

# パルプ及び製紙に関する研究

(第5報) 叩解度と紙力の関係に就て (2)

木村良次・北野昭俊・田村辰也・館 勇

(製紙研究室)

Yositsugu KIMURA, Akitoshi KITANO, Tatsuya TAMURA, and Isamu TACHI : Studies on Pulp and Paper Making (V) Relation between Beating Degree and Paper Strength (2)

## 緒 言

前報に於て、叩解度と紙力との関係を、赤松セミケミカルパルプに就て追求した結果、其の関係曲線の形が従来的一般形と偏倚する結果を得た事を報告した。本報に於ては、其の結果を市販の S. P. 及び K.P. に就て追試した結果を報告し、併せて、叩解状態の性質を察知する方法として、叩解パルプの沈降速度を測定する方法が、従来の °SR を測定する方法よりも或点に於て優れている事を認めたので其の結果を報告する。

## 実 験 の 部

実験 L S.P. に就ての叩解度—紙力関係。

(1) 試料パルプの性質。

Table 1 Chemical properties and chemical components of pulp. (bone dry %)

No. of pulp	S.P.-1	S.P.-2	S.P.-3
Total Cellulose	93.25	93.38	94.65
α-Cellulose	83.29	80.42	76.85
β-Cellulose	6.71	9.15	8.24
γ-Cellulose	3.25	3.81	9.16
alcohol-benzen extract	0.89	0.70	0.51
Lignin	0.21	0.31	0.41
Pentosan	5.65	5.26	4.94
Co-number	1.74	1.80	2.10
Relative viscosity	4.68	4.59	4.16
D.P.	1472	1436	1264
Reference	Non-treatment.	170°C 1 hr. Cooking with water	170°C 6hrs Cooking with water

市販の S.P. 並に其の S.P. を圧力釜中に於て、水蒸煮して纖維素の一部を崩壊せしめて得た二種のパルプと未処理パルプに就て、叩解度—紙力関係を求めた。

用いたパルプの符号並に化学成分組成並に化学的性質は第1表に表示した。

以上三種のパルプに就て、前報と同様の条件下に叩解試験を行つた。

(2) 実験結果

実験結果は第2表に表示した。尙同結果を図示すると第1図以下第3図の如くである。

Table 2. Relation between °SR and Paper-Strength. (On S.P.)

	°SR	Beating Times (min.)	Breaking Length (m.)	Burst Factor (kg/cm <sup>2</sup> )	Tear Factor (gr.)	Thickness mm /100
S.P.-1	8	0	846	0.6	22.8	13.8
	25	10	5501	4.8	50.3	12.0
	31	15	5603	5.5	54.3	10.2
	36	20	6183	5.3	60.2	9.3
	38	30	5435	5.2	72.6	9.6
	52	40	5989	5.5	57.0	9.0
	62	45	6097	5.7	70.9	8.4
	63	60	6180	5.9	70.2	7.5
	75	75	7263	5.2	58.4	7.8
	78	80	7114	6.0	49.6	7.6
	79	90	7018	6.3	57.0	6.0
	80	100	7056	6.7	57.0	5.1
	87	180	7325	6.8	57.0	4.8
90	300	8366	6.6	57.1	4.0	
S.P.-2	22	5	4147	2.7	47.4	13.8
	34	10	4776	3.9	48.5	7.2
	46	20	4819	4.2	48.0	6.0
	52	25	4678	4.2	45.6	6.6
	54	30	4861	3.9	41.5	6.0
	62	40	5344	4.0	33.2	5.4
84	90	6172	5.5	29.9	4.8	
S.P.-3	10	0	1113	0.3	4.8	13.5
	22	5	2481	0.4	2.9	12.0
	25	5	2439	0.4	2.0	9.6
	28	5	2494	0.4	2.0	5.3
	34	10	2829	0.8	2.7	6.6
	48	12	2972	0.8	2.4	5.7
	53	20	2650	0.5	1.3	5.4
	66	20	1848	0.2	0.5	5.4

第1図の説明

三種の S.P. に就て、叩解度 (°SR) に対する抗張力 (断裂長で表わす) の関係図を示した。

S.P.-1, S.P.-2 の二種のパルプは、前報で認めたと同様の、二段上昇線を明らかに示している

事が判る。

尙一種のパルプ S.P-3（繊維素の崩壊度の大なるもの）は二段上昇曲線を示さず、従来の一般形と同形の関係曲線を示した。

Fig.1. Breaking length-°SR Curve (for S.P.)

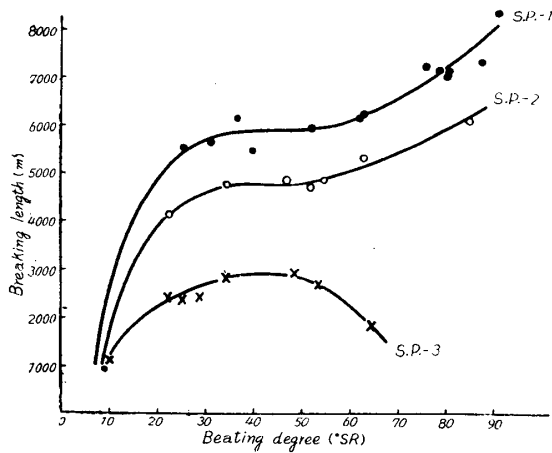
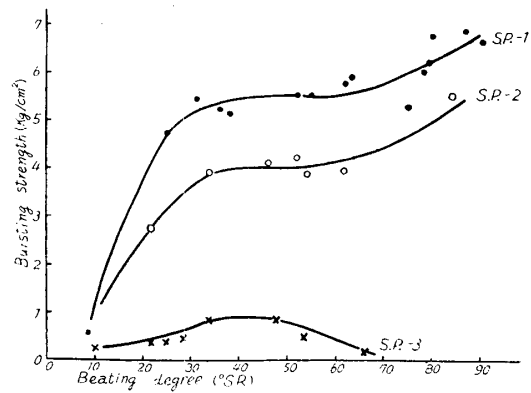


Fig.2. Bursting strength-°SR Curve (for S.P.)



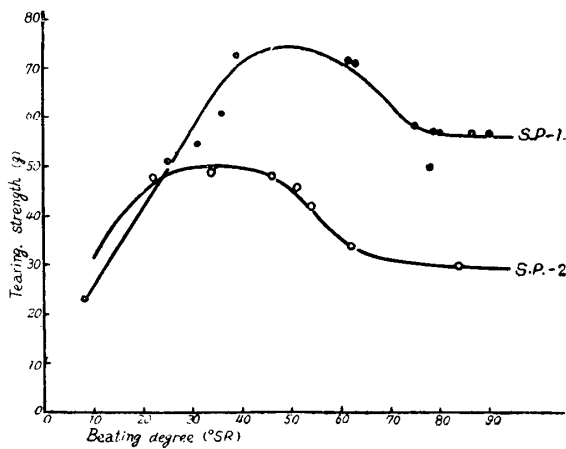
第2図の説明

叩解度（°S.R）に対する破裂強度の関係曲線である。第1図断裂表の場合と略同様の関係にある事が判る。

第3図の説明

叩解度（°S.R）に対する引裂強度の関係曲線である。前報の場合とやや趣が異つてゐる。即ち叩

Fig.3. Tearing strength-°SR Curve (for S.P.)



解の初期には上昇曲線となつてゐる点があるが、前報のセミケミカルパルプの場合と異なつてゐるが、前報の場合は叩解開始前に既に或程度の破碎処理が施されてゐるためであると考えられる。

第3図の曲線から、引裂強度も、其の強度因子として繊維形状に依る因子（長さ、巾等）の他に繊維間の絡合性が一つの因子となつてゐる事が推論出来る。

即ち、繊維間の接着力が関係してゐる事が判る。

実験 II. K.P. に就ての叩解度—紙力関係。

市販の K.P. に就て、同様の関係を追求した実験である。尙、遊離状叩解（Free-Beating）と粘状叩解（Wet-Beating）との差異を見ようとして、ロール歯とベツトプレートとの間隔を 0m.m. の場合と 3m.m. の場合の二つに就いて実験した。

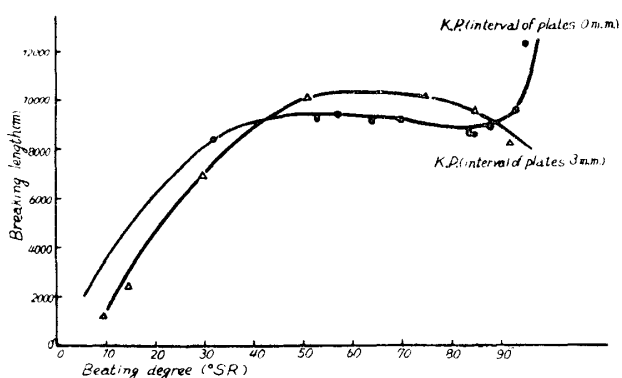
(1) 実 験 結 果

実験結果は第3表に示した。尚同結果を図示すると第4図以下第6図の如くである。

Table 3. Relation between °SR and Paper-Strength (On k.p.)

	°SR	Beating times (min.)	Breaing Length (m.)	Burst Factor (kg/cm <sup>2</sup> )	Tear Factor (g)	Thickness (m.m.) (100)
K.P. 0m.m. interval of plates	34	25	8301	7.7	83.9	11.0
	53	50	9212	8.9	89.4	9.6
	57	55	9453	9.2	89.2	9.5
	64	65	9058	9.8	84.1	10.3
	70	80	9139	8.9	80.9	9.1
	84	100	8690	8.8	76.4	8.5
	85	110	8625	8.4	75.0	8.0
	89	180	8932	9.7	72.9	8.8
	93	360	9567	11.0	66.3	9.0
95	1500	12291	12.3	65.6	9.0	
K.P. 3m.m. interval of plates	10		1182	1.3	81.0	27.5
	15		2471	2.0	116.2	20.9
	30		6970	6.9	136.3	12.0
	15		10567	10.1	137.7	10.3
	75		10443	10.2	103.1	9.0
	85		9524	8.9	58.8	9.0
	92		8193	7.4	48.0	8.0

Fig.4. Breaking length-°SR Curve (for K.P.)



第4図の説明

K.P. に就て、叩解度(°SR)に対する抗張力(断裂長で示す)との間係を追求した結果である。

結果は、烈しい叩解条件(0m.mの場合)と緩漫な叩解条件(3m.mの場合)の場合で異なる事が判つた。

即ち前者の場合は二段上昇曲線を示すが、後者の場合は二段上昇曲線を示さず、従来の一般型を示した。

尚、前者の場合も、セミケミカルパルプや S.P. の場合と異なり、非常に高叩解度(即ち°SR 85 内外)に達して後上昇曲線が見られた。叩解時間にして約6時間叩解の頃より上昇傾向が表われ、約25時間叩解後も上昇傾向を示した。同図では横軸に°SR を採っている故、其の關係は明瞭でないが、°SR は約90度に達すると尚叩解を続けても、其の値は余り変化せず一定となるから、同図の如く°SR 90 から急カーブで上昇する如く見えるのである。

尚、後者の場合は二段上昇曲線が見られなかつたが、叩解を尙長時間続けるならば第二の上昇曲線が現われるのではないかと思われる。

以上の現象の説明として、次の如く考える事が出来ると思う。

即ち叩解進行と共に繊維の切断、短小化が起るが、其れは、パルプの性質、叩解の方法等に依つて異なる、第一上昇曲線の後に、多少強度低下が見られるのは、上記の繊維又はフィブリルの切断、短小化等に由来する強度低下の傾向が現われたものと解釈する事が出来る。

斯の様な強度低下の原因は叩解がある強度進行すると停止、或は緩慢となる。従つて強度上昇の傾向が再び出現して第二の上昇曲線となると考える事が出来る。

従つて K.P. の如き叩解に際する、繊維の切断抵抗の比較的大なるパルプでは、強度低下の傾向は、比較的表われ難く、又表われるとしても、長時間叩解の後に現われると考えられる。

其の結果が、S.P. の場合と K.P. の場合の差異となつて現われていると考えられる。

Fig. 5. Bursting strength-°SR Curve (for K.P.)

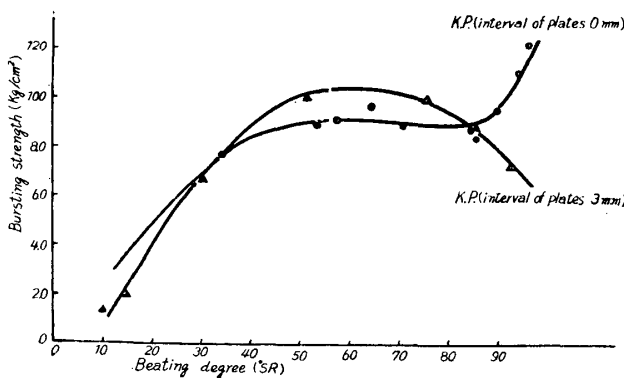
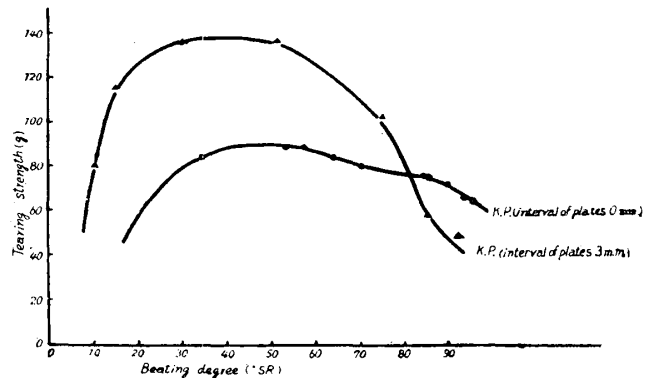


Fig. 6. Tearing strength-°SR Curve (for K.P.)



第5図の説明

叩解度(°SR)に対する破裂強度の関係曲線である。

其の形は第四図の場合と全く同様の形を示している事が判る。

第6図の説明

叩解度(°SR)に対する引裂強度の関係曲線である。実験Iの場合と大体同様の傾向を示している事が判る。

実験 III 沈降容積法に依る叩解度と°SR法との比較試験。

叩解状態を定量的に測定する方法として、一般に瀘水性を計る方法、即ち°SR又はこれに類する方法が採用されているが、°SR度の測定だけでは叩解状態の特性の一面を知る得るのみで、叩解状態を更に詳細に知り得る、簡易な方法が要望されているが、適当な方法は容易に見出し得ない。叩解に際し、°SRが等しくとも、フィブリレーションの度合が必ずしも同一でない場合がある。斯る相違を定量的に知る方法として、沈降容積を測定する事が比較的実用的の方法であると考えられるので、筆者等は手近かな1立のメスリンダーを用いて簡単に沈降容積を測定し、°SRとの

關係を比較検討しようとしてこの実験を行つた。

従来、沈降容積、(沈降速度)測定法としては KLEMM の方法 SCHWALBE の方法<sup>2)</sup>等がある。

筆者等の行つた方法は、1立メスシリンダー中に一定量のバルブを懸垂し、一定時間後に沈降した容積を目盛で読むと云う簡単な方法である。

(1) 実験操作の概要

叩解したバルブを状態で絶乾 1g. を取り 1L<sub>2</sub>のメスシリンダー中に懸濁し、水を加えて 1L. とし、三回上下に顛倒して、均一にした後、静置し、三分後、四分後、五分後のバルブの水中に於ける沈降容積を c.c. 目盛にて読んだ。

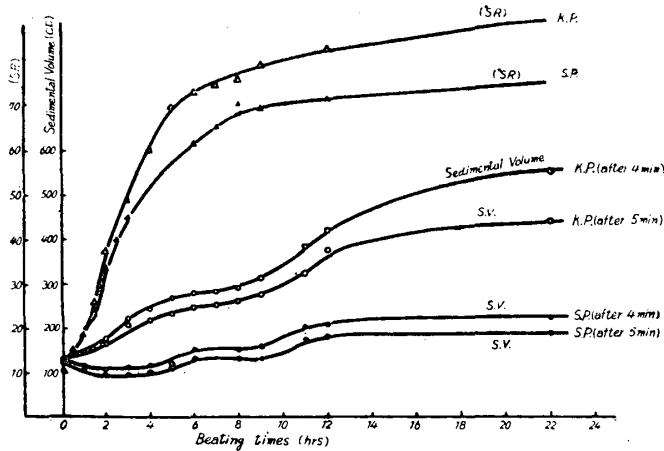
(2) 実 験 結 果

市販の SP 並に KP に就いて、試験ビーター中で叩解し、一定時間後の °SR 度と沈降容積を測定した。結果は第4表の如くである。其の結果を図示すると第7図の如くである。

Table. 4 Relation of °SR or Sedimentation Volume to Beating times.

Beating times (hrs)	°SR		Sedimentation Volume (c.c.)					
			after 3min.		after 4min.		after 5min.	
	S.P.	K.P.	S.P.	K.P.	S.P.	K.P.	S.P.	K.P.
0	13.9	11.0		136	135	132	130	130
0.5	16.4							
0.1	19.1				120		112	
1.5	24.0	27.1						
2.0	34.7	38.0		210	110	180	100	170
2.5	40.3							
3.0	45.4	49.5		275	115	225	100	210
4.0		60.0		285	120	245	105	220
5.0		70.4		295	125	270	115	235
6.0	62.2	73.4		320	152	280	132	250
7.0	65.1	74.9		325		285		255
8.0	70.9	75.9		350	155	295	135	265
9.0	69.1	79.6		360	160	315	135	280
11.0				455	205	385	180	325
12.0	72.5	83.9		495	210	420	185	380
22.0				700	225	550	190	440

Fig.7. Beating times-°SR. and Beating time-Sedimentation Volume



K.P. と S.P. の曲線が相対的ではあるが相違点があり、其等の関係が、°SR 曲線よりも明瞭に表われると云う点である。

尚、最近の紙力は比容積 specific volume と比例的關係にある<sup>1)</sup>との説を或点に於て裏書きしたものと考えられる。何故ならば、理論的に云つて、沈降容積は、パルプの懸垂状態に於ける比容積と同様な内容を持つからである。

併し乍ら、詳細に観察するならば、紙力は沈降容積とも完全に比例的關係にあるとは云い得ない。其れは紙力をもつと複雑な他の因子に依つて影響されているからである。

併し乍ら、叩解に依つて、パルプの受ける性質の変化過程を、°SR 測定よりも一層正確に示している点に於て、沈降容積の測定は意味があるものと云う事が出来る。

### 実験結果の考察

本実験は試験用ビーターを用いて行つた關係上、フリービーターの条件に近い状態であつた、従つて一般の場合に其の結果を押し進める事が妥当であるが、どうかは検討の余地がある。

又実験回数も比較的少なく、試料の採扱も広範囲ではなかつた、従つてこの実験結果から一般論を導く事は妥当でないかも知れない。併し乍ら、得られた結果の特種性は、必ずしも本実験のみに当てはまる特種現象であるとは思われない。

即ち二段上昇曲線は、一般的には認められていないが一般形と云われている従来の漸増曲線或は其の他の曲線も、内容的には二つの上昇曲線を内蔵していると考えられない事はない。

ROBERSON and MASSON<sup>(3)</sup> 或は HEINZ CORTE<sup>(4)</sup> 等の叩解度はパルプの比表面積 (Specific surface) に比例し、強度 (抗張力) はパルプの比容積 (Specific Volume) に比例すると云われている。而して叩解度と抗張力との關係は或數式に依つて表わし得る様な比較的簡単な關係にあると考へられている。併しこれは特種の場合であつて、一般的にはより複雑な關係にあると考へられる。

第7図に就て

S.P. 並に K.P. に就いて、四分後、五分後の沈降容積を叩解時間に就いてプロットした。又同時に °SR をも比較のために同図上にプロットした。

注目すべき点は、強度曲線と同様な二段上昇曲線が明瞭に表われる点である。

°S.R. 曲線では斯る二段上昇曲線が明瞭でない。今一つ注目すべき点は、

のみならず、本質的には、二つの曲線（場合に依つてはもつと多くの曲線）の総和として表わされる曲線であると考えられる。

本実験は偶然に二つの曲線が明瞭に表われた一例であつたに過ぎないかも知れない。

然らば、二つの上昇曲線は如何なる意味と内容を持っているか、其の原因は何であるかに就て、少しく考察を進めて見よう。

紙の抗張力の構成因子は繊維又はフィブリルの切断強度と繊維間の絡合力である。

さうして両者の内のより弱い方が支配的の意味を持っている。従つて紙の種類、性質に依つて其の関係は變つてくる。

絡合力の大であるにも関わらず、繊維又はフィブリルの切断強度が小なるものでは、後者が支配的意味を持つに到る場合がある事は、M. STEINSCHNEIDER und G. GRAND の詳細なる実験結果より見るも明らかである。

即ち同氏の実験に於て、断裂長（抗張力）の値が所謂零断裂長の値に合致する程度まで Bonding power が増大した部分では、繊維或はフィブリル自身の切断強度が支配的意味を有すに到る事を示している。

併し乍ら、普通一般的に紙の強度は繊維間の絡合力、即ち Bonding power に支配されていると考へて良い。

然らば Bonding power とは何かと云うに、紙を構成する繊維又はフィブリル間に働く、接着力並に摩擦力であると考えられる。

然るに抗張力は、所謂静的抗張力であり、且つ最大荷重を測定しているものであるから、繊維間に働く滑りの摩擦力は無視し得ると考えられる。従つて紙の抗張力に対して支配的の意味を持つものは繊維間又はフィブリル間の接着力であると考えられる。

接着力は、主として接着面に働く Van der Waals 力と部分的に働くと考えられる水素結合である。繊維又はフィブリルの表面の化学的成分が、セルロースであるか、リグニンであるか、ヘミセルロースであるか、或は樹脂様物質であるかに依つて、異なる事は勿論であるが、同一物質、即ち同一試料に就て考へる時は、其等の影響は無視し得る故、結局単位面積当りの接着力は一定であると考えられる故、強度は接着面積に比例すると考えられる。

所が見掛上の接着面積は同一であつても、實際に上記の水素結合或は Van der Waals 力の働く点の合計としての面積の大小に依つて接着力は異なつて来る。

即ち後者の考へを入れこの接着面積は有効接着面積として前者と區別すべきである。

従つて有効接着面積を決定する因子は、繊維の比表面積のみではない。繊維の持つ他の性質、即ち可塑性、弾性其の他の物理化学的、膠質学的性質も関係を有する。

のみならず、切断に際しての外力に対して同時に働く部分の大小が、又抗張力の差として表われるべきである。即ち繊維の長さ、フィブリルの長さ等の形態的要素も其の一つである。

斯くの如く、紙の抗張力に影響を与える因子は尙多く存在すると考えられる。



以上の諸因子の影響が合成されたものとして抗張力—叩解度曲線が出来上つていると考えるべきである。

従つて、パルプの性質、叩解の条件等に依つて上記曲線は種々の形を採るべきである。

併し乍ら本実験に於て認められた第一の上昇曲線は、繊維の柔軟化、膨潤、扁平化、並にフィブリル化等に原因する有効接着面積の増大に依る強度上昇であり、次に繊維の切断、フィブリルの切断、或は膠質物質（粘質物質）の溶出等に依る強度減少の影響が現われ、更に次の段階では斯る減少傾向が減じて、略一定値を取るに反し、強度増大傾向は除々ではあるが、叩解に共に増大して行くために第二の上昇部分を出現するものと解釈する事が出来る。

即ち叩解度—強度曲線は基本的には二つの部分より成り立つていると考えるべきである。而してパルプの性質、叩解の条件の如何に依り、其の合成曲線は種々の形をとり得ると考えるべきである。

## 総 括

(1) 前報の実験結果を確かめるため、今回は市販の S. P. 並に K. P. に就いて同様の実験を行った。

其の結果より、二段上昇曲線は試料、叩解条件の如何に依り明瞭に表われる場合と、しかざる場合がある事を認めた。

併し乍ら、基本的に二つの部分より成立していると思われる事を再認した。

(2) 尚以上の結果より、叩解に依るパルプの受ける主なる変化は種々考えられるが、(1)繊維の柔軟化、可塑性の増大、(2)繊維形状の扁平化、(3)膨潤、(4)分枝、(5)切断等を挙げる事が出来る。尚これ等の因子の影響が合成されて叩解—強度曲線が成立するものである以上、パルプの性質、叩解の条件に依つて、其の形は種々の変形を表わすべきであるが、基本的には繊維、並にフィブリルの切断等の様な negative の影響のため叩解中の或時期に強度上昇の傾向が停止する部分が出来、其のため、二段上昇曲線を表わすものと考えられる事を推論した。

(3) 叩解状態の特性を測定する方法として、沈降容積測定法が、 $^{\circ}$ SR 度測定よりも優れた点がある事を認めた。尚この方法に依ると二段上昇曲線が又明瞭に認められる事を報告した。

## Résumé

Continued from the last report, we investigated the relations of between the strength of paper and the beating degree for the commercial sulphite and kraft pulps.

Also in this experiment, it was found that the curves of the strength showed the complex shapes possessed two increased sections, like the case of previous information. However, when the pulp was beaten under the condition of wet beating and the strength of fiber itself was fallen artificially, the curves approached to the ordinary shapes.

We noticed, furthermore, that the measurement of a precipitation velocity is more superior in recognizing a character of a beating condition.

From these results, The figural, chemico-physical and colloidal changes of fiber in beating related to the strength are concluded as follows = (1) softening, (2) flattening, (3) swelling, (4) fibrillation and (5) cutting. In these factors, (1), (2), (3) and (4) have the properties of increasing the effective adhesive area of fibers.

It is believed that the tensile, bursting and tearing strengths of paper are constituted by the complicated reciprocal functions of these five factors, and also consequently, the strength curve versus the beating time or degree don't show a monotonous shape.

#### 参 考 文 献

- (1) C.G.Schwalbe and R.Sieber,; Chem. Betriebskontrolle Zellstoffu. Papier Ind., 3 Aufl., 328 (1931)  
(右田 : パルプ及製紙工業実験法 p.427)
- (2) C.G.Schwalbe and G.A.Feldtmann, : Wochenbl.f. Papierfabrikation., 56, 251 (1925) (右田 : 同上 p.428)
- (3) A.A.Robertson and S.G.Mason ; Pulp Paper Mag. Canada, 50 103 (1949)
- (4) Heinz Corte, ; Das Papier 6, 1 (1952) Heft2/1
- (5) M.S teinschneider und E.Grund, ; Papierfabrikant, 36, 1-21 (1938)