U 539.122.001.2 : P 623.1.031-622 : P 63.0-42

パルプ・紙化へのガンマ線照射の影響 (第4報)* パルプの叩解性と紙強度に及ぼすガンマ線 照射の影響

静岡大学農学部林産学科 鈴木恭治, 井上 馨**, 花村憲男, 森 見二

The Influence of Irradiation of Gamma-rays on the Pulping and Paper Making. Part 4. The Influence of Irradiation of Gamma-rays on the Beating of Pulp and the Paper Strength

Kyoji Suzuki, Kaoru Inoue, Norio Hanamura and Kenji Mori

Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka

The influence of gamma-irradiation on the beating properties of unbleached kraft pulps was studied, and the changes of the mechanical and chemical properties of the sheet made from those pulps were also investigated. The results obtained were as follows :

(1) When the unbeaten pulp was treated with gamma-ray, the degree of polymerization of cellulose was decreased rapidly and the formation of aldehyde and carboxyl groups in pulp was observed in addition to that the beating time of irradiated pulps was reduced comparing with non-irradiated pulp. These effects increased roughly in proportion to the radiation dose.

(2) Gamma-irradiation was more effective in wet state (moisture content=70~85%) than air dry state. This may be due to the degradation products of water by gamma-irradiation.

(3) The mechanical properties (breaking length, tear and burst factors) of the sheets made from irradiated pulps were considerably deteriorated at 10^7 R, but there was a slight deterioration up to 10^6 R.

(4) Comparing the result of the mechanical properties, the strengths of the various sheets were shown in the following order : the sheet irradiated after paper making > the sheet irradiated before beating (air dry state) > the sheet irradiated before beating (wet state).

1. 結 言

近年、放射線化学の発展にともない、高エネルギー放射線の化学工業への応用が活発化しており、そのいくつかは既に工業化されている。諸工業へのガンマ線の利用及びその影響についての研究も徐々に進められてきており¹⁾、紙パルプ工業においても、収率増加²⁾³⁾や排水処理⁴⁾等において最近興味ある報告が出されている。ガンマ線照射による紙パルプの物性変化につい

ての報告もいくつかある。杉松ら⁵⁾は、絶縁用クラフト紙を使い、酸素中と真空中においてガンマ線照射の影響を調べているが、照射によるセルロース重合度の低下、機械的性質の劣化及び酸化基の生成を指摘している。Kubátら⁶⁾は、未晒及び晒サルファイトパルプを抄紙したものにガンマ線を照射した時の物理的、化学的变化を調べ、 10^6 R以上の照射により紙強度、白色度が低下すると報告している。しかし、これらの実験は、いずれもシートにガンマ線照射してその影響を

* 前報 (第3報), 森 見二, 長谷川園彦, 佐々木透, 紙パテ協誌, **33**, 536 (1979)。

** 現在, 三島製紙株式会社 (Mishima Paper Mills, Ltd., Fuji)

見たものであり、抄紙前のパルプに照射を行い、その影響を検討した報告はないようである。

ガンマ線は、化学薬剤のように結晶部分と非晶部分で不均一に反応したり、紫外線のように繊維表面つまり照射面のみに影響を及ぼす⁷⁾ものと異なり、結晶・非結晶部分を問わず均一に作用すると考えられている⁸⁾。このようなことから溶解用パルプの老成化の手段としてガンマ線が使われている例⁹⁾がある。また、セルロースはガンマ線照射により一部酸化されてアルデヒド基やカルボキシル基が生成する¹⁰⁾¹¹⁾。以上のことからガンマ線照射パルプの叩解性の向上が期待される。

そこで本研究では、ガンマ線を照射した未叩解クラフトパルプについて、その易叩解性を検討するとともに、叩解して得たシートの強度的性質を調べ、未照射のものとの比較及び抄紙後照射したものとの比較を行った。また、照射時のパルプ中の水分の多少が叩解性、強度等に影響を及ぼすか否か検討するため、風乾パルプ(含水量 7~10%)と湿潤パルプ(含水量 70~85%)の2種類について比較した。

2. 実 験

2.1 試 料

パルプは、針葉樹未晒クラフトパルプを使用した。

2.2 パルプのガンマ線照射

パルプは、風乾パルプ(含水量 7~10%)と湿潤パルプ(含水量 70~85%)の2種類に分け、 Co^{60} を線源とするガンマ線発生装置により、それぞれ 10^5 , 10^6 , 10^7 R の照射を行った。被照射試料は恒温室(20°C)の暗所に2週間以上放置後使用した。

2.3 叩 解

叩解には、TAPPI Standard 式ナイヤガラ型試験ビーターを使用した。離解した未叩解パルプスラリー(パルプ濃度 1%)をビーターに入れ、初め5分間は無荷重で回流させ、その後分銅のをせ、所定時間叩解を行った。

2.4 抄紙及び強度試験

叩解して得られたパルプは、JIS P 8209により抄紙した。手すき紙のうち未照射のものについて一部ガンマ線照射を行った。それぞれの手すき紙について引張試験(JIS P 8113)、引裂試験(JIS P 8116)、破裂試験(JIS P 8112)を行った。断裂長、比引裂強さ、比破裂強さはJIS P 8210により算出した。

2.5 アルデヒド基の定量¹²⁾

試料0.3gに亜塩素酸ナトリウム(0.004 M) 12.5 mlと緩衝溶液(pH 3.45) 25 mlを加え、蒸留水で全

量を100 mlとし、 40°C で5時間加熱してアルデヒド基を定量的に酸化し、これに消費された亜塩素酸をヨードメトリーにより滴定し、アルデヒド基含量を算出した。

2.6 カルボキシル基の定量

未照射及び照射試料中のカルボキシル基の定量は酢酸カルシウム法¹³⁾により行った。

2.7 アルカリ可溶分試験

パルプ材の1%水酸化ナトリウム可溶分試験方法(JIS P 8006)に準じて行った。

2.3 重合度測定

試料1gをMitchellの混酸に投入し、 0°C 以下の氷浴槽中で2時間硝化した。硝化物は、3 G 3 ガラスフィルターで濾過後、 0°C の氷水中に投じ、これを濾過水洗する。さらに5分間蒸留水で煮沸後、メタノールに浸漬し洗浄する。メタノール除去後、 50°C で乾燥する。硝化物の一部をとり、ケルダール法により硝化度を測定した。

硝化物は精製アセトンに溶かし、Ubbelohde粘度計を用いて、 25°C ($\pm 0.02^\circ\text{C}$)の恒温槽中で固有粘度を測定した。分子量は次式により求めた。

$$[\eta]_T = 1.1 \times 10^{-4} M^{0.91}$$

但し、 $[\eta]_T$: 完全硝化物固有粘度

M : 分子量

3. 結果及び考察

3.1 ガンマ線照射パルプの叩解性

ガンマ線照射によりセルロースの重合度が低下することは、既にCharlesby¹⁴⁾, Saeman¹⁵⁾, Glegg¹⁰⁾らにより明らかにされており、Blouinら¹⁶⁾は一部酸化による変質基の生成も認めている。これらのことから、ガンマ線照射パルプの叩解性の向上は容易に推察できる。

各種線量のガンマ線照射パルプの叩解時間と汙水度の関係を図1(風乾パルプ) 図2(湿潤パルプ)に示す。両図ともガンマ線照射線量の増加にともない、汙水度低下が促進されることを示しているが、同じ線量で比較した場合、湿潤時照射パルプ(図2)の方が汙水度低下が速い。同じ汙水度を得るのに、ガンマ線照射パルプは未照射パルプに比べ叩解時間が約20~30%短縮できる。セルロースへのガンマ線照射の際、多量の水分の存在は照射効果を減ずるとの報告¹¹⁾があるが、本実験での結果を合わせ考えると、適度の水分はガンマ線照射の効果をむしろ促進するに思われる。

水の放射線分解の初期過程は次のように書ける¹⁷⁾。

Fig. 1 Relation between the beating time and C. S. freeness.

Used pulp : N-UKP (Moisture content : 7~10%)

○ : non-radiation, △ : 10^5 R, □ : 10^6 R, ● : 10^7 R

初期過程生成物は、再結合したり他の生成物を与え、幾つかの活性種が絶えず生成、消滅する。これらの過程でできる $\text{OH}^\bullet$ や H_2O_2 は、反応性に富み酸化作用を持つ。

また、放射線分解で生じた還元性活性基も酸素と反応し、 H_2O_2 を生成する。

湿潤時照射パルプが風乾時照射パルプに比べ照射の影響を大きく受けるのは、上記のような水の放射線分解生成物の作用によるものとみられる。

3.2 各種強度に及ぼすガンマ線照射の影響

ガンマ線照射によりパルプの叩解が容易になることが分かったが、得られた叩解パルプの強度にはどのような影響を及ぼすのか。それを調べるため、前項の叩解実験より得られた各種試料を手すきし、諸強度に及ぼすガンマ線照射の影響を調べた。

手すきシートは、履歴の違いにより次の3種に大別される。

(A) 風乾時照射パルプ

未叩解パルプ(風乾) → [ガンマ線照射] → [叩解] → [抄紙]

Fig. 2 Relation between the beating time and C. S. freeness.

Used pulp : N-UKP (Moisture content : 70~85%)

○, △, □, ● : Refer to Fig. 1.

(B) 湿潤時照射パルプ

未叩解パルプ(湿潤) → [ガンマ線照射] → [叩解] → [抄紙]

(C) 抄紙後照射

未叩解パルプ → [叩解] → [抄紙] → [ガンマ線照射]

(A)と(B)の違いは、ガンマ照射線時にパルプが乾燥状態にあったか湿潤状態にあったかということであり、(C)は手すき紙に照射したものである。

まず(A)と(B)を比較するため、それぞれの沓水度と引張強さの関係を図3・4に示す。両国とも、照射線量の増加にともない裂断長は低下していくが、 10^6 Rまではきわだった強度低下はみられない。また、風乾時照射パルプより湿潤時照射パルプの方が多少強度低下が大きく、ともに 10^7 Rでの強度低下が著しい。次に(A)と(B)を(C)と比較した結果を図5に示す。図5は 10^6 Rの線量で比較したものであるが、抄紙後照射したものは、パルプ時照射したものより強度低下が少なく、未照射のものとはほとんど変わらないことが分かる。図は線量の影響を比較したものであるが、いずれも 10^7 Rで大きな強度低下がうかがえる。この傾向は Kubátら⁶⁾ がシートに照射して得た強度変化の結果とほぼ合致する。

引張強さ変化を図7~8に示す。これも引張強さと同様、照射量の増加にともない漸減し、 10^7 Rでの強度低下が大きい。また、同一線量で比較した場合、風乾時照射パルプの方が湿潤時照射パルプに比べ強度低

Fig. 3 Relation between C. S. freeness and the breaking length on irradiated pulp in air dry state.

● : unbeaten, ○ : 30min beating, △ : 45min beating, □ : 60min beating, ■ : 75min beating.

Fig. 4 Relation between C. S. freeness and the breaking length on irradiated pulp in wet state.

●, ○, △, □, ■ : Refer to Fig. 3.

下は少ない。図9に破裂強さの変化を示すが、これも裂断長の場合とほぼ同様の傾向を示す。

これらの結果より、ガンマ線照射パルプは叩解性が向上する一方、諸強度がある程度低下することが分かる。また(A)、(B)及び(C)の強度を比較し場合、(C) > (A) > (B)なる関係が明らかになった。(C)は抄紙後照射したものであり、シートの表面形態は照射前と変わらない。

Fig. 5 Relation between C. S. freeness and the breaking length on irradiated pulp ($10^6 R$) in various states.

○ : non-radiation, ● : radiation after sheet mabing, △ : radiation before pulp beating (air dry state), ▲ : radiation before pulp beating (wet state)

Fig. 6 Effect of the radiation dose on the breaking length in various states.

○, ●, △, ▲ : Refer to Fig. 5.

一方、(A)と(B)はいずれも叩解前のパルプに照射したものであり、抄紙までに叩解という機械的処理を受ける。藤原ら¹⁸⁾はナイロン6繊維を使い、ガンマ線照射による表面形態の変化について検討し、照射だけでは繊維の表面形態に変化が現れないが、水抽出すると随所にクラックの発生を認めている。つまり、照射による高分子鎖分解で生成した水溶性の低分子量成分が水抽出により除去されたため、表面形態が変化したものと考えられる。本実験での叩解工程で低分子量成分の溶出

Fig. 7 Effect of the radiation dose of the tear factor in various states.

○, ●, △, ▲ : Refer to Fig. 5.

Fig. 8 Relation between C. S. freeness and the tear factor on irradiated pulp (10^6 R) in various states.

○, ●, △, ▲ : Refer to Fig. 5.

Fig. 9 Relation between C. S. freeness and the burst factor on irradiated pulp.

○ : non-radiation, □, ■ : 10^6 R,
▽, ▼ : 10^7 R

が起きているか否かは別として、 10^7 R といった多量の照射では、繊維にかなりの損傷ができ、叩解によりそれがあらわになるものと思われる。

3.3 酸化基に及ぼす照射の影響

各照射試料についてのアルデヒド基及びカルボキシル基の定量結果を表1に示す。アルデヒド基量は照射量によりあまり大きな差は見られないが、線量増加によって若干の増加が見られる。カルボキシル基量の線量増加により増大し、特に湿潤状態で照射したもので著しい増加を示している。これらの結果は易叩解性向上の結果とほぼ一致する。

3.4 アルカリ可溶分試験

各試料について1% 水酸化ナトリウム溶解度の測定結果を表2に示す。表より、線量増加にともない溶出量が増加していることが分かる。特に 10^7 Rでの溶出量が多い。各照射量での叩解時間による溶出量の差は

Table 1 Aldehyde and Carboxyl groups content of gamma-irradiated pulp.

Group	Control	Radiation before pulp bearing					
		Air dry state			Wet state		
		10^5 R*	10^6 R*	10^7 R*	10^5 R*	10^6 R*	10^7 R*
-CHO (m mol/g)	0.132	0.133	0.134	0.135	0.134	0.135	0.137
-COOH (m mol/100 g)	2.46	2.69	2.93	3.88	2.78	3.39	4.36

* Radiation dose.

Table 2 1% sodium hydroxide solubility of gamma-irradiated pulp and paper under various conditions.

Radiation dose (R)	State	1% NaOH solubility (%)				
		Radiation before beating			Radiation after sheet making	
		0*	30*	60*	30*	60*
10 ⁶	Air dry	2.6	2.7	2.7	3.6	3.3
	Wet	—	3.4	3.7		
10 ⁷	Air dry	8.1	8.1	9.1	10.0	10.0
	Wet	—	9.6	9.8		
0	—	1.2				

* Beating time.

Fig. 10 The degree of polymerization of the irradiated pulp vs. the radiation dose.
O, ●, Δ, ▲ : Refer to Fig. 5.

Fig. 11 Relation between the degree of polymerization and the breaking length in various states.
O, ●, Δ, ▲ : Refer to Fig. 5.

少なく、湿潤照射のものが風乾照射のものに比べ溶出量が多い。これらの結果は前項の酸化基の増加傾向とある程度の相関を示し、照射量の増加によるパルプ繊維の劣化を如実にあらわしている。また、叩解工程での低分子量成分の溶出現象は、それほど起きていないようである。

3.4 重合度測定結果

照射による重合度低下は、図 10 に示すように、経量増加にともない速やかに進行する。これは強度変化の曲線とは異なっている。重合度と裂断長の関係を図 11 に示す。図より重合度 300 以下になると急激な強

度低下が起こることが分かる。重合度低下と強度（裂断長）低下はパラレルでなく、重合度が 5 分の 1 になっても裂断長低下は 10% 程度である。従って 10⁶R 以下の照射をパルプに行えば、強度低下の少ない易叩解性パルプが得られる。

4. む す び

放射線の製紙工業への応用の一環として、パルプにガンマ線を照射した際の叩解特性、重合度変化及び変質基の変化を検討し、さらに、叩解して得られたシートの強度的性質を未照射パルプ及び抄紙後照射シート

と比較検討した。その結果、次のことが明らかとなった。

1) 未叩解 UKP にガンマ線を照射すると、セルロースの重合度が低下すると同時に、酸化基（アルデヒド基およびカルボキシル基）が生成し、叩解時のパルプの汙水度低下速度が向上した。

2) ガンマ線照射の効果は、線量の増加とともに増大し、風乾状態よりも湿潤状態（含水量 70~85%）のパルプに効果的であった。これは水の放線線分解生成物の作用によるものと思われる。

3) ガンマ線照射したパルプより作成したシートは、諸強度が低下するが、 10^6 R 以下なら大きな低下は避けられる。

4) 同照射条件で強度を比較した場合、抄紙後照射紙>風乾パルプ時照射紙>湿潤パルプ時照射紙 の順となった。

最後に照射実験に懇切な御協力を頂いた静岡大学理学部付属放射化学研究施設の長谷川罔彦助教授、並びにパルプを恵与された東海パルプ株式会社に対し深く感謝いたします。

文 献

- 1) 団野皓文：紙パ技協誌，**22**，3 (1968)
- 2) G. A. Nicholls, L. Lindevall and G. W. Mitchell：Tappi，**57**，96 (1974)
- 3) 森，佐々木，花村：紙パ技協誌，**31**，54 (1977)
- 4) 飯塚，中野：第 19 回リグニン化学討論会要旨集，

(1974) p. 119

- 5) 杉松，仙田，原田：工化誌，**62**，4 (1959)
- 6) J. F. Kubát, et al：Svensk Papperstidn，**71**，23 (1968)
- 7) R. L. Desai：Pulp and Paper Mag. Canada，**71**，51 (1970)
- 8) 桜田一郎：化学と工業，**11**，11 (1958)
- 9) 上埜，村上，今村：紙パ技協誌，**25**，465 (1971)
- 10) R. E. Glegg and Z. I. Kertsz：J. Polymer Sci.，**26**，289 (1957)
- 11) 高橋，宮本，八浜：工化誌，**64**，2027 (1961)
- 12) W. K. Wilson and A. A. Padgett：Tappi，**38**，292 (1955)
- 13) H. Sofue and M. Okubo：Tappi，**39**，416 (1959)
- 14) A. Charlesby：J. Polymer Sci.，**15**，263 (1955)
- 15) J. F. Saeman, M. A. Millet and E. J. Lowton：Ind. Eng. Chem.，**44**，2848 (1952)
- 16) F. A. Blouin and J. C. Arthur：Text. Res. J.，**28**，198 (1958)
- 17) A. Henglein, W. Schnabel and J. Wendenburg：“Ein führung in die Stahlenchemie”，Verlag Chemie Gmb H, Weinheim/Bergstr. (1969)；相馬純吉ら訳：“基礎放射線化学”，化学同人 (1972)
- 18) 藤原，小林：高分子論文集，**33**，711 (1976)

(受理 54. 5. 25)