【一般論文／Transaction】

超音波細胞粉碎機処理によるリサイクル 竹パルプシートの特性変化

金 海蘭^{*1, #}・趙 駿衡^{*2}・岡山 隆之^{*3}・陳 礼輝^{*4}・李 堅^{*1}

^{*1} 東北林業大学生物質材料科学技術教育部重点実験室

^{*2} 江原大学山林環境科学大学製紙工学科

^{*3} 東京農工大学大学院農学研究院環境資源共生科学部門

^{*4} 福建農林大学材料工程学院

Effects of Ultrasonic Cell Crushing Apparatus on the Properties of Recycling Bamboo Pulp Handsheets

Hailan Jin^{*1, #}, Junhyung Cho^{*2}, Takayuki Okayama^{*3}, Lihui Chen^{*4}, and Jian Li^{*1}

^{*1} Key Lab of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University,
No.26 Hexing Road, Xiangfang District, Harbin 150040, China

^{*2} Dept. of Paper Science, College of Forestry Environmental Sciences, Kangwon National University,
hyoza 2 dong 192-1, Chunchon-si 200-701, Korea

^{*3} Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu,
Tokyo 183-8509, Japan

^{*4} College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, No.15 Shangxiadian Road,
Cangshan District, Fuzhou 350002, China

Abstract: In this study, the effects of ultrasonic cell crushing apparatus on the properties of recycling bamboo pulp fibers and handsheets were evaluated. Repeated recycling of bamboo fibers led to the reduction in paper tensile strength, but ultrasonic treatment resulted in strength enhancement. The ultrasonic treatment of pulp fibers was found to be preferred as regards strength improvement due to enhanced inter-fiber bonding strength. Pulp recycling also led to the reduction in pulp WRV (water retention value), while sonication was able to improve the WRV. Optical microscopic observations indicated that ultrasonic treatment was basically related to fiber swelling and fibrillation, which contributed to strength enhancement.

(Received 21 September, 2015 ; Accepted 3 December, 2015)

1. 緒 言

東南アジアでは竹資源が豊かで、紙原料の主体となっている。中国では、木材、葦、竹などの天然植物繊維や古紙などの再生繊維を原材料としているが、今後長期間にわたりそのうちの非木材繊維原料を使用しなければならない状況である。製紙産業は木材パルプの使用量の増加を図る一方、古紙の利用と草本パルプなど非木材繊維原料を合理的に利用するために、竹、バガスなどの原料の利用を重点的に進めてきた。竹パルプにおいて、漂白パルプは筆記・印刷紙用に、また未晒パルプは軽包装紙用パルプとして使用され、紙の品質は問題ないと考えている。

竹パルプは木材パルプと性質上大きな違いはなく、紙の性質もほぼ同じである。繊維の長さは、針葉樹が3~5mm、広葉樹1mm程度であり、竹はその中間の2mm程度の長さである。繊維の直径は、少し小さく広葉樹と同程度である[1-4]。また、パルプの成分に大きな違いはないため、リサイクル適性等の品質についても問題ないと考えている。しかし、紙パルプは湿潤・乾燥の繰り返しにより繊維の不可逆的变化が生じ[5,6]、繊維間結合能力の低下および繊維の膨潤性低下によるコンフォーマビリティの低下が起こるため、紙の強度は低下する。そのため、パルプの叩解、増強剤の添加、長繊維の配合、パルプの超音波叩解等の紙強度の改善策が行われている。

corresponding author : 東北林業大学生物質材料科学技術教育部重点実験室

E-mail : nefujinhailan@163.com

パルプ繊維における超音波処理は、パルプ懸濁液を高速で処理する時、パルプ繊維のスピードと液体のinertiaによる速度差に起因したキャピテーション効果により[7]、パルプ繊維内部にフィブリル化が起こり、繊維を膨潤させると考えられている[8]。また、針葉樹パルプ繊維の保水度を増加させ、紙強度をわずかに増加させることも報告されている[9]。

ここで、本研究では超音波処理をリサイクル竹パルプに応用し、パルプ繊維を超音波細胞粉碎機(超音波によって細胞や細菌、組織などの破碎やホモジナイズを行う装置)(Fig. 1)による超音波処理を行い、竹パルプ繊維および紙特性に及ぼす影響について研究を行った。

Fig. 1 Ultrasonic cell crushing apparatus.

2. 実験

2.1 試料

パルプは竹漂白クラフトパルプ(BBKP)を用い、比較検討のため針葉樹漂白クラフトパルプ(NBKP)を用いた。パルプ繊維の超音波処理には超音波細胞粉碎機(寧波新芝生物科技(株), JY92-IIDN)を用いた。

2.2 リサイクルシートの作製

ISO 5269-1 に従ってNBKPのろ水度を39°SR、BBKPのろ水度を37°SRに叩解したパルプに乾燥・湿潤のリサイクル処理を行い、JIS P8222に準じて坪量 $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$ のリサイクル回数0, 1, 3回(R0, R1, R3と略す)のリサイクルパルプ繊維シートを作製した。

2.3 リサイクルパルプの超音波処理

超音波細胞粉碎機処理には濃度制限があるため、いずれのパルプ懸濁液濃度も1%に調整した後、1回処理容量を150mlにし、粉碎出力900W、粉碎間隔1s、粉碎時間30minの超音波処理を行った。また、処理後のパルプ懸濁液濃度を0.15%に希釈して実験用すきシートを作製した。実験用パルプ試料をTable 1に示す。

実験用パルプ繊維の光学顕微鏡観察を行った。

2.4 シートの物理的諸特性の測定

すきシートはJIS P8222:1998に従い、密度のほ

か、引張強さ、ゼロスパン引張強さなどの物理的諸特性の測定を行った。また、JAPAN TAPPI No.26-2000に準じてパルプの保水度測定を行った。シートの繊維間結合力の評価は、前の論文[10,11]と同じくPageの式[12,13]を用いて検討した。すべての実験データは繰り返し10回の平均値を用いた。

Table 1 Pulp samples for experiment.

Pulp samples	
NBKP	Softwood bleached kraft pulp
BBKP	Bamboo bleached kraft pulp
UNBKP	Untreated Softwood bleached kraft pulp
UBBKP	Untreated Bamboo bleached kraft pulp
TNBKP	Treated Softwood bleached kraft pulp
TBBKP	Treated Bamboo bleached kraft pulp

3. 結果及び考察

3.1 超音波処理によるリサイクル竹パルプシート諸特性の影響

Fig. 2には、リサイクル処理による各パルプ試料から作製した紙シート密度の変化を示す。いずれの場合もリサイクル回数の増加に伴いシートの密度は低下する傾向にあった。一般に、リサイクルによる密度の低下は湿潤・乾燥の繰り返しにより生じる繊維の不可逆的变化のため、パルプ繊維の表面が疎水性となり[14-16]、繊維同士の絡み合い、結合の形成がある程度阻害されたのが原因であると考えられる。また、パルプ繊維に超音波処理を行うと、ほとんどの場合未処理と同様の傾向を示すことが確認された。全体的に、BBKPシート密度はNBKPシートに比べ低い値にあった。針葉樹パルプ繊維に比べ竹パルプ繊維は比較的堅いため[17,18]、繊維どうしがうまく絡み付かないのが原因で木材パルプから作られた紙に比べて嵩高であると考えられる。

リサイクル処理回数の増加に伴ってUNBKP、UBBKPパルプ試料の紙シートの引張強さは低下する傾向にあった(Fig. 3)。リサイクル処理によりパルプ繊維の微細構造が変質し、繊維に劣化が生じたため、シートの強度を低下させたと考えられる。また、超音波処理によってTNBKP、TBBKPいずれの場合も未処理に比べシートの引張強さを向上させたことが認められた。ところが、NBKP、BBKPシートのゼロスパン引張強さはリサイクル処理に伴いほとんど変化が見られなかった(Fig. 4)。したがって、パルプ繊維に超音波処理を行うと繊維間結合力を向上させるパルプ繊維の膨潤性あるいは微細繊維化等をもたらす可能性が示唆された。

Fig. 2 Effects of recycling and ultrasound treatment on handsheet density.

Fig. 3 Effects of recycling and ultrasound treatment on handsheet tensile index.

Fig. 4 Effects of recycling and ultrasound treatment on handsheet zero-span tensile index.

3.2 超音波処理がリサイクル竹パルプ保水度に与える影響

Fig. 5 に、超音波処理がリサイクルパルプ保水度に与える影響を示す。いずれの場合も、リサイクル処理に伴いパルプの保水度は低下する傾向にあった。UBBKP の場合、UNBKP に比べパルプ保水度は低い値にあり、竹パルプ繊維の水分保持力が弱いことを意味する。また、パルプ繊維に超音波処理を行うと TBBKP は未処理に比べ保水度を増加させることが確認できたが、TNBKP に与える影響は複雑で詳しく検討する必要性が示唆された。パルプ保水度の増加は、繊維の水分保持力の向上を意味し、繊維表面に水素結合を形成できる親水性基が増え、紙シートの強い結合を得ることができると予想される [19]。

3.3 超音波処理によるシート繊維間結合力の影響

紙シートの強度は、パルプ繊維形態や保水度、繊維間結合など様々な要因が複雑に絡み合った結果であり、その評価として引張強さが最も重要な指標である。本研究では、シートの引張強さに影響する要因の関係を提案した Page の式 [9]、Cildir ら [10] が提案した式を用いて繊維間結合力の評価を行った。

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{F} + \frac{1}{B} \quad F = \frac{8}{9} Z$$

T: 引張強さ, Nm/g

F: 繊維強度指数

B: 結合強度指数

Z: ゼロスパン引張強さ, Nm/g

したがって、引張強さ T とゼロスパン引張強さ Z を測定すれば、結合強度指数 B が求められる。

Fig. 6, 7 には、超音波処理によるシートの繊維間結合力への影響を示す。NBKP, BBKP のいずれの場合の繊維強度指数低さ (1/F) にはほとんど変化が見られなかった (Fig. 6)。ところが、リサイクル処理回数

Fig. 5 Effects of recycling and ultrasound treatment on pulp WRV.

Fig. 6 Effects of recycling and ultrasound treatment on fiber weakness.

の増加に伴って結合強度指数低さ(1/B)が増加する結果は(Fig. 7), リサイクル処理による紙シート強度の低下は繊維間結合力の低下によると判断できる. UBBKP の結合強度指数低さ(1/B)は UNBKP に比べ高い値にあることは繊維間結合力が弱いことを意味する. また, パルプ繊維に超音波処理を行うと結合強度指数低さ(1/B)は未処理より低い値であり, 紙シート強度が改善されたことを意味する. したがって, シート強度の増加は主に繊維間結合力の向上によるものと判断できる.

シートの引張強さの考察から, リサイクルによる紙シート強度の低下は繊維間結合力の低下によるもので, パルプ繊維における超音波処理は主に繊維間結合力を向上させることで紙シートの強度改善に寄与することが明らかとなった. また, BBKP の紙シート強度が NBKP より低いことは繊維間結合力が比較的に弱い

Fig. 7 Effects of recycling and ultrasound treatment on bonding weakness.

ことによることも確認できた.

3.4 光学顕微鏡による繊維形態観察

Fig. 8 には, BBKP-R0, BBKP-R3 パルプ試料の光学顕微鏡写真を示す. 竹パルプ繊維に超音波処理を行うとある程度の繊維の膨潤, フィブリル化, 特に繊維末端のフィブリル化をもたらすことが確認された. また, リサイクル回数が多い TBBKP-R3 の場合, この現象は明らかであった. 超音波処理による繊維の膨潤, フィブリル化等の繊維形態変化は紙シートの強度改善に有利な影響で, リサイクル竹パルプ繊維においての超音波処理は強度改善に有効であることが明らかとなった.

4. 結 論

リサイクル竹パルプにおいて超音波処理を行い, パ

Fig. 8 Optical microscope observations of BBKP fibers.

ルブ繊維および紙シートの特性に及ぼす影響について研究を行った。

1. 竹パルプ繊維にリサイクルを繰り返すと、いずれの場合も紙シートの密度は低下する傾向にあり、シートの引張強さも低下した。パルプ繊維における超音波処理は紙シートの引張強さを向上できることが確認された。また、紙シート強度の低下は繊維間結合力の低下が主な要因であり、パルプ繊維の超音波処理は繊維間結合力を向上させることで紙強度の改善に寄与することが明らかとなった。
2. 竹パルプの保水度は針葉樹パルプに比べ低い値にあり、リサイクル処理によりパルプの保水度は低下する傾向にあった。また、パルプ繊維に対する超音波処理は竹パルプの保水度を明らかに向上させることが確認でき、有効であると考えられる。
3. 光学顕微鏡によるパルプ繊維の観察から、超音波処理は主に繊維の膨潤、フィブリル化等をもたらすことが確認された。TBBKP-R3にて、繊維形態の変化はより明らかで、リサイクル竹パルプにおいて超音波処理は紙強度の改善に有効であることが確認された。

以上の結果から、リサイクル竹パルプ繊維においての超音波処理は、繊維の膨潤、フィブリル化等をもたらすことでシートの繊維間結合力を向上させ、紙シート強度改善に寄与することが明らかとなった。

5. 謝 辞

本研究は、中央高校基本科研業務費専項資金[2572014 CB05]；中国博士後科学基金[2013M541331]；中国教育部留学回国人員科研啓動基金の助成を受けたものである。

文 献

1. R. Yang, K. Chen, *China Forest Products Industry*, **29** (3), 8-11 (2002), [in Chinese].
2. D. Grosser, W. Liese, *Wood Sci. Technol.* **5**, 290-312 (1971).
3. G. Jin, Sh. Takahashi, et al. *Mokuzai Gakkaishi*, **54** (1), 33-38 (2008).
4. M. Cui, Y. Yin, X. Jiang, B. Liu, Sh. Zhang, *Journal of Bamboo Research*, **29** (1), 1-5 (2010).
5. T. Kitayama, T. Okayama, R. Oye, *Sen'i Gakkaishi*, **43** (9), 486-494 (1987), [in Japanese].
6. T. Okayama, *Sen'i Gakkaishi*, **56**(7), 986-992 (2002), [in Japanese].
7. T. Iwasaki, J. Nakano, M. Usuda and N. Migita, *Japan Tappi J.*, **21**(10), 557-563 (1967), [in Japanese].
8. S. Tachibana, K. Matsushima, *Japan Tappi J.*, **17**(5), 283-289 (1963), [in Japanese].
9. T. Iwasaki, *Japan Tappi J.*, **18**(12), 546-550 (1964), [in Japanese].
10. H. Jin, T. Okayama, *Sen'i Gakkaishi*, **65**(5), 139-145 (2009).
11. H. Jin, K. Watanabe, H. Ohtani, J. Li, T. Okayama, *Sen'i Gakkaishi*, **71** (6), 201-206 (2015).
12. D. H. Page, *TAPPI*, **52**(4), 674-681 (1969).
13. H. Cildir and P. Howarth, *Paper Technology*, **13**(5), 333-335 (1972).
14. T. Okayama, T. Kitayama, R. Oye, *Japan Tappi J.*, **35**(12), 27-32 (1981), [in Japanese].
15. N. Yoshinaga, T. Okayama, R. Oye, A. Sawatari, *Sen'i Gakkaishi*, **49**(9): 493-499 (1993), [in Japanese].
16. N. Yoshinaga, T. Okayama, R. Oye, *Sen'i Gakkaishi*, **49**(6): 287-293 (1993), [in Japanese].
17. C. Xu, *Paper Science & Technology*, **25**(4), 1-6 (2006), [in Chinese].
18. Y. Pu, *Wizard magazine rich technology*, **26**, 212 (2014).
19. E. Thode, J. Bergmli, R. Unson, *TAPPI*, **43**(5), 505-512 (1960).