

晒パルプの物性とシートの機械強度に及ぼす
ヘミセルロースの影響について

大久保 克 美*・沖 妙*・石 川 久 雄*

Effect of hemicellulose on the physical properties
and sheet strength of bleached pulp

Katumi ŌKUBO, Tae OKI and Hisao ISHIKAWA

Summary: In order to elucidate how the physical properties and sheet strength of pulp change with decreasing the hemicellulose content of it during bleaching, the pentosan content, water retention value, sheet density and sheet strength of kraft pulp (KP) or holocellulose pulp (HP) bleached by multistage bleaching and peracetic acid bleaching under vapor phase were measured.

The results summarized were as follows : The water retention value of pulps employed and tensile strength of the pulp sheets decreased with decreasing the pentosan content in the pulps during bleaching. It was also apparent that the water retention value and sheet strength of bleached pulps bear approximately a linear relationship to each other within a limited range of the pentosan content, regardless of the different sorts of pulps and bleaching processes.

In addition, an increase in crystallinity and a decrease in sheet density of bleached KP or HP with decreasing the pentosan content of the pulp were observed. The increase in crystallinity of each pulp during bleaching was proportional to the decrement of the pentosan content and sheet density of it within a limited range of the content.

From the results described above, the importance of swellable hemicellulose in the change of physical and strength properties of bleached pulp was recognized. It was also revealed that the removal of hemicellulose from KP and HP by bleaching is a major factor in decreasing sheet strength and in increasing crystallinity of these pulps.

要 旨 漂白によるヘミセルロースの変化がパルプの物性とシートの機械強度に与える影響を明らかにするため、クラフトパルプ (KP) とホロセルロースパルプ (HP) を過酢酸気相漂白および多段漂白してヘミセルロース含量の異なる種々の晒パルプ (BP) を調製し、BP の保水度、ペントーサン含量、パルプシートの密度と裂断長の変化を調べた。

その結果、漂白が進むと、BP のペントーサン含量、保水度とパルプシートの裂断長はともに減少した。この強

度と保水度の間にはペントーサン含量の限定された範囲内で、パルプの種類と漂白法に関係なくほぼ比例関係が成立した。またBPのペントーサン含量が減少すると、パルプ繊維の結晶化度は増加するに反してシートの密度は減少した。これらの関係は上に述べたペントーサン含量のある範囲内でのみ直線関係が成立した。

以上述べた実験結果から、漂白に伴う非結晶性のヘミセルロースの酸化溶出がBP繊維の結晶化度を高め、且パルプ繊維の膨潤性を促すヘミセルロースが除去されるためBPの保水度が減少することが分った。このことがパルプシートの密度と機械強度の低下を起こさせる要因であることが明らかとなった。

I 緒 言

パルプシートの強度構成因子についてはセルロース重合度分布の不均一によるという説、繊維間の結合状態（結合面積、結合強度）に強度差の原因を帰する説と単繊維強度の差による説などの諸説がある¹⁾。上野²⁾は、蒸解と叩解の程度の異なる種々の未晒KPから調製したパルプシートの機械強度を解析し、未叩解パルプでは繊維間の摩擦強度が約80%、結合強度は約20%の割合で寄与しているが、叩解によって摩擦強度は約25%、結合強度は約75%まで変化し、パルプの種類と叩解の程度によって、これらの強度がパルプシートの強度に寄与する度合が異なると云っている³⁾⁴⁾。特に繊維間結合説を支持する主な論拠には、SPに比べてKPの機械強度が強い最大の原因として、KPの方が繊維間の結合強度が強く、ヘミセルロースの組成、含量および重合度が繊維間結合強度に大きな影響を与えることによると考えられている⁵⁾。しかしながら、漂白法の違いによる晒パルプ(BP)シートの機械強度の変化についての解析は充分なされてなく、パルプ組成の変化とパルプの機械強度の関係について満足のいく結果は得られてないようである。

筆者らの既往の研究成果⁶⁾⁷⁾⁸⁾から、過酢酸(PA)気相漂白または多段漂白したKP、SPとホロセルロースパルプ(HP)は、漂白中にペントーサン含量とパルプシートの裂断長、比破裂強さ、耐折強さおよび比引裂き強さが減少し、BPのペントーサン含量のある範囲内でこの含量とこれらのBPシートの機械強度の間に比例関係が成立し、またシートの密度と機械強度(裂断長と比破裂強さ)の間にも比例関係が成立することを明らかにした。

この研究ではBPのヘミセルロースがパルプシートの機械強度に及ぼす影響を明らかにする目的で、PA気相漂白および多段漂白したNとLKPおよびNとLHPのペントーサン含量、保水度、結晶化度およびシートの密度と裂断長を測定した。

II 実 験

1 パルプ試料

ダグラスファー硫酸塩パルプ(NKP)K価20、ペントーサン含量5.50%、白色度21%GE：本邦産広葉樹混合硫酸塩パルプ(LKP)K価11、ペントーサン含量17.40%、白色度27%GE：ダグラスファーホロセルロースパルプ(NHP)ペントーサン含量6.27%とペントーサン含量4.42%、の2種類およびユーカリホロセルロースパルプ(LHP)ペントーサン含量17.26%とペントーサン含量11.92%の2種類を使用した。

2 PA気相漂白の条件

グリーンズパン法⁹⁾で合成したPA溶液(PA23%、H₂O₂8%)にPA安定剤(ダイセル安定剤またはキレスパール7G)を加え、水で希釈し、NaOHでpH4に調節して種々のPA濃度の漂白液を調製した。

未晒パルプ10gを辛じて浸たる程度の上記のPA溶液100ml中に加え、よくかきまぜて室温で10分間放置する。ついで3倍重量になるまで絞って過剰のPA溶液を除いたのち(パルプ濃度33%)、軽く栓をした容器中で90℃、15~60分間気相漂白した。3倍重量まで絞ったときに含まれるPAと安定剤の添加量はNとLKPではパルプ当りPA2~36%、ダイセル安定剤0.018%、NとLHPではパルプ当りPA0.1~36%、キレスパール7G0.47%であった。かくしてペントーサン含量と異なる種々のBKPとBHP得た。

3 多段漂白

漂白条件は表1と表2に示す。PA気相漂白の場合と同じように、バルブ当りの薬品添加量をかえて種々のペントーサン含量を持ったBKPとBHPを得た。

Tab. 1 Bleaching conditions of multistage process for NP

Sequence	C	E ₁	H	E ₂	D
Consistency (%)	3	10	10	10	10
Temp. (°C)	15	50	30	50	70
Time (hr)	1	1	1	1	1
Charge, kg/ton, active Cl	60	—	15	—	10
Charge, kg/ton, NaOH	—	20	15	15	—
Final pH	2	11	12	12	3.5

Tab. 2 Bleaching conditions of multistage process for LP

Sequence	C	E ₁	H	E ₂	D
Consistency (%)	3	10	10	10	10
Temp. (°C)	15	50	30	50	70
Time (hr)	1	1	1	1	1
Charge, kg/ton, active Cl	30	—	7.5	—	10
Charge, kg/ton, NaOH	—	20	7.5	15	—
Final pH	2	11	12	12	3.5

4 BPの品質試験

PA気相漂白と多段漂白したNとLK PおよびNとLHPのペントーサン含量はTappi Standard T223 m-48法で測定した。また保水度の測定にはBPの0.15gを室温で水に2時間浸漬し、ガラスフィルター上で吸引濾過して過剰の水分を除き、3000Gで15分間遠心分離した後、秤量し、ついで105°Cで一夜间乾燥したときの重量差から保水度を計算した¹⁰⁾。BPシートの密度測定は相対湿度65±2%、温度20±5°Cの恒温恒湿室中に4時間放置した手抄BPシートから10×10cmの大きさのシートに切り取り、5枚重ねて厚さと重量を求める方法で行なった¹¹⁾。BPシートの裂断長はTappi Standard T220os-71法で測定した。

BPのX線回折強度の測定には、NとLBKPおよびNとLBHPをそれぞれ0.5gづつ採取し、200mlの水に分散させ、ブレンダーで5分間解繊後、アセトン、エーテルの順で洗糸し減圧乾燥した試料を用いた。X線回折強度測定装置は理学電気KK、Diffraction Apparatus D-3Fを使ってCu-K_α線、30kW-10mA、8-1-4の条件で測定した。得られたX線干渉図の2θの8°と32°の二点を結ぶベースラインを引き002面(2θ=2.25~23.0°)のピークの高さをImaxとした(図1)。Imaxをその半幅(HW)で割った値(Imax/HW)を結晶化度のパラメーターとした。

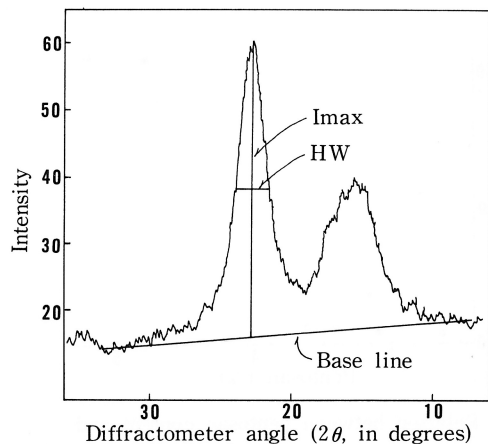


Fig. 1 X-ray diffractogram of NKP bleached with PA under vapor phase

III 結果と考察

1 BPの保水度と機械強度

パルプシートの機械強度に対して、繊維の膨潤が重要な役割を果たすことは古くから強調されている¹²⁾。繊維膨潤すると、パルプシートの物理的性質は変化するが、とくに繊維の柔軟性が増し、抄紙時の繊維間の結合面積は増大し、これがパルプシートの強度に最も大きく影響すると考えられている¹³⁾。戸田は各種のBPの膨潤度（遠心保水度）とパルプシートの比散乱係数を調べ、同一材からのBPではパルプの種類に関係なく、二つの測定値は一つの回帰曲線上にプロットされ、パルプの膨潤度と繊維間結合面積とは密接な関係があるとしている¹³⁾。

漂白の条件をかえてPA気相漂白および多段漂白したNとLKPおよびNとLHPに含まれるペントーサン量が減少するに従って、それらBPの保水度は減少する（図2、図3、図4、図5）。NBKPではペントーサン量が約

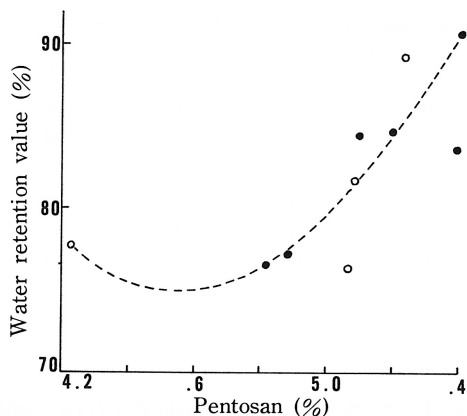


Fig. 2 Relation between pentosan content and water retention value of NBKP
○:PA bleaching ●:Multistage bleaching

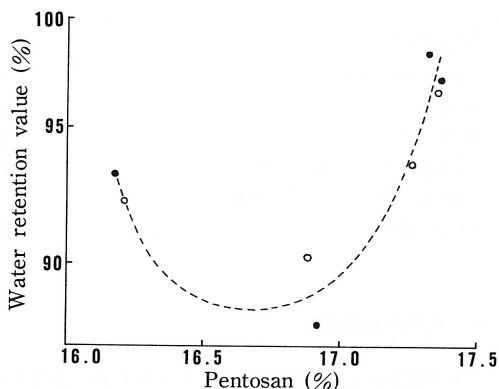


Fig. 3 Relation between pentosan content and water retention value of LBKP
○:PA bleaching ●:Multistage bleaching

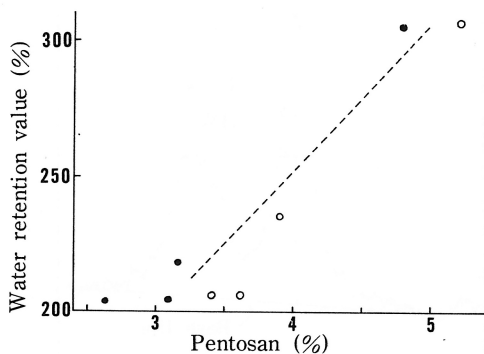


Fig. 4 Relation between pentosan content and water retention value of NBHP
○:PA bleaching ●:Multistage bleaching

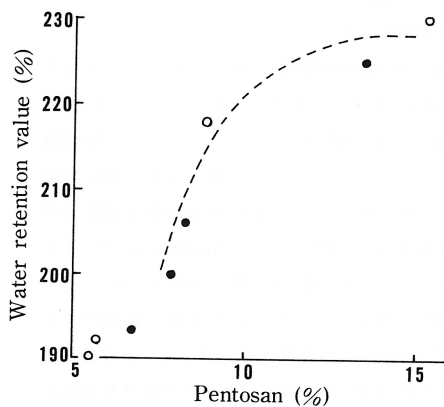


Fig. 5 Relation between pentosan content and water retention value of LBHP
○:PA bleaching ●:Multistage bleaching

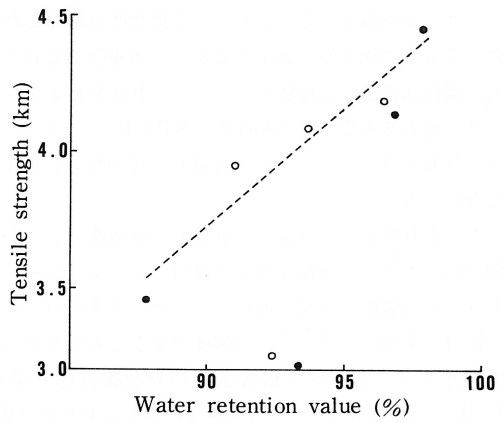
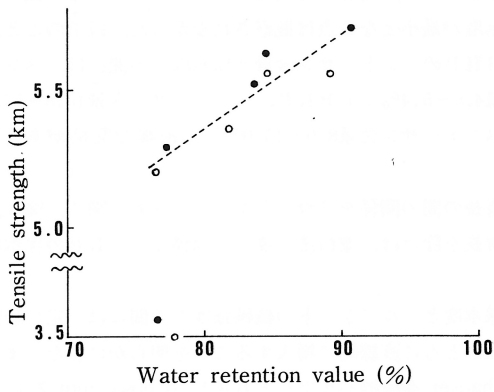


Fig. 6 Relation between water retention value and tensile strength of NBKP sheet

○ : PA bleaching
● : Multistage bleaching

Fig. 7 Relation between water retention value and tensile strength of LBKP sheet

○ : PA bleaching
● : Multistage bleaching

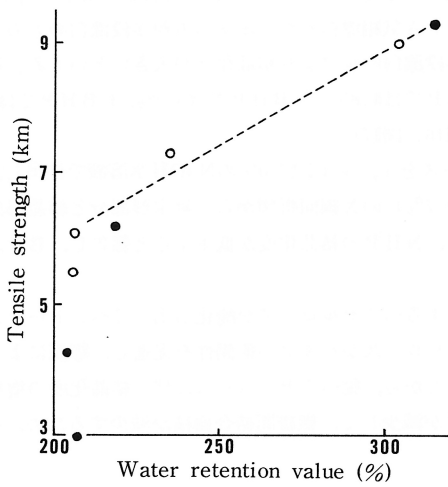


Fig. 8 Relation between water retention value and tensile strength of NBHP sheet

○ : PA bleaching
● : Multistage bleaching

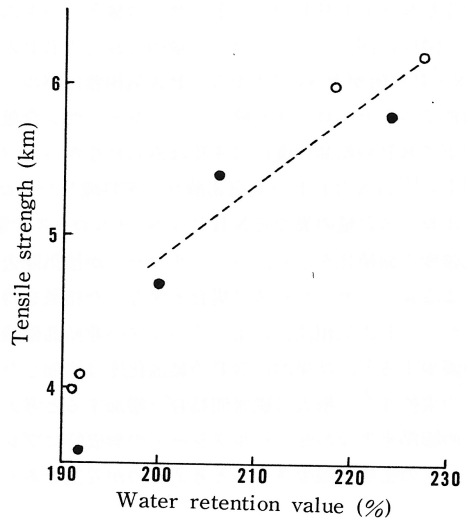


Fig. 9 Relation between water retention value and tensile strength of LBHP sheet

○ : PA bleaching
● : Multistage bleaching

4.6%, L B K Pではペントーサン量が約16.7%附近で最小の保水度を示し, 更に激しい漂白でこれらB Pのペントーサン量が減少すると, かえって保水度は増加した。NとL B H Pの場合でも同様に, ペントーサン量の減少に伴ってB Pの保水度は減少するが, この場合でもB Pの保水度が最小となる点は観察されなかった。以上のことから, 漂白法の違いに関係なく, NとL B K PおよびNとL B H Pのペントーサン含量と保水度との間には, ペントーサン量のある限られた範囲内 (N B K P, ペントーサン含量4.8~5.4% : L B K P, ペントーサン含量16.8~17.4% : N B H P, ペントーサン含量3.3~5.0% : L B H P, ペントーサン含量8.0~15.0%) で密接な関係があることがいえる。

NとL B K PおよびNとL B H Pの保水度とシートの裂断長との関係をプロットすると, 図6, 図7, 図8, 図9に示すように過酷な条件で漂白したパルプシートの裂断長を除けば, 漂白法の違いに関係なく, B Pの保水度とシートの裂断長は同じ直線上にプロットされた。

E. F. Thodeら^{14) 12)}は叩解度の異なるL U S Pの遠心保水度とパルプシートの機械強度との間には一定の相関関係があり, 裂断長と耐折強さの対数値は保水度の増加とともに直線的に増大することを明らかにした。またJ. W. Swansonら^{15) 16)}は叩解度の異なるB S P (Weyerhaeuser 亜硫酸パルプ) とB K P (Coosa gum クラフトパルプ) から調製したパルプシートの結合面積と裂断長の間には叩解の程度によって異なる回帰曲線が得られることを明らかにした。

B Pの場合でも漂白に伴う脱ヘミセルロースにより, パルプは保水性 (膨潤性) を失わない, パルプシートの形成時に繊維間の結合面積を減少して裂断長を減少させると考察される。

2 B Pの結晶化度とペントーサン含量

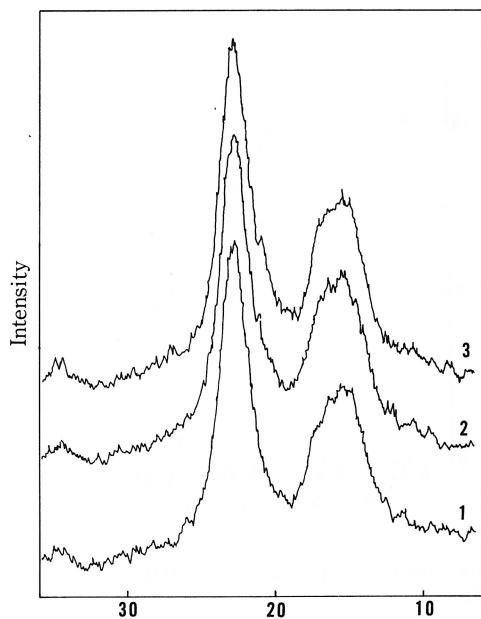
脱ヘミセルロースに伴うB Pの保水度の減少がパルプシートの密度と機械強度に影響する要因を明らかにするため, 漂白によってペントーサン含量を異にするパルプ繊維の結晶化度をX線回折強度から求め, B P繊維の結晶化度とペントーサン含量およびB Pシートの密度の関係を調べた。NとL B K PおよびNとL B H PのX線回折図を図10, 図11, 図12, 図13に示す。図から明らかのように, B Pのペントーサン含量が減少すると002面 ($2\theta=22.5\sim 23.0^\circ$) のピークが鋭くなる傾向がみられた。B Pのペントーサン含量と I_{max}/HW 値の関係から, NとL B K PおよびNとL B H Pのペントーサン含量とシートの密度が減少すると, I_{max}/HW 値が増加した (図14, 図15, 図16, 図17)。同じペントーサン含量のこれらのB Pの間では, P A気相漂白したパルプの方が多段漂白のものより I_{max}/HW 値が大きいことから, P A気相漂白パルプの方が多段漂白パルプより結晶化度が大きいといえる。過酷な条件でヘミセルロースを除くと, ペントーサン含量がN B K Pでは4.8%, N B H Pでは3.0%, L B H Pでは8.0%以下でB Pの結晶化度には変化はみられなかった (図14, 図16, 図17)。

村上ら¹⁷⁾はN B K Pを亜塩素酸ソーダ処理したホロセルロースを3, 5および10%のNaOH水溶液で抽出し, ヘミセルロース含量の異なるN H P (ヘミセルロース含量9.3~20.7%) のX線回折図から, 無定形部分と結晶部分の散乱強度の面積比を求め, ヘミセルロースが抽出除去されると, N H Pの結晶化度が低下すると報告し, B Pの漂白による脱ヘミセルロースの場合と異なった結果を得ている。

しかし, P A気相漂白によってパルプの非結晶領域中に存在するヘミセルロースが酸化溶出してペントーサン含量が減少すると, 結果的にB Pの結晶化度は増加した。ヘミセルロースがパルプの膨潤性を促進し, 膨潤によるパルプの柔軟性¹²⁾の増大は繊維間結合を増加すると考えられることから, 脱ヘミセルロースに伴う結晶化度の増加はB Pの膨潤を失なわせ, パルプシートの形成時にプレス効果¹²⁾が減少して, 繊維間結合面積が減少するため, パルプシートの密度を減少させると考えるのが妥当であろう。

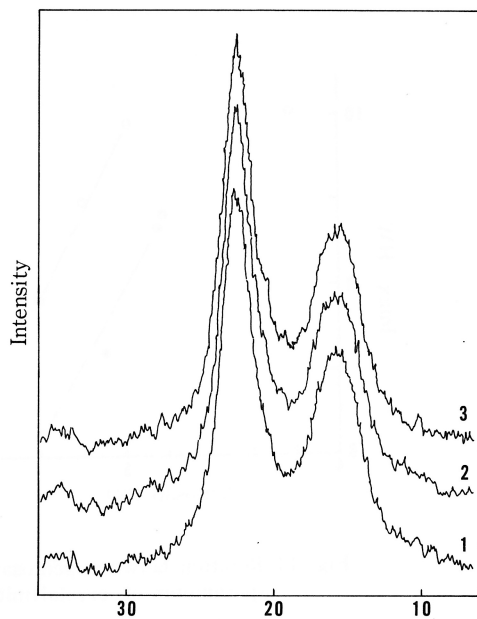
IV 結 び

未晒のK PとH PをP A気相漂白および多段漂白し, 得られたB Pのペントーサン含量, 保水度と結晶化度を測定し, 漂白中に起るこれらの変化がパルプシートの密度と機械強度に及ぼす影響を調べた。その結果, 次のことが明らかとなった。



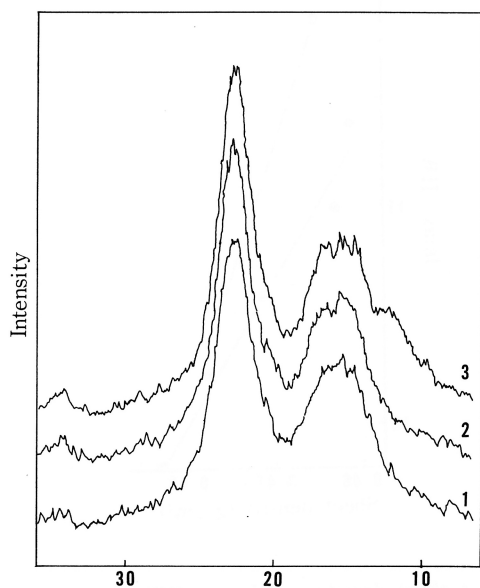
Diffractometer Angle (2θ , in degrees)
 Fig. 10 X-ray diffractograms of PA bleached NKP

- 1 : 5.24% Pentosan
- 2 : 5.20% Pentosan
- 3 : 5.01% Pentosan



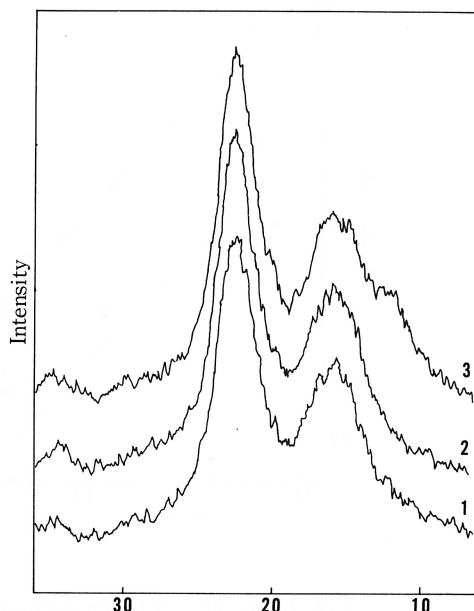
Diffractometer Angle (2θ , in degrees)
 Fig. 11 X-ray diffractograms of multistage bleached LKP

- 1 : 17.32% Pentosan
- 2 : 17.26% Pentosan
- 3 : 16.18% Pentosan



Diffractometer Angle (2θ , in degrees)
 Fig. 12 X-ray diffractograms of PA bleached NHP

- 1 : 5.22% Pentosan
- 2 : 3.62% Pentosan
- 3 : 3.39% Pentosan



Diffractometer Angle (2θ , in degrees)
 Fig. 13 X-ray diffractograms of multistage bleached LHP

- 1 : 13.99% Pentosan
- 2 : 9.31% Pentosan
- 3 : 5.50% Pentosan

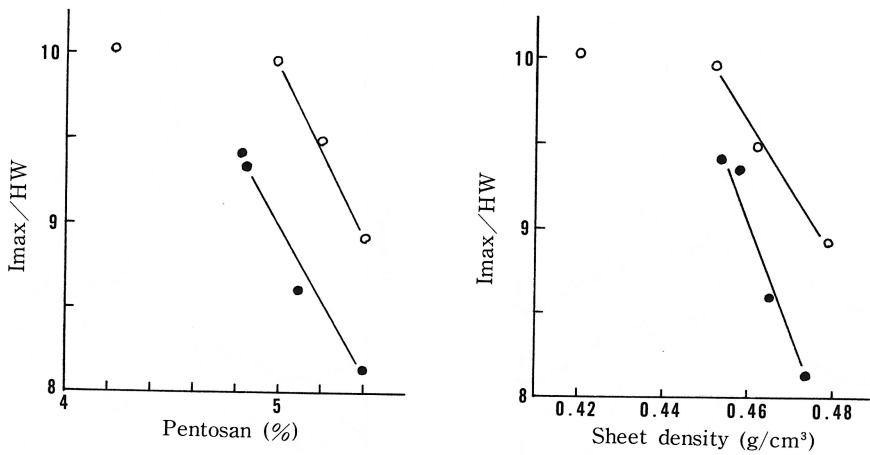


Fig. 14 Relation between pentosan content or sheet density and I_{max}/HW (parameter of crystallinity) of NBKP.

○ : PA bleaching ● : Multistage bleaching

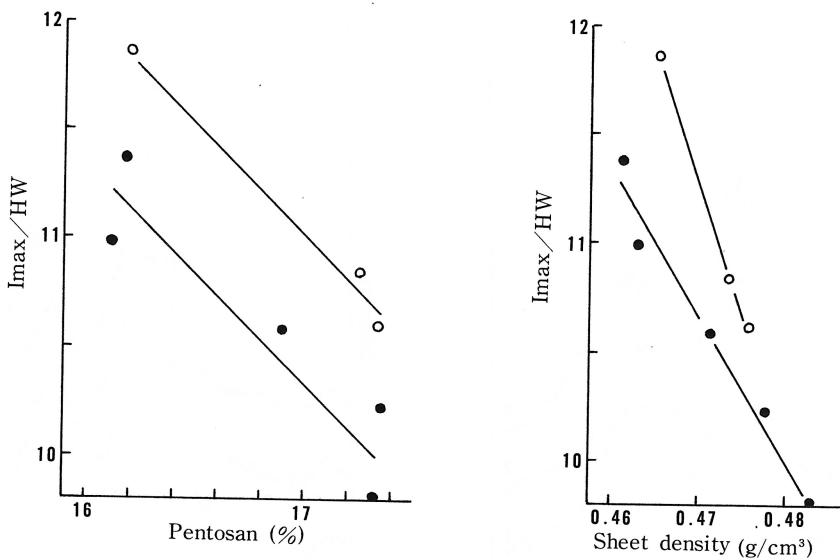


Fig. 15 Relation between pentosan content or sheet density and I_{max}/HW (parameter of crystallinity) of LBKP.

○ : PA bleaching ● : Multistage bleaching

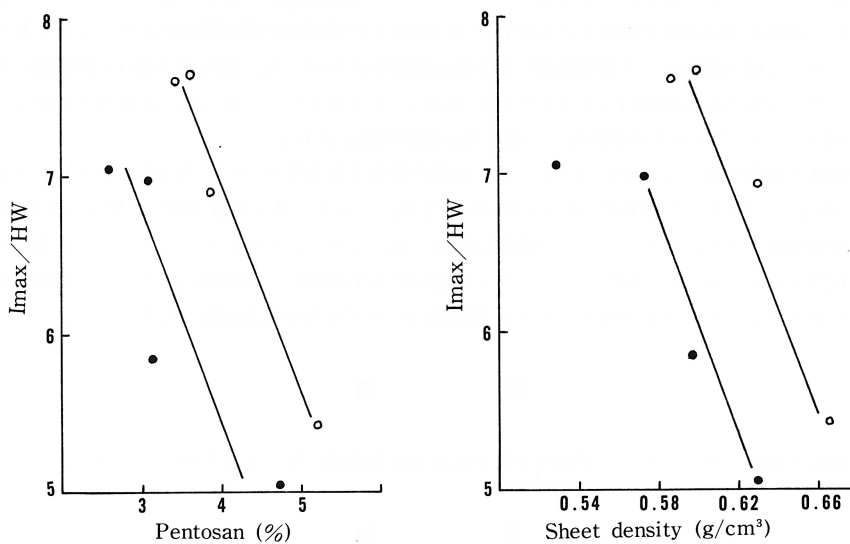


Fig. 16 Relation between pentosan content or sheet density and I_{max}/HW (parameter of crystallinity) of NBHP.
 ○ : PA bleaching ● : Multistage bleaching

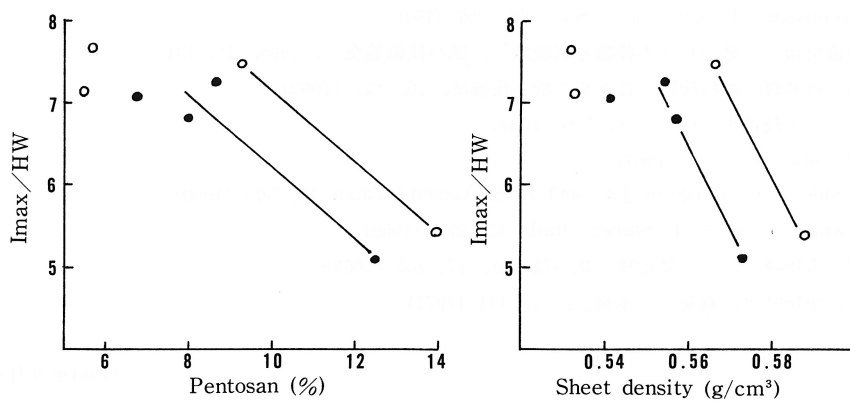


Fig. 17 Relation between pentosan content or sheet density and I_{max}/HW (parameter of crystallinity) of LBHP.
 ○ : PA bleaching ● : Multistage bleaching

(1) 漂白によってNとLKPおよびNとLHPのペントーサンが酸化溶出すると、これらのパルプの保水度は減少した。しかし、苛酷な漂白条件で得たNとLBKPでは減少した保水度が再び増加するが、NとLBHPでは保水度とペントーサン含量の関係を示す回帰曲線に極小値は観察されなかった。漂白法の違いと無関係にBPの保水度は、ペントーサン含量のある範囲内(NBK P 4.8~5.4%, LBKP 16.1~17.4%, NBHP 3.2~5.2%, LBHP 8.0~15.0%)でパルプシートの裂断長との間にほぼ比例関係が成立した。

(2) 漂白の条件と程度を異にして得たペントーサン含量の異なるNBKP (4.8~5.4%), LBKP (16.1~17.4%), NBHP (3.2~5.2%)とLBHP (8.0~15.0%)では、ペントーサン含量の減少に伴って結晶化度が増加し、結晶化度の増加とともにパルプシートの密度は減少した。しかし、それ以下のペントーサン含量のBPでは結晶化度に変化はみられなかった。同じペントーサン含量のPA気相漂白と多段漂白したパルプの結晶化度を比較すると、NとLBKPおよびNとLBHPともPA気相漂白パルプの方が結晶化度は大きかった。

謝 辞

X線分析に便宜と御助言をいただいた愛媛大学農学部吉永長則教授に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) U. S. Thompson and O. A. Kaustinen: Tappi, 47, 157 (1964)
- 2) 上野桂助: “紙の強度” 丸善 1973 P. 9, 20, 55
- 3) 武祐一郎, 太田隆之, 八十島治雄: 紙パ技協誌, 18, 73 (1964)
- 4) 武祐一郎, 小島幸雄: 同上, 19, 385 (1965)
- 5) 戸田久昭, 木島幸明, 浜田忠常: 同上, 15, 109 (1961)
- 6) 大久保克美, 沖妙, 石川久雄: 同上, 30, 281 (1976)
- 7) 大久保克美, 沖妙, 石川久雄: 同上, 31, 275 (1977)
- 8) 大久保克美, 沖妙, 石川久雄: 同上, 32, 660 (1978)
- 9) F. G. Greenspan: J. Am. chem. Soc., 68, 907 (1946)
- 10) 紙パ技術協会編: “紙パルプの種類と試験法”, 紙パ技術協会, , 1966, P. 131
- 11) 武祐一郎, 鈴木豊, 藁科珍郎, 竹下寛: 紙パ技協誌, 16, 421 (1962)
- 12) 武祐一郎, 八十島治雄: 同上, 18, 509 (1964)
- 13) 戸田久昭: 同上, 18, 537 (1964)
- 14) E. F. Thode, J. G. Bergomi, JR., and R. E. Unson: Tappi 43, 505 (1960)
- 15) J. W. Swanson and A. J. Steber: ibid., 42, 986 (1959)
- 16) 武祐一郎・太田隆之, 八十島治雄: 紙パ技協誌, 17, 205 (1963)
- 17) 村上良一, 山田晴雄, 森見二: 木材誌, 17, 341 (1971)

(1981年8月31日受理)