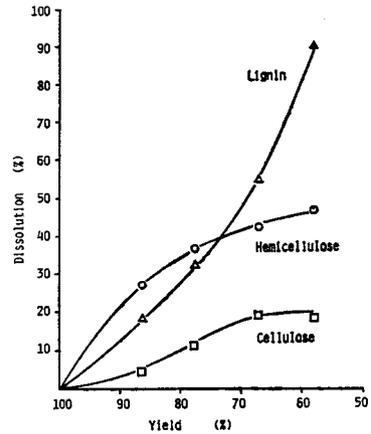


Fig. 4. Dissolution of chemical components.

Table 3. Effect of quinone on pulp properties

Temp. (°C)	Cooking liquor	CSF (mℓ)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Breaking length (km)	Tear factor
20	Soda	240	0.35	3.1	86
	Soda-Quinone	250	0.36	3.5	112
110	Soda	430	0.37	2.6	70
	Soda-Quinone	440	0.40	3.4	79

## 2. ソーダ・キノ蒸解による高収率パルプ化

TMPの製造の際の解繊温度はリグニンの軟化温度付近が最適とされているが、各種の化学前処理を行うことによって木材の軟化温度は変化することが知られている<sup>24)</sup>。したがって前処理によって最適な解繊温度も変化することが予想される。そこで高収率パルプを製造するための最適処理条件に関する基礎的知見を得るために、ソーダ・キノ蒸解によって収率55~85%に前処理したチップを15~140°Cの解繊温度でパルプ化して、化学前処理および加熱前処理がパルプの性質におよぼす影響を検討した。

## 2.1 解繊後の繊維長分布

各前処理収率別および解繊温度別にスクリーン粕率と精選パルプの繊維長分布を平均して示したのが Fig. 5 である。前処理収率の変化はパルプの繊維長分布に対して著しい影響をおよぼし、収率の低下とともにスクリーン粕率は減少して単繊維化が促進される。これと並行して48メッシュ以上の長繊維部分が増加する。これらの現象は、脱リグニンの進行とともにリグニン濃度の高い細胞間層の結合強度が低下してチップからの繊維の分離が容易になり、その際の開裂は主に繊維軸方向で生じるため繊維の切断が少ないことを示している。

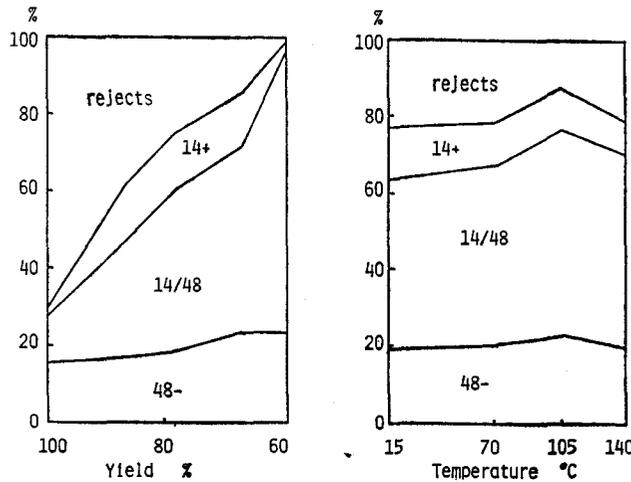


Fig. 5. Fiber fractionation of fiberized pulps.

解繊温度の影響は化学前処理と比較して小さいが、温度の上昇とともにスクリーン粕率が減少して長繊維が増加する。しかし140°Cでは再びスクリーン粕が増加する傾向にある。15~140°Cの解繊温度の範囲にはヘミセルロースとリグニンの軟化点があり<sup>18)</sup>、これらの成分の熱軟化が単繊維化を促進したと考えられるが、105°Cで最も単繊維が進むという現象はチップの軟化だけで説明することはできない。

## 2.2 精選パルプの性質

解繊後の精選パルプの性質を Table 4 に示し、分散分析の結果を Table 5 に示す。Table 5 より保水度を除く諸性質におよぼす化学前処理の影響が著しいことが明らかであり、解繊温度についてはフリーネス以外の諸性質に影響しているものの、保水度以外に関しては前処理よりも影響は小さい。

前処理収率が低下すると精選パルプのフリーネスが低下して、シート密度と強度が増加する。これは繊維壁成分の溶出によって、繊維の柔軟性が増加した結果であると考えられる。保水度は繊維の膨潤性の指標であり、水を吸着する能力を示している<sup>25)</sup>。繊維壁成分の溶出は細孔容積を増大させるので、水の吸着面積を増加させる。またその際に親水性のヘミセルロース

Table 4. Properties of fiberized pulp

Yield (%)	Temp. (°C)	Freeness (mℓ)	W. R. V (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Breaking length (km)	Tear factor	Lignin (%)	Pentosan (%)
86	15	700	160	0.29	1.0	56	21.6	20.6
	70	740	151	0.28	0.7	46	21.7	21.4
	105	770	139	0.29	0.8	44	21.0	20.2
	140	770	145	0.25	0.4	21	20.8	20.9
78	15	740	151	0.32	2.0	70	19.8	20.3
	70	750	136	0.31	1.1	62	19.4	21.5
	105	740	154	0.34	1.5	75	18.8	21.6
	140	780	122	0.29	0.4	36	18.2	21.2
67	15	730	159	0.36	2.6	109	14.3	—
	70	730	152	0.36	2.0	94	14.3	—
	105	700	164	0.37	3.0	107	14.7	—
	140	770	140	0.29	1.2	42	13.8	—
58	15	680	162	0.49	4.2	113	5.5	23.0
	70	700	158	0.44	3.3	97	7.1	23.3
	105	700	151	0.50	3.3	131	6.2	—
	140	710	141	0.46	2.7	97	3.5	23.1

Table 5. Analysis of variance

	Factor	F	ρ (%)
Freeness	Yield	5.59*	38.0
	Temp.	3.49	20.6
	e		41.4
W. R. V	Yield	2.38	13.0
	Temp.	5.22*	39.8
	e		47.2
Density	Yield	99.1**	89.1
	Temp.	8.00**	6.4
	e		4.5
Breaking length	Yield	57.8**	77.3
	Temp.	12.7**	15.9
	e		6.8
Tear factor	Yield	26.0**	64.2
	Temp.	9.96**	23.0
	e		12.8
Lignin	Yield	429**	98.3
	Temp.	4.02*	0.7
	e		1.0

$$F(3, 9, 0.01) = 6.99$$

$$F(3, 9, 0.05) = 3.86$$

が幾分除去されるが、疎水性のリグニンの除去率の増大とともに水を吸着する能力も相対的に強くなると考えられる。しかし水に対する活性表面は機械的な繊維のフィブリル化によっても著しく増加する。この場合前処理収率の保水度に対する影響が小さいのは、収率の低下とともに繊維が柔軟となり、解繊時のフィブリル化の程度が減少したものと相殺されたものと推測される。

解繊温度が高くなると精選パルプの保水度は低下を示し、シート密度や強度も低下する傾向にある。フリーネスに関しては解繊温度は有意とはならなかったが、寄与率は大きく、一般的に解繊温度の上昇とともにフリーネスは高い値を示す。以上の結果はいずれも、高温解繊の際には熱軟化によって繊維の柔軟性が高くなり、フィブリル化が進行しないことを示している。

また解繊温度はパルプのリグニン含有量にも影響を与える。すなわち、温度が高くなるとリグニンが減少する傾向を示す。これは、高温処理によってチップ中の残存アルカリの付加的な脱リグニン作用が生じるためであろう。

### 2.3 リファイニングパルプの性質

フリーネス 350 ml のパルプの強度的性質を Table 6 に、分散分析の結果を Table 7 に示す。パルプの諸性質に対しては化学前処理の影響が大きく、Fig. 6 に示す主効果曲線から明らか

Table 6. Strength properties of pulps

Yield (%)	Temp. (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
86	15	0.38	3.1	1.3	95
	70	0.39	3.2	1.3	95
	105	0.41	3.4	1.4	90
	140	0.46	3.7	1.7	98
78	15	0.48	4.4	2.4	99
	70	0.52	4.7	2.8	115
	105	0.52	4.5	2.4	125
	140	0.56	4.9	3.1	127
67	15	0.58	6.6	4.5	132
	70	0.61	7.1	5.5	110
	105	0.59	7.0	5.2	137
	140	0.60	6.7	4.8	125
58	15	0.66	8.6	7.9	145
	70	0.66	8.9	7.4	142
	105	0.66	8.0	6.3	135
	140	0.65	7.6	6.6	147

かなように、収率の低下とともにシート密度や強度はほぼ直線的に増加する。

一方解繊温度の影響は、化学前処理と比較して非常に小さいが、両者の間には交互作用があることが予想されたので、前処理収率別の解繊温度に対するシート密度と裂断長の変化を Fig. 7 に示した。それによると、前処理収率が高い場合には高温で解繊されたパルプのシート

Table 7. Analysis of variance

	Factor	F	$\rho$ (%)
Density	Yield	103**	93.8
	Temp.	2.74	1.6
	e		4.6
Breaking length	Yield	131**	96.7
	Temp.	0.49	—
	e		3.3
Burst factor	Yield	98.2**	95.6
	Temp.	0.47	—
	e		4.4
Tear factor	Yield	17.1**	77.6
	Temp.	0.66	—
	e		22.4

$$F(3, 9, \frac{0.01}{0.05}) = \frac{6.99}{3.86}$$

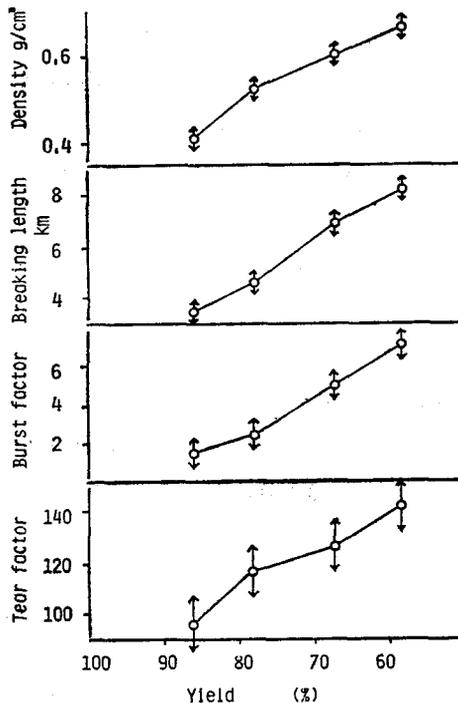


Fig. 6. Effect of pretreatment on pulp properties (CSF 350 ml).

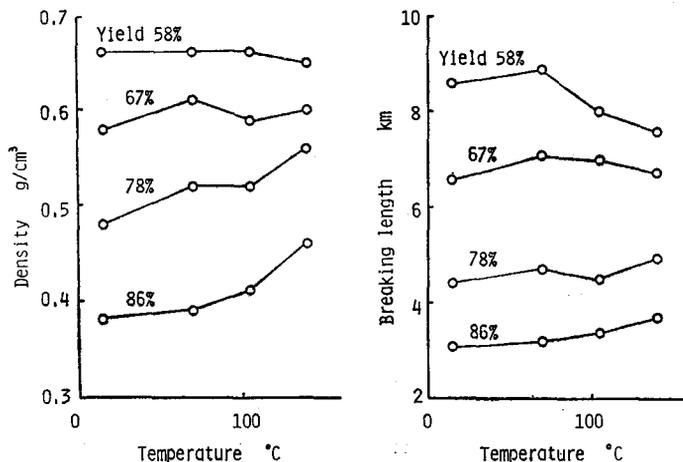


Fig. 7. Effect of temperature on pulp properties (CSF 350 ml).

密度が高く、収率の低下とともに解繊温度による相違は見られなくなる。裂断長は高収率域では高温解繊パルプが強く、収率の低下とともに最も強い値を示す温度が低温側へ移行して行く。比破裂強さについても同様な傾向が認められるが、比引裂強さについては明瞭な傾向が認められない。一般に脱リグニンはパルプの物理的性質にプラスの効果を有するが、付加的脱リグニンが生じる高温解繊が必ずしも良い結果を導くとは限らないというこの結果は、解繊時の繊維に対する機械的作用の影響が大きいことを示唆している。

裂断長や比破裂強さは繊維間結合度に強く影響され<sup>26)</sup>、繊維間結合度は結合面積と単位面積あたりの結合力によって決定される。ソーダ・キノソ蒸解によって製造された高収率パルプの裂断長や比破裂強さは、Fig. 8, 9 に示すように前処理収率や解繊温度に関係なくシート密度と強い相関を示す。この結果は、収率55%以上のパルプのシート強度を決定する因子としての繊維間の結合面積の重要性を示していると考えられる。したがってパルプの強度的性質を改善するには、基本的には結合面積を増加させる。つまり繊維の柔軟性を高める処理を行うべきであるといえる。

ソーダ・キノソ蒸解では収率の低下と強度の向上の間に比例関係があるので、他の化学処理との組み合わせの例として収率86%のソーダ・キノソ蒸解パルプをオゾンによって後処理した結果、収率は10%低下したが裂断長は1 km 増加した<sup>27)</sup>。しかし全体の収率を基準としてソーダ・キノソ蒸解パルプと比較した場合、収率-強度の関係の改善は得られなかった。他の化学処理を組み合わせる場合には収率の低下が少なく強度の向上効果が大きい処理法を選択する必要がある。また収率を維持したままで

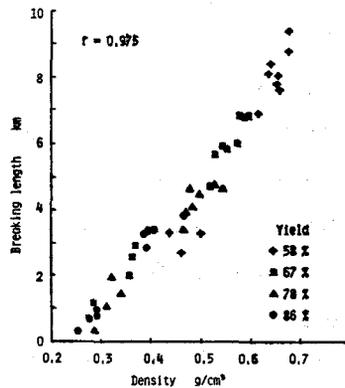


Fig. 8. Relation between sheet density and breaking length.

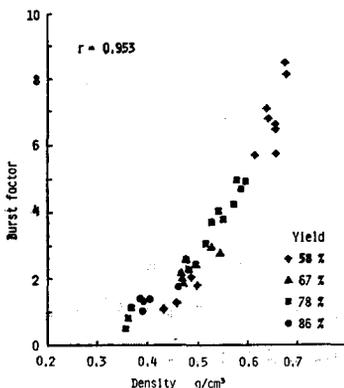


Fig. 9. Relation between sheet density and burst factor.

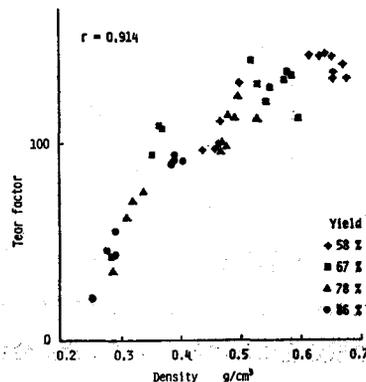


Fig. 10. Relation between sheet density and tear factor.

強度の改善をはかるには、機械処理の過程で機械的エネルギーを繊維に十分吸収させて柔軟化させる必要がある。

比引裂強さは Fig. 10 に示すようにシート密度が低い範囲ではシート密度と強い相関を示すが、シート密度が高くなると変動の幅が大きくなる。つまり繊維間結合度が低い場合は、引裂く際に繊維が引き抜かれ、強度は繊維間結合度に依存するが、ある程度結合度が強くなると引裂く際に繊維が拘束されているので切断が生じ易く、比引裂強さは繊維間結合度よりも単繊維のエネルギー吸収力に依存するようになると考えられる。したがって引裂強さの向上を得るには、単繊維強度の低下を防ぐ機械処理が要求される。

いずれにせよ単繊維強度を維持しながら繊維間の結合度を強化することが必要であるが、機械処理の際に繊維の受ける機械的作用に関しては不明の点が多く残されている。

### 3. アルカリ前処理チップの解繊

機械的な作用によって繊維を柔軟化させるには繰り返し応力を働かせて繊維壁にデラミネーションを生じさせ、十分に内部フィブリル化させる必要がある。ケミカルパルプの場合は細胞間層のリグニンの溶出によって繊維が分離するので、機械処理は叩解の目的のためにのみ行われるのに対して、高収率パルプ製造の際の機械処理には繊維の分離の目的も含まれる。したがって解繊とリファイニングが並行して進むので、現象の解析が複雑となる。しかしより柔軟な繊維を得るためには機械処理における繊維の柔軟化の機構を明らかにして、最適な処理方法を確立することが重要である。

リグニンの軟化温度はガラス転移温度に相当し、リグニンがガラス状態からゴム状へと転移する温度を示している。この温度は前述したように吸湿状態では90°C付近にあり<sup>18)</sup>、含水した木材をねじり振子を用いて自由振動試験を行った際に求められた減衰の最大となる温度、つまり内部摩擦の最大となる温度と一致している。高分子ポリマーの粘弾性の挙動は時間-温度の重ね合わせの原理<sup>20)</sup>にしたがって変化し、リファイナー中ではリグニンの軟化温度は110~140°Cに変化する。そのためTMPの処理温度はこの範囲が選ばれ、その結果強度的にすぐれたパルプを与えるとされている。

一方化学前処理によって木材の軟化温度は低下するが<sup>24)</sup>、ソーダ・キノソ蒸解による高収率パルプ化で良好なシート強度を与えた解繊温度は木材の軟化温度と一致しているわけではなく、軟化温度付近の解繊がパルプの強度的性質におよぼす影響は明瞭ではない。

そこで、高温で解繊することがパルプの強度的性質に良い結果を与えた収率85%のソーダ・キノソ蒸解処理チップの軟化度を温度とpHによって変化させ、解繊時の挙動からチップの軟化状態を推定し、解繊結果が最終的なパルプの性質におよぼす影響を検討することによって、機械処理におけるパルプの強度発現の機構を明らかにしようとした。

#### 3.1 デイファイブレーター内でのチップの繊維化

ソーダ・キノソ蒸解したチップを20°Cと110°Cの解繊温度で10~120秒間処理して、チッ

プがディファイブレーター内でどのように繊維化されるか観察した。その様子を Fig. 11 に示す。20°Cで解繊した場合は30秒間でスクリーン粘率が著しく減少し、その後はゆるやかな減少とともに100メッシュ通過の微細部分が増加してくる。一方110°Cで解繊した場合は10秒間でスクリーン粘率が急激に少なくなり、その後も20°Cと比較して減少速度は速い。全般的に微細繊維の量は少なく、長時間解繊しても長繊維は保持される。

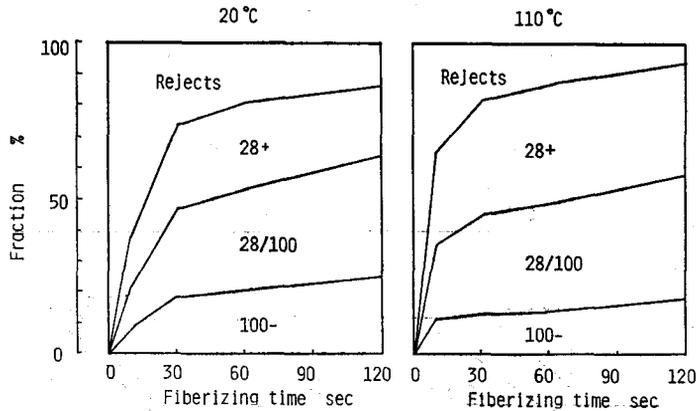


Fig. 11. Effect of fiberizing time on fiber length distribution.

メカニカルパルプの繊維長分布は、粉体の粒度分布を表わす以下の Rosin-Rammler 式に適合することが知られている<sup>29)</sup>。

$$R = 100e^{-bx^n}$$

R: 目開き  $x$ mm 以上の篩に残留した部分の割合

b: 定数

n: 粒度分布の広がりを表わす変数 (均等数)

ここで得られた結果を Rosin-Rammler 粒度線図上にプロットすると良い直線性が得られた。Fig. 12 にその代表的な例を示す。ただしスクリーン粘は14メッシュ以上に含まれるものとした。ディファイブレーターにおけるチップの繊維化の指標を得るために、この図より直線の傾きを示す均等数と  $R=50$ 、すなわち50%重量のパルプが篩上に残留する篩の目開き(平均粒径)を求めた。

Fig. 13-A に示した解繊時間に対する均等数の変化によると、いずれの温度の場合にも60秒まではやや増加して以後一定の値となる。したがって60秒間解繊されたパルプの均等数は、チップの性質を示す一つの指標になると考えられる。20°Cの場合は均等数が小さいので繊維長の分布の幅が広く、110°Cの場合は相対的に分布は狭く比較的均一な長さの繊維で構成されている。乾式ファイバーボード用繊維の繊維長分布についても Rosin-Rammler 式に適合することが示され、均等数は特に材の比重に関係することが明らかにされている<sup>30)</sup>。木材の比重は木材の強度的性質と非常に関係が深い<sup>31)</sup>ことから、均等数はチップの剛性に関する指標である

と考えることができる。

平均粒径の変化 (Fig. 13-B) から、20°C で解繊した場合は解繊初期のパルプの平均粒径が大きく粉碎され難いことが明らかであり、解繊時間が長くなると平均粒径は著しく低下する。110°C の場合は解繊初期に平均粒径が著しく低下するが、その後の変化は小さいため解繊時間60秒付近で20°C の場合の平均粒径と逆転する。

次に精選パルプのフリーネスと平均繊維長の変化を Fig. 14 に示す。フリーネスはいずれの温度の場合も解繊時間が長くなると低下するが、20°C で解繊されたパルプでは30秒以後急激に低下するのに対して、110°C で解繊されたパルプのフリーネスの低下はわずかで、120秒後も依然として700 ml 以上の高い値を保っている。平均繊維長の変化についても、フリーネ

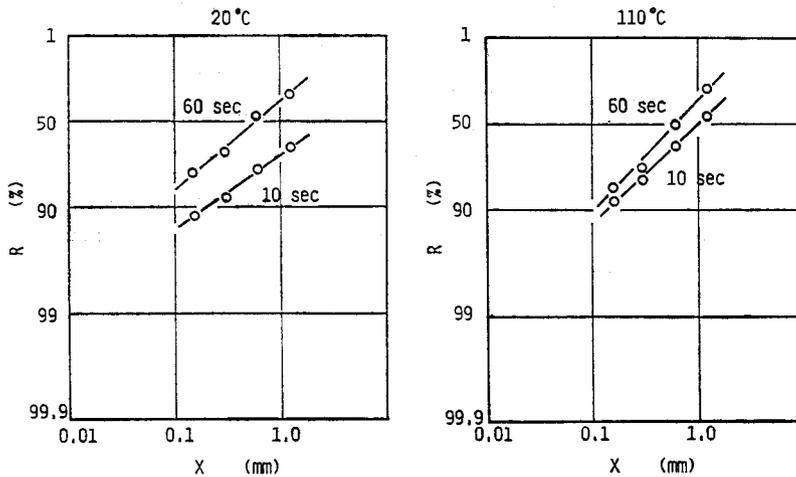


Fig. 12. Rosin-Rammler diagram.

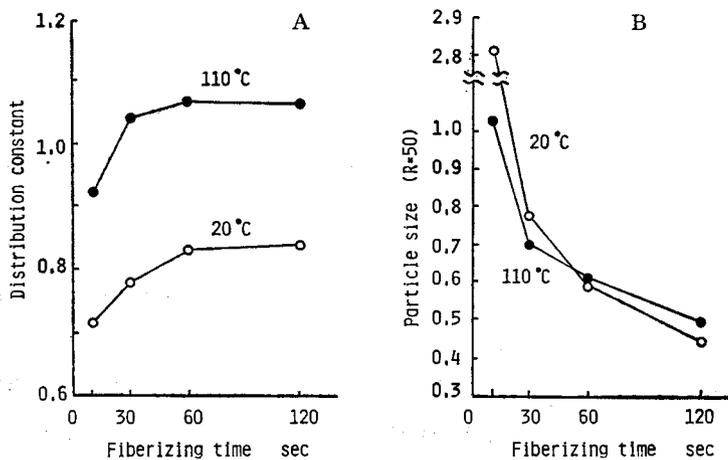


Fig. 13. Changes in distribution constants and particle size of pulps by the difference of fiberizing time.

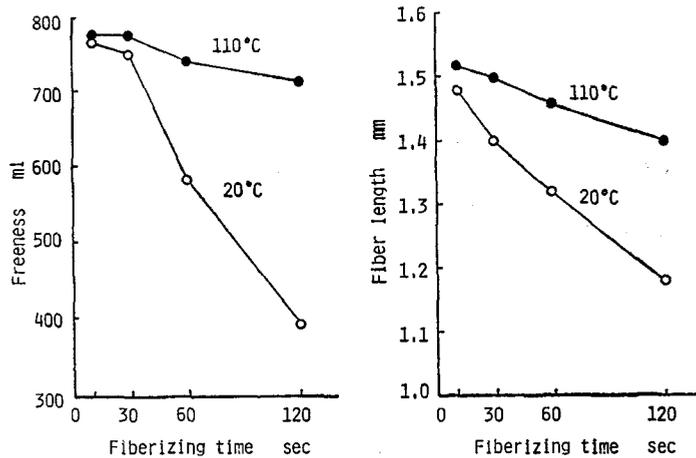


Fig. 14. Changes in freeness and average fiber length of pulps by the difference of fiberizing time.

スと同様な傾向にある。

以上の結果を総合すると次のように繊維化の挙動が説明できる。チップに働く機械的作用の中から形態的变化をとまなうものだけをとりあげて、チップから個々の繊維を分離する単繊維化作用と繊維に不可逆的な歪を与えるリファイニング作用に分けると、20°Cで解繊した場合の最初の30秒間は単繊維化作用が支配的であり、それ以後はフリーネスと平均繊維長の低下から判断してリファイニング作用に主体が移っていくと解釈される。110°Cの場合には最初の10秒間は単繊維化作用が著しいがそれ以後のリファイニング作用の増加は20°Cの場合ほどではない。

つまり20°Cではチップは蒸解によって軟化しただけで比較的剛性を保っていることから、開裂が繊維軸を横切る方向に生じることが多く、スクリーン粕率の減少速度が遅くなる。繊維自身は単繊維となるまでにリファイニング作用をかなり受けるが、分離された後も比較的剛直なため激しいリファイニング作用を受け、切断や繊維壁の破壊によるフリーネスや平均繊維長の低下を招く。

これに対して110°Cでは熱によるリグニンやヘミセルロースの軟化がチップの剛性の低下にさらに寄与する。とりわけ細胞間層のリグニン濃度が高いことから二次壁と比較して軟化度が相対的に高くなり、細胞間層付近での繊維軸方向の開裂が生じ易くなるので単繊維化効率が良くなる。分離された繊維は強いリファイニング作用を受けていないものが多く、その後も熱軟化によって繊維の柔軟性が高いために不可逆的な変形を受け難い状況にある。そのために精選パルプの平均繊維長の低下は少なく、フリーネスは高い値を保つ結果となる。

### 3.2 解繊温度の影響

#### 3.2.1 未処理チップの解繊

ソーダ・キノ前処理チップの解繊に先立って、比較のために未処理チップの解繊挙動を

Table 8. Results of defibration at various temperatures (Untreated)

Temperature (°C)		20	80	100	110	120	130	140	150	170
Yield	%	94.1	94.8	96.2	95.6	97.4	—	97.5	94.5	93.6
Energy	Wh	68	68	70	70	68	68	67	65	60
Rejects	%	48.2	46.3	40.6	36.5	38.4	37.8	37.8	32.4	26.7
Fiber length distribution										
14+	%	4.3	5.8	6.2	4.5	8.4	5.8	5.9	4.9	7.3
14/28	%	21.7	23.8	25.6	27.5	29.3	27.1	29.7	26.2	33.6
28/48	%	22.5	18.5	16.5	21.2	19.7	24.0	24.0	27.1	31.0
48/150	%	22.6	22.6	24.5	24.4	24.9	21.8	21.8	23.0	16.3
150-	%	28.9	29.3	27.2	22.4	17.7	18.6	18.6	18.8	11.8
Fiber length*	mm	1.01	1.05	1.08	1.11	1.24	1.16	1.22	1.16	1.38
W. R. V	%	100	88	90	94	—	—	92	94	90

\* Weighted average fiber length

検討した。結果を Table 8 に示す。

解繊後の収率は測定誤差が大きく、この結果から結論づけるのは難しいが、解繊温度の上昇による著しい収率低下はこの温度範囲では認められない。170°C までの解繊温度では収率に大きな変化はなく<sup>32)</sup>、180°C の解繊温度で収率が著しく低下した<sup>33)</sup>とする報告があり、またファイバーボードの製造の際 180°C 以上でヘミセルロースの加水分解による収率低下が認められている<sup>34)</sup>。

20~140°C の間の電力消費量は一定の値を示し、140°C 以上で減少する傾向にある。これは広葉樹の解繊消費動力が 150°C 付近で急激に減少するという知見とほぼ一致している<sup>35)</sup>。しかしカバ材の引張強度は 40°C 以上で低下し<sup>36)</sup>、ねじり振子を用いて測定した弾性率も 50°C 以上で低下することが確認されている<sup>37)</sup> ので、140°C 以下でチップは軟化し始めているはずである。電力消費量が 140°C 以下で一定であるというこの結果は、ディファイブレーターの構造に由来すると推測される。すなわちディファイブレーターの破碎面積が非常に小さいため、チップの剛性が著しく高い場合は剪断応力を受ける確率が低下し、ルーム内を単に運搬されるだけの確率が高くなるためである。したがって消費電力を直ちにチップの剛性と結びつけて考えることはできない。

そこで繊維化の指標として精選パルプあたりの電力消費量を求めて Fig. 15 に示した。消費された電力は繊維の分離のみ用いられたわけではないが、分離され易さの傾向は知ることができる。解繊温度を上げることによって精選パルプを得るのに要する電力を減少させることができ、

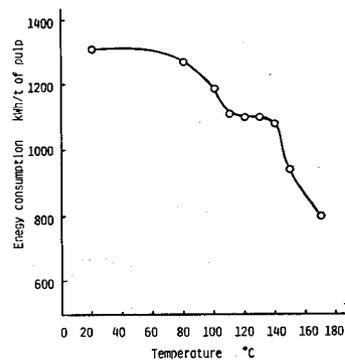


Fig. 15. Effect of fiberizing temperature on energy consumption.

特に 100°C 付近と 140°C 以上での減少が著しい。

スクリーン粕率は 80~110°C および 140°C 以上で急激に減少し、平均繊維長は解繊温度の上昇とともに増加し、特に 100°C 以上で顕著な変化を示している。

次にチップの粉碎の様子を均等数と平均粒径の変化で Fig. 16 に示した。100°C 以上になると均等数は著しく増加し、チップの剛性が著しく変化したことを示唆している。平均粒径は 80°C 以上で急激に低下する。平均粒径はディファイブレーターにおける粉碎の効率を示すが、この場合はチップの剛性の変化をよく反映していると考えられる。

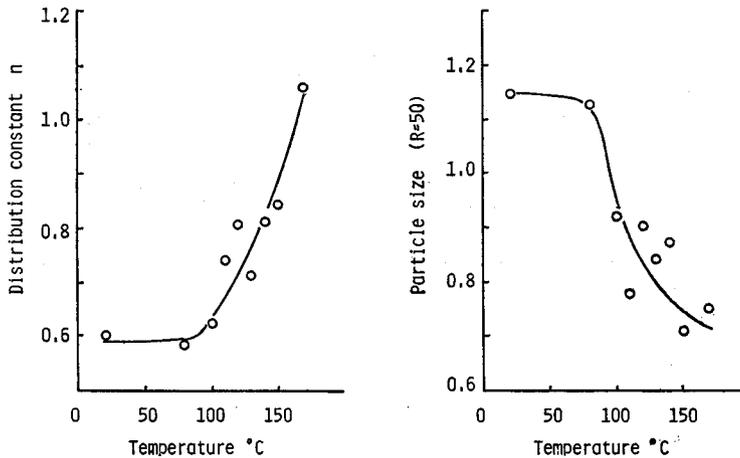


Fig. 16. Effect of fiberizing temperature on distribution constant and average particle size.

保水度は著しい相違を示さないが、これはチップの剛性が全般的に高いため十分にフィブリル化するまでには到らないためであろう。

以上のように精選パルプあたりの電力消費量やパルプの繊維長分布、精選パルプの平均繊維長は、いずれも 80~110°C の間に著しい変化を示す。この結果はこの温度範囲でチップの剛性に著しい変化があったことを裏付けている。リグニンのガラス転移温度は、時間—温度の重ね合わせの原理にしたがうため機械的作用の周波数によって変化する。ディファイブレーターにおける周波数は最大で

$$1440 \times \frac{1}{60} \times 5 \times 6 = 720 \text{ (Hz)}$$

モーターの回転数 (r. p. m)      プレー 切断エ  
ト 数      ッジ数

と見積もることができる。Becker 等<sup>39)</sup> はカバ材の動的粘弾性をねじり振子を用いて測定して Fig. 17 の結果を得ている。この場合周波数は 400~900 Hz の範囲にあり、ディファイブレーターについて見積もられた最大値を含んでいる。Fig. 17 より内部摩擦の最大となる温度は 120°C 付近にあることが明らかであるので、ディファイブレーター内におけるチップ中のリグ

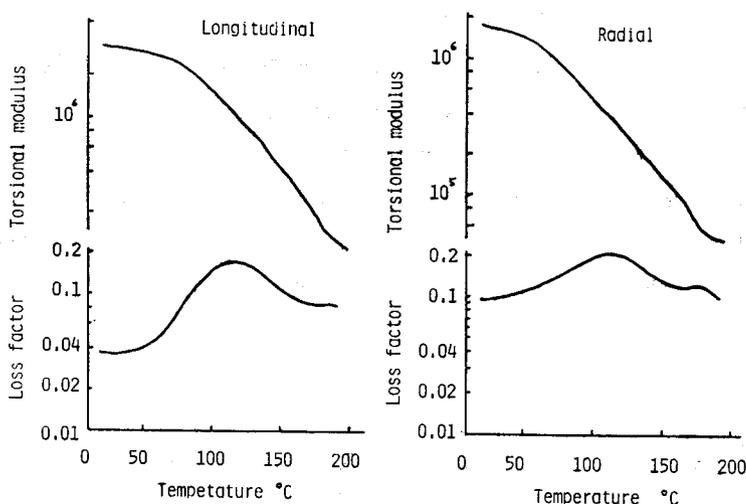


Fig. 17. Effect of temperature on modulus and internal friction (loss factor) at frequency 400-900 Hz (Birch)<sup>38)</sup>

Table 9. Results of defibration at various temperatures (Soda-quinone)

Temperature (°C)		20	50	80	100	110	120	130	140	150
Energy	Wh	85	—	78	—	68	—	—	58	—
Rejects	%	19.0	17.9	14.2	13.0	12.4	13.1	15.7	18.4	24.8
Fiber length distribution										
14+	%	12.7	11.0	9.9	10.2	9.5	10.5	8.6	13.3	14.9
14/28	%	21.0	28.3	30.4	34.1	33.6	35.7	36.9	36.9	36.0
28/48	%	29.9	29.9	30.5	29.5	30.2	27.2	26.8	27.0	26.4
48/150	%	12.1	11.6	11.8	11.8	11.4	11.0	12.1	9.0	8.7
150-	%	23.6	19.2	17.4	14.4	15.3	15.6	15.6	13.8	14.0
Fiber length*	mm	1.30	1.37	1.38	1.44	1.42	1.46	1.42	1.55	1.57

\* Weighted average fiber length

ニンのガラス転移温度は90~120°Cの範囲にあると考えられる。したがって本実験で得られた解繊挙動の著しい変化は、チップ中のリグニンの軟化に基づくものと判断される。

### 3.2.2 ソーダ・キノ蒸解チップの解繊

Table 9 に示すように、解繊時に消費された電力は未処理チップの場合と異なり、解繊温度が高くなると徐々に減少する。精選パルプあたりの電力消費量についても Fig. 18 に示すように温度の上昇とともに減少するが、減少し始める温度が20~80°Cの間に移行し、未処理チップの温度より低くなる。

スクリーン粕率は50°C以上で減少が著しくなるが、110°C

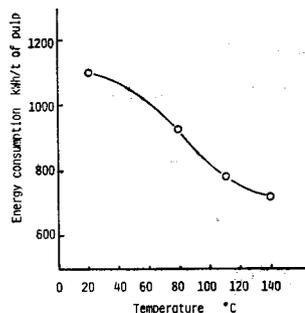


Fig. 18. Effect of fiberizing temperature on energy consumption.

を最小にしてそれ以上の温度では逆に増加する。前処理の有無にかかわらず温度の上昇とともにチップの弾性率は低下することが明らかにされている<sup>24)</sup>ため、ディファイブレーターの単繊維化効率にはチップの剛性以外の要因が関与していると考えざるを得ない。

繊維長分布の均等数は Fig. 19 に示すように 100°C までは解繊温度の上昇とともに直線的に増加するが、それ以上の温度では徐々に減少する傾向にある。この結果はチップの軟化度がある程度高くなった場合には、ディファイブレーターにおける粉碎の挙動が粉体の理論に適合しなくなることを示していると考えられる。事実、Rosin-Rammler 粒度線図における直線性は低下する傾向を示す。

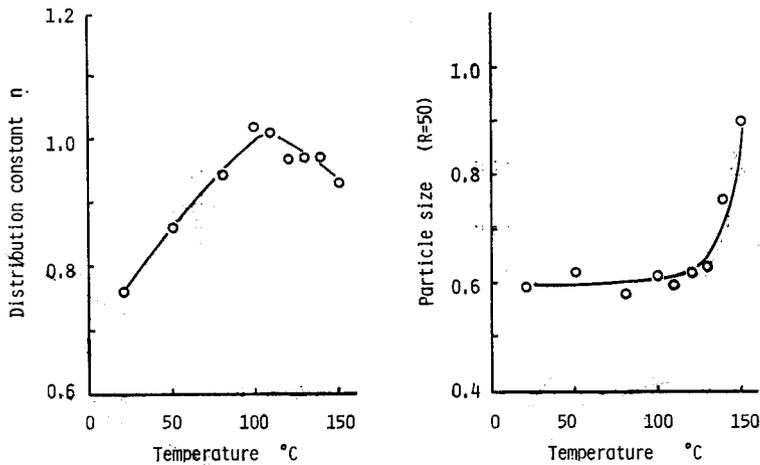


Fig. 19. Effect of fiberizing temperature on distribution constant and average particle size.

平均粒径の変化も Fig. 19 に示すように未処理の場合とまったく異なる。130°C 以下の平均粒径が一定となるのは、Fig. 13-B の解繊時間に対する平均粒径の変化から明らかのように、60 秒前後で剛性の異なるチップの平均粒径の値が一致するためである。130°C 以上で解繊した場合に著しく平均粒径が増加することは、チップの軟化度が著しく上昇すると粉碎効率は逆に低下することを示している。

以上の結果から、ソーダ・キノ蒸解チップの場合には解繊挙動が変化し始める温度は未処理チップの場合より低く、20~80°C にあるといえる。前処理によって木材の軟化温度が低下することが知られているので、この場合においてもチップの軟化が解繊挙動の変化に大きな役割を果たしていると考えられる。

### 3.2.3 精選パルプの性質

パルプの繊維長分布が解繊温度によって異なることから、精選パルプの性質にも変化が見られることが予想される。特に低温で解繊されたパルプの微細繊維が多いことは、繊維壁の破損が著しいことを示している。精選パルプのフリーネスは Fig. 20 に示すように 20~50°C で

著しく増加し、50°C 以上ではほぼ直線的な増加を示して解繊時のリファイニング効果が小さくなることを示唆している。

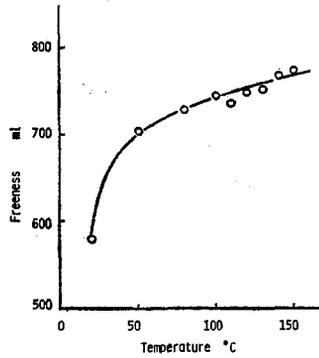


Fig. 20. Effect of fiberizing temperature on freeness.

繊維壁が激しい機械的作用を受けて微細繊維を生じたものであるなら、その際に繊維壁のデラミネーションをとめない、繊維は柔軟でつぶれ易くなっていると考えられる。パルプのシート密度を比較した Fig. 21 はこの推測を支持している。平均繊維長の長いパルプのシートは空隙が多く、シート密度が低い値となることが予想されるので、繊維長分布の違いによる影響を無視できるように各フラクション別のシー

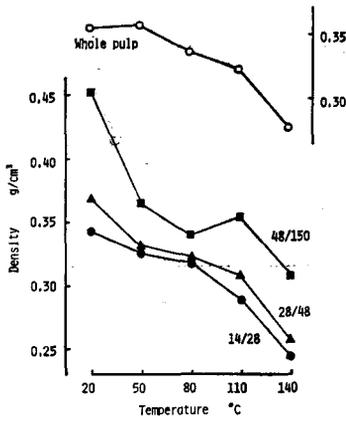


Fig. 21. Effect of fiberizing temperature on sheet density.

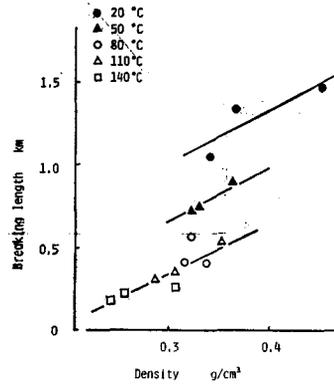


Fig. 23. Relation between sheet density and breaking length of fraction pulps.

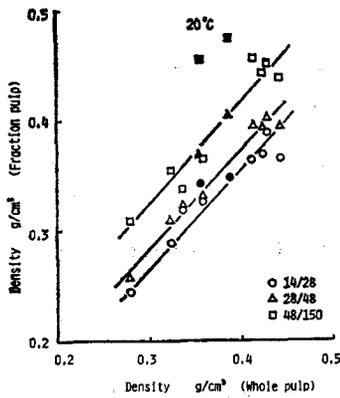


Fig. 22. Relation between sheet density of whole pulps and of fraction pulps.

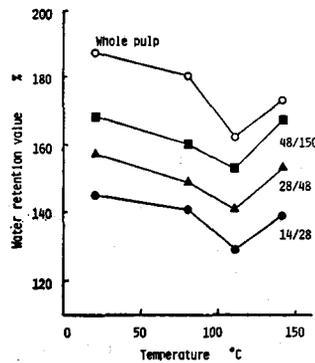


Fig. 24. Effect of fiberizing temperature on water retention value.

ト密度も合わせて示した。

フラクション分けしないパルプ (以後ホールパルプ whole pulp と呼ぶ) のシート密度は 50°C 以上の解繊温度で低下するのに対して, 14~150 メッシュのフラクションパルプのシート密度は 20~50°C で著しく低下する傾向にあり, 解繊温度の高いパルプほど剛性を維持している。また 20°C の場合を除くホールパルプのシート密度はフラクションパルプのシート密度と相関を示し, リファイニング後も同様である。Fig. 22 に示すように 20°C の場合に異なる挙動を示すのは, シート表面に存在する多量の結束繊維が見かけ厚さを増加させたためと考えられる。したがってホールパルプのシート密度は繊維フラクションの柔軟性もしくはつぶれ易さを示していると結論できる。

機械的作用によって繊維壁に生じた歪が著しく異なっているならば, 繊維表面の構造にも相違があることが考えられる。すなわち疎水性のリグニンを多く含む細胞間層や一次壁が繊維表面に占める割合が大きい場合には繊維間の結合が弱くなり, 二次壁が露出して外部フィブリル化が生じている場合は結合力が強くなるであろう。ホールパルプの場合は微細繊維のシート強度におよぼす影響を無視することはできないが, 各フラクションパルプのシート強度を比較することによって繊維自身の結合強度を評価することが可能となる。つまり, シート密度が一定であるならば繊維間の結合面積に大きな差はないと考えられるので, その強度は単位結合面積あたりの結合強さを反映することになる。特に裂断長は繊維間結合度の大きさに支配されることが知られている<sup>26)</sup>。

Fig. 23 にフラクションパルプのシート密度と裂断長の関係を示す。同一のシート密度で比較すると 20°C で解繊したパルプの裂断長が最も高く, 次いで 50°C のパルプの順で 80°C 以上では同程度となる。したがって 20°C や 50°C の比較的低温で解繊されたパルプの繊維表面は二次壁の露出した部分が多く, 外部フィブリル化を生じていることが推測できる。リグニンの軟化温度以上では, 解繊時のチップの開裂が主として細胞間層付近で生じる<sup>39)</sup>ことから, この結果は 50~80°C にリグニンの軟化温度があることを示唆していると考えられる。

保水度の変化も Fig. 24 に示すようにホールパルプとフラクションパルプの挙動は一致する。シート密度の変化と異なる点は 140°C で再び高い値となることである。保水度は機械的なフィブリル化や木材成分の溶出によって影響される。解繊温度の上昇はフィブリル化を抑制して保水度の増加に寄与しないが, 木材成分の溶出量を増加させて保水度を増加させる効果を持つ。この両者の寄与の割合によって繊維の保水度は決定され, 140°C で解繊した場合には木材成分の溶出が著しいことを示している。

### 3.2.4 リファイニングによるパルプの性質の変化

パルプを製紙用として利用するには単に個々の繊維に分離しただけでは不十分で, 二次的な機械処理を行って繊維壁の剝離や破壊を生じさせる外部フィブリル化, デラミネーションによって繊維壁の構造をゆるめる内部フィブリル化, 適度な切断による短繊維化などを広範囲に

生じさせる必要がある。この結果繊維の柔軟性や保水性は高まり、密度の高いシートを形成して強度が増加する。このリファイニング過程においても、解繊温度の異なるパルプは異なる挙動を示すと考えられる。

Fig. 25 に示すように、フリーネスの低下速度におよぼす解繊温度の影響は認められず、PFI ミルの回転数に比例して同じ速度で低下する。解繊直後のフリーネスが異なっているため、一定時間処理した後も解繊温度の高いパルプのフリーネスは依然として高い値を示す結果となる。

一方平均繊維長の低下は Fig. 26 に示すように、解繊温度が高いパルプほど大きく、リファイニング中に激しく切断されることを示している。高温で解繊されたパルプ繊維は解繊時に受けるリファイニング作用が小さく、比較的剛性を保っていることから応力に対する弾性変形の範囲が狭く、脆性破壊的なリファイニング挙動を示すといえる。

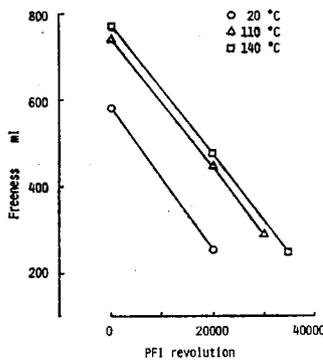


Fig. 25. Changes in freeness of pulps during refining.

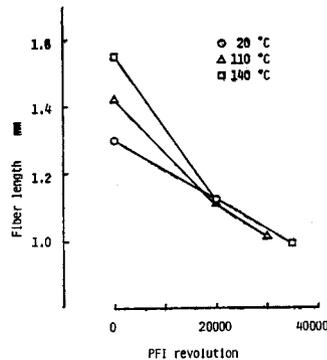


Fig. 26. Changes in weighted average fiber length during refining.

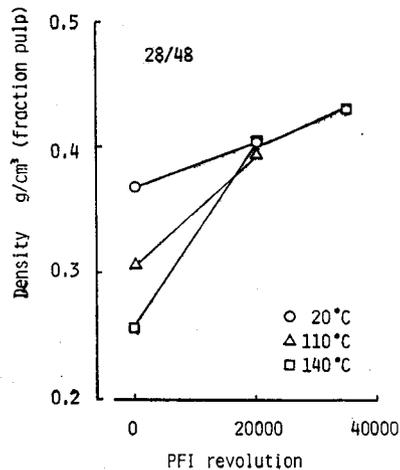
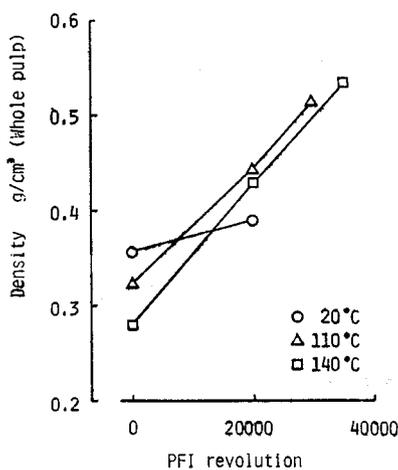


Fig. 27. Changes in sheet density of whole pulps and of fraction pulps during refining.

シート密度の変化についても Fig. 27 に示すように、高温で解繊されたパルプのほうが変化が大きい。これには短繊維化も幾分影響しているが、28~48 メッシュのフラクシオンパルプのシート密度の変化から明らかなように繊維自身の柔軟性の増加が著しいことが主な原因であろう。したがって高温で解繊されたパルプほどリファイニング過程で強い内部フィブリル化作用を受けると結論される。

保水度についても高温で解繊されたパルプの変化が著しく、高温で解繊されたパルプほどリファイニングにおいて不可逆的な歪を広範囲に生じ易いといえる。この理由としてリファイニング前のパルプの柔軟性の差があげられる。解繊時にリファイニング作用を受けて繊維壁構造にゆるみを生じた低温解繊パルプは、応力に対して可逆的な変形を示し易く、リファイニング効果として表われる塑性変形を生じ難いものに対して、高温解繊されたパルプの繊維壁構造の変化は小さいので剛性が高く、リファイニング過程で激しい破壊や塑性変形を受け易くなると考えられる。リファイニング中の温度を低下させパルプの剛性を高めることによって、リファイニングに要するエネルギーの減少が可能となる<sup>40)</sup>ことから、この推測は支持される。

パルプの形態的变化や膨潤性の変化に著しい相違があるにもかかわらず、フリーネスの変化が同程度である原因として微細繊維の膨潤性の差が考えられる。低温で解繊されたパルプ繊維の表面には二次壁が露出していることが示唆されたことから、この表面に由来する微細繊維の膨潤性が高いことが繊維のフィブリル化効果の低いことを補ったものと推定される。

以上の結果はホールパルプのリファイニング挙動であるが、解繊温度によって繊維長の分布が著しく異なっているため、この影響を排除してリファイニングにおける繊維の挙動を明確にする目的で、フラクシオンパルプを一定の割合に混合してリファイニング処理を行った。Table 10 に示すように、フリーネスの低下は低温で解繊されたパルプのほうが大きいにもかかわらず、平均繊維長の低下は逆に高温で解繊されたパルプのほうが顕著である。保水度については相違は認められない。リファイニング後の4~28 メッシュの長繊維部分のシート密度は高温解繊パルプのほうが高く、柔軟性に富むことを示しているが、強度的性質は劣り、特に繊維表面の結合力の指標となる $\alpha$ 強度が低いことは繊維表面のフィブリル化が不十分であることを示唆している。

一方低温で解繊されたパルプ繊維のリファイニング時における形態的变化は少なく、生成する微細繊維の量も多くない。長繊維のシート密度が低いことは内部フィブリル化の程度が低いことを示し、これらはいずれもフリーネス低下が著しいことの原因とはならない。したがって微細繊維の質的相違にその原因を求めるのが妥当であろう。この場合微細繊維は主として繊維表面の剝離によって生じると考えられ、この結果からも低温解繊されたパルプの解繊直後の繊維表面には二次壁が露出し、高温解繊されたパルプの繊維表面は細胞間層や一次壁が多いという推測は支持される。

高温解繊されたパルプの場合、リファイニング中に繊維の受ける柔軟化作用が大きいにも

Table 10. Pulp properties before and after refining

Temperature (°C)		20		140	
Bauer-Mcnettt					
14/28	%	75	55	75	47
28/48	%	25	18	25	20
48/150	%	—	11	—	14
150-	%	—	16	—	19
Fiber length	mm	1.8	1.4	1.8	1.3
Freeness	ml	740	350	740	430
W. R. V.	%	148	190	143	194
14/28	%	145	167	139	156
28/48	%	157	174	153	166
48/150	%	—	172	—	166
14/28 fraction					
Basis weight	g/m <sup>2</sup>		101		109
Density	g/cm <sup>3</sup>		0.45		0.47
Breaking length	km		2.8		2.4
Burst factor			1.7		1.2
Z-strength	kg/cm <sup>2</sup>		3.1		2.7

かかわらずフリーネスの低下が相対的に少ないことは、一定フリーネスに低下するまでにより大きい柔軟化が得られることを意味する。したがって密度が高く、強度的にすぐれたパルプシートを得ることが可能になる。しかしここで問題となるのは、Table 10 の14~28メッシュフラクションのように繊維表面が十分にフィブリル化していない時は必ずしもシート密度の増加が強度の向上に結びつくわけではないところである。そこで Fig. 28 にホールパルプをPFIミルで2万回転処理した後の14~48メッシュフラクションのパルプのシート密度と裂断長の関係を示した。解繊温度に関係なくシート密度と裂断長は直線関係にあるので、リファイニングによって繊維表面に二次壁が露出して外部フィブリル化がある程度進行すると、繊維表面の結合強度に著しい差はなくなり、強度は主として結合面積に依存するようになるといえる。

### 3.2.5 リファイニングパルプの性質

Table 11 に示すように、解繊温度の高いパルプほどフリーネス400 mlまでリファイニングするのに多くのエネルギーを要するが、これは解繊直後のフリーネスの差が原因であり、フリーネスの低下速度は同程度であるのでリファイニング性が悪いという意味ではない。

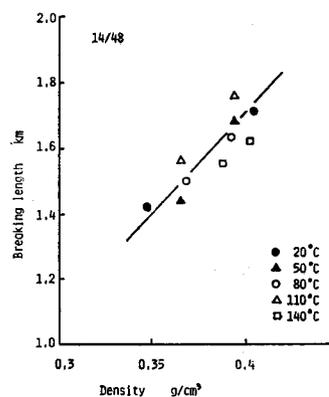


Fig. 28. Relation between sheet density and breaking length of fraction pulps after refining.

Table 11. Comparison of pulp properties at CSF 400 ml

Temperature (°C)		20	50	80	110	140
PFI rev.	$\times 10^{-2}$	105	165	200	225	250
Fiber length distribution						
28+		30	24	24	22	22
28/150		46	53	53	53	53
150-		24	23	23	25	25
Density	g/cm <sup>3</sup>	0.37	0.41	0.43	0.46	0.47
Breaking length	km	2.9	3.3	3.5	3.7	3.8
Tear factor		92	105	106	89	84

繊維長分布には著しい相違は認められないが、低温解繊されたパルプの長繊維が幾分多い。解繊直後は高温解繊パルプの平均繊維長のほうが大きい、リファイニング時の切断が多いためであり、TMPのように解繊温度を高くすることによる長繊維の保持は得られない。

シート密度が解繊温度の上昇とともに増加するのは、リファイニング過程における柔軟化が著しいためであり、裂断長の増加を導く。引裂強さについては50~80°Cで解繊されたパルプが最も強く、シート密度の傾向と一致しない。引裂強さの場合には長繊維の量などの影響が関与するためであろう。

以上のようにアルカリ前処理したチップを高温で解繊することによって繊維間結合度の強いパルプの製造が可能になり、裂断長などの強度の改善が得られるが、その機構は解繊時に繊維に損傷を与えず細胞間層付近で分離して、リファイニング過程で繊維に十分機械的作用を働かせることによって柔軟化させることであると結論される。木材の軟化温度付近で解繊することによって引裂強さの増加が認められたが、繊維間結合度には効果を持たない。ここではパルプの強度的性質を同一フリーネスで比較したが、同一消費エネルギーで比較した場合には、内部摩擦が最大となる軟化温度付近の解繊は大きな意味を持つことになるかもしれない。

### 3.3 pHの影響

これまでに得られた結果は、解繊前にチップの洗浄を行っていないためチップ中に処理液が残留していて、pHはアルカリ側にある。アルカリで前処理した木材は洗浄することによって硬化し、粘弾性の挙動が著しく変化することが知られている<sup>24)</sup>。したがって前述した解繊温度の効果にはpHの影響も含まれていて、特に高温で処理した場合にはチップ中の成分とアルカリとの反応が付加的に生じて結果に影響を与えることが考えられる。

#### 3.3.1 コールドソーダ処理チップの解繊

コールドソーダ処理は室温で行うため、ヘミセルロースの一部溶出と二次壁の膨潤が支配的な作用であり、脱リグニン効果は小さい。解繊前にチップは高温下でのアルカリによる蒸解作用を受けていないので、高温で解繊した場合の解繊挙動におよぼすpHの影響は大きいことが予想される。

Table 12. Results of defibration (Cold soda)

Temperature (°C)	pH	20		110		140		170	
		7	13	7	13	7	13	7	13
Yield	%	96.6	96.4	98.0	93.5	96.1	90.5	94.8	88.9
Energy	Wh	81	81	71	61	61	55	60	52
Rejects	%	32.8	35.0	17.6	15.5	22.5	20.6	21.6	19.1
Fiber length	mm	1.26	1.18	1.50	1.54	1.63	1.67	1.60	1.67
Freeness	ml	310	—	710	750	—	—	770	780
W. R. V	%	189	201	148	152	125	129	116	127
14/28	%	148	165	132	127	111	114	110	113

Table 13. Analysis of variance (Cold soda)

	Factor	F	$\rho$ (%)
Yield	Temp.	2.67	24.6
	pH	9.44	41.2
	e		34.2
Energy	Temp.	27.6*	85.4
	pH	7.71	7.2
	e		7.4
Reject	Temp.	46.8**	95.1
	pH	0.96	—
	e		4.9
Fiber length	Temp.	36.0**	94.3
	pH	0.28	—
	e		5.7
W. R. V.	Temp.	237**	97.4
	pH	12.7*	1.6
	e		1.0

$$F(1, 3, \frac{0.01}{0.05}) = \frac{34.12}{10.13}$$

$$F(3, 3, \frac{0.01}{0.05}) = \frac{29.46}{9.28}$$

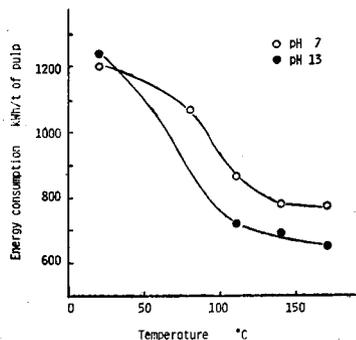


Fig. 29. Effect of temperature and pH on energy consumption.

解繊結果と分散分析の結果を Table 12 と 13 に示す。解繊後の収率におよぼす効果については解繊温度も pH も有意ではないが、誤差の寄与率が 30% 以上もあることから交互作用の存在が予想される。つまり pH 7 の場合は解繊温度による収率の変動が少ないのに対して、pH 13 の場合には解繊温度の上昇とともにチップ中のアルカリによる蒸解作用が著しく、収率の大幅な低下を導く。電力消費量やスクリーン粕率、精選パルプの平均繊維長や保水度の変化におよぼす影響は解繊温度によるものが非常に大きく、pH の影響は小さい。

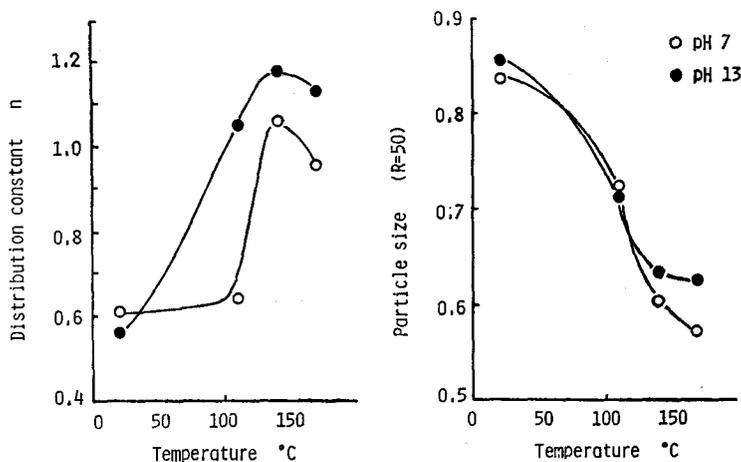


Fig. 30. Effect of temperature and pH on distribution constant and average particle size.

20°Cで解繊した場合を除けば、いずれの温度で解繊しても pH 13 の場合に電力消費量が少なく、スクリーン粕率が低く、精選パルプの平均繊維長が増加する傾向を示す。精選パルプあたりの電力消費量も Fig. 29 に示すように、20°Cで解繊した場合を除けば pH 13 のほうが少なく、繊維化が容易になる。均等数と平均粒径の変化は Fig. 30 に示すように、解繊温度によって pH の影響が異なる。20°C の場合には大きな差はないが、110°C 以上では pH 13 で解繊されたパルプの均等数は大きく、チップの軟化度が高いことを示している。保水度に関しては pH も有意となり、いずれの温度の場合にも pH 13 の保水度が高い値となる。

以上の結果から、解繊挙動におよぼす pH の影響は解繊温度の影響ほど大きくないことが明らかである。110°C 以上では、いずれの温度においても pH 13 のチップの軟化度が高いが、20°C の場合は解繊挙動や精選パルプの性質から判断すると pH 7 のチップのほうが幾分軟化度が高いと考えられる。しかし木材の膨潤度は pH が高い場合に大きいことが知られ、この点についてはさらに検討する必要がある。

### 3.3.2 ソーダ・キノソ蒸解チップの解繊

Table 14 で明らかのように、いずれの温度の場合にも pH が高い条件で解繊されたパルプ

Table 14. Results of defibration (soda-quinone)

Temperature (°C)	pH	20		110			140		150
		7	11	7	11	13	7	11	7
Yield	%	96.0	94.3	93.2	91.0	85.9	—	—	91.8
Energy	Wh	80	82	70	63	55	60	55	58
Rejects	%	19.2	23.4	12.4	13.6	14.0	12.9	16.5	11.7
Fiber length	mm	1.38	1.40	1.32	1.49	1.57	1.47	1.62	1.53
Freeness	ml	600	580	750	750	760	750	770	770
W. R. V	%	165	172	134	138	139	128	140	130

の収率が低く、アルカリの存在による木材成分の溶出が生じる。特に110°C, pH 13の場合のように解繊時のアルカリ濃度が高くなると、わずか5分の処理時間内に生じる成分の溶出は無視できないほどである。また pH 7の場合にも解繊温度が高くなると収率の低下が認められる。これは蒸解後チップが冷却されるので、水洗浄で十分除去できなかった部分が高温下で再び可溶性となって溶出したものであろう。

110°C以上の温度で解繊した場合には pHが高くなると電力消費量は減少するが、20°Cの場合は逆の結果となる。精選パルプあたりの電力消費量についても Fig. 31 に示すように同じ結果となる。20°Cの場合にも、アルカリによる膨潤効果によって pHの高いほうがチップの剛性が低く、繊維の分離に要するエネルギーは減少すると考えられるが、むしろ多くのエネルギーを必要とすることは理解し難い現象である。

スクリーン粕率はいずれの温度で解繊した場合にも pHが高い時に大きい値となり、繊維の分離効率が低下する。この結果は、前述した単繊維化効率がチップの軟化度だけに支配されるわけではないという推測を支持している。

平均繊維長は pHが高いほうが長くなるが、均等数は Fig. 32 に示すように電力消費量と同様に20°Cと110°C以上では逆の結果となる。すなわち、110°C以上では pHが高いほうが均等数が大きくチップの軟化度が高いことを示すが、20°Cでは異なる結果となる。

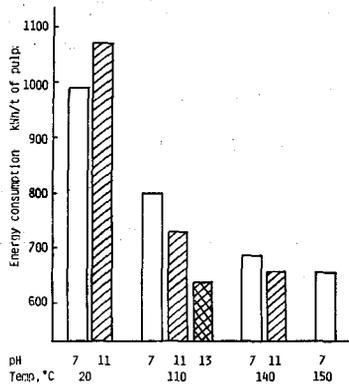


Fig. 31. Effect of pH on energy consumption.

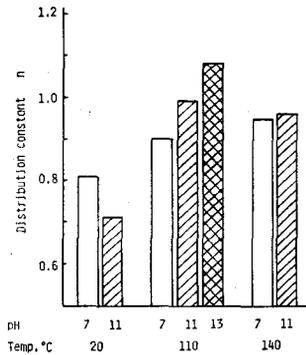


Fig. 32. Effect of pH on distribution constant.

精選パルプのフリーネスについても同様であり、解繊中のリファイニング効果は110°C以上では pH 7のほうが大きく、20°Cでは pH 11のほうが大きい。しかし保水度は pHが高いと高い値を示す傾向にある。

以上の結果から、pHの解繊におよぼす影響を次のように説明できる。110°C以上の高温で解繊した場合は、洗浄によってチップの pHが低下しないならばアルカリによる膨潤効果に一部の成分の溶出の効果が加わり、チップは著しく軟化する。したがって繊維の分離は容易になり、解繊時の繊維の損傷は少なくなる。スクリーン粕率の高い原因として、チップの軟化の

進行とともに弾性変形の範囲が増加して繊維の分離に至るまでの歪が生じ難くなり、単繊維化速度が低下することが考えられる。20°Cでの解繊ではチップの膨潤度の違いが解繊挙動に影響すると予想されたが、その効果は小さいと結論される。20°Cの解繊時の電力消費量やパルプの繊維長分布からは、高い pH のほうがチップの剛性が高いことが示唆された。これはコールドソーダ処理チップの場合も同様であった。おそらくアルカリの存在によって二次壁が膨潤した状態で解繊されると、チップの開裂が一定の繊維壁の層で生じず広範囲に生じるため、繊維の分離がスムーズに行われ難いのであろう。この原因を明らかにするには、解繊前のチップの物理的性質を測定して解繊結果と対応させて論じることが必要である。

### 3.3.3 リファイニングによるパルプの性質の変化

PFI ミルで2万回転処理した際のパルプの諸性質の変化を Table 15 に示す。解繊時の pH の違いがフリーネスの低下におよぼす効果は小さく、フリーネスは pH に関係なくほぼ一定の速度で低下する。しかし繊維長の変化におよぼす pH の影響は比較的大きく、110°C以上の温度で pH が高い条件で解繊されたパルプの短繊維化が顕著である。これは解繊温度の影響と同

Table 15. Changes in pulp properties during refining

Temperature (°C)		20		110			140	
pH		7	11	7	11	13	7	11
Freeness	mℓ	-300	-290	-380	-410	-380	-350	-370
Fiber length distribution								
/14	%	-7.9	-10.0	-3.4	-8.4	-9.7	-7.7	-10.6
14/28	%	-9.7	-3.5	-5.1	-9.8	-22.0	-12.8	-21.3
28/48	%	13.2	8.7	3.9	4.8	10.7	6.2	14.8
48/150	%	-0.8	-0.8	3.7	3.1	9.9	8.3	10.6
150/	%	5.2	4.0	0.9	9.4	11.1	6.0	6.5
Fiber length	mm	-0.27	-0.25	-0.14	-0.36	-0.53	-0.36	-0.50
W. R. V	%	25	27	46	64	56	47	46

Table 16. Pulp properties after refining (Soda-quinone)

Temperature (°C)		20		110			140		150
pH		7	11	7	11	13	7	11	7
Freeness	mℓ	300	290	370	340	380	400	410	350
Fiber length	mm	1.11	1.15	1.18	1.13	1.04	1.11	1.12	1.18
W. R. V	%	190	199	180	202	195	175	186	186
Density	g/cm <sup>3</sup>	0.41	0.40	0.49	0.50	0.57	0.47	0.51	0.50
Breaking length	km	4.3	4.3	4.3	4.9	5.2	4.4	4.9	4.6
Burst factor		2.6	2.6	2.4	3.1	3.3	2.4	2.6	2.3
Tear factor		63	65	71	73	77	67	72	78
Folding endurance		15	18	16	31	46	13	23	21

様に、解繊時のリファイニング効果が小さく繊維の剛性が維持されているため、リファイニング時に切断され易いためである。

リファイニング後のパルプの性質は Table 16 に示した。20°C で解繊されたパルプの場合には pH の影響はほとんど認められないが、110°C 以上で解繊されたパルプの場合は、pH が高いほうがシート密度が高く強度的にすぐれたパルプを与える。このように前処理後洗浄を行わず、pH を高く維持した状態で高温解繊することがパルプの強度的性質を改善するのに有効である。

アルカリ蒸解した木材の剛性は水で洗浄することによって増加し、特に収率が低い場合に著しいことが示されている<sup>41)</sup>。しかし本実験のような超高収率域では、20°C における解繊結果からも明らかなように水洗浄による軟化度の低下は認められず、解繊挙動やパルプの性質に影響をおよぼさない。温度が110°C 以上の高温では、pH が高い場合にチップ成分とアルカリの反応によってチップの剛性が低下するため、解繊挙動やパルプの性質に影響する。したがって解繊温度の影響の項で論じた高温解繊の効果には、単なる解繊温度の効果だけではなく pH の影響が含まれていることになる。ここで得られた結果から Table 11 のフリーネス 400 ml の裂断長の値を補正すると、Fig. 33 のように解繊温度の上昇にともなう裂断長の増加の 40% 以上は、解繊時の pH の効果と考えることができる。

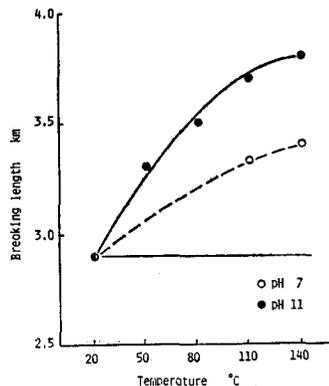


Fig. 33. Effect of fiberizing temperature on breaking length of pulps at CSF 400 ml.

#### IV. 結 言

アルカリをベースとし、硫黄化合物を用いない蒸解法であるソーダ・キノ蒸解による高収率パルプ化について検討を行い、チップの化学前処理や解繊時の温度、pH が解繊挙動におよぼす影響を明らかにし、機械処理におけるパルプの強度発現の機構を解明することを目的とした。

まず収率 55% 以上の高収率域におけるアントラキノンのソーダ蒸解への添加効果を検討して、以下の結果を得た。

1) テトラヒドロアントラキノンのナトリウム塩 (SAQ) を 0.5% 添加することによって、5~8% の脱リグニン促進効果が得られ、同一脱リグニン度で比較すると 1~9% の収率向上が得られた。この効果は収率 80% 以上の超高収率域において特に著しかった。

2) SAQ を添加することによって、収率 85% のソーダ蒸解パルプの強度的性質は 10~30% 向上した。したがってソーダ・キノ蒸解は化学パルプのみならず、高収率パルプ製造の前処理法としても有望である。

次にソーダ・キノン蒸解による高収率パルプ製造に際して、前処理の程度や解繊温度がパルプの品質におよぼす影響について検討を行い、以下の結論を得た。

3) ソーダ・キノン蒸解による前処理条件を強化すると解繊時の繊維の分離が容易になり、解繊後のパルプの柔軟性は高くなった。リファイニング後のパルプの強度的性質は前処理収率の低下とともに直線的に向上した。

4) 105°Cで解繊した場合に単繊維化が最も促進され、解繊後のパルプの保水度やシート密度は解繊温度の上昇とともに低下した。リファイニング後のパルプの強度的性質に関する最適解繊温度は、前処理収率が高い場合には高温(140°C)であり、収率が低下するとともに低温側へ移行した。

5) 前処理の程度や解繊温度に関係なくパルプのシート密度と強度の間に強い相関が認められることは、強度的性質の改善にあたって繊維の柔軟性を高めることの重要性を示唆していると考えられる。

高温解繊の効果は前処理が軽い場合に著しいことが明らかとなったので、85%の超高収率ソーダ・キノン蒸解パルプの機械処理における強度発現の機構を明らかにするために、解繊時の温度とpHを変化させて、解繊挙動と機械処理におけるパルプの性質の変化との関係を検討し、次の結論を得た。

6) 未処理チップの解繊の際に、80~110°Cのリグニンの軟化温度付近で、精選パルプあたりの電力消費量やパルプの繊維長分布が著しく変化することから、これらはチップの軟化度の指標となると考えられる。

7) ソーダ・キノン前処理チップの場合は、20~80°Cで解繊挙動が変化し始め、前処理によって軟化温度が低下することを示した。

8) 解繊温度が高くなると電力消費量の減少、繊維長の均一化、精選パルプの平均繊維長やフリーネスの増加、シート密度の低下などの現象が生じ、パルプはチップの熱軟化によって繊維の受けるリファイニング効果が少ない状態で分離される。

9) 高温で解繊されたパルプほど剛性を維持しているため、リファイニング時の形態的变化が著しく、短繊維化、柔軟化され易い。

10) pHが解繊挙動やパルプの性質におよぼす影響は20°Cでは小さいが、110°C以上の高温ではpHが高いほうがチップの軟化度が高いと判断される解繊挙動を示し、強度的にすぐれたパルプを与えた。この場合収率の低下をともなうことから、チップ成分とアルカリとの反応が寄与していると考えられる。

11) 解繊温度やpHの変化によるパルプの強度的性質の向上の機構は、次のように説明される。熱軟化や一部成分の溶出、膨潤などによってチップの軟化度が大きくなると、解繊時に繊維は歪の少ない状態で細胞間層付近で分離される。繊維の剛性は比較的高い状態にあるので、リファイニング時に機械エネルギーを吸収し易く、急速に柔軟化する。一方生成する微細

繊維の膨潤性は低いため、フリーネス低下に対する寄与は少なく、一定フリーネスに至るまでに十分繊維を柔軟にすることが可能となる。したがってシート密度の高い、強度的性質のすぐれたパルプが得られる。

以上のように、ソーダ・キノン前処理したチップの解繊がパルプの強度的性質におよぼす影響が明らかとなったが、解繊と比較してリファイニングのおよぼす影響はより大きいといえる。さらに定量的な知見を加え、機械処理における強度発現の詳細を明らかにすることによって、強度的性質のすぐれた高収率パルプ製造の条件が明らかとなるであろう。

## 文 献

- 1) PERSSON, R.: “新・世界の森林資源調査”. 林政研究会訳, 林産行政研究会, p. 233 (1975).
- 2) アメリカ合衆国政府: “西暦2000年の地球1”. 逸見謙三, 立花一雄訳, 家の光協会, p. 189 (1980).
- 3) FAO: “1980 Yearbook of Forest Products”, FAO, Rome, (1982).
- 4) 大江礼三郎: リサイクルにおけるパルプ繊維の変質. 紙バ技術タイムス, **23** (8), 30 (1980).
- 5) 奥 杏一: 高歩留パルプの現状とその推移. 紙バ技協誌, **31**, 431 (1977).
- 6) WORSTER, H. E., PUDEK, M. F. and HARRISON, R. E.: “Two stage soda oxygen pulping of western hemlock”, Pulp Paper Can., **72**, T 371 (1971).
- 7) 中野準三・高塚千代子・大間秀紀: アルカリ・メタノール蒸解に関する研究. 紙バ技協誌, **30**, 650 (1976).
- 8) 香山 壘・高木 均: アルカリ・ジオキサンパルプ化に関する研究. 紙バ技協誌, **32**, 31 (1978).
- 9) KUBES, G. J. and BOLKER, H. I.: Sulphur-free delignification I, Cellul. Chem. Technol., **12**, 621 (1978).
- 10) ASAOKA, H., NAGASAWA, T. and MORITA, M.: “Pilot-plant test for “pollution-free” pulping”, Tappi, **60** (12), 110 (1977).
- 11) KLEINERT, T. N.: “Organosolv pulping with aqueous alcohol”, Tappi, **57** (8), 99 (1974).
- 12) HARTLER, N.: “Sulphate cooking with the addition of reducing agents”, Svensk Papperstidn., **62**, 467 (1959).
- 13) 壁谷 洋・久保隆昌・木村 裕: 還元剤添加パルプ化法に関する研究. 紙バ技協誌, **19**, 565 (1965).
- 14) VENEMARK, E.: “Some ideas of polysulfide pulping”, Svensk Papperstidn., **67**, 157 (1964).
- 15) HOLTON, H. H.: “Soda additive softwood pulping: a major new process”, Pulp Paper Can., **78**, T 218 (1977).
- 16) 野村芳禾・中村正人: キノン類添加蒸解に関する研究 (第1報). 紙バ技協誌, **32**, 713 (1973).
- 17) 中野準三: 学・協会誌に発表されたアントラキノン添加パルプ化の文献について. 紙バ技術タイムス, **23** (1), 23 (1980).
- 18) GORING, D. A. I.: “Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose”, Pulp Paper Can., **64**, T 517 (1963).
- 19) 例えば SINKEY, J. D. and CHARTERS, M. T.: “Chemical pretreatment for thermomechanical pulp”, Tappi, **60** (12), 89 (1977).
- 20) 林業試験場編: “木材工業ハンドブック”. 第4版, 丸善, p. 116 (1958).
- 21) 川崎化成: SAQ 取扱い基準 (1979).
- 22) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄編: “木材化学下”. 共立出版, p. 7 (1974).
- 23) TASMAN, J. E.: “The fiber length of Bauer-McNett screen fractions”, Tappi, **55** (1), 136 (1972).
- 24) VIKSTRÖM, B. and HAMMER, L. Å.: “Defibration in chemimechanical pulping”, Svensk Papperstidn. **82**, 171 (1979).
- 25) HÖPNER, V. T., JAYME, G. and ULRICH, J. C.: “Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen”, Das Papier, **9**, 477 (1955).
- 26) 上野桂助: “紙の強度”. 丸善, p. 215 (1973).

- 27) 榊原 純: 高収率パルプの改質に関する研究. 北海道大学農学部林産学科卒業論文 (1981).
- 28) 岡村誠三, 他 6 名: “高分子化学序論”. 第 2 版, 化学同人, p. 156 (1981).
- 29) ULLMAN, U., BILLIG, O. and JONSSON, Å.: “Fiberfraktionering som massakarakteriseringsmetod”, Svensk Papperstidn., 68, 230 (1965).
- 30) 高橋 裕・遠藤一夫・鈴木 弘: 乾式繊維板用ファイバーの処理工程に関する研究 (第 2 報). 木材学会誌, 18, 15 (1972).
- 31) 渡辺治人: “木材理学総論”. 農林出版, p. 571 (1978).
- 32) 七田光也・坂井克己・近藤民雄: 化学前処理広葉樹チップの加熱解繊. 紙パ技協誌, 35, 181 (1981).
- 33) 趙南爽, 他 3 名: 中性サルファイト法高収率パルプの紙質に及ぼすファイニング温度の影響. 紙パ技協誌, 34, 356 (1980).
- 34) 新納 守・池田修三・前田市雄: 湿式法による繊維板製造研究 (第 16 報). 北林試研報, 14, 17 (1959).
- 35) 北原覚一・丸山憲一郎: “ファイバーボード・パーティクルボード”. 森北出版, p. 31 (1970).
- 36) LAGERGREN, S., RYDHOLM, S. and STOCKMAN, L.: “Studies on the interfibre bonds of wood”, Svensk Papperstidn., 60, 632 (1957).
- 37) HÖGLUND, H., SOHLIN, U. and TISTAD, G.: “Physical properties of wood in relation to chip refining”, Tappi, 59(6), 144 (1976).
- 38) BECKER, H., HÖGLUND, H. and TISTAD, G.: “Frequency and temperature in chip refining”, Paperi ja Puu, 59(3), 123 (1977).
- 39) ATACK, D.: “On the characterization of pressurized refiner mechanical pulps”, Svensk Papperstidn., 75, 89 (1972).
- 40) HARTLER, N.: “How energy can be reduced in refiner mechanical pulping”, Pulp Paper Can., 81, T 119 (1980).
- 41) VIKSTRÖM, B.: “Defibration in high-yield kraft pulping”, Tappi, 62(8), 69 (1979).

### Summary

The soda-quinone high yield pulping process which is an alkali based sulfur-free system has been investigated. The objective of this study is to make clear the effects of chemical pretreatment and of fiberizing temperature and pH on defibration of birch wood chips and to explain how the strength properties of pulps develop during mechanical treatment.

At first the effects of anthraquinone on soda cooking in the yield range above 55% were investigated. The results obtained are summarized as follows.

1) The addition of 0.5% sodium salt of tetrahydroanthraquinone on soda cooking promoted delignification 5 to 8% and increased pulp yield 1 to 9% at the same delignification rate. This effect was remarkable in the ultra high yield range above 80%.

2) The strength properties of soda-quinone pulps of 85% yield were 10 to 30% higher than those of soda pulps. Therefore it was concluded that soda-quinone cooking was not suitable only to chemical pulping but also to high yield pulping.

Secondly the effects of chemical pretreatment (55-85% yield) and fiberizing temperature (15-140°C) on pulp properties of soda-quinone high yield pulps were investigated. The results are as follows.

3) As the chemical pretreatment yield decreased, fibers were separated easily from chips and were more flexible. The increase of strength properties of pulps after refining had a correlation to the decrease of chemical pretreatment yield.

4) Defibration was most accelerated at 105°C in the laboratory defibrator and water retention value and sheet density of fiberized pulps decreased as the fiberizing temperature rised.

Defibration at higher temperature was the most suitable for strength properties of pulps when the pretreatment yield was high, but the optimum temperature was lowered as the pretreatment yield decreased.

5) There was a correlation between strength properties and sheet density of pulps in spite of various cooking and fiberizing conditions. This result suggests that the increase of flexibility of fibers is the most important for the improvement of strength properties.

At last soda-quinone pretreated chips of 85% yield were fiberized at different temperatures and in different pHs and the behaviors of chips in defibration and changes of pulp properties during mechanical treatment were investigated to clarify how the strength properties were developed. The results are summarized as follows.

6) For the untreated chips, the energy consumptions per screened pulp and particle size distribution of fiberized chips were changed dramatically in the range of 80 to 110°C near the softening temperature of lignin. Therefore these were regarded as parameters of softness of chips.

7) The behavior of soda-quinone pretreated chips in defibration began to change in the temperature range 20 to 80°C. This finding shows that the softening temperature was decreased by chemical pretreatment.

8) Defibration at higher temperature gave lower energy consumption, more uniform particles, longer average fiber length and higher freeness and lower sheet density of screened pulps. These results show that fibers were separated in a less damaged state because of thermal softening of chips.

9) Morphological changes of pulps defibrated at high temperature were remarkable in refining stage.

10) The effects of pH on defibration and pulp properties were little at 20°C, but at high temperature as the pH value increased, the fibers were separated more easily during defibration and pulp properties were improved. In this case it seems that the above results were affected by the interaction of wood components and alkali during treatment, because the pulp yield decreased.

11) The mechanism of improvement of pulp properties by change of fiberizing temperature and of pH value was explained as follows. When chips were softened by thermal softening, partial dissolution of components and swelling, fibers were separated near the intercellular layer in a less damaged state. As the stiffness of fibers was comparatively high, fibers absorbed mechanical energy easily and the flexibility of fibers increased rapidly. On the other hand, as the swelling ability of generated fines was relatively poor, the contribution of fines to the decrease of freeness was a little. Therefore the resultant pulps had good strength properties.