

パ ル プ 及 び 製 紙 に 関 す る 研 究

第18報 紙の Air Resistance に就ての基礎的実験 (3)

製紙研究室 寺 谷 文 之・木 村 良 次

(昭和32年12月21日受理)

Fumiyuki TERATANI and Yoshitugu KIMURA : Studies on Pulp and Paper-making. (XVIII) Fundamental Experiments on the Air Resistance of Paper (3)

緒 言

紙の Air Resistance, 特に高度多孔性の領域に関して, 著者等は既に第15¹⁾, 16²⁾報に於て報告せる如く幾らかの知見を得たが, その概要を述べると, (1)パルプの叩解度の上昇に対し試験紙の Air Resistance の対数は直線的に増加する。(2) Linter は未晒 KP, 晒 SP, DP の何れよりも最大 1/15 以下の非常に Air Resistance の低い紙を与える。(3)各種のパルプを 10% 以上の濃厚アルカリ溶液に常温にて浸漬処理する事によつて紙の Air Resistance は著しく減少する。然し同時に紙の強度的性質も低下する。(4)未晒 KP に Linter を混合したパルプより 80メッシュ篩にて微細繊維を除去する事は紙の Air Resistance の低下に有効であり, その値はマーセル化 KP に Linter を混合して抄造せる試験紙の Air Resistance に略々等しい。(5)未晒 KP のマーセル化における溶出損失は 8~10%であり, 未晒 KP と Linter 混合紙料の 80メッシュ通過部分は 10~13%である。

以上の如き実験結果に基いて当研究所の長網抄紙機にて種々の条件の下において高度多孔性の紙の抄造試験を繰返した。然しながらパルプを殆んど叩解しないために紙料の汙水性が極端に大きい事及び長繊維が多く雲状の Flocculation を起し易い事等の原因によつて, 非常に均質な地合の紙層を形成する事が容易でなかつた。この難点を解決する手段としては, 抄紙機の長網部分における紙料からの脱水速度を減少せしめ, 亦 Flow Box から流出する Slurry のパルプ濃度を減少せしめる等の抄紙技術的解決策と, 繊維長を短かくして繊維の Flocculation が起り難い様な状態にする原質調整的方法とが考えられる。本実験は後者の方法についてパルプを化学的に適度に崩壊せしめ繊維の切断を容易ならしめた場合, 紙の物理的諸性質に及ぼす影響について検討したものである。

実 験 方 法

実験材料としては市販未晒 KP を 15%NaOH 溶液中に常温にて 40 分間浸漬後, アルカリ液を圧搾脱液し, 充分水洗したパルプを用いた。このマーセル化 KP (以下 MKP と略す) の風乾物 70 g を採り, 実験用ビーターにて適当濃度にて繊維を離解し, 一定度に脱水した湿潤パルプを稀塩酸中に投じ総液量 1400 ml にて 0.1~0.6 normal となる如くする。加熱開始後攪拌しつつ約 20 分間にて 95°C に達せしめて 10~80 分間煮沸を続けた後, パルプを充分水洗す

る。この不均一に加水分解されたパルプを更に実験用ビーターにてロール刃を適度に上げて極く短時間 (2 分間) 離解した。かくして得パルプ懸濁液を稀釈してその一定量を取り, Schopper-Riegler 叩解度, 沈積容積 (絶乾 3 g 相当のパルプを含む懸濁液 1 l を分散せしめ, 静止 5 分後のメスシリンダー中における沈積パルプ量), 汙水時間 (絶乾 2.5 g 相当のパルプを含む懸濁液の標準抄紙機における汙水時間) 等を測定し, 亦繊維長の分布を見るために篩別試験を行つた。次いで JIS 規格に従つて試験紙を手抄し, 乾燥後その物理的性質を測定した。この MKP と比較するために精製 Linter について同様な実験を行つた。

紙の Air Resistance は Gurley's Densometer を用ひ, 試片を 5 ~ 10 枚重ねて空気 300 ml. の透過時間を測定したが, 次式に従つて単位厚さ (1 mm) の紙を 100 ml. の空気が通過するに要する時間を Air Resistance Factor として算出した。

$$\text{Air Resistance Factor} = \frac{S}{3 \cdot N \cdot T}$$

(A.R.Factor)

S : Time for the flow of 300 ml. air
N : Number of test sheets
T : Thickness of single sheet

紙の地合の測定法には一定条件にて試験紙を抄造し, 或ひは既に抄造された紙について, 光学的³⁾, 重量的⁴⁾及びその他の方法⁵⁾にて地合の良否を数値的に表す研究報告がなされている。著者等は比較的簡単な方法として紙の厚さの不均一性から地合の優劣を判定する事を考案した。

既ち一定条件にて手抄した試験紙10枚についてその厚さを各10ヶ所の定位置について測定し, 合計 100 個の測定より厚さの累積度数図を求めた所 Fig. 1 に示す如くなつた。同図によ

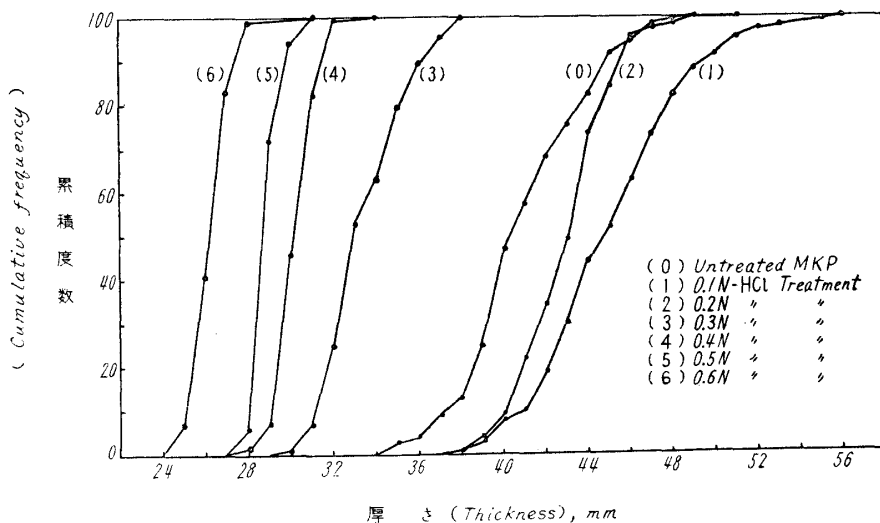


Fig. 1. マーセル化KPの加水分解がシートの厚さの度数分布に及ぼす影響

The cumulative frequency curve of the sheet thickness for the different hydrolysis of mercerized kraft pulp.

れば加水分解処理の条件によつて紙の厚さ及びその度数分布に顕著な変化が認められたので, 各試料について厚さの算術平均とその標準偏差を算出し, 次式によつて厚さに対する偏差率を求めた。

$$\text{Standard Deviation Ratio for Thickness} = \frac{\sigma}{M} \times 100$$

(S.D.Ratio)

σ : Standard deviation
M : Mean of 100 measurements

この S. D. Ratio が略々 4 % 以下の場合には肉眼的に紙を透視し検査しても大体地合は良好で均一な紙層と考へる事が出来る。6 % 以上になると Floculation によつて雲状の繊維塊が認められ地合は不良である。尙生源寺氏等⁴⁾の重量法に於ては単位面積 (1 cm²) の紙の重さの平均偏差 (Mean Deviation) を求め平均値に対する % として表した場合、% MD=1~2 ならば地合は良好であり、% MD>5 ならば地合が悪いと述べられている。

実験結果と考察

(1) 異なる濃度の塩酸にて加水分解した場合について

濃度を 0.1 N より順次増加して 0.6 N に至る 6 種の塩酸にて MKP 及び Linter を 10 分間煮沸した。この加水分解処理がパルプの諸性質に及ぼす影響を Table 1 について検討する。

Table 1. 異なる塩酸濃度にて加水分解したマーセル化 KP 及びリンターの物理的性質
Effect of hydrolysis with various concentration acid on the physical properties of mercerized kraft pulp and linter.

実験番号 Experiment No.	塩酸濃度 HCl concentration normal	パルプの収量 Yield of pulp %	叩解度 Beating degree °S-R	沈降容積 Sedimental volume cm ³	濾水時間 Drainage time sec.	シートの坪量 Basis weight of sheet g/m ²	厚さ Thickness mm
A 0	Untreat.	—	10.0	660	5.5	141	0.433
A 1	0.1	95.8	11.0	695	5.4	132	0.455
A 2	0.2	93.9	11.0	615	5.5	138	0.414
A 3	0.3	90.1	10.5	445	5.5	132	0.339
A 4	0.4	89.6	10.5	245	5.5	133	0.307
A 5	0.5	87.7	10.0	210	5.5	133	0.293
A 6	0.6	86.8	10.5	135	5.5	131	0.267
B 0	Untreat.	—	13.5	580	5.8	131	0.401
B 1	0.1	92.1	12.0	545	5.6	144	0.468
B 2	0.2	91.0	11.5	505	5.6	132	0.398
B 3	0.3	90.8	12.0	425	5.5	137	0.394
B 4	0.4	89.3	11.5	370	5.5	138	0.383
B 5	0.5	88.3	11.0	195	5.6	137	0.402

Data A0~A6 are the experiment on mercerized kraft pulp.

Data B0~B5 are the experiment on linter.

Pulps were boiled with HCl for 10 min.

加水分解による繊維の崩壊、化学成分の一部溶出、水洗等によるパルプの損失は、0.5N-HCl 分解の場合 MKP, Linter 共に約12%である。パルプ原質の叩解度及び濾水時間は加水分解処理によつて何等の変化を受けないが、沈降容積は Fig. 2 に示す如く HCl 濃度の増加に対し

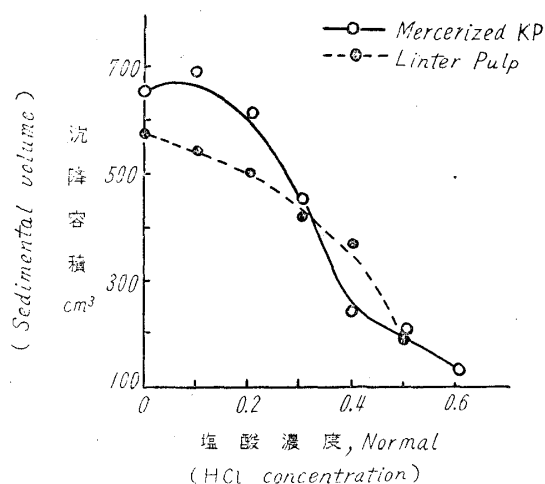


Fig. 2. 加水分解における酸濃度とパルプの沈降容積との関係
Effect of the acid concentration of hydrolysis on the sedimental volume of pulp stock.

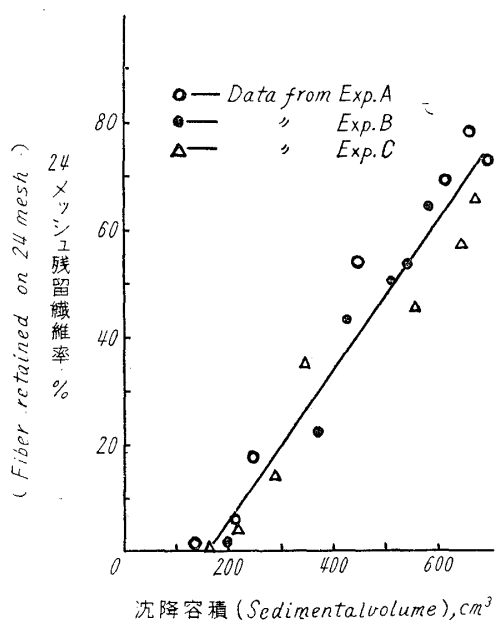


Fig. 4. 加水分解パルプの沈降容積と24 mesh 残留繊維の含有率との関係
Relation of the sedimental volume of hydrolysed pulp to the content of the fiber fraction retained on 24 mesh screen.

れた。即ちパルプを加水分解した場合その沈降容積はパルプ中に含まれる長繊維の量に全く支配される。従つて沈降容積を測定する事によつてパルプ中の長繊維の含有率の概略値を、迅速に知る事が可能と思はれる。

尙 Linter と MKP の篩別結果について 顕著な相違点をあげると、42 mesh 残留繊維と 80 mesh 通過繊維の含有率である。MKP は未処理及び何れの加水分解試料においても 42

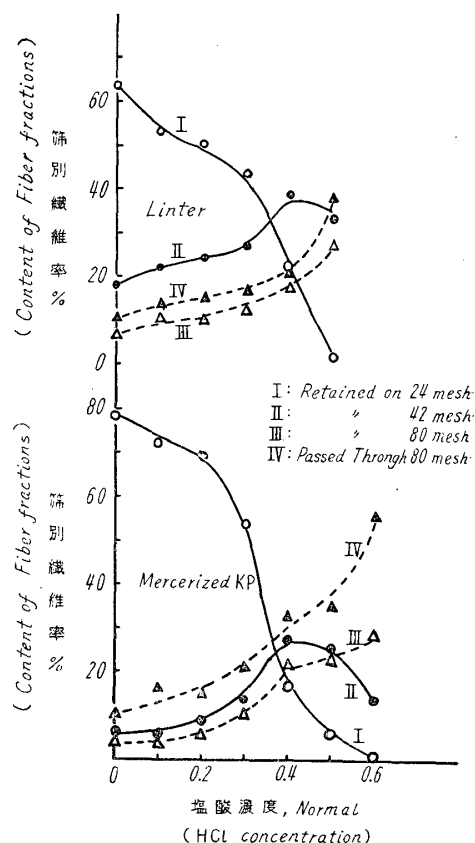


Fig. 3. 加水分解における酸濃度が繊維篩別の結果に及ぼす影響
Effect of the acid concentration of hydrolysis on the fiber classification.

て減少する。然し MKP と Linter とでは減少の様相が異り、特に 0.2~0.4 N-HCl の間における MKP の沈降容積の急減が目立っている。

パルプの篩別試験の結果について Fig. 3. を見ると 24 mesh 残留繊維は加水分解の進行に従つて減少するが、この傾向は前述のパルプの沈降容積の場合と類似している。この両者の間に存在すると考へられる関係を求めた所 Fig. 4 を得たが、MKP, Linter の区別なく大体直線的関係の存在する事が認めら

mesh 残留部が 80 mesh 通過部よりも少ない。これに反して Linter では常に 42 mesh 残留部の方が多く含まれており、又その含有率も常に MKP の値よりも約10%程大きい。特に MKP は 0.3N 以上の酸加水分解によつて Linter よりも少し急激に繊維が崩壊し微細化する傾向が認められる。以上の如きパルプの物理的変化及びその原因となる化学的変化等は当然紙の諸性質に大きな影響を及ぼす事になる。

Fig. 5 において MKP の紙の密度は塩酸濃度 0.3N 付近より順次増加しており、これに比例して紙の A. R. Factor も上昇する。然し Linter は加水分解が進んでも密度は僅かしか増加せず、従つて A. R. Factor も殆ど変化しない。この様に Linter は加水分解してもその bulky な性質を余り失はないのに反し、MKP からの紙の密度が上昇するのは、残存する hemimicellulose が繊維の微細化による Contact area の増加に基いて繊維間結合を増大せしめ緊つた紙を造る為と考へられる。紙の地合を表す S. D. Ratio は 0.2 N を過ぎてから急減し 0.4 N-HCl 分解試料では 3~4% に達するが、この程度なれば地合は良好と見做す事が出来る。

紙の機械的性質は Fig. 6 に示す如く、夫々異つた型の減少曲線を示すが、大体 0.3N-HCl

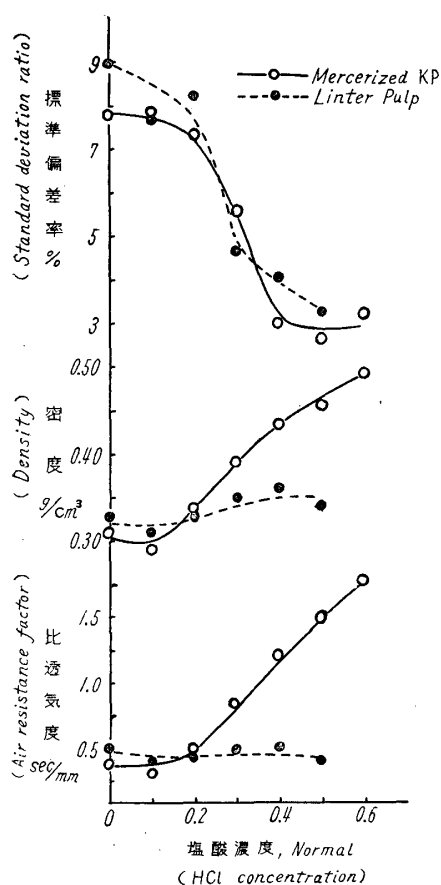


Fig. 5. 加水分解における酸濃度とパルプの物理的性質との関係
Effect of the acid concentration of hydrolysis on the physical properties of test sheet.

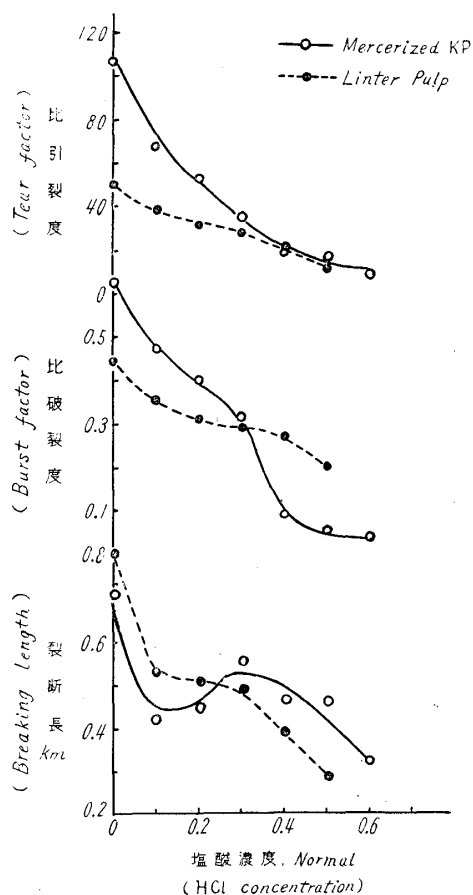


Fig. 6. 加水分解における酸濃度とパルプの機械的性質との関係
Effect of the acid concentration of hydrolysis on the mechanical properties of test sheet.

分解によつて MKP の3種の強度が Linter のそれと略々等しい値を示している。特に裂断長は最初急減するが、繊維が切断され繊維間の Contact area が増加する期間は減少しない。更に加水分解が進行して繊維が微細化され繊維の絡合が殆ど消滅するに従つて裂断長は減少して行く。亦比引裂度、比破裂度等において MKP の強度減少率が Linter のそれよりも大きいのは、結局繊維の微細構造の差異に基くものと推定され、KP のマーセル化による cellulose 結晶構造の膨潤、木材繊維の非晶領域量が綿繊維のそれよりも多い事、MKP は6~7% の hemicellulose を含む事等の事実より考へて MKP は加水分解に対し Linter よりも多くの weak point を持つていた為と推察される。

(2). 一定濃度の塩酸にて加水分解した場合について

0.1 N-HCl にて煮沸時間を10分毎に延長して最高80分間加水分解した MKP の物理的性質を検討した。この実験は(1)の処理条件よりも緩慢な加水分解による影響を考察する為に行つたのであるが、結果に於ては Table 2 及び 3 に示す如く、(1)の場合と余り大差はなかつた。パルプの篩別試験の結果 24 mesh 残留部は加水分解時間の延長に伴い幾分緩やかに減少するが、

Table 2. 一定濃度の塩酸にて加水分解したマーセル化KPの物理的性質及び篩別結果
Effect of hydrolysis with 0.1 N hydrochloric acid on the physical properties and fiber classification of mercerized kraft pulp.

実験番号 Experiment No.	煮沸時間 Boiling time min.	パルプ収量 Yield of pulp %	叩 解 度 Beating degree °S-R	沈降容積 Sedimental volume cm ³	沝水時間 Drainage time sec.	篩 別 繊 維 率 Classified fiber fraction			
						Ret. 24 mesh %	42 mesh %	80 mesh %	Pass. 80 mesh %
C 0	Untreat.	—	11.5	660	5.5	78	7	4	11
C 1	10	95.8	11.0	695	5.4	73	6	4	17
C 2	20	94.5	11.5	685	5.2	66	9	5	20
C 3	30	92.6	11.5	645	5.3	57	10	6	27
C 4	40	92.8	11.0	555	5.5	46	14	10	30
C 5	50	91.7	10.5	345	5.5	35	26	13	26
C 6	60	90.9	10.5	285	5.5	14	32	19	35
C 7	70	91.3	11.0	215	5.6	4	32	24	40
C 8	80	89.6	11.5	160	5.6	0	11	25	64

全体としては Fig. 3 の篩別曲線と殆ど同じ傾向を示した。紙の物理的性質については S. D. Ratio 及び A. R. Factor 共に軽度の加水分解では変化しないが、30~40分以上処理する事によつてその影響が現れて来る。即ち S. D. Ratio は減少して紙の地合が向上した事を示し、A. R. Factor は徐々に増加して繊維の微細化による紙の密度の上昇に基因する事を示している。亦パルプの処理時間と紙の機械的性質との関係については、最初処理時間の増加に伴つて各種の強度は減少して行くが30~40分間加水分解する事によつて強度は一旦上昇する。この極大現象を示す付近の紙料は未だ長繊維の量が多く(35%以上)、而も繊維間の Contact area

Table 3. 一定濃度の塩酸にて加水分解したマーセル化 KP の機械的性質
Effect of hydrolysis with 0.1 N hydrochloric acid on the mechanical properties of mercerized kraft pulp.

実験番号 Experiment No.	坪 量 Basis weight g/m ²	厚 さ Thickness mm	Standard deviation for thickness %	密 度 Density g/cm ³	Air resistant factor sec./mm.	裂 断 長 Breaking length km	比破裂度 Burst factor	比引裂度 Tear factor
C 0	141	0.429	7.84	0.33	0.30	0.7	0.62	106
C 1	132	0.455	8.48	0.29	0.23	0.42	0.47	68
C 2	141	0.421	8.69	0.33	0.36	0.40	0.38	54
C 3	125	0.320	8.25	0.38	0.62	0.53	0.41	62
C 4	143	0.376	6.87	0.38	0.73	0.55	0.44	45
C 5	113	0.269	6.55	0.42	1.04	0.58	0.38	29
C 6	135	0.332	3.97	0.41	0.95	0.45	0.32	20
C 7	136	0.320	3.72	0.43	1.07	0.36	0.28	15
C 8	133	0.286	4.41	0.47	1.41	0.33	0.25	10

が増加して居り、又紙の地合が向上した事も手伝つて一時的に強度を大ならしむ事が出来たものと考へられる。更に加水分解が進んで繊維が細断された状態になれば強度も再び減少して行く。

尙紙の地合と Air Resistance との間には Cohen氏等⁶⁾の如く紙の地合の良否は A. R. の大小によつて表されると云う説に対し、生源寺氏等⁴⁾は一定の関係は見出されないと述べている。本実験においては加水分解の程度が夫々異なるので直接に比較検討する事は出来ない。

総 括

種々の条件下に於て MKP 及び Linter を加水分解し、試験紙を作成してその諸性質の変化を考察した。その結果 0.1 N-HCl にて 50~60分間煮沸或いは 0.3 N-HCl にて 10 分間煮沸処理する事によつて、S. D. Ratio=5%, A. R. Factor=1 sec./1mm. の高度多孔性にして而も地合の良好な紙を造る事が出来た。強度低下を問題にしない場合は、Linter を上述の範囲より少し激しい条件にて加水分解する事によつて A. R. Fator 0.4 sec./1 mm, S.D.Ratio=3% の更に地合の良好な多孔性最大なる紙が得られた。即ち Linter は加水分解を進めてもその bulky な性質を失はないが、MKP は紙の密度が上昇する事が認められた。亦加水分解パルプの沈降容積と 24 mesh 残留繊維の含有率との間には直線的な関係があり、沈降容積を測定する事によつて簡単にパルプ中の長繊維量を知る事が出来る。

本実験に当り御指導賜りました所長 館教授に深く感謝致します。尙色々と本実験に御協力下さいました三崎氏、勝山氏、高田女史に謝意を表する次第であります。

Résumé

In this report, the effect of hydrolysis on the physical properties of mercerized

kraft pulp and refined cotton linter has been investigated. In the first experiment, each six samples were boiled with 0.1~0.6 *N* hydrochloric acid for 10 minutes at the pulp consistency of 4.5 %. The hydrolysed samples were beaten in a laboratory beater for 2 minutes. These treatments did not affect the freeness of pulp stock but decreased the sedimental volume as shown in Table 1 and Fig. 2. From the results of the fiber classification tests, it was recognized that the decrease of the sedimental volume was caused by the shortening of the long fiber, and it was found that a proportional relation existed between the sedimental volume and the fiber fraction retained on 24 mesh screen in pulp (Fig. 4). When the result of the classification of the mercerized and hydrolysed kraft pulp was compared with that of the hydrolysed linter, the greatest difference was found in the content of the fraction retained on 42 mesh from Fig. 3. The hydrolysed linter comprised more fraction retained on 42 mesh than the fraction passed through 80 mesh, and then linters contained 10 % more fraction on 42 mesh than that of mercerized kraft pulp.

The handmade test sheets were prepared from various hydrolyzed pulps according to the method of Japanese Industrial Standards (JIS) P 8102, and the relation of their physical properties to the acid concentration of hydrolysis are summarized in Fig. 5. The sheet density did not change for linters but increased for mercerized kraft pulp by hydrolysis with more than 0.3 *N* acid concentration. This fact suggests that hydrolysed linter maintains its original bulky character. In the case of the hydrolysis of mercerized kraft pulp, however, it seems that the increasing contact area owing to the shortening of long fiber formed the dense sheet in the presence of residual hemicellulose in pulp. The grade of the sheet formation was expressed as the standard deviation ratio for thickness which was calculated from 100 measurements shown as the cumulative frequency curve in Fig. 1. The standard deviation ratio decreased to 3~4 % by the treatment with 0.4 *N* acid and it explains that the sheet formation has been improved markedly.

The mechanical properties of hydrolysed pulp in Fig. 6 fell markedly due to the chemical and physical breaking effect to fiber. The rate of decline of the strength of linter was less than that of mercerized kraft pulp and this may be caused by the difference in the fine structure of fiber. In another words, it is presumed that the mercerized kraft pulp is less resistant against hydrolysis since it has more weak points than linter does.

In the second experiment, mercerized kraft pulp were boiled with 0.1 *N* hydrochloric acid for 10~80 minutes. On the contrary to the expectation that the mild break of fiber would result by this treatment, the data in Table 2 and 3 indicate the similar state of hydrolysis as the first experiment.

文 献

- 1) 木村良次, 寺谷文之; 木材研究 **16**, 70 (July 1956)
- 2) 木村良次, 寺谷文之; 木材研究 **17**, 9 (Feb. 1957)
- 3) Davis, M.N., Roehr, W.W. & Malmstrom, H.E. ; Paper Trade J., **101**, 4, 43 (1935)
- 4) 生源寺延, 高橋英郎, 森本吉世; パルプ紙工業誌, **8**, 2, 27(1954)
- 5) Mason, S.G. ; Tappi, **33**, 9, 440 (1950)
- 6) Cohen, W.E., Farrant, G., & Watson, A.J. ; Paper Trade J., **133**, 4, 16 (1951)