パルプの叩解に関する研究 (第1報)

宇都宮大学工学部 村田 正 男

静岡県製紙工業試験場 中田 幸次郎, 遠藤 恭 延

Studies on the Pulp Refining (I)

Masao Murata

Faculty of Engineering, Utsunomiya University

Kōjiro Nakata, Yasunobu Endō

Shizuoka Prefecture Pulp & Paper Industrial Research Institute

There exist two kinds of methods for pulp refining; that is, the low consistency refining and the high consistency refining. The low consistency refining method (LCR) has been conventionally used, but it has proved to damages and shortens the fibres. On the other hand, the high consistency refining (HCR) loosens the fibre structure and makes it flexible with a minimum of fibre damages, despite of the fact that HCR method requires more power in order to produce papers of maximum strength.

This paper presents comparisons between these two methods from the following points of view. (1) Comparison of paper formation measured by the Bata-Radiograph method. (2) Comparison of the microstructure of the fibre by the scanning electron micrographs. (3) Comparison of dry paper physical properties.

Our experiments have demonstrated the following. (1) The scanning electron micrographs of paper produced by each different refining method show different shapes of fibre: In LCR method the outer layer of the fibre is removed in the lumpy shape, while external fibrillation of the HCR fibre is seen extensively and the fibre surface becomes fuzzy. (2) The paper formation by LCR method becomes poorer with high beaten pulp and the paper formation by HCR method grows better with high beaten pulp on the contrary to our expectation. (3) Uniform refining is a most necessary to obtain paper of good formation.

1. は し が き

叩解方式を大別すると、低濃度方式（パルプ濃度4%以下）と高濃度方式（パルプ濃度10%～40%）の二つに分けられる。

低濃度方式では、高濃度方式にくらべて連続叩解が容易な上、電力の消費量が少ないことから、多くの生産ラインでこの方式が採用されてきた。しかし、繊維が切断されるなど繊維に与える損傷が大きく、均一に叩解できない難点を持っている。他方、高濃度方式では、繊維間の摩擦を利用して叩解が進められるため、繊維は一樣に膨潤され均一に叩解される。そのため、この方式によるシートの物理特性は、低濃度方式によるものにくらべて概してすぐれている。¹⁾ 最近、高濃度用叩解機が開発され、実用化がいそがれる所以もこの点にあると言えよう。

本文は NUKP の叩解に関して得た一連の実験結果にもとづき、低濃度方式と高濃度方式による場合について、つぎの観点から比較検討したものである。

- (1) β 線プラスチックシート法による地合測定。
- (2) 走査電子顕微鏡による紙の表面観察。
- (3) シートの物理的特性に関する測定。

2. 試 料

試料の作成法を第1表に示す。パルプについては、絶縁紙（OFケーブルに使用）用 NUKP のうちから、使用頻度の高いものを一種類選定した。

低濃度方式における叩解方法としては、Tappi 標準ビータを使用し、標準法（パルプ濃度1.57%）にしたがった。高濃度方式については、パルプ濃度を10%とし、PFI ミル（使用条件：容器内壁とロールの間隔0.2mm、ロールの回転速度1,430 rpm、容器回転速度720 rpm、叩解圧1.8 kg/cm）を使用した。ここでパルプ濃度を10%に限定したのは、この濃度で叩解した手抄シートが、他の濃度のものにくらべて最も高い引張り強度を示すためである。²⁾

混合叩解パルプは、この両者のパルプを1:1に混合したものであり、篩分パルプは微細繊維（150メッ

シュ通過分)の挙動を究明するため, 各叩解パルプから篩分け (JIS P 8207) により微細繊維を除去したものである。

手抄シートの調製は, JIS P 8209 にしたがった。

3. 叩解度の測定

パルプの叩解度は, 通常 Canadian standard freeness tester か Schopper-Riegler freeness tester で測定される。いずれの場合も, パルプ懸濁液における汙水性の難易により, パルプの叩解状態を評価するものである。

第1図は, 篩分け前後のパルプについて, その汙水度を比較したものである。この図によれば, パルプ懸濁液の汙水性におよぼす微細繊維の影響はさぶる大きく, 微細繊維以外の影響は殆んど無視して差し支えない。

ショッパリーグラーによる叩解度と CSF (カナダ標準汙水度) の関係をしらべるため, 各叩解パルプに対するそれぞれの実測値を第2図に示した。この図によれば, 叩解方式が同一の場合に限り, 両者の間にはある範囲で直線関係が成り立つ。しかし, この関係は, 叩解方式が異なれば成立しない。したがって, パルプ懸濁液の状態, とりわけ叩解の際生成された微細繊維の挙動が, 叩解方式によって異なることを, この図は示唆している。

第3図は, ショッパリーグラーによる叩解度と叩解時間の関係を示したものである。この図からわかるように, 汙水性を利用して叩解状態を識別する測定法では叩解が高度になるにしたがい, 次第に識別が困難となる。その点, 叩解時間を利用する間接測定の方が, 高叩解時における識別は容易であり, また手抄シートの特性をくらべても, ばらつきが少い。

4. 走査電子顕微鏡による紙の表面観察

4.1 走査電子顕微鏡について

紙面の微視的構造を観察する場合, 従来, 光学顕微鏡または透過電子顕微鏡が盛んに用いられてきた。

例えば下山田氏は, 透過電子顕微鏡を用いて絶縁紙表面の微視的構造を観察し, 二次膜中層の内部フィブリル化の必要性を強調している。³⁾ しかしながら, 最近では,

第1表 パルプ試料

(a) 未篩分パルプ

試番	叩解方法	叩解度 (°SR)	CS 汙水度 (ml)
1	未叩解	8	735
2	低濃度叩解	8	690
3	"	11	540
4	"	22	470
5	"	36	390
6	"	56	270
7	"	71	180
8	高濃度叩解	8	650
9	"	17	470
10	"	32	370
11	"	39	330
12	"	59	230
13	"	71	135

(b) 混合パルプ

試番	叩解方法	叩解度 (°SR)	CS 汙水度 (ml)	混合したパルプの試番
14	混合叩解	12	530	No. 3とNo. 9
15	"	27	435	No. 4とNo. 10
16	"	34	390	No. 5とNo. 11
17	"	55	250	No. 6とNo. 12
18	"	72	160	No. 7とNo. 13

(c) 篩分パルプ

試番	叩解方法	叩解度 (°SR)	CS 汙水度 (ml)	篩分前のパルプの試番
19	低濃度叩解	8	700	No. 3
20	"	8	700	No. 4
21	"	8	685	No. 5
22	"	8	660	No. 6
23	"	8	650	No. 7
24	高濃度叩解	8	700	No. 9
25	"	8	700	No. 10
26	"	8	690	No. 11
27	"	8	660	No. 12
28	"	8	630	No. 13

Fig. 1 Relation between CS freeness before and after classification.

これらに代って走査電子顕微鏡が主として用いられるようになってきた。

透過型と走査型の電子顕微鏡を分解能、試料の作成方法、倍率の諸点から比較すると、分解能の点では透過型の方がすぐれている。しかし、透過型では試料が薄片またはレプリカに限定されて試料作りが大変面倒なのに対し、走査型では厚さに関係なく固体試料の表面を直接観察できるところにその特徴がある。また透過型の使用範囲は通常2,000倍以上の高倍率であるのに対し、走査型では30倍程度の低倍率から使用可能である。

光学顕微鏡と走査電子顕微鏡との焦点深度(同一倍率での)を比較すると、後者の方が前者にくらべて数十倍から数百倍と深いため、光学顕微鏡では十分識別できないような表面の凹凸状態をも、走査電子顕微鏡によれば立体的に鮮明に写出できる利点をもっている。

以上を総合すると、走査電子顕微鏡は、光学顕微鏡と高分解能の透過電子顕微鏡との中間に位するものであり、凹凸のはげしい面を高倍率で観察するのにすぐれている。

紙面の微細構造を観察する場合にも、繊維一本の微細な部分を数万倍に拡大して観察するには、透過型でなければならない。しかし、本文での主目的が、繊維間の絡み合いの状態を観察することにあるため、倍率としては、100倍～3,000倍程度が最も適しており、従って走査電子顕微鏡を使用するのが最適と言えよう。

4.2 実験方法

試料観察にあたっては、手抄シートを1×1 cmの

Fig. 2 Relation between SR freeness and CS freeness of pulp.

Fig. 3 Relation between freeness and beating time of pulp.

大きさに切り取り、観察面を上へ他面を銀ペーストにより試料台に接着した。つぎに、紙表面の導電性を確保し、ビームによる試料表面の損傷を軽減するため、試料表面に約100Åの炭素、続いて100～200Åの金を真空蒸着(10⁻⁵ Torr)した。走査電子顕微鏡では、一次電子線を試料に照射し、表面から放射される二次電子線をとらえている。従って、凹凸の激しい紙の表面状態を観察する場合にも、凹部の微細な部分にいたるまで全表面を一様に蒸着しなければならない。本文

では、試料台を蒸着源に対して $0^{\circ}\sim 50^{\circ}$ の範囲に傾斜させて回転し、蒸着を行っている。

実験に際しては、次に示す条件のもとで試料表面の微視的構造を観察し、写真撮影を行った。

走査電子顕微鏡：日本電子KK製 JSM-S1 型

電子線加速電圧：10 kV

試料台傾斜角： $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$

倍率：100～1,000 倍

4.3 実験結果と考察

第4図～第10図は、第1表に示した試料について走査電子顕微鏡による表面観察を行い、これらのうちから未叩解、低叩解、中叩解、高叩解の順にそれぞれの代表例を図示したものである。

未叩解の場合を示した第4図によれば、殆んどの繊維は固い外皮でおおわれ、繊維の膨潤は認められない。また、各繊維は互に結合することなく、単に重なり合ってシートを形成している。

第5図並びに第6図は、低叩解の一例を示したものである。各繊維は可塑化が進み、外皮の一部が剝離され、繊維間の結合が認められる。剝離された外皮は、蒸解によって単離した木材繊維の一次膜(P)ならびに二次膜外層(S_1)であり、繊維表面に露出した二次膜中層(S_2)は膨潤性に富んでおり、そのため繊維は

次第に柔軟性を増すものと考えられている。⁴⁾ この点未叩解の場合とは大変異なる。なお、この両図を比較すると、高濃度方式の方が叩解が進んでいるように観察される。

第7図並びに第8図は中程度に叩解された場合である。第7図では、外皮の一部が塊状をなして剝離され、毛羽立ちはあまり認められないのに対し、第8図では叩解された繊維面が毛羽立っており、両図に示された叩解状態の違いは、それぞれの特徴をよく表わしている。低濃度方式では、叩解はビータの刃面と水の剪断力を利用して進められるため、第7図のように(P)ならびに(S_1)が塊状をなして剝離されるものと考えられる。これに対して、高濃度方式では主として繊維間の摩擦を利用して叩解が進められるため、(P)ならびに(S_1)はフィブリル化し、毛状の微細繊維となって繊維面に付着する。繊維面が毛羽立って見えるのはそのためである。

第9図並びに第10図は、高叩解時における紙の表面状態を示したものである。両図からわかるように、(P)並びに(S_1)が取り除かれて露出した(S_2)は、叩解が進むにつれ次第に膨潤して開裂し、リボン状の薄膜となって互に密着する。

叩解による繊維形態の変化については、微細繊維を

Fig. 4 Scanning electron micrographs of unbeaten pulp sheet surfaces. -Specimen no. 1

Fig. 5 Scanning electron micrographs of low beaten pulp sheet surfaces. -Specimen no. 2. Tope side (Low consistency refining, 8°SR, Beating time 40 min., Unclassified pulp)

Fig. 6 Scanning electron micrographs of low beaten pulp sheet surfaces. -Specimen no. 8. Tope side (High consistency refining, 8°SR, Beating time 4 min., Unclassified pulp)

×1,000

Fig. 7 Scanning electron micrograph of medium beaten pulp sheet surface. -Specimen no. 4. Wire side (Low consistency refining, 22°SR, Unclassified pulp)

×1,000

Fig. 8 Scanning electron micrograph of medium beaten pulp sheet surface. -Specimen no. 10. Wire side (High consistency refining, 32°SR, Unclassified pulp)

×800

Fig. 9 Scanning electron micrograph of high beaten pulp sheet surface. -Specimen no. 7. Tope side (Low consistency refining, 71°SR, Unclassified pulp)

×800

Fig. 10 Scanning electron micrograph of high beaten pulp sheet surface. -Specimen no. 13. Top side (High consistency refining, 71°SR, Unclassified pulp)

取り除くと更に明確となる。第11図は篩分パルプを使用した場合であり、微細繊維は殆んど取り除かれている。この図によれば、(P)並びに(S_1)が取り除かれ、(S_2)が膨潤して開裂し、リボン状に変化していく様子がよくわかる。

叩解時に生成される微細繊維の形状は、薄膜状細片から毛状のものまで種々様々ではあるが、高濃度方式では、毛状の微細繊維が多く、低濃度方式では、薄膜状細片が多数を占めている。この傾向は叩解が進むにつれ更に顕著に表われるようであり、この点、シートの気密度(後述する)を大きく左右する要因の一つにあげられよう。第12図は高叩解時における微細繊維の形状を示す一例である。

5. 叩解の地合形成におよぼす影響

5.1 繊維凝集について

既述の観察結果から明らかなように、シート内での繊維フロックの状態は、パルプの叩解と密接な関係にある。しかしながら、地合形成におよぼすパルプ叩解の影響については、現在のところ詳細なデータがなく、わずかに経験的な肉眼観察に依存している。それらの観察によれば、低濃度方式により高度に叩解を進めることが、よい地合を得るための必要条件とされている。

第13図は、第1表に示した試料について、その地合変動係数を示したものである。測定は β 線プラスチックシート法によるものであり、⁵⁾ ⁶⁾ 地合変動を坪量

A. Specimen no. 19. Top side (Low consistency refining, Classified pulp)

B. Specimen no. 23. Top side (Low consistency refining, Classified pulp)

C. Specimen no. 24. Top side (High consistency refining, Classified pulp)

D. Specimen no. 27. Top side (High consistency refining, Classified pulp)

Fig. 11 Scanning electron micrographs of classified pulp sheet surfaces.

Fig. 12 Scanning electron micrographs of the form of fines in high beaten pulp.

変動に置き換えて数量化し、坪量の変動係数にて地合の良否を評価している。この図によれば、叩解を高めた場合でもよい地合が得られるとは限らず、むしろ最もよい地合が得られるのは未叩解の場合のようである。この傾向は、低濃度方式において特に強く現われる。

手抄紙での地合の良否は、主としてパルプ懸濁液における繊維のフロキュレーションに左右される。パルプ懸濁液における繊維凝集について、その形成要因を物理的、化学的立場から定量的に究明することは至難なことであるが、定性的には次のように言われている。

(1) 蒸溜水中での繊維は、負の帯電粒子として互に反発しあう傾向にある。ところで、これらの繊維がフロックを形成するのは、叩解の際生成された微細繊維の一部がコロイド物質として挙動し、繊維間に架橋をつくるためである。この説に従えば、パルプ懸濁液中の繊維は、架橋を形成するコロイド物質の濃度と繊維の電気的表面ポテンシャルとの相互関係のもとであい反する力を受け、離合集散の末、フロックを形成する。⁷⁾

(2) パルプ懸濁液を静止すると、液中の繊維は次第

に下降する。下降速度の違いから、繊維は互に衝突してからみ合いフロックを形成する。この説によれば、下降する際うけた繊維の内部歪力が繊維間の接着力となっている。繊維間の接着機構を説明する際、電気的な力に関係なく、内部歪力によっているのがこの説の特徴である。^{8) 9)}

フロキュレーションにおよぼす叩解の影響については、これらの諸現象が複合しておきるものと思われる。つぎに第13図にしたがい、叩解と地合の関係、更に叩解そのものについて二、三の考察を試みたい。

5.2 混合方式による影響

第13図を見てまず注目されるのは、混合パルプの場合である。混合パルプは低濃度方式と高濃度方式のパルプを、それぞれ1:1に混合したものである。第13図によれば、混合方式による手抄シートの地合は、混合せずにそれぞれのパルプを単独で抄紙したものにくらべて概して悪く、両者の中間には位しない。

既述のように、低濃度方式と高濃度方式とではパルプの叩解状態に明らかな差異が認められる。したがって第13図は、叩解状態の異なるパルプを混合すると、

Fig. 13 Relation between freeness and basis weight variation. Detecting spot: $100\mu \times 100\mu$

A. Specimen no. 19. Top side B. Specimen no. 21. Top side C. Specimen no. 23. Top side
Fig. 14 Scanning electron micrographs of classified pulp sheet surfaces in low consistency refining.

概して悪い地合になることを示唆している。換言すれば、よい地合をうるには、まず叩解の均一化をはかることが先決と言えよう。

5.3 低濃度方式による影響

低濃度方式による篩分パルプについて、第13図の地合度曲線を考察すると、地合が最もよいのは叩解度 35°SR の近傍である。これらの試料を第14図の電子顕微鏡写真と比較すると、No. 19の試料では叩解初期の段階にあり、No. 23ではリボン状に叩解された

繊維同志が互に密着して、叩解程度の進んでいない繊維を遊離している。図中最も均一に叩解されているのは No. 21 であり、叩解の均一性と地合の良否がよく符号する。第13図の地合度曲線は、篩分前のパルプについても、篩分パルプと同様の傾向を示している。したがって、第14図を照合しつつ第13図を検討すれば、低濃度方式における叩解の均一性について新たな知見が得られよう。以上の観察結果を総合すると、低濃度方式では均一に叩解できない難点をもっており、

Fig. 15 Relation between flock size and basis weight variation.

この傾向は叩解が進むにつれ一段と強くなる。そのため、高叩解時におけるシートの地合は予想に反して大変悪い。また第13図の地合度曲線について、篩分けシートと篩分けしないシートを比較すると、微細繊維が存在することにより、対応するシートの地合はそれぞれ一様によくなっている。この点、高濃度方式にくらべて大変注目される。

5.4 高濃度方式による影響

第13図によれば、高濃度方式の場合には、微細繊維を除去しても地合が悪くなるとは限らず、叩解度50

～70°SRの範囲では篩分シートの方がよい地合となっている。したがって、地合形成過程での微細繊維は、単に繊維間の間隙をうめるだけにとどまらず、繊維のフロキュレーションに大きく寄与することが同図から示唆される。

パルプ懸濁液中の微細繊維は、その大きさによって挙動が異なる。0.1μ以上の微細繊維は、他の繊維(微細繊維以外の繊維)とくらべて何んらかわるとなく挙動し、地合形成に際しては、その大部分が繊維間にとどまり間隔をうめる。これに対して、0.1μ以下の微細

Fig. 16 Relation between air resistance before and after classification.

繊維はコロイド物質として挙動し、その一部が正に帯電して繊維間に架橋を形成する。¹⁰⁾ 地合の良否は、架橋を形成するコロイド物質の濃度と繊維の電気的表面ポテンシャルとの相互関係で決定される。換言すれば、この種の微細繊維は、地合をよくする方向にのみ作用するとは限らない。

この意味で、毛状の微細繊維と薄片状の微細繊維とは単に形状的な差異にとどまらず、パルプ懸濁液での繊維凝集、ひいては地合形成におよぼす影響が大変異ると言えよう。それはまた、低濃度方式と高濃度方式との最も異なる一面をよく物語っている。

5.5 フロックサイズと坪量変動

第15図は各試料のシート中における坪量変動をフロックサイズ別 (100 μ ~350 μ , 350 μ ~1,000 μ , 1,000 μ 以上) に分類したものである。この図によると、フロックサイズが1,000 μ 以上の坪量変動に対しても、微細繊維による影響は非常に大きい。従って、地合形成におよぼす微細繊維の影響について今後更に検討を加えるならば、微細繊維の挙動を究明する手掛が得られよう。

6. 叩解シートの物理的特性

第16図~18図は、叩解シートの物理的特性を图示

Fig. 17 Relation between breaking length before and after classification.

Fig. 18 Relation between burst factor before and after classification.

したものである。叩解シートの物理的特性におよぼす叩解方式の影響については、数多くの研究がなされてきた。¹¹⁾ 本研究によっても、それらの研究結果とはほぼ同一の結果が得られた。なお、本文では紙面の都合上実験結果のみを示すにとどめ、考察に関しては後日発

表する予定である。

7. む す び

走査電子顕微鏡による手抄紙の表面観察ならびに β 線プラスチックシート法による地合測定の結果をまとめると次のようになる。

(1) 叩解方式により繊維の叩解状態が大変異なる。低濃度方式では(P)並びに(S_1)が塊状をなして剝離されるのに対し、高濃度方式では叩解された繊維面が毛羽立っている。

(2) 微細繊維の形状についても、低濃度方式では薄膜状細片が多く、高濃度方式では毛状のことが多い。

(3) 混合方式による手抄シートの地合は、混合せずにそれぞれのパルプを単独で抄紙したものにくらべて概して悪く、両者の中間には位しない。

(4) 低濃度方式では均一に叩解できない難点を持っており、この傾向は叩解が進むにつれ一段と強くなる。そのため、高叩解時におけるシートの地合は予想に反して大変悪い。

(5) 低濃度方式の場合、微細繊維の存在は、地合をよくする方向にのみ作用するのに対し、高濃度方式では地合をよくする方向にのみ作用するとは限らない。

終りに、本研究を行うにあたり御協力いただいた宇都宮大学電気工学科卒業生栗原 清(現在松下電器産業KKに勤務)、横松悦夫(現在㈱日立製作所に勤務)の両君に厚くお礼申し上げます。また、本研究の一部は昭和47年度中小企業技術指導のための補助金(通産省)によるものであることを付記する。

(原稿受付 48.7.30)

文 献

- 1) J. T. Henderson 他: β 訳文特集 31号 634 (1968)
- 2) 論文 (1) p. 650
- 3) 下山田: 電学誌 81, 10, 10 (1961)
- 4) 斎藤, 武 共編: 電気絶縁紙 p. 31 (コロナ社)
- 5) 村田, 中田: 紙 β 技協誌 26, 1, 26 (1972)
- 6) 村田, 中田, 遠藤: 紙 β 技協誌 26, 2, 13 (1972)
- 7) V. Balodis, 他: β 訳文特集 31号 466 (1968)
- 8) Wahren, D: Svensk Papperstidn 67, 1, 13 (1964)
- 9) 論文 (7) p. 464
- 10) S. T. Han 他: Tappi 52, 4, 688 (1969)

日本化学会第31秋季年会(含連合討論会) 合同大会 化学関係学協会連合協議会研究発表会

共 催 日本化学会・高分子学会・日本分析学会各東北支部・東北地区化学工学懇話会・
日本材料学会東北 北海道支部・連合討論会共催学協会

日 時 昭和49年10月2日(水)~5日(土)

会 場 東北工業大学(仙台市長町字越路19)

講演申込締切 5月31日(金)17時

予稿原稿締切 8月21日(水)17時

講演申込用紙請求先 〒101 東京都千代田区神田駿河台1-5

日本化学会第31秋季年会係あて [電話(03)292-6161]

(詳細については、日本化学会会報「化学と工業」27巻4月号をご覧ください。)