

パルプ及び製紙に関する研究

第15報 紙の Air Resistance に就ての基礎的実験(1)

製紙研究室 木村良次・寺谷文之

(昭和31年5月31日受理)

Yoshitsugu KIMURA and Fumiyuki TERATANI:

Studies on Pulp and Paper Making.

XV. Foundamental Experiments on the Air Resistance of Paper (I).

緒 言

紙の多孔性は一般の筆記用紙，印刷用紙等にとつても必要な性質であるが，更に特殊な紙製品例へば濾過用紙，吸着用紙，絶縁用紙，或る種の包装用紙及び種々の加工用原紙等にとつては重要な性質であり，製品の品質にも大きな影響を与えるものである。一体に紙は非常に多孔性の物質であり，比重が大体0.8~0.4で，その容積の50~70%位は空気によつて占められている。然し之等の空隙の中，真の孔隙即ち紙層を通しての空間 (Pore) は Baird & Irubsky¹⁾ によれば僅かに 1.6%であり，残りの93.4%は局部的な凹み (recess) と紙層内の空間(void)である。この様に紙の特性である多孔性は，原料パルプの製造方法とその条件，パルプの叩解処理，サイズ或いは填充物の量，抄紙時の脱水，圧縮条件等の種々の因子に依つて著しく変化する。

一般に紙の多孔性は透気度 (気孔度 Air Resistance, Luftdruchlässigkeit) の大小によつて評価されるが，透気度とは標準条件 (一定圧力，温度，湿度) に於て試験紙葉を通過する空気速度を測定して表すものである。紙層を通過する空気の流量は圧力差，通過時間，紙の面積等に直接比例し，紙葉の厚さに逆比例すると Carson²⁾ は述べており，Cobb³⁾ によれば透気度は孔の半径の4乗に逆比例的に変化するという。従つて2枚の紙が同一の半径の孔をもつていても，厚さが異なるならば Air Resistance も当然変化する訳である。この半径を Carson⁴⁾ が空気透過法により求めた所，書籍用紙の 0.2μ からボンド紙の 1.2μ であり，又 Simmonds⁵⁾ は毛管上昇法を用いて濾紙について $0.1\sim 4\mu$ の値を得，Foote⁶⁾ は同じく毛管上昇法により無サイズ紙の孔の半径は $0.19\sim 0.35\mu$ であつたと報じている。

更に各種の紙の Air Resistance とその特性との関係に就ても多く研究されているが，その基礎となるパルプの種類及びその叩解処理と Air Resistance との関係，或いはパルプのアルカリ処理が紙の Air Resistance に及ぼす影響等を知る事を目的として本実験を行つた。試料としては数種の市販パルプを使用し，実験室に於ける標準法に従つて各種の試験紙葉を作成し，その Air Resistance を測定した結果，2，3の知見を得る事が出来た。

実 験 方 法

実験材料として市販の未晒クラフトパルプ（以下単に K P）、晒サルファイトパルプ（S P）、人絹用パルプ（R P）及び輸入精製リントーパルプの4種を使用した。先づ第1の実験としてパルプの叩解処理と Air Resistance との関係を見るために、実験用小型ビーターを用いてパルプ濃度約2%にて同一条件下に叩解した。叩解時間を5分間ずつ延長して7種の紙料を得、各々に就て(1) Schopper-Riegler 測定器による Freeness（濾水度）の測定、(2) 英国公定法に準ずる試験抄紙機に於て絶乾 1.2 g 相当量のパルプの Drainage Time（濾水時間）の測定、(3) 100 c.c. 容メスシリンダー中に懸濁分散せしめた絶乾 1.2 g 相当量のパルプ水の一定時間後（5分及び10分）に於けるパルプの Sedimental Volume（沈降容積）の測定等を行い、叩解状態を観察した。次いで標準法に従つて抄紙、乾燥後、Gurley's Densometer（透気度測定器）による Air Resistance の測定及び強度試験を行つた。同 Densometer による Air Resistance とは一定の軽圧の下に 1 in² の面積の紙を通常空気 100 c.c. が通過するに要する平均秒数を以て表されるが、本実験では 300 c.c. の空気の透過時間を測定した。

次にパルプを苛性ソーダ溶液に浸漬させた場合に起る繊維の膨潤、収縮に伴う形態的变化、或は一部のヘミセルロース溶出に伴う化学成分の変化等が、紙の Air Resistance にいかなる影響を及ぼすかを知るために第2の実験を行つた。前述の4種のパルプを 2.5%から17.5%の範囲内の濃度の異なる苛性ソーダ液に 8~10°C に於て40分間浸漬した後、充分水洗して風乾する。このパルプに就てアルカリ処理による重量の減少及び化学成分の変化を定量し、前述と同様な条件にて KP と SP は S-R Freeness 600 c.c. 附近、RP と Linter は S-R Freeness 700 c.c. 近くに叩解した。次いで之等の紙料を標準法に従つて抄紙し乾燥後、Air Resistance の測定を行つたが、非常に Air Resistance の小なる試験紙葉は、或る枚数を重ねて測定し、測定値を使用枚数で除した値を便宜上測定値と見做して使用した。

実 験 結 果 と 考 察

パルプの叩解と Air Resistance との関係に就ては、一般に叩解が進むと同時に Air Resistance も上昇する事が知られている。実験の結果叩解の進行と Freeness との関係は Fig. 1 a の如く KP のみが通常の叩解曲線の型を示し、他のパルプでは殆ど直線に近く、又同一の叩解時間に対する Freeness の減少が Linter < RP < SP の順にて大となり、精製されたパルプ程叩解に対する抵抗の大なる事が認められる。この Freeness と Air Resistance との間には Fig. 1 b の如き関係が見られる。即ち叩解の進行に伴う Air Resistance の上昇傾向では SP が常に最大の値を示し、Linter が最小である。KP と RP はその中間に於て叩解初期は RP が、以後は KP が大きな Air Resistance を示した。又 S-R Freeness 500~700 c.c. の範囲に於て Linter の Air Resistance を基準とすれば、RP は15~20倍、KP は30~40倍、SP は80~120倍の Air Resistance であつたが、Linter の Air Resistance は非常に低く S-R Freeness 500 c.c. でも僅かに 6 sec. であつた。

亦同図に於て KP を除く他のパルプは何れも S-R Freeness 750 c.c. 以下に於ては Air Resistance の対数と直線的な関係をもっている。換言すれば同一パルプでは S-R Freeness に対して

Air Resistance は指数函数的な関係を有する事が認められる。然し KP が S-R Freeness 650 c.c. 以下と少しおくれて同様な関係を示すのは、KP はリグニンを5.4%含んで居るために叩解の際の繊維の挙動が他の三者と異つている事に基くものである。尙S-R Freeness 750 c.c.

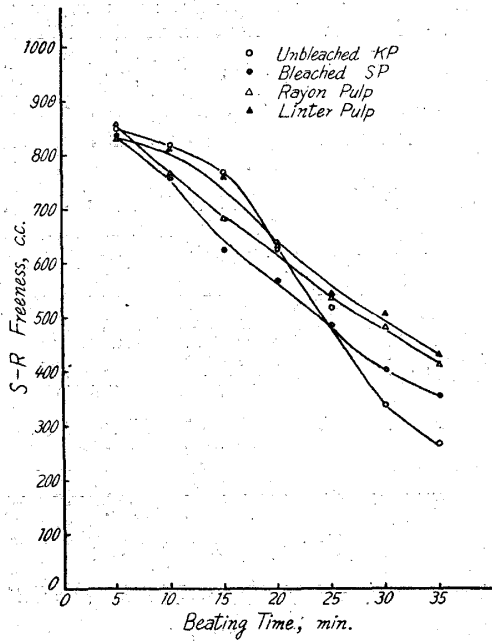


Fig. 1a Effect of beating time on S-R freeness

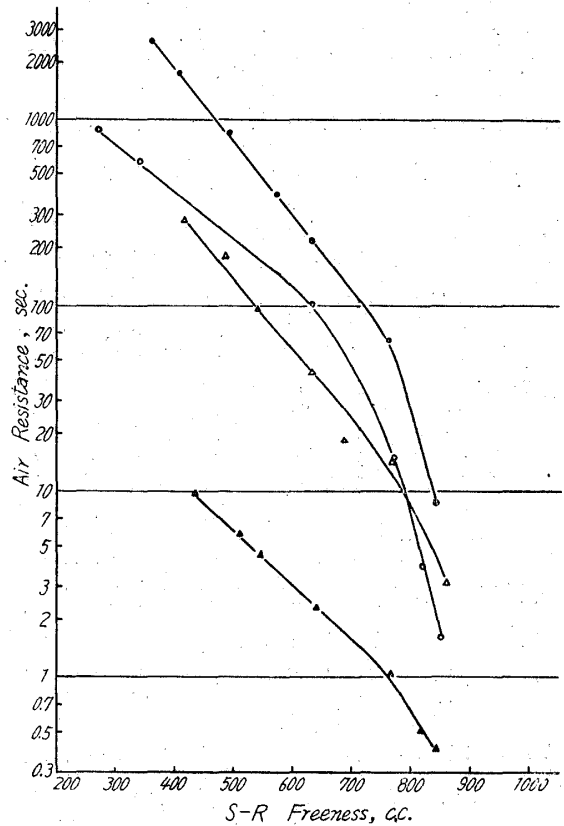


Fig. 1b Relation of S-R freeness to Gurley's air resistance

以上で直線的とならないのは叩解の条件によるもので、本実験の如く急速に叩解を進めた場合、最初は結束繊維が残存して予想よりも低い Air Resistance を示したものと考えられる。又最近の Corte⁷⁾, Mason⁸⁾, 上野⁹⁾ 等の研究によれば、叩解の進行に伴う Freeness の減少と繊維の Specific Surface の増加は略同一の曲線となる事が認められているが、紙の Air Resistance は当然繊維の Specific Surface の函数と考えられるので、Fig. 1. の結果よりも叩解による繊維の Specific Surface の増加は Freeness 減少の最要因と推定される。

又パルプの叩解状態を知る方法として上記の S-R Freeness の外に、Drainage Time 及び Sedimental Volume の測定を行つたが、この両者は S-R Freeness とは非常に異つた傾向を示している。先づ Drainage Time について Fig. 2a を見ると、叩解が進む程パルプの種類による差が大となり、特に Linter は S-R Freeness が減少しても僅かしか Drainage Time は上昇しない。かかる事実は叩解処理に対する Air Resistance の変化の状態を良く表しており、Fig. 2b の如く Drainage Time が6秒以下なれば Air Resistance が10秒以内の非常に多孔性の紙を与え、Drainage Time 6~8秒の範囲内のもは Air Resistance 100秒以下のやや通気性に富んだ紙を与える事を認めた。

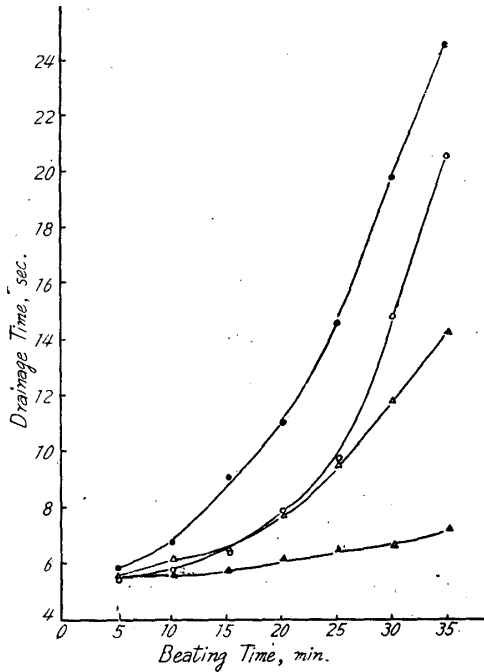


Fig. 2a Effect of beating time on drainage time

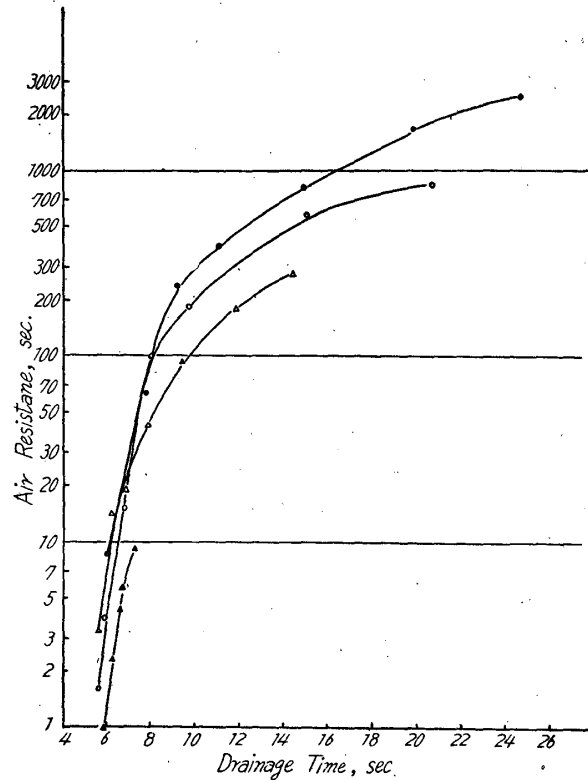


Fig. 2b Relation of drainage time to Gurley's air resistance

次に Fig. 3a より叩解処理に対する Sedimental Volume の変化を見るに、KP, SP の如くヘミセルロースを多く含む Hydration の大きなパルプは叩解の進行に伴い Sedimental Volume は上昇して行くが、特に叩解初期の上昇が著しい。之に対し RP, Linter 等は叩解の進行に従い、一旦減少し後僅かに上昇する。この場合の Sedimental Volume とはパルプの水中での懸垂状態に於ける比容積を示すものであるから、RP, Linter 等の如く、セルロースの結晶領域の大きいもの又は高度に精製されたパルプは、叩解時における繊維の容積的变化即ち膨潤が小である事が認められる。この Sedimental Volume と Air Resistance の関係は Fig. 3b に示す如く、KP, SP は Sedimental Volume と Air Resistance の対数とは直線的な関係にあるが、RP, Linter は Sedimental Volume に変化がないので余り関係は見られない。尚 RP, Linter の Sedimental Volume に変化がないにも拘らず Air Resistance が上昇するのは、膨潤が少いために叩解によつて繊維の切断が多く起る事に基因するものと思われる。

以上3つの叩解状態測定法中、叩解処理に伴う Air Resistance の変化を知る上に最も都合の良い方法は叩解初期では Sedimental Volume, 或る程度叩解した後は Drainage Time の測定が有効である事を認めた。

第2の問題としてパルプのアルカリ処理が紙の Air Resistance に及ぼす影響について検討する。パルプをアルカリ溶液に浸漬すると繊維は著しく膨潤し、ヘミセルロースの大部分が溶出除去される事は良く知られている。即ちアルカリ溶液に浸漬した繊維は長さの方向に20~25%収縮し断面積を50~90%増大し、又綿繊維の如く Curling しているものはその性質を失い、

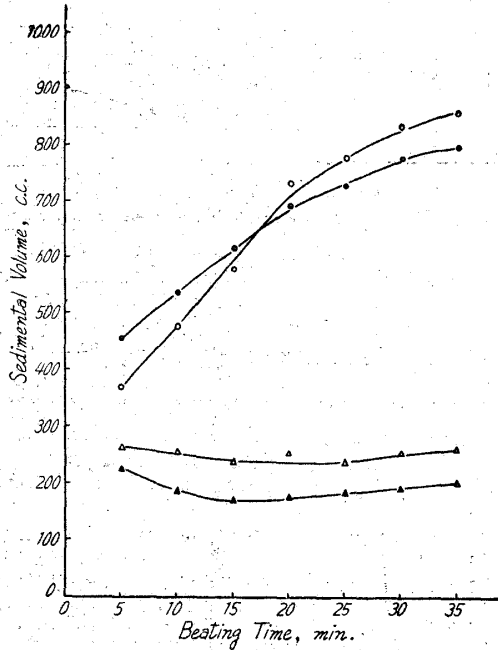


Fig. 3a Effect of beating time on sedimental volume

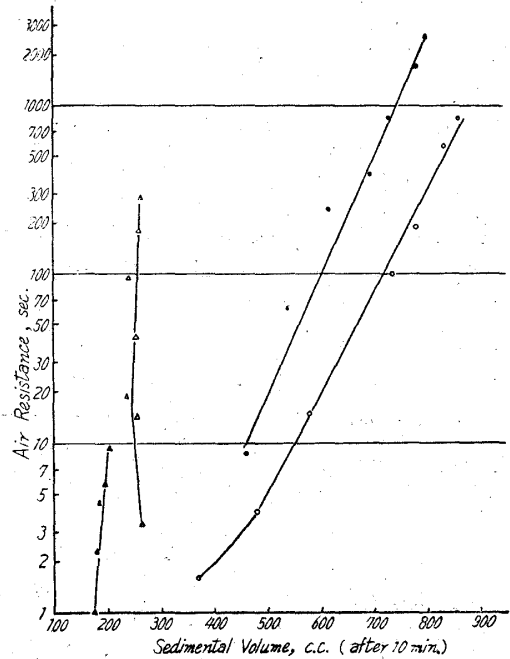


Fig. 3b Relation of sedimental volume to Gurley's air resistance

水洗しても元に戻らない。通常これを Mercerization と云うがこの様な繊維の形態的变化及び化学成分の変化が、苛性ソーダ濃度によつていかに変動し、又それが紙の Air Resistance に及ぼす影響を追究した。

先づ苛性ソーダ濃度とパルプ中のヘミセルロースとの関係について Fig. 4 を見ると、パルプ中に残存するペントーザンは NaOH 濃度 7.5~10.0% の場合、又 β -セルロースは 10.0~12.5% の場合に最低となつている。この結果は NaOH 濃度 10% 附近でヘミセルロースの溶出が最大であると言う従来の説と一致しており、又 KP のペントーザンは相当にアルカリ難溶性の部分を含む事を示している。

次に苛性ソーダ濃度とパルプの Sedimental Volume との関係は Fig. 5 の如くであるが、苛性ソーダ濃度が大となるに従い Sedimental Volume は著しく減少するが、その曲線は 3 段階に分れており、5% 附近から急激に減少し、10% 附近で最小となり以後は変化しない。之は一定の叩解状態に於けるパルプの膨潤が NaOH 濃度 10% 以上に於て著しく減少したためであり、その原因は前述のヘミセルロースの溶出に基くものであ

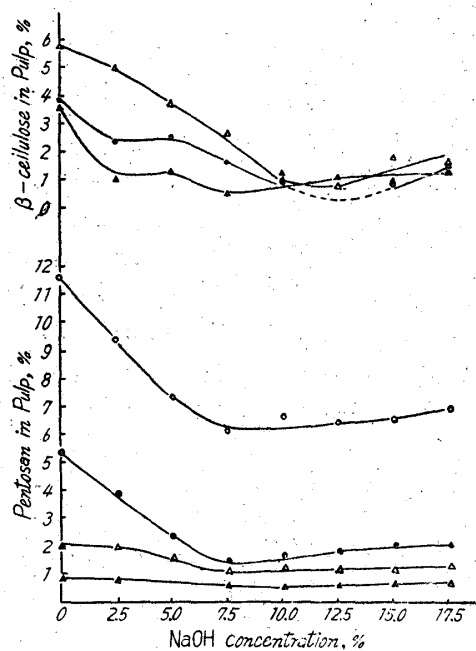


Fig. 4 Effect of NaOH concentration on the hemicellulose content of alkali-treated pulp

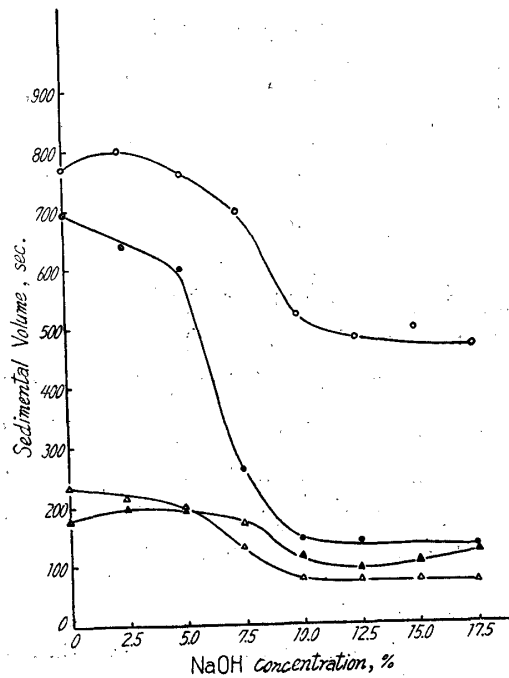


Fig. 5 Effect of NaOH concentration on sedimental volume

る。従つて綿繊維は Sedimental Volume の変化が最も少い様である。

更に NaOH 濃度と Air Resistance との関係は Fig. 6 に示す如くであるが、KP は比較的 Air Resistance の減少が少いが之は Sedimental Volume と NaOH 濃度との関係にも見られた如く難溶性ペントーザンの存在に基くものである。又各パルプの最低値を比較すると KP は Linter の15~20倍、SP は6~7倍、RP は1.5倍と未処理の場合よりも相当減少している。

各種の紙の緊度と Air Resistance との間には直接的な関係があると言われているが、Doughty¹⁰⁾ も述べた如く紙の緊度が同一でも原料パルプが異れば Air Resistance も変化するので両者の間には絶対的な関係は存在しない。然し第7図の結果よりも明らかな如く、個々のパルプに就ては緊度と Air Resistance の対数

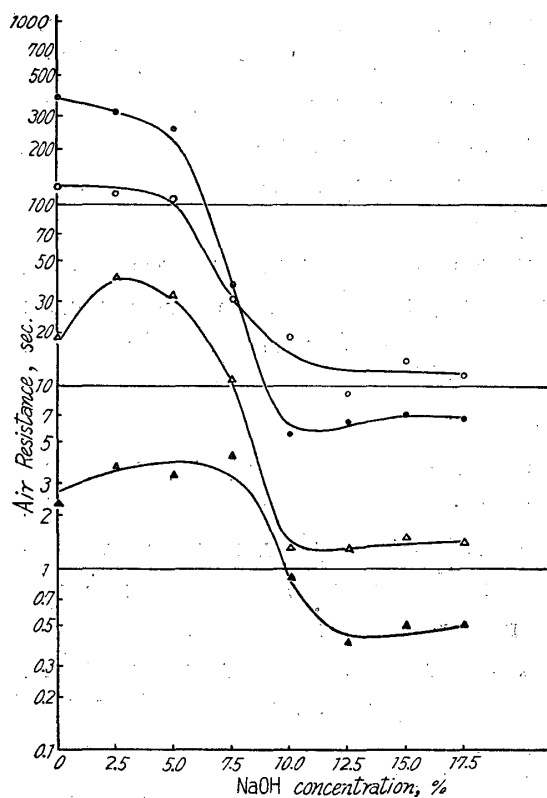


Fig. 6 Effect of NaOH concentration on Gurley's air resistance

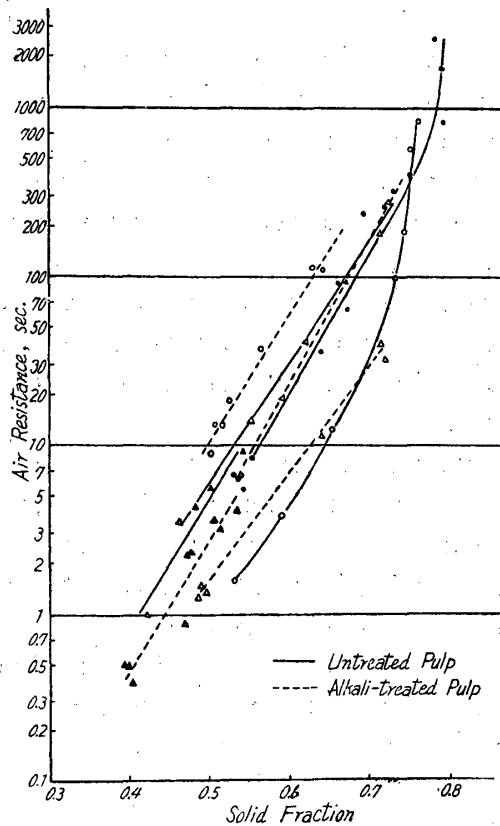


Fig. 7 Relation of solid fraction to Gurley's air resistance

は直線的な関係を有している。又 KP を除く他のパルプは同一緊度の場合を比較するとアルカリ処理したものは Air Resistance が減少して居り、多孔性の紙を与える事が認められた。

要 約

市販の未晒 KP, 晒 SP, RP, Linter Pulp の4種を試料として試験紙葉を作成し、その Air Resistance と叩解処理との関係、及びパルプのアルカリ浸漬処理との関係に就て実験した。

叩解の進行に伴う Freeness の減少に対して紙の Air Resistance の対数は直線的に増加し、又 Sedimental Volume の測定は Air Resistance の絶対値の大小の判定に或る程度有効な事を認めた。又パルプを濃度10%以上の苛性ソーダ液に浸漬する事により Linter は最初の Air Resistance の30%, RP は5%, SP は2%, KP は10%程度に減少した。その原因はパルプ中に含まれるヘミセルロース物質のアルカリによる溶出及びパルプ繊維の膨潤、屈曲性の増大等に存在するものと考えられる。更に緊度が同一の紙でもパルプの種類、アルカリ処理等によつて Air Resistance は変化して来るが、大体に於て緊度が増加すれば Air Resistance は指数曲線的に上昇する事を認めた。

Résumé

In this paper, the effect of beating of four commercial pulps, i. e., unbleached kraft pulp, bleached sulphite pulp, rayon pulp and refined linter pulp, on the air resistance of test sheets has been described. The pulps were beaten in a small laboratory beater and the air resistance of test sheets prepared with standard method was expressed as the time for the flow of a 300 c. c. air with the Gurley's Denso-meter.

From the results shown in Fig. 1 and 3, it was found that the freeness of each beaten pulp was inversely to the logarithm of air resistance, and the measurement of the sedimental volume of beaten pulp was available to estimate the air resistance of paper.

Furthermore, the effect of soaking of pulp in caustic soda solution on the air resistance of test sheets was investigated. The alkali-treated pulps decreased their air resistance, for instance, the rate of decrease was 70% in linter, 95% in RP, 98% in SP and 90% in KP. These facts are due to the dissolving effect of the hemicellulose in pulp and to the swelling and curling effect of fiber by the alkali-treatment.

The air resistance of different pulps are not same even at the same solid fraction of paper, but the logarithm of air resistance increased generally in proportion to the increase of solid fraction.

文 献

- 1) P. K. Baird & C. E. Irubeky; Tech. Assoc. Papers, **13**, 274 (1930)

木村・寺谷：パルプ及び製紙に関する研究

- 2) F. T. Carson; Paper Trade J., **99**, 11, 107 (1934)
- 3) R. M. Cobb; Paper Trade J., **100**, 16, (1935)
- 4) F. T. Carson; J. Research Natl. Bur. Standards **24**, 4, 435 (1940)
- 5) F. A. Simmonds; Paper Trade J., **97**, 10, 40 (1933)
- 6) J. E. Foote; Paper Trade J., **109**, 14, 180 (1939)
- 7) H. Corte; Tappi, **35**, 124 (1952)
- 8) S. G. Mason; Tappi, **33**, 403 (1950)
- 9) 上野桂助; 紙の強度, p. 130 (1955)
- 10) R. H. Doughty; Paper Trade J., **95**, 10, 111 (1932)