



Title	広葉樹CTMPの改質に関する研究
Author(s)	尹, 承洛
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 47(2), 479-534
Issue Date	1990-08
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/21329">http://hdl.handle.net/2115/21329</a>
Type	bulletin (article)
File Information	47(2)_P479-534.pdf



[Instructions for use](#)

# 広葉樹 CTMP の改質に関する研究

尹 承 洛

## A Study for Improvement of the Hardwood Chemithermomechanical Pulp

by

Seung Lak YOON

### 要 旨

広葉樹材から品質の優れた高収率パルプを製造する目的で、ミズナラとウグイカンバを用いて CTMP-オゾン法でパルプを調製した。

リファイニングに先だって木材チップを重亜硫酸ナトリウムおよび酸性亜硫酸ナトリウムの水溶液で前処理を行った。この処理における木材組織からのリグニン除去率は処理薬液で異なり、このことがリファイナーによる木材繊維の解裂様式や離解した繊維の表面構造及びパルプの物理的性質に影響を与えることが明らかにされた。パルプシートの強度は針葉樹 TMP に比べてかなり高く、GP や古紙を主体とする新聞紙原料に紙力増強用として添加されてきた KP を代替することができることを示した。

この広葉樹 CTMP をさらに高品質化するために、1 次リファイニング後のパルプをオゾン処理した。この処理によって木材組織から溶出する成分の大部分はリグニン分解物であり、繊維表面から疎水性のリグニンが層状に溶出することが明らかにされた。この溶出によって繊維の親水性は増加するとともに叩解性が向上し、2 次リファイニングに要するエネルギーが大きく軽減した。また、繊維間結合力の増加によりパルプシートの強度一特に裂断長は大きく増加した。

漂白と色戻りの改善を目的とした過酸化水素処理により、パルプの光学的性質は大きく改善し、この二段処理を応用することで上級紙の原料として利用できることを示す結果が得られ

キーワード： 広葉樹，化学的前処理，CTMP，オゾン処理，過酸化水素処理

---

1990年3月31日受理 Received March 31, 1990.

\* 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, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo, 060

た。この過酸化水素処理により、パルプ繊維壁中の残留リグニンの分布は変化し、ルーメン側からのリグニンの溶出が観察され、オゾン処理による繊維壁外層部からの脱リグニンと相まって、結果的に残留リグニンは繊維壁中央部に散在するようになった。

## 目 次

1章 緒 論	481
1.1 本研究の意義及び目的	481
1.2 広葉樹 CTMP の製造及びそのパルプの改質に関する現在までの研究	483
2章 広葉樹 CTMP の特性	486
2.1 緒 言	486
2.2 試験方法	486
2.2.1 試 料	486
2.2.2 CTMP の製造	488
2.2.3 繊維の篩い分け試験	488
2.2.4 シートの強度試験	488
2.2.5 エボン包埋処理及び紫外線顕微鏡による観察	488
2.3 結果及び考察	488
2.3.1 CTMP の繊維長分布	488
2.3.2 PFI ミルによる2次リファイニング	490
2.3.3 CTMP の物理的性質	492
2.3.4 CTMP の化学的性質	493
2.3.4.1 前処理によるチップの脱リグニン	493
2.3.4.2 CTMP の脱リグニン	496
2.4 結 言	497
3章 CTMP のオゾン処理	497
3.1 緒 言	497
3.2 試験方法	498
3.2.1 試 料	498
3.2.2 CTMP の製造	498
3.2.3 オゾン処理	498
3.2.4 リグニン及び糖の分析	498
3.2.5 ウロン酸の分析	498
3.2.6 ゲルろ過	498
3.2.7 シートの強度試験	498
3.2.8 エボン包埋処理及び紫外線顕微鏡による観察	498
3.3 結果及び考察	498
3.3.1 オゾン処理による CTMP の収率	498
3.3.2 オゾン処理 CTMP の物理的性質	499
3.3.3 オゾン処理 CTMP の化学的性質	503
3.3.3.1 オゾン処理による CTMP の脱リグニン	503
3.3.3.2 オゾン処理による CTMP の炭水化物の溶出挙動	506
3.3.4 オゾン処理による脱リグニンの組織学的観察	507
3.3.4.1 繊維からの脱リグニン	507

3.3.4.2 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の測定	509
3.4. 結 言	510
4 章 CTMP のオゾン、過酸化水素の二段処理	511
4.1 緒 言	511
4.2 試験方法	511
4.2.1 試 料	511
4.2.2 CTMP の製造	511
4.2.3 オゾン処理	512
4.2.4 過酸化水素処理	512
4.2.5 オゾン処理後抽出処理	512
4.2.6 シートの強度試験	512
4.2.7 エボン包埋処理及び紫外線顕微鏡による観察	512
4.3 結果及び考察	512
4.3.1 オゾン、過酸化水素の二段処理 CTMP の物理的性質	512
4.3.2 オゾン、過酸化水素の二段処理 CTMP の光学的性質	515
4.3.3 オゾン、過酸化水素の二段処理による脱リグニンの組織学的観察	517
4.3.4 抽出操作による繊維からの脱リグニンの組織学的観察	518
4.4 結 言	521
総 括	522
謝 辞	523
引用文献	524
Summary	525
紫外線顕微鏡写真の説明	526
紫外線顕微鏡写真	528

## 1 章 緒 論

### 1.1 本研究の意義及び目的

一般的に紙の需要は国民総生産 (GNP) 伸び率と相関性が高いといわれている。経済企画庁は 1986 年～1999 年の世界の実質 GNP 成長率 (年平均伸び率) は 2.9 % と予測し、紙消費量の年平均伸び率は 3.4 % (1990～1995 年) と予測した。しかし、日本経済研究センターの資料によると 1987 年度における主要国の紙消費量の対前年度伸び率は 5～6 % 以上の国が多く、1987 年度紙消費量の対前年度伸び率は世界平均で 6 % になって、3.4 % の予想値を大幅に上回っている。大江<sup>(1)</sup>はこれらの資料に基づいて、紙パルプ産業の未来の予測と原料需給の問題性を次のように指摘した。紙消費量を 1987 年の 2 億 1560 万トン进行ベースとして、3.1 % (1987 年) の成長が続くと仮定した場合でも、23 年後の 2010 年には 4 億 3500 万トンの紙が必要になる。平均製紙用パルプ繊維原単位を 1.06 m<sup>3</sup>/トン、パルプ製造の平均原木原単位を 3.3 m<sup>3</sup>/トンとすれば、実に 15 億 m<sup>3</sup> 以上の木材が必要になる。

一方、日本の紙の需要では情報関係用紙の伸びが著しい。その中で新聞用紙は、紙の坪量が 49 g/m<sup>2</sup> から 46 g/m<sup>2</sup> に軽量化されたため、実際の増加率はそれほど高くないであろう

が、他の情報用紙についてはその需要増加率は益々高くなっていくと予想される。

それに対して、1988年のパルプの生産は1,434万トンと前年度に比べて約12%増加し、出荷は11%増加した<sup>(2)</sup>。そして、紙・パルプの需給は、紙類ではほぼ自給自足の状態であるが、パルプについては約20%を、パルプ用木材（原木及びチップ）については約40%を輸入に依存している。

1988年度のパルプ用材の需給動向は前年度に比べて約9%増の3,510万m<sup>3</sup>となっている。針葉樹原木が8%増、広葉樹原木が7%増、針葉樹チップが10%増、広葉樹チップが9%増加となっている。輸入材は19%増加の1,646万m<sup>3</sup>、国産材は2%増加の1,864万m<sup>3</sup>である<sup>(2)</sup>。

この10年間の輸入材の比率は1979年度の46%をピークにした以後、1985年は38%、1988年は47%となっている。主な輸入国はアメリカ、カナダ、オーストラリア、ニュージーランドの4カ国で、全輸入量の80%以上をこの4国に依存している。東南アジアからは、1974年には全輸入量の11%であったが、1988年は約3%に低下した。パルプ用材の輸入は特定地域に限定されているために、将来のパルプ材の輸入はますます厳しくなると思われる。

上述したように、紙消費量の急速な増加に対して、森林資源の制限、パルプ用材の不足から高収率パルプ（パルプ収率65%以上）の製造が注目されている。さらに、針葉樹のみならず、広葉樹材からも高収率パルプを製造するための技術の確立が緊急な課題となっている。

機械パルプは、1950年以前はGPが生産の主体であったが、1950年前後にリファイナーメカニカルパルプ（RMP）が、1968年にはDefibrator社がファイバーボードの原料の製造法として開発したサーモメカニカルパルプ（TMP）がそれぞれ本格的に登場した。

RMP、TMPはチップを原料にでき、とくにTMPは強度が高いため、新聞用紙の軽量化に対応できるパルプとして脚光を浴び、急速に生産を伸ばしてきた<sup>(3)</sup>。また、加圧GP（PGW）やチップGP（FGP）、化学的前処理を行うケミメカニカルパルプ（CMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）などが開発されてきた。

特に、CTMPは化学的前処理によりチップを軟化させてから、熱を加えて解繊するために軟化効果が更に高められる。従って、短繊維化は起きず、フィブリル化が進んだ柔軟な長繊維が多く、ファインは高い結合性を示す。この理由から、繊維間結合力が高くなり、強度的性質のより優れたパルプを与えることになる。

一方、化学的前処理の内容によってはコストが高くなり、パルプ収率の低下や白色度の低下、漂白性が悪くなるなどの欠点を持っている。

一般に、機械パルプで使用される樹種は針葉樹が主である。これは材の比重が低く、繊維長が長いためである。一方、現在、CTMPの原木として利用されている広葉樹はポプラ、ヤナギ、カンバ、一部のユーカリなどの低比重のものがほとんどである。高比重の樹種は繊維化の時に繊維が破壊され、粉々になってシートの強度が弱くなり、使用に耐えない。しかしながら、利用樹種を全広葉樹材までに範囲を広げなければ資源的、経済的に有効とはならない。高比重

の樹種についても化学的前処理条件(薬品, 蒸解条件), 解繊条件などを検討して, 上記の利用上の問題を解決することが緊急の課題である。

数ある機械パルプの中で, CTMP は新聞用紙その他の紙製品において GP などを補強できし, 化学パルプの代替としての利用も可能である。

本研究は, 広葉樹から高収率で高品質のパルプを製造することを目的として行われた。本論文の各章の研究目的及び検討項目は次の通りである。

2章では重亜硫酸ナトリウム, 酸性亜硫酸ナトリウム前処理によるリグニンの溶出挙動を検討すること, また, そのことがパルプの物理的性質にどのような影響を与えるのか調べることが目的とした。ウダイカンバやミズナラを用いて, 両処理を行ったチップから CTMP を製造し, 繊維長の分布やシートの物理的性質の変化を検討するとともに紫外線顕微鏡によって繊維の組織化学的な特徴を検討した。

3章では, 広葉樹 CTMP の後処理としてオゾンを用いた改質法の検討を目的とした。ウダイカンバ, ミズナラから CTMP を製造し, 種々のオゾン処理を行った。オゾン処理パルプの物理的性質及び化学的性質の変化を検討するとともにパルプ繊維のオゾン処理による組織化学的な変化について検討した。

4章では, 広葉樹 CTMP の白色度の向上と色戻りの抑制などの光学的性質を向上させることを目的として, ウダイカンバからの重亜硫酸ナトリウム前処理 CTMP を用い, オゾン-過酸化水素処理を行った。オゾン-過酸化水素, 過酸化水素-オゾン処理のシーケンスの相違によるシートの物理的性質の変化を比較検討し, 白色度の向上と色戻りの抑制に及ぼす過酸化水素の影響を検討した。また, 紫外線顕微鏡を用いてパルプ繊維の組織化学的な変化について検討した。

一方, オゾン-過酸化水素処理における繊維からの脱リグニンは繊維表面とルーメン側の両方で溶出する特異的な現象を示すことが判明したが, この特異的な脱リグニンが過酸化水素によるものなのか, 過酸化水素処理に用いた溶液の pH あるいは温度(70℃)によるものなのかを明らかにすることために, オゾン処理後, 水, 亜硫酸ナトリウム水溶液, 水酸化ナトリウム水溶液を用い, 抽出温度及び抽出時間を変化させて処理した。そのパルプの繊維からの脱リグニンの様式を検討し, 特異的な脱リグニンの原因を究明した。

なお, この論文は「北海道大学審査学位論文」の概要をとりまとめたものである。

## 1.2 広葉樹 CTMP の製造及びそのパルプの改質に関する現在までの研究

CTMP は TMP の改良法で, リファイニングに先だて行われる化学的前処理は木材組織を軟化させ, リファイニングの際に生ずる繊維の損傷を防ぐとともに, リファイニングエネルギーを効果的に繊維に吸収させて動力エネルギーを軽減し, 高品質のパルプを得ることを可能にしている。

CTMP に関する研究では, 針葉樹 CTMP に関する研究<sup>(4-12)</sup>は多いが, 広葉樹 CTMP に関

する研究は少ない。現在、広葉樹 CTMP に利用されている樹種は低比重の樹種(ポプラ、ヤナギ、カンバ、一部のユーカリ)に限られている。

SINKEY ら<sup>(13)</sup>はサルファイト前処理を行った aspen, gmelima, red oak などのチップを用いて CTMP を製造し、TMP に比べて強度的に優れたパルプを得た。中でも、アルカリ性サルファイト処理が他のサルファイト処理より強度的性質の改善に効果的であったと報告している。一方、birch を用いた VIKSTROM ら<sup>(14)</sup>も同様の結果を報告している。

MARTON ら<sup>(15)</sup>は広葉樹 6 樹種から、処理薬液をチップに浸透させる方法で、アルカリ性サルファイト処理 CTMP を製造し、TMP と CTMP の物理的性質を比較した。aspen, poplar などの低比重の樹種からの CTMP は強度の高いパルプを与えるが、eucalyptus, red oak などの高比重の樹種からの CTMP は aspen の約 1/3 の強度しか得られないと報告した。

高比重の樹種から製造されるパルプの物理的性質を改善するために、NELSON ら<sup>(16)</sup>は eucalyptus を  $O_2$ - $Na_2CO_3$  とアルカリ性  $H_2O_2$  の 2 段処理した CTMP を製造し、強度的性質が著しく増加することを報告した。一方、GAVELIN ら<sup>(17)</sup>は冷ソーダによるチップの前処理がパルプの強度的性質を向上させることを示した。

LAW ら<sup>(18)</sup>は、aspen を single-stage で解繊した TMP は十分なパルプ特性を示さないが、化学的前処理をした CTMP の繊維は柔軟で繊維間結合力が強く、強度的性質が改善されることを示した。また、新聞用紙の原料に一部用いられている化学パルプの代替として上記の CTMP を使用することができると報告した。

紙の強度に影響する因子の内、繊維個々の強度、繊維の長さ、繊維の柔軟性、繊維間結合力(結合面積と結合強度)などの向上<sup>(19)</sup>によって広葉樹材からも高い強度の CTMP が得られるが、製紙原料として広範囲に使用されるためには更に改質を行う必要がある。

高収率パルプの改質法の一つとして、オゾンを用いる研究が行われてきた。オゾンは酸化力が強くセルロースとも反応するため、パルプの粘度低下を抑えるための最適条件の設定が重要である。LINDHOLM<sup>(20)</sup>は、オゾン処理のときの最も効果的なパルプ濃度が 40% 付近にあり、この条件で処理したパルプは強度が高いことを見出した。これはオゾン処理によって、機械パルプの繊維が柔軟性を増すためにシート強度が高くなるためと報告した<sup>(21)</sup>。HEITNER ら<sup>(22)</sup>はオゾン処理による繊維の柔軟性の増加によって 2 次リファイニングの際のエネルギーが減少することを報告し、ALLISON<sup>(23)</sup>はエネルギー消費の低いパルプの製造を目的にオゾンを用いた。

KIBBLEWHITE ら<sup>(24)</sup>はオゾン処理 TMP における繊維の特性とこの処理後の抽出で溶出するリグニン及び炭水化物を分析し、長繊維含有率が高いことと炭水化物よりもリグニンの溶出が多いことを示し、ALISON<sup>(25)</sup>と同じ結果を報告した。

細川ら<sup>(26)</sup>は RGP をオゾン、亜塩素酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムで処理し、メカニカルパルプに対する化学処理の効果を比較検討した。オゾン処理パルプはシート強度の向上

を示したが、繊維の柔軟化及び親水性化は他の処理より少ないことを報告した。なお、オゾン-アルカリ浸漬の処理によっては強度的性質の増加が認められた<sup>(27)</sup>。また、TMP のオゾン処理における強度的性質の向上にはリファイニング温度の影響が大きいと報告している<sup>(28)</sup>。

SOTELAND<sup>(29)</sup>は、オゾン処理効果は裂断長に強く反映し、引裂き強さにおいては針葉樹材パルプより広葉樹材パルプに対して効果的であることを報告した。さらに、彼は広葉樹材 TMP、CMP のオゾン処理で、リファイニングエネルギーの減少と強度的性質の向上を認めた<sup>(30)</sup>。

一方、LINDHOLM<sup>(31)</sup>は、サルファイト処理は繊維の柔軟性に良い影響を与え、オゾン処理は繊維表面の結合力に強く影響することを明らかにするために繊維の柔軟性と圧縮性について検討した。

オゾン処理パルプの光学的性質については、LIEBERGOTO<sup>(32)</sup>が検討しており、過酸化水素、オゾンで GP を処理し、白色度が向上するとともに PC 価が減少するが、不透明度は低下するという結果を得た。

MOORE<sup>(33)</sup>はセルロースよりヘミセルロースの方がオゾンとの反応性が高いこと、オゾン処理時間が長くなればリグニンは完全に溶出されることを報告し、KIBBEWHITE<sup>(34)</sup>は溶出する炭水化物はキシランやグルコマンナンであることを報告した。

なお、本研究室では、パルプ原料となる木材資源の不足と高価格化に対処すべく、パルプの高収率化と物理的性質の改善といった必迫した問題を解決するために、一連の高収率パルプの製造とその性質に関する研究<sup>(34,35)</sup>を行ってきた。アカエゾマツを用いた TMP、CTMP の物理的性質の評価、前処理による木材成分の変化、リファイニング時における繊維長分布の変動及び走査型電子顕微鏡 (SEM) による繊維形態の変化などについて検討を行ってきた<sup>(34)</sup>。チップの化学的前処理によるパルプの強度的性質の改善は大きく、この原因として2次リファイニングで生ずるファインの繊維間結合力の向上が特に著しいことが認められた。なお、SEM の観察では、TMP は主に2次壁外層で繊維の開裂が起こること、CTMP は細胞間層内あるいは細胞間層から2次壁外層にかけて起こることを明らかにした<sup>(35)</sup>。

以上のように、針葉樹材からの CTMP は優れた強度的性質を持っていることが明らかにされた。一方、広葉樹材からの高収率パルプは針葉樹に比べて、パルプの強度や白色度が劣るなど製紙用パルプ原料として難点がある。

そのため、広葉樹材から製紙用パルプとして適性のある CTMP の製造に関する研究が行われ、化学的前処理による強度的性質の改善が可能であり、広葉樹材からの CTMP の製造の可能性が示唆された<sup>(36)</sup>。

ウダイカンバ、ミズナラを用いて、CTMP 製造の際のチップの前処理として数種のサルファイト系薬品で処理し、リファイニングによる形態的变化及び SEM の観察<sup>(37)</sup>から、1次リファイニング後の繊維間の分離はかなりスムーズに行われていることを示し、シート強度に及ぼすファインの影響についてはファインの形態的特性、組織的由来が重要な因子になることを予想



した。

しかし、広葉樹 CTMP は強度的性質がまだ充分ではなく、製紙用原料として広範囲に使用するため、光学的、強度的性質をさらに改善する必要がある。本研究はこれを主目的とし、その一方法としてオゾン処理を適用したもので、成果は2章以下で詳しく述べる。

## 2章 広葉樹 CTMP の特性

### 2.1 緒 言

サーモメカニカルパルプ (TMP) は他の機械パルプに比べて強度的性質が優れており、新聞紙の軽量化に対応できるパルプとして脚光を浴び、急速に生産量を伸ばしてきた。しかしながら、この TMP はリファイナーメカニカルパルプ (RMP)、碎木パルプ (GP) に比べて電力消費量が多いため製造コストが高く、印刷性が劣るといった問題点も含んでいる。

これらの問題を解決するために、リファイニングの前に化学的前処理を行う CTMP 法が開発された。即ち、化学的前処理によって木材チップを軟化し、電力エネルギーの軽減やリファイニングエネルギーを効果的に繊維に吸収させ、リファイニングの際に生ずる繊維の損傷を少なくして強度的性質の優れたパルプを与えることができる。

しかしながら、本法も針葉樹には適用できるが、aspen までの低比重の樹種以外はほとんどの広葉樹では適用できない。このような、使用樹種の制限の問題を解決し、用途を拡大するために、広葉樹から CTMP を製造し、これを改質していく研究は重要である。

低比重の広葉樹材 CTMP では、紙の強度に影響する因子のうち、繊維個々の強度、繊維の長さ、繊維の柔軟性、繊維間結合などが改善されることによって強度的性質が向上することは明らかである。しかしながら、高比重材についても、化学的前処理及び解繊条件を検討し、化学パルプに匹敵する強度を有する CTMP を製造できるようにしなければ、現状の問題を解決することにはならない。

本章の目的は、ウダイカンバと比重の高いミズナラを用い、重亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウム水溶液による処理がリグニンの溶出挙動にどのように影響しているのか、また、本処理がパルプの物理的性質にどのような影響を与えるのかを明らかにすることである。上記の前処理を行ったチップから CTMP を製造し、繊維長分布やシートの物理的性質に対する化学的前処理の影響を調べるとともに紫外線顕微鏡による組織化学的な特徴を検討した。

### 2.2 試験方法

#### 2.2.1 試 料

北海道大学農学部附属天塩地方演習林産の樹齢約 135 年のウダイカンバ (*Betula maximowicziana* REGEL) と同付属演習林産の樹齢約 170 年のミズナラ (*Quercus mongolica Fischer var. grosseserrata* REHD. et WILS.) を実験室用チップパーで 20×15×3 mm のサイズのチップにしたものを試料とした。両樹種の化学成分組成を表 1 に示した。

**Table 1.** Chemical components of wood samples

Species	Alcohol-benzene extractives (%)	Klason lignin (%)	Holocellulose (%)
Birch* <sup>1</sup>	1.3	22.7	76.5
Oak* <sup>2</sup>	2.6	21.4	74.4

\*<sup>1</sup>; udaikamba    \*<sup>2</sup>; mizunara

**Table 2.** Cooking conditions and pulp yields

Species	Chemicals (%)	Max. Temp.* (°C)	Time (min)	Yield (%)
Birch	BiS* : 3%-NaHSO <sub>3</sub>	145	60-15	89.0
			60-30	81.9
			60-50	71.3
			60-180	54.4
	AcS* : NaHSO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (3%-Tot. SO <sub>2</sub> * 0.75%-Com. SO <sub>2</sub> *)	120	60-0	88.5
			60-10	76.9
			60-40	65.4
			60-120	55.3
Oak	BiS : 3%-NaHSO <sub>3</sub>	145	60-0	87.5
			60-15	78.4
			60-50	68.5
			60-180	51.5
	AcS : NaHSO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (3%-Tot. SO <sub>2</sub> * 0.75%-Com. SO <sub>2</sub> *)	110 120 120 120	60-0	91.5
			60-5	77.9
			60-15	73.4
			60-50	53.3

Max. Temp.\*: Maximum temperature

BiS\*: Bisulfite    AcS\*: Acid sulfite

Tot. SO<sub>2</sub>\*: Total SO<sub>2</sub>    Com. SO<sub>2</sub>\*: Combined SO<sub>2</sub>

**Table 3.** Conditions of first and second refining of pretreated chip

First refining	Asplund Defibrator (D type) Temperature: 135 °C Preheating time: 4 min Refining time: 3 min
Second refining	PFI mill Clearance: 0.5 mm Pulp concentration: 20 % Freeness: 200 ml

### 2.2.2 CTMP の製造

化学的前処理は表2に示している条件によって、絶乾400gのチップを重亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウムで前処理を行い、90~50%まで4点の収率で前処理チップを得た。処理は60分間で最高温度まで昇温し、所定の収率を得るために最高温度の保持時間を変えて行った。表2に示した条件で得られたチップは一昼夜水洗してから含水率50~60%に調整した。表3に示したように1次リファイニングはAsplund Defibrator (D type)を用いて、温度135℃で4分間加熱、3分間解繊した。

これらのパルプを80℃でレーテンシーを除いた後、8カットのフラットスクリーンで精選した。このパルプの2次リファイニングは表3に示したように、パルプ濃度20%としてPFIミルのクリアランス0.5mmの条件でフリーネス(CSF)が200mになるまで行った。

### 2.2.3 繊維の篩い分け試験

繊維の篩い分け試験はBauer-McNett型試験機を用いた。試料は絶乾5g相当のパルプを用い、水量を1分当たり11として20分間、24~48~100~200メッシュのプレートの組合せで行った。

### 2.2.4 シートの強度試験

シートの作成及び強度試験はJIS試験法に従って行った。

### 2.2.5 エポン包埋処理及び紫外線顕微鏡による観察

木片から2×2×10mmのスティックを作成し、エポン包埋の処理<sup>(38)</sup>で試料を作り、紫外線顕微鏡(Carl Zeiss社製HPM-01型)による観察は、280nmの波長で観察し、撮影を行った。

紫外線吸収の強度はフィルム上でデンストメータを走査して測定した。

## 2.3 結果及び考察

### 2.3.1 CTMP の繊維長分布

繊維長分布が前処理収率によってどのように影響を受けているのか明らかにするために、重亜硫酸ナトリウム前処理のCTMPからパルプを採取して繊維長分布を測定した。

1次リファイニング後に採取したパルプの測定結果を図1に示した。収率が低くなるほど24メッシュ以下のフラクションの含有率は高くなるが、24~48メッシュフラクションの含有率ではむしろ収率92.6%のものが最も高くなっている。結果的に、この2つのフラクションを合わせた、いわゆる長繊維(48メッシュ以下)のフラクション含有率では、前処理収率の変化にともなう違いはそれほど大きくなく、どのパルプでも75~80%の範囲で高い含有率を有している。一方、ファイン(200メッシュ以上)フラクションの含有率については、前処理収率70.9%のパルプではいくらか少なくなっているが、全体的に前処理収率による違いはほとんど認められない。

2次リファイニング後に採取したパルプの繊維長分布を測定した結果を図2に示した。こ

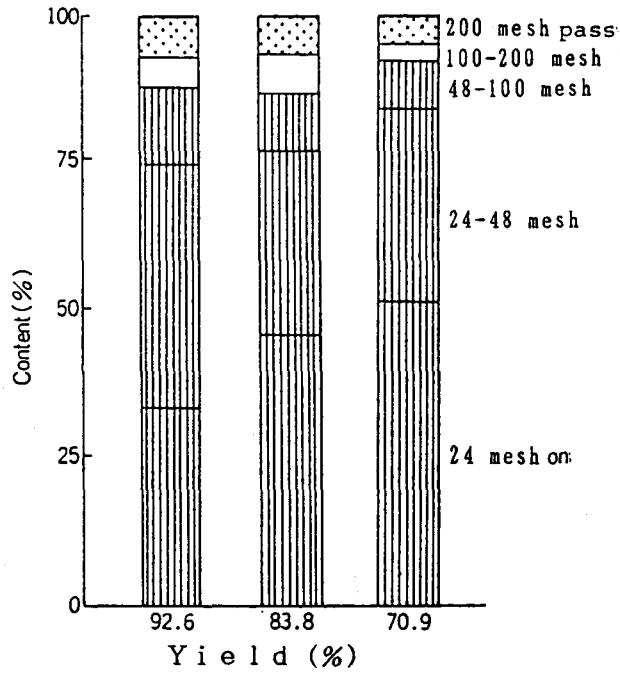


Fig. 1. Fiber length distribution of birch CTMP after the first refining (bisulfite pretreated).

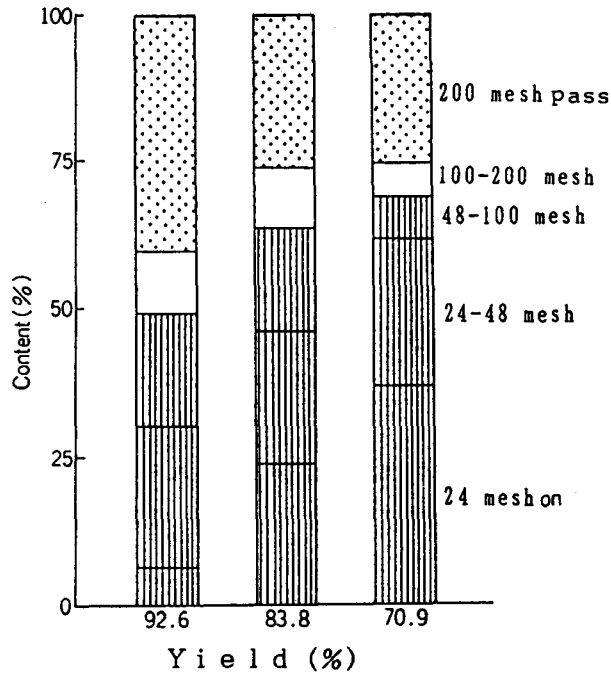


Fig. 2. Fiber length distribution of birch CTMP after the second refining (bisulfite pretreated).

これらのパルプのフリーネスは110~140 mlであった。24~48メッシュフラクションの含有率は前処理収率と関係なくほぼ一定の値を示すが、24メッシュ以下のフラクションは前処理収率の影響を強く受けて収率が高くなるほどその含有率は少なくなり、大部分の繊維が切断されていることを示している。48~200メッシュフラクションは前処理収率83.8%まではほとんど変化しないが、70.9%になるとかなり減少する。一方、ファインフラクションは前処理収率が83.8%以下になると減少するが、それ以上収率が低くなっても大きな変化は認められない。これは繊維の切断が収率83.8%以下になると少なくなり、この切断の際に起こる繊維壁の破壊によって生ずるファインが減少したためと考えられる。

小島ら<sup>(37)</sup>は1次リファイニングに生ずるファインは細胞間層と放射柔細胞が主体で、2次リファイニングで生ずるファインは細胞壁フラグメントが多くなると報告している。

図2.1と2.2の結果から、繊維長分布に及ぼす前処理収率の影響は1次リファイニング後のパルプより2次リファイニング後のパルプで大きいことが示された。

1次リファイニングでは木材組織の軟化の程度が繊維の機械的損傷の度合いを支配する要因となり、この実験の結果からは、前処理収率92.6%ですでに木材組織が適度に軟化していることを示している。しかしながら、2次リファイニング後のパルプの繊維長分布において、前処理収率が高くなると長繊維含有率は著しく減少し、同時にファイン含有率は高くなる。

この結果は、1次リファイニング後の繊維の物理的性質、特に繊維壁の内部構造や繊維表面構造が前処理収率によって大きく異なることを示しており、前処理収率が低くなるほど柔軟でフィブリル化しやすい繊維がもたらされるようである。

### 2.3.2 PFI ミルによる2次リファイニング

CTMPの2次リファイニングにおけるPFIミルの回転数に対するパルプのフリーネス(CSF, カナダ標準ろ水度)の関係を収率90.0%のCTMPについては図3に、収率80.0%のCTMPは図4に示した。

このPFIミル回転数はリファイニングエネルギーに対応するもので、回転数が少ないものほどリファイニングエネルギーは少なくなることを意味している。

この図はフリーネスを対数にとって、関係式が $\log y = -ax + b$ で示され、それぞれのCTMPについてa, bを算出した。

フリーネスに対するPFIミルの回転数は樹種よりも前処理に大きく影響され、酸性亜硫酸ナトリウム(AcS)処理CTMPより重亜硫酸ナトリウム(BiS)処理CTMPの方が高い回転数を示した。

しかし、AcS処理CTMPの繊維はBiS処理CTMPの繊維に比べて、リファイニング時に損傷が大きく、短繊維化したためにフリーネスが低下しやすくなったもの<sup>(6)</sup>と思われる。

各CTMPのフリーネス200mにおけるPFIミルの回転数と収率の関係を図5に示した。この場合も、前処理法に大きく影響され、AcS処理CTMPよりBiS処理CTMPのPFIミル

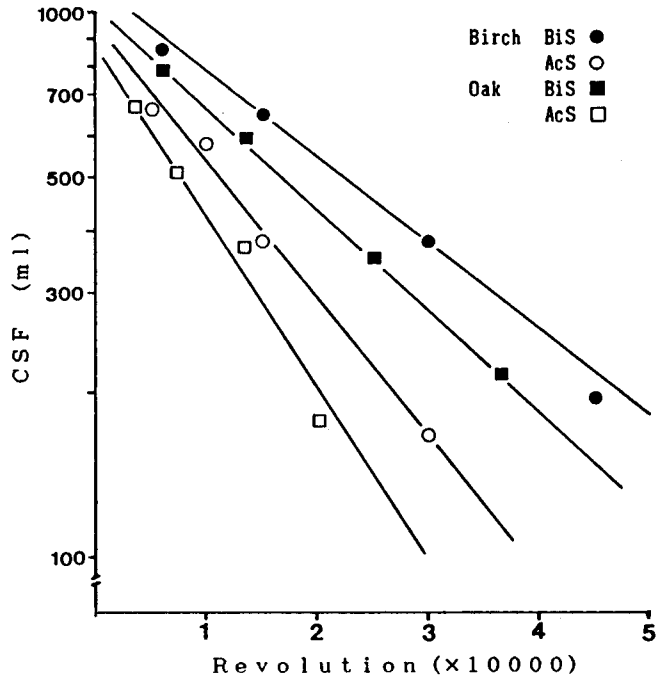


Fig. 3. Plots of log freeness against PFI mill revolution at 90% pulp yield.

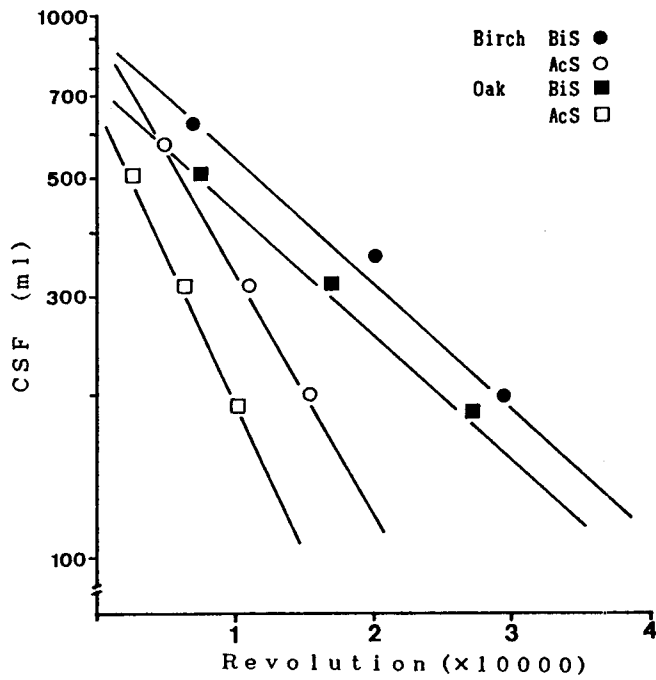


Fig. 4. Plots of log freeness against PFI mill revolution at 80% yield.

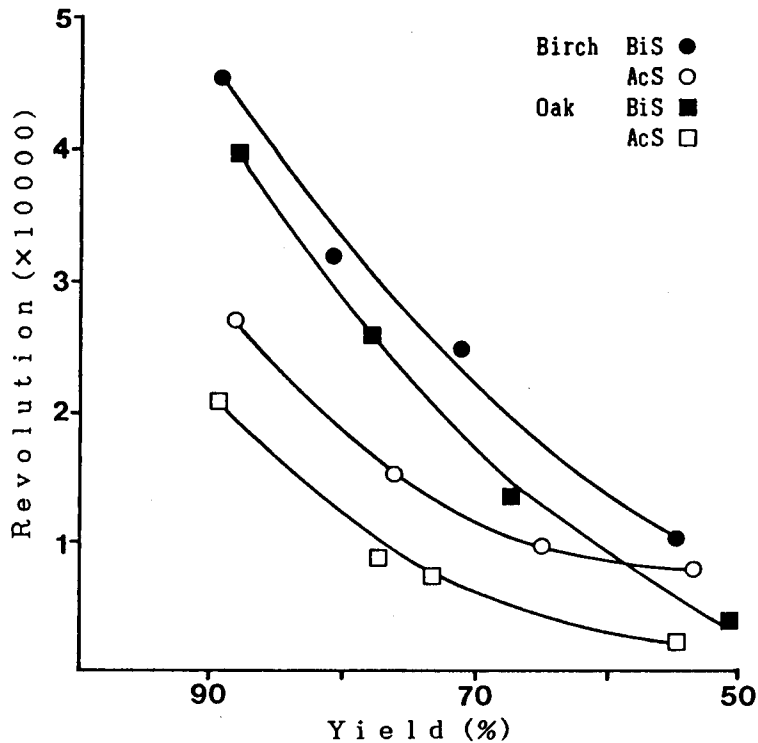


Fig. 5. PFI mill revolution to reach to 200ml freeness at different pulp yields.

の回転数が多いことを示した。これは上述したように、AcS処理CTMPがリファイニングエネルギーを十分に吸収できず、短繊維化によるフリーネスの減少が起こっていると推定される。

また、どのCTMPでも前処理収率が低下するにつれてPFIミルの回転数は減少していくことが認められた。

### 2.3.3 CTMPの物理的性質

各CTMPの収率と比引裂き強さ、裂断長、比破裂強さの関係を図6に示した。

比引裂き強さは、ウダイカンバの場合、収率が低下するにつれて減少し、ミズナラは収率65~70%のところで極大を示した。すなわち、収率に対する比引裂き強さの変化は前処理よりも樹種に大きく影響することが認められた。

一方、裂断長、比破裂強さにおいて、収率に対する強度の変化は樹種より前処理に影響することが認められた。AcS処理CTMPは収率が低くなるにつれて強度が増加した。それに対して、BiS処理CTMPは収率70%のところが最も高い値を示した。相対的には、ミズナラよりウダイカンバのCTMPが、AcS処理よりBiS処理CTMPが高い強度を示した。全ての広葉樹CTMPの強度的性質は他の結果<sup>(13,16,18,19)</sup>と同じように前処理することによって向上した。

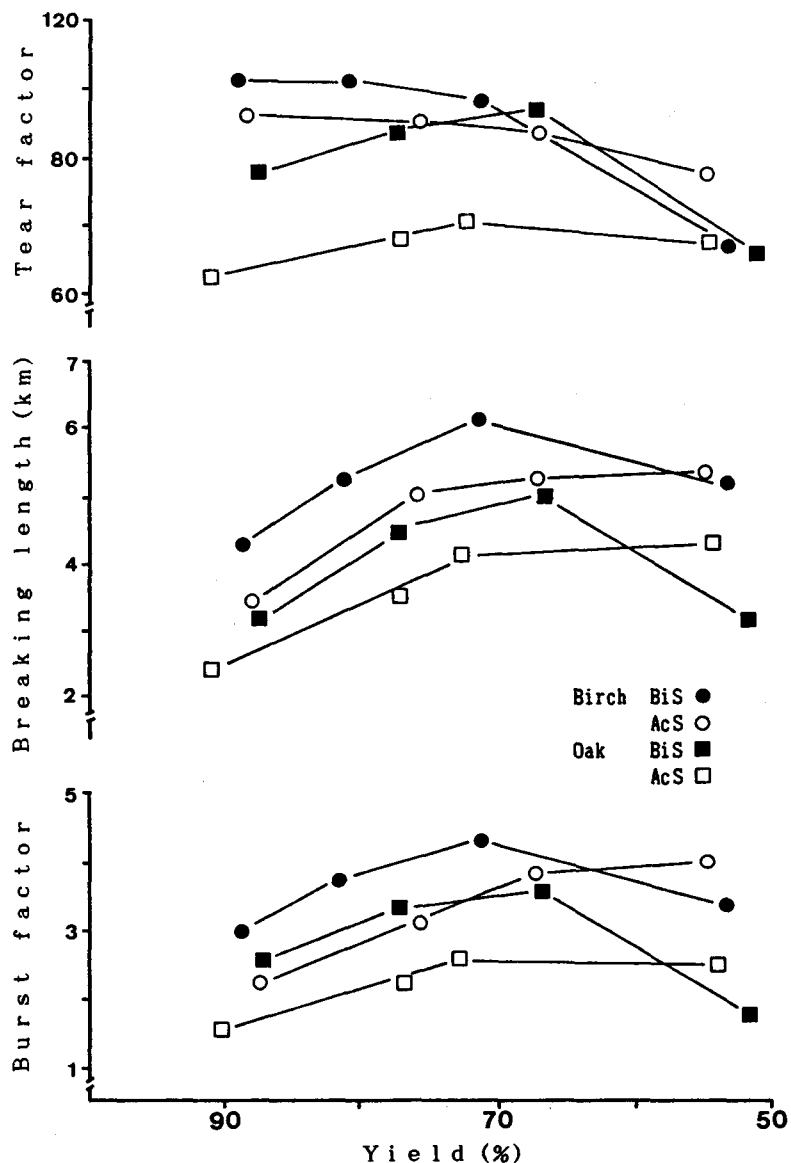


Fig. 6. Relation 5 between sheet strength properties and pulp yields.

物理的性質から見て、収率70%で得たパルプを新聞紙原料として用いられれば、紙力増強用として新聞用紙に2, 3割添加されるKPを一部代替することができ、その添加量を軽減することが可能になることが明らかになった。

### 2.3.4 CTMP の化学的性質

#### 2.3.4.1 前処理によるチップの脱リグニン

ウダイカンバのチップをさらにスティック状にしたものを BiS 処理及び AcS 処理してか



ら、超薄切片を作成して紫外線顕微鏡で観察を行った。

これは 280 nm の紫外線を吸収する成分、すなわち残留リグニンの木材組織中の分布を測定して、前処理薬液のリグニンに対する反応の違いを組織学的に明らかにすることである。

写真1は未処理のもので、細胞間層が強く吸収しており、また細胞壁もはっきりとした吸収が認められる。写真2で示した BiS 処理収率 90.0% のものは、細胞間層部分の吸収が減少して、細胞壁同志が密着しているように見える。セルコーナーも吸収が減少して、いくらか薄くなっているのが認められる。写真3は BiS 処理 70.0% のもので、写真2で認められた傾向が強くなっており、細胞壁もいくらか吸収が減少してきている。収率 50.0% のものを示した写真4になると、細胞間層での吸収はほとんど認められなくなり、この部位におけるリグニンがほとんど溶出したことを示している。細胞壁の吸収は、収率 70.0% のものよりいくらか少ない。

写真5には、AcS 処理 90.0% のものを示した。細胞間層と細胞壁の吸収が同程度に少し減少している。写真6は AcS 処理したものであるが、細胞壁の吸収がかなり減少するとともに、細胞間層の吸収も減少して写真上で細くなって見える。写真7の収率 50.0% のものでは、この傾向がさらに強くなるが、細胞間層での吸収が残っており、BiS 処理との差異が認められる。また、この写真からルーメン側の細胞壁上に破線状に吸収域が見られる。

以上、前処理によるリグニンの残留状態を紫外線顕微鏡で観察した結果を示したが、この結果に基づいて、脱リグニンの組織学的特徴を数値化するために、デンストメーターを用いてフィルム上の複数の細胞壁間を走査して、各部位の吸収強度を算出した。ただし、この測定はセルコーナーについては行っていない。

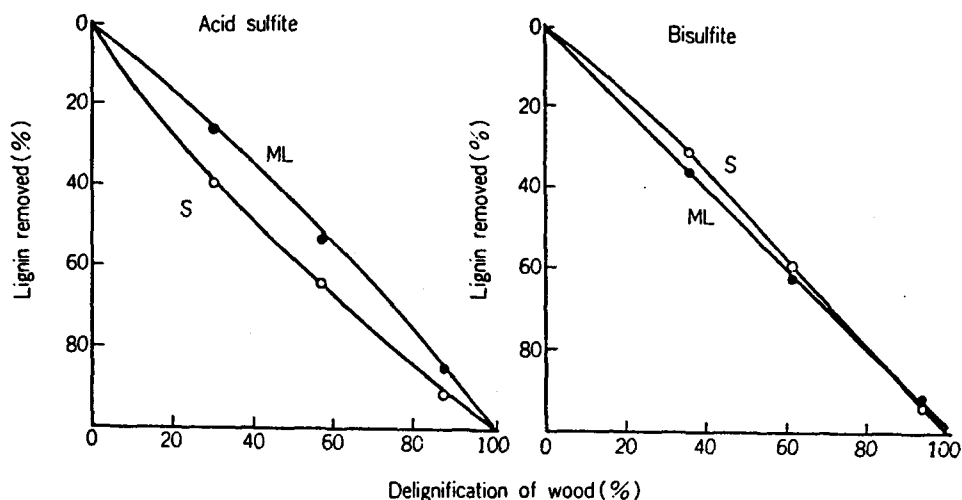


Fig. 7. Plot of percentage of lignin removed from the middle lamella (ML) and the secondary wall (S) against percentage of lignin removed from whole wood.

その結果を図7に示した。このグラフは、横軸に木材全体の脱リグニン度、縦軸に組織部位の脱リグニン度として表わしたもので、トポケミカルイフェクト (topochemical effect) をよく示すものとして一般的に用いられている。

この図から、BiS 処理におけるリグニンの除去率は細胞間層 (ML) と細胞壁 (S) でほとんど差が認められないが、AcS 処理では細胞壁の方が細胞間層よりリグニン除去率が大きいことを示している。すなわち、topochemical effect は BiS より AcS 処理の方が大きいということになる。

GORING らの報告によると、birch<sup>(39)</sup>及び spruce<sup>(40)</sup>を用いた各種蒸解法における脱リグニンの topochemical effect は kraft > acid sulfite > neutral sulfite の関係にある。BiS については検討されておらず、正確に比較はできないが、彼らの報告した結果と今回の試験結果との比較から、neutral sulfite より BiS 処理の方が topochemical effect は小さいと判断できる。

前処理収率と各組織部位の脱リグニン度の関係を図8に示した。この図から明らかなように、細胞壁や細胞間層を同一収率で比較すると BiS 処理の方が脱リグニン度は大きい、この BiS 処理と AcS 処理との差は細胞間層で顕著に認められる。

以上の結果は、リファイニングにおける木材組織の解裂面とその後に生じる繊維の表面構造を予想させる。

すなわち、BiS 処理のように、細胞間層と細胞壁が同じリグニン除去率を示す場合、リグニンを主体とする細胞間層の方が炭水化物を主成分とする細胞壁よりも脱リグニンによる軟化の程度は大きく、リファイニングの際の木材組織の解裂はこの細胞間層付近で起こり、離解した

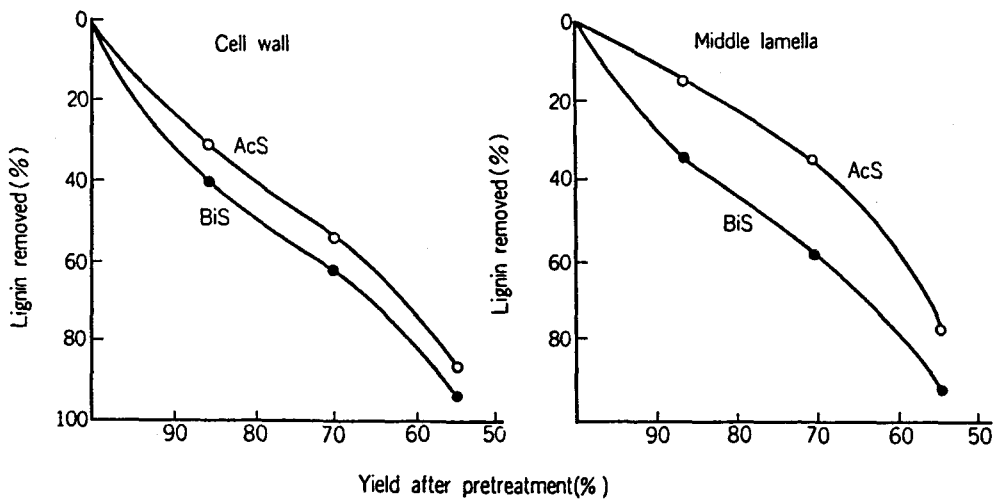


Fig. 8. Plot of percentage of lignin removed from the middle lamella (ML) and the secondary wall (S) against the pulp yield after pretreatment.

繊維表面はかなり細胞間層で覆われているものと予想される。

一方、BiS、AcS処理におけるヘミセルロースの溶出に質的な差異があることを小島ら<sup>(41)</sup>が示唆した。すなわち、細孔分布の測定結果からAcS処理より脱ヘミセルロースの溶出が少ないBiS処理の方が細孔容積は大きく、細孔径の大きいものが多いことを示した。

すなわち、リグニンは細胞壁の細孔を通路として溶出及び拡散するため、この細孔の構造の発達が脱リグニンを支配する因子となる。このことはSTONEら<sup>(42)</sup>、McNAUGHTONら<sup>(43)</sup>、AHLGRENら<sup>(44)</sup>によって指摘されている。従って、脱リグニンを組織学的に考察するためには、細胞壁の細孔構造について検討しなければならない。

#### 2.3.4.2 CTMPの脱リグニン

前処理後、1次リファイニングを行い8カットプレートによるスクリーニングから得たパルプの収率と脱リグニン度の関係を図9に示した。

収率に対する脱リグニン度はAcS処理よりBiS処理CTMPの方が高く、BiS処理においてリグニンが優先的に溶出していることを示している。また、このBiS処理は木材組織の細胞

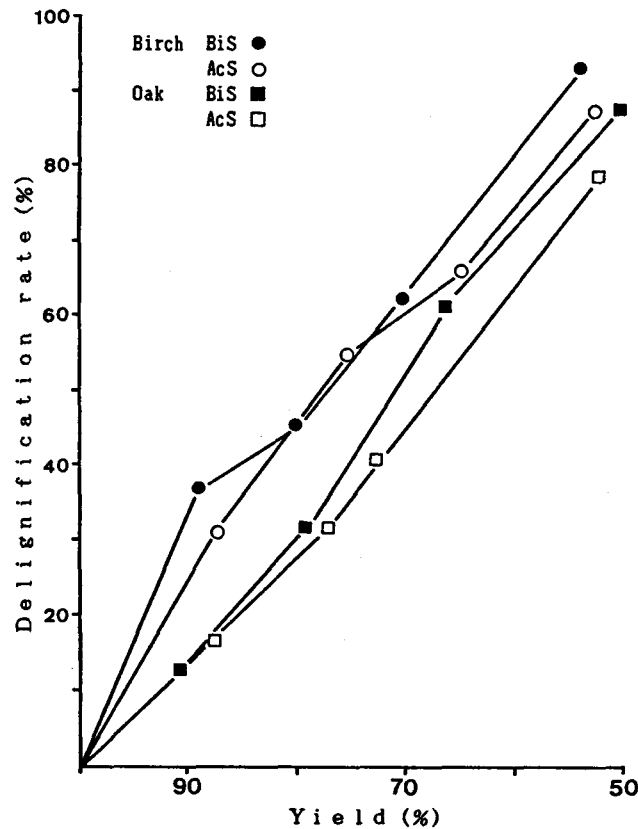


Fig. 9. Relation between delignification rate and pulp yield.

間層のリグニンを繊維壁のリグニンと同程度に溶出するが、AcS 処理は細胞間層からのリグニンの溶出が少ないことを明らかにした (図7)。

これらのことは針葉樹を用いた実験結果<sup>(34)</sup>とも一致しており、サルファイト処理の特徴的な現象と考えられる。

樹種では、ミズナラよりウダイカンバが高い脱リグニン度を示した。この理由の一つとして、ミズナラに含まれているタンニン等の熱水可溶性分が前処理で溶出してウダイカンバに比べて収率が低くなり、収率と脱リグニンとの関係曲線が低収率側にシフトしたことも一因と考えられるが、特に両樹種のリグニンの分布や構造の違いなども影響していると思われる。

## 2.4 結 言

ウダイカンバとミズナラの木材チップを重亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウムで前処理してからリファイニングを行って得た CTMP の物理的及び化学的性質について検討し、次の結論を得た。

化学的前処理による木材組織からのリグニンの溶出挙動は組織化学的手法を用いて検討し、酸性亜硫酸ナトリウム処理では細胞間層よりも細胞壁のリグニン除去率が高いが、重亜硫酸ナトリウム処理では細胞壁と細胞間層のリグニン除去率に差がないことを示した。この両処理における違いは、リファイニングによる木材組織の解裂や離解した繊維の表面構造、このときに生ずる微細繊維の性質などに大きく影響を与える。

化学的前処理チップのリファイニング適性は良好で、消費エネルギー、繊維長分布とも、パルプ収率を考慮にいれば、充分満足できる結果が得られた。

パルプシートの強度は収率 90 %レベルのもので針葉樹 TMP に比べてかなり高く、樹種ではミズナラよりウダイカンバが、処理法では酸性亜硫酸ナトリウムより重亜硫酸ナトリウムの方が高い強度を示した。これらの結果より、紙力増強用として新聞用紙に 2, 3 割添加される KP の一部として使用すれば、その添加量を軽減することが可能であることが明らかにされた。

しかしながら、より広範な用途で広葉樹 CTMP を利用するためには、さらに高品質の紙に対応し得るようにパルプを改質しなければならない。

## 3 章 CTMP のオゾン処理

### 3.1 結 言

2 章に述べたように木材の高度利用、省資源の観点から CTMP プロセスが開発され、針葉樹については強度の優れたパルプとして新聞用紙などの原料に使用され、一定の成果を得た。しかし、広葉樹材については CTMP プロセスのみでは優れた性質を持つパルプの生産が難しい。このために、広葉樹 CTMP を改質する必要がある。ここでは酸化力の強いオゾンでパルプを後処理する方法を用いた改質法が検討された。

本章では、広葉樹材 CTMP の後処理としてオゾンを用いた改質法を検討するために、ウダイカンバとミズナラから重亜硫酸ナトリウム (BiS)、酸性亜硫酸ナトリウム (AcS) 処理 CTMP を製造し、オゾン処理を行った。そのオゾン処理パルプと未処理パルプの物理的性質の比較、オゾン処理がパルプの強度的性質に及ぼす影響及び化学的性質の変化を検討するとともに紫外線顕微鏡を用いて組織化学的变化についても検討を行った。

## 3.2 試験方法

### 3.2.1 試料

試料は 2.2.1 に示したウダイカンバとミズナラを用いた。

### 3.2.2 CTMP の製造

ウダイカンバとミズナラの CTMP の製造は 2.2.2 に述べた条件によって行った。

### 3.2.3 オゾン処理

オゾン処理は日本オゾン株式会社の型式 O-3-2 のオゾン発生器を用い、気相で行った<sup>(38)</sup>。

### 3.2.4 リグニン及び糖の分析

オゾン処理パルプの残存リグニンはクラークソン法<sup>(45)</sup>によって、糖の分析はアルジトールアセテート法<sup>(46)</sup>で行った。

### 3.2.5 ウロン酸の分析

化学前処理廃液及びオゾン処理後のアルカリ抽出で得られる抽出液中のウロン酸の定量はカルバゾール・硫酸法<sup>(47)</sup>によって行った。

### 3.2.6 ゲルろ過

ゲルろ過はオゾン処理後の抽出液 1 ml を 5 倍に希釈した溶液 1 ml を試料とし Sephadex G 50 を充填したカラム (直径 2 cm, 長さ 75 cm) を用いて分画した。展開溶媒は 1% NaCl と 0.1 N LiCl の混合溶液を用い、フラクションコレクターで 5 ml ごとに採取した。分画したものは 280 nm での吸収からリグニンの濃度を求めた。

### 3.2.7 シート強度試験

シートの作成及び強度試験は 2.2.4 の方法で行った。

### 3.2.8 エポソ包埋処理及び紫外線顕微鏡による観察

エポソ包埋処理は各パルプについて 2.2.5 の方法で行い、紫外線顕微鏡 (Carl Zeiss 社製 MPM-01) 観察は 280 nm の波長で行った。

木繊維細胞壁の特定部位における紫外線吸収スペクトルの測定は顕微分光光度計 (Carl Zeiss UMSP 80) を用いて行った<sup>(48)</sup>。

## 3.3 結果及び考察

### 3.3.1 オゾン処理による CTMP の収率

オゾン処理は 1 次リファイン後のウダイカンバの重亜硫酸ナトリウム (BiS) 処理 CTMP (収率 89.0%) と酸性亜硫酸ナトリウム (AcS) 処理 CTMP (収率 88.5%) 及びミズ

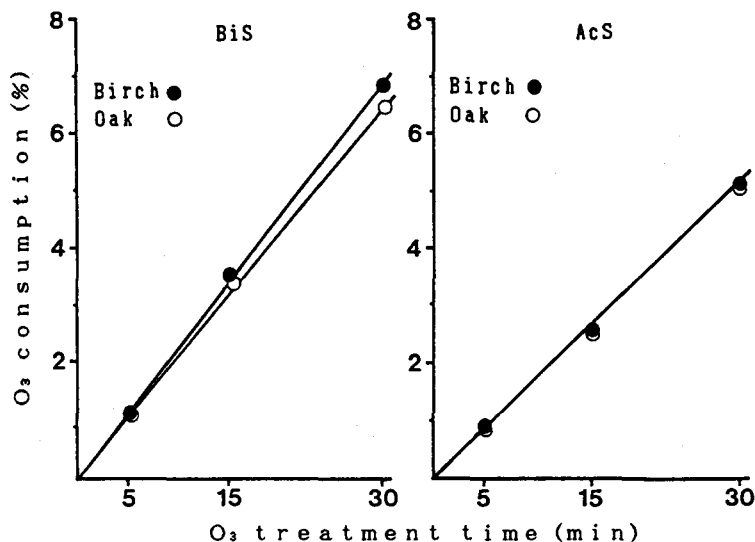


Fig. 10. Relation between O<sub>3</sub> consumption and O<sub>3</sub> treatment time.  
%: Based on pulp

ナラの BiS 処理 CTMP (収率 87.5%), AcS 処理 CTMP (収率 91.5%) を用いて、処理時間を 5, 15, 30 分にして行った。

図 10 は所定の時間でオゾン処理したときのパルプのオゾン消費量を示した。樹種別、処理別ともに処理時間に対して直線的にオゾン消費量は増加していることが示されている。反応効率 [(オゾン消費量/オゾン供給量) × 100] はウダイカンバの BiS 処理パルプが 94.8% (各オゾン処理時間別の平均), AcS 処理パルプが 92.0% (各オゾン処理時間別の平均), ミズナラの BiS 処理パルプが 94.6% (各オゾン処理時間別の平均), AcS 処理パルプが 91.0% (各オゾン処理時間別の平均) であった。

この実験条件下で、短時間にオゾン供給量の 90% 以上をパルプに消費させることができ、気一固相の不均一反応における反応効率の問題は解消された。

図 11 にはオゾン処理時間によるパルプ収率の変化を示した。オゾン処理時間に対する収率の減少傾向は前処理法より樹種に影響することが認められた。

ミズナラは前処理法に関係なく、5 分間のオゾン処理で急激な収率の減少を示し、処理 15 分以降では収率の減少が小さくなった。全体的にはミズナラよりウダイカンバの方が収率の減少は少ないが、処理 5 分から 15 分までについては収率の減少が大きかった。

このことはオゾン処理による CTMP の脱リグニン度 (図 3.10 参照) の結果と一致し、収率の減少は繊維からのリグニンの溶出が主因となっていることを示している。

### 3.3.2 オゾン処理 CTMP の物理的性質

オゾン処理時間と白色度の関係を図 12 に示した。ミズナラ CTMP は前処理法に関係な

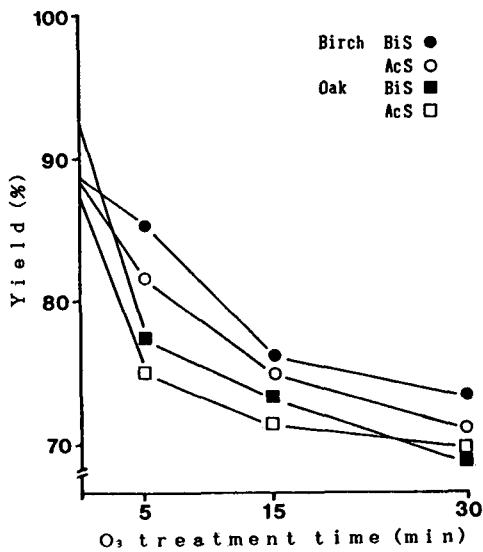


Fig. 11. Relation between pulp yield and O<sub>3</sub> treatment time.

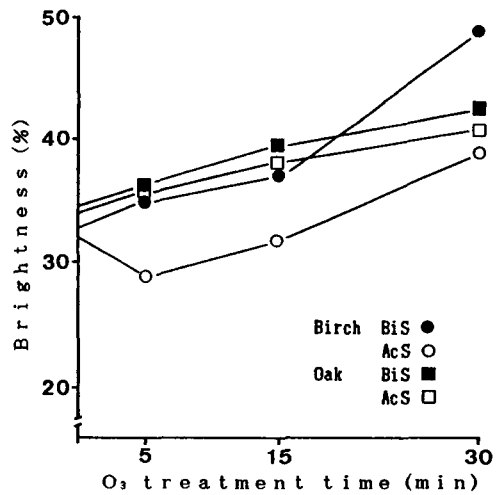


Fig. 12. Relation between brightness and O<sub>3</sub> treatment time.

く、オゾン処理が進むにつれてわずかながら直線的に白色度が増加した。一方、ウダイカンバでは前処理法に大きく影響され、BiS処理CTMPはオゾン処理15分以降から急速に増加するのに対して、AcS処理CTMPは処理の初期で一旦低下し、5分後から直線的に増加した。これは、樹種及び前処理法によってパルプ中の着色成分の構造や分布が異なることを予想させる。

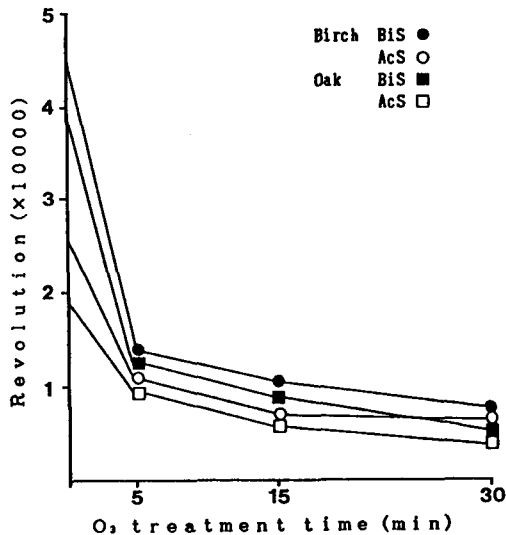


Fig. 13. Relation between PFI mill revolution to reach 200ml freeness and O<sub>3</sub> treatment time.

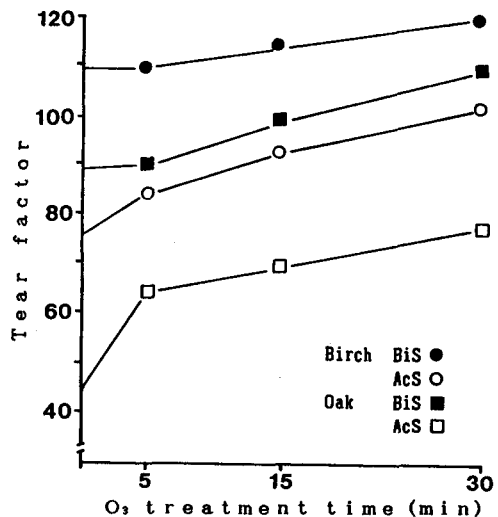


Fig. 14. Relation between tear factor and O<sub>3</sub> treatment time.

図 13 に 2 次リファイニングにおけるフリーネス 200 ml になるまでの PFI ミルの回転数とオゾン処理時間との関係を示した。

両樹種の PFI ミルの回転数の減少傾向は似ており、オゾン処理しない CTMP の場合に比べて、BiS 処理 CTMP のオゾン 5 分処理で 1/3~1/4、AcS 処理 CTMP では 1/2 に PFI ミルの回転数が減少した。30 分処理の場合は、BiS 処理 CTMP が 1/5、AcS 処理 CTMP が 1/4 に減少し、パルプ製造時における動力消費量が大きく軽減されることを示した。

このように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、3.3.4 に示される特異な繊維からの脱リグニンパターン及び細胞壁の残留リグニンの量的、質的变化に強い影響を受けているものと考えられる。

図 14 にはオゾン処理による各 CTMP の比引裂き強さの変化を示した。ウダイカンバでは、BiS 処理 CTMP はオゾン処理 5 分以降から僅かであるが増加する傾向が認められた。それに比べて AcS 処理 CTMP はこの傾向がやや大きくなった。ミズナラでは、両処理 CTMP においてオゾン処理 5 分で急激に増加し、それ以降は緩やかに増加した。この初期の増加分だけオゾン処理効果はミズナラの方が大きいと言える。

一般的に、化学パルプのオゾン漂白では、オゾン処理時間が長くなるにつれて比引裂き強さは減少すること<sup>(49)</sup>が知られているが、今回の実験で得られた比引裂き強さの増加の結果は高収率パルプをオゾンで処理する際の特有な現象であり、機械パルプはオゾン処理すると比引裂き強さが高くなるという他の結果<sup>(29)</sup>と一致した。このことはオゾン処理によって脱リグニンが進行し、繊維の柔軟性が向上した結果、PFI ミルの回転数が減少し、単繊維強度の低下が少なくなったためである。

図 15 にオゾン処理による裂断長の変化を示した。この図から明らかなように、オゾン処理

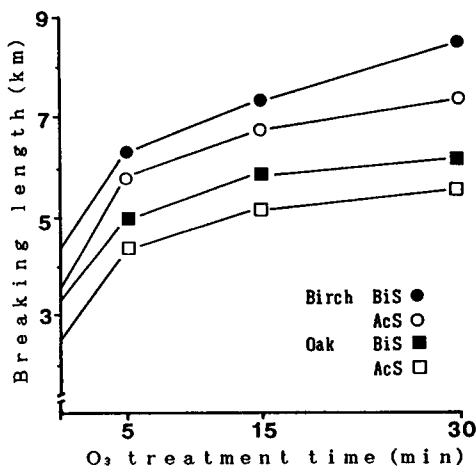


Fig. 15. Relation between breaking length and O<sub>3</sub> treatment time.

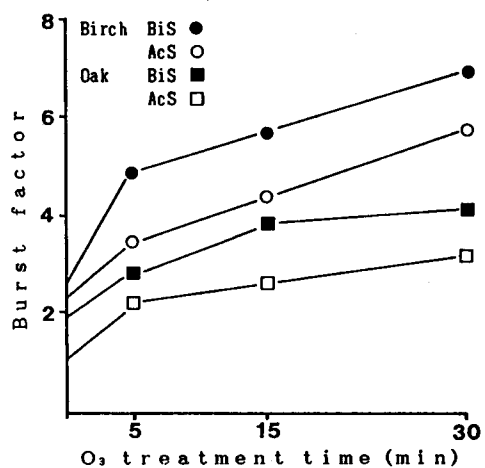


Fig. 16. Relation between burst factor and O<sub>3</sub> treatment time.



による裂断長の増加曲線は樹種、前処理に関係なく、4種のCTMPで類似しており、5分処理で急激に増加した後、30分処理まで直線的に少しずつ増加していく。最終的に、30分のオゾン処理で2.5~3.5 kmの裂断長の増加が得られた。

比破裂強さの場合は図16に示したように、裂断長と同じ結果を与えた。

以上のように、CTMPのオゾン処理はパルプの強度的性質を大きく改善することが明らかにされたが、同時に収率の低下も認められる。即ち、収率90%のCTMPを30分間オゾン処理すれば70~75%まで収率が低下する。オゾン処理を正當に評価するためには、前処理だけで収率約70%まで低下したCTMPのシート強度と比較する必要がある。

図17に収率90%のCTMPを30分間オゾン処理したものと収率90%以下のCTMPの比引裂き強さを示した。ウダイカンバとミズナラともに、オゾン処理したパルプは同じ収率のCTMPに比べて高い値を示していることが認められた。

同様に、図18に示した裂断長の場合も、同じ収率のCTMPに比べてオゾン処理したパルプはかなり高い値を示している。このように、TMPと化学的前処理とオゾンの後処理を組合せた方法で改質を行うことにより、高収率で強度的性質の優れたパルプを製造することが可能であることが明らかにされた。

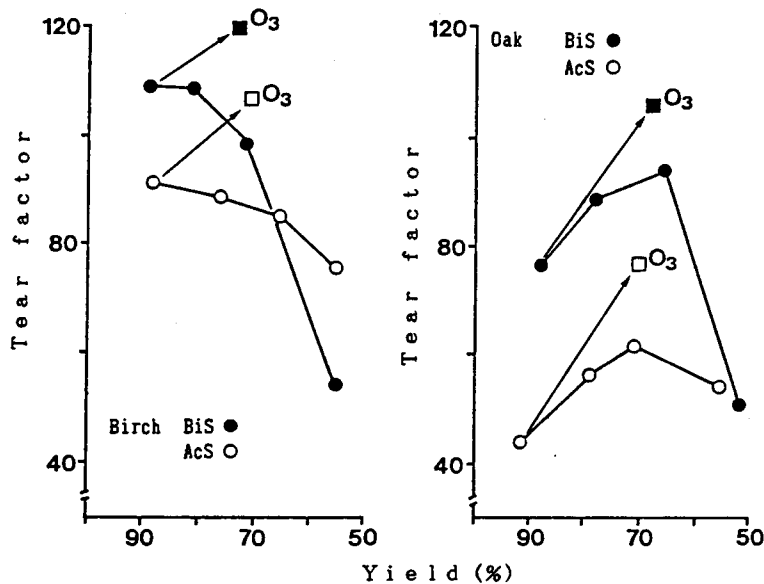


Fig. 17. Tear factor of CTMP and O<sub>3</sub> treatment CTMP at different pulp yield.

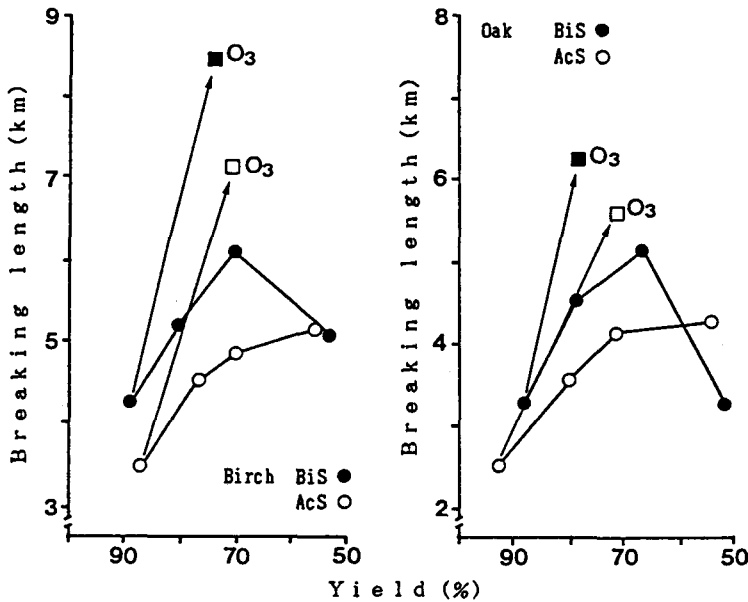


Fig. 18. Breaking length of CTMP and O<sub>3</sub> treatment CTMP at different pulp yield.

### 3.3.3 オゾン処理 CTMP の化学的性質

#### 3.3.3.1 オゾン処理による CTMP の脱リグニン

収率約 90% のウダイカンバ、ミズナラの BiS、AcS 処理 CTMP をオゾン処理 5、15、30 分間行った。そのパルプのリグニン含有率は図 19 に、脱リグニン度は図 20 に示した。

オゾンが化学パルプの漂白に用いられる場合は保存漂白と呼ばれ、リグニンの溶出はほとんど生じない。しかし、この実験で用いた CTMP では、相当量のリグニンがオゾン処理によって溶出し、オゾン 30 分処理では未処理に対して約 1/3~1/6 に減少した。特に初期の脱リグニンが著しいことが各パルプに一致して認められた。前述したようにこの脱リグニンがオゾン処理による収率減少の主因となっている。

オゾンは一般に二重結合に対して選択的に酸化、開裂させる薬品として良く知られているが、共役型二重結合を有する芳香族化合物に対しても強い酸化力を示す。高収率パルプでは芳香族化合物であるリグニンを多量に含んでおり、オゾンはセルロースなどの炭水化物よりもリグニンに対して選択的に反応して、繊維から溶出させたものと思われる。オゾンはリグニンの芳香核上の 3-4 位の C-C 結合の開裂をもたらす、ムコン酸を形成する。さらに、ムコン構造上の残りの二重結合も開裂し、この芳香核の分解がリグニンの低分子化をもたらすことになると考えられる。

オゾン処理で低分子化したリグニンはいくらか水溶性になっているもののオゾン処理パル

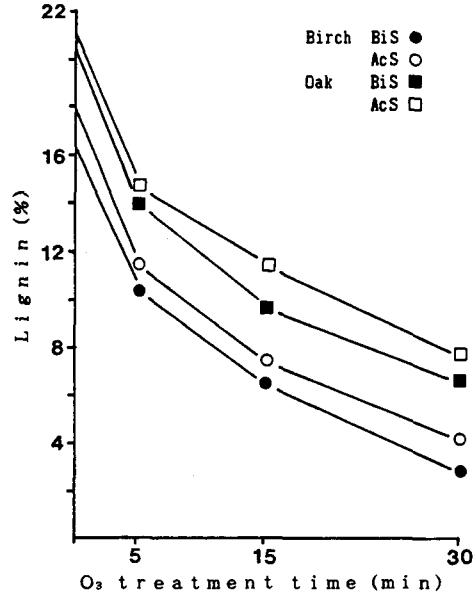


Fig. 19. Relation between lignin content in O<sub>3</sub> treatment CTMP and O<sub>3</sub> treatment time.

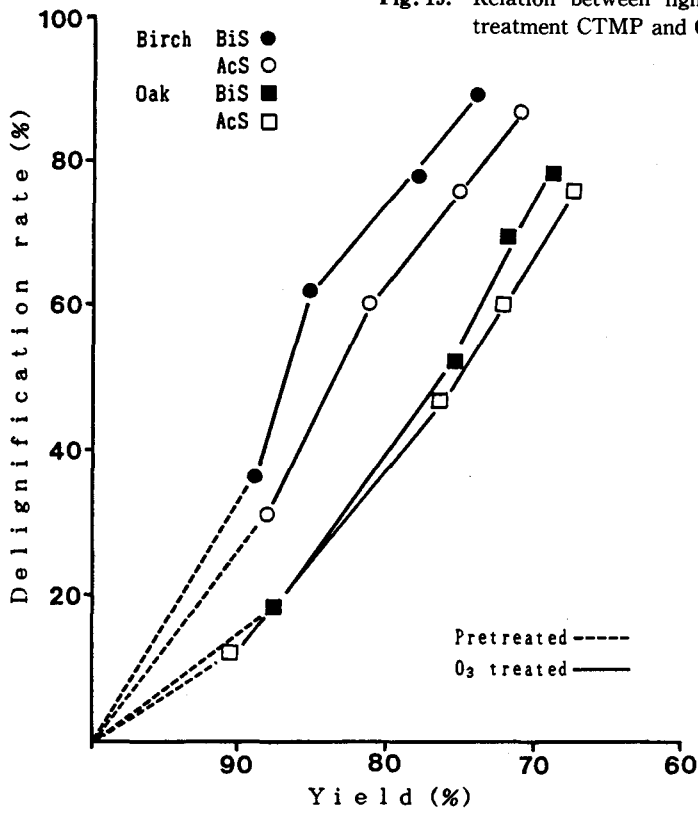


Fig. 20. Delignification rate of CTMP by chemical pretreatment and subsequent O<sub>3</sub> treatment.

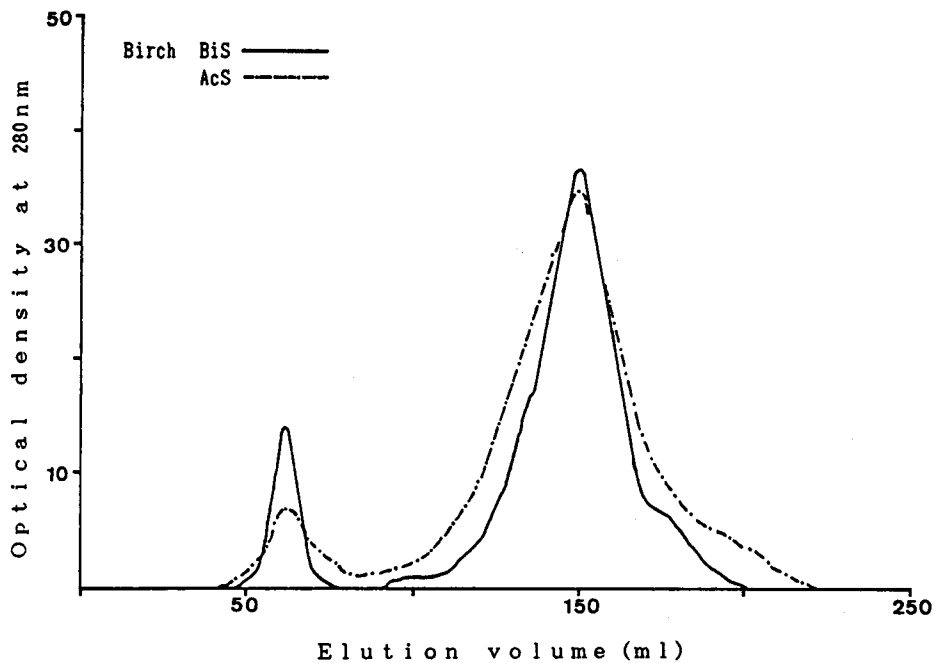


Fig. 21. Gel filtration curves of lignin dissolved from birch CTMP during  $O_3$  treatment.

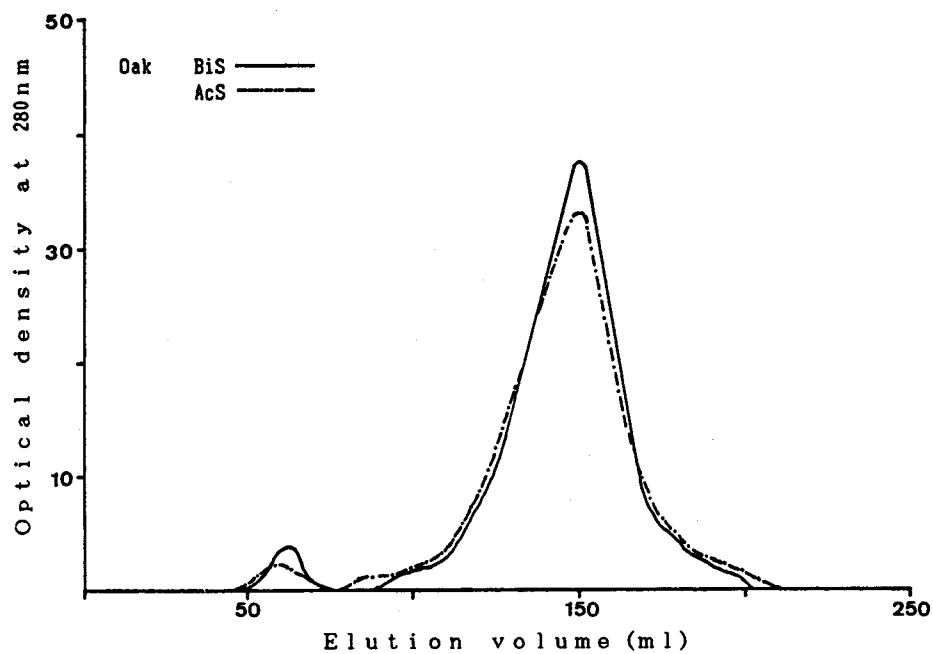


Fig. 22. Gel filtration curves of lignin dissolved from oak CTMP during  $O_3$  treatment.

プを水洗しただけでは充分なりグニン分解物の除去は期待できず<sup>(24)</sup>、室温下1%水酸化ナトリウム水溶液で処理パルプを洗浄することでなりグニン分解物がパルプから溶出されることになる。

一方、オゾン処理により繊維から溶出されたなりグニンを Sephadex G-50 を用いて分子量分画を行った。

その結果は、ウダイカンバのものを図 21 に、ミズナラのものを図 22 に示した。全体に高分子より低分子フラクションの方が多く溶出していることが認められた。

また、溶出なりグニンの高分子フラクションは AcS 処理 CTMP より BiS 処理 CTMP の方が大きかった。それに対して、低分子フラクションはほぼ同じ割合で溶出することを示した。オゾンはなりグニンの構造に含まれる二重結合を攻撃し、低分子化と親水基（カルボキシル）の導入によってなりグニンを水溶化し、溶出するものと推定される。

### 3.3.3.2 オゾン処理による CTMP の炭水化物の溶出挙動

ウダイカンバ及びミズナラの木粉、収率 90% の CTMP、この CTMP を 30 分間オゾン処理したパルプの構成中性糖及びウロン酸の含有率を図 23 と 24 である。

木粉では、ウダイカンバはミズナラよりキシロースの含有率が高く、グルコースの量は低い。他の糖はほとんど同量であった。

化学的前処理による炭水化物の変化は前処理法よりも樹種に大きく影響され、AcS 処理 CTMP と BiS 処理 CTMP では炭水化物の糖組成に大きな差は認められない。前処理によるキ

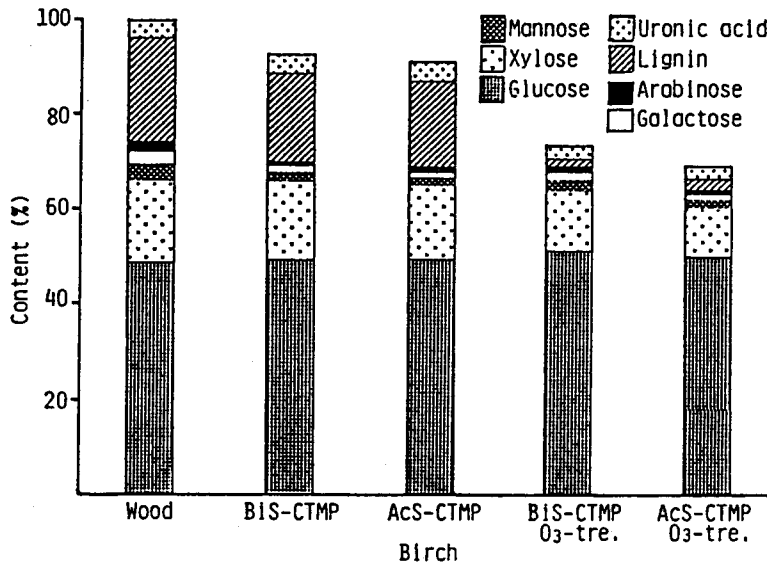


Fig. 23. Content of sugars, lignin and uronic acid in birch wood, CTMP and O<sub>3</sub> treatment CTMP.

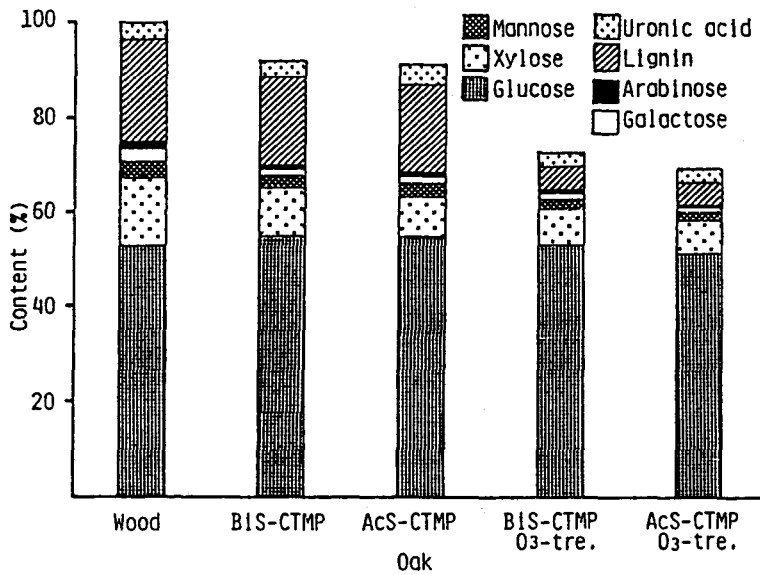


Fig. 24. Content of sugars, lignin and uronic acid in oak wood, CTMP and O<sub>3</sub> treatment CTMP.

キシロースの減少はミズナラで著しく、ウダイカンバではわずかな減少しか認められなかった。アラビノースについては、樹種、前処理にかかわらず、処理によって約半分に減少し、ガラクトースでは両樹種ともに AcS 処理の方が BiS 処理より減少した。

オゾン処理において炭水化物のうち、キシロースの減少量が大きく、特にウダイカンバで顕著であったが、他の糖では前処理と同じ程度で減少した。キシロースの溶出量が多いことは、オゾンがセルロースよりヘミセルロースとの反応性が高く、このヘミセルロースの主体がキシランであることから理解される。ウロン酸では、木材に含まれている量はウダイカンバがミズナラよりいくらか多く、化学的前処理で量的に変化しなかったが、オゾン処理によってウロン酸は溶出され、パルプ中の含有率は減った。しかし、ミズナラの場合では AcS 処理によってウロン酸含有率が少し増加することが示された。

### 3.3.4 オゾン処理による脱リグニンの組織的観察

#### 3.3.4.1 繊維からの脱リグニン

前述したように、高収率パルプのオゾン処理に関する報告は多いが、その大部分はパルプの物理的性質の改質に関してオゾン処理を評価しているものである。また、オゾン処理による木材成分の化学的変化についてはいくつか報告されているが、高収率パルプのオゾン処理における組織化学的な検討を行っているものはない。わずかに木材について、オゾンの木材組織への拡散と反応が SCHUERCH<sup>(60)</sup>及び LANTITAN ら<sup>(61)</sup>によって検討されているだけである。

ここでは、オゾン処理によるパルプ繊維からのリグニンの溶出を組織化学的に明らかにす

るために、ウダイカンバの BiS 前処理の収率 90 % の CTMP をオゾン処理し、各パルプの断面を紫外線顕微鏡で 280 nm の波長で観察した。

写真上で、280 nm の波長の吸収のある部位にはリグニンが存在し、吸収のない部位にはリグニンが存在しないと判定した。

オゾン未処理 CTMP (写真 8) は 1 次リファイニング後の繊維の断面を示した。リグニンの多い部位は 280 nm の波長の紫外線を吸収して、写真では黒く、リグニンのない部位は 280 nm の波長の紫外線を吸収しないので白く見える。

この写真から、複合細胞間層が細胞壁の周囲を覆い、特に、セルコーナーと思われる部位では強い吸収を示し、細胞壁内では吸収が一様でリグニンがかなり均一に分布していることが認められる。

5 分間のオゾン処理を行った CTMP の繊維 (写真 9) は 2 次壁にリグニンが均一に分布して残っているのが認められるが、繊維表面の複合細胞間層付近の紫外線吸収はほとんど認められない。この結果はオゾン処理によってこの部位に存在していたリグニンが溶出したことを示している。

15 分間のオゾン処理を行った繊維 (写真 10) は、5 分処理に比べて 280 nm の波長の紫外線吸収の消失している領域が繊維壁内部に拡大して、リグニンの溶出が 2 次壁の外層まで及んでいることが認められる。

30 分間オゾン処理を行った CTMP の繊維 (写真 11) は、2 次壁の中央部までリグニンの溶出が起こり、残留リグニンが細胞壁内部に集中しているのが認められる。

オゾン処理による繊維からの脱リグニンは繊維の表面から段階的に行われ、処理時間の経過とともに層状の脱リグニン領域が繊維内部に向けて広がることが示された。

以上の結果は、3.3.2 で得られたオゾン処理パルプの物理的性質の結果や、これまで報告された結果をよく説明している。すなわち、オゾン処理初期で繊維を覆っている細胞間層のリグニンはほとんど溶出しており、親水性の炭水化物が表面に残されている。同時に、強い親水性をもたらすカルボキシル基が細胞間層に一部残留しているリグニンや繊維壁外層部のリグニン中に導入されていることは、LINDHOLM<sup>(20)</sup>や SOTELAND<sup>(29)</sup>の結果から予想される。これらの繊維表面はすでに強い繊維間結合力をもっており、叩解によるフィブリル化と同じ効果をオゾン処理で受けていることになるが、ただフリーネスはほとんど低下しないことだけが叩解と違っている。これらのパルプが 2 次リファイニングによって容易にフリーネスが低下することは、オゾン処理パルプの繊維表面の化学的性質から理解される。同時に、繊維間結合力は増加して、パルプシートの裂断長は高い値を示すことになる。

さらにオゾン処理が進み、脱リグニンが繊維細胞壁内部まで及ぶにつれてパルプシートの強度的性質は増加するが、繊維表面の変化に比べて繊維壁内部の変化はそれほどパルプの物理的性質に反映されず、オゾン処理が進むほど強度的性質の増加する割合は小さくなっている。

3.3.4.2 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の測定

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ウダイカンバ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顕微分光光度計を用いて250~300 nmで測定し、その結果を図25に示した。

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の波長域での吸収をほとんど示さず、250~270 nmの波長域で二つの吸収極大を示した。このことから、領域(B)で非

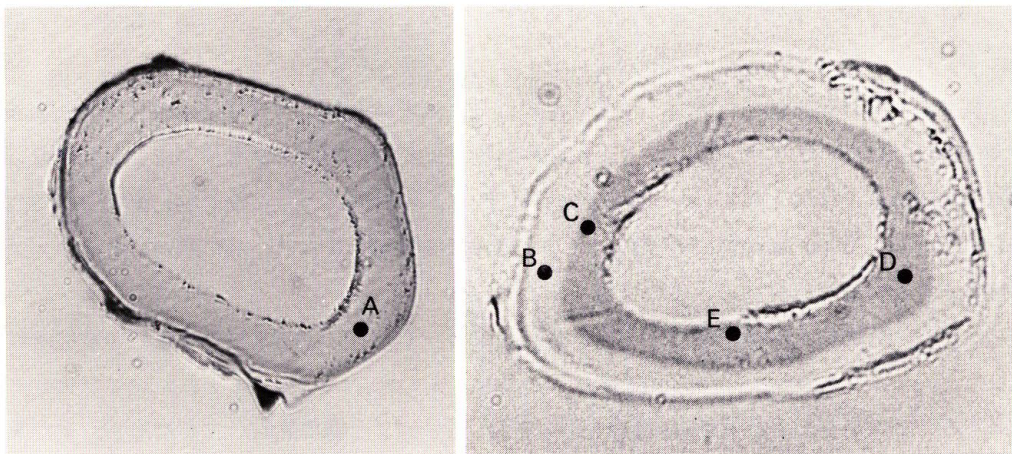
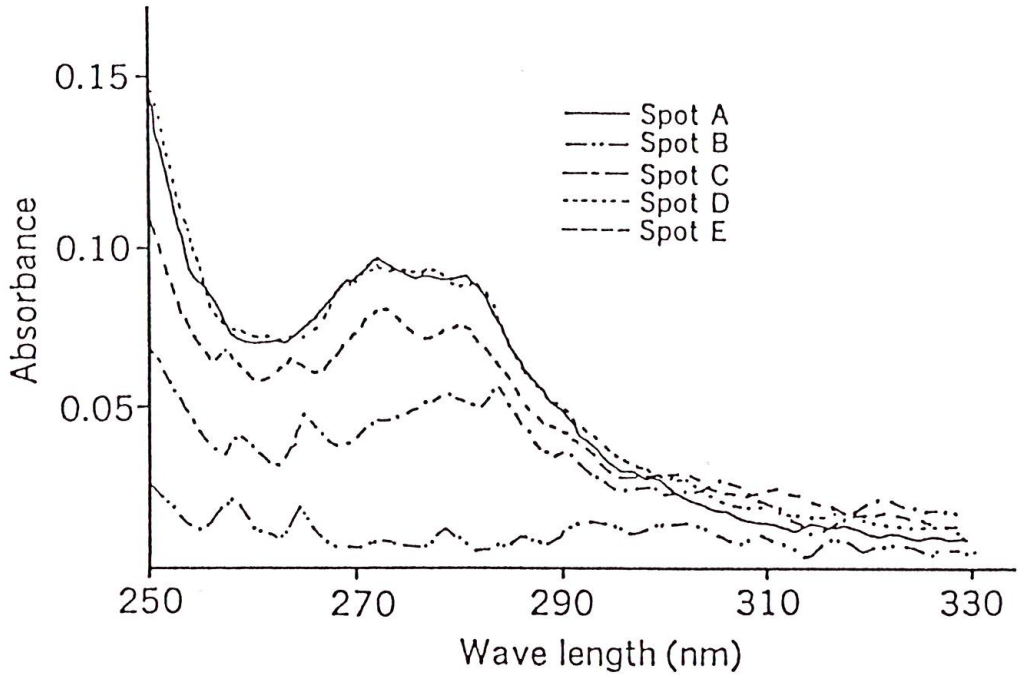


Fig. 25. UV spectra of various areas in the cell walls of a CTMP fiber and O<sub>3</sub> treatment CTMP fiber.



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。すなわち、この領域の中心部 (D) ではそのスペクトルが未処理の繊維細胞壁 (A) の吸収スペクトルと同じであることから、その部位のリグニンが量的にも質的にもほとんど変化してないことが示された。一方、外層部 (C) では中心部 (D) よりも吸光度が低いことから、一部のリグニンの溶出が認められ、吸収スペクトルにおいて 280 nm の吸収が 270 nm の吸収よりも強く示されている。この結果は、270 nm に吸収極大を有するシリングルリグニンがこの部位から優先的に溶出して 280 nm に極大吸収を有するグアヤシルリグニンが多く残留したためと推定された。

このことは小島ら<sup>(52)</sup>がモデル化合物による実験から、シリングルリグニンのオゾンに対する反応性がグアヤシルリグニンより高いことを示唆した実験結果からも支持される。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認められた。

### 3.4 結 言

ウダイカンバ、ミズナラのチップを重亜硫酸ナトリウム及び酸性亜硫酸ナトリウムで前処理して製造した CTMP をさらに改質するために、1 次リファイニング後にオゾン処理を行った。その CTMP-オゾンプロセスを評価するために、CTMP とオゾン処理 CTMP の物理的性質の比較、パルプの強度的性質に及ぼすオゾン処理の影響及び効果、さらにこのオゾン処理によるパルプの化学的性質や組織化学的变化について検討を行った。

この実験条件下で、オゾン供給量の 90 % 以上を短時間にパルプとの反応で消費させることができ、気-固相の不均一反応における反応効率の問題は解消された。また、ミズナラはウダイカンバよりもいくらか高い反応効率を示し、高い抽出成分含有率が一因していると予想された。

パルプのオゾン処理取率はオゾン処理の初期で大きく減少し、ここで溶出する成分の大部分はリグニン分解物であることが認められた。

脱リグニンは繊維壁の外側から段階的に起こり、処理時間とともに層状の脱リグニン領域が繊維壁内部に向けて拡大していくことが認められた。なお、紫外線顕微分光による分析は、細胞壁中の残留リグニンがグアヤシル核に富み、シリングルリグニンが優先的に溶出されることを示唆した。また、細胞壁中の非脱リグニン領域の外層部やルーメン側に残留するリグニンも質的、量的に変化を受けていることが示された。

オゾン処理初期の繊維表面からの脱リグニンによってパルプは親水性を増し、叩解性が向上したために、2 次リファイニングに要するエネルギーは未処理パルプのそれに比べて大きく軽減することができた。この繊維表面からの脱リグニンにより繊維間結合力が増加し、また繊維壁中の脱リグニンにより繊維の柔軟性が向上して繊維間結合面積は大きくなる。これらの結果、パルプシートの強度は大きく増加した。繊維間結合に関わらない比引裂き強さの増加は、

叩解による単繊維強度の減少が未処理のものより抑制されたためと理解できる。なお、オゾン処理効果は樹種及び前処理法に影響されることなく、全てのパルプで処理効果が認められた。従って、CTMP のオゾン処理による改質が効果的であることが明らかにされた。

## 4章 CTMP のオゾン、過酸化水素の二段処理

### 4.1 緒 言

リグニンを多く含む高収率パルプの欠点のひとつに、日光等に長時間さらされると黄色化する色戻りの問題がある。これは、パルプ中に紫外線に敏感なフェノール性化合物であるリグニンが多く含まれており、このリグニン中のロイコ発色団が紫外線により変化を受け、種々の発色団を形成するためである<sup>(53,54,55)</sup>。

CTMP-O<sub>3</sub>プロセスで製造されたパルプ中のリグニン含有率は他の高収率パルプ化法で製造されるパルプのそれと比較にならないほど低い値を示すことは3章で述べた。このことは、それらのパルプから色戻りの少ない紙を製造することができ、印刷用紙などの原料として使用することが可能であることを示すものである。

しかし、このCTMP-O<sub>3</sub>プロセスで得た広葉樹パルプは強度的には十分に使用に耐える状態に改質されているが、白色度の向上は認められず、また色戻りは大きいのである。リグニンの量は少なくなっているもののパルプに残留するリグニンは紫外線の吸収によって発色団に変わる不安定なロイコ発色団構造を含んでいると思われる。

本章では、各処理による組織化学的変化の検討と光学的性質を向上させる目的で、ウダイカンバ重亜硫酸ナトリウム処理CTMPを用いて、過酸化水素処理及びオゾン-過酸化水素、過酸化水素-オゾン処理の各シーケンスにおけるシートの物理的性質の変化、白色度の向上と色戻りの抑制に及ぼす過酸化水素の影響、組織化学的な変化について比較、検討を行った。

一方、オゾン-過酸化水素処理における繊維壁からの脱リグニンは繊維表面とルーメン側の両方で溶出する特異な現象を示すことが判明した。この特異な脱リグニンが過酸化水素処理によるものなのか、過酸化水素処理に用いた溶液あるいは温度(70℃)によるものなのかを明らかにするために、オゾン処理後、水、水酸化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム水溶液で温度及び処理時間を変化させて、抽出処理を行った。繊維壁からの脱リグニンの様式について紫外線顕微鏡を用いて検討した。

### 4.2 試験方法

#### 4.2.1 試 料

樹種は2.3.1に示されているウダイカンバを用いた。

#### 4.2.2 CTMP の製造

CTMP の製造はウダイカンバを用いて、2.2.2の条件に従って、収率89.0%のパルプを得た。1, 2次リファイニングも2.2.2と同じ条件で行った。

#### 4.2.3 オゾン処理

オゾン処理は1次リファイニング後、3.2.2の方法で30分処理のみ行った。

#### 4.2.4 過酸化水素処理

過酸化水素処理の条件は表4に示した。1次リファイニング後のパルプに所定量(1, 2, 4%)の過酸化水素と5%のケイ酸ナトリウム及び0.05%の硫酸マグネシウムを加え、水酸化ナトリウムでpH 11に調整した水溶液にパルプを添加して行った。その時のパルプ濃度は10%とした。温度は70°Cで2時間行った。

Table 4. Conditions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> addition: 1, 2, 4
pH: 11.0
Pulp concentration: 10%
Temperature: 70 °C
Treatment time: 2 hr.

オゾン、過酸化水素の二段処理として、オゾン(30分処理)ー過酸化水素処理、及び過酸化水素ーオゾン処理の二通りの方法を採用し、比較した。

#### 4.2.5 オゾン処理後の抽出処理

オゾン処理を30分間行った後、抽出処理は表5の条件で行った。

Table 5. Conditions for extraction of CTMP after ozonation

Solution	Concentration (%)	Initial pH	Temperature (°C)	Time (hr)
H <sub>2</sub> O		5.4	20	1, 6, 24
		5.6	70	1, 3, 6
NaOH	1	10.9	20	1, 3, 6
		10.9	70	1, 3, 6
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1	8.9	20	1, 3, 6
		8.9	70	1, 3, 6

#### 4.2.6 シートの強度試験

シートの作成及び強度試験は2.2.4と同じ方法で行った。

#### 4.2.7 エポソ包埋処理及び紫外線顕微鏡による観察

パルプのエポソ包埋処理、紫外線顕微鏡の観察は3.2.8に示した方法で行った。

### 4.3 結果及び考察

#### 4.3.1 オゾン、過酸化水素の二段処理 CTMP の物理的性質

収率89.0%のウダイカンバ重亜硫酸ナトリウム処理CTMPにオゾン処理(O)、過酸化水素処理(P)及びオゾンー過酸化水素(O-P)、過酸化水素ーオゾン(P-O)処理を行い、各処理の脱リグニン度を図26に示した。一段処理における脱リグニン度では予想通りP処理よりO処理の方がかなり高くなることが認められた。

二段処理による脱リグニン度でも、処理順序に関係なく、O段による脱リグニンが大きく、

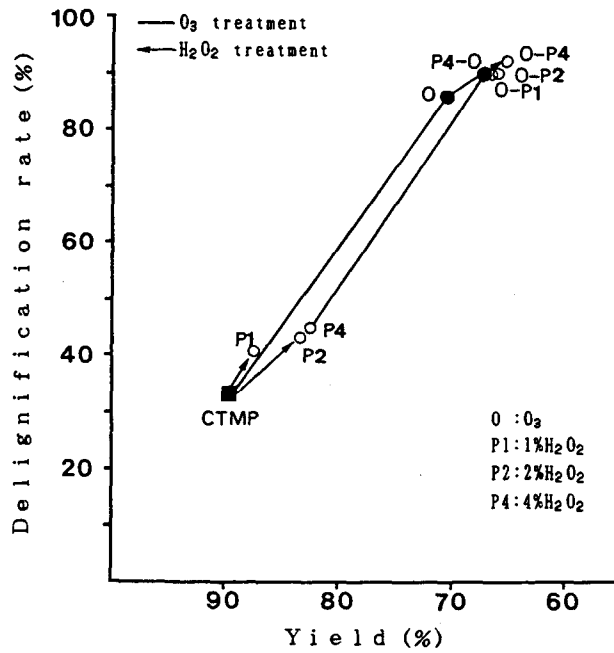


Fig. 26. Changes of delignification rate of CTMP treated with  $O_3$ - $H_2O_2$  and  $H_2O_2$ - $O_3$  sequences.

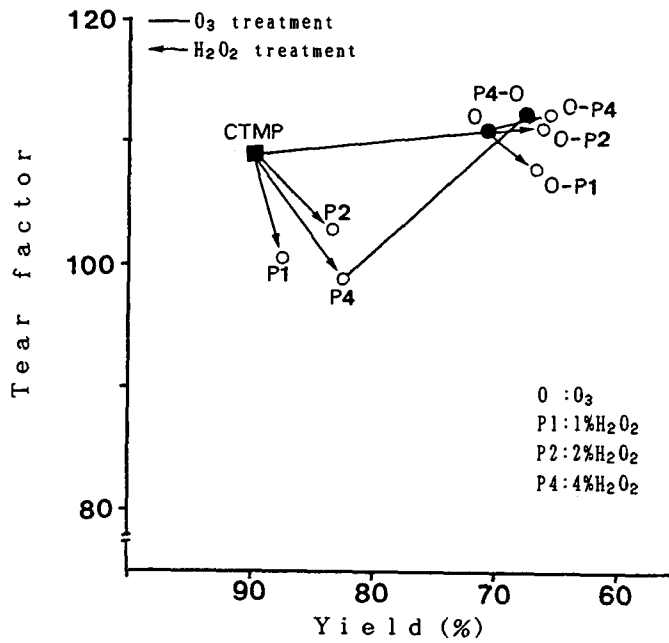


Fig. 27. Changes of tear factor of CTMP treated with  $O_3$ - $H_2O_2$  and  $H_2O_2$ - $O_3$  sequences.

P段では小さいことを示した。結局、一段と二段処理の両方においてO段では脱リグニン度が大きく、P段では小さいことが認められた。

この脱リグニンに関しては4.3.3の繊維からの脱リグニンを紫外線顕微鏡で観察した結果で更に詳しく検討する。

図27は各処理による比引裂き強さの変化を示した。P処理後のシートの比引裂き強さは低くなるが、その後のO段で強度は回復し、未処理のものよりやや上回る値を示した。O-P処理において、O段は未処理の比引裂き強さを少し増加させ、その後のP段で1%過酸化水素添加では強度が減少するが、2%以上の添加では強度を減少させることはない。

結果的に二段処理後のパルプでは(P4-O, O-P4)、同じ強度になるわけであるが、強度的性質の推移についてはシーケンスの違いが大きく認められる。

図28は各処理による裂断長の変化を示した。P-O処理において、P段は過酸化水素添加量に応じていくらか裂断長を増加させ、その後のO段はさらに大きく増加させていく。O-P処理においては、初めのO段でP-O処理2段後のものと同じレベルの強度に達する。その後のP段では、1、2%過酸化水素添加のものはやや裂断長を減少させるが、4%ではいくらか高い値を示すようになる。この増加分だけ、P-OよりO-P処理パルプの方が高い裂断長を示すことになる。

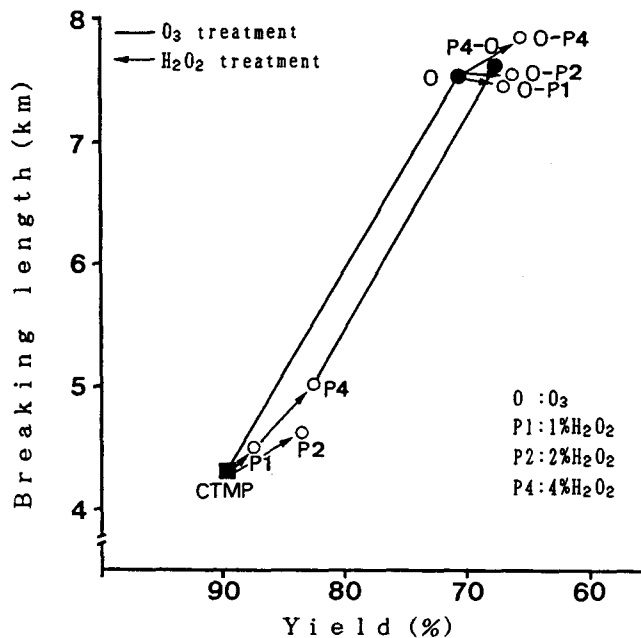


Fig. 28. Changes of breaking length of CTMP treated with  $O_3$ - $H_2O_2$  and  $H_2O_2$ - $O_3$  sequences.

各処理による比破裂強さの変化は裂断長と同じ傾向を示した<sup>(56)</sup>。

二段処理シーケンスによる強度的性質の向上は O 処理による影響が強く、O 一段で得られた値は P-O 二段処理の値とほとんど同じであることが認められ、強度的性質に関する限り、二段処理の効果はあまり認められなかった。

#### 4.3.2 オゾン、過酸化水素の二段処理 CTMP の光学的性質

図 29 は O-P 及び P-O 二段処理の各シーケンスから得たパルプの白色度を示した。

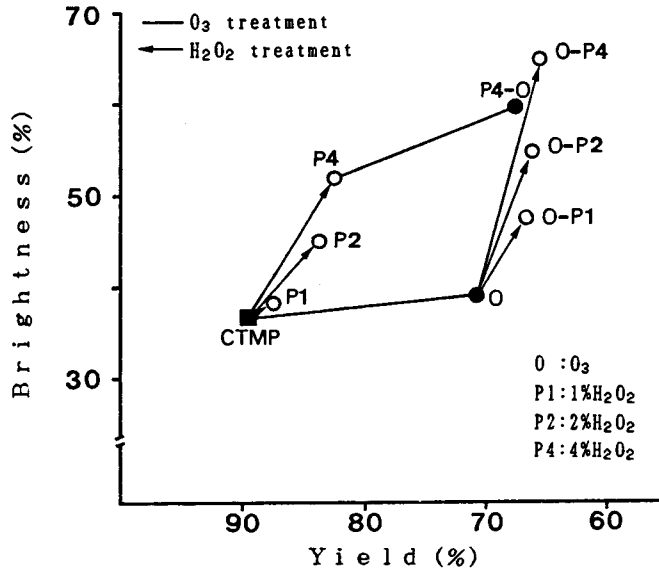


Fig. 29. Changes of brightness of CTMP treated with O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> sequences

P-O 処理における、P 段後の白色度は過酸化水素の添加率に対して増加する傾向を示し、1%以上のもので増加する割合は大きくなっている。同じく、O-P 処理での P 段は P-O 処理の P 段より白色度を大きく増加させる。この場合でも、1%過酸化水素添加率より 2、4%添加率のものの方が高い増加率を示している。P 段の白色度に対する効果で、P-O 処理より O-P の場合の方が白色度の増加する割合は大きかった。

O-P 処理における O 段は 3 章で述べたようにほとんど白色度の向上をもたらさなかった。P-O 処理での O 段による白色度の向上は O-P 処理での O 段よりはいくらか高い増加率を与えた。

結局、二段処理シーケンスにおける白色度の向上は P 段処理で大きく増加し、最終的な白色度は P-O 処理より O-P 処理の方が高い値を示した。

図 30 は各処理による PC 値の変化を示した。P-O 処理における P 段で、PC 値は未処理のものより増加するが、O-P 処理の P 段では大きく減少することを示しており、シーケンスによ

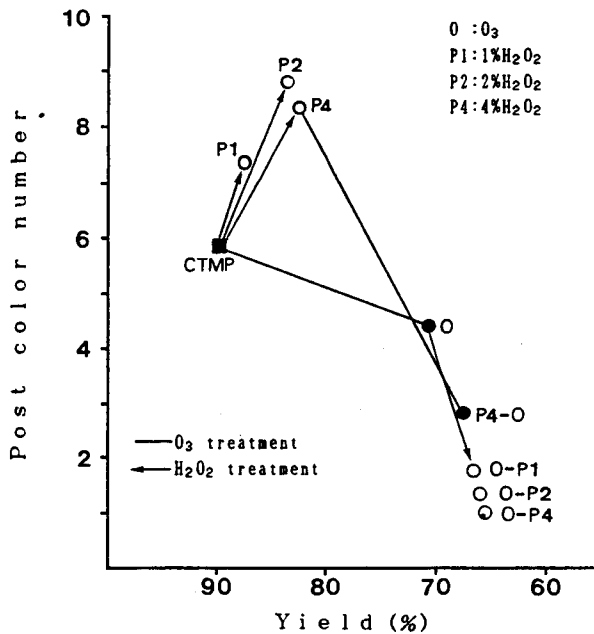


Fig. 30. Changes of PC number of CTMP treated with O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> sequences.

る PC 値の抑制は大きな差異が認められた。

二段処理における O 段で、PC 値は減少する傾向を示しているが、この O 段だけの効果は O-P 処理より P-O 処理の場合で大きいことが認められた。

最終的なパルプの PC 値は P-O 処理より O-P 処理の方が低い値を示し、色戻りは充分に抑えられると思われる。ここで重要なことは、二段処理シーケンスにおける色戻りの抑制に大きく影響するのは処理法ではなく、処理順であることである。

CTMP を初めに P 処理すると色戻りが大きくなる理由の一つとして以下のことが考えられる。前処理で変成したリグニンを大量に含んでいる CTMP を P 処理すると、共役二重結合、共役カルボニルなどの着色構造が分解されて一時的に白色度は増加するが、リグニンとの反応中間体やリグニン酸化物などのロイコ発色団も同時に形成するため、色戻りを大きくしてしまう。続く O 処理はロイコ発色団を分解することによって PC 値を 3 まで落とすことができるが、O-P シーケンスの PC 値 (1~2) に及ばない。

一方、CTMP-O 処理パルプでは、そのリグニン含有率は極めて低くなっており、続く P 処理で着色構造が分解されると同時に、O 段で形成された一部のリグニン酸化物なども溶出して、色戻りを大きく減少させることになる。

以上の結果から、O-P 二段処理パルプは白色度の増加とともに色戻りも抑制され、印刷用紙などの上級紙の原料として利用される可能性を示した。

#### 4.3.3 オゾン、過酸化水素の二段処理による脱リグニンの組織学的観察

二段処理シーケンスにおけるオゾン、過酸化水素処理が繊維からの脱リグニンにどのような影響を与えるのかを検討するために、ウダイカンバの重亜硫酸ナトリウム処理 CTMP を用いて紫外線顕微鏡による観察を行った。

オゾン 30 分間の処理を行った繊維 (写真 11) では繊維表面から脱リグニンが層状に起こり、繊維壁内部にリグニンが残っていることは 3.3.4.2 で説明した通りである。

過酸化水素処理を行った繊維の脱リグニンについては、写真 12 は 1% 過酸化水素処理した繊維の断面、写真 13 は 2% の過酸化水素処理、写真 14 は 4% 過酸化水素処理を行った繊維の断面を紫外線顕微鏡で観察した結果を示している。三つの写真を比較してみると、過酸化水素の添加量に関係なく一様にセルコーナーでは強い紫外線の吸収が、また、繊維壁内部には均一な吸収が認められた。

これらの繊維は CTMP (写真 8) と全く同じリグニン分布を示している。これは、図 4.1 に示した過酸化水素処理による脱リグニン度が小さいという事実とよく一致している。高収率パルプの過酸化水素漂白 (4% 添加率) でパルプ中の全リグニンの約 10% 程度が分解、溶出し、パルプのリグニン含有率として 2~3% の減少をもたらすことが SPITTER<sup>(57)</sup>らによって報告されているが、それでも過酸化水素漂白は他の漂白法に比べて脱リグニンが極めて少く、保存漂白と呼ばれている所為でもある。

次に、オゾン処理後に過酸化水素処理したときの残留リグニンの組織内における変化を明らかにするため、O-P 二段処理パルプの繊維断面を紫外線顕微鏡で観察した。

写真 15 は 30 分間のオゾン処理後、1% 過酸化水素で処理した繊維の断面の紫外線顕微鏡写真である。繊維壁は細胞間層から 2 次壁中央部にかけて、またルーメン側のリグニンが溶出して、両方は紫外線をほとんど吸収しなくなる。しかし、ここで重要なことは、繊維壁のルーメン側に紫外線を吸収していない帯状の領域が過酸化水素処理したパルプだけに認められることで、これは過酸化水素処理によってこの部位からリグニンが溶出していることを示している。このルーメン側における紫外線の非吸収領域は過酸化水素添加率を増加させるほど広がっていくのが認められた。しかしながら、オゾン処理によって形成した繊維壁外層部の非吸収帯は過酸化水素処理によって広がることはない。

写真 16 は 30 分間のオゾン処理後、2% 過酸化水素で処理した繊維の断面、写真 17 はオゾン処理後、4% 過酸化水素で処理した繊維の断面の紫外線顕微鏡写真を示した。写真 15 とほとんど同じ傾向で、繊維から脱リグニンされることを示している。

結果的に、リグニンはオゾン処理によって繊維壁の外層から溶出し、そして過酸化水素処理によって繊維壁の内層からも溶出して、繊維壁における吸収領域が細胞壁中央部に帯状に残され、この領域に偏在してしまうことになる。

この現象を説明するには、2つの理由が考えられる。一つは、一部のオゾンが壁孔を通



ってルーメンに入り、2次壁内層から中層に向けて組織内に拡散して、その組織に存在するリグニンはある程度低分子化、親水性化するが、オゾン処理後の1%水酸化ナトリウム水溶液処理では溶出ししない。その後の過酸化水素処理によって残留リグニンがさらに酸化され、溶出されるに至ったという考え方である。しかしながら、この考えはオゾン処理で形成された繊維壁外周部の脱リグニン領域が、過酸化水素処理によって拡大されないという事実を説明できない。

もう一つは、オゾン処理によってルーメン側の繊維壁のリグニンを溶出しやすい構造になっているが、その後の1%水酸化ナトリウム水溶液で溶出することではないという点は上記と同じであるが、過酸化水素処理はpH 11のアルカリ性溶液下で70℃の加温を行って処理するので、この条件下では溶液の組織内への浸透も大きくなり、ある程度酸化したリグニンに対する溶解度が高くなって、ルーメン側からもリグニンが溶出するに至ったという考え方である。

いずれにせよ、ルーメン側からの脱リグニンは過酸化水素かあるいは加温状態のアルカリ性溶液かどちらかがしていることは間違いのないと思われる。

写真18は、4%過酸化水素処理後30分間オゾン処理を行った繊維の断面の紫外線顕微鏡の写真である。オゾン処理パルプの繊維(写真11)と同じリグニン分布を示している。これは過酸化水素処理ではパルプからの脱リグニンはほとんどなく、原料のCTMPと同じリグニン分布を示していることを先に述べたが、CTMPをオゾン処理したパルプのリグニン分布と類似した結果になっている。

過酸化水素-オゾン処理シーケンスにおいては、CTMP繊維中のリグニンがまず過酸化水素処理で化学的な変化を起こして、次いでオゾン処理によって脱リグニンが促進されることが期待されたが、結果的には過酸化水素の脱リグニンへの効果的な影響は図4.1に示したように認められなかった。それに比べてオゾン-過酸化水素処理シーケンスにあっては、オゾン処理は繊維表面のリグニンを溶出する強いtopochemical effectを示すとともに、その後の過酸化水素処理に対しても繊維壁のルーメン側のリグニンを溶出するtopochemical effectを起こさせる作用があるような結果を示した。

#### 4.3.4 抽出操作による繊維からの脱リグニンの組織的観察

前述したように、二段処理シーケンスにおけるオゾン-過酸化水素処理の場合は後段の過酸化水素処理によって繊維細胞壁のルーメン側のリグニンが溶出する。

この現象を説明するものとして考えられる二つの理由は4.3.3で説明した。この二つの考え方のどちらが正しいのか明らかにするために、オゾン処理パルプを表4.2に示されている条件で抽出操作し、この抽出パルプの繊維細胞壁からの脱リグニンの状態を紫外線顕微鏡で観察した。また、各抽出操作によるリグニンの溶出とこの繊維細胞壁からの脱リグニンの状態をオゾン-過酸化水素二段処理による繊維細胞壁からの脱リグニンと比較して検討した。

写真19は重亜硫酸ナトリウム前処理の収率89.0%のCTMP繊維の断面である。繊維細胞壁の全体及びセルコーナーに紫外線の吸収が認められ、それらの部位にリグニンが存在して

いることを示している。

写真 20 は CTMP を 30 分間オゾン処理し、抽出処理を行っていない繊維の断面である。繊維壁の一部分 (矢印) は紫外線の吸収が認められないが、細胞壁内はほとんど紫外線の吸収を示した。オゾン処理だけでは繊維細胞壁からの脱リグニンが難しく、脱リグニンを向上させるには抽出処理が必要であることが明らかにされた。

写真 21 はオゾン処理した繊維を水 (蒸留水) で 1 時間室温下で抽出を行った繊維の断面である。繊維壁の外側に紫外線非吸収領域が認められるが、繊維壁外側の a 側と b 側の非吸収領域が異なることを示した。すなわち、繊維の a 側は 2 次壁の中間部まで脱リグニンしているが、b 側は細胞壁のリグニンの溶出が認められず、細胞壁中のリグニンが部分的に溶出していることが認められた。

同じ条件で処理時間を長くし、6 時間処理した繊維 (写真 22) は写真 21 とほとんど同じ紫外線の吸収を示したが、24 時間処理した繊維 (写真 23) は繊維壁表面から 2 次壁中層部まで紫外線非吸収領域を示し、ルーメン側にも同じく紫外線非吸収領域を示した。

過酸化水素処理時の温度と同じように、オゾン処理した繊維を 70℃ の熱水で抽出処理を行った。写真 24 は水を用いて 70℃ で 1 時間抽出処理を行った繊維の断面である。紫外線非吸収領域は繊維細胞壁表面とともにルーメン側にも示されている。時間を長くして、3 時間抽出処理を行った繊維 (写真 25) は、繊維細胞壁表面には 1 時間処理した繊維とほとんど同じであるが、ルーメン側の非吸収領域はいく分拡大しているように見える。6 時間処理した繊維 (写真 26) は 1、3 時間処理した繊維と比べて繊維細胞壁のルーメン側の非吸収領域はさらに広がっていることを示した。

以上のように 70℃ で行った抽出処理において、処理時間が変化しても繊維細胞壁の表面側における紫外線非吸収領域はほとんど変わらなかったが、ルーメン側の紫外線吸収領域は時間の経過とともに拡大していくことが認められた。従って、繊維壁からの脱リグニンは繊維細胞壁の表面とルーメン側でともに行われるが、抽出時間を長くしたり温度を高くするとルーメン側のリグニンの溶出が促進されることになる。

オゾン処理したパルプ繊維の水酸化ナトリウム水溶液による抽出処理は溶液の濃度、時間、温度別に検討した。

写真 27 はオゾン処理した繊維を 1% 水酸化ナトリウム水溶液で室温下 1 時間抽出を行った繊維の断面である。紫外線非吸収領域は繊維壁の表面から層状に 2 次壁の中層部まで示されている。これは 3 章で前述したオゾン処理と同じ条件であり、3.3.4.1 で詳しく説明した。

同じ濃度で室温下、3 時間抽出した繊維 (写真 28) は繊維細胞壁の外側の非吸収領域は変化しなかったが、ルーメン側の非吸収領域は広がっている。さらに、6 時間抽出した繊維 (写真 29) では、非吸収領域は繊維細胞壁の外側とルーメン側にかけて広くなり、2 次壁中層部には散在的に紫外線吸収領域の存在を示した。

処理温度については、70℃、1%水酸化ナトリウム水溶液で時間別に抽出を行った。写真30は1%水酸化ナトリウム水溶液で1時間抽出した繊維の断面である。紫外線非吸収領域は繊維細胞壁の表面とルーメン側で示されている。抽出時間を長くして、3時間抽出した繊維（写真31）は繊維細胞壁の表面とルーメン側からの非吸収領域が広がっていることを示し、1時間抽出した繊維と比べて繊維細胞壁の表面よりルーメン側の非吸収領域が広がっていることが認められた。

抽出時間の長い6時間抽出した繊維（写真32）は、紫外線非吸収領域は繊維細胞壁の全体にかけて広くなり、2次壁中層部にわずかな吸収領域が認められた。

3時間以上の抽出は部分的であるが、繊維細胞壁の表面からルーメン側まで連続した非吸収領域（写真31, 32の矢印）が認められた。

オゾン処理した繊維の水酸化ナトリウム水溶液抽出による繊維からの脱リグニンは時間、溶液の濃度、温度に影響することが認められた。すなわち、1%水酸化ナトリウム水溶液の場合は抽出時間が1時間以上で、溶液の濃度の場合は2%以上で、繊維細胞壁の表面とともにルーメン側のリグニンが溶出することが認められた。

オゾン処理した繊維の亜硫酸ナトリウム水溶液による抽出については抽出時間及び温度について検討した。

写真33はオゾン処理した繊維を1%亜硫酸ナトリウムで室温下1時間抽出した繊維の断面である。複合細胞間層から2次壁外層部にかけて紫外線の非吸収領域を示し、2次壁からルーメン側までの領域は吸収があることを示している。

同じ条件で、3時間抽出した繊維（写真34）と6時間抽出した繊維（写真35）では、繊維細胞壁の外側の非吸収領域は1時間抽出した繊維と同程度であることを示したが、ルーメン側の非吸収領域は処理時間が長くなるにつれて拡大していくことを示した。

以上のことから、亜硫酸ナトリウム水溶液による繊維からの脱リグニンは、抽出初期には繊維細胞壁の外側からリグニンが溶出し、その後はルーメン側のリグニンが溶出することが明らかにされた。

写真36は1%亜硫酸ナトリウム水溶液で抽出温度を70℃として1時間抽出した繊維の断面である。この繊維の紫外線の吸収領域は2次壁中層部に輪状で示されている。非吸収領域は繊維細胞壁の外側とルーメン側に示されている。そして、3時間抽出した繊維（写真37）は写真36と同じ傾向を示している。時間を長くして、6時間抽出した繊維（写真38）は1, 3時間抽出した繊維と同じ吸収領域を示したが、この繊維と比べて繊維細胞壁外側とルーメン側の非吸収領域は拡大している。

70℃での亜硫酸ナトリウム水溶液抽出は室温で抽出した繊維と同じ様式で繊維からリグニンが溶出されることを示したが、3時間以上の抽出では2次壁中層部までリグニン溶出部位が広がることを示した。

以上の結果、オゾン処理による繊維壁からの脱リグニンについて次の様に考察した。オゾンは繊維表面から繊維壁内部に向かって拡散、浸透し、リグニンと反応してリグニン分子中の側鎖の二重結合や芳香族を解裂し、低分子化と親水化をもたらす。同時に、繊維壁を貫いて繊維の外部と内腔側を連絡している壁孔を通して、オゾンは内腔側からも繊維壁と接触し、繊維壁中央部へ拡散浸透して、上記同様の反応を行う。

こうして、低分子化し、親水性化したオゾン酸化リグニンはオゾン処理後の抽出操作で繊維壁から溶出する。この時、抽出液の繊維壁内部への浸透性、組織に対する膨潤性、オゾン酸化リグニンに対する親和性などによる違いから繊維壁からのリグニン溶出挙動に差異が生ずる。

従って、オゾン-過酸化水素の二段処理で認められた繊維壁からの脱リグニンにおいて、内腔側からの脱リグニンは過酸化水素処理で用いられる pH 11 の熱アルカリ溶液による抽出効果によってもたらされたものと考えられる。

#### 4.4 結 言

高収率パルプの一つの欠点である色戻りを抑制し、白色度を向上させることを目的として、ウダイカンバ重亜硫酸ナトリウム処理 CTMP を用いて、オゾン (O)、過酸化水素 (P) の一段処理及び O-P、P-O の二段処理を行った。各一段処理と二段処理シーケンスにおけるシートの物理的性質及び光学的性質の変化を比較検討し、繊維からの脱リグニンなどの組織化学的性質の変化を観察した。その結果、次の結論を得た。

オゾン、過酸化水素の二段処理における収率の低下と脱リグニンは、その多くはオゾン処理段によって引き起こされることが明らかにされた。

O-P 二段処理による物理的性質の向上はほとんどオゾン処理段で起こり、過酸化水素処理段の効果は認められなかった。一方、過酸化水素処理の目的となる光学的性質の改質については、白色度の増加とともに色戻りも大きく抑制され、上級紙の原料として利用される可能性を示した。シーケンスとしては過酸化水素-オゾン処理よりもオゾン-過酸化水素処理の方が効果的であることが明らかにされた。

組織化学的性質の変化では、オゾン-過酸化水素の二段処理シーケンスにおいて過酸化水素処理段でも脱リグニンが起こり、この場合、繊維壁のルーメン側からリグニンの溶出が起きていることが認められた。オゾン処理は強い topochemical effect を示すとともに、その後の過酸化水素処理に対しても繊維壁のルーメン側のリグニンを溶出するというような topochemical effect をもたらすような結果を示した。

オゾン処理後の抽出操作による繊維からの脱リグニンの様式は抽出溶液の種類及び pH により異なることが認められ、抽出処理時間、水溶液の濃度、温度は繊維細胞壁のルーメン側のリグニン溶出に大きく影響を与えた。この脱リグニンの様式はオゾン処理パルプを過酸化水素処理したときの脱リグニンの様式とよく似ており、過酸化水素処理時の脱リグニンが処理液の

弱アルカリ性あるいは温度 (70℃) によって引き起こされていることを示した。

## 総 括

本研究は、広葉樹材から高収率で高品質のパルプを製造することを目的として、ウダイカンバとミズナラを用い、化学的に前処理を行う CTMP 法を採用した。

CTMP は化学的前処理によりチップを軟化させてから、熱を加えて解繊するために軟化効果が TMP に比べてさらに高められる。従って、短繊維化は起きず、フィブリル化が進んだ柔軟な長繊維が多く、ファインは高い結合性を示す。この理由から、繊維間結合力が高くなり、強度的性質のより優れたパルプを与えることになる。

しかし、CTMP の原木として利用できる樹種はポプラ、ヤナギ、カンバ、一部のユーカリなどの低比重のものがほとんどである。高比重の樹種についても化学的前処理条件 (薬品、蒸解条件)、解繊条件などを検討して、利用樹種を全広葉樹材までに範囲を広げなければ資源的、経済的に有効とはならない。

酸性亜硫酸ナトリウム処理では細胞間層よりも細胞壁のリグニン除去率が高いが、重亜硫酸ナトリウム処理では細胞壁と細胞間層のリグニン除去率に差がないことを示した。この両処理における違いは、リファイニングによる木材組織の解裂や離解した繊維の表面構造、このときに生ずる微細繊維の性質などに大きく影響を与える。

化学的前処理チップのリファイニング適性は良好で、消費エネルギー、繊維長分布とも、パルプ収率を考慮にいれば、充分満足できる結果が得られた。

パルプシートの強度は収率 90 %レベルのものでも針葉樹 TMP に比べてかなり高く、樹種ではミズナラよりウダイカンバが、処理法では酸性亜硫酸ナトリウムより重亜硫酸ナトリウムの方が高い強度を示した。これらの結果より、広葉樹材からもかつ紙力増強用として新聞用紙に 2, 3 割添加される KP を軽減することが可能であることが明らかにされた。

しかしながら、より広範な用途で広葉樹 CTMP を利用するためには、さらに高品質の紙に対応し得るようにパルプを改質しなければならない。

その改質法として酸化力が強いオゾンでパルプ処理する方法を用いた。本研究に用いられたオゾン処理条件は、オゾン供給量の 90 %以上を短時間にパルプとの反応において消費させることができ、気-固相の不均一反応における反応効率の問題は解消された。

オゾン処理による CTMP 繊維からの脱リグニンは繊維壁の外側から段階的に起こり、処理時間とともに層状の脱リグニン領域が繊維壁内部に向けて拡大していくこと (topo-chemical effect) が認められた。なお、細胞壁中の残留リグニンはグアヤシル核に富み、シリングルリグニンが優先的に溶出されることを示唆した。また、細胞壁中の非脱リグニン領域の外層部やルーメン側に残留するリグニンも質的、量的に変化を受けていることが示された。

オゾン処理初期の繊維表面からの脱リグニンによってパルプは親水性を増すとともに柔軟

性の付与により叩解性が向上した。従って、2次リファイニングに要するエネルギーは未処理パルプのそれに比べて大きく軽減することができた。この繊維表面からの脱リグニンにより繊維間結合力が増加し、また繊維壁中の脱リグニンにより繊維の柔軟性が向上して繊維間結合面積は大きくなる。これらの結果、パルプシートの強度は大きく増加した。なお、オゾン処理効果は樹種及び前処理法に影響されることなく、全てのパルプで処理効果が認められた。従って、CTMP のオゾン処理による改質が効果的であることが明らかにされた。

オゾン処理 CTMP は、強度的には十分使用に耐える状態に改質されているが白色度の向上は認められず、また色戻りは大きい。

過酸化水素は GP, TMP などリグニンを多く含む高収率パルプの漂白に用いられ、リグニンを溶出することなく、リグニン中の着色構造だけを酸化分解することによって白色度を増加させる漂白剤である。これをオゾン処理後の漂白に適用した。

二段処理による物理的性質の向上はほとんどオゾン処理段で起こり、過酸化水素処理段では認められなかった。しかしながら、過酸化水素処理によって光学的性質は大いに改質され、白色度の増加とともに色戻りも大きく抑制された。

以上からオゾン-過酸化水素処理を応用することで広葉樹 CTMP を上級紙の原料として利用する可能性が示された。シーケンスとしては過酸化水素-オゾン処理よりもオゾン-過酸化水素処理の方が効果的であることが明らかにされた。

一方、オゾン-過酸化水素処理シーケンスにおける繊維からの脱リグニンの様式は、繊維壁の表面とルーメン側からリグニンの溶出が認められた。すなわち、オゾン処理後、過酸化水素処理で繊維壁のルーメン側のリグニンを溶出することが観察された。

この原因を究明するために、オゾン処理後、水、水酸化ナトリウム水溶液、亜硫酸ナトリウム水溶液で抽出操作を行った。

抽出操作による繊維からの脱リグニンの様式は、抽出処理時間、温度が繊維細胞壁のルーメン側のリグニン溶出に大きく影響を与えた。この脱リグニンの様式はオゾン処理パルプを過酸化水素処理したときとよく似ており、過酸化水素処理による脱リグニンが処理液のアルカリ性あるいは温度 (70°C) に大きく依存していることを示した。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たり、暖かい御指導、数多くの有益な助言をいただきました北海道大学農学部林産学科林産製造学講座の香山彊元教授、寺沢実教授、三浦清助教授、直接の御指導と有益な助言をいただきました小島康夫助手に深甚の謝意を表します。

また、紫外線顕微鏡や走査電子顕微鏡の使用に御指導、有益な助言をいただきました同大林産学科木材理学講座の深沢和三教授、大谷諄助教授、高部圭司助手(現、京都大学)、船田良助手、大学院生の皆に深甚の謝意を表します。

なお、多くの機器の使用に際し、御指導及び有益な助言をいただきました同大学林産学科木材化学講座の笹谷直志教授、佐野嘉拓助教授、篩分け試験機など多くの機器を使用させていただきました同大学農学部附属演習林の川瀬清名誉教授、里中聖一元教授、氏家雅男教授に深甚の謝意を表します。

#### 引用文献

1. 大江礼三郎；木材・紙パルプ産業の未来予測シンポジウム講演集，37-65（1989）
2. 林産行政研究会；木材需給と木材工業の現況，226-242（1989）
3. GOLDSTEIN, G；International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 81-85（1989）
4. ATACK, D., HITNER, C. and STATIONWALA, M.L.；Svensk papperstidning, 81（5）, 164-176（1978）
5. ATACK, D., HEITNER, C. and KARNIS, A.；Svensk papperstidning, 83（5）, 133-141（1980）
6. HEITNER, C., ATACK, D. and KARNIS, A.；Svensk papperstidning, R78-R86（1982）
7. VIKSTRÖM, B. and HAMMAR, A.；Svensk papperstidning, 82（6）, 171-177（1979）
8. 小島康夫；北海道大学農学部演習林研究報告，40（3）, 539-562（1983）
9. BOUTELJE, J. and ERIKSSON, I.；Holzforschung, 38（5）, 249-252（1984）
10. SERVIZI, J.A. and GORDON, R.W.；Pulp and Paper CANADA, 87（11）, 42-46（1986）
11. WILSON, R.W., MURPHY, K.L. and FRENETTE, E.G.；Pulp and Paper CANADA, 88（1）, 31-35（1987）
12. LALIBERTE, D., SHALLHORN, P.M. and KARNIS, A.；Pulp and Paper CANADA, 88（3）, 94-100（1987）
13. SINKEY, J.D. and CHARTERS, M.T.；Tappi, 60（12）, 89-93（1977）
14. VIKSTROM, B. and NELSON, P.；Tappi, 63（3）, 87-91（1980）
15. MARTON, R., GOFF, S., BROWN, A.F. and GRANZOW, S.；Tappi, 62（1）, 49-53（1979）
16. NELSON, P.J., IRVINE, G.M., PURI, V.P. and Higgins, H.G.；Tappi, 65（8）, 84-87（1982）
17. GAVELIN, G. and LUNDEN, L.；Svensk papperstidning, 83（15）, 416-419（1980）
18. LAW, K.N., LAPOINTE, M. and VALADE, J.L.；Pulp and Paper CANADA, 86（3）, 101-106（1985）
19. WEGNER, T.H.；Tappi, 63（8）, 103-107（1982）
20. LINDHOLM, C.-A.；Papperi ja Puu-Papper och Trä, 59（1）, 17-26（1977）
21. LINDHOLM, C.-A.；Papperi ja Puu-Papper och Tra, 59（2）, 47-62（1977）
22. HEITNER, C., ATACK, D. and KARNIS, A.；Papperi ja Puu-Papper och Trä, 63（2）, 53-61（1981）
23. ALLISON, R., W.；Appita, 34（3）, 197-204（1980）
24. KIBBLEWHITE, R.P., BROOKES, D. and ALLISON, R.W.；Tappi, 63（4）, 133-136（1980）
25. ALLISON, R.W.；Appita, 32（4）, 279-284（1979）
26. 細川 純, 小林 武, 久保隆昌, 赤松 勳, 木村 裕；紙パ技協誌, 34（3）, 33-38（1980）
27. 小林 武, 細川 純, 久保隆昌, 赤松 勳, 木村 裕；紙パ技協誌, 34（4）, 58-62（1980）
28. 久保隆昌, 細川 純, 小林 武, 赤松 勳, 木村 裕；紙パ技協誌, 35（6）, 45-53（1981）
29. SOTELAND, N.；Pulp and Paper CANADA, 78（7）, T157-T160（1977）
30. SOTELAND, N.；Papperi ja Puu-Papper och Trä, 64（11）, 707-714（1982）
31. LINDHOLM, C.-A. and Gummerus, M.；Papperi ja Puu-Papper och Trä, 65（8）, 467-473（1983）
32. LIEBERGOTT, N.；Pulp and Papper Magazine of CANADA, 73（9）, 70-73（1972）
33. MOORE, W., EFFLAND, M., SINHA, B., BURDICK, M.P. and SCHUERCH, C.；Tappi, 49（5）, 206-209（1966）
34. 小島康夫, 香山 彊；木材学会誌, 29（9）, 602-610（1983）
35. 小島康夫, 香山 彊；木材学会誌, 31（1）, 20-27（1985）
36. 小島康夫, 桐生直樹, 香山 彊；日本木材学会北海道支部講演集, 11, 7-11（1979）

37. 小島康夫, 尹 承洛, 香山 彊, 堀野政司, 竹田昌史; 紙パ技協誌, **42** (2), 52-66 (1988)
38. 尹 承洛, 小島康夫, 香山 彊; 北海道大学農学部演習林研究報告, **46** (2), 405-424 (1989)
39. FERGUS, B.J. and GORING, D.A.I.; Pulp and Paper Mag. of CANADA, **70**(9), T314-322 (1969)
40. WOOD, J.R., AHLGREN, P.A. and GORING, D.A.I.; Svensk Papperstidning arg., **75** (1), 15-19 (1972)
41. 小島康夫, 尹 承洛, 香山 彊, 堀野政司, 竹田昌史; 紙パ技協誌, **42** (3), 49-60 (1988)
42. STONE, J.E. and SCALLAN, A.M.; Tappi, **50** (10), 496-501 (1967)
43. MCNAUGHTON, J.G., YEAN, W.Q. and Goring, D.A.I.; Tappi, **50**(11), 548-552 (1967)
44. AHLGREN, P.A., YEAN, W.Q. and Goring, D.A.I.; Tappi, **54** (5), 737-740 (1971)
45. 日本木材学会・化学編集委員会; 木材科学実験書II (化学編), 中外産業調査会, 151-153 (1985)
46. BORCHARDT, L.G. and PIPER, C.V.; Tappi, **53** (2), 257-260 (1970)
47. 日本木材学会・化学編集委員会; 木材科学実験書II (化学編), 中外産業調査会, 160-160 (1985)
48. Y.K OJIMA, S.L. YOON and T. KAYAMA; Mokuzai Gakkaishi, **34** (8), 697-701 (1988)
49. PROCTOR, A.R.; Pulp and Paper Mag. of CANADA, **75** (6), T210-T214 (1974)
50. Schuerch, C. J. Tappi, **21** (1), 13-21 (1967)
51. LANTICAN, D.M., CÔTÉ, W.A. Jr. and SKAAR, C.; I and EC product research and development, **4** (2), 66-70 (1965)
52. 小島康夫, 三浦 清, 香山 彊; 北海道大学農学部演習林研究報告, **35** (1), 165-184 (1978)
53. MANCHESTER, D.F., MCKINNEY, J.W. and PATAKY, A.A.; Svensk Papperstidning arg., **63**(20), 699-706 (1960)
54. LUNER, P. and SUPKA R.; Tappi, **44** (9), 620-624 (1961)
55. RANBY, B., KRINGSTAD, K., COWLING, E.B. and Lin, S.Y.; Acta Chemica Scandinavia, **23** (9), 3257-3259 (1969)
56. 尹 承洛; 北海道大学学位論文, 1990
57. SPITTER, T.D. and DENCE, C.W.; Svensk Papperstidning, **80** (9), 275-284 (1977)

### Summary

Two hardwood (birch and oak) chips were treated with bisulfite and acid sulfite prior to fiberization and chemi-thermomechanical pulps (CTMP) were produced from these treated chips in a laboratory defibrator. To upgrade the CTMP, some of the pulps were subjected to ozonization and extraction with various solvents before the second refining stage.

The chemical and physical properties of these pulps were determined as well as their bleachability with alkaline-hydrogen peroxide. Furthermore, changes in the distribution of lignin in the cell walls of the wood fiber by treatment with ozone and hydrogen peroxide were observed under a UV microscope, and UV spectra of the lignin remaining in the cell walls were measured by UV microscope spectrophotometry.

Chemical pretreatments of chips made the wood more flexible and greatly improved the quality of the pulps.

The yield and lignin content of the ozonized pulps decreased with increases in the rate of ozone consumption. A large portion of the dissolved material from the pulps by ozonization and extraction with various solvents consisted of lignin degradation products. Therefore, it was concluded that lignin reacted with ozone selectively and was almost completely dissolved from the pulps.

The energy required for the second refining to reach a specified freeness was rapidly decreased by ozonization of pulps for 5 min.



Sheet strength properties of these ozonized pulps were higher than those of conventional CTMP. Particularly, a remarkable increase in tensile index was found in this study.

The transverse sections of the cell walls of ozonized fiber were observed under the UV microscope at 280 nm which showed that lignin was dissolved stepwise from the outermost layer of the cell wall by ozonization. Elongation of the ozonization time led to an increase in the area of the lignin free region in the cell wall. No difference was found in the mode of delignification between the pulps from birch and oak. The UV spectra of the residual lignin in ozonized pulps showed that lignin remaining in the cell wall after ozonization was subjected to chemical change through ozonization.

The PC number of ozonized pulps was significantly decreased by hydrogen peroxide bleaching. Lignin remaining at the lumen side of the cell wall after ozonization was found to be dissolved with alkaline hydrogen peroxide.

### Explanation of photographs

- Photo 1.** A UV photomicrograph of the birch wood.
- Photo 2.** A UV photomicrograph of the birch chip (yield 90) pretreated bisulfite.
- Photo 3.** A UV photomicrograph of the birch chip (yield 70) pretreated bisulfite.
- Photo 4.** A UV photomicrograph of the birch chip (yield 55) pretreated bisulfite.
- Photo 5.** A UV photomicrograph of the birch chip (yield 90) pretreated acid sulfite.
- Photo 6.** A UV photomicrograph of the birch chip (yield 70) pretreated acid sulfite.
- Photo 7.** A UV photomicrograph of the birch chip (yield 55) pretreated acid sulfite.
- Photo 8.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber.
- Photo 9.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with ozone for 5 min.
- Photo 10.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with ozone for 15 min.
- Photo 11.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with ozone for 30 min.
- Photo 12.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with 1% hydrogen peroxide.
- Photo 13.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with 2% hydrogen peroxide.
- Photo 14.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with 4% hydrogen peroxide.
- Photo 15.** A UV photomicrograph of the CTMP fibers treated with 1% hydrogen peroxide after ozone treatment.
- Photo 16.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with 2% hydrogen peroxide after ozone treatment.
- Photo 17.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with 4% hydrogen peroxide after ozone treatment.
- Photo 18.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with ozone after 4% hydrogen peroxide treatment.
- Photo 19.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber.
- Photo 20.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber after ozonation (without extraction).
- Photo 21.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with water for 1 hour at room temperature after ozonation.
- Photo 22.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with water for 6 hours at room temperature after ozonation.
- Photo 23.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with water for 24 hours at room temperature after ozonation.

- Photo 24.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with water for 1 hour at 70°C after ozonation.
- Photo 25.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with water for 3 hours at 70°C after ozonation.
- Photo 26.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with water for 6 hours at 70°C after ozonation.
- Photo 27.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with NaOH solution for 1 hour at room temperature after ozonation.
- Photo 28.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with NaOH solution for 3 hours at room temperature after ozonation.
- Photo 29.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with NaOH solution for 6 hours at room temperature after ozonation.
- Photo 30.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with NaOH solution for 1 hour at 70°C after ozonation.
- Photo 31.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with NaOH solution for 3 hours at 70°C after ozonation.
- Photo 32.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with NaOH solution for 6 hours at 70°C after ozonation.
- Photo 33.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution for 1 hour at room temperature after ozonation.
- Photo 34.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution for 3 hours at room temperature after ozonation.
- Photo 35.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution for 6 hours at room temperature after ozonation.
- Photo 36.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution for 1 hour at 70°C after ozonation.
- Photo 37.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution for 3 hours at 70°C after ozonation.
- Photo 38.** A UV photomicrograph of the CTMP fiber treated with Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution for 6 hours at 70°C after ozonation.

