過酢酸気相漂白したパルプの強度的特性について**

大久保克美*, 沖 妙*, 石川久雄*

On the Characteristic Mechanical Properties of Pulps Bleached with Peracetic Acid in Vapor-Phase

Katsumi Okubo, Tae Oki and Hisao Ishikawa

In order to elucidate the mechanism on the rapid decrease of sheet strength of kraft pulp (KP) during peracetic acid (PA)-bleaching in vapor-phase, comparison between sheet strength and pentosan content or viscosity of KP and holocellulose pulp (HP), bleached under the various conditions, was carried out. The results thus obtained are summarized as follows;

1. Tensile strength, burst factor, tear factor and folding end of PA- or multistage-bleached linter pulp sheet at the equal freeness were linearly related to viscosity in a cupri ethylenediamine solution of the pulp. On the other hand, relationship between the above mechanical strengths and viscosity of bleached NKP, LKP and HP was unproportional.

2. There was a straight-line relationship between the sheet strengths and pentosan content of each bleached KP or HP at the equal freeness. It was, also, found that multistage-bleached NKP and LKP have stronger sheet strengths than PA-bleached pulps.

3. Hemicellulose was isolated from PA- or multistage-bleached NKP and LKP with a 5% KOH solution under the mild conditions, and eluted on Sephadex G 50 column. The results indicated that the lower molecular part of hemicellulose in KP is formed during rapid bleaching, and that its content in PA-bleached NKP and LKP is higher than that of multistage-bleached pulps.

From the facts described above, it is assumed that the decrease in sheet strength of linter pulp during PA- or multistage-bleaching is attributed to the decrease of DP of the pulp. On the other hand, sheet strengths of bleached KP and HP were greater affected by the amounts of pantosan and lower molecular part of hemicellulose in the pulps than DP.

1. 結 言

さきに、著者ら¹⁾は、過酢酸 (PA) 気相漂白と多段漂白した KP の性状を比較検討した結果、PA 気相漂白 KP の粘度は、多段漂白 KP のその約半分であるのに反し、パルプシート強度は、粘度低下から予想されるほど、著しく低下してないことを明らかにした。また、両者の晒パルプのペントーサン含量にさほど著しい差異は認められなかった。

パルプシートの強度には、①単繊維自身の強度、②繊維相互間の接着強度、③繊維の絡みあいによる摩擦強度が関係する²⁾。叩解パルプでは、これらのうち、繊維間の接着強度が最も大きく関与するといわれており²⁾、パルプの種類及びパルプ処理によって、これらの三つの要素がパルプシート強度に及ぼす割合が異なることがいえる³⁾⁴⁾。

PA 気相漂白パルプシートの機械的強度が、酸素・アルカリパルプ⁵⁾又は酸素・アルカリ漂白して得た

* 愛媛大学農学部 Faculty of Agriculture, Ehime University

** 本報をパルプ漂白に関する研究第4報 パルプの過酢酸気相漂白に関する研究(第3報)とする。

前報: 紙パルプ技術協会誌, 29, 127 (1975) 第25回日本木材学会大会(福岡)(昭和50年4月)で発表

NBKP⁶⁾ の機械的強度にみられるように、多段漂白パルプシートのそれより劣る原因を明らかにする目的で、PA 気相漂白又は多段漂白したリンターパルプ、KP 及びホロセルロースパルプ (HP) の粘度とペントーサン含量が、各パルプシートの機械的強度に及ぼす効果を調べた。以下、実験結果について述べる。

2. 実験の部

2.1 パルプ試料の調製

使用したリンターパルプはリンターパルプ 5 S-130 を、KP は前報¹⁾ で述べたと同じ樹種の UKP を用いた。また、HP は、NaClO₂ を使うホロセルロース調製法で上記の UKP を処理して得た。

2.2 PA 気相漂白

Greenspan 法⁵⁾ で合成した PA 溶液は、水で希釈し、ダイセル安定剤を 0.005% 濃度になるように加え、NaOH で pH 4 に調節して晒原液を作った⁶⁾。濃度 1~18% の PA 溶液にパルプを浸漬し、パルプ濃度 33%、パルプ当りの PA 添加量 2~36%、ダイセル安定

剤添加量 0.018% になるように、過剰の PA 溶液を除いたのち、密閉容器中で 90°C で 15~60 分間気相漂白して、粘度の異なる晒パルプを調製した。

2.3 多段漂白

漂白条件は表 1 及び表 2 に示す。PA 気相漂白の場合と同じように、パルプ当りの薬品の添加量をかえて粘度が異なる晒パルプを調製した。

2.4 BP の品質試験

上記の条件で PA 気相漂白又は多段漂白した、リンターパルプ、KP と HP の粘度、ペントーサン含量及びパルプシートの機械的強度は、前報¹⁾⁶⁾ で述べた方法で求めた。但し、パルプシートのフリーネスは 300 に調節した。

2.5 晒パルプ中のヘミセルロースの分子量分布の測定

PA 気相漂白又は多段漂白して得た粘度の異なる BKP と酸化 HP は、それぞれ窒素気流中にて 20°C で時々振り混ぜながら、2 時間 5% KOH で処理した⁷⁾。各 KOH 抽出液は酢酸酸性とし、倍量のアセト

Table 1 Bleaching conditions of multistage process for NUKP

Sequence	C	E	H	E	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

Table 2 Bleaching conditions of multistage process for LUKP

Sequence	C	E	H	E	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

Fig. 1 Relation between tensile strength and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of bleached linter pulp.

Fig. 2 Relation between burst factor and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of bleached linter pulp.

Fig. 3 Relation between tear factor and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of bleached linter pulp.

ンを加えて粗製ヘミセルロースを沈殿させ、希 KOH 溶液とアルコールを使って分別沈殿を行い、最後にアルコールとエーテルで洗浄して精製されたヘミセルロースを得た。

ヘミセルロース 40 mg は 10 mL の dimethyl sulfoxide・水 (1 : 1) 混液に溶解し、Sephadex G-50 カラム (25×2.7 cm) を使って流速 1 mL/min で水でゲ

Fig. 4 Relation between folding end and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of bleached linter pulp.
○ : PA-bleached pulp,
● : Multistage bleached pulp

Fig. 5 Relation between pentosan content and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of BKP and oxidized HP.
○ : PA-bleached pulp,
● : Multistage bleached pulp
— : NBKP, : LBKP
- - - : Oxidized NHP,
- · - : Oxidized LHP

ル過した。流出液中のヘミセルロース量はフェノール硫酸法⁸⁾で求めた。

3. 結果及び考察

3.1 晒リンターパルプのシート強度と粘度の関係

パルプシートの強度構成因子について、セルロースの重合度分布の不均一説、繊維間の結合状態(結合面積、結合強度など)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⁹⁾がある。特に、繊維間結合説を支持する主な論拠には、SP に比較して KP の強度が強い最大の原因として、KP の方が繊維

Fig. 6 Relation between tensile strength and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of BKP and oxidized HP.

○ : PA-bleached pulp,
 ● : Multistage bleached pulp
 — : NBKP, : LBKP
 - - - : Oxidized NHP,
 - · - · : Oxidized LHP

Fig. 7 Relation between burst factor and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of BKP and oxidized HP.

○ : PA-bleached pulp,
 ● : Multistage bleached pulp
 — : NBKP, : LBKP
 - - - : Oxidized NHP,
 - · - · : Oxidized LHP

間の結合強度が非常に高く、ヘミセルロースの組成、含量及び重合度が繊維間結合強度に大きな影響を与えることよることが挙げられている⁹⁾。しかし、漂白法の違いによる晒パルプシートの強度の変化に対する解析については定説はなく、パルプ組成の変化とパルプの機械的強度の関係について満足いく結果は得られていないようである。晒パルプシートの強度に及ぼすヘミセルロースの効果を知る一つの方法として、パ

Fig. 8 Relation between tear factor and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of BKP and oxidized HP.

○ : PA-bleached pulp,
 ● : Multistage bleached pulp
 — : NBKP, : LBKP
 - - - : Oxidized NHP,
 - · - · : Oxidized LHP

Fig. 9 Relation between folding end and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of BKP and oxidized HP.

○ : PA-bleached pulp,
 ● : Multistage bleached pulp
 — : NBKP, : LBKP
 - - - : Oxidized NHP,
 - · - · : Oxidized LHP

ルプ中にヘミセルロースをほとんど含まないリンターパルプをPA気相漂白又は多段漂白して得たパルプシートの強度と粘度の関係を調べた(図1, 2, 3, 4)。

晒リンターパルプシートの裂断長, 比破裂強さ, 比引裂強さ及び耐折強さは, パルプの粘度とそれぞれ一定した相関関係を示し, 晒白法の違いによってパルプのシート強度変化と粘度変化の間に特徴は認められなかった。BKP と比べると, リンターパルプは, 特に, 対折強さは弱かった。リンターパルプシートの機械的強度はセルロースの重合度と密接な関係があることを示唆する結果が得られた。セルロース繊維の引張強さを構成する主な因子としては, セルロースの主原子価結合と副原子価結合とが考えられる。主原子価結合は重合度に関係し, 副原子価結合はセルロースの配列性に関係するといわれている¹⁰⁾。実験結果から, PA 気相漂白又は多段漂白して得た晒リンターパルプのシート諸強度が, セルロース解重合, 主原子価結合の酸化開裂によって主要な影響をうけることがわかった。

3.2 BKP の粘度とペントーサン含量の関係

PA 気相漂白又は多段漂白して得た, N又はLBKPの粘度とペントーサン含量を示す図5の結果によると, 漂白条件の変化によるBKPの粘度変化は, 晒パルプ中のペントーサン含量の変化より著しく, 2つの測定値の間には相関関係は存在しなかった。また, 過激な漂白条件下では, 粘度低下は著しかった。BKPのペントーサン含量はパルプの種類によって大きく違っていた(NBKP 4.5~5.5%, LBKP 13.5~17.0%)。漂白中におけるペントーサン量の変化は, 漂白法に関係なく著しくなかった。多段漂白法の方が, PA 気相漂白したときよりペントーサンの酸化溶出はやや多く, LKPの方がNKPより漂白中にペントーサンを溶出しやすかった。

3.3 BKP のシート強度と粘度の関係

漂白条件をかえて多段漂白又はPA気相漂白した, KPと酸化HPの各シートの機械的強度と粘度の関係を調べた結果, PA気相漂白したLHP以外のN又はLBKPと酸化NHPの裂断長, 比破裂強さ, 比引裂強さと耐折強さは, パルプ粘度の増加と共に強くなった(図6, 7, 8, 9)。しかし, リンターパルプの場合にみられるような, 粘度と機械的強度の間に一定した相関関係は認められなかった。粘度変化によるこれらのパルプシートの強度の増加量は, 漂白法に関係なく, LBKPと酸化LHPよりはNBKPと酸化NHPの方が著しかった。また, 同じ粘度を示す酸化NHPとLHPは, N又はLBKPよりは機械的強度が強かった。しかし, 同じ粘度を示すNBKPと酸化NHPのシート諸強度は, 漂白法の違いによる差は少なく, ほぼ同じ値を与えた。それに反し, LBKPの場合では, PA気相漂白のときよりも多段漂白の方がパルプシー

トの機械的強度は, はるかに大きかった。漂白中におけるリンターパルプ, KP及びHPのシートの諸強度と粘度の変化を比較検討すると, 解重合のほかに, 他の要素, 例えば, 繊維相互の接着状態の変化を考えなくては, 分析結果を説明することが出来ないことがわかった。N又はLHPの諸強度は, 条件をかえてPA気相漂白又は多段漂白処理して得た酸化HPのシート強度を結んで延長した曲線上に存在することと酸化HPのペントーサン量の変化を考えると, 漂白中に起るパルプ中のペントーサンの酸化溶出が, 繊維間の接着面積と接着強度に大きな影響を与えることが考察される。LHPのPA気相漂白の場合だけが, パルプの粘度と強度の間に異常な関係を示した。

LKPとLHPの多段漂白では, 測定した範囲内でパルプシートの諸強度と粘度の間にほぼ直線的な関係が認められた。しかし, PA気相漂白又は多段漂白したNKPとNHP, 及びPA漂白したLHPとLKPでは, 2つの測定値の間に一定した相関関係は存在しなかった。PA気相漂白KPの機械的諸強度が, 多段漂白KPのそれより著しく弱い主な原因は, PA気相漂白の方が, 多糖類主鎖の酸化分裂によってパルプ繊維の強度低下を起しやすくなるものと考えるのが妥当であろう。

3.4 晒パルプのシート強度とペントーサン含量の関係

戸田ら⁹⁾は, BSP及びBKPの抄紙性を比較した結果, パルプ中のアルカリ易溶性ヘミセルロース含量, 特にウロン酸含量がパルプの膨潤性と密接な関係があり, 乾燥パルプシートの繊維間結合面積並びに引張及び破裂強さに大きく影響することを認めている。また, パルプ密度は繊維間結合面積と密接な関係があり, パルプシートの強度と一定した相関関係を示すといわれている。粘度を異にする各晒パルプのペントーサン含量とパルプシートの裂断長, 比破裂強さ, 比引裂強さ及び耐折強さ相互の関係を求めた結果によると, PA気相漂白処理したLHPを除いた他の晒パルプでは, ペントーサン含量の増加とともに上記の諸強度は増加し, 2つの値の間に比例関係が成立した(図10, 11, 12, 13)。NKPとNHPの場合では, PA気相漂白と多段漂白に関係なく, パルプシートの機械的強度とペントーサン量は同じ直線上にプロットされた。同じペントーサン含量をもつパルプシートの強度は, NKPの方がNHPより大きかった。それに反し, LKPでは, 漂白法によってペントーサン量と機械的強度の関係が異なった直線関係を示した。ペントーサン量が同じ晒パルプでは, 多段漂白法で漂白したLKPの方が,

Fig. 10 Relation between tensile strength and pentosan content of BKP and oxidized HP.

○ : PA-bleached pulp,
 ● : Multistage bleached pulp
 — : NBKP, : LBKP
 - - - : Oxidized NHP,
 - · - · : Oxidized LHP

Fig. 11 Relation between burst factor and pentosan content of BKP and oxidized HP.

○ : PA-bleached pulp,
 ● : Multistage bleached pulp
 — : NBKP, : LBKP
 - - - : Oxidized NHP,
 - · - · : Oxidized LHP

PA 気相漂白したものよりパルプのシート強度は強かった。NBKP では、LBKP の場合よりはペントーサン含量変化によるパルプシート強度の変化は著しかった。しかし、LHP を PA 気相漂白して得た酸化パルプシートの強度とペントーサン量の間に直接関係は成立しなかった。この原因については不明である。

以上述べたことから、晒パルプの機械的諸強度は、パルプ中のペントーサン含量と密接な関係をもつことが理解されるが、パルプの種類及び漂白法で残留ペ

Fig. 12 Relation between tear factor and pentosan content of BKP and oxidized HP.

○ : PA-bleached pulp,
 ● : Multistage bleached pulp
 — : NBKP, : LBKP
 - - - : Oxidized NHP,
 - · - · : Oxidized LHP

Fig. 13 Relation between folding end and pentosan content of BKP and oxidized HP.

○ : PA-bleached pulp,
 ● : Multistage bleached pulp
 — : NBKP, : LBKP
 - - - : Oxidized NHP,
 - · - · : Oxidized LHP

トーサンの量及び性状が異なることが、上に述べたような違いを生じた主な原因と解釈される。

LBKP 又は酸化 LHP のペントーサン含量が、

Fig. 14 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from PA-bleached NKP with 5% KOH.

Fig. 15 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from PA-bleached LKP with 5% KOH.

NBP の場合より 3 倍程度多いにもかかわらず、ペントーサンのパルプシート強度に寄与する割合が少ないのは、LP が短繊維であって、充分繊維間の接着効果を発揮出来ないことによるものと考えられる。

3.5 晒パルプ中に含まれるヘミセルロースの分子量分布

KP と SP の機械的強度は、パルプ中のヘミセルロースの量だけでなく、MW が関係すると戸田¹¹⁾は言っている。パルプシート強度を支配する因子のうち、繊維間結合（結合強度と結合面積）が最も重要であるとする戸田の説⁹⁾¹¹⁾によれば、ヘミセルロースの高重合度のもの程結晶化し難く、結晶化しても結晶化度が低いために、繊維間の接着を高めることになる。また、結合面積と密接な関係があるパルプシートの密度が、沝水度及びヘミセルロース含量に関係なく、シート強度の対数と高い相関で回帰直線を示すといわれている¹²⁾¹³⁾。しかし、漂白過程におけるパルプ中のヘミセルロースの含量及び分子量分布の変化とパルプシートの機械的強度の関係を調べた例は少ない。

晒パルプ中のヘミセルロースの重合度が、パルプシート強度に及ぼす影響を知るために、PA 気相漂白と多段漂白した N 又は LBKP（粘度及び機械的強度が著しく異なる晒パルプ）を 5% KOH で抽出して得た

Fig. 16 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from multi-stage bleached NKP with 5% KOH.

Fig. 17 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from multi-stage bleached LKP with 5% KOH.

ヘミセルロースの分子量分布状態を Sephadex G-50 カラムを使って調べた（図 14～17）。また、酸化 NHP 及び LHP よりヘミセルロースを分離して、同じように分子量分布状態を調べた。

その結果によると、シート強度の低い晒 KP から得たヘミセルロースは、高分子量区分の流出位置が酸化前の HP の場合よりはやや低分子側に移行し、高分子区分に対する低分子区分の量的な割合が増加していた。多段漂白よりは、PA 気相漂白した方が、パルプ中のヘミセルロースは分解しやすく、低分子区分の量的割合が多かった。また、LKP の多段漂白では、酸化ヘミセルロースの低分子区分が溶出されやすいために、LBKP 中の低分子ヘミセルロース量は、他の晒パルプの場合と比べると著しく少なかった。

NKP の場合に、漂白法に関係なく、酸化の程度を異にする晒パルプの強度とペントーサン含量の間に相関関係が認められたことと、多段漂白と PA 気相漂白で粘度がほぼ等しい NBKP 中に存在するヘミセルロースの分子量分布がほぼ同じであったことから、パルプシート強度にペントーサン含量の変化が大きく寄与することが考えられる。それに反し、PA 気相漂白又

は多段漂白した LKP では、パルプ中のヘミセルロース分子量分布が著しく違っていた。このことが、LBKP のシート強度が漂白法によって著しく異なる主な原因であると推察される。

4. 結 び

PA 気相漂白と多段漂白した、白色度 78~90% を示す N 又は LBKP のそれぞれのペントーサン含量はほぼ等しいが、しかし、晒パルプの粘度とシート強度は、漂白法によって著しく異なっていた。反応条件をかえて、PA 気相漂白又は多段漂白したリンターパルプ、KP と HP の粘度、ペントーサン含量及びヘミセルロースの分子量分布状態を調べ、これらの要素が晒パルプシートの機械的性質に及ぼす影響について考察した。その結果、次のことが明らかになった。

(1) ヘミセルロースの影響のないリンターパルプでは、PA 気相漂白と多段漂白に関係なく、酸化パルプのシート強度と粘度の間に比例関係が成立し、セルロース主鎖の解重合が、パルプシートの強度に最も大きな影響を与えた。

(2) しかし、N 又は LBKP と酸化 N 又は LHP の粘度とシート強度の間には、一定した相関関係はみられなかった。PA 気相漂白又は多段漂白した NKP と NHP で、同じ粘度を示す晒パルプでは、ペントーサン含量が多い酸化 NHP の方が NBKP よりパルプシート強度は大きかった。同じ傾向は、LBKP と酸化 LHP の間でもいえるが、PA 気相漂白した LKP では、粘度が増加すると、シート強度は逆に低下した。このことから、BKP のシート強度は、セルロースの主鎖の解重合とペントーサン含量の変化によって影響を受けることがわかった。

(3) PA 気相漂白又は多段漂白した NKP と NHP では、僅かなペントーサン含量の変化で、シート強度は著しく変化し、2 つの測定値の間に比例関係が認められた。この関係は、漂白法よりはパルプの種類によって影響を受けやすかった。PA 気相漂白した LHP 以外の PA 気相漂白した LKP と多段漂白を行った LKP 及び LHP の場合でも、晒パルプのペントーサン含量とシート強度の間に一定した相関関係が成立した。NBKP 及び酸化 NHP と違って、2 つの値の関係は、パルプの種類よりは漂白法によって大きく変化した。

(4) 酸化の程度を異にする N 又は LBK から抽出したヘミセルロースの分子量分布が、パルプシート強度に及ぼす影響を定性的に考察した結果、シート強度の弱い BKP ほど、パルプ中のヘミセルロースに低分子区分が多かった。PA 気相漂白して得た N 又は

LBKP には、多段漂白して得た BKP より、ヘミセルロースの低分子区分が多く含まれていた。しかし、多段漂白して得た LBKP のヘミセルロースの分子量分布は、漂白の程度の違いによって余り著しい差は認められなかった。晒パルプシートの諸強度と比較検討すると、晒パルプ中のペントーサン含量とヘミセルロースの低分子区分の量が、パルプの種類及び漂白法によって異なり、これらの量的変化が N 又は LBKP のシート強度に大きな影響を与えることがわかった。

謝 辞

実験に使用したリンターパルプは四国製紙株式会社から、UKP は大王製紙株式会社の好意で分譲をうけた。また、パルプシートの機械的強度の測定には、愛媛県製紙試験場場長前松陸郎氏にお世話になった。併せて謝意を表します。

文 献

- 1) 大久保克美, 石川久雄, 木材誌, 20, 127 (1974).
- 2) 上野桂助, 紙の強度, 丸善株式会社 (1973) p. 9, 20, 24, 66.
- 3) 武祐一郎, 太田陸之, 八十島治雄, 紙パ技協誌 18, 73 (1964).
- 4) 武 祐一郎, 小島幸雄, 紙パ技協誌 19, 385 (1965).
- 5) J.L.Minor and N.Sanyer, Tappi 57 (No. 5) 120 (1974).
- 6) J.L.Minor and N.Sanyer, Tappi 57 (No. 2) 109 (1974).
- 7) F.P.Greenspan, J.Am.Chem. Soc., 98, 907, (1946).
- 8) 大久保克美, 沖 妙, 石川久雄, 紙パ技協誌, 29, 127 (1975).
- 9) B.L.Browning; "Methods of Wood Chemistry" 2, Interscience Publishers (1969) p. 568.
- 10) J.W.Collins and A.A.Webb, Tappi 55, 1335 (1972).
- 11) 戸田久昭, 木島常明, 浜田忠平, 紙パ技協誌, 15, 109, 255, 322 (1961).
- 12) 白田誠人, 池田成生, ハイメ, R, ナバロ, 中野準三, 右田伸彦, 紙パ技協誌, 20, 257 (1966).
- 13) 戸田久昭, 木島常明, 紙パ技協誌, 15, 662 (1961).

× × × ×