

パルプ及び製紙に関する研究

(第6報) 叩解度と紙力との関係 (1)

木村良次・寺谷文之・館 勇

(製紙研究室)

Yoshitsugu Kimura, Fumiyuki Teratani, and Isamu Tachi:
Studies on Pulp and Paper Making (IV)
Relation between Beating Degree and Paper Strength. (I)

緒 言

叩解が紙を作る、とさへ云われる程、叩解は製紙工程中重要なものの一つである。にも関わらず、パルプがビーター中に於て、如何なる物理化学的变化を受けるかに就ては多く知られて居ない。

併し乍ら、叩解パルプの受ける主なる作用は水和作用 (hydration) とフィブリル化作用 (fibrillation) である事は良く知られている。

又叩解が進むに従つて、紙の抗張力、破裂強度等は上昇し、引裂強度等は減少する事も経験的事実として、早くより判つていた。

併し乍ら、叩解中に起つた叩解状態の特性を測定する方法としては、僅かに所謂、叩解度測定法^{°SR}、或はカデアンスタンダード法に依るフリーネス等が再現性を有する比較的信頼度を置ける、便利な方法として存在するのみであつて、叩解の管理は主として熟練工の手中にある云つた状態であつた。

然るに、最近に於ける製紙技術の發展は、叩解に際して起る諸現象を、物理化学的に窮明しようとする段階に到らしめた。

殊に、諸外国に於ては、叩解度と紙力との関係を理論的に取り扱つて、或種のパルプに就ては、(HEINZ CORTE¹⁾ に依れば S,P, パルプに就ては) 叩解度と紙の抗張力との関係を、或教式の形で表わし得る程度にまで研究は進捗している。

扱て、此の種の研究は、古くは CAMPBELL W.B.²⁾ に依つて追及され、叩解度(Freeness, Mahlgrad) は主としてパルプの比表面積 (Specific Surface) に関係を持つ事が指摘された。

又 O.KRESS and H.BIALKOWSKY³⁾ は hydration の物理化学的察観と題する論文中に、既往の文献を引用しているが、其等を拾つて見ると、hydration は化学的变化を伴うとする中野氏の説、

叩解は単なる機械的現象でなく Physico chemical な現象であるとする BRIGGS の説、又静電氣的性質が主たる変化であるとする所の GESELL and MINOR の説、更に Campbell and Pidgeon 等叩解は単なる機械的作用であり、実際に起るパルプの表面積の増大が叩解現象の主因であるとする説、並に Strachan の hydration は単なる物理的現象であり、パルプの Cellulose Masses (Fibers) の Specific external surface の増大であるとする所謂物理説を紹介し、叩解中に起る化学変化 (α -Cellulose の含有率、粘度、銅価、加水分解価) を測定し、粘度の低下、加水分解価の変化は認め得るが、粘度低下は主として叩解中に起る空気に依る酸化等の副反応の結果であると説明している。

一方金丸¹⁾氏に依り、叩解現象はジーター電位に依つて説明し得る事が報告されている。

以上の如く、叩解現象の理論的研究も散見し得るが、叩解現象は其の複雑性のため、今尙不明の域を脱しない現状である。

然るに理論を抜きにした、実験並に経験を基礎として、叩解度 ($^{\circ}$ SR) と紙力 (抗張力) との関係は一般に次の如く現解されている。

(1) 叩解度曲線は所謂 Sigmoid-shape を示し、其の曲線の屈曲点 (Inflectional point) は $40 \sim 50^{\circ}$ SR の所にある。又曲線の最大値は $90 \sim 100^{\circ}$ SR の所にある。

(2) 抗張力の増大は叩解の初期に著しい。又抗張力の最大値は叩解曲線の屈曲点の所にある。

(3) 以上の関係は叩解の条件、例えばパルプ濃度、叩解圧等に依つて多少変化を受けるが、大体の様子は同じである。

さうして、ROBERTSON and MASON²⁾ 並に HEINZ CORTE³⁾ 等は叩解曲線はパルプの比表面積 (Specific Surface) に比例し、抗張力は比容積 (Specific Volume) に比例すると考えている。

然るに、筆者等の同様な実験に於て、前記の如き、従来常識とされる来た曲線が、或条件下に於ては相当偏倚する事を認めた。即ちパルプの性質に依つて、又叩解条件、ビータの差異に依つて、上記曲線の相関関係が必ずしも成立しない事が想像される。

のみならず、本実験に於ては、抗張力—叩解時間の関係曲線、或は抗張功—叩解度との関係曲線は、従来信ぜられていた様な簡単な二次曲線を示さず寧ろ二段に上昇する複雑な曲線として現われる事を認めた。従つて従来の二次曲線は、普遍的ではあるとしても、基本的の形ではないと考えられる結果となつたので、其の結果を報告するものである。

実 験 の 部

赤松より中性亜硫酸ソーダ法に依つて得た、セミケミカルパルプに就いて、叩解時間に対する叩解度の関係曲線、叩解時間に対する紙力の関係曲線、叩解度に対する紙力の関係曲線を追求した。

1) 実験条件

叩解は実験室用小型ビーター (内容3立、青銅製、普通型) 中で、パルプ濃度 1.5% 内外、ロー

ル歯と承歯との間隔を 0~1mm とし、水温 15°C に於て、フリービーテングに近い叩解を行つた。

叩解度を異にする一連の叩解パルプに就て、叩解度はショツパーリーグレー叩解度にて測定し、試験紙葉は英国公定法⁶⁾(TAPPI法に準ず)に準じて調製した。

2) 試料パルプの調製と種類

兵庫県産赤松 (*Pinus densiflora* S. et Z.) をチップ状とし、試験用圧力釜を用いて中性亜硫酸ソーダ法に依つて、170°C、3時間蒸解したる後、適当な機械的処理に依つて繊維束状に分離し、これをビーター中に於て短時間軽く叩解してパルプ状に分離したるものである。

斯くして得た未晒パルプ (G₂) と、該パルプを亜塩素酸法に依つて脱リグニンして得た、半晒白パルプの二種 (G₃) (G₅) と合計 3 種のパルプに就いて叩解試験を行つた。

尙使用せる試料パルプの試料番号並に化学成分は第 1 表の如くである。

Table 1. Chemical components of Pulp.

No. of pulp.	Chemical components		
	Lignin % in Pulp	pentosan % in Pulp	Total Cellulose % in Pulp
G.1	18.84	11.22	70.85
G.3	14.67	10.96	72.71
G.5	6.98	10.65	77.82

3) 実験結果

上記二種のパルプに就て、叩解試験を行い、各叩解度を異にするパルプに就て、試験紙葉を調製し、

Table 2. Experimental Results on Relation between Beating Degree and Paper Strength.

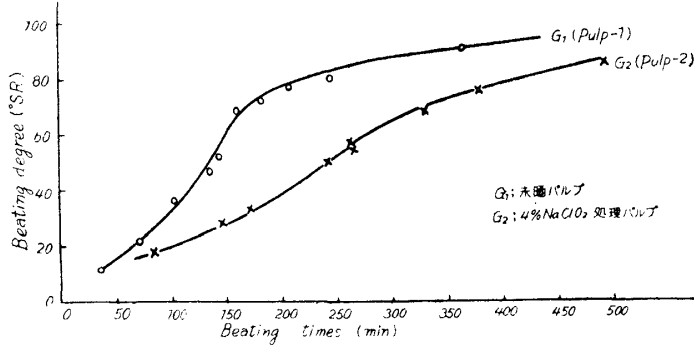
No. of Pulp	Beating Time	Beating Degree	Basis Weight	Thick-ness	Bursting Strength	Burst Factor	Tensile Strength	Breaking Length	Stretch	Tearing Strength	Tear Factor
試料番号	叩解時間 min.	叩解度 °SR	坪量 g/m ²	厚さ ^{1/100} mm	破裂度 kg/cm ²	比破裂度	抗張力 kg/15mm	断裂長 km	伸度 %	引裂度 g	比引裂度
G1 F 1	37	12.0	81.32	36	1.95	2.40	2.07	1.70	2.48	128.10	157.4
// F 2	71	22.0	62.06	18	2.44	3.93	4.16	4.47	2.22	83.71	134.8
// F 3	102	36.0	69.69	17	3.21	4.61	5.32	5.09	2.61	94.45	135.5
// F 4	134	46.0	63.79	16	2.83	4.43	4.60	4.81	2.57	90.02	141.7
// F 5	142	51.5	68.69	15	3.78	5.50	6.28	6.09	1.63	87.99	128.1
// F 6	158	67.5	65.71	14	3.32	5.05	5.42	5.50	1.54	87.35	106.9
// F 7	179	71.5	60.80	13	3.14	5.16	5.28	5.79	1.53	59.36	97.7
// F 8	205	77.0	64.62	15	3.90	6.04	6.24	6.44	1.67	56.69	87.7
// F 9	243	80.0	74.02	14	4.31	5.82	6.59	5.93	1.59	66.66	90.1
// F10	360	91.0	61.19	12	3.79	6.19	7.04	7.67	1.37	43.40	70.9
G3 F 1	85	18.0	66.77	19	2.81	4.21	4.42	4.41	1.37	125.01	187.2
// F 2	146	27.0	66.76	8	3.42	5.21	5.35	5.34	1.23	92.69	138.8
// F 3	171	33.5	69.52	8	3.66	5.26	6.14	5.88	0.81	99.99	143.8
// F 4	241	49.0	67.28	8	3.46	5.14	5.24	5.20	1.93	104.69	155.6
// F 5	263	54.0	63.22	7	4.06	6.42	6.51	6.87	1.41	86.34	136.6
// F 6	161	56.0	64.96	7	3.81	5.87	6.83	7.01	0.95	72.32	119.4
// F 7	327	68.0	71.04	14	4.79	6.74	7.18	6.74	1.82	85.01	119.7
// F 8	377	76.0	68.12	7	4.05	6.95	7.53	7.37	2.02	86.93	127.6
// F 9	490	85.0	64.44	5	4.88	7.57	7.70	7.96	1.73	66.66	103.5
G5 F 1	125	16.0	62.69	10	3.39	5.41	4.98	5.30	1.62	142.98	228.1
// F 2	159	24.5	67.82	9	4.51	6.65	6.82	6.70	1.79	111.35	164.2
// F 3	201	33.5	66.54	7	4.55	6.84	7.69	7.71	1.38	104.69	157.3
// F 4	225	40.5	64.52	6	4.72	7.32	6.86	7.09	1.64	104.90	161.4
// F 5	253	51.5	66.47	7	4.57	6.87	7.09	7.11	1.52	123.03	185.1
// F 6	260	55.0	71.96	6	5.81	8.07	8.78	8.13	1.44	106.02	147.3
// F 7	303	68.5	63.80	7	5.19	8.13	7.54	7.88	1.90	91.99	144.2
// F 8	336	79.5	71.12	6	6.59	9.27	9.44	8.85	1.83	91.35	128.3
// F 9	395	89.5	65.09	6	9.47	9.97	9.22	9.45	1.46	84.69	120.1

前記の如く TAPPI 法に準じて調製した紙葉に就て、強度試験を行い、叩解度と強度との相関関係を追及した。

実験結果は第2表に示した。

尙是等の結果を図示すると第1図以下第7図の如くである。

Fig. 1. Beating Times-Beating Degrees

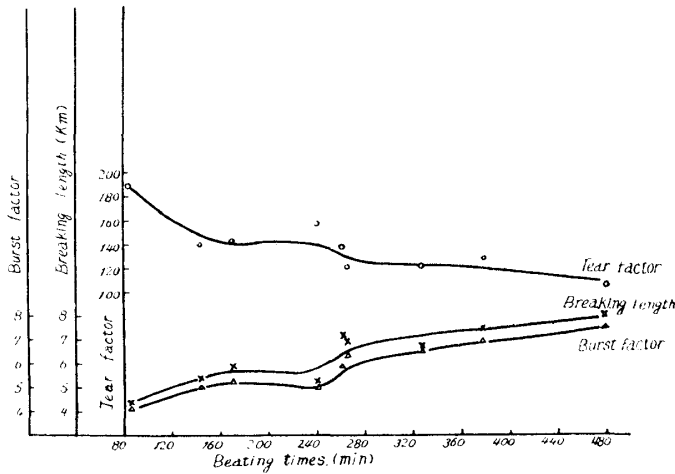


第1図に就て

二種のパルプ、 G_1 、 G_2 に就ての叩解時間に対する叩解度上昇曲線である。従来の説の如く、典型的な Sigmoid Sharp を画いている。

第2図に就て

Fig. 2. Beating Times-Strengths, for G_1 (pulp-1)

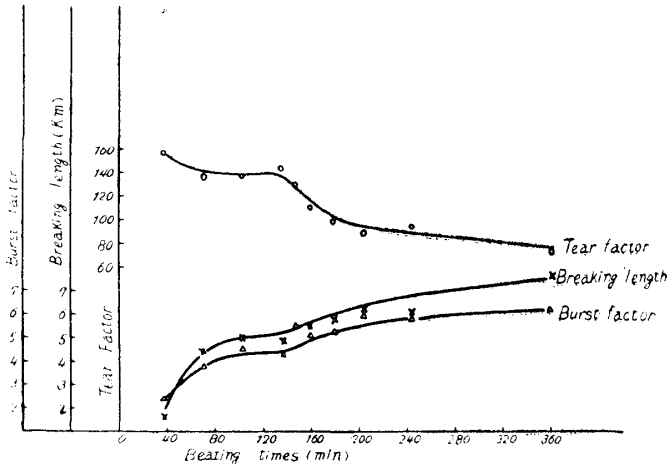


G_1 (pulp-1) に就て、叩解時間に対する試験紙葉の機械的性質、即ち比引裂強度 (Tear Factor)、断裂長 (Breaking Length)、並に比破裂度 (Burst Factor) の関係曲線である。

従来の定説の如き単純な二次曲線ではなく、上昇曲線は破裂度、抗張力共に二段に進む点、並に極大値は明瞭でなく、叩解時間と共に増大する点が認められる。

又引裂度は前二者と大体対照的な形をしている事が認められる。

Fig. 3. Beating Times-Strength, for G_2 (pulp-2)



第3図並に第4図に就て

パルプ G_1 、パルプ G_2 、に就て行つた第2図と同じ関係図である。

第2図の時と殆んど同様な傾向が認められる。

第5図に就て。

パルプ G_1 、 G_2 、 G_3 の三種に就て、

Fig. 4. Beating Times-Strength, for G₃ (pulp-3)

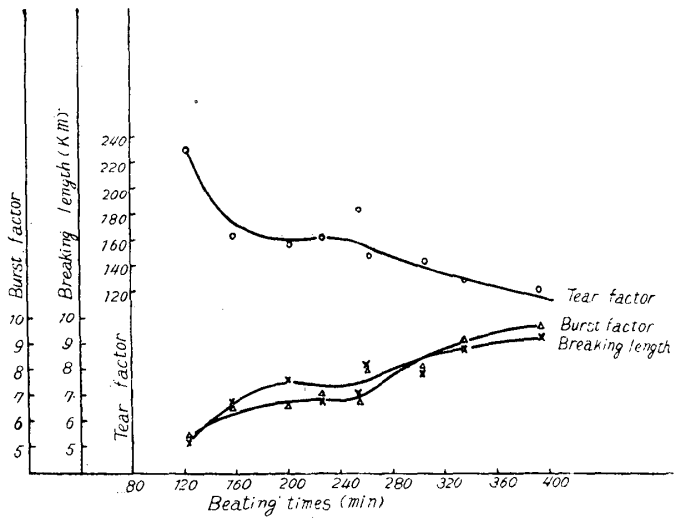


Fig. 5. Beating Degrees-Tear, Factor for G₁, G₂, and G₃

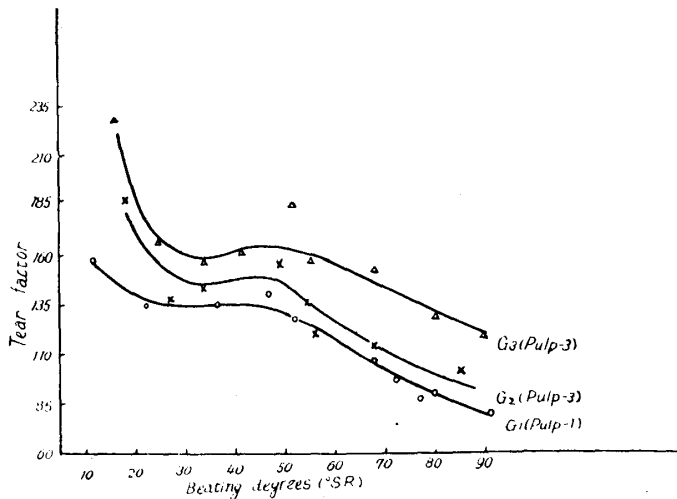
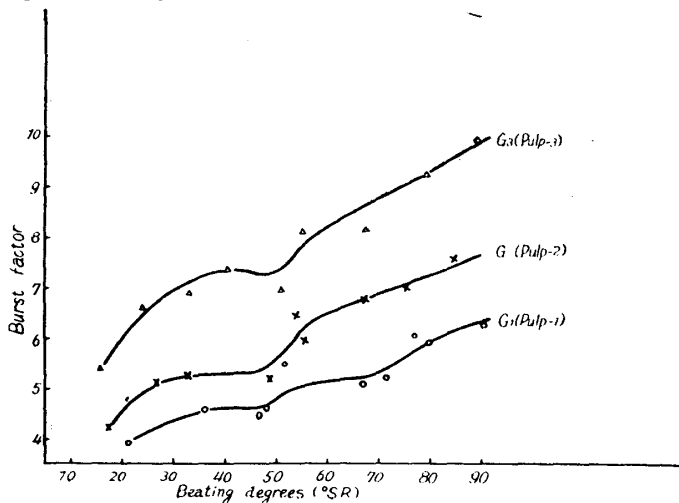


Fig. 6. Beating Degrees-Breaking Length, for G₁, G₂ and G₃



叩解度 (°SR) を横軸にとつた場合の比引裂度 (Tear Factor) の減少曲線である。

本実験では、パルプが普通の化学パルプとは異なり、セミケミカルであるから、前処理として機械的破砕が施されているため、最初の部分で、強度の最大値を示しているが、この現象は本試料パルプの特別の影響であると考えられる。

第6図に就て

三種のパルプに就ての °SR 度に対する断裂長 (抗張力) の関係曲線である。

従来の説に依ると、°SR50附近に最大値が存在するとされているが、本実験では、最大値の位置は明瞭でなく、寧ろ叩解度上昇と共に強度は増大し、其の増大の割合は図示する如く二段に上昇する傾向が認められる。

第7図に就て

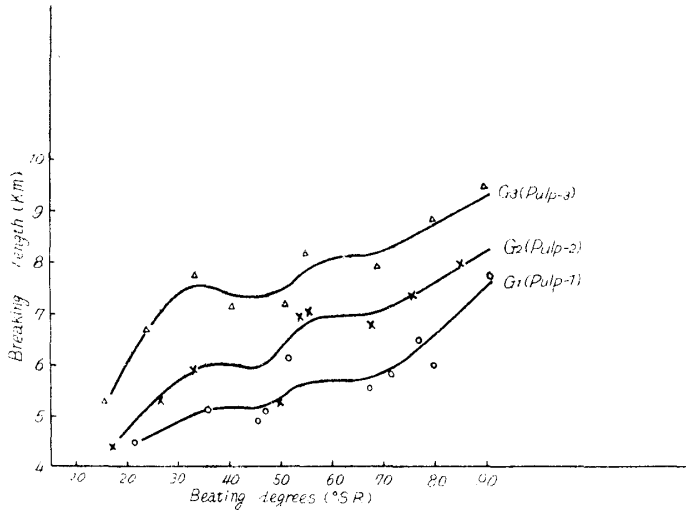
比破裂強度 (Bursting factor) に就ての第6図と同様の関係曲線である。

比破裂強度に於ても最大値の位置は明瞭ならず、全体の形は、断裂長即ち抗張力の場合と大体同様である。

実験結果の考察

本実験は試料として、赤松のセミケミカルパルプを用い、且つ試

Fig. 7 Beating Degrees-Burst Factor for G_1 , G_2 , and G_3



次曲線を示さず、抗張力、破裂強度は大体に於て、叩解時間、或は叩解度と共に増大する傾向を認めた。且つ其の上昇曲線は二段階に進み、所謂最大値の位置は明瞭でなかつた。寧ろ第一の上昇曲線と第二の上昇曲線が存在して、其の二曲線が重なり合つて、第二図以下に示した様な複雑な曲線を描くものと考えられる。さうして此の合成された曲線は、パルプの性質、叩解条件、ビーターの特性等に依つて種々の形をとり得るものと考えられる。

次報に市販の S,P, 並に K,P, に就いて同様の実験を行つた結果を報告するが、或時は従来の如き一般形をとり或時は本実験結果の如き曲線形を示す。

即ち、繊維自身の強度が充分に太であつて、叩解に依る繊維又はフィブリの切断が起り難い場合には、本実験の如く抗張力、破裂強度は大体に於て叩解度上昇と共に増大する傾向を見る。之に反し繊維又はフィブリの強度が弱く、叩解に依る繊維又はフィブリの切断が起り易い場合は、従来の曲線に従ふものと思われる。後者の場合は従つて、叩解度の或点に於て強度の最大値が見られる。尙本実験の第2図以下に見られる二つの上昇曲線の第一のものは、主として繊維の膨潤、可塑性の増大等に原因する有効接着面積増大が強度上昇の主因であると考え得る。

又第二の上昇曲線はフィブリレーションに依る有効接着面積の増大に原因する強度上昇であると解釈する事が出来る。

而して第一の原因に依る強度上昇曲線は、叩解度の或点に到達したる後はも早や上昇しないが、第二の原因に依る強度上昇曲線は、繊維又はフィブリの強度（叩解作用に対する破壊抵抗を意味する）等のパルプの性質に依つて種々の形をとり得ると考えられる。

更に第一と第二の原因に依る強度上昇曲線は、パルプの性質、叩解の条件等に依つて、或場合は重なり合つて一つの漸増曲線として表われるものと思われる。

従つて従来の曲線は、一般的ではあるとしても、基本的の形ではないと思われる。

総 括

驗用小型ビーターに於ける、フリービーターの条件下に近い場合であるから、其の結果を一般の場合に適用し得るや否やは勿論疑問である。

併し乍ら、叩解時間と紙力との関係、叩解度と紙力との関係に於て、従来一般的と考えられて来た様な二次曲線、例えば前記の ROBERTOON や HEINZ CORTE 等に依つて示される如き、簡単な二

(1) 叩解時間と紙力との関係，並に叩解度^{°SR}と紙力との関係を，実験用小型ビーターを用いて追及した。

(2) 試料としては，赤松の中性亜硫酸曹達法に依つて得たセミケミカルプ並に其れより，脱リグニンして得た半漂白パルプを選び，所謂フリービートに近い条件下に実験を行つた。

(3) 叩解時間—紙力曲線，並に叩解度—紙力曲線は，抗張力，破裂強度に於ては，従来考えられている様な簡単な二次曲線を示さず，又最大値も明瞭でなかつた。

(4) 叩解時間—紙力曲線，並に叩解度—紙力曲線は，抗張力，破裂強度に於ては，寧ろ本質的には二段に上昇する増大曲線であり，第一の上昇部分と第二の上昇部分を含んでいる事が推論される。更にパルプの性質叩解の条件等に依り，第一の曲線と第二の曲線が重なり合つて種々の形を示すと考えられる。

従つて従来の曲線は一般的とは云えるが，基本的であると云う事は出来ない。

(5) 引裂強度に於ては，抗張力，破裂強度の場合と大体対照的な形を示す事を認めた。

Résumé

1) The relations between the strength of paper and the beating degree were studied. As the samples, the neutral sulphite semichemical pulp of *Pinus densiflora* Sieb. et Zucc. (Akamatsu), and its delignified materials by the sodium chlorite method were used. These samples were beaten in the small laboratory beater by the means of free beating.

2) According to the results obtained by the examinations of strength for the sheet prepared from these samples, the curves of both tensile and bursting strength versus beating time and the degree were not the simple quadratic curves as considered for the ordinary shape hitherto, but were the complex shapes possessing two increasing steps.

3) On the other hand each curve of tearing strength for the same samples have roughly an symmetrical relation with the ones of tensile and bursting strength.

文 献

- (1) Heinz Corte ; Das Papier 6, 1 Heft 2/1 (1952)
- (2) Campbell, W.B.; Paper Trade J., 95, No.8, (1932)
- (3) Kress, O., and Bialkowsky, H. ; Paper Trade J., 93 No.20 (1931)
- (4) 金丸 鏡；高分子賦型論
- (5) A.A. Robertson, and S.G. Mason ; Pulp Paper Mag. Canada, 50. 103 (1949)
Das Papier, Heft 19/20 S.L.67 (1950)
- (6) The Second Report of the Pulp Evaluation Committee to the Technical Section of the Papermaker's Association (1936)