過酢酸気相漂白した BSP の強度特性について*

大久保克美**, 沖 妙**, 石川久雄**

On the characteristic mechanical properties of sulfite pulp bleached with peracetic acid in vapor phase

Katsmi Ookubo, Tae Oki and Hisao Ishikawa

In order to elucidate the mechanical properties of bleached sulfite pulp, NUSP and LUSP were bleached with peracetic acid (PA) in vapor phase under the following conditions :

Chemicals addition on pulp, 10 to 32% ; DAISERU stabilizer addition on pulp, 0.018% ; pulp consistency, 33% ; temperature, 90°C ; pH 4 ; bleaching time, 60 min for NUSP and 30 min for LUSP.

Viscosity of BSP thus obtained was 4 to 16 cp, and the brightness was 86 to 94% GE. Comparison between the sheet strengths and pentosan content or viscosity of BSP prepared under above conditions was also carried out. The results are summarized as follows :

1. NUSP and LUSP were more easily bleached than NUKP or LUKP by PA-bleaching in vapor phase. Brightness of both SP, bleached with PA in vapor phase, was 5 to 8% GE higher than that of multistage-bleached SP at the equal pulp viscosity.

2. The decrease in tensile strength, burst factor, tear factor and folding end. of linter pulp during PA- or multistage-bleaching was attributed to decrease viscosity of the pulp in a cupri ethylenediamine solution.

On the other hand, sheet strengths of PA- or multistage-bleached NSP and LSP at the equal freeness increased proportionally with increasing pentosan content in the bleached pulps, except folding end. of multistage-bleached NSP sheet.

3. The elution pattern of gel filtration of hemicellulose, isolated from NSP with 5% KOH solution, was found to unchange hardly during multistage- or PA-bleaching in vapor phase. Whereas hemicellulose in LSP was partially degraded to lower molecular part during both bleaching. The lower molecular content of hemicellulose in the PA-bleached LSP was more than that in the multistage-bleached pulp.

4. Tensile strength and burst factor of PA- or multistage-bleached pulp increased proportionally with increasing sheet density of each bleached pulp at the equal freeness. The sheet strengths of PA- or multistage bleached KP were stronger than that of BSP at the equal sheet density. From the facts described above, it is assumed that the decrease of DP of polysaccharides in BSP is reduced the sheet strengths of the BP, and also, that the strengths are greater affected by the amounts of pentosan and lower molecular part of hemicellulose in the pulps.

* 本報をパルプ漂白に関する研究 第6報 パルプの過酢酸気相漂白に関する研究(第4報)とする。

前報: 紙パ技協誌, 30, 281 (1975) 本報で述べた結果は第26回日本木材学会大会(静岡)(昭和51年4月)で発表した。

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

1. 結 言

過酢酸 (PA) 安定剤 (ダイセル安定剤, キレスパール 7 G 又はジピコリン酸) の存在下で, パルプ濃度 33%, パルプ当りの PA 添加量 22~23%, pH 4, 90°C で UKP を PA 気相漂白すると, 白色度 90% の晒パルプが高収率で得られることを先きに報告した¹⁾。また, PA 気相漂白及び多段漂白した KP のシート強度は, 漂白法及び漂白条件に関係なく, 晒パルプのペントサン含量との間に一定した相関関係を示し, 漂白によるシート強度の低下にヘミセルロースの低分子化も関与していることを明らかにした²⁾。しかし, リンターパルプでは, 漂白法及び漂白条件に無関係にシート強度と粘度の間に相関関係が成立することが認められた³⁾。

今回は, USP を使って条件を変えて PA 気相漂白又は多段漂白を行ない, PA 気相漂白の最適条件を決定するかたわら, 2つの方法で得た晒パルプシートの機械強度を比較検討し, 晒パルプシートの機械強度に大きな影響を及ぼす諸因子について考察した。

2. 実験の部

2.1 パルプ試料

溶解パルプ用の NUSP (日本産マツ SP, K 価 10) と LUSP (日本産, 外材各種広葉樹混合 SP, K 価 8) を使用した。

2.2 PA 気相漂白

PA 溶液は前報²⁾で述べたと同じ方法で調製した。パルプ濃度 33%, パルプ当りの PA 添加量 10~32%, ダイセル安定剤添加量 0.018%, pH 4, 90°C で 30~

60 分間末晒パルプを PA 気相漂白した。その結果, 白色度 87~100%, パルプ粘度 4~16 cp の N 又は LBSP が得られた。

比較試験のために, 前報²⁾で述べたと同じ条件で PA 気相漂白したリンターパルプ, と KP も実験に使用した。

2.3 多段漂白

NUSP と LUSP の漂白条件は表 1 に示す。パルプ当りの薬品添加量を変えて C, E, H の 3 段漂白を行ない, 白色度 86~94% とパルプ粘度 4~13 cp を示す N 又は LBSP を得た。

同時に, 前報²⁾で述べたと同じ方法で 5 段漂白したリンターパルプ, と KP も実験に供した。

2.4 BSP の品値試験

上記の条件で PA 気相漂白又は多段漂白して得た BSP の白色度, 粘度, ペントサン含量及び晒パルプシートの機械諸強度は, 先きの報告¹⁾で述べたと同じ方法で求めた。

シート密度の測定は, 相対湿度 $65 \pm 2\%$, 温度 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ のもとで 4 時間放置し, 平衡状態に達した手抄晒パルプシートから $10 \times 10 \text{ cm}$ の大きさのシートを切り取り, 5 枚重ねて厚さと重量を求める方法で行なった³⁾。

2.5 ヘミセルロースの分子量分布状態の測定

PA 気相漂白または多段漂白して得た粘度の異なる N 又は LBSP から, 5% KOH 溶液でヘミセルロースを抽出し, アセトンで分別, 精製した²⁾。NBSP から得たヘミセルロース 40 mg は N/10-NaOH 5 ml に加え, 室温で 30 分間攪拌し, 更に, 水 5 ml を加えて 30 分間攪拌し溶解した。また, LBSP のヘミセル

Table 1 Bleaching conditions of multistage process for NUSP and LUSP.

Sequense	C	E	H
Consistency (%)	3	10	10
Temp., ($^\circ\text{C}$)	15	50	30
Time (hr)	1	1	1
Charge, kg/ton, active Cl	60 for NUSP 30 for LUSP		15 for NUSP 7.5 for LUSP
Charge, kg/ton, NaOH		20	15 for NUSP 7.5 for LUSP
Final pH	2	11	12

Fig. 1 Relation between brightness of BSP and bleaching time.
 ■; NBSP, □; LBSP
 Conditions: Pulp consistency, 33%;
 PA addition, 10%; DAISERU stabilizer
 addition, 0.018%; pH 4; 90°C.

Fig. 2 Relation between brightness of BSP and PA addition.
 ■; NBSP, □; LBSP
 Conditions: Pulp consistency, 33%;
 DAISERU stabilizer addition, 0.018%
 Bleaching time, NBSP 60 min, LBSP
 30 min; pH 4; 90°C.

ローズ 40 mg は dimethyl sulfoxide 5 ml 中で、室温で一時間攪拌し、水 5 ml を加えて一時間攪拌して溶解した。各ヘミセルロース溶液は、Sephadex G-50 カラム (25×2.7 cm) を使って、ゲル濾過し、ヘミセルロースの分子量分布状態を調べた¹⁾。

Fig. 3 Relation between brightness and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of NBSP.
 ○; PA-bleaching in vapor phase
 ●; Multistage-bleaching

Fig. 4 Relation between brightness and viscosity in a cupri ethylenediamine solution of LBSP.
 ○; PA-bleaching in vapor phase
 ●; Multistage-bleaching

3. 結果及び考察

3.1 USP の PA 気相漂白

USP の PA 気相漂白の最適条件を決めるため、UKP の PA 気相漂白の場合と同じ条件でパルプ濃度 33%, pH 4, 90°C でパルプ当りの PA 添加量を 10% として、経時的に USP を漂白し、晒パルプの白色度を求めた (図 1)。UKP¹⁾²⁾ と比べると、USP はた

Fig. 5 Relation between tensile strength and viscosity in cupri ethylenediamine solution of BSP.

○; PA-bleaching in vapor phase
●; Multistage-bleaching

Fig. 6 Relation between burst factor and viscosity in cupri ethylenediamine solution of BSP.

○; PA-bleaching in vapor phase
●; Multistage-bleaching

Fig. 7 Relation between tear factor and viscosity in cupri ethylenediamine solution of BSP.

○; PA-bleaching in vapor phase
●; Multistage-bleaching

Fig. 8 Relation between folding end and viscosity in cupri ethylenediamine solution of BSP.

○; PA-bleaching in vapor phase
●; Multistage-bleaching

やすく漂白され、NUSP では約 50 分、LUSP では約 30 分で晒パルプはそれぞれ最高白色度 92%, 86% に達した。同じ条件下では、NUSP は LUSP よりも最高白色度に到達するまでに 2 倍の時間を必要とした。この結果に基づいて、漂白時間を NUSP では 1 時間、LUSP では 30 分とし、パルプ当りの PA 添加量のみ変えて、2 つの USP を PA 気相漂白した。図 2 に示す結果から明らかなように、同じ PA 添加量で漂白すると、NBSP の方が白色度が 2% 程度高い値を与えた。また、上記の条件で白色度 90% の晒パルプを得るに必要とする PA 添加量は、NUSP では 11%, LUSP では 13% でよかった。PA 気相漂白で白色度 90% の N 又は LBKP を得るに必要な PA 添加量 (22%)¹⁾ と比較すると、NUSP では 11%, LUSP では 9% 少ない PA 添加量でよかった。一般に、多段漂白では NUKP は LUKP よりも難漂白性である⁴⁾ が、USP の PA 気相漂白では、LUSP の方が NUSP よりもやや難漂白性であった。

3.2 晒パルプの白色度と粘度の関係

条件を変えて PA 気相漂白又は多段漂白して得られる BSP の白色度と粘度の関係を図 3, 4 に示す。PA 気相漂白して得た N 又は LBSP は、多段漂白して得たものよりは、同じパルプ粘度で高い白色度を示した。同じ白色度で比較すると、PA 気相漂白後の晒パルプの方がより高いパルプ粘度を与えた。

3.3 BSP のシート強度とパルプ粘度との関係

PA 気相漂白又は多段漂白した SP の裂断長、比破裂強さ、比引裂き強さと耐折強さは、パルプ粘度が上昇するに従って増加した (図 5, 6, 7, 8)。漂白に

Table 2 Viscosity and pentosan contents of BSP.

PA-bleaching in vapor phase			
NBSP		LBSP	
Viscosity (cp)	Pentosan (%)	Viscosity (cp)	Pentosan (%)
16.5	2.7	13.7	5.5
13.2	2.6	11.9	5.3
10.6	2.5	8.7	5.0
8.8	2.4	6.7	4.8
6.1	2.3	4.3	4.5
4.7	2.3		
Multistage-bleaching			
NBSP		LBSP	
Viscosity (cp)	Pentosan (%)	Viscosity (cp)	Pentosan (%)
11.9	2.8	11.8	5.1
10.6	2.8	10.2	5.0
6.8	2.7	8.0	4.9
5.1	2.5	7.3	4.8

Table 3 Viscosity and pentosan contents of BKP.

PA-bleaching in vapor phase			
NBKP		LBKP	
Viscosity (cp)	Pentosan (%)	Viscosity (cp)	Pentosan (%)
11.9	5.2	20.0	17.3
8.9	5.2	10.3	17.2
6.4	5.1	8.2	16.8
5.2	5.0	6.8	16.2
3.7	4.2	3.6	14.1
Multistage-bleaching			
NBKP		LBKP	
Viscosity (cp)	Pentosan (%)	Viscosity (cp)	Pentosan (%)
18.5	5.4	14.7	17.3
13.0	5.4	11.1	17.3
8.7	5.1	9.9	17.2
6.5	4.9	7.4	16.9
3.6	4.8	5.5	16.1
		4.0	16.1

Fig. 9 Relation between sheet strength and pentosan content of BSP.

○ or △; PA-bleaching in vapor phase ● or ▲; Multistage-bleaching

Fig. 10 Relation between sheet strength and pentosan content of BSP.

○ or △; PA-bleaching in vapor phase ● or ▲; Multistage-bleaching

よって、粘度低下を起した BSP ほど、シート諸強度の減少は著しいが、粘度と強度との間に一定した相関関係は認められなかった。NBSP は LBSP よりも同一粘度でより強いシート諸強度を示した。また、パルプ粘度が同じ場合、NBSP 又は LBSP のシート強度は漂白法の違いによって余り変らなかった。リンターパルプシートの機械強度はパルプ粘度と密接な関係があり、漂白によるリンターパルプのセルロースの解重合がシート強度に主要な影響を与えること²⁾と漂白

法に関係なく過度に漂白した SP ほどシート強度の低下が著しいことから、BSP の場合でも、BKP と同様²⁾に晒パルプのシート強度の低下に多糖主鎖の酸化解重合が大きく関与するものと考えられる。

3.4 BSP のシート強度とペントサン含量との関係

SP 中に含まれるペントサン含量は KP のそれと比較して一般に少ない⁵⁾。PA 気相漂白又は多段漂白した KP¹⁾ と SP のペントサン含量を比較すると、

Fig. 11 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from PA-bleached NSP with 5% KOH.

Fig. 12 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from multi-stage-bleached NSP with 5% KOH.

Fig. 13 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from PA-bleached LSP with 5% KOH.

Fig. 14 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from multi-stage-bleached LSP with 5% KOH.

NBSP では NBKP の約 1/2 量のペントサンを, LBSP では LBKP の約 1/3 量のペントサンが含まれていた (表 2, 3)。

漂白条件を変えて作った粘度を異にする各 BSP のペントサン含量と晒パルプシートの裂断長, 比破裂強さ, 比引裂き強さ及び耐折強さの関係を求めた。図 9, 10 から明らかなように, 多段漂白した NSP の耐折強さ以外の晒パルプのシート強度は, ペントサン含量との間で一定した相関関係を示した。PA 気相漂白した NBSP は, 多段漂白したものよりはペントサン含量が同じときにより強いシート諸強度を与えた。LBSP のペントサン含量と裂断長, 比破裂強さ, 比引裂き強さ及び耐折強さとの間でも一定した相関関係が認められた。しかし, NBSP の場合と異なり, ペントサン含量に対するシート諸強度は漂白法によって大差はなかった。

3.5 BSP ヘミセルロースの分子量分布状態

Jørgensen⁶⁾, 戸田⁷⁾ は, トドマツ又はカバの BSP と BKP から, 5% KOH 溶液で抽出したヘミセルロースの組成と平均重合度を調べている。その結果によると, BKP から抽出されるヘミセルロース

は, BSP のそれと比べてグルコマンナンとウロン酸含量は少ないが, キシラン含量は多く, 特に, カバ BKP のキシラン含量が著しく多いことを明らかにした。更に, 2 つの晒パルプの大きな違いは, トドマツ及びカバの BSP から抽出されるヘミセルロースは, 58~62 の平均重合度であるのに反して, BKP から得られるヘミセルロースの重合度は 120~124 で, 高い重合度を示した。また, 抄紙の際に, BKP からのヘミセルロースを添加したパルプシートの方が, BSP のヘミセルロースを添加したものより強い裂断長と比破裂強さを与えることがわかっている⁷⁾。PA 気相漂白又は多段漂白した N 及び LBSP から 5% KOH 溶液で抽出されるヘミセルロースを, Sephadex G-50 カラムを使ってゲル透過し, 分子量分布状態を調べた結果, PA 気相漂白又は多段漂白して得た NBSP から分離したヘミセルロースの分子量分布は, 漂白法及びパルプ粘度の違いによってほとんど変化は認められなかった (図 11, 12)。しかし, 2 つの方法で漂白した LSP ではパルプ粘度の低い BSP から得たヘミセルロース中には, 高粘度の BSP から得たものより低分子量区分の量が多く含まれていた (図 13, 14)。ま

Fig. 15 Relation between sheet strength and sheet density of NBSP.

—; PA-bleaching in vapor phase, ---; Multistage-bleaching

Fig. 16 Relation between sheet strength and sheet density of LBSP.

—; PA-bleaching in vapor phase, ---; Multistage-bleaching

た、多段漂白よりは PA 気相漂白した BSP の方が低分子区分のヘミセルロースの量が多かった。以上述べたことから、LBSP 中のヘミセルロースよりは NBSP ヘミセルロースの方が、PA 気相漂白又は多段漂白によって解重合を起こしにくく、晒パルプの種類及び漂白条件によってヘミセルロースの分子量分布状態に違いがあることがいえる。

3.6 シート密度と強度との関係

パルプシートの密度と機械強度の間に密接な関係があることは、既に Nadman ら⁹⁾ により見出されている。最近、平林⁹⁾ は、パルプ中に含まれるヘミセル

ロース含量及び含水度に無関係に、パルプシートの裂断長、比破裂強さ、耐折回数、対数及びヤング係数はそれぞれパルプのシート密度との間に比例的な関係をもっていることを報告している。

PA 気相漂白又は多段漂白した NBSP では、耐折強さを除いた他のシート諸強度はシート密度との間に比例関係があり、シート密度が増加すると諸強度は強くなった (図 15)。LBSP の場合でも、漂白法に関係なくパルプシートの機械諸強度と密度の間に一定した相関関係が認められた (図 16)。

平林⁹⁾、Malmberg¹⁰⁾ は叩解度を異にしたパルプ

シートの比引裂強さは、シート密度 0.5~0.6 付近で極大点が存在することを明らかにした。しかし、著者らが行なった晒度を異にした BSP の場合で叩解度が同じパルプシートでは、このような現象は認められなかった。種々の条件で PA 気相漂白又は多段漂白したリンターパルプ、N 又は LBKP の各シートの裂断長及び比破裂強さとシート密度の間には、一定した相関関係があり、漂白法の違いよりは晒パルプの種類とパルプシート密度の大小によってこれらのシート強度が変化することが考えられる(図 17, 18)。リンターパルプシートでは、2つのシート強度とシート密度の関係は、漂白法に関係なく、ほぼ同じ直線上に分布していた。

図 15, 16, 18 にまとめた BKP 又は BSP シートの機械強度と密度の関係を比較対比した結果、NBKP と NBSP では漂白法により、パルプシートの密度と裂断長又は比破裂強さの間に、それぞれ一定の相関関係がみられた。同じことは、LBKP 又は LBSP のシート密度と裂断長又は比破裂強さの間でも認められた。BKP と BSP を使って求めたシート強度と密度との関係は、LBSP 又は LBKP の方が NBSP と NBKP の場合よりは漂白法に関係なく近似した結果を与えやすかった。

BKP と BSP のシート強度をほぼ同じシート密度で比較すると、BKP の方がより強いシート強度を与えた。BKP の方がより多くのペントサンを含み、5% KOH で抽出される BKP のヘミセルロース中の低分子量区分の量が BSP の場合より少ないこと²⁾か

ら、同じ密度での繊維間結合の強さは BKP の方が BSP よりも強いといえよう。

4. 結 び

USP をパルプ濃度 33%, ダイセル安定剤添加量 0.018%, pH 4, 90°C, PA 添加量 10~32% で NUSP は 60 分間, LUSP は 30 分間気相漂白し、パルプ粘度 4~16 cp を示す種々の BSP (白色度 87~100%) を得た。同時に、多段漂白(C, E, H)して得た BSP と比較しながら、各パルプの粘度、ペントサン含量、

Fig. 17 Relation between sheet strength and sheet density of bleached linter pulp.

○; PA-bleaching in vapor phase
●; Multistage-bleaching

Fig. 18 Relation between sheet strength and sheet density of BKP.

○; PA-bleached NKP ●; Multistage-bleached NKP
△; PA-bleached LKP ▲; Multistage-bleached LKP

パルプシートの密度が機械強度に及ぼす影響を検討した結果、次に述べる事が明らかとなった。

1. USP の PA 気相漂白は、UKP よりはたやすく、上に述べた条件下でパルプ当りの PA 添加量が 10～11% で PA 気相漂白すると、白色度 90% の NBSP が得られた。LUSP では同じ白色度を得るにはパルプ当り 13～14% の PA 添加量を必要とした。

PA 気相漂白して得た BSP は、同じパルプ粘度では多段漂白した SP より高い白色度を与えた。また同じ白色度の BSP では、PA 気相漂白の方が多段漂白したものより高い粘度を示した。

2. PA 気相漂白又は多段漂白して得た N と LBSP は、パルプ粘度の増加とともにシート強度は増加するが、両者の間に一定した相関関係は認められなかった。他方、同じ方法で漂白した N と LSP のペントサン含量は、多段漂白した NSP の耐折強さを除いた他のパルプシート強度と相関関係があり、晒度が進むとパルプのペントサン含量及びシート強度はともに減少した。

3. PA 気相漂白又は多段漂白した NSP を 5% KOH 溶液で抽出、分離したヘミセルロースの分子量分布状態は晒度及び漂白法の違いによって余り変わらなかった。しかし、LBSP では、低粘度のパルプから得たヘミセルロースの方が、高粘度のパルプから得たそれより低分子区分が多く含まれていた。

4. 種々の条件で PA 気相漂白または多段漂白して得た晒リンターパルプ、BKP と BSP の裂断長又は比破裂強さとパルプシート密度の関係を比較検討した結果、リンターパルプは BKP や BSP よりシート密度は小さかった。漂白法に無関係に裂断長又は比破裂強さと、シート密度の間に一定した相関関係が認められた。また、BSP と BKP の場合でも、パルプシートの密度と裂断長又は比破裂強さは、それぞれ一定の相関関係を示し、漂白法の違いによってこの関係は異なっていた。同じシート密度を持つ BKP と BSP では、前者の方が後者よりはシート強度は強かった。

以上述べた結果から、リンターパルプのシート諸強

度がパルプ粘度の低下にともなうシート密度の変化によって直接影響を受けるのに反し、BSP 及び BKP では、漂白中に起る晒パルプの粘度変化よりは、ヘミセルロース含量によってパルプシート強度は著しく変化した。また、これらの晒パルプシートの裂断長と比破裂強さがシート密度と密接な関係をもつことから、シート密度は、各晒パルプのペントサン含量によって変化することが考察される。その他に、漂白法、晒度の違いがペントサン含量及びヘミセルロースの分子量分布状態を変え、二次的にパルプシートの密度に変化をもたらしうことが、実験結果から考えられる。

謝 辞

実験に使用した SP は山陽国策パルプ株式会社の好意で分譲を受けた。また、パルプシートの機械強度の測定に協力していただいた愛媛県製紙試験場・前松陸郎氏に深謝する。

文 献

- 1) 大久保克美, 沖 妙, 石川久雄: 紙パ技協誌, **29**, 127 (1975)
- 2) 大久保克美, 沖 妙, 石川久雄: 紙パ技協誌, **30**, 281 (196)
- 3) 武祐一郎, 鈴木 豊, 薬科珍郎, 竹下 寛: 紙パ技協誌, **16**, 421 (1962)
- 4) パルプ処理及び漂白: 紙パ技術協会編 (1963) p. 307
- 5) G. Annergren, S. A. Rydholm and S. Vardheim: Svensk Papperstidn., **66**, 196 (1963)
- 6) Jørgensen: Fundamental of papermaking fibers, (1958) p. 107~108
- 7) 戸田久昭, 木島常明, 浜田忠平: 紙パ技協誌, **15**, 322 (1961)
- 8) S. A. Rydholm: Pulping processes, Interscience publishers (1965) p. 1142~1144
- 9) 平林靖彦, 田島俊雄: 木材誌, **19**, 335 (1973)
- 10) B. Malmberg: Svensk Papperstidn., **65**, 911 (1962), **67**, 69 (1964)