溶解用パルプの性能向上を目的と する界面活性剤の応用（第2報）*

溶解用クラフトパルプのビスコース化適性の改善

石 垣 昭・白石孝久・福田 祐作**

Application of Surfactants to Improvement of Viscose Processability of Sulphate Dissolving Pulp (11)

Akira Ishigaki, Takahisa Shiraishi and Yusaku Fukuda

To follow the previous report, the various effects of surface-active additives upon the viscose processing performance of the sulphate dissolving pulp were observed.

Some kinds of non-ionic and anionic surfactants have given definite improvements to the viscose processability of sulphate dissolving pulp, the extents varying according to analytical qualities and chemical reactivities of the pulps used.

The functions of nonionic surface additives are related with the chain-length of their hydrophile radicals, and the most favorable range of chain-length of ethylen oxide for the surface active additive was observed to come between 30 and 50 mols in case of the nonionic surfactants used in this experiments.

In order to ascertain how surfactants function in viscose processes, a nonionic surfactant was applied in various stages of viscose preparation. The best results were obtained when the surfactant was added at the shredding of alkali cellulose. It is presumed that the improving effects of surfactants for filterability of viscose is mainly attributed to their function as a aid for xanthation reaction and dissolving of xanthate.

The floating tendency once incited in the steeping liquor of the pulp sheets when treated by surfactants has been practically lost after the seven months' storage of the pulp sheets.

緒 言

溶解用クラフトパルプに対する界面活性剤の応用については一部前報¹⁾に報告したが、引き続き本報では主として化学分析値並にその他の品質を若干異にする各種溶解用クラフトパルプに対する活性剤の添用効果の比較、及び非イオン活性剤のエチレンオキサイド重合モル数がビスコース化適性に及ぼす影響、更に浸漬時のパルプ浮上りに対する活性剤の影響について若干の考察を行った。以上の結果について簡単に報告する。

実 験 方 法

1. 試 料

本実験には活性剤添用の効果を明確ならしめるために特にビスコース濾過性の劣る試作品を選んで試料とした。これらは総て日本パルプ米子工場及び同研究所中間規模実験設備において試作したもので、その中からビスコース化適性を種々異にする N. DKP 及び L.

DKP 各 3 種を選んだ。その分析値を第 1 表に示す。

第 1 表 試料パルプの分析値

パルプ 種別	αセ ロ ー ズ	βセ ロ ー ズ	ベン ゼ ン	粘 度	灰 分	樹脂分	ビスコー ス濾過性 kW	備 考
N. DKP-I	94.2	3.1	2.6	3.7	0.04	0.08	226	工場試作品 (昭 28. 8)
" -II	93.5	4.2	1.8	3.2	0.06	0.06	80	工場製 品 (昭 31. 9)
" -III	95.3	1.8	—	4.4	0.08	0.05	99	工場試作品 (昭 29. 2)
L. DKP-I	93.7	3.6	3.7	3.6	0.05	0.07	226	工場試作品 (昭 28. 8)
" -II	94.9	3.9	1.9	3.6	0.06	0.14	165	研究所試作品
" -III	94.2	3.9	2.0	3.6	0.04	0.24	188	工場製 品 (昭 32. 1)

2. ビスコース調整条件

前報¹⁾に準ずる。

3. 活性剤のパルプへの添加方法

活性剤は必要量をメタノールに溶解し、パルプに対し 0.1% となるようにキリフキでシート表面に散布した。(場合によっては活性剤の水溶液中にパルプを浸し、圧搾後、乾燥して使用した。)

4. ビスコース化適性の指標

ビスコース化適性判定のための指標は前報にも述べ

* 原稿受付 34.2.5 (第 20 回パルプ人纖研究会講演)

** 日本パルプ工業研究所

たが、次の如くである。

a. アルカリセルローズの粉碎性

一般に粉碎開始後 80~90 分の容積重 g/l を以て指標とした。

b. アルカリセルローズの附着性

粉碎後の粉碎機への附着残量を以て指標とした。

c. ゼンテートの粘着性

ゼンテートの粘着性は硫化終了後、硫化ビン内壁に附着したゼンテート量の全量に対する比を以て指標とした。

d. ビスコース濾過性

ビスコース濾過性は一般的には K_{90} 値を以て指標としたが、ビスコース粘度のバラツキの大きい場合には粘度の影響を受けることの比較的少ない R_0 値³⁾ を以て指標とした。

e. 浸漬時のパルプ浮上り

浸漬時のパルプ浮上りの比較は浸漬開始後一定時間後も沈降しないパルプシート数の全体のシート数に対する比率を以て表わした。

実験結果及び考察

1. パルプ品質別による活性剤の効果の比較

第1表に示した試料の中で N. DKP-I 及び L. DKP-I, -II, -III, の4種別につき、アニオン活性剤及びアミン系非イオン活性剤各1種をパルプシートに0.1%添加し、原パルプとビスコース化適性につき比較検討した。この結果を第1図A, B, C, Dに示す。

a. アルカリセルローズ粉碎性への影響

アルカリセルローズの粉碎性に対する活性剤の効果については前報²⁾にも報告したが、これは活性剤の示す諸効果の中でも最も顕著であり、L. DKP, N. DKP 共に活性剤を添加すると粉碎アルカリセルローズの容積重は10~20 g/l 程度減少し、DKP 特有の粗い粉碎状態から綿状の良好な粉碎状態となる。然しながらパルプの品質によって、その向上の度合は必ずしも一様ではなく、例えば N. DKP-I と L. DKP-III ではアニオン活性剤の方がアミン系非イオン活性剤よりも更に有効であるのに対して L. DKP-I 及び -II では両者の間にさ程の差が認められないと言うような結果になっている。(第1図A参照)

b. アルカリセルローズの附着性に及ぼす影響

この場合も前項と同様活性剤の添用によって附着量は明らかに減少するが、L. DKP-II の如く添用しない場合にも附着量の比較的少ないパルプでは全く効果が認められない場合もあり、その効果の程度は品質によって一様ではない。(第1図B参照)

c. ゼンテート粘着性に及ぼす影響

ゼンテート粘着性は硫化ビン内壁への附着量が比較的多い L. DKP について調べたが、活性剤の添用によって何れの場合にも附着量が減少する傾向が認められるが、一般の傾向としてアニオン活性剤ではむしろアミン系イオン活性剤よりも少々効果が大きいようである。(第1図C参照)

d. ビスコース濾過性に及ぼす影響

全般的に見て活性剤の添用によってビスコース濾過

第1図 パルプ種別による活性剤の効果

(A) アルカリセルローズ粉碎性

(B) アルカリセルローズ附着性

性は向上しているが、L. DKP では N. DKP の場合程顕著な効果はなく、L. DKP-II における如くアニオン活性剤の添用により逆に濾過性が悪くなっているような場合も認められている。ここでも各種活性剤の効果はパルプ自身の性質によって大きく左右されるものと考えられる。(第1図D参照)

第1図 (C) ザンテート粘着性

第1図 (D) ビスコース濾過性

2. 非イオン活性剤 E. O 重合モル数のビスコース化適性に及ぼす影響

非イオン活性剤は親水基であるポリエチレンオキサイド (E. O) 基の重合モル数をかえることによって各

種の親水性を持つ同一系列の活性剤を作ることが出来る特徴を持っている。従ってこの場合ビスコース化適性改善に最も効果のある非イオン活性剤の E. O 基の重合モル数を知ることは興味のあることである。

著者等の実験に使用した非イオン活性剤の場合には第2表に示す如く L. DKP-III を使用した場合、重合モル数が 30~50 付近でビスコース化適性が最もよいことが判明した。この点に関しては品質を異にする N. DKP-II を使用した場合においても同様の傾向を示している。

K_w 値については第2図に示す如く E. O 基の重合モ

第2表 非イオン活性剤のビスコース化適性改善効果に対する E. O 重合数の影響

A表 原パルプ L. DKP-III					
E. O 重合数	80 分後のアルセル容積重	粉砕機着残量	硫化ビン付着量	kW	
20	136 g/l	75 g	25 %	168	
30	129	73	16	150	
55	128	67	28	134	
75	132	70	16	208	
100	129	76	23	281	
原パルプ	141	83	40	188	

B表 原パルプ N. DKP-II					
E. O 重合数	80 分後のアルセル容積重	粉砕機着残量	硫化ビン付着量	kW	
15	146 g/l	76 g	10 %	89	
20	145	73	8	85	
30	137	67	18	62	
原パルプ	149	82	25	80

第2図 非イオン活性剤重合数のビスコース濾過性への影響

ル数の対数値との間には重合数 15~55 の範囲で略々直線の関係を示し、55 を境として屈折点が認められ、濾過性が逆に悪くなる現象が認められる。

この場合 E. O 重合数の対数値をとった理由は、この数値が非イオン活性剤の H. L. B²⁾ と一次の函数関係にあるためである。

3. 活性剤の工程別添加によるビスコース化適性改善への影響

以上述べた如く、界面活性剤をパルプに添加することにより、全般的に見て、ビスコース化適性が改善されることが認められるが、果してビスコース製造工程の如何なる個所において、活性剤の効果が最もよく現われるかと言うことを検討する目的でアミン系非イオン活性剤の 0.1 % を工程別に添加時機をずらせながら添加し、そのビスコース化適性に及ぼす影響を検討した。

試料パルプとしては N. DKP-Ⅲ を使用したが、このパルプは相対粘度が高く、ビスコース粘度のパラツキが多くなったのでビスコース濾過度は、 K_w 値よりも比較的粘度の影響を受けることの少ない R_v ³⁾ を以てその指標とした。(第 3 表及び第 3 図参照)

これらの結果から次の事実が認められる。

a. アルカリセルローズ粉砕性及び粉砕機への付着性に及ぼす影響

アルカリセルローズの粉砕性は活性剤をパルプに添用するよりも粉砕工程の初期にキリフキで添加した場合の方が遙かに改善され、普通、パルプ表面散布で粉砕開始 90 分後のアルカリセルローズ容積重が 137 g/l のものが、僅か 45 分で 122 g/l と大幅に減少し、アルカリセルローズは柔かい綿状を呈し、少々湿り気を帯びた良好な状態となる。然し粉砕機への付着残量はむしろパルプに散布したものの方が少ないようである。

b. ゼンテート粘着性に及ぼす影響

ゼンテート粘着性は第 3 図にも示す如く、活性剤の添加によって大幅に減少し、特にアルカリセルローズの粉砕初期に添加したものではゼンテートが硫化ビン内壁に殆んど付着しなくなる。

c. ビスコース濾過性に及ぼす影響

ここで興味のあるのはビスコース濾過性に及ぼす影響であって、第 3 図にも示す如く、ゼンテート溶解時に添加した場合の方がパルプ表面に最初から同一量散布した場合よりもビスコース濾過性がよく、パルプシート中央に濃厚な状態で部分的に塗布した場合と同程度に効果がある事実から見て、パルプシート表面に散布した場合は可成の量の活性剤が浸漬圧搾の工程で失われていることが考えられ、濃厚状態でシートの一部

分に塗布する場合にはこのような損失が或る程度防がれるものと推定される。

次に粉砕初期及び老成前に添加したものでは溶解時に添加した場合より格段に R_v 値が高く、ビスコース濾過性がよいと言う事実は、硫化の工程で活性剤がビスコース濾過性に大きな影響を与えることを示している。

又、ゼンテート溶解時に添加しただけでも原パルプよりも濾過性が向上していることから、結局、アミン系イオン活性剤は硫化の状態を改善するのみならず、ゼンテートの溶解をも或る程度改善することによってビスコース濾過性に好影響を及ぼすものと推定される。

第 3 表 活性剤の添加時機の影響

	アルセル容積重 (到達時間)	粉砕機付着 残量	硫化ビン 付着量	R_v (ビスコー ス修正濾過値)
無 添 加	143g/l (90分)	91 g	52 %	268
パルプ表面散布	137 (90分)	77	10	317
パルプ中央塗布	140 (90分)	78	4	394
粉砕初期添加	122 (45分)	84	2	522
老成前添加	—	—	4	468
溶解時添加	—	—	—	355

第 3 図 活性剤の添加時機がビスコース濾過性及びゼンテート粘着性に及ぼす影響

4. アルカリ浸漬時のパルプシート浮上りに及ぼす界面活性剤の影響

シート浸漬時におけるパルプシートの浮上りはビスコース化工程におけるトラブルの一つであるが、活性剤の添加によって比較的影響を受け易く、一般にその添加によって浮上りが助長される傾向が認められる。この原因について若干の実験を試みた。但し、本実験に使用した試料は試作品であるためパルプの緊度が低

く、浮上りが多いので、比較的その傾向の少ない N. DKP を用いて活性剤のシート浮上りに及ぼす影響を調べた。

浮上りは $15 \times 12 \text{ cm}^2$ のシート 20 枚を 18% 苛性ソーダ溶液中に浸漬し、その直後から一定時間後にアルカリ液面下に沈降しないパルプシート枚数の全シート枚数に対する比率を以て表わした。

第4図には活性剤をパルプシートの表面全面に散布した場合とシート中央に濃厚に塗布した場合との浮上りを比較したが、これを見ると、パルプ表面に散布したものの方がはるかに浮上りが多く、濃厚な活性剤をシートの中央部に塗布した場合は原パルプとさして異らないと言う結果が得られた。

なお、表面全面散布の場合、活性剤をメタノール溶液として散布する場合と水溶液として散布する場合について比較したが、これは全く同じ結果しか得られなかった。

次に活性剤を添加して浮上りが多くなったパルプのシーズニングの効果について検討した。その結果は第5図に示すように活性剤添加直後は浸漬30分後に全シートの70%以上も浮上ったパルプでも7ヶ月貯蔵

後には殆んどその影響が消えて沈み易くなることが判明した。

総 括

1, 界面活性剤のビスコース化適性改善に及ぼす効果はパルプ品質及び活性剤の種類により一様ではなく、部分的には同じような傾向を示す場合もあるが、総てのパルプに一様に効果のある活性剤を求めることは困難である。

2, 非イオン活性剤のビスコース化適性改善に及ぼす効果、特にビスコース濾過性改善の効果はその E.O 重合モル数によって可成の影響を受けることが判明した。

3, 界面活性剤、特にアミン系非イオン活性剤のビスコース濾過性に及ぼす影響は主として硫化及び溶解の工程を改善するにあると推定される。又ビスコース化適性改善のためにはアルカリセルローズの粉碎初期に添加するのが最もよいと言う結果が得られた。

4, シート状浸漬時のパルプシート浮上りに対する影響はシートへの添加方法及び添加後の時間的経過によって著しく異って来る。

付 記

前報に引続き本研究の発表を許可された当社幹部の方々に深謝すると共に、界面活性剤を供試された各油脂会社、更に一部データを提供された高橋昭之介主任研究員に厚く御礼申上げる次第である。

文 献

- 1) 石垣, 白石, 福田; 本誌 12 457 (1958)
- 2) 日本化学会編; 実験化学講座第7巻界面化学 p. 130 (1956) 丸善
- 3) H. L. Vosters; Svensk Papperstidn. 57 122 (1954)

お 知 ら せ

現在、特輯書籍の手持残部は下記の通りです。御希望の方は当協会に御申越下さい(申込順)

製紙用語集	106部
特輯 I 号	5部
特輯 J 号	48部
特輯 L 号	13部
特輯 M 号	2部
特輯 N 号	5部
特輯 Q 号	10部

第4図 浸漬時のパルプ浮上り

第5図 活性剤処理パルプのシーズニングと浸漬時浮上りの関係