紙のこわさについて (第2報)

こわさに影響を及ぼす種々の因子

ミノルタカメラ(株) 小 田 正 孝

東京大学農学部 門 屋 卓, 白 田 誠 人, 木 村 実

Stiffness of Paper (2)

Effect of Various Factors on Stiffness

Masataka Oda

Minolta Camera Co., Ltd.

Takashi Kadoya, Makoto Usuda and Minoru Kimura

Faculty of Agriculture, University of Tokyo

According to the results of report no. 1 in this series, stiffness of paper can be predicted from the equation of $ET^3/12W$, if the thickness obtained from mercury buoyancy method is adopted as T , and sonic modulus adopted as E (W : basis weight).

Paper is generally produced in various ways and used under various conditions. Stiffness of paper is, therefore, influenced by a number of factors. Effect of various factors, i. e., kinds of pulp, beating, wet pressing, wet straining, addition of filler, and relative humidity, on stiffness of paper were examined in this study. These factors were mainly analyzed using eq. (1).

Results obtained are as follow.

(1) The order of Clark's stiffness is $RGP > LBKP > NBKP$, when pulp sheets were made according to the process of JIS P 8209 (wet press : 3.5 kg/cm^2). This seems to be due to the difference of thickness among them.

On the other hand, the order of stiffness is $NBKP > LBKP > RGP$, when the sheets possess the same thickness by controlling wet pressing. Main reason for this result seems to be caused by the difference of sonic modulus.

(2) Stiffness may be increased under the suitable preparing condition, which includes degree of beating, wet pressing, wet straining, and addition of filler.

When sheet was made by the condition of constant wet pressing 3.5 kg/cm^2 , stiffness of paper decreased with increasing in degree of beating. The result indicates that in this condition, thickness of paper is the most important factor on stiffness.

(3) In the case that thickness of paper was varied by changing wet pressing of the samples which possessed the same basis weight and same freeness, sonic velocity did not depend on paper thickness (density), and in these conditions, stiffness was proportional to second power of thickness.

(4) Stiffness decreased rapidly at higher than 70% RH, the value at 90% RH, for example, is almost half of that at lower than 50% RH.

1. 結 言

前報¹⁾で、手すきシート、機械ずき紙（上質紙）ともに、クラークこわさ S は、紙厚として水銀浮力法から求めた値を、ヤング率としてソニックモジュラスを用いれば、ほぼ次の関係式にしたがうことを明らかにした。

$$S = \frac{L^3}{100} = \frac{ET^3}{12W} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 T ：紙の厚さ、 E ：ヤング率、 W ：坪量である。また紙を手で曲げ、そのとき手に感じる抵抗感により、ある程度こわさの違いを判別できることを報告した。

紙はその用途に応じて種々の条件で製造され、さらに種々の条件下で利用されている。本研究では紙のこわさに影響を及ぼす因子として、パルプの種類、叩解、ウェットプレス、緊張乾燥、填料添加及び相対湿度をとりあげ、これらとこわさの関係について、主に式（1）に基づいて検討を行った。

2. 実験の部

2.1 パルプの種類とこわさ

市販の NBKP, LBKP, RGP をそれぞれ 430 ml CSF 前後に叩解し、坪量 61 g/m² のシートを抄造した。これらのシートは JIS P 8209 にしたがったプレスの圧力が 3.5 kg/cm² のものと、紙の厚さを一定（標準法測定で 90 μm）にするために圧力を調節したものの 2 つの条件で抄造したものである。それぞれのシートにつき前報と同様の装置を用いて、音の伝ば速度、クラークこわさを測定し、さらにハンター反射率計を用いて白色度、不透明度を求めた。なお、こわさの相対湿度依存性を除くすべての測定は 20°C、相対湿度 60% の恒温恒湿室中で行った。

2.2 こわさに及ぼす叩解の影響

試料として市販 NBKP を用い、PFI ミルで叩解（クリアランス 0.2 mm）し、710, 639, 508, 278 及び 162 ml CSF にそれぞれ調製したパルプから JIS P 8209 にしたがってシートを抄造した（坪量 66.5 g/m²）。さらに叩解度は異なるが、厚さが一定（標準法で 113 μm）であるような試料作成のため、上記のパルプのウェットプレスの圧力を調節してシートを抄造し、それぞれのシートのクラークこわさを測定した。

2.3 プレス圧を変えた場合の紙厚とこわさの関係

試料として 2.1 及び 2.2 で用いたパルプを使用した。すなわち 2.1 での NBKP, LBKP, RGP 及び 2.2 での 710, 639, 508, 278, 162 ml CSF に調製した NB-

Table 1 Various properties of NBKP, LBKP and RGP.

Sample No.	1	2	3	4
Ratio of pulp	10.0	9.8	9.6	9.2
Ratio of filler	—	1.0	2.0	4.0
Filler content (%)	0	3.1	5.7	10.5

KP のウェットプレス時の圧力を種々に変化させ、同一坪量、同一叩解度で厚さの異なる一連のシートをそれぞれ抄造した。これらの厚さ、ソニックモジュラス、クラークこわさを求めた。

2.4 緊張乾燥（wet straining）がこわさに及ぼす影響

市販上質紙（坪量 81.5 g/m²、水銀浮力法による厚さ 91.6 μm）を長さ 25 cm、幅 5 cm の形状にし、水中に 30 分間浸漬した後取り出し、表面の水分を軽く除去した。その後すばやく引張り試験機にセットし（スパン 23 cm）、試料に所定のひずみを与えた。そのまま 20°C、相対湿度 60% 中で一日間緊張乾燥を行った。水に浸漬する前と緊張乾燥後の標準線の間隔（約 20 cm）をそれぞれ座標測定器により計測することにより寸法変化を求めた。これの端を切断することにより長さ 22 cm、幅 3 cm の形状にし、厚さ、ソニックモジュラス、クラークこわさなどを測定した。

2.5 こわさに及ぼす填料の影響

市販 NBKP を PFI ミルで叩解（クリアランス 0.2 mm, 480 ml CSF）し、表 1 に示すような割合で填料（ケイ酸アルミニウム： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ）を添加した。この際、1.5% 硫酸バンド水溶液を 0.15% の濃度のパルプ懸濁液中に、パルプ絶乾重量 10 g に対し、40 ml 加えた。

2.6 こわさの相対湿度依存性

試料として 3 種類の市販上質紙（No. 1：坪量 61.5 g/m²、厚さ（水銀浮力法）91.6 μm, No. 2：69.2 g/m²、92.7 μm, No. 3：61.9 g/m²、71.3 μm）を用いた。これらを長さ 10～25 cm、幅 3 cm（MD に長く）の形状にしてクラークこわさ試験を行った。クラークこわさ試験器をアクリル製グローブボックス中に設置し、エース研究所製湿度発生器から調湿空気（20°C）を送り込むという方法により湿度をコントロールした。グローブボックス中の相対湿度はエース研究所製鋭感湿度計 AH-1 P 型により検知した。測定前、試料を一日間グローブボックス内で調湿し、MD のこわさを測定した。

3. 結果及び考察

3.1 パルプの種類とこわさ

パルプは一般に原料、製造方法などにより多数の種類が存在するが、ここではこれらのうち NBKP, LBKP, RGP を選び出した。これらのろ水度をほぼ一定 (430 ml CSF 前後) にしてシートを抄造した。表 2 にこわさなどの種々の特性値の測定結果を示す。プレス圧が一定 (3.5 kg/cm^2) という条件で抄造した場合、クラークこわさは RGP が大きく、以下 BKP, NBKP の順であった。これは主に表に示されるような厚さの差が反映しているものであろう。RGP の厚さが他に比べて著しく大きいのは、これが高収率パルプであり、リグニンなどを多く含むために繊維が剛直であり、リファイニング叩解によるろ水度低下がフィブリル化によるものではなく、繊維切断に基づくため、かさ高なシートになる結果である。また、LBKP の厚さの方が NBKP よりも大きかった。一般には L 材の方が平均繊維長は短かく、繊維直径も小さいことが知られている。一方、L 材の方がルンケル比が高く繊維が硬いので叩解によるフィブリル化が N 材よりも生じにくい。従って同一坪量、同一ろ水度で L 材シートの厚さの方が大きく、みかけ密度が低いのは主に後者の影響によるものであろう。LBKP の不透明度が NBKP に比べて大きいのは、L 材シートの方がややかさ高で繊維間の結合面積が少ないことと繊維長が小さいため末端が多いことなどがその原因として考えられる。なお、パルプサスペンション中での光透過性は N 材よりも L 材の方が低いが、清水ら²⁾ は L 材の繊維直径が N 材に比べて小さいことがこれの主な原因であり、両者の繊維長の差は光透過性にほとんど影響しないことを示した。シートの不透明性にも繊維直径が関与しているか否か興味もたれるところである。

RGP の音の伝ば速度が他の 2 種類に比べて著しく小さく、白色度、不透明度が BKP と著しく異なる原因として、構成繊維の化学組成の違いとともに、前述したように繊維の剛直性によりかさ高なシートになることなどが考えられる。

また、紙の厚さ一定という条件でのこわさは NBKP が最も大きく、次いで LBKP, RGP の順であった。この場合、坪量、紙厚は 3 種類のシートとも同一なので、式(1)によるとこわさの違いはヤング率の違いによるものである。表 2 にはプレス圧一定 (3.5 kg/cm^2)

Table 2 Condition of addition of filler.

Sample	NBKP	LBKP	RGP
CSF (ml)	433	404	432
Basis Weight (g/m^2)	61	61	61
Thickness (μm) (wet press : 3.5 kg/cm^2)	74.5	80.7	191.1
Sonic Velocity (m/sec)	2,950	2,830	1,710
Clark's Stiffness* ¹	49.6	52.1	98.0
Clark's Stiffness* ²	72.5	62.5	28.0
Brightness (%)	77.1	78.1	48.2
Opacity (%)	69.5	79.5	87.9

*1) Sheet was made according to JIS P 8209 (wet press : 3.5 kg/cm^2).

*2) Sheets possess the same thickness ($90 \mu\text{m}$) by controlling wet press.

という条件で抄造したシートの音の伝ば速度しか示していないが、紙厚一定という条件下でのシートでもこれと同じ傾向にあった。しかし、NBKP と LBKP のソニックモジュラスが異なる理由については特に検討しなかった。

3.2 こわさに及ぼす叩解の影響

図 1 に叩解度 (ろ水度) とシートの厚さ及び音の伝ば速度との関係を示す。なお、これはウェットプレスの圧力を一定 (3.5 kg/cm^2) にして抄造したシート (坪量 66.5 g/m^2) の結果である。叩解、特にこれの初期においてシートの厚さは減少し、シート密度が増加したことが分かる。また、音速は叩解とともに上昇しやがて $3,150 \text{ m/sec}$ 程度にレベルオフした。図 2 にろ水度とこわさの関係を示す。ウェットプレスを一定 (3.5 kg/cm^2) にしてシートを抄造すると、叩解するにしたがってこわさは減少した。図 1 より明らかなように、音の伝ば速度及びシート密度は叩解とともに上昇するので、ソニックモジュラスも叩解にしたがって増加するはずである。従って一定坪量のシートでは式(1)から明らかなように、ソニックモジュラスの増加よりも紙厚減少の効果の方がこわさに対しては大きいということになる。

一方、叩解度の異なる同一坪量 (66.5 g/m^2) のパルプのウェットプレスを調節して一定の厚さ (標準法で $113 \mu\text{m}$) に調製したシートでは、叩解にしたがってこわさが増大し、ろ水度約 500 ml CSF 以下ではこれ

Fig. 1 Freeness vs. sonic velocity and paper thickness for softwood bleached kraft pulpsheet (NBKP).

△—△: standard method
□—□: mercury buoyancy method.

Fig. 2 Freeness vs. Clark's stiffness for NBKP.

○—○: under constant wet press (3.5 kg/cm²) condition
●—●: under constant thickness (90 μm) condition.

がほぼ一定になった。この場合、坪量、厚さ、密度はすべての試料で同一であるので、叩解初期には、たとえシート密度が同じであっても音の伝ば速度が速くなることを示している。すなわち図1のような音速の傾向が、ウェットプレス調節して紙厚(密度)一定に抄造したシートについても当てはまることを示している。このことは、同じ空隙率のシートでもとくに叩解初期のパルプに関してであるが、一旦内部フィブリル化を生じたもので抄造したシートでは、繊維内、繊維

Fig. 3 (a) Thickness (mercury buoyancy method) vs. sonic velocity.

○—○: NBKP, ●—●: LBKP,
□—□: RGP.

Fig. 3 (b) Thickness (mercury buoyancy method) vs. sonic velocity for NBKP. Numbers mean CSF.

間結合が有効に働いていることを示唆している。しかし、十分に叩解が進むとこのような効果は現われない。

3.3 プレス圧を変えた場合の紙厚とこわさの関係

シート密度(緊度)を増加させる手段として、叩解を行うことの外にプレス時の圧力を増加させることが考えられる。しかし、この両者の方法によりそれぞれ抄造したシートはたとえシート密度が同じでも、それらのシート構造や特性がやや異なることが知られている³⁾。ここでは第1節で用いた NBKP, LBKP, RGP

Fig. 4 Thickness (log scale) vs. Clark's stiffness (log scale).

○—○ : NBKP (162 ml CSF),
●—● : NBKP (480 ml CSF),
□—□ : LBKP (404 ml CSF).

(坪量, ろ水度については表1参照)及び第2節で用いた種々のろ水度に調製したNBKPについて, 同一坪量, 同一叩解度のパルプのプレス時の圧力を変化させて抄造したシートについての紙厚とこわさの関係について検討した。まず図3(a), (b)にそれぞれのシートについての厚さと音の伝ば速度の関係についての結果を示す。なお, 厚さは水銀浮力法によるものである。これらの図から明らかなように, 同一パルプであるならプレス時の圧力を変化させることにより紙厚を変えても, 音の伝ば速度はほとんど変化しなかった。図1に示すように, 叩解によりシートの厚さを変化させた場合は音の伝ば速度は大きく変化しており, ここに顕著な差が認められた。図3の結果はプレス時の圧力を増すことによりシート密度を増加させても, 音の伝ば速度に有効な繊維間結合面積を増加させることはできないことを示唆している。従ってソニックモジュラスは密度の増加分だけしか大きくならない。以上の結果と式(1)とを対応させ, プレス圧を変化させた場合の紙厚とこわさの関係を検討してみた。

$$E = \rho v^2 = \frac{W}{T} v^2 \propto \frac{W}{T} \quad (\because v = \text{const.}) \quad (2)$$

Fig. 5 Wet straining ratio vs. Clark's stiffness and sonic modulus for commercial pure paper.

$$\text{ゆえに } S = \frac{ET^3}{12W} \propto \frac{W}{T} \cdot \frac{T^3}{W} \propto T^2 \dots \dots (3)$$

ここで E : ソニックモジュラス, ρ : 密度 (緊度), v : 音の伝ば速度, W : 坪量, S : こわさ, T : 紙厚である。式(3)は v が一定である限り S は T^2 に比例することを示している。次に実際の紙の厚さとこわさの関係を求めた。図4にそれぞれの試料についての紙厚とこわさの面対数プロットを示す。図4の直線のこう配は2であり, この結果から式(3)の妥当性が示された。

3.4 緊張乾燥 (wet straining) がこわさに及ぼす影響

紙のこわさを向上させるためには, 式(1)からみて紙厚及びヤング率を大きくするか, 坪量を小さくすればよい。第2節でプレス時の圧力を一定 (3.5 kg/cm²) にした場合, 叩解によりヤング率を大きくしても, それに伴って紙厚が減少し, 全体としては叩解とともにこわさが減少することが分かった。一般に緊張乾燥によってもヤング率を向上できることが知られている⁹⁾。ここでは緊張乾燥が紙のこわさにどのように影響するのかを検討してみた。試料の緊張乾燥による伸び率とソニックモジュラス, クラークこわさとの関係を図5に示す。緊張乾燥を行うとソニックモジュラス, クラークこわさともその値が大きくなった。なお, 緊張乾燥前後での紙の厚さは緊張乾燥の度合いにかかわらず一定であった。すなわち, 図5に示される伸び率 -0.9% から 1.0% までの緊張乾燥前後のシートの厚さはすべて 90~92 μm であった。従ってシ

Fig. 6 Filler content vs. sonic velocity and thickness for NBKP.

△—△: standard method

□—□: mercury buoyancy method.

ート密度も緊張乾燥前後で変化がなかった。以上の結果から緊張乾燥による緊張方向のこわさの増大はヤング率の向上によるものであることが分かる。なお、緊張乾燥によるヤング率向上の原因としては、繊維セグメントのたわみが引き伸ばされることによる応力分布の均一化、単繊維中のマイクロコンプレッションなどの欠陥部の減少が考えられる^{6)~8)}。

3.5 こわさに及ぼす填料の影響

通常紙には不透明度、白色度を向上させるために填料が加えられる。ここでは填料が紙のこわさ、ヤング率などに及ぼす影響について検討した。図6にシート中の填料含有率と厚さ及び試料中の音の伝ば速度との関係を示す。なお、シートは一定坪量 66.5 g/m^2 、一定ろ水度 480 ml CSF 及び一定プレス圧 (3.5 kg/cm^2) で調製したものである。填料添加とともに厚さは大きくなった。これは主に繊維間に填料が保持されるためであろう。また、音速は填料含有量が増すにしたがって小さくなった。これも填料が繊維間に保持されるため、繊維間結合が阻害される結果であると考えられる。図7にこわさと填料含有量との関係を示す。プレス圧一定 (3.5 kg/cm^2) という条件で抄造したシートでは填料増加にしたがってこわさも増大した。この結果は図6における填料添加によるヤング率減少よりも、厚さ増加の方がこわさには大きく影響することを示している。また填料含有量が変化してもウェットプレスの圧力を調節して厚さを一定にしたシートでは填料増加とともにこわさは減少した。これは3.1及び3.2で述

Fig. 7 Filler content vs. Clark's stiffness for NBKP.

○—○: under constant wet press (3.5 kg/cm^2) condition

●—●: under constant thickness ($113 \mu\text{m}$) condition.

Fig. 8 Relative humidity vs. Clark's stiffness for commercial pure papers.

べたように、紙の厚さと坪量が同一であることから、填料を加えることにより音の伝ば速度が減少することによるものであろう。

3.6 こわさの相対湿度依存性

周知のごとく紙の諸物性は水分の影響を大きく受けるが、ここではこわさの相対湿度依存性について検討してみた。3種類の市販上質紙を用いて得られた結果を図8に示す。それぞれの試料とも非常に類似した傾向を示した。すなわち相対湿度60%まではクラークこわさは漸減し、相対湿度70%を越えると急激に減少した。この原因に対して若干の考察を行った。クラ

ークこわさは片持ちばり状にある試料の自重によるたわみを利用して求める値であるので、試料中に水分が吸着した場合、その重量まで含めた値を自重、すなわち式(1)の坪量とみなさなければならない。相対湿度60%までは、クラークこわさの減少割合と、吸着等温線から求めた重量増加の逆数の割合とが非常に良く一致した。以上の結果はクラークこわさの減少は主に式(1)中の W の増加によることを示している。なお、試料中を伝ばする音速は相対湿度60%まではほとんど変化がみられなかった。相対湿度70%以上のこわさ減少はもはや吸着水による試料重量の増加からだけでは説明がつかない。高相対湿度下ではセルロースの分子間が吸着水により著しく弱められ^{9)~11)}、したがってシートのヤング率が低下することがこわさ低下に大きく影響するものと思われる。また、測定方法は異なるが、渡辺ら¹²⁾は重包装用クラフト紙のこわさと含水率の関係を求め、5%以上の水分になるとこわさが大きく減少することを認めている。これは本実験結果とは傾向が幾分異なるようである。従って供試試料測定方法の違いによる検討を今後行う必要があると思われる。

4. ま と め

紙のこわさに影響を及ぼす種々の因子について検討した結果をまとめると以下ようになる。

(1) プレス時の圧力を一定 (3.5 kg/cm^2) にして抄造した場合のこわさは $\text{RGP} > \text{LBKP} > \text{NBKP}$ であった。この主な原因はシートの厚さの違いによるものと思われる。また同一ろ水度、同一坪量でプレス時の圧力を調節して厚さが同じになるように調製した場合のこわさは $\text{NBKP} > \text{LBKP} > \text{RGP}$ であった。この理由として、各シートのソニックモジュラスの違いがあげられる。

(2) 叩解や緊張乾燥を行ったり、填料を添加しても、その調製条件によってはこわさを向上させることができる。しかし、叩解を行い、紙の厚さを減少させてし

まうような条件でシートを抄造するとこわさは低下する。このようにこわさに対しては紙の厚さが大きく影響する。

(3) 同一坪量、同一ろ水度のウェブのプレス時の圧力を変えて、シートの厚さ(シート密度)を変化させた場合、叩解により密度を変化させた場合とは異なり、音の伝ば速度の紙厚(密度)による影響は認められなかった。この場合のこわさはシートの厚さの2乗に比例する。

(4) 相対湿度が70%以上になるとこわさは急激に低下し、相対湿度90%のこわさは低湿度時(相対湿度50%以下)の値の半分程度であった。

文 献

- 1) 小田正孝, 門屋 卓, 白田誠人, 木村 実: 紙パ技協誌, **33**, 3, 1979.
- 2) 清水 弘, 門屋 卓, 白田誠人: 第28回日本木材学会大会研究発表要旨集, p. 111 (1978年4月, 名古屋).
- 3) 村上浩二, 今村力造: 昭和52年繊維学会年次大会講演要旨集, p. 142 (1977年6月, 東京).
- 4) J. H. Schulz: Tappi, **44**, 736 (1961).
- 5) S. R. Parsons: *ibid.*, **55**, 1516 (1972).
- 6) J. A. van den Akker: *ibid.*, **53**, 388 (1970).
- 7) C. Y. Kim, D. H. Page, F. El-Hosseiny and A. P. S. Lancaster: J. appl. Polym. Sci., **19**, 1549 (1975).
- 8) 木村 実, 唐見雄介, 白田誠人, 門屋 卓: 木材誌, **24**, 10, 1978.
- 9) K. Tsuge and Y. Wada: J. Phys. Soc. Japan, **17**, 156 (1962).
- 10) M. Kimura, H. Hatakeyama, M. Usuda and J. Nakano: J. appl. Polym. Sci., **16**, 1749 (1972).
- 11) 木村 実, 門屋 卓: 紙パ技協誌, **30**, 665 (1976).
- 12) 渡辺 潔, 佃井正夫: *ibid.*, **31**, 334 (1977).