HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高収率パルプの製造とその性質
Author(s)	小島, 康夫
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 40(3), 539-562
Issue Date	1983-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21094
Type	departmental bulletin paper
File Information	40(3)_P539-562.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

高収率パルプの製造とその性質*

小 島 康 夫**

Production of High Yield Pulps and their Properties*

By

Yasuo KOJIMA**

目　　次

第1章 序　　論 …… 539
第2章 ポストトリートメントによる TMP の改質について …… 542
2.1 緒　　言 …… 542
2.2 実　　験 …… 544
2.3 結果と考察 …… 544
2.4 結　　言 …… 547
第3章 CTMP 法による TMP の改質について …… 547
3.1 緒　　言 …… 547
3.2 実　　験 …… 549
3.3 結果と考察 …… 550
3.4 結　　言 …… 560
参 考 文 献 …… 561
Summary …… 562

第1章 序　　論

ここ20数年間，高度経済成長の中で，紙パルプ産業は飛躍的な発展を遂げてきたが，近年の激動する社会の中で状況は急変し，新たな展開を強いられる事になってきた。すなわち，環境基準に対応し得る設備の改善とパルプ製造法の技術革新，さらにパルプ原料た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が必迫した問題となってきているのである。

GP を主体とした従来のメカニカルパルプは無公害で高収率であるという点で優れてはいるが，強度的性質が貧弱で，その用途も新聞用紙などの狭い範囲に限られている。

1968 年頃から，1次リファイニングを加圧下 (120～130°C の温度に相当) で行う，サーモ

* 1982年8月31日受理 Received August 31, 1982.

** 北海道大学農学部林産製造学研究室
Laboratory of Chemical Technology of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

メカニカル法（いわゆるTMP法）が現われ，GPに比べて高い強度を有するパルプとして需要が急伸し，その用途の拡大も期待される様になってきた。

この高温加圧下でリファイニングを行う方法は新らしい方法ではなく，1930年代にボード用パルプの製造法として開発されたものである。

しかしながら，このボード用パルプの製造条件は170～190°C下でのリファイニングを行うもので，リグニンのガラス転移点（リファイニング条件下では120～135°C）よりもかなり高く，繊維はリグニン部分が多い細胞間層と1次壁のところで離解され，1次リファイニング後に温度が低下すると，ガラス状になったリグニンが繊維表面をコーティングした形になってしまう。このために，2次リファイニング以降のパルプの叩解性が悪く，フリーネスも低下し難くなり，動力消費量も多くなる。

Atack[1]によれば，115°Cでプレスチーミングした後にリファイニングを行うと，170°Cの場合より動力消費量が少なく，またフリーネスを容易に低下させる事ができ，白色度の低下も少なくなる。さらに彼は，115°Cでのリファイニングでは繊維の分離が2次壁で起こり，リボン状の繊維が得られる事を認めている。

この様なパルプの形態的性質に関する理由とリファイニング温度が低いという動力消費に関する理由から，現在のTMPのリファイニング温度は，ボード用パルプ製造で用いられている温度よりも低い110～140°Cで行われている訳である。

TMPの特徴はこの処理温度に帰因しており，この処理温度はリグニンのガラス転移点付近で行い，繊維の分離が2次壁で起こり，リボン状繊維やフィブリルが生成しやすくなる。さらに，TMPでは予めチップが加熱され軟化しているので，リファイニング中に破壊する繊維を少なくする事ができる。従って，結束繊維が少なく繊維長の長い繊維が多く得られ，強度的性質の優れたパルプが製造される原因となっている。しかしながら，TMPはGPに比べて，白色度，不透明度，比散乱係数などで劣った性質も有しており，現在の問題点のひとつとされている。

さて，TMPはその優れた品質を生かし，新聞用紙中の化学パルプの配合量を減少させたり，化学パルプが主体となっている他の印刷用紙等への利用が検討されてきている訳であるが，現行の方法で得られるTMPでは，まだその用途の拡大も大きく制限されている。

高収率で高品質のパルプを製造するには，繊維形態が完全で，かつ結束繊維を含まないパルプを得る必要があり，このためには，木材を軟化して繊維軸に平行な剪断応力によって破壊しやすい状態とする事が重要である。この手段としては，熱，あるいは化学薬品によって中間層リグニンの軟化や溶出を行う事が考えられる。TMP法はこの熱による木材の軟化を利用したものであり，これに化学薬品処理を組合わせる方法が現在のTMP改質法の中心的研究テーマとなっている。

この様な，機械的処理と化学薬品処理を組合わせた方法は，GPの動力原単位あるいは品

質改良を目的として木材丸太を薬品処理する，いわゆるSCP法の一種として古くから提案されており，現実に1950年にこの方法でパルプが製造されている。

しかし，ここでの方法はSCP法というより現在のCGP法に相当するもので，両者の区別は一般に収率で行われ，60～80%収率のチップを機械処理したものをSCP，80～90%収率のチップを機械処理したものをCGPとして区別されている。これらのSCP法やCGP法は，原木資源の枯渇から，パルプ原料を針葉樹から広葉樹に切替える必要に迫られて発展してきたもので，針葉樹材を用いた場合でもその用途は主に新聞用紙原料あるいは中芯原料であり，化学パルプの代替としての考え方は少ないものであった。無論，この理由は，木材の解繊がGP法やRGP法で行われているため，繊維の本質的な改良と充分な強度的向上が得難いという事もひとつではある。

この様な従来のSCP法の基礎的な知見に基づき，新たな解繊法であるTMP法を取り入れた方法が現在研究されているCTMP法である。このCTMP法の場合でも，細胞相互間の結合力を弱めるために，化学処理によって木材組織を軟化し，機械的解繊処理の際に起こる細胞壁の破壊あるいは損傷を防ぐ方法が用いられている。

木材組織を軟化する手段としては，加熱，膨潤，木材成分の1部除去，リグニンの親水性化などの方法が知られており，CTMP法では，加熱と化学的方法の組合わせとして考える訳である。

CGP法やSCP法などで，現在工業的に採用されている化学処理法は以下の通りである。

1) 室温付近で苛性ソーダ水溶液を用いる方法 (冷ソーダ法)

2) 亜硫酸ナトリウムまたは亜硫酸アンモニウムを主要薬品として用いる方法 (中性サルファイト法)

3) 亜硫酸水素マグネシウムを用いる方法 (バイサルファイト法)

4) カルシウムあるいはナトリウムベースの酸性サルファイト蒸煮液を用いる方法 (サルファイト法)

5) クラフト法の緑液を用いる方法 (緑液法)

6) 水酸化ナトリウムあるいは炭酸ナトリウム溶液を用いる方法 (サルファーフリー法)

この様な現行のCMP法に基づいて，CTMP法の化学的前処理法が検討されているのである。

上述してきたCMP法やCTMP法は，リファイニングに先立つ化学的処理を行うものであるが，リファイニングの後に化学的処理を行う，いわゆるポストトリートメント法もメカニカルパルプの改質法として提案されている。これは，多量のリグニンを含むメカニカルパルプは繊維が剛直で，フィブリル化に対して抵抗性を示すために，繊維間の結合面積の少ない，強度的性質の劣る紙を与えるので，このパルプ中のリグニンに親水性基を導入してパルプの膨潤性を高め，ひいては可塑性を強める事により，紙の強度的性質を改善する事を目的としている

のである。しかし，このポストトリートメント法はGPを対象として研究されてきたもので，TMPを対象とした研究はまだ日が浅く，最近になって，化学後処理にオゾンを用い，結束繊維の改質を行う方法などが研究され始めてきている。

本研究は，化学パルプの用途の1部を代替し得る強度と光学的性質を有する高収率パルプの製造を目的とするもので，上述した従来の改質法を基礎に，TMPの化学的前処理や後処理による改質を中心に研究を行ってきたものである。

後処理法では，親水性基であるスルホン基をパルプ中に導入して改質を行うもので，主として繊維間結合力が増加すると期待された。

前処理法では，前処理薬液や収率によってリファイニング時でのパルプの挙動や得られるパルプの物理的性質にどの様な影響が及ぼされるか検討を行ったもので，種々の前処理薬液で処理したチップの開裂機構やファインの生成機構，リファイニング時での強度的性質の変化，それに繊維長分布の変動を比較し，各前処理法の特徴づけを行った。さらに，この様な方法によって得られたパルプの過酸化水素による漂白性についても検討を行った。

第2章　ポストトリートメントによるTMPの改善について

2.1　緒　　言

ポストトリートメント法はメカニカルパルプの改質法のひとつとして考えられてきており，特に強度的性質の向上という意味において，パルプ繊維の柔軟性と結合性を改善する事を目的とするものである。

このポストトリートメントの対象として主にGPが扱われてきており，これに関連していくつかの研究が報告されてきた。

古くは1966年に報告されたDAHM[2]の研究がある。彼はスプルースGPをアルカリ処理し，引張り強さの増加を認めたが，アセトンなどの溶剤抽出で得られる強度の向上ほどではなく，それと比較し得る程度の強度をアルカリ処理で得るためにはかなりの収率と白色度の低下を招く事になると報告している。さらに彼はGPを種々の条件下で亜硫酸ナトリウム処理し，その結果，処理温度90°C，パルプ濃度2%，亜硫酸ナトリウム濃度3%，pH 8.5でかなり良い結果を得た。この場合，収率，白色度でいくらかの低下を招くが，引張り強さでは未処理に比べて30%増加し，同様に破裂強さも増加した。しかしながら，引裂き強さにおいて増加は認められず，彼はこの理由として，引裂き強さは解繊の条件に大きく依存するためであるとしている。

また，BACHORIK[3]は過酢酸や亜塩素酸ナトリウムといった酸化剤による高収率パルプの改質が強度的改善をもたらす事を示し，この場合でも，引裂き強さより引張り強さや破裂強さにおいて大きな増加が認められた。この時，脱リグニン度6%以内の処理では，シート強度の増加は主としてパルプ中に導入されるカルボキシル基によるもので，脱リグニン度6%以上になると，脱リグニンそれ自体がシート強度の大きな原因となる事も示された。

最近, ROTHENBERG ら[4] は, 市販 GP の気相オゾン処理と過酢酸処理及び酸性亜塩素酸ナトリウム処理におけるポストトリートメント効果の比較検討を行っている。彼らによると, オゾン処理に比べて過酢酸処理は脱リグニン度が大きく, 酸性亜塩素酸ナトリウム処理ではさらに著しい脱リグニン度を示した。また, これらの処理によってパルプ中のカルボキシル基量が増加し, それぞれの処理で前処理収率 98% 前後のときに, 未処理パルプの 2~4 倍のカルボキシル基を含むようになる事が示された。強度的には, 引裂き強さではわずかの向上しか得られなかったが, 期待された様に, 引張り強さと破裂強さで大きな向上が認められた。彼らはこの様な酸化剤処理によるパルプの強度的改善の理由を次の様に考えている。

酸化剤処理によってリグニンマトリックス中の芳香核の開裂がもたらされ, それは繊維の柔軟性を増加させ, さらに炭水化物を繊維表面に露出させて, より高い結合シートを与えるものであり, パルプ中への親水基の導入による新たな結合部位の効果は小さい。

以上, GP を主体としたポストトリートメント法によるパルプの改質に関する研究をいくつか紹介してきたが, GP の性質はその繊維形態に依存する場合が多く, ポストトリートメントによる改質の程度に制限を与えるものである。

メカニカルパルプのもう一端を担う TMP のポストトリートメントに関する研究は少ないが, TMP は GP に比べて損傷の少ない, より完全な長繊維を多く含んでおり, また引裂き強さも大きい。このために, さらに繊維間の結合強度を高める事により, 良質なパルプが得られると期待される。

この TMP のポストトリートメント法の研究で, GUMMERUS ら[5] は, GP を処理する場合, 全パルプを処理するより長繊維部分だけを処理し再混合すると良質なパルプが得られるという LINDHOLM ら[6] の研究結果に基づき, TMP の全パルプを処理するのではなく, Bauer-McNett 型篩分け試験機による 30 メッシュ留分だけを二酸化塩素処理し, その効果について検討している。

KIBBLEWHITE ら[7] も TMP のオゾン処理効果について検討を行っている。彼らによると, オゾンは TMP 繊維の表面とファイン部分を選択的に改質し, その結合性を高めるもので, オゾン処理によってもたらされるシートの強度的性質の向上は繊維形態よりも繊維表面の結合性の増加に関連するものであると指摘している。また, パルプのオゾン化に伴って増加するシートの強度的性質は結合面積の増加よりも結合強度の増加に依存すると結論づけている。

この様に, TMP のポストトリートメント法に関する研究は少ないが, 他の高収率パルプでの実験結果も考慮に入れて検討してみると, TMP 中の化学成分の一部除去による改質は長繊維部分についてその効果が期待されるが, すべての繊維部分に対しては良い結果を望めない。むしろ, TMP 中の化学成分に効果的な化学変化を与えて, パルプの強度的改質を行う方が良い様である。このためには, 酸化剤によるカルボキシル基の導入, スルホン化剤によるスルホン基の導入といった, 親水基のパルプ中への導入による化学変化が望ましい。上述した様に, GP

等でのスルホン化による改善は研究されているが，TMP では酸化剤による改善の研究にとどまっている。

本研究は TMP のスルホン化によるパルプ強度の改質を行い，それが pH や温度にどう依存するのか，また他の酸化剤処理との比較を検討する事を目的とするものである。

2.2 実　　験

試料は王子製紙苫小牧工場で製造された TMP を用いた。このパルプのフリーネスは 117 mℓ CSF で，主な原木樹種はジェフリーパイン，ロッジポールパイン，ポンデローサパイン等であった。

ポストトリートメントは，試料を絶乾 20 g 取り，パルプ濃度 2% にして行った。処理溶液中の亜硫酸ナトリウム濃度は 3% で，処理時間は 1 時間，他の条件は Table 1 に示した。この時の pH 調整には 5% 水酸化ナトリウム水溶液と 5% 硫酸水溶液をそれぞれ用いた。

Table 1. Conditions of post treatment

Sample No.	Temperature (°C)	pH	Na_2SO_3 (%)
1	50	5	3
2	50	9	3
3	70	5	3
4	70	9	3
5	90	5	3
6	90	7	3
7	90	9	3
8	90	12	3

ポストトリートメント後，パルプをブフナー漏斗で口過，冷水洗浄後，ハンドシートを作製し，強度試験を行った。試験法は TAPPI 標準試験法に準じ，白色度はハンター型リフレクトメータを用いて測定した。また，パルプ中に導入されたスルホン基の定量は KRINGSTAD[8] の方法に従って行った。

2.3 結果と考察

結果はまとめて Table 2 に示した。

Table 2. Yield and hand sheet properties

Sample No.	Yield (%)	Density (g/cm³)	Brightness (%)	TF*	BL* (km)	BF*	SO_3 group (mmol/100 g)
Control	100	0.324	44.7	52.1	1.93	0.85	—
1	98.6	0.331	48.5	54.1	1.98	0.89	19.1
2	95.6	0.344	46.2	57.2	2.14	1.07	17.6
3	98.1	0.340	48.4	55.6	2.02	0.94	20.7
4	94.7	0.368	45.0	59.4	2.37	1.18	20.5
5	97.1	0.328	49.2	54.7	2.03	1.03	24.7
6	95.5	0.347	49.0	60.2	2.28	1.26	22.7
7	93.9	0.376	43.6	64.9	2.48	1.49	20.5
8	91.8	0.398	34.8	51.2	2.72	1.58	20.7

* TF: tear factor, BL: breaking length, BF: burst factor.

2.3.1 処理収率について

処理温度，処理 pH が高くなるにつれて処理収率は減少するが，とくに処理 pH による影響が大きいようである。これは，処理による炭水化物，特にヘミセルロースの溶出に大きく起因すると考えられる。

全体としては，かなり高い処理収率を示しており，かなり温和なポストトリートメントであると思われる。

2.3.2 白色度について

処理温度，処理 pH に対する白色度の関係を Fig. 1 に示した。このグラフから明らかな様に，処理温度が低い場合は pH に関係なく未処理のものよりいくらか高い白色度を示したが，処理温度が高くなるにつれて処理 pH の影響の差が大きくなり，酸性側処理では処理温度の上昇による白色度の変化がほとんど認められないが，アルカリ側処理では処理温度が上昇すると白色度はしだいに低下し，未処理のそれより低い値を示す様になる。

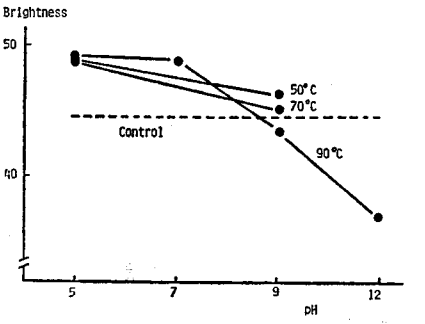

Fig. 1. Effect of pH and temperature on brightness.

全体として，pH 9 以下での処理では白色度を未処理のそれよりも低くする事はないが，pH 9 を超えて処理したものは未処理のものより低い白色度を示す様になる。

本実験で用いた処理条件と同じ条件下で，GP を用いた DAHM[2] の結果も本実験結果とよく一致しており，pH 7.2 以下の処理のものは未処理のものより 5～10 ポイント高い白色度を示した。

これらの処理による白色度の向上は，亜硫酸ナトリウムによるキノイド構造の還元でもたらされると考えられている。

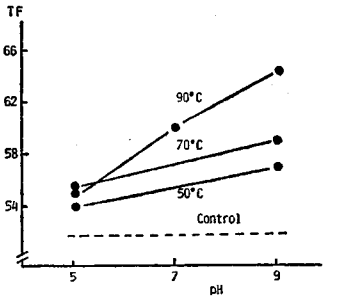

Fig. 2. Effect of pH and temperature on tear factor.

2.3.3 引裂き強さについて

処理温度，処理 pH に対する引裂き強さの関係を Fig. 2 に示した。各処理温度において，処理 pH が高くなるにつれて引裂き強さは向上し，処理温度の高いものほどこの増加率も大きくなる。pH 5 で処理した場合は処理温度の影響はほとんど認められず，処理温度の影響は pH に依存する様である。ここで，90°C, pH 9 での処理では予想以上の引裂き強さがもたらされ，未処理のものより 30% 以上の増加が示された。このアルカリ側での処理による引裂き強さの増加はパルプ中へのスルホン，基の導入だけによるものではなく繊維の柔軟化も大きく，影響していると思われる。

2.3.4　引張り強さについて

処理温度と処理 pH に対する引張り強さの関係を Fig. 3 に示した。引裂き強さと同様に，すべての処理温度において，処理 pH が高くなるにつれて引張り強さが直線的に増加し，このとき，処理温度が高いほど処理 pH の影響は大きく，90°C，pH 9 での処理では未処理のものより 30% ほど高い値を示した。

これらの増加においても，パルプ中に導入される親水性のスルホン基とパルプ繊維の柔軟性によるものと思われる。

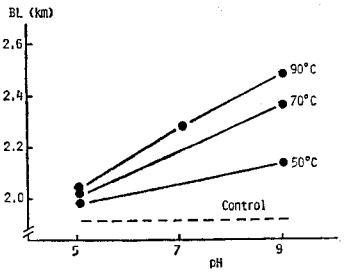

Fig. 3. Effect of pH on breaking length.

2.3.5　シート密度と強度の関係について

シート密度と引張り強さの関係を Fig. 4 に示した。

予想された様に，処理条件に関係なく，シート密度と引張り強さとの間に高い相関関係が認められ，その相関係数は 0.98 であった。これは，ポストトリートメントによって繊維が柔軟になり高いシート密度がもたらされ，その結果，引張り強さが増加したものと考えられる。同様の結果がシート密度と破裂強さとの関係でも観察された。

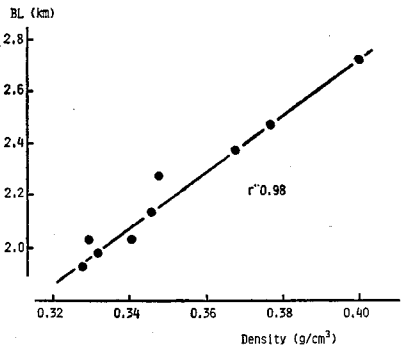

Fig. 4. Relationship between breaking length and sheet density.

この繊維の柔軟性は，パルプの膨潤や成分の一部溶出によってもたらされ，この結果，繊維間の結合性が高くなるものである。

2.3.6　パルプ中のスルホン基について

処理温度と処理 pH に対するパルプのスルホン基量の関係を Fig. 5 に示した。

このパルプ中のスルホン基は，ポストトリートメントで用いた亜硫酸ナトリウムによってもたらされるもので，主にリグニン側鎖 α 位の水酸基での置換反応によって導入され，その他，側鎖 β 位や炭水化物中にもいくらかのスルホン基が導入される。

Fig. 5 では，パルプ中に導入されるスルホン基理は処理温度が高いほど，また，処理 pH が低いほど多くなる事が示されている。この結果は，高収率 KP のスルホン化を行った KRINGSTAD[8] の結果と一致しており，パルプの種類における相異は少ない様である。

スルホン基量と引張り強さの関係を Fig. 6 に示した。同一 pH でみると，温度が高いとスルホン基量が増加し，引張り強さも増加する。この傾向は酸性側では小さいが，アルカリ性側では著しい。また，同一処理温度でみると，pH が低くなるとスルホン基量は増加するが，引張り強さは低下する。一般的に，スルホン基の様な親水基がパルプ中に導入されると，シート強度は増加すると考えられているが，今回の実験結果からは明確な傾向は認められない。この理

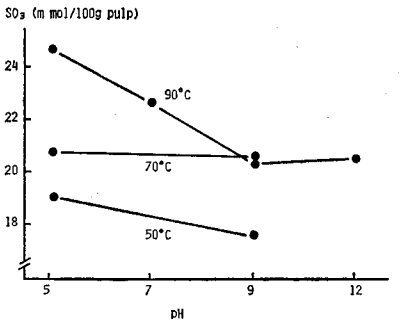

Fig. 5. Effect of pH and temperature on sulfonic acid groups in pulp.

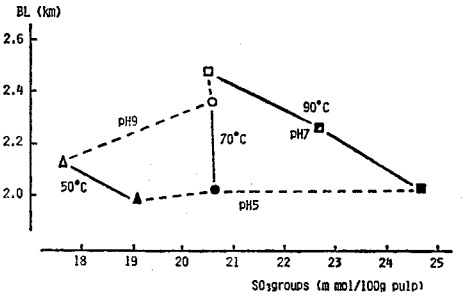

Fig. 6. Relationship between breaking length and sulfonic acid groups in pulp.

由は次の様に説明される。

処理 pH が低いとスルホン化反応は速いが，繊維の柔軟性はそれほど高くならない。処理 pH が高いとスルホン化反応は遅いが，繊維の柔軟性は高くなる。この様に，シート強度に対して背反した現象があり，シート強度は繊維の柔軟性により大きく依存している。

2.4 結　　言

1) 亜硫酸ナトリウムを用いたポストトリートメントは，パルプの白色度を低下させる事なく，むしろいくらか向上させ，中性から酸性での処理では未処理のものより1%近く高い白色度をもたらした。

2) シート強度はシート密度との相関が高く，処理温度，処理 pH が高いほどシート強度の増加も大きくなる。

3) パルプのスルホン化は処理温度が高いほど，また，処理 pH が低いほど速く進む。

4) 高 pH での処理は繊維を膨潤させ，成分の一部を溶出させて繊維を柔軟にし，シート強度を高める。この影響はスルホン化よりも大きいものである。

5) 亜硫酸ナトリウムを用いた TMP のポストトリートメントの結果は GP 等のそれと類似しており，TMP 特有の挙動は認められなかった。

第3章　CTMP 法による TMP の改質について

3.1 緒　　言

前章では，TMP のポストトリートメントによる強度的改質を検討し，付加的な強度的性質の向上を認めた。

一般に，TMP の性状は1次リファイニングに大きく影響されるため，リファイニング後に化学処理を行うより，リファイニング前に化学処理を行う CTMP の方が本質的な改質が得られるものと期待される。さらに，この化学的前処理は木材を軟化し解繊動力を減少させ，その際の繊維の損傷を少なくさせる事を目的とするもので，このために，木材組織の膨潤，木材成

分の一部除去，リグニンの親水性化などの方法が考えられている。

現在までに行われてきた研究では，この化学的前処理として，水酸化ナトリウム処理，亜硫酸ナトリウム処理，重亜硫酸ナトリウム処理，オゾン処理，過酢酸処理などが研究されてきている。

水酸化ナトリウム前処理法は高収率パルプの改質を目的とし，その木材に対する影響や得られるパルプの物理的性質に関連して多くの研究が報告されている。

LAGERGREN ら[9]は，水酸化ナトリウム水溶液中で膨潤させた木材試料を室温下で引張り破壊試験を行い，アルカリ膨潤による木材の軟化程度を検討した。彼はその開裂面の顕微鏡観察で，木材の破壊は主に2次壁外層から中層にかけて起こり，このとき，水酸化ナトリウム処理溶液の濃度が75 g/ℓ で最小の破壊強度が得られる事を報告している。

この水酸化ナトリウム処理による木材の膨潤や軟化は，また，WARDROP[10]や他の研究者[11~13]によって研究され，ほぼ同じ結果が得られている。

アルカリ性亜硫酸塩処理 CTMP の研究は広葉樹材でいくつか行われてきている。

SINKEY ら[14]は，Aspen, Gmelina, Red Oak などを用いてアルカリ性亜硫酸塩前処理 (pH 12.4~13.0) による CTMP を製造し，TMP に比べて，Strength factor (比破裂強さ＋比引張り強＋比引裂き強×0.7) で1.6~3.0倍の強度的増加を認めた。

また，MARTON ら[15]は，種々の広葉樹材をアルカリ性亜硫酸塩処理して CTMP を製造し，TMP に比べて，引張り強さで2~2.5倍，引裂き強さで1.8~2倍の強度を得ている。

FERGUS ら[16]は，中性及び酸性亜硫酸塩蒸解やクラフト蒸解の際の脱リグニン過程を紫外線顕微鏡で観察し，酸性亜硫酸塩蒸解やクラフト蒸解では，その初期で，主に2次壁からのリグニンが溶出し，脱リグニン度50% まで中間層からのリグニンは溶出されない事を認めたが，中性亜硫酸塩蒸解ではこの様なトポケミカルな脱リグニン反応は起こらない事を観察している。

岩見田ら[17~20]は，電子顕微鏡などを用いて繊維の開裂面を詳細に検討し，中性亜硫酸塩蒸解において，収率85% のときは選択的に中間層で開裂するが，収率95% 近くになると2次壁外層内あるいは2次壁外層～細胞間層でも一部開裂する事を認めている。

GIERTZ[21]や HORN[22]らは，重亜硫酸塩で処理した木材から製造されたパルプの繊維表面は複合中間層で覆われている事を示した。

しかし，岩見田ら[17]はより詳細な研究を行い，重亜硫酸塩処理収率が95% 前後では，2次壁外層内でも木材の開裂が一部起こる事を指摘している。

酸性亜硫酸塩処理については，前述した GORING ら[16]の研究の他，岩見田ら[17]の研究がある。彼らは酸性亜硫酸塩蒸解した木材の開裂について以下の様に報告している。

酸性亜硫酸塩蒸煮を行うと，収率約85% のときの蒸煮木材の開裂は細胞間層内，2次壁外層内及び細胞間層から2次壁外層にかけて起こるが，この細胞間層内での開裂が全体の約80% を占める。収率が95% 前後になると，大部分は細胞間層～2次壁外層間あるいは2次壁外層内

で開裂するが，一部の仮導管は破壊する。

また，ATACK ら[23] は木材チップを pH 1.8～9.8 までの間で亜硫酸蒸煮し，得られたパルプのシート強度や不透明度がパルプ中に導入されるスルホン基量に依存している事や，スルホン化度が増加すればリファイニング中に生ずるファインの量が減少する事を示している。

この様に，CTMP に関連した研究が数多く報告されているが，木材の化学的前処理による開裂様式の差異の観察，軟化の程度，得られるパルプの強度的評価が個々に行われてきいるだけである。開裂様式と得られるパルプのシート強度の関係について，またリファイニング時での挙動や前処理収率の変化によってどの程度シートの物理的性質に影響を与えているのかは明らかにされていない。

本研究はこの様な現状を踏まえ，サルファイト系薬液を基本とした5種類の前処理法を用い，それぞれ収率を変えて各処理法の特徴を検討した。ここでは，得られた CTMP の物理的試験の結果だけを評価するのではなく，2次リファイニングのプロセスの中で，パルプの強度的，光学的性質，それに繊維長分布がどの様に変動していくかという事を検討し，前処理薬液や前処理収率の差異がリファイニングでの挙動やパルプの物理的性質にどの様な影響を与えているか検討を行ったものである。

また，こうした前処理によって，繊維がどの様に改質されたのか，さらに，最終的に得られるパルプの物理的性質はどの程度なのかという事について評価し，それらに大きく影響を及ぼしていると考えられる繊維形態や繊維の表構面造などについて考察を行った。

3.2 実　　験

3.2.1 試料と前処理方法

試料は北大農学部付属演習林より伐採したアカエゾマツ(樹齢約 150 年)を実験室用チッパーで幅約 10 mm，厚さ 2～3 mm のチップにしたものを風乾して用いた。

チップの前処理薬液と条件，収率は Table 3 に示されている通りである。液比は 6 ℓ/kg で

Table 3. Conditions of chemical pretreatment and yield

Sample	Chemicals (based on wood)	Temperature (°C)	Time (min)	Yield (%)
Control	—	—	—	100
Al-95.0	4% NaOH	20	60	95.0
Al-91.3	4% NaOH	90	60	91.3
Al-78.9	4% NoOH	140	30- 30	78.9
AlS-97.4	3% NaOH, 3% Na_2SO_3	90	60	97.4
AlS-80.3	3% NaOH, 3% Na_2SO_2	140	30- 30	80.3
NeS-93.5	2% Na_2SO_3, 0.29% Na_2CO_3	150	30- 60	93.5
NeS-84.4	5% Na_2SO_3, 1% Na_2CO_3	160	60-120	84.4
BiS-96.4	5% $NaHSO_3$	145	60- 30	96.4
BiS-91.6	5% $NaHSO_3$	150	60- 60	91.6
BiS-82.2	5% $NaHSO_3$	160	60-120	82.2
AcS-94.8	3% Total SO_2, 0.75% Comb, SO_2	120	60- 30	94.8
AcS-82.0	3% Total SO_2, 0.75% Comb, SO_2	120	60-120	82.0

行った。処理後，チップを一昼夜水洗し，未処理チップと同様に含水率50～60%に調製した。

3.2.2 リファイニング

1次リファイニングはアスプルンド型デファイブレータ(D型)を用い，リファイニング温度135°C，保持時間4分，リファイニング時間3分で行った。レーテンシー除去後，フラットスクリーン(12カット)でスクリーニングを行った。

2次リファイニングではPFIミルを用い，クリアランス0.5 mm，パルプ濃度20%にして行った。

3.2.3 篩分け試験

篩分けはBauer-McNett型試験機を用い，14-48-100-200メッシュのプレート組合せで行った。

3.2.4 リグニンの定量

篩分けで4つの繊維長フラクションを得，それぞれKlason法で直接定量したが，ファインフラクションのリグニン含有率は以下の式より計算した。

$$\text{Fine}\cdot L = \frac{WL - FL \times FC \times 0.01}{\text{Fine}\cdot C \times 0.01}$$

Fine·L; ファインのリグニン含有率 (%)

WL; 全パルプのリグニン含有率 (%)

FL; 繊維フラクションのリグニン含有率 (%)

FC; 全パルプ中の繊維フラクション含有率 (%)

Fine·C; 全パルプ中のファイン含有率

3.2.5 シートの物理的試験

JIS規格に従ってハンドシートを作製し，20°C，65% RHで調湿した後，物理試験を行った。

不透明度は，緑色フィルター過通光に対する反射率が90.2%の標準白色板を用いたため$R_0/R_{0.902}$の式から求め，比散乱係数(S)は以下の式より計算した。

$$SX = \frac{2.303}{(1-R_\infty)-R_\infty} \log \frac{[R_{0.902}-(1-R_\infty)]\,(0.902-R_\infty)}{[0.902-(1-R_\infty)]\,(R_{0.902}-R_\infty)}$$

3.3 結果と考察

3.3.1 前処理による木材成分の変化

各前処理のそれぞれの収率で得られたパルプのリグニン含有率をKlason法で測定し，その結果をTable 4に，また，収率と脱リグニン度の関係をFig. 7に示した。

未処理TMPのリグニン含有率は25.3%で，この場合，木材の化学変化は起きていないので解繊時でのチップの軟化は熱による軟化だけである。

アルカリ前処理を行ったパルプは未処理TMPよりリグニン含有率が高く，また，収率が

Table 4. Delignification by chemical pretreatment

Treatment	Yield (%)	Lignin (%)	Delignification (%)
Control	100	25.3	0
Alkaline	95.0	25.6	3.9
	91.3	26.1	5.8
	78.9	27.0	15.8
Alkaline sulfite	97.4	24.0	7.6
	80.3	26.9	14.6
Neutral sulfite	93.5	25.5	5.8
	84.4	22.6	24.6
Bisulfite	96.4	24.4	7.0
	91.6	22.3	19.3
	82.2	18.8	38.9
Acid sulfite	94.8	25.9	3.0
	82.0	24.9	19.3

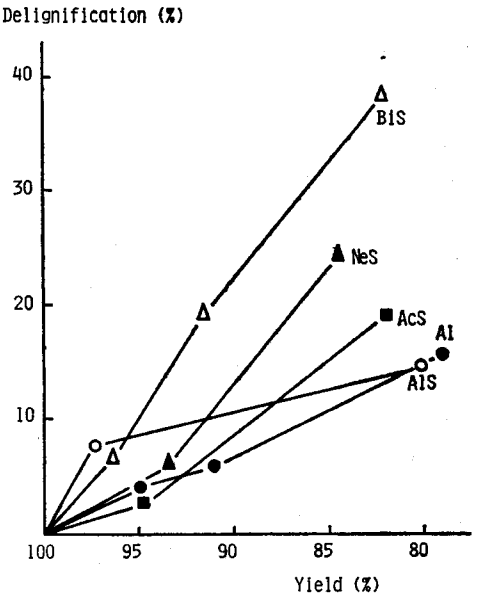

Fig. 7. Relationship between delignification and yield.

低くなるにつれてその含有率が高くなっていく。これは，脱リグニンよりも脱炭水化物の方が優先的に起きているためであり，アルカリによるヘミセルロースの分解，溶出がその原因となっている。また，成分変化としては認められないが，炭水化物の膨潤もかなり起こっていると予想される。従って，この前処理チップの軟化は，処理薬液による炭水化物の軟化（主に繊維壁内で起こる）と解繊時での熱によるリグニンの軟化（主に細胞間層で起こる）の両方で生ずる。

アルカリ性亜硫酸塩前処理の場合は，高収率（97.4%）では脱リグニンが先行し，その後，収率が低下するに従って脱炭水化物が大きくなる。しかし，どちらかが支配的に起きている程ではなく，成分比での相対的意味において言える事である。この前処理法で得られるチップの軟化はアルカリ前処理の場合と同様であるが，これに加えて，亜硫酸ナトリウムによるリグニンのスルホン化とその一部の溶出によってもたらされる軟化も起きている事は当然考えられる。

中性亜硫酸塩前処理では，収率93.5%まではいくらか脱炭水化物が進んでいるが，その後，収率84.4%までは脱リグニンが優先的に起きている事が示されている。従って，収率93.5%までは，リグニンや炭水化物の溶出，膨潤によって前処理チップの軟化が起こるが，収率84.4%のものは脱リグニンやスルホン化によってもたらさる軟化が大きくなると思われる。

重亜硫酸塩前処理の場合は，前処理収率が低くなるにつれて脱リグニン度は大きくなり，収率82.2%の場合では木材中のリグニンの約40%が除去されている事が示された。この脱リグニンによる木材の軟化はかなり大きく，得られるパルプの物理的性質に大きく影響を与える事になると思われる。

酸性亜硫酸塩前処理の場合は，いくらか収率による差異が認められるが，炭水化物の溶出

がかなり起こっている様であり，脱リグニンやスルホン化と共にチップの軟化に寄与している様である。

Table 5 に，前処理収率80%の場合のリグニンとヘミセルロース（リグニン以外の溶出物として）の溶出する割合を示した。予想した様に，炭水化物の溶出量はアルカリ側と酸性側の処理のもので著しく多い事が認められた。

Table 5. Amount of lignin and hemicellulose dissolved by various cooking liquors at 80% yield

Treatment	Lignin (%)*	Hemicellulose (%)**
Alkaline	4.0	16.0
Alkaline sulfite	3.7	17.1
Neutral sulfite	6.2	9.4
Bisulfite	9.8	8.0
Acid sulfite	4.9	13.1

* Based on wood.
** Hemicellulose (%)=100-yield (%)-lignin (%).

以上述べてきた様に，化学的前処理を行ったものは成分の化学変化と解繊時での熱による軟化によって解繊動力を減少させ，解繊時における繊維の損傷を少なくさせるのである。

スルホン化はこうした軟化と直接的に関わるものではなく，アルカリや熱で加水分解を受けて低分子化したリグニンがスルホン化され，親水性のスルホン基が側鎖（主として α 位に導入されてリグニンが水溶化し，溶出する事によって木材組織内に緩みが生ずるために軟化が起こると考えられる。

元来，スルホン化は解繊動力を減少させるための木材組織の軟化を目的とするものではなく，繊維化されシートを構成された時のパルプの繊維間結合力を強めるためと，解繊時でのパルプの白色度低下を防止するために用いられるものである。しかしながら，前述した様に，スルホン化によって脱リグニンが促進される場合は，その脱リグニン効果によって木材は軟化を受ける事になる。

さて，未処理 TMP では，解繊時での熱によりリグニンがガラス転移して軟化し，この軟化がリグニン含有率の高い細胞間層で起こる事はよく知られているが，化学的前処理を行って脱リグニンや脱炭水化物を受けた場合は，その部分で軟化が起こる。しかし，脱リグニンはリグニン含有率の高い細胞間層で起こるとは限らず，また，リグニン含有量の多い2次壁で起こるとも限らない。この脱リグニンの組織部位的な挙動は明確ではないが，木材の蒸煮薬品や収率によって異なる事が知られている。

この様な差異は解繊時での組織の開裂面や繊維の表面構造に大きく影響を与えるものであり，この事については次章で詳しく論ずる。

3.3.2 リファイニングにおける各繊維長フラクションの含有率とそのリグニン濃度の変化

Fig. 8 と 9 に，長繊維ファイン（>48メッシュ）ファインフラクション（<200メッシュ）の含有率のフリーネスに対する関係を示した。2次リファイニング前期に相当する高フリーネス側では，各 CTMP 間における差異は大きく認められないが，リファイニングが進むにつれて

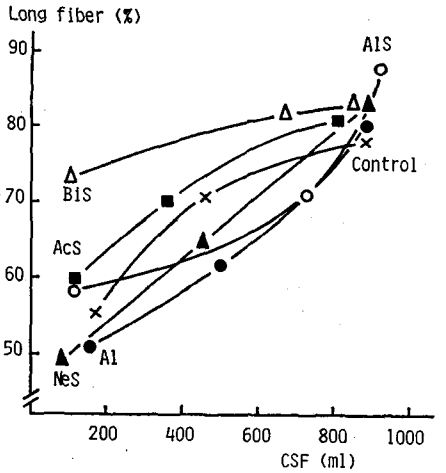

Fig. 8. Relationship between long fiber content and CSF at 80% yield CTMP.

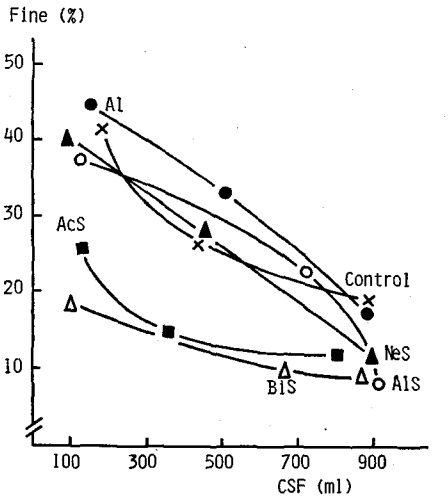

Fig. 9. Relationship between fines content and CSF at 80% yield CTMP.

フリーネスが低下するとその差は大きくなる。重亜硫酸塩処理 CTMP では，両フラクションのフリーネスに対する変化量が小さく，繊維の損傷が少ない事が示されているが，アルカリ性及び中性亜硫酸塩処理 CTMP ではその変化量が大きく，いくらか繊維が損傷を受けている様である。

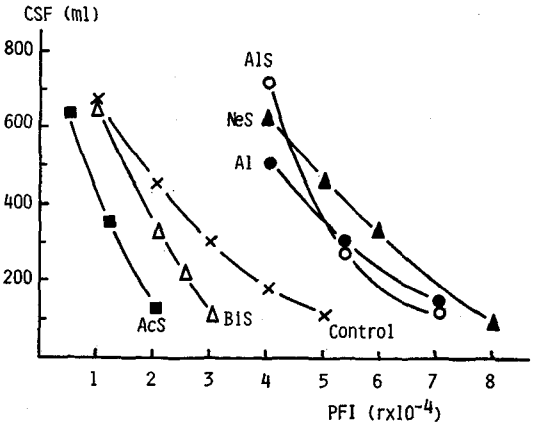

Fig. 10. Relationship between CSF and PFI revolution at 80% yield CTMP.

しかし，これらの事はフリーネスで比較した場合であり，Fig. 10 で見られる様に，重及び酸性亜硫酸塩処理 CTMP は2次リファイニングにおけるフリーネスの低下が他の CTMP より速く，PFI ミルの回転数が少ないために，繊維が損傷を受けなかった事が原因であり，両フラクションの変化量を PFI ミル回転数で比較すると，酸性亜硫酸塩処理 CTMP だけが他の CTMP より大きな変化量を示した。

この様な差異は繊維の柔軟性や繊維表面構造の違いからもたらされると思われる。また，ここでの長繊維フラクションの含有率の変化は量的変化を意味しているのであり，長繊維フラクションが切断されて短繊維化したために減少したのか，長繊維表面から組織の一部が剥離して減少したのかは明らかではない。しかしながら，Fig. 8 と 9 を比較すると，各 CTMP における長繊維フラクションの減少曲線とファインフラクションの増加曲線は対称的であり，両フラ

クションの変化に何らかの関連性がある様に思われる。この事はリファイニング時での繊維の挙動を調べる上で重要な問題となるものであり，さらに詳しく検討を行ってみた。

Table 6 に，1次リファイニング後の長繊維フラクションとファインフラクションの含有率及びそれらのリグニン含有率を示し，また，2次リファイニング前期と後期における両フラ

Table 6. Fraction content and its lignin content after first, second I (500 mℓ CSF) and second II (150 mℓ CSF) refining stages

Sample	Stage	Fraction content (%)		Lignin content (%)		
		>48 mesh	<200 mesh	Whole	>48 mesh	>200 mesh
Control	First	78.6	18.0	25.3	26.2	21.4
	Second I	71.0 (− 7.6)*	26.2 (+ 8.2)*		23.9 (47.7)**	29.4 (25.8)**
	Second II	55.5 (−15.5)	40.9 (+14.7)		23.4 (25.7)	28.1 (25.8)
Al-95.0	First	83.0	14.8	25.6	25.1	28.6
	Second I	67.8 (−15.2)	25.2 (+10.4)		24.3 (28.7)	29.3 (30.3)
	Second II	48.1 (−19.7)	43.3 (+18.1)		23.5 (26.3)	28.4 (27.1)
Al-78.9	Fisrt	80.2	17.7	27.0	26.7	29.1
	Second I	61.6 (−18.6)	33.2 (+15.5)		25.0 (32.3)	30.9 (33.0)
	Second II	50.9 (−10.7)	44.4 (+11.2)		24.2 (28.8)	30.4 (28.9)
AlS-97.4	Fisrt	86.7	6.3	25.5	25.3	29.7
	Second I	61.3 (−25.4)	33.8 (+27.5)		23.1 (30.6)	30.9 (31.2)
	Second II	46.5 (−14.8)	49.6 (+15.8)		22.5 (25.0)	28.9 (24.6)
AlS-80.3	First	88.3	8.0	26.9	28.8	39.5
	Second I	71.5 (−16.8)	23.3 (+15.3)		24.1 (33.0)	36.0 (34.2)
	Second II	58.0 (−13.5)	37.5 (+14.2)		23.9 (25.0)	31.8 (24.9)
NeS-93.5	First	88.3	5.5	25.5	23.4	60.3
	Second I	59.6 (−28.7)	30.9 (+25.4)		23.7 (22.8)	29.1 (22.3)
	Second II	42.3 (−17.3)	43.2 (+12.3)		23.1 (25.2)	29.1 (25.2)
NeS-84.4	First	83.1	11.7	22.6	20.2	41.2
	Second I	64.5 (−18.6)	30.1 (+16.4)		19.7 (21.9)	29.1 (23.9)
	Second II	44.8 (−15.7)	44.0+ (13.9)		19.1 (21.6)	27.0 (22.5)
BiS-91.6	First	83.8	12.2	22.3	19.9	39.7
	Second I	74.1 (− 9.7)	20.3 (+ 8.1)		20.0 (19.1)	31.2 (19.9)
	Second II	97.4 (− 6.7)	26.8 (+ 6.5)		10.6 (24.0)	29.5 (24.2)
BiS-82.2	First	83.6	9.2	18.8	14.4	59.7
	Second I	32.2 (− 1.4)	0.4 (+ 0.2)		14.2 (—)	60.3 (—)
	Second II	73.4 (− 8.8)	18.1 (+ 8.7)		14.7 (10.0)	35.9 (9.5)
AcS-94.8	First	77.5	17.5	25.9	24.5	32.2
	Second I	65.6 (−11.9)	25.9 (+12.4)		22.6 (35.0)	33.6 (35.6)
	Second II	56.0 (− 9.6)	39.8 (+ 9.9)		22.0 (26.1)	31.9 (26.6)
AcS-82.0	First	80.9	12.1	24.9	23.2	35.9
	Second I	70.4 (−10.5)	17.0 (+ 4.9)		22.0 (31.2)	37.4 (41.1)
	Second II	59.1 (−11.3)	25.6 (+ 8.6)		21.5 (24.9)	33.5 (25.8)

The values in the parentheses* indicate the difference of fraction contents and the values in the parentheses** are lignin contents calculated by the figures of parentheses*.

クションの変化量とその変化分のリグニン含有率を示した。全体的に，2次リファイニングにおける長繊維フラクションの減少量とファインの増加量は類似した値を示しており，また，それらの変化分のリグニン含有率が近似している事から，ファインの大部分は，少なくとも2次リファイニングにおいて，長繊維表面から剝離して生ずる可能性が高いと考えられる。この事を前提として，各 CTMP のリファイニング時における形態的変化を考察した。

未処理パルプでは，1次リファイニングで生ずるファインのリグニン含有率が全パルプのそれより低く，繊維の破壊などから生ずる繊維壁フラグメントを多く含んでいる事を示している。また，2次リファイニング前期で発生するファインはリグニン含有率が高く，長繊維表面から剝離した細胞間層を多く含んでいると考えられ，この段階で，繊維表面を覆っている細胞間層のかなりの部分が除かれていると思われる。この事は，2次リファイニング後期で生ずるファインのリグニン含有率(あるいは長繊維フラクション減少分のリグニン含有率)が全パルプのそれと近い値を示している事から，この段階では，長繊維表面にかなりの繊維壁が露出している様である。

アルカリ前処理 CTMP では，全リファイニング段階で，全パルプよりもやや高いリグニン含有率のファインをもたらした。この事は，STOCKMAN ら[9] や WARDROP[10] の結果と考え合わせると，前処理を受けたチップは主に脱炭水化物を受けて膨潤，軟化した繊維壁外層部で開裂し，いくらかリグニン濃度が高くなった繊維壁フラグメントがファインとしてもたらされる事や，繊維表面を一部覆っている細胞間層が剝離してファインが生じたためであろうと思われる。この現象は1次リファイニングから2次リファイニング後期まで続く。

アルカリ性亜硫酸塩処理 CTMP では，高収率処理 (97.4%) のものはアルカリ処理 CTMP と類似した傾向を示し，スルホン化などの影響は認められなかったが，収率 83.3% の処理のものはかなり高いリグニン含有率のファインを1次リファイニングで与えた。この事は，繊維間の開裂が2次壁外層から細胞間層にかけて起こり，繊維表面に付着している細胞間層が剝離してファインが生じたためであると思われる。2次リファイニングでは，しだいに繊維壁が露出する様になり，ファイン中の繊維フラグメントの量も多くなる様である。

中性亜硫酸塩処理 CTMP では，特に高収率において，1次リファイニングで生ずるファインのリグニン含有率が極めて高くその大部分が細胞間層に基づくものと思われる。これは，繊維間の開裂が細胞間層内で起こり，繊維表面を覆っている細胞間層部分が剝離してファインになったためと考えられる。この段階で，繊維表面からかなりの細胞間層が除かれ，2次リファイニングではすでに繊維壁が表面に露出しており，リグニン含有率の低いファインをもたらした。

重亜硫酸塩処理 CTMP では中性亜硫酸塩処理 CTMP と同じ傾向が見られ，繊維間の開裂が細胞間層内で起こる事が示された。

酸性亜硫酸塩処理 CTMP では，1次リファイニングからよりも2次リファイニング前期

からもたらされるファインの方がリグニン濃度が高くなっている。1次リファイニングでの繊維間の開裂は細胞間層から繊維壁外層に及んでおり，繊維表面から剝離するファイン中にいくらかの繊維壁フラグメントが含まれているためと考えられる。この事は，酸性亜硫酸塩処理では2次壁のリグニンが優先的に除かれる（脱リグニン度50%まで）という報告[16]からも繊維壁の軟化が進んでいる事が予想され，リファイニング時での加熱軟化を受ける細胞層とともに開裂しやすくなっているために起こるものと考えられる。2次リファイニング前期では，繊維表面の大部分が細胞間層に覆われ，剝離してファインとなるために高リグニン含有率のファインがもたらされる事になると思われる。

3.3.3 CTMPの物理的性質

Fig 11. に，収率80%レベルにおける引裂き強さとフリーネスの関係を示した。ここでは，フリーネスが低下するにつれて，各CTMP間の差異は小さくなる様であるが，全体的に，フリーネスに対する長繊維フラクション減少率の大きいアルカリ処理，アルカリ性亜硫酸塩処理，中性亜硫酸塩処理の各CTMPの引裂き強さは大きく，酸性亜硫酸塩処理，重亜硫酸塩処理CTMPのそれは小さい。

一般に長繊維含有率が低くなれば引裂き強さは減少すると考えられているが，それは長繊維が切断されて含有率として減少する場合であり，ここでの結果と矛盾しない。というのも，ここでの長繊維含有率の低下は繊維の切断によるものではなく，主として，長繊維表面からの組織の剝離によるものであり，長繊維数はほとんど減少していないと思われるからである。

Fig. 12 に90%レベルでの引張り強さとフリーネスの関係を示し，また，Fig. 13 に80%レベルにおける引張り強さとフリーネスの関係を示した。全体的にかなり高い値が得られ，強度的改質が充分行われている様であるが，各CTMP間に差異が認められた。この引張り強さにおける各CTMPの順位は脱リグニン度の順位と一致しており，この脱リグニン度の繊維間

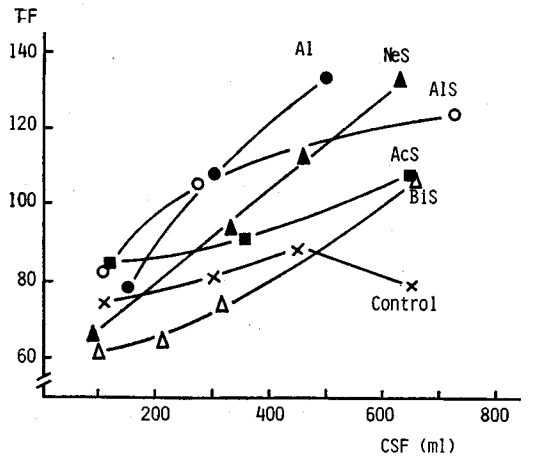

Fig. 11. Relationship between tear factor and CSF at 80% yield CTMP.

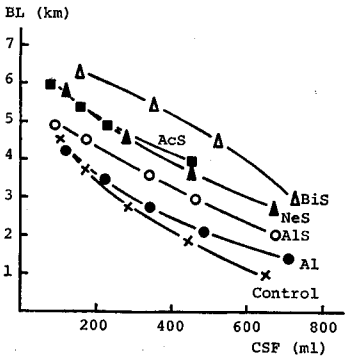

Fig. 12. Relationship between breaking length and CSF at 95% yield CTMP.

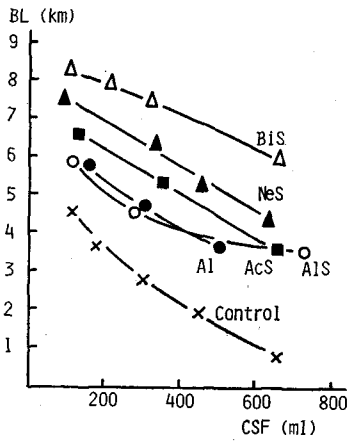

Fig. 13. Relationship between breaking length and CSF at 80% yield CTMP.

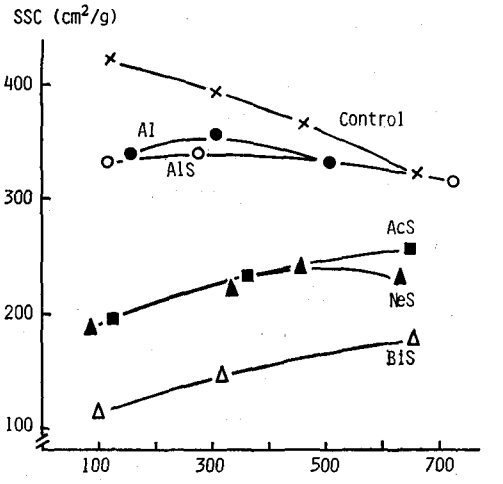

Fig. 14. Relationship between specific scattering coefficient and CSF at 80% yield CTMP.

結合に与える影響は大きい様である。この理由については次の様に考えられる。

この図で示されている様に，フリーネスの低下による引張り強さの増加傾向は各 CTMP で類似しており，引張り強さが2次リファイニング初期で決定されている様であり，1次リファイニング時での挙動に影響を受けていると考えられる。この事を形態学的に考察してみると，脱リグニン度の大きいもの（重亜硫酸塩処理，中性亜硫酸塩処理）は1次リファイニングで主に細胞間層内で繊維間が開裂し，細胞間層が繊維表面からかなり除かれ，2次リファイニング前期では繊維壁が露出して繊維間結合が起こりやすくなる。脱リグニン度が小さく，脱炭水化物を大きく受けたもの（アルカリ処理，アルカリ性亜硫酸塩処理，酸性亜硫酸塩処理）は繊維壁外周部で開裂が起こり，2次リファイニング前期でも細胞間層が繊維に残留しており，繊維間結合が起こり難い。この様な理由の他，繊維の柔軟性やファインの性質にも影響を受けると思われる。ファインについては後章で検討する。

Fig. 14 に，収率80% レベルでの比散乱係数とフリーネスの関係を示した。一般に，比散乱係数のリファイニングにおける変化は2つの因子に影響されると考えられている。ひとつは繊維同志の繊維間結合であり，2次リファイニングが進むにつれて繊維は柔軟になり，繊維間結合面積は増加し，比散乱係数は減少する。これは繊維表面に関係する。もうひとつは繊維間結合に関与しないファインの量であり，2次リファイニングで生ずるファインのうち，膨潤性の低いファインが多くなると比散乱係数は増加する。

図で示されている様に，未処理 TMP やアルカリ処理，アルカリ性亜硫酸塩処理 CTMP はフリーネスが低下するにつれつまり次リファイニングが進むにつれて比散乱係数はいくらか増加しており，繊維間結合面積がそれほど増加せず，また，膨潤性の低いファインがもたらされている様である。この事は，これらのパルプの繊維表面が2次リファイニングによっても充

分に繊維壁が露出されない事やシート密度が低い事，それに，生ずるファインのリグニン含有率が高く膨潤性が低い事などからも理解される。

酸性，中性，重亜硫酸塩処理したCTMPでは，フリーネスが低下するにつれて比散乱係数は減少し，繊維間結合面積が増加し，ファインの膨潤性が高い事を示している。この事も，リファイニングにおける繊維形態の変化からも理解される。

全体として，各CTMPの比散乱係数における順位は引張り強さにおける順位の逆になっており，引張り強さの大きいものほど比散乱係数の値は小さくなる。

3.3.4 繊維フラクションの物理的性質とファインの物理的性質に及ぼす影響

これまで，前処理薬液の異なるCTMP間で認められた物理的性質の差異が，そのリファイニング時における挙動の違いからもたらされている事を述べてきたが，この挙動の違いは繊維の表面構造やファインの物理的性質にも影響を与えている事は明らかである。

ここでは，化学的前処理がパルプの各フラクションの物理的性質にどの様な影響を及ぼしているのか明らかにし，前処理薬液の異なるCTMPの特徴づけを行う。

Table 7に，各CTMPの全パルプ及び繊維フラクション（ファインを除いたフラクション）から作製したパルプシートの物理的性質を示した。各CTMP間のシート強度における順位は全パルプと繊維フラクションとで一致しており，また，繊維フラクションのうち，48メッシュより大きい長繊維が大部分である事から，各CTMPの強度的差異は長繊維によって与えられている事が明らかにされた。さらに，すべてのCTMPにおいて，繊維フラクションのシート強度は全パルプのそれより低く，ファインフラクションがシート強度に影響を与えている事を示している。しかしながら，この表で示されている全パルプにおいて，含まれているファインの量は一定ではなく，各CTMPで異なっており，シートの物理的性質に及ぼすファインの

Table 7. Physical properties of whole pulp and fiber fraction at 90% yield

Sample (CSF mℓ)	Fraction	Burst factor	Breaking length (km)	Scattering coefficient (cm^2/g)	Density (g/cm^3)
Control (110)	Whole	2.26	4.53	419	0.43
	Fiber	0.74	2.25	357	0.31
Alkaline (320)	Whole	1.25	3.45	389	0.41
	Fiber	0.21	1.33	326	0.31
Neutral sulfite (220)	Whole	3.20	5.07	315	0.52
	Fiber	1.98	3.21	286	0.44
Bisulfite (230)	Whole	5.96	7.27	223	0.57
	Fiber	2.94	4.27	243	0.47
Acid sulfite (230)	Whole	3.11	4.91	299	0.52
	Fiber	1.97	3.15	289	0.45

影響を定量的に評価する事はできない。そこで，1次リファイニングで発生するファイン (F·f) と2次リファイニングで発生するファイン (R·f) を篩分けで採集し，それぞれ15% を繊維フラクションに加えてシートを作製した。Fig. 15 に，繊維フラクションだけのもの，それに15% F·f を加えたもの，15% R·f を加えたものの引張り強さを示した。図で示される様に，明らかに R·f の引張り強さに与える影響は大きく，F·f の影響は小さい。中性，重亜硫酸塩処理の CTMP では，F·f のリグニン濃度が極めて高く，おそらく膨潤性が低いために繊維間結合に関与し難いのであると思われるが，アルカリ及び酸性亜硫酸塩処理の CTMP では，2種のファインのリグニン濃度に差は認められず，また，同じ R·f でも各 CTMP でそのリグニン濃度が大きく異なっており，繊維間結合に関与するファインの物理的性質を明らかにしなければ，詳しい考察は行い得ない。

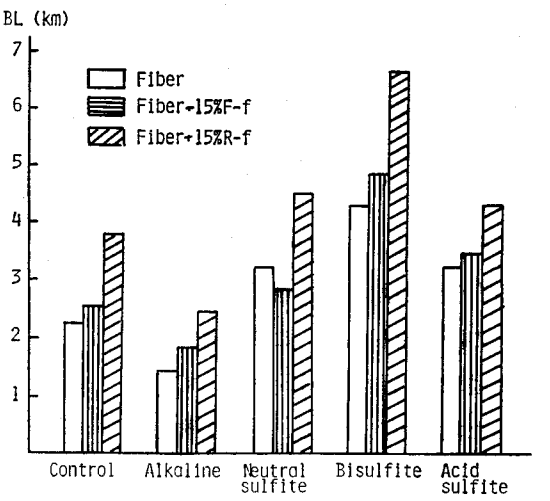

Fig. 15. Effect of fine addition on breaking length at 95% yield CTMP.

Table 8 に，不透明度と比散乱係数に及ぼすファインの影響を総括して示した。F·f は不透明度を低下させる効果があり，R·f は比散乱係数を増加させる効果が認められた。通常，比散乱係数を増加させるファインは膨潤性に乏しく，繊維間結合に関与しないと考えられており，今回の結果で得られた，繊維間結合力を増加し，同時に比散乱係数を増加させる R·f の説明は現在行い得ない。この事は，上述した様に，引張り強さに対する R·f の影響と共にさらに詳しい実験と考察を必要とする。

Table 8. Effect of fines fraction on opacity and scattering coefficient

Sample	Opacity (%)		Scattering coefficient (cm^2/g)	
	F-f	R-f	F-f	R-f
Control	−		−	++
Alkaline		−		++
Neutral sulfite	−	−		++
Bisulfite	−		−	+
Acid sulfite	−			+

3.3.5 CTMP の過酸化水素による漂白性について

パルプに対して1%，2%，4% の過酸化水素と5% ケイ酸ナトリウム 0.05% の硫酸マグネシウムを含む漂白液を用いて，pH 11，70°C で2時間漂白を行った。この時のパルプ濃度は

10% であった。得られた漂白パルプを水洗し，残留する過酸化水素を分解するために亜硫酸水で処理してから，パルプシートを作製し，白色度を測定した。

Fig. 16 に，収率95% レベルにおける白色度の増加量と過酸化水素添加量との関係を示した。ここでは，酸性亜硫酸塩前処理 CTMP を除いて，類似した増加傾向を示し，1% 過酸化水素添加量で9～12ポイント，2% 過酸化水素添加量で11～15ポイントの増加量が認められた。酸性亜硫酸塩前処理 CTMP では，漂白後のシート作製過程で白色度が低下する事が観察され，重金属などの影響を受けて着色したものと思われ，このために白色度増加量が少ない結果を示したのであろう。

収率80% レベルにおいては，Fig. 17 に示される様に，収率95% レベルのものより白色度増加量が約半分になっており，難漂白性の着色構造が多く形成されている様だが，すべての CTMP において，白色度の増加量は近似しており，1% 過酸化水素添加量で4～7ポイント，2% 過酸化水素添加量で5～9ポイントの白色度増加が認められた。

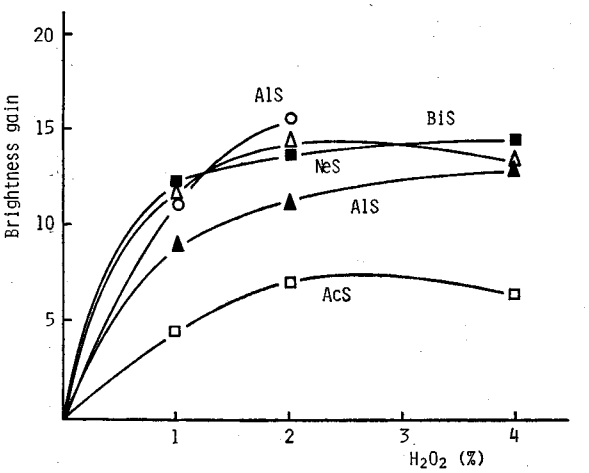

Fig. 16. Brightness gain by alkaline hydrogen peroxide bleaching at 95% yield CTMP.

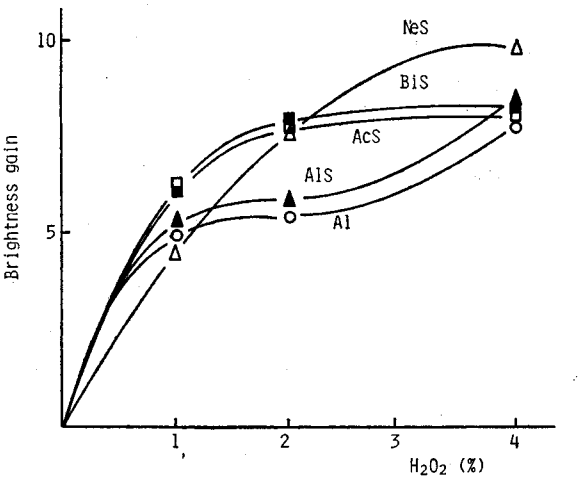

Fig. 17. Brightness gain by alkaline hydrogen peroxide bleaching at 80% yield CTMP.

両収率レベルでの漂白において，ほぼ類似した傾向が示され，1% 過酸化水素添加量当りで白色度増加のレベルオフが認められた。これらの事は，CTMP のリファイナー中での過酸化水素漂白を行った LoRÁs[24] の結果と良く一致している。

3.4 結　　言

種々の CTMP で得られた実験結果から，リファイニングにおける挙動とその物理的性質に与える影響が考察され，以下の様な結論が得られた。

1) TCP, CTMP において，2次リファイニングで生ずるファインの大部分は長繊維表面から剝離したものであり，長繊維フラクションの減少もこの剝離によるところが大きい。

2) アルカリ処理 CTMP とアルカリ性亜硫酸塩処理 CTMP の高収率のものは，1次リファイニングで繊維壁外周部で開裂し，2次リファイニングでの繊維表面の変化は少ない。

3) アルカリ性亜硫酸塩処理 CTMP の低収率のものと中性亜硫酸塩処理 CTMP 重亜硫酸塩処理 CTMP のものは脱リグニン度が大きく，1次リファイニングで細胞間層内での開裂が起こり，2次リファイニング後のパルプの繊維の多くは繊維壁が表面に露出している。

4) 酸性亜硫酸塩処理 CTMP では，炭水化物の溶出量が多く，脱リグニンも繊維壁で起こりやすいために，1次リファイニングでの開裂は細胞間層から繊維壁にかけて起こる。繊維表面からの細胞間層の剝離は2次リファイニング前期で起こる。

5) 化学的前処理による強度的改質は大きく，重亜硫酸塩処理 CTMP は最も高い繊維間結合力を示し，次いで，中性，酸性亜硫酸塩処理 CTMP の順であり，この強度の順位は，脱リグニン度の順位と一致した。

6) 2次リファイニング前期で繊維壁が露出しているものは繊維間結合力が大きく，大きい引張り強さと低い比散乱係数を示した。

7) 各 CTMP の繊維間結合力の差は長繊維フラクションの性質によってもたらされる。

8) 各 CTMP の物理的性質に対するファインの影響は大きく，1次リファイニングで生ずるファインは不透明度を低下させ，2次リファイニングで生ずるファインは比散乱係数を増加させる。

9) 過酸化水素に対する漂白性において，過酸化水素添加量1% で，収率 95% レベルで 9～12 ポイント，収率 80% レベルにおいて 4～7 ポイントの白色度増加が認められた。この時，過酸化水素添加量1% 前後で白色度の増加がレベルオフした。

謝　　辞

本研究を進めるに当たり，直接御指導を賜わり，数多くの有益な助言をいただきました北海道大学香山教授，また，数多くの助言をいただきました北海道大学榊原教授，同里中助教授に深甚の謝意を表わします。

また，TMP 試料の一部を提供していただいた王子製紙苫小牧工場，デファィブレータの使用に御指導いただきました道立林産試験場繊維化学科の方々，さらに，篩分け試験機等数多くの機器を使用させていただきました北海道大学農学部付属演習林林産加工部門の川瀬教授に深く感謝いたします。

なお，この論文は「北海道大学審査学位論文」の大要をとりまとめたものである。

参 考 文 献

1) ATACK, D.: Svensk papperstidn., **75**, 89 (1972).
2) DAHM, H. P.: Paperi ja puu, 591 (1966).
3) BACHORIK, T. J.: Dissertation, State University of New York College of Environmental

Science and Forestry, Syracuse, New York (1961).
4) ROTHENBERG, S., SHAW, J. and DURST, W. B.: Paperi ja puu, 111 (1981).
5) GUMMERUS, M., VIRKOLA, N. E.: ibid., special nummer **4a**, 203 (1979).
6) LINDHOLM, C. A. and GUMMERUS, M.: ibid., 653 (1978).
7) KIBBLEWHITE, R. P., BROOKS, D. and ALLSON, R. W.: Tappi, **63**, 4, 133 (1980).
8) KRINGSTADT, K. P. and OLAUSSON, J.: Svensk papperstidn., **480** (1974).
9) LAGERGREN, S., RYDHOLM, S. and STOCKMAN, L.: ibid., **60**, 632 (1957).
10) WARDROP, A. B.: ibid., **66**, 231 (1963).
11) CARLSSON, C. A., LAGERGREN, S.: ibid., **60**, 664 (1957).
12) SCREATON, R. M., MASSON, S. G.: ibid., **60**, 379 (1957).
13) VIKSTOM, B., NELSON, P.: Tappi, **63**, 3, 87 (1980).
14) SINKEY, J. D., CHARTERS, M. T.: ibid., **60**, 12, 89 (1977).
15) MARTON, R., GOFF, S., BROWN, A. F. and GRANZOW, S.: ibid., **62**, 1, 49 (1979).
16) FERGUS, B. J. and GORING, D. A. I.: Pulp and paper Canada, **70**, 65 (1969).
17) IWAMIDA, L., SUMI, Y. and NAKANO, J.: Japan TAPPI, **29**, 195 (1975).
18) IWAMIDA, L., SUMI, Y. and NAKANO, J.: ibid., **29**, 265 (1975).
19) IWAMIDA, L., SUMI, and NAKANO, J.: ibid., **29**, 324 (1975).
20) IWAMIDA, L., SUMI, Y. and NAKANO, J.: ibid., **29**, 393 (1975).
21) GIERTZ, H. W.: Svensk Papperstidn., **66**, 691 (1963).
22) HORN, R. A. and SIMMOND, F. A.: Tappi, **51**, 1, 67 A (1968).
23) ATACK, D., HEITNER, C. and STATIONWALA, M. I.: Svensk Papperstidn., **5**, 164 (1978).
24) LORÅS, V.: ibid., **84**, 14, 36 (1981).

Summary

This study has been carried out to determine the influence of various chemical pretreatments on the behavior during refining stages producing chemi-thermomechanical pulps and on the physical properties of these pulps.

Chemically treated chips were defibrated by the defibrator D (as first refining), and refined by PFI mill (as second refining), and behavior of treated chips during refining stages was evaluated by means of fractionation and lignin determination of each fraction after first refining, second refining I and II stages, respectively.

The results indicated that the alkaline-, alkaline sulfite- and acid sulfite pretreated chips were ruptured in the fiber wall, although the neutral sulfite and bisulfite pretreated chips were ruptured in the middle lamella. In the latter case, middle lamella around fiber wall was removed by peeling from fiber surface during the refining. For the acid sufite pulp defibrated at the first refining, peeling of middle lamella occurred at the second refining I stage, though for the alkaline and alkaline sulfite pulps, this peeling was not observed. The larger part of fine was produced from fiber surface by this peeling action. The higher fiber bonding property was obtained by the bisulfite pretreatment, but the alkaline and alkaline sulfite pretreatments yielded lower fiber bonding property to pulp sheet. It was concluded that fiber bonding property was dependent on the structure of fiber surface at the second refining I stage. Pulp exposing fiber wall at the start of second stage yielded higher fiber bonding property.

The influence on the physical properties of fines fraction which was separated further into two fractions, F-f produced from first refining stage and R-f produced from second refining stage, were evaluated by mixing the isolated fines fraction with fiber fraction. The following effects were observed; F-f only decreased opacity and R-f increased breaking length, specific scattering coefficient and decreased opacity. Further experiments were required to discuss these results.