

パルプ及び製紙に関する研究

(第11報) パルプの化学的崩壊が試験紙葉の強度に及ぼす影響

木村良次・北野昭俊

(製紙研究室)

Yoshistugu KIMURA and Akitoshi KITANO: Effect of the chemical Degradation of Pulp on the Strength of the Test Sheet. XI Studies on Pulp and Papermaking

緒言

パルプの化学的崩壊が其のパルプより抄紙した紙の強度に如何なる影響を及ぼすかに就いては比較的多くの研究があるが、崩壊の方法と原料パルプの性質に依つて、其等相互関係が如何に変化するかに就いては余り多く報告されていない。

化学的崩壊が酸化作用に依るか、加水分解作用に依るかに従つて粘度(重合度)一強度関係は如何に変化するかの問題に対しては Musser and Engel¹⁾ が酸化作用は加水分解作用よりも同じ粘度低下に対し強度低下の割合は少い事を見出している。

この関係は丁度 S.P. と K.P. の強度的性質の相違と相関性を聯想せしめる。

著者等は是等の関係を追求する目的で、市販の S.P. と R.P. に就いて、加水分解と酸化作用の影響を観察しようとしてこの実験を行つた。

尙パルプの粘度(重合度)とそのパルプより抄紙した紙の強度との関係に就いては、従来必ずしも一致した見解は無いが、或粘度範囲に於ては粘度と強度の相関関係を認める事は可能であると思われる。

特に、リグニン、ヘミセルローズ等の他の成分の影響が少い、而も比較的low重合度の漂白パルプに於ては、其等相関関係は比較的明瞭である、従つて、試料として漂白 S.P. と R.P. を選び、加水分解作用として最も単純な方法として 0.1% HCl に依る方法、酸化作用としては 1% H₂O₂ に依る方法を選んだ。

実験の部

上記の目的で一つのモデル試験として、市販のレーヨン・パルプ及びサルファイト・パルプを夫々同一条件にて、加水分解及び酸化処理して、繊維素の一部を崩壊せしめ試験用紙葉を抄き、紙力試験を行つた。

加水分解には予備実験として

1. 1%～5%の硫酸に, 常温で100時間浸漬。
2. 1%～5%の塩酸に, 常温で100時間浸漬。
3. 1%～5%の塩酸に, 常温で200時間浸漬。
4. 濃度0.1%の塩酸で, 煮沸時間の異なる処理。

上記の方法の内, 1, 2 及び 3 は何れも, 紙力試験を行つた結果紙力の変化僅小にして, 化学的性質と紙の強度との関係を求める方法としては不適當であつた為, 4 の方法に依つて, 纖維素の崩壊程度の異なる試料を作り, 紙力試験, 化学分析を行つた結果, 是等の測定値の相互的關係が略満足に得られたので, 本法に依り, S.P 及び, R.P を処理した。

即ち, 試料約 70 gr. 宛を 試験用ビーターにて, 1～2 分間離解し後搾水して, 5 立三口フラスコを用い, 濃度0.1%の塩酸, 2.5立と共に煮沸し, 沸騰時間を 5 分間, 乃至120分間とした。規定時間煮沸後, 直ちに濾過洗滌した後, 乾燥し, その約三分の二を試験用小型ビーターにて, 成る可く切断叩解の起らない様, ロール刃を上げて, ショツパー・リーグラール叩解度 50°迄叩解し, 標準の方法に依つて抄紙し, 恒湿度(相対湿度60%)の試験室で強度試験を行つた。

酸化処理は濃度1%の過酸化水素中に, 二日乃至十七日間浸漬した。S.R. 及び R.P. を約70gr宛試験用小型ビーターで1～2分間離解したる後, 搾水し, 4立ビーカー中に入れ, 濃度1%の過酸化水素を加え, 充分攪拌して室温にて放置し, 二日目毎に S.P. 及び R.P. を夫々充分水洗して乾燥した。

酸化処理した試料の約三分の一を, 試験用小型ビーターで, ショツパー・リーグラール叩解度 50°迄叩解し, 加水分解の場合と同様, 標準の方法¹⁵⁾に依り抄紙し, 紙力試験を行つた。

上記の処理した試料, 及び無処理の試験に就き, 標準法⁵⁾に従つて化学的性質, 並に化学的成分を調べた。即ち, 相対粘度は, 中野式粘度計を用い, 銅安液に溶解せる場合の粘度を測定, 銅価は試料約 2.5gr を 300 cc 容フラスコに入れ, A液, 及び B液の混合液を, 加熱注加しウォーターバス中にて正確に30分間加熱したる後, 稀薄炭酸ソーダ溶液で洗滌し, 次いで温水で充分洗い, 濾液を捨て, 硫化第二鉄アンモンを 25 cc 加え, 1:20 H₂SO₄ で洗滌し, その濾液を 1/25 KMnO₄ にて滴定し, 銅価を求める。アルファセルローズ及びベーターセルローズは, ⁶⁾ 試料約 1.5 gr に, 10% NaOH 50 cc をピペットにて注加し 3 分間攪拌後, 20°C に保ち静置し, 30分後, 蒸溜水 50 cc を加えて 3 分間攪拌し, 5 分間放置したる後, グラスフィルター G・2 にて濾過水洗し, 10% 醋酸 40 cc を加え, 更に温水にて充分洗滌し, 乾燥秤量し α -cell 量を求めた。上記濾液をビーカーに移し, 30%醋酸 40 cc を注加してベーターセルローズを沈澱せしめ, 上澄液をガラス管で, 吸引したる後, 濾紙で濾過乾燥後, 秤量し, β -cell 量を求めた。

実験結果及び考察

第一表 加水分解 S.P の化学的性質並に試験紙葉の強度 (0.1%塩酸煮沸)

Table 1. Chemical Properties and the Strength of Test Sheet of Hydrolysed S.P. (0.1% HCl Boiling)

S. P. No.	Boiling Time. (min.)	Relative Viscosity. (0.5% sol.)	Copper Number.	α -cell. cont. (%)	β -cell. cont. (%)	γ -cell. cont. (%)
A0	0	5.82	1.08	83.3	7.1	9.6
A1	5	4.31	1.83	85.4	4.2	10.4
A2	15	4.45	1.95	87.4	6.8	7.8
A2'	15	4.56	1.95	87.0	4.7	8.3
A3	30	4.02	1.94	86.3	4.3	9.6
A3'	30	4.10	1.91	87.7	5.8	7.5
A4	45	3.77	2.09	86.3	4.7	9.0
A5	60	3.52	2.14	86.9	5.1	8.0
A5'	60	3.49	2.12	87.3	6.0	6.7
A6	75	3.36	2.13	85.6	4.8	10.6
A7	90	3.17	2.19	86.5	5.9	8.6
A7'	90	3.20	2.21	86.4	4.2	9.4
A8	120	3.08	2.24	76.7	6.7	17.6

Beating Time. (min)	Beating Degree. (°S. R.)	Breaking Length.		Burst Factor.		Tear Factor.	
		(km.)	(%)		(%)		(%)
45	50	6.55	100.0	7.11	100.0	58.3	100.0
40	52	5.96	91.1	5.86	81.0	55.3	95.0
30	54	5.72	87.5	5.86	81.0	55.9	95.9
30	49	5.64	86.2	5.22	73.0	52.8	90.5
30	53	5.51	84.2	5.11	72.1	53.1	91.0
25	50	5.32	81.2	4.87	68.5	55.6	96.4
25	52	5.49	83.9	4.05	56.8	46.2	99.3
25	50	4.13	63.1	3.64	51.2	34.8	59.7
25	54	4.25	65.0	2.97	41.7	34.5	59.2
20	49	4.07	62.2	3.15	44.4	28.1	48.2
25	52	3.48	53.2	2.88	40.4	24.5	42.5
20	48	3.93	60.1	2.41	33.9	22.0	37.9

第二表 酸化 S.P. の化学的性質並に試験試葉の強度 (1.0% H₂O₂浸漬)

Table 2. Chemical Properties and the Strength of Test Sheet of Oxidized S.P. (1.0% H₂O₂ Submersion)

S. P. No.	Submersion Time. (days)	Relative Viscosity.	Copper Number.	α -cell. cont. (%)	β -cell. cont. (%)	γ -cell. cont. (%)
B 0	0	5.82	1.80	83.3	7.1	9.6
B 1	2	5.35	2.00	82.9	6.7	11.4
B 2	4	3.29	2.51	82.4	9.2	8.4
B 3	6	3.03	3.41	82.1	9.9	8.0
B 4	8	2.80	3.66	81.7	13.1	5.2
B 5	10	2.62	4.46	79.1	17.5	3.4
B 6	12	2.55	5.05	75.2	19.3	5.5
B 7	14	2.26	5.73	67.0	24.8	8.2
B 8	17	2.15	6.27	53.4	31.0	15.6

Beating Time. (min.)	Beating Degree. (°S. R.)	Breaking Length.		Burst Factor.		Tear Factor.	
		(km.)	(%)		(%)		(%)
35	50	6.55	100.0	7.11	100.0	58.3	100.1
30	57	6.40	99.7	6.81	95.6	53.5	91.8
25	52	6.24	95.3	6.66	93.9	45.3	77.8
25	54	5.96	91.0	6.11	86.0	44.1	75.8
25	53	6.12	93.5	6.50	91.6	37.9	65.1
20	54	5.48	83.8	6.19	87.1	29.4	50.4
15	56	5.18	79.0	5.45	76.7	24.1	41.3
15	51	4.49	68.3	4.62	65.0	25.5	43.8
10	47	3.31	50.5	3.38	47.6	20.1	29.0

S.P. の加水分解の処理条件, 化学分析値, 叩解条件及び強度試験結果を, 第一表に, 酸化処理の場合を, 第二表に表示し, R.P. の加水分解の場合の結果を, 第三表に酸化処理の場合の結果を, 第四表に表示した。

紙の強度試験の結果は次式に従つて計算し⁵⁾, 表中のパーセンテージで表わした数値は, 未処理の S.P. 或は R.P. の強度に対する比率である。

第三表 加水分解 R. P. の化学的性質並に試験紙葉の強度 (0.1%塩酸煮沸)

Table 3. Chemical Properties and the Strength of Test Sheet of Hydrolysed R. P. (0.1% HCl Boiling)

R. P. No.	Boling Time. (min.)	Relative Viscosity.	Copper Number.	α -cell. cont. (%)	β -cell. cont. (%)	γ -cell. cont. (%)
A 0	0	4.18	1.51	88.0	4.9	7.1
A 1	5	3.71	1.51	87.9	2.4	9.7
A 2	15	3.52	1.53	88.0	2.9	9.1
A 3	10	3.23	1.77	92.8	3.8	3.4
A 4	45	3.17	1.83	87.6	4.2	8.2
A 5	60	3.02	1.89	82.3	3.0	14.7
A 6	70	2.94	1.99	85.3	2.7	12.0
A 7	90	2.94	2.05	89.0	4.6	6.4
A 8	120	2.77	2.32	79.5	8.1	12.4
A 9	120	2.67	2.23	78.2	5.5	16.3
A 10	240	2.22	3.38			

Beating Time. (min.)	Beating Degree. ($^{\circ}$ SR.)	Breaking Length.		Burst Factor.		Tear Factor.	
		(km.)	(%)		(%)		(%)
40	50	4.18	100.0	3.60	100.0	41.3	100.0
35	49	3.32	81.3	2.60	72.0	38.7	93.7
35	50	2.90	69.6	2.26	62.9	39.1	94.7
30	50	2.04	50.1	1.72	47.6	26.0	65.2
30	53	1.71	42.2	1.42	39.4	20.3	49.2
25	49	1.22	30.1	0.88	24.6	12.8	31.0
25	49	0.87	21.3	0.53	14.8	8.4	20.4
20	48	0.54	13.2	0.26	7.4	5.1	12.4
10	47	0.37	9.1	0.25	4.6	3.0	7.3
15	55	0.32	7.8	0.23	4.2	2.5	6.0
10	47						

第四表 酸化 R.P. の化学的性質並に試験紙葉の強度 (1.0% H₂O₂ 浸漬)

Table 4. Chemical Properties and the Streugh of Teat Sheet of Oxidized R.P. (1.0% H₂O₂ Submersion)

R P. No.	Submersion Time. (days.)	Relative Viscosity.	Copper Number.	α-cell. cont. (%)	β-cell. cont. (%)	γ-cell. cont. (%)
B 0	0	4.18	1.51	88.0	4.9	7.1
B 1	2	2.39	1.86	86.0	7.1	6.9
B 2	4	2.12	2.62	82.7	10.2	7.1
B 3	6	1.94	3.46	78.4	10.9	10.7
B 4	8	1.83	4.25	74.2	12.5	15.3
B 5	10	1.70	5.05	68.5	18.0	13.5
B 6	12	1.59	6.20	59.0	26.6	14.4
B 7	14	1.46	7.32	48.5	27.4	34.1
B 8	17	1.40	7.90	30.2	42.5	27.3

Beating Time. (min)	Beating Degree. (°S. R.)	Breaking Length.		Burst Factor.		Tear. Factor.	
		(km.)	(%)		(%)		(%)
40	50	4.17	100.0	3.66	100.0	41.3	100.0
35	50	3.25	78.0	3.04	84.7	40.5	98.0
30	47	2.57	61.4	3.10	58.4	31.7	76.7
25	51	2.63	63.0	2.18	60.6	26.8	64.9
20	52	2.36	56.6	1.91	53.3	21.4	51.8
20	53	2.32	55.6	1.95	54.2	20.8	50.4
20	50	2.28	54.5	1.70	47.2	21.2	51.3
55	56	2.19	52.4	1.55	43.1	18.2	44.1
15	60	2.11	50.5	1.48	41.2	11.5	28.0

断裂長 (K.M.)
(Breaking Length)

$$\frac{\text{引張り荷重 (kg)} \times 66.7}{W}$$

比破裂度
(Burst Factor)

$$\frac{\text{破裂強さ (kg/cm}_2\text{)} \times 100}{W}$$

比引裂度
(Tear Factor)

$$\frac{\text{目盛の読みの平均値} \times 16 \times 100}{\text{引裂き枚数} \times W}$$

但し W 坪量 g/m²

前記の処理方法に依り、加水分解及び、酸化した S.P. に就いて、処理時間に対する断裂長、比

Fig. 1 Effect of hydrolysis on paper strength of S. P.

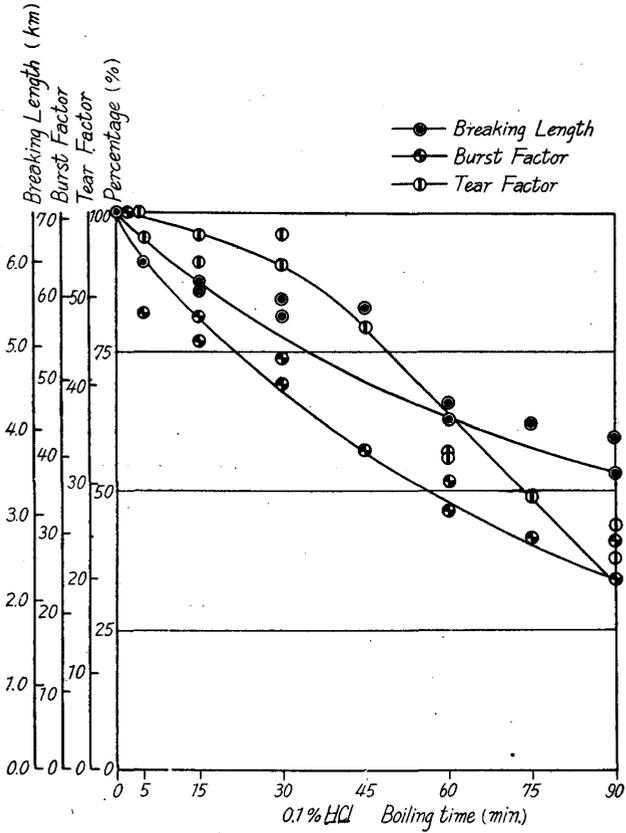


Fig. 2 Effect of oxidation on paper strength of S. P.

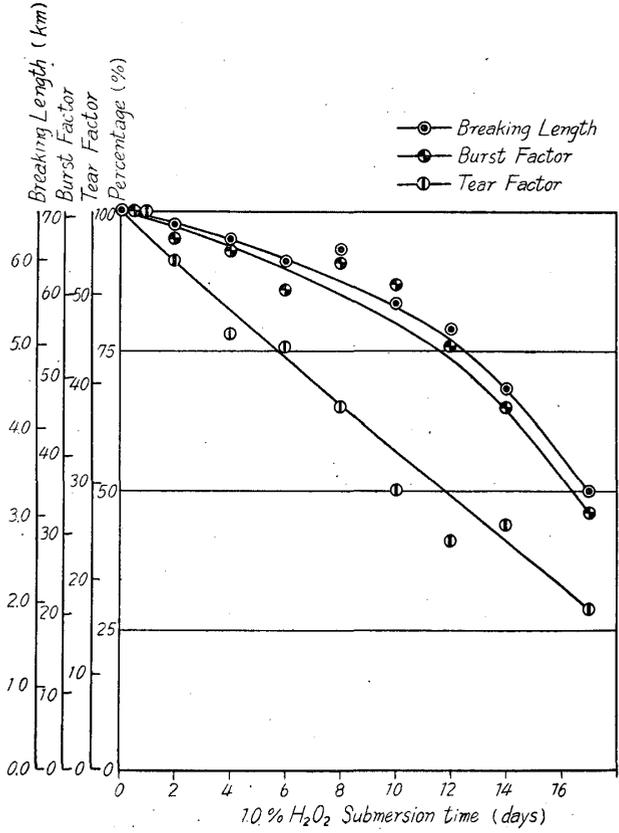


Fig. 3. Variations of the relative viscosity of hydrolysed S. P. and oxidized S. P. with treating time.

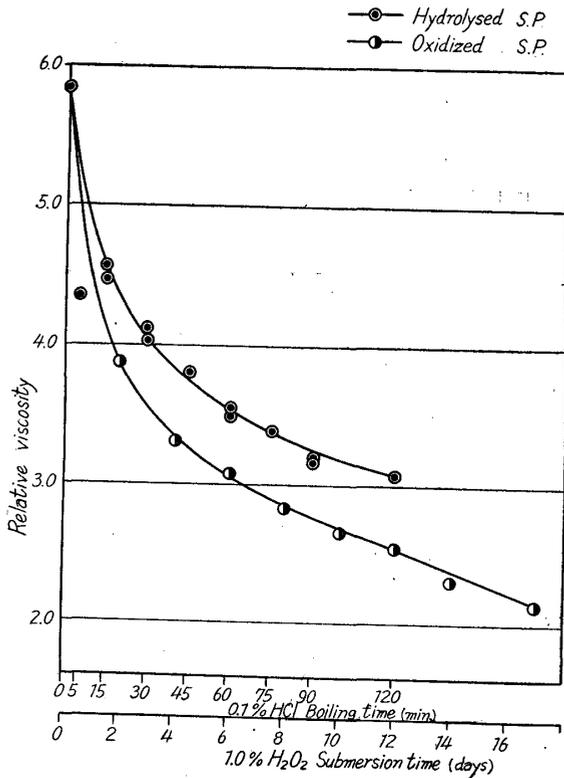
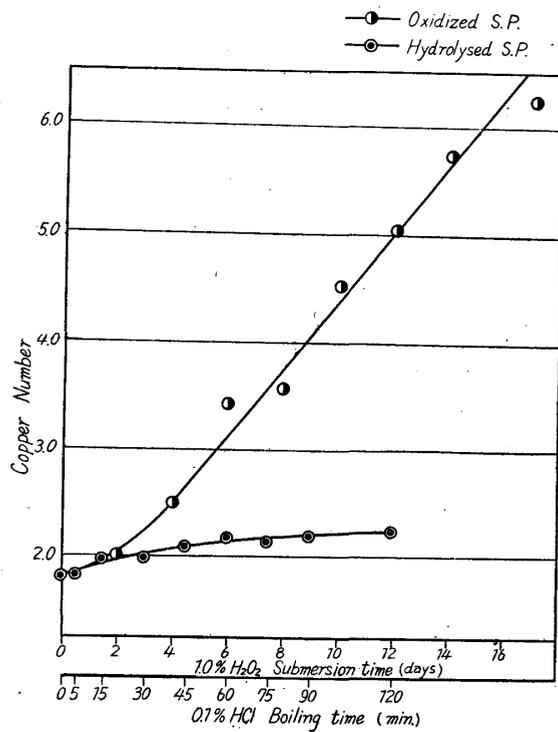


Fig. 4 Variations of the copper number of hydrolysed S. P. and oxidized S. P. with treating time.



破裂度及び比引裂度の関係は、第一図、及び第二図に図示し、処理条件に対する相対粘度、及び銅価の関係を示す。第三図及び第四図に示した。

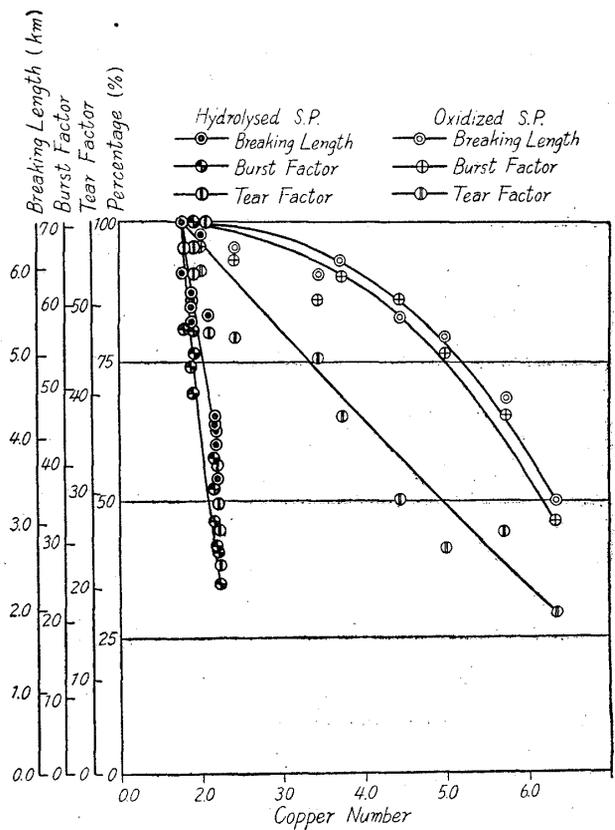
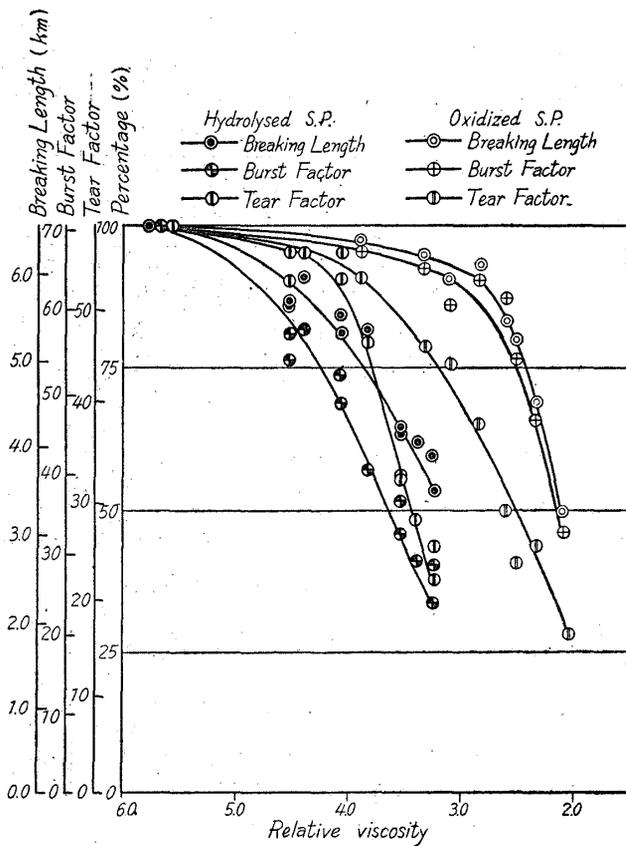
加水分解の場合は、第一図に示した如く、引裂度の低下は断裂長、及び比破裂度に較べ、煮沸時間30分位迄は急激な低下を示さないが、酸化の場合は、引裂度は、ほぼ浸漬日数に比例して低下し、之に対し断裂長及び、比破裂度は低下の度合が緩慢であり、15日目頃より急に低下する傾向が認められる。

銅安粘度は、第三図に示す如く、加水分解、及び酸化処理の場合共、最初急に低下し漸次緩やかに低下するが、銅価は、第四図に示す如く、加水分解の場合は余り変化せず、酸化処理の場合に於ては急激に増加を示す。

次に加水分解と酸化処理の場合、同一強度に於る相対粘度及び銅価は、第五図及び、第六図に図示せる如く、加水分解の方が、酸化処理に較べ、相対粘度高く、銅価も低い。然し、第五図より判る如く、S.P. の場合には、断裂長及び比破裂度が、加水分解と酸化では、著るしい差異があるに

Fig. 5 Relation between Viscosity and paper strength of hydrolysed S.P. and oxidized S.P.

Fig. 6 Relation between copper number and paper strength of hydrolysed S.P. and oxidised S.P.

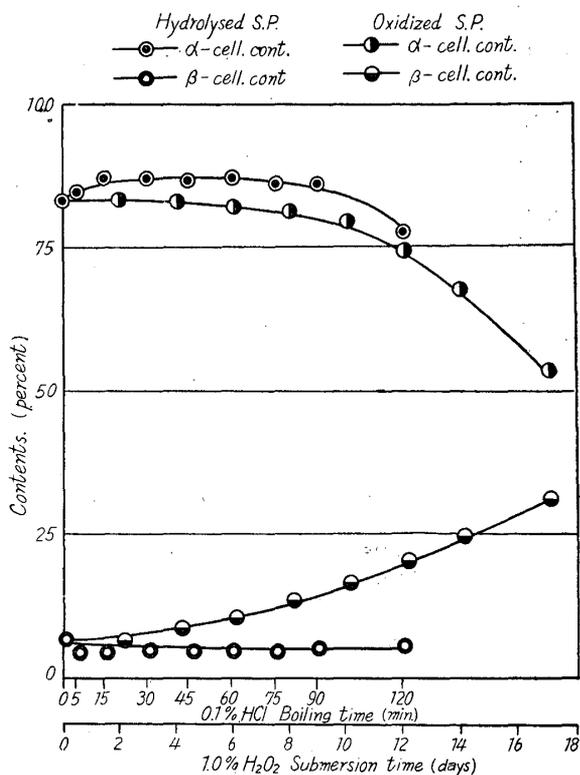


対して、比引裂度は、同一曲線上には重ならないが、ほぼ類似の傾向が認められる。第六図の銅価と紙の強度との関係曲線では、加水分解と酸化処理では、著るしい差異があり、酸化の方が強度高

く、比引裂度は、銅価と直線関係にあり、断裂長及び、比破裂度は、銅価が高くとも、高い数値を示している。

10パーセント苛性ソーダ溶液に依るアルファ・セルローズ及びベーター・セルローズの定量結果を図示すれば、第七回の如くであり、加水分解の場合は、煮沸洗滌の際分解物が、流出する為、アルファ・セルローズ含有量が

Fig. 7 α - and β - cellulose contents of hydrolysed S.P. and α - and β -cellulose contents oxidized S.P. at various treating time.



アルファ・セルローズ含有量が高く、ベーター・セルローズが低くなるものと考えられる。

R.P.は前記S.P.と同一条件にて処理したが、試験用小型ビーターで叩解する際、繊維強度が著るしく低下している為、S.P.の場合よりも、ロール刃を上げ、粉状に叩解されざる様、叩解度 50°SR迄叩解、試験紙葉を抄いた。然し、試験紙葉の強度が低き為、試験機の性能上、その測定値は、不正確を免れなかつた。

第八図は、加水分解の場合の煮沸時間に対する強度曲線、第九図は、酸化処理日数に対する強度曲線を示し、第十図及び、第十一図は、夫々加水分解及び、酸化の場合の相対粘度及び銅価を示す。

加水分解と酸化の場合に於る強度と相対粘度及び、強度と銅価との関係曲線は、第十二図及び第十三図に示す如く、S.P.の場合とは異つた曲線を描く。

最後に、加水分解の場合のアルファ・セルローズ含有量及び、ベーター・セルローズ含有量、酸化処理の場合のアルファ・セルローズ及び、ベーター・セルローズ含有量の定量結果を、第十四図に図示してある。S.P.に較べて酸化処理の場合、繊維素の崩壊度は高いが、類似の曲線形を示している。

上記の結果から、繊維を加水分解処理すれば、繊維素が崩壊すると同時に、ヘミセルローズ等低分子化合物が分解溶出する。断裂長及び、比破裂度が著るしく低下するのは、繊維間の接着の役目をなす之等低分子化合物が、流出する為と考えられる。

酸化処理の場合には、酸化繊維素の生成と同時に、ヘミセルローズ其他の低分子化合物が増加し、而も流出する事が少く、従つて銅価が著るしく高くなるが、紙の強度の低下度合が比較的少いと考へられない事はない。

Fig. 8 Effect of hydrolysis on paper strength of R.P.

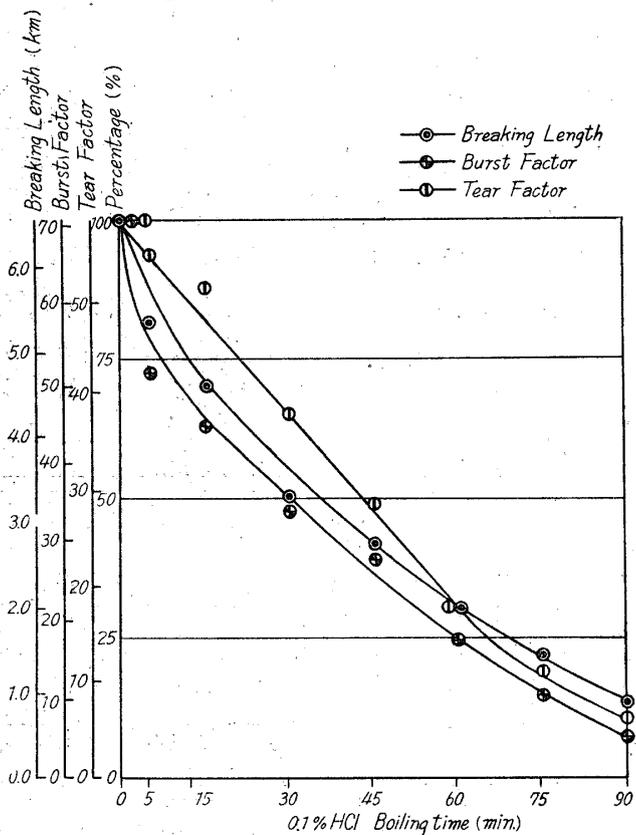


Fig. 9 The effect of oxidation on paper strength of R.P.

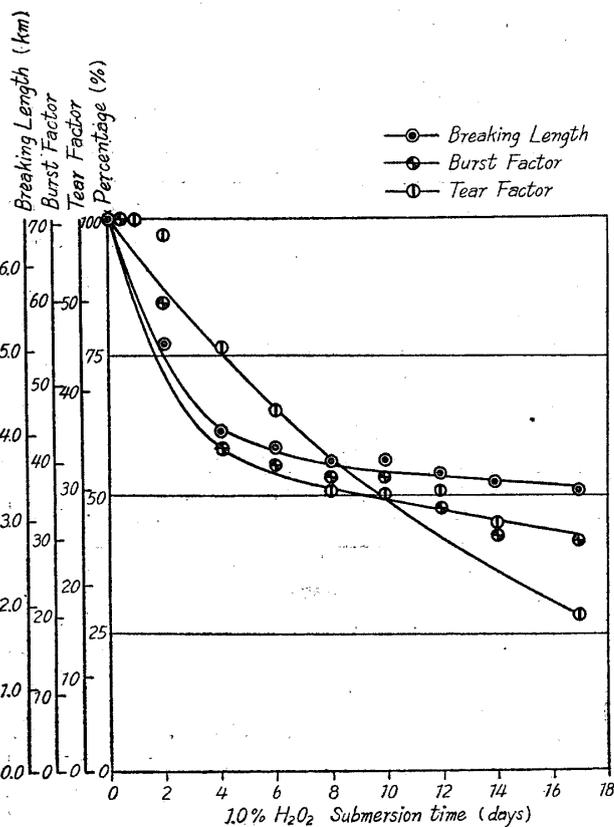


Fig. 10 Variations of the relative viscosity of hydrolysed R.P. and oxidized R.P. with treating time.

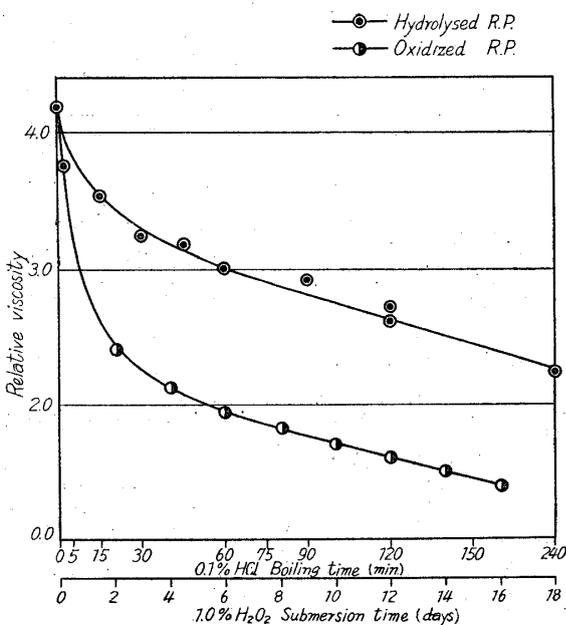


Fig. 11 Variations of copper number of hydrolysed R.P. and oxidized R.P. with treating time.

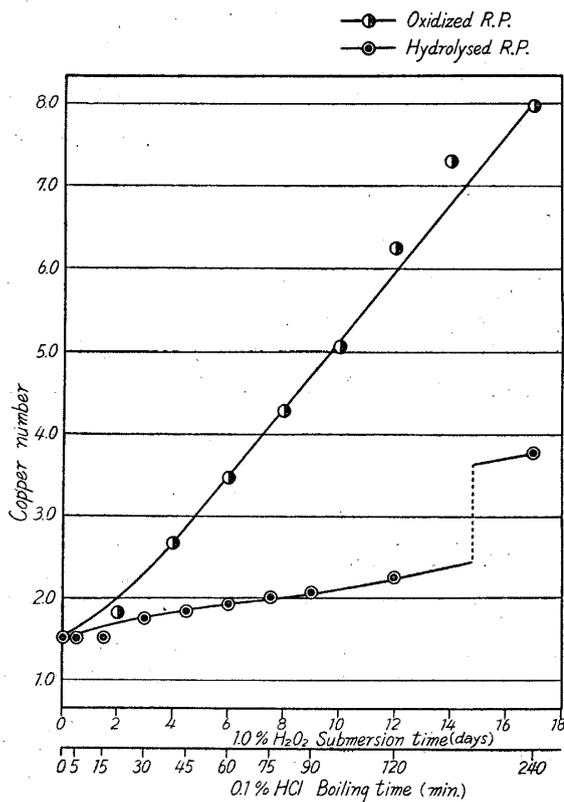


Fig. 12 Relation between relative viscosity and paper strength of hydrolysed R.P. and oxidized R.P.

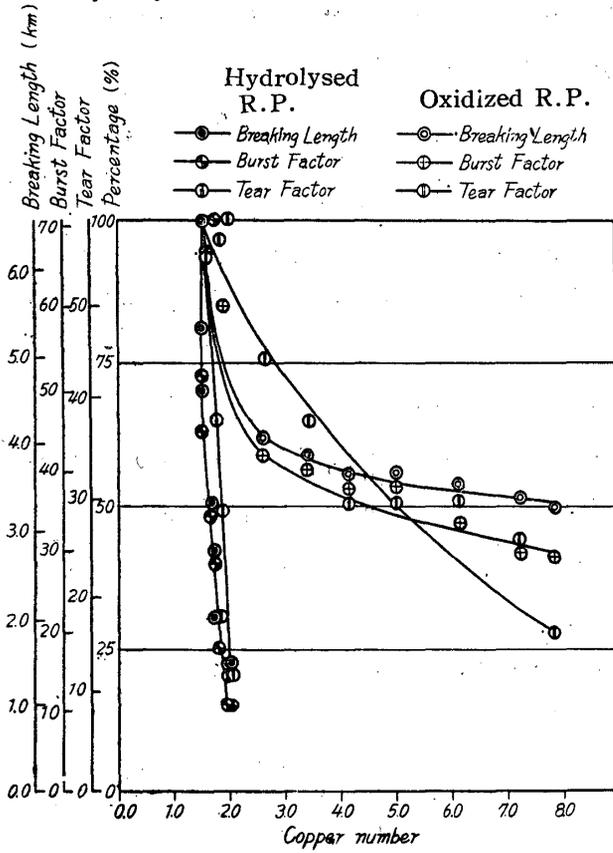


Fig. 13 Relation between copper number and paper strength of hydrolysed R.P. and oxidized R.P.

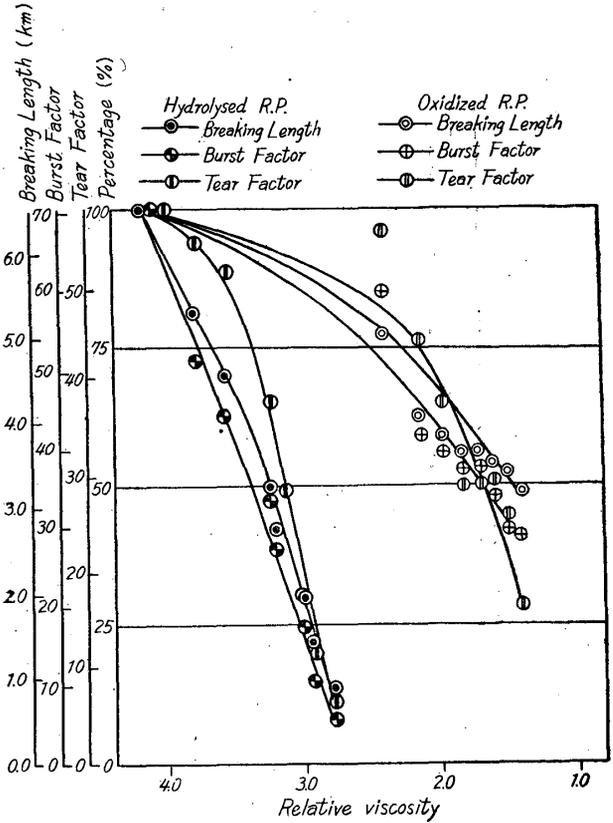
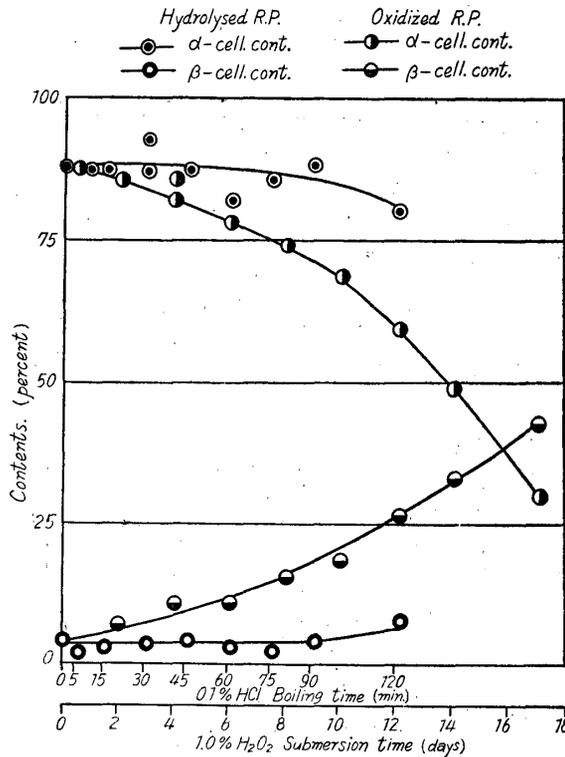


Fig. 14 α - and β -cellulose contents of oxidized R.P. and α and β -cellulose contents of hydrolysed R.P. at various treating time.



併し酸化と加水分解処理の斯る相異は、更に他の原因に依ると考える事が可能であり、例えば加水分解は、繊維素鎖の切断が選択的であるに反し、酸化は、比較的選択的でなく、繊維素鎖の全部に対して平均して働くと考え事に依つて、理解する事が可能である。

綜 括 並 に 結 論

1. パルプの化学的崩壊処理が、そのパルプより抄紙した紙の機械的性質に如何に影響するかについてモデル試験として、市販の漂白 S.P. 及び R.P. に就いて、酸化処理、加水分解処理の影響を観察した。
2. 本実験範囲即ち、リグニン・ヘミセルローズ等の影響の比較的少い、而も低重合度の試料に就いては、パルプの銅安粘度と、紙の機械的性質の関係は比較的明瞭であつた。即ち、機械的強度の中で、引裂度は最も銅安粘度と関係が深いことを確認した。之に反し、破裂強度、抗張力等は主として、繊維間の結合力 (Bonding Power) に支配される為、銅安粘度と強度との関係が、是等の原因に依つて左右されることが、甚しい事を認めた。
3. 加水分解は、酸化処理に比較して同じ粘度低下に対する強度低下の度合が甚しいことを認め、その理由に就て二三の推論を行つた。
4. 銅価は、加水分解と酸化処理とで、その差異が甚しく、加水分解の場合は、生成した低重合度化合物が、流出する為と思われる。従つて繊維間の Bonding Power に役立つ低分子化合物の影響が現れ、破裂強度、抗張力では、酸化処理の場合が優れていると解釈し得る。

Résumé

The aim of this experiment is to study the effect of an oxidation of cellulose upon paper strength and to compare the results with those obtained in acid hydrolysis.

(1) To see the effect of chemical degradation of pulp on the strength properties of those test sheet, we have observed the effect of the degraded S.P. and R.P. by two methods, one is the hydrolysis by 0.1 % H_2O_2 solution and the other is the oxidation by 1.0% H_2O_2 solution.

(2) In the limit so far this experiment, concerned, i.e., in the case of low d.p. sample having low lignin content and low hemicellulose content we can find the correlation between the relative viscosity and the strength of the test sheet.

The relation between tearing strength and η_{rel} was more distinct than that between η_{rel} and bursting strength, tensile strength.

(3) We have recognized that hydrolysis has much more evil influence on the strength of pulp than does oxidation.

(4) Co-number of the hydrolysed pulp is higher than the oxidized pulp. It is likely that

this phenomenon is depend upon the dissolving of the degraded carbohydrates in the former. Therefor, we can reason that the bonding power of inter-fibers by the low d.p. groups is more effective in the former.

文 献

- (1) D. Musser and H. C. Engel : Paper Trade J. **114**, No. 15 (1942)
- (2) J. P. Casey : Pulp and Paper volume 1. (1952)
- (3) Svensk Papperstidning Arg. **56** 779 (1953).
- (4) Second Report of the Pulp Evaluation Committee to the Technical Section.
- (5) 右田伸彦著 : パルプ及製紙工業実験法
- (6) Jorgensen, L. : Acta chem. Scand. **4**, 185 (1950)