

パルプ及製紙に関する研究 Ⅲ

紙の強度に関する研究 (I)

(製紙研究室)

木村 良次・北野 昭俊・館 勇

Yoshitsugu KIMURA, Akitoshi KITANO and Isamu TACHI :
Studies on Pulp and Paper-Making, Ⅲ. Studies on the
Strength of Paper (I)

緒 言

パルプの性質が其のパルプより抄紙した紙の機械的性質に関係がある事は誰も否定出来ない。併し乍ら紙の機械的性質とパルプの性質との関係は必ずしも明瞭でない。

パルプの化学的成分、化学的性質が紙の機械的性質に対してどのような影響を与えるかの問題に対しては、多くの意見が発表され、又断片的ではあるが、実験的研究も行はれている。併し乍ら未だ定説なく、根本的に解決されたと言う事は出来ない。

著者等は紙の機械的性質の一つである所の所謂紙の強度に対して、パルプの化学的成分、並びに化学的性質が及ぼす影響に就いて、少しく根本的考察を行はんとして、この実験を行つた。其の実験結果の一部を第一報として茲に報告しようと思う。

本実験は甚だ簡単な方法に依つて市販パルプを化学的に崩壊せしめ、崩壊度を異にする一連のパルプ群を得て以つて其等の機械的性質を比較検討する事に依つて、パルプの化学的成分、並びに化学的性質と機械的性質の関係を推論しようとするものである。

先づ市販の亜硫酸晒パルプを試料とし、これを壓力釜中に於て、水蒸煮を行う事に依つて、化学的に崩壊せしめたものである。

実験結果の報告に先立つて、之と同様の既往の研究結果を概観しよう。

此の種の研究で少しくまとまつた報告は 1936 年に G. M. Mc. GREGOR⁽¹⁾ に依つて為されている。

同氏は纖維素の崩壊度が其のパルプより造つた紙の機械的性質にどのような影響を与えるかを検討しようとして、Rayon pulp と α -pulp と Mitcherlich S.P. の三種に就いて、加熱処理、酸処理、漂白粉処理の三方法に依つて纖維素を崩壊せしめ、得られたパルプに就いて、試験紙葉を調製し、其の強度の最大値を比較する事に依つて、次の様な結論を得ている。

即ちパルプの化学的性質 (Viscosity, Co-Number, α -Cellulose Content) と紙葉の機械的性質 (Max Mullen, Max Tensile, Tear factor at Max Mullen, Fold at Max Mullen) の間にはある関係が存在する。

即ち Viscosity が大なる程, 又 Cu-Number が小なる程, 又 α -Content が大なる程紙の強度は大となるが, Mullen, Tensile に対しては其の影響は微少であり, Tear, Fold に対しては其の影響が顕著であると。

併し乍ら, パルプの崩壊度の一尺度である所のパルプの Viscosity, 即ち平均重合度がパルプの強度と何等かの関係にあるか, 否かと云う事は今日と雖も明瞭ではない。

例えば, パルプの製法, 或は製造条件, 或は原料の種類等が異なつた場合, パルプの強度と平均重合度とが必ずしも一定の関係にない。換言すれば, パルプの強度は繊維素の平均重合度とは直接の関係がない。と言う結論が実験的に又経験的に出されている。

然るに一方, 前出の G. H. Mc GREGOR の実験結果の如くパルプを何等かの化学的方法に依つて, 変質せしめると必ず, 其のパルプより製つた紙の強度は低下し, 同時にパルプの Viscosity は低下している。即ち平均重合度は小さくなつていと云う, 結果が得られている。

即ち斯る実験結果からの結論は, 当然パルプの機械的性質はそのパルプの平均重合度と関係を有すると云う事になる。

尙この種の研究に関する過去の文献を捨てて見ると, 上記 Mc GREGOR の報告中に引用せるものとして, BIALKOWSKY が rayon pulpの漂白に際し, Cotton Cellulose の Viscosity の低下と紙の folding endurance の低下とが略平行的の関係にある事を報告している。

又 CLIBBENS and RIDGE は綿糸に就いての実験で Viscosity の低下と Tensile strength の低下は平行し, 従つて強度低下を知る間接的方法として Viscosity の測定が役立つ事を論じている。同様の事柄は BOWDEN 其他の人々に依つて rayon, cotton yarn に就いても報告されている。

JARRELL, T. J. 等は無機酸のボンド紙の強度に対する影響に就いて, 紙の extracted water の p.H が 5.1 である時は加熱に依つて folding endurance は 20% 低下すると報告している。

又 BENTZEN は塩素が存在すると, 紙がドライヤーを通過する時, Cellulose の崩壊が起り, 紙の強度が低下する事を認めている。

又 RICHTER は空気, 光の影響に就いて研究し, 高温, 高圧程, 繊維素の崩壊は大であると言つている。

又 HOFFMAN は乾燥に際する化学的变化を追求し, 化学的变化は既に 90°C に於て起り初め, 時間と温度と共に増大し, この変化は酸に依つて一層促進されると報告している。

以上の諸研究結果は, 繊維素の崩壊が紙の強度の低下を引き起す事を結論し, 同時に Viscosity, Cu-Numder 等が間接的な尺度となり得るとする立場であるが, 之等に反し, RENBEN はパルプ原料が異なる場合, 例えば spruce, hemlock, pine 等では同一 Viscosity が同じ性質 (強度) を表さない事を示摘している。

又 SMIT and PEPPER は強度と Co-Number との間には定量的関係がない事を示摘している。

最近 MILTON and LEWIS⁽²⁾ は Chain-length distribution がパルプの強度、従つて紙の強度と関係を有する事を論じている。

又 G. JAYME⁽³⁾ は紙の強度を決定するものは繊維表面に存在するフィブリルの強度であり、其の表面のフィブリルの繊維素鎖長がパルプの強度を支配しているとの見解を報告し、従つて平均重合度が 1200 の S.P. より作つた紙より平均重合度 800 の K.P. で作つた紙の方が強度大であるとする事実の説明を、S.P. では平均重合度は 1200 であつても、有効なフィブリルの重合度は 300 以下であると云う事があり得る。之に反し、K.P. では繊維の平面と内部で重合度が比較的等しいので、K.P. では有効平均重合度が 700 であると云う事があり得る。従つて、平均重合度は必ずしもパルプの強度の尺度とはなり得ないと考えている。

又鈴木⁽⁴⁾氏等は紙の引裂強度は繊維素の崩壊度と関係を有する如くであるが、必ずしも比例的関係はないと報告している。

又辻⁽⁵⁾氏は人造繊維の引張強度と重合度との関係を研究し、衝撃切断エネルギーを測定し、重合度 1200 内外までは重合度上昇に伴う強度の上昇は平行しているが、1600 以上になると重合度上昇に伴う強度上昇の割合が一段と大になる事を報告している。

以上の他、幾多の報告はあるが、之等を概観すると次の如き結論が出来る。

紙及びパルプの強度は繊維素の崩壊度とは何等かの関係を有するが、其の関係は一定していない。

従つて崩壊度との尺度としての平均重合度、銅価等と紙及びパルプの強度との関係も必ずしも一定の関係にない。

併し乍ら、或パルプを何等かの方法で化学的に崩壊すると其れより作つた紙の強度は必ず低下し、同時に重合度、銅価等も低下する。従つて斯る場合は平均重合度、銅価等も紙及びパルプの強度を計る一つの尺度となし得る。

併し乍ら、原料を異にしたり、製造法を異にしたり、或は製造条件を異にしたりした場合には、重合度、銅価は紙及びパルプの強度の尺度とはならない。

尙紙の強度と一口に言つても、Brusting strength あり、Tensile strength あり、Tearing strength ありで、何れの強度も同様な関係になるとは限らないし、又紙の種類に依つて其等の関係は一定でない事は勿論である。

何故ならば、紙の強度はこれを構成する繊維自身の強度と繊維間の絡合性に依つて決定されるものであり、且又両者の内より弱いものに依つて支配的に決定されるものであるから。

尙又パルプの強度とは単繊維の強度を測定するのではなく、一定の方法に依つて一定の条件下にパルプより作つた紙の強度であるから、之も又繊維自身の強度ではなく、試験紙葉の強度である。併し乍ら、この場合は叩解度 50°SR を標準としているから、単繊維の強度と略平行的な強度を示していると考えて良い。

実験の部

繊維素の崩壊は繊維の強度を低下し、従つて紙の強度を低下せしめる事は是認し得るものであるが、崩壊の方法並に其の程度が、紙の強度に対して如何様に影響するかを追求する事に依り、パルプの化学成分並びに化学的性質が紙の機械的性質に及ぼす影響を一層明瞭にし得るとの立場より、市販の S.P. を試料とし、之を圧力釜中に於て、水のみによる蒸煮に依る方法で、種々の程度に繊維素並びに他の化学成分を崩壊せしめ、得られた一群のパルプに就いて、英国公定法に準じた方法で試験紙葉を調製し、其の強度を試験し、以つてパルプの化学的性質と機械的性質との関係を追求した。

実験結果と考察

実験結果は第1表並に第1図以下第6図に依つて表示又は図示した。

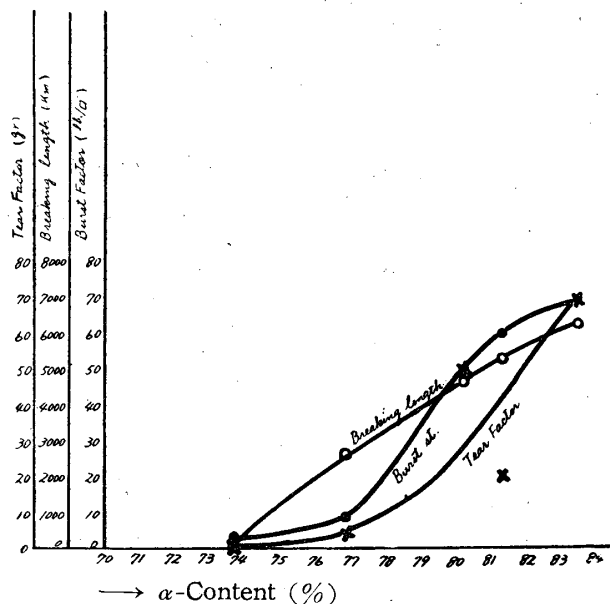
第 1 表
(The Relation between the Chemical Properties and the Strength of the Degradeted Pulp.)

Pulp No.	1	2	3	4	5	6
Cooking (°C) Temperature		140	170	170	170	190
Cooking Time (hrs.)	0	6	1	6	12	6
Total Cell.	93.25	95.79	93.38	94.65	95.03	98.61
α -Cell.	83.29	81.73	80.42	76.85	73.61	71.48
β -Cell.	6.71	4.36	9.15	8.24	8.44	9.55
γ -Cell.	3.25	9.70	3.81	9.16	12.98	17.58
Alckoholbenzen extract	0.89	0.09	0.70	0.51	0.28	
Lignin	0.21	0.00	0.37	0.41	0.54	1.01
Penosan	5.65	4.21	5.26	4.94	4.43	0.38
Cu-Number	1.74	1.78	1.80	2.10	2.54	4.07
Relative Viscosity	4.68	4.62	4.59	4.16	3.54	1.88
Specific Visconity	3.68	3.62	3.59	3.16	2.54	0.88
D. P.	1472	1448	1436	1264	1016	352
Burst. St.	50SR° 68.5	59.5	49.0	8.5	0.3	
Breaking Length	6200	5300	4800	2000	91	〃
Tear, Factor.	69	20	49.5	40	0.4	〃

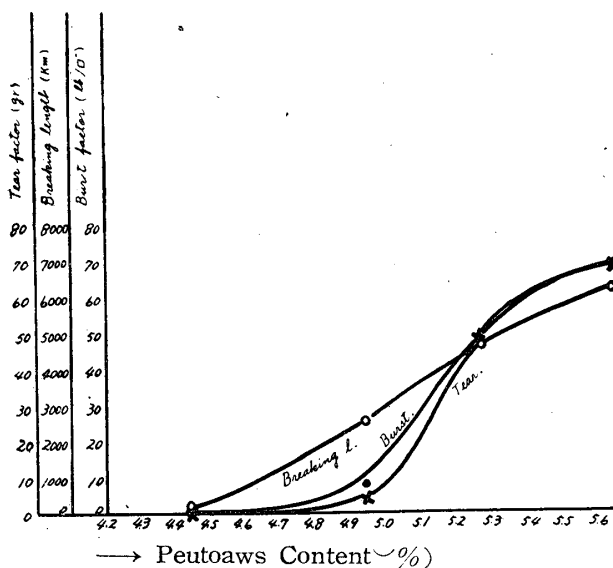
第1図は、パルプ中の α -Cellulose 含有量とパルプの強度（破裂強度，引張強度，引裂強度）との関係である。

同図より判る如く、 α -Cellulose 含有量が低下する程各強度は低下し、何等かの平行的関係が存する如く、皮相的には観察出来る。

第 1 図
(Relation between Pulp Strength and α -Content (at 50° SR))



第 2 図
(Relation between Pulp St and Petosan Content (at 50° SR))

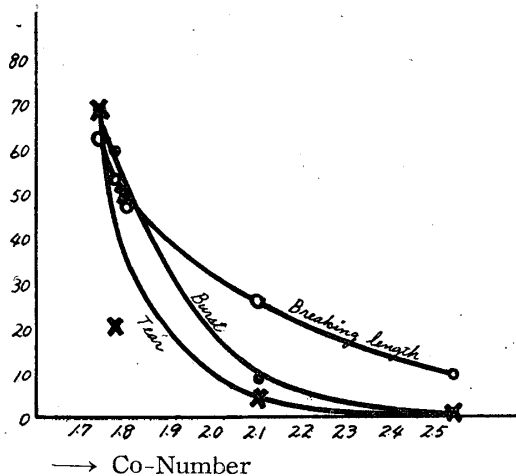


併し乍ら、其の関係曲線を少しく詳細に観察すると、 α -Cellulose 含有率が 83%より 77%まで低下するのみで、強度は殆んど零に低下する事實は、強度は α -Cellulose の含有量とは定量的関係がない事を示していると思われるべきである。

即ち α -Cellulose の含有量は紙の強度には直接の関係がないと考えるべきであろう。

第2図はパルプ中の Pentosan 含有率と強度との関係図である。同図も第1図の場合と同様な結果を示している。ペントザン含有率が僅か 1% 内

第 3 図
(Pulp Strength—Co-Number)

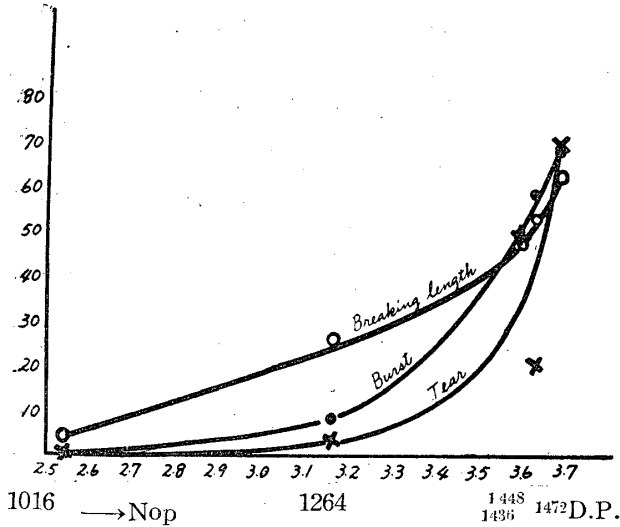


外減少するのみで、強度は殆んど零になる事實は、上記 α -Cellulose の場合と同様、Pentosan 含有率はパルプの強度と直接の関係がない事を示していると解すべきであろう。

第3図は、パルプの銅価と強度との関係図である。この場合も前二者と同様、銅価が僅か 0.3 程度増加するのみで、強度は零に近づく事實は、銅価と強度との間にも定量的な関係のない事を示している。

即ちパルプの強度はパルプの銅価の大小には直接関係がないか、或は銅価測定法の如き化学的方

第 4 図
(Pulp Strength-Viscosity (D.P.))



法では確認出来ない程の微小な変化が、パルプの強度を支配しているかの何れかであると考え得る。

第4図はパルプの粘度、即ち繊維素の平均重合度と強度との関係図である。

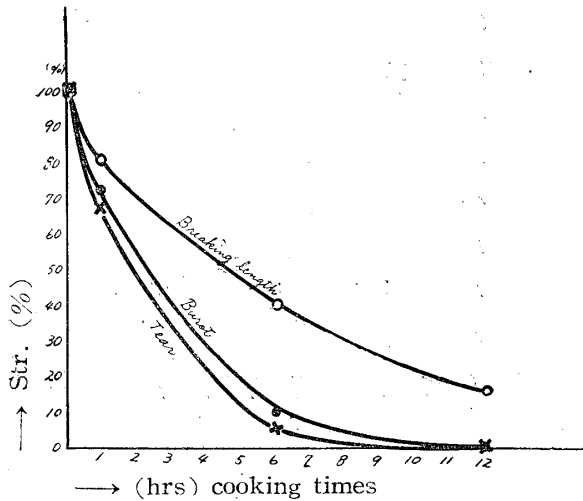
パルプの繊維素の平均重合度が1472より1264に僅か低下するのみで、パルプの強度は約原の1/10に低下すると云う結果であるが、粘度も銅価の場合と同様な事が推論出来る。

即ちパルプの強度はパルプの粘度と直接の関係がないか、或はパルプの粘度の

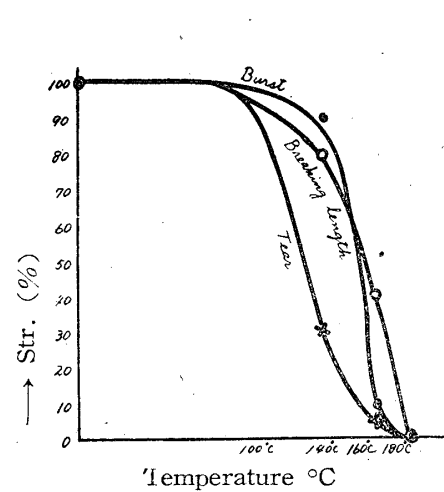
微少な変化が、パルプの強度に大きく影響するか、どちらかであると結論する事が出来る。

摠括的に言つて以上の実験結果の結論として、「パルプの化学的性質並に化学成分はパルプの強度と直接関係がないか、或は実験的には確認出来ない様な微少の変化が、パルプの強度に大きく影響するか、何れかである。」とする事が出来る。

第 5 図
(Str.-Cooking Times (at 170°C))



第 6 図
(Str.-Cooking Temperature (6 hrs))



第5図は 170°C 水蒸煮に於て、蒸煮時間に伴うパルプ強度低下の曲線である。蒸煮時間の初期よりパルプ強度の低下が急激に起つている事を示している。

170°C, 6時間では引裂強度, 破裂強度は原の強度の約1/10に低下してしまう事を示している。

第6図は6時間蒸煮に於ける、蒸煮温度とパルプ強度低下の関係図である。

140°C までは破裂強度, 抗張力は低下が小であるが、引裂強度は約原の1/3に低下する事は注目すべき事である。

摠括並に結論

(1) 漂白 S.P. (亜硫酸パルプ) を圧力釜中に於て、種々の条件下に水蒸煮を行う事に依り、化学的に崩壊せしめて得た一群のパルプに就いて、其のパルプの化学成分並に化学的性質の変化と、其等一群のパルプより調製した試験紙葉の叩解度 50°SR に於ける機械的性質(強度)と関係を実験的に追求した。

(2) 水にて蒸煮して崩壊せしめて得た S.P. は原の S.P. と比較して化学成分、並に化学的性質に於ては大なる変化がないにも関わらず、其のパルプより得た紙葉の強度は著しく低下した。

(3) 崩壊 パルプの α -Cellulose 含有量、Pentosan 含有量、銅価、粘度等と其パルプの強度との関係は次の如く結論し得る。

「両者の間には全く直接の関係がないか、或は前者の微少な変化が後者に甚大なる影響を及ぼすかの何れかである。」

即ちパルプの強度低下の原因は化学的崩壊 (Degradation) にある事は認め得るも、粘度の測定、銅価の測定、或は α -Cellulose, Pentosan の定量等の従来の方法に依つては推知出来ない様な、微少な崩壊が、強度低下に大なる役割を果していると考える事も出来るが、或は全く関係がないと考える事も出来る。

(4) 170°C 水蒸煮に於ては、パルプの強度低下は其の初期より急激に起つてゐる事を思はしめる。

(5) 蒸煮時間6時間に於ては、140°C 迄は、破裂度、抗張力には大なる影響を与えないが、引裂強度に対しては相等著しい影響を与える。

Résumé

(1) On a few fractions of Pulp which were degraded at various grades by cooking with water, we tried an experiments which is to clear the relation of the chemical components and the chemical properties to the strength of pulp.

(2) We found that the strength of paper or test sheet which is prepared from the degraded pulp, is greatly destroyed even if the small changes are occurred on the chemical properties of pulp.

(3) It is appeared that the very small changes on α -contents, pentosan contents, Cu-number, or viscosity which we have gained by the ordinary chemical methode, have a great influence to the strength of pulp (test paper).

(4) Therefore, from these phenomena are mentioned at above, we may be able to say that there are not the direct relationship between the chemical components and chemical properties with the strength of pulp.

(5) In the cooking of S.P. with water at 170°C, the destroy of the strength of pulp (test sheet) is mainly occurred at the first stage of the cooking.

(6) In the cooking of S.P. with water during 6 hrs at 140°C, the destroy of the bursting or tensile strength of pulp was small amount but the tearing strength was greatly destroyed.

文 献

- (1) G. H. Mc Gregor Paper Trade J. : 102, 11, p.155 (1936)
- (2) Milton O.S. and H.F. Lewis : TAPPI VI.33, No.8, 392 (1950)
- (3) G. Jayme : DasPapier 3, 395-396 (1949)
- (4) 鈴木 正也, 他. : 国策報告 II-6 329 (1952)
- (5) 辻 和一郎 : 材料試験 I 1 49 (1952)