セルラーゼ処理による木材パルプの強度変化

II 製紙用漂白クラフトパルプの強度変化

群馬大学工学部 荒井健一郎, 荻原允隆, 玉川重久*

Changes of Strength Properties of Wood Pulps with Cellulase Treatment

II. Changes of Strength Properties of Bleached Kraft Paper Pulp

Kenichiro Arai, Yoshitaka Ogiwara and Shigehisa Tamagawa

(College of Engineering, Gunma University)

Bleached Kraft paper pulp (KP) was hydrolyzed with powdered cellulase, and the changes of paper strength and some characteristics assumed to affect strength propertise were studied.

Both of tensile and tear strength considerably decreased with the time of cellulase treatment, while those in high- α sulfite pulp (SP) increased.

The changes of characteristics including cellulase treating yield, water retention value (W-RV), fine content, specific volume of the web, pentosan content and number-average fiber length were studied to investigate their influence on the paper strength properties.

As a consequence, it was presumed that these differences in changes of strength properties and other characteristics between KP and high α -SP were caussed by the reasons as follows: (1) the changes in WRV and fine content of KP with cellulase treatment were little and the number-average fiber length was lowered, (2) the changes in WRV and fine content with cellulase treatment affect hydrogen bonding only a little, since KP has larger swellability and web had more amount of interfiber hydrogen bonds originally, and (3) the degree of entanglement of fibers and the single fiber strength properties were higher in the case of KP, so the lowering of fiber length affected tensile and tear strength more severely.

Thus, it was concluded that the differences in the changes of strength and other characteristics with cellulase treatment between KP and high α -SP depend mainly upon the swellablity of each fiber.

1. 緒 言

筆者らは前報¹⁾において高 α -サルファイトパルプ(高 α -SP)のセルラーゼ処理による強度変化を検討した結果、叩解による変化に比べて抗張力が著るしく増大し、同時に引裂度の低下が少なくなり、この傾向は試料の叩解度が大きいほど著るしくなることを認め、これはこの高 α -SPの膨潤性が小さいという特徴とセルラーゼの特異な反応によって生じた微細繊維を含む適度の繊維粒度分布とが結びついて生じたものと推定した。製紙用針葉樹漂白クラフトパルプ(製紙用KP)

は繊維長が比較的大きくまた膨潤性に富むと想定されるので、セルラーゼ処理により高 α -SPと同様の結果を得ることは期待できないが、叩解の機構および紙力の構成に関する知見を増すことができ、これによって前報の高 α -SPについて得られた結果をさらに布延することができると考えられる。本報では市販の製紙用KPについて前報と同様にセルラーゼ処理による強度変化およびその他の諸特性の変化を調べ、高 α -SPの変化と比較検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

市販の製紙用KPをミキサーで離解(13°SR)およ

* 現在富士写真フィルムKK勤務

び実験室用小型ビーターで叩解(32°SR および 48°SR)して3種の試料を調製した。セルラーゼは市販の「セルラーゼオノズカP500」をそのまま用いた。

2.2 セルラーゼ処理

上記3種の試料について前報²⁾に準じてセルラーゼ処理を行なった。すなわち、湿潤状態の試料から絶乾約10gを秤取し、1%セルラーゼ酢酸塩緩衝液(pH=4.1)400ml中に加えて40°Cで所定時間加水分解した後、煮沸により反応を停止させた。残渣はグラスフィルターで濾別し、水洗後湿潤状態で秤量し、次の試験に供した。

2.3 強度試験

セルラーゼ処理した試料および叩解した試料からTAPPI標準法T205m-58に準じて試験用手抄き紙匹を作製した。ただし、乾燥には105°Cの熱風を用いた。抗張力はTAPPI標準法T404m-50に準じてテンシロン万能抗張力試験器で測定し、引裂度はTAPPI標準法T414m-49に従ってエルメンドルフ引裂度試験器により測定した。

2.4 保水度(WRV)

WRVは別報³⁾に準じて測定し、遠心加速度8000Gを用いた。

2.5 微細繊維含有量

微細繊維含有量は前報¹⁾と同様に170メッシュの標準篩を用いて篩わけを行ない、その通過分として求めた。

2.6 紙匹の比容積

紙匹の坪量と厚さから比容積を算出した。

2.7 ペントザン含有量

TAPPI標準法T223m-58に従ってペントザン含有量を求めた。

2.8 平均繊維長

万能投影器により繊維200本について長さを測定し、数平均繊維長を求めた。

3. 結果と考察

3.1 収率の時間的变化

Fig. 1にセルラーゼ処理による収率の時間的变化を示す。収率はセルラーゼ処理の初期に急速に低下し、その後低下が緩慢になる。用いた3種の試料の収率の変化を比較すると試料の叩解度の大きいものほど収率低下の著しくなる傾向が認められる。このような製紙用KPの収率低下は前報の高 α -SPの場合に比べてやや大きく、同じ叩解度の試料でセルラーゼ処理8時間後の収率を比較すると製紙用KPの収率は高 α -SPのそれより約10%低くなっている。

Fig. 1 Changes of residual yield with cellulase treatment

- unbeaten pulp (13° SR)
- beaten pulp (32° SR)
- △— beaten pulp (48° SR)

Fig. 2 Change of breaking length with cellulase treatment or beating

- ...×... with beating
- unbeaten KP (13° SR) with cellulase
- beaten KP (32° SR) with cellulase
- △— beaten KP (48° SR) with cellulase

3.2 強度変化

Fig. 2にセルラーゼ処理または叩解による抗張力の変化を裂断長で示す。製紙用KPの抗張力は叩解によって著しく増加するが、セルラーゼ処理では低下している。前報の高 α -SPのセルラーゼ処理では抗張力が叩解の場合より著しく増加することを認めたので、セルラーゼ処理による製紙用KPと高 α -SPの抗張力の変化は著しく相違する傾向を示していることになる。

Fig. 3にセルラーゼ処理または叩解による引裂度の変化を比引裂度で示す。製紙用KPの引裂度は叩解では初期にやや増加し、その後徐々に低下する傾向を示すが、セルラーゼ処理では初期に急速に低下し、その後低下が緩慢になる傾向を示している。これも前報で

Fig. 3 Change of tear factor with cellulase treatment or beating

- ... × ... with beating
- unbeaten KP (13° SR) with cellulase
- beaten KP (32° SR) with cellulase
- △— beaten KP (48° SR) with cellulase

認められたセルラーゼ処理による高 α -SP の引裂度の低下が叩解によるそれより小さくなる傾向と著しく相違している。

このようなセルラーゼ処理による抗張力および引裂度の変化における製紙用 K P と高 α -SP の相違は両パルプに対するセルラーゼの作用に相違があることおよび両パルプ紙匹の強度構成、すなわち繊維間水素結合量や繊維相互の絡み合い量などの相違していることを示していると考えられる。

3.3 WRV の変化

繊維の膨潤度の指標として WRV を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。WRV は叩解の場合には一般に抗張力に対して直線的な関係にあることが知られている⁴⁾。また筆者らは別報³⁾で WRV がセルラーゼ作用機構に重要な関係を持っていることを指摘した。

製紙用 K P を叩解すると WRV は未叩解の約 85% から叩解度 55°SR で 200% 以上にまで増加する。これは前報の高 α -SP の場合の未叩解の約 70% から 55°SR における約 170% までという値に比べてかなり大きい。この WRV の意義については多くの検討⁵⁾がなされているが、筆者らも別報³⁾で指摘したように、WRV は厳密な意味での膨潤水の他に表面附着水や自由水をも含んでおり、繊維型態の崩壊が著しくなるとこの表面附着水や自由水が著しく増加する。従って製紙用 K P の微細繊維含有量が未叩解および叩解の場合ともに高 α -SP のそれより著しく少ない (Fig. 5 参照) ことから製紙用 K P の表面附着水や自由水は高 α -SP のそれより著しく少ないと考えられるので、

Fig. 4 Change of WRV with cellulase treatment or beating

- ... × ... with beating
- unbeaten KP (13° SR) with cellulase
- beaten KP (32° SR) with cellulase
- △— beaten KP (48° SR) with cellulase

製紙用 K P と高 α -SP の間の真の膨潤量の相違は WRV で示される値よりさらに大きいものと推定される。このような膨潤量の相違は当然セルラーゼの作用や紙辺強度の構成に大きな影響を与えるものと考えられる。

製紙用 K P をセルラーゼ処理すると WRV はわずかに増加する程度であり、変化量に高 α -SP の場合に比べてやや小さい。

3.4 微細繊維含有量の変化

高 α -SP のセルラーゼ処理では微細繊維の多量に生成するという特徴を認め、これが繊維間結合を増加さ

Fig. 5 Change of fine content with cellulase treatment or beating

- ... × ... with beating
- unbeaten KP (13° SR) with cellulase
- beaten KP (32° SR) with cellulase
- △— beaten KP (48° SR) with cellulase

せ、その結果比容積および抗張力が増加するものと推定した。製紙用KPではFig. 5に示すように、叩解による微細繊維の増加は高 α -SPの場合より小さく、セルラーゼ処理による微細繊維量の変化もわずかであり高 α -SPの場合と著しく相違している。すなわち、叩解では高 α -SPの微細繊維含有量が未叩解で約11%、55°SRで約40%であるのに対し製紙用KPのそれは未叩解で約4%、55°SRで約23%である。さらに、高 α -SPをセルラーゼ処理すると、たとえば微細繊維含有量32.7%（叩解度40°SR）の試料の4時間セルラーゼ処理後には微細繊維含有量が約60%と著しく増加するが、製紙用KPでは未叩解試料の微細繊維含有量がわずかに増すのみで叩解試料のそれはほとんど変化していない。このような製紙用KPと高 α -SPの微細繊維生成量の相違は両パルプの膨潤性の相違に起因するものと考えられる。すなわち、製紙用KPは高 α -SPより膨潤性に富むため叩解による繊維の微細化が少なく、またセルラーゼ処理でも膨潤性に富む製紙用KPへのセルラーゼの作用は平均化する傾向を示すので微細繊維の生成量が小さいのと同時に叩解により生じた製紙用KPの微細繊維も膨潤性に富むのでセルラーゼの作用で容易に溶出された結果と考えられる。

3.5 紙匹比容積の変化

Fig. 6にセルラーゼ処理または叩解した試料から作製した手抄き紙匹の比容積の変化を示す。叩解試料の比容積は叩解度の上昇とともに著しく低下し、叩解度50°SRでは約1.2cm³/gとなっている。この値は高 α -SPの50°SRにおける約1.45cm³/gに比べてかなり小さい値であり、製紙用KPは高 α -SPに比べて繊維間結合の形成が非常に良好であると推定することができる。セルラーゼ処理では高 α -SPの場合と異って紙匹比容積の低下が小さい。すなわち、高 α -SPでは叩解しても紙匹比容積が約1.45cm³/gでほぼ平衡に達するが、これをさらにセルラーゼ処理すると約1.1cm³/gまで低下する。しかし製紙用KPでは叩解を進めると紙匹比容積が1.1cm³/gに近くなるが、これをセルラーゼ処理してもあまり大きな低下は認められない。このような現象は微細繊維含有量の変化と同様の傾向であり、製紙用KPは膨潤性に富むために叩解により著しく可撓性を増して繊維間結合を増すけれども、セルラーゼ処理では微細繊維含有量の変化が小さく、繊維間結合への影響が非常に少ない結果であると考えられる。

3.6 ペントザン含有重の変化

Fig. 7に示すようにペントザン含有量は叩解によってもわずかに減少するが、セルラーゼ処理では未叩解

Fig. 6 Change of specific volume of web with cellulase treatment or beating

- ...×... with beating
- unbeaten KP (13° SR) with cellulase
- beaten KP (32° SR) with cellulase
- △— beaten KP (48° SR) with cellulase

試料のペントザン含有量はやや減少し、叩解試料のそれは著しく減少する傾向が認められる。本実験に用いたセルラーゼはいわゆる“ヘミセルラーゼ”をも含んでいる⁶⁾ので、これがペントザンを加水分解して溶出させるものと考えられるが、叩解することによってセルラーゼ処理によるペントザンの溶出速度が増す事実叩解による繊維の膨潤およびフィブリル化がその繊維中のペントザンに対する酵素の作用をより容易にすることを示している。これは繊維の構造を検討する上で興味深い。

3.7 平均繊維長の変化

次に数平均繊維長の変化をFig. 8に示す。叩解によって製紙用KPの平均繊維長は著しく低下するが、その低下量は高 α -SPのそれに比べてやや小さいことが認められ、これは製紙用KPが高 α -SPより膨潤性に富んでいることから理解できる。しかしセルラーゼ処理では製紙用KPの平均繊維長の低下が高 α -SPのそれとほぼ同じ程度である。セルラーゼ処理の場合、前に述べたように製紙用KPと高 α -SPの微細繊維生成量に著しい相違が認められたにも拘わらず、このように数平均繊維長にほとんど相違が認められないことは数平均繊維長は同じでも、その繊維長の分布の異なっていることを意味している。これは製紙用KPが高 α -SPより膨潤性に富むためにセルラーゼの作用の局所的な傾向が高 α -SPの場合より緩和された結果と考えられる。

3.8 強度変化の原因について

製紙用KPを叩解すると膨潤およびフィブリル化が

Fig. 7 Change of pentosan content with cellulase treatment or beating

- ...x... with beating
- unbeaten KP (13° SR) with cellulase
- beaten KP (32° SR) with cellulase
- △— beaten KP (48° SR) with cellulase

Fig. 8 Change of number average fiber length with cellulase treatment or beating

- ...x... with beating
- unbeaten KP (13° SR) with cellulase
- beaten KP (32° SR) with cellulase
- △— beaten KP (48° SR) with cellulase

著しく行なわれ、繊維間結合および繊維相互の絡み合いが増して抗張力が著しく増加するが、高 α -SPは本来膨潤性に乏しく、叩解しても可撓性の増加およびフィブリル化も少ないために繊維間結合および絡み合いの増加が少ないので抗張力が小さいものと考えられる。しかし製紙用KPのセルラーゼ処理では、叩解の場合および高 α -SPのセルラーゼ処理の場合と逆に抗張力が低下する。このような抗張力の変化の相違は次のように説明できると考えられる。すなわち、前報

において高 α -SPは叩解しても繊維間結合が比較的少ないが、セルラーゼ処理によって生成した多量の微細繊維により適度の繊維長分布が形成され、水素結合が増加した結果抗張力が増大したものと推定した。しかし、製紙用KPのセルラーゼ処理ではWRVおよび微細繊維含有量の変化が小さく、さらに製紙用KPは本来膨潤性に富んでいて繊維間結合の形成が良好であることからWRVおよび微細繊維含有量の変化の繊維間結合量への影響は小さいと考えられる。また、製紙用KPは高 α -SPより繊維相互の絡み合いが良好で単繊維強度も大きいと推定されるので繊維長の低下の抗張力への影響が大きいものと考えられる。引裂度についても、セルラーゼ処理では製紙用KPは高 α -SPより著しく低下する傾向を示し、また叩解した高 α -SPのセルラーゼ処理の場合に認められた引裂度の低下の小さくなる傾向は認められなかった。引裂度については繊維長および繊維相互の絡み合いなどが影響を与えられ、微細繊維含有量が高 α -SPの場合より著しく小さいにも拘わらず製紙用KPの引裂度が高 α -SPより低下している事実は製紙用KPに対するセルラーゼの作用の局所的な傾向が高 α -SPの場合より緩和されていることを意味しており、これは製紙用KPが膨潤性に富んでいることに起因していると考えられる。

このような結果から、セルラーゼ処理の場合に製紙用KPと高 α -SPの間の強度およびその他の諸特性の変化の相違は主として両パルプの膨潤性の相違に起因しているものと推定される。

4. 結 語

製紙用漂白クラフトパルプを市販の粉末セルラーゼで加水分解し、その強度およびその他の諸特性の変化を検討した。抗張力および引裂度はセルラーゼ処理によって著しく低下し、高 α -SPの場合と著しく異った結果を示した。高 α -SPの場合と同様に、セルラーゼ処理による収率の低下は叩解度の高い試料ほど大きくなり、WRVが叩解またはセルラーゼ処理いずれの場合とも増加するがセルラーゼ処理ではその増加量が少なくなる傾向を認めた。数平均繊維長は叩解およびセルラーゼ処理の場合とも著しく低下するが、叩解では高 α -SPの低下よりやや小さく、またセルラーゼ処理では高 α -SPの場合より低下がやや大きくなる傾向が認められる。ペントザン含有量は叩解またはセルラーゼ処理いずれの場合にも低下するが、セルラーゼ処理では特に著しく低下する。微細繊維含有量は叩解によって増加するが、セルラーゼ処理では大きな変化を示

製紙用変性コーンスターチ

3400
3600
3800

用途

エンジンサイジング、表面サイジング、各種コーティング

特

性

- 最低のコストで希望する性質をうる事ができます。
- 使用法が簡単で化学的機械的操業に殆んど困難が伴いません。
- 損紙の回収が容易であります。
- 同一製品を用いて使用法を変えることにより、ビーター添加よりコーティングまで使用することがあります。
- 製品の品質が均一であります。

日本食品化工株式会社

東京都千代田区丸の内3-4 電話(212)2081(代表)
(支店)名古屋・大阪 (工場)半田・富士

発売元

三菱商事株式会社

さない。前報において高 α -SPの微細繊維含有量は叩解によって著しく増加し、またセルラーゼ処理ではこれがさらに増加するという特徴が認められているので、この点で製紙用KPと高 α -SPの間に著しい相違が存在する。紙匹の比容積は叩解によって著しく低下するが、セルラーゼ処理ではその低下が少なく、また叩解による平衡比容積と叩解試料のセルラーゼ処理による比容積の最低値との間に大きな相違は認められない。この事実も高 α -SPのセルラーゼ処理によって比容積が著しく減少した傾向と全く相違している。

このような結果から、(1)製紙用KPのセルラーゼ処理ではWRVおよび微細繊維含有量の変化が少なく、また平均繊維長も低下していること、(2)製紙用KPは膨潤性に富むので本来繊維間結合の形成が良好であることからWRVおよび微細繊維含有量の変化の繊維間結合への影響は小さいと考えられること、および(3)本来繊維相互の絡み合いが良好で単繊維強度も大きいために繊維長の低下の抗張力および引裂度への影響が大きいと考えられること、などから抗張力および引裂度が著しく減少するものと推定される。

従ってセルラーゼ処理による製紙用KPと高 α -SPの間に生ずる強度およびその他の特性の変化の相違は主として両者の膨潤性の相違に起因しているものと考えられる。

終りにあたり、セルラーゼを提供していただいた近畿ヤクルト株式会社に謝意を表する。

(本報告は紙パ技協会第22回研究発表会で講演した)

文 献

- 1) 荒井, 荻原; 紙パ技協誌, 22 (5) 245 (1968)
- 2) 荻原, 荒井; 紙パ技協誌, 21 (4) 209 (1967)
- 3) Y. Ogiwara and K. Arai; Textile Res. J. 38, No. 7 (1968), in press
- 4) E. F. Thode, J. G. Bergomi and R. E. Unson; TAPPI, 43 (5) 505 (1960)
- 5) G. Jayme und L. Rothamel; Das Papier, 2(1) 7 (1948) G. Jayme und H. Büttel; Das Papier, 20 (7) 357 (1966)
- 6) 外山, 小川; 醸酵学会第6回セルラーゼ研究会講演 (1965年)

(原稿受付 昭43.7.12)