1983年国際製紙物性会議参加報告

(株)日本紙パルプ研究所 岡川 章夫

1983 International Paper Physics Conference

Akio Okagawa

Japan Pulp and Paper Research Institute

1. はじめに

紙の物性に関する著名な国際会議は、英国の Oxford と Cambridge で交互に 4 年に 1 回開催される Fundamental Research Symposium である。その中間の年に開催されている International Paper Physics Conference は昨年 9 月 18 日から 22 日までの 4 日間、米国 Massachusetts 州の Harwichport で開催された。会場となった Wychmere Harbor Club & Hotel は夏の保養地として有名な Cape Cod の一画にあるアメリカの典型的なリゾートホテルである。ホテルは大西洋の海に面した砂浜に建てられており、海水浴には申し分の

ない場所であるが、会議が行われた 9 月末ではシーズンも終り、海に入るには少々寒い位であった。会議の参加者は全部で約 140 名、そのうち日本、カナダ、スウェーデン、フィンランド、イギリス、フランスなどの外国からの参加者は 40 名以上に達した。

会議は第 1 日から第 4 日まで、それぞれ特定のテーマに関して討論が行われた。第 1 日は繊維構造の改質、特に叩解による繊維形態の変化とその効果について討論し、第 2 日は紙の力学的強度、第 3 日は繊維間結合、最終日は紙の経時変化および用途からみた紙の特性について討論が行われた。プログラムの内容は次の通りである。

September 19, 1983

Session 1. Fiber Structure Modification

Jouko Laamanen : "Measurement of Morphological Fiber Properties in Mechanical Pulps and their Relation to some Critical Paper Properties"

E. C. Da-Silva : "The Flexibility of Pulp Fibers—A Structural Approach"

S. Hietanen, K. Ebeling : "Homogeneity in Refining Action; Effects on Fiber and Paper Structure"

B. Higgins, R. Hartman : "Mechanical Treatment of Pulp Fibers for Sheet Property Development"

J. Thorpe, D. McLean : "Simulation of the Effects of Compression and Shear on Single Fibers"

Session 2. Fiber Structure Modification (continued)

W. Platt, R. Atalla : "Effects of Refining on Molecular Structure—An NMR Study of Cellulose and Water"

D. Page, J. Abbot : "Changes in Cellulose Structure During Pulping"

R. Atalla, R. Whitmore, C. Woitkovich : "Effects of Refining on Molecular Mobility in Cellulose"

Panel on Refining : K. Ebeling, A. Nissan, D. Wahren

Moderator : E. Back

September 20, 1983

Session 3. In-Plane Properties of Paper

R. Seth, D. Page, M. Barbe, B. Jordan : "The Mechanism of the Strength and Extensibility of Wet Webs"

R. Perkins, R. Mark, J. Silvy, H. Anderson, A. Eusufzai : "Effect of Fiber Orientation Distribution on the Mechanical Properties of Paper"

M. Htun : "The In-Plane Mechanical Properties During Drying of Handsheets Made From Bleached Kraft and Thermo-Mechanical Pulps"

J. Skowronski, A. Robertson : "A Phenomenological Study of the Tensile Deformation of Paper"

R. Perkins, R. Mark, A. Eusufzai, C. Crosby : "A Study of the Inelastic Behavior of Paper"

Session 4. Out-of-Plane Properties of Paper

J. Waterhouse : "Out-of-Plane Shear Deformation Behavior of Paper and Board"

R. Mark, R. D. Cardwell, I. M. Allerby, R. Perkins, T. Uesaka : "The Relationship of Edgewise Compressive Strength to Inter-Laminar Shear Properties of Commercial Paperboards"

G. Baum, D. Shepard, K. Pers, T. Ave'Lallemant : "Wet Straining of Paper"

A. Michell, R. Seth, D. Page : "The Effect of Press Drying on Paper Structure"

D. Gunderson, R. Rowland : "Determining Paperboard Strength--Biaxial Tension, Compression, and Shear"

September 21, 1983

Session 5. Bonding and Optical Properties of Paper

D. Gunderson : "Temperature and Restraint Variables in Continuous and Intermittent Press Drying"

I. B. Sachs : "The Bonding Mechanism of Pulp Fibers in Papermaking"

A. M. Scallan : "A New Approach to Kubelka-Munk Theory"

D. Wahren, J. Knox : "Determination of Light Scattering Coefficient of Dark and Heavy Sheets"

M. L. Miller, D. C. Paliwal : "The Effects of Lumen-Loading on Strength and Optical Properties of Paper"

Session 6. Rheology of Paper & Cellulose

C. Green : "Relationship of Dimensional Stability to Rheology of Paper Structures"

B. Pankonin : "Viscoelastic Properties of Cellulosic Materials Using an Ultrasonic Rod Resonance Technique"

Panel on Bonding : D. Page, C. Fellers, R. Mark

Moderator : V. Byrd

September 22, 1983

Session 7. Transient Properties of Paper

E. Back, L. Salmen, G. Richardson : "Transient Effects of Moisture Sorption on Mechanical Properties of Lignocellulosic Materials"

V. Byrd : "Edgewise Compression Creep of Linerboard and Corrugating Medium in Cyclic Relative Humidity Environments"

L. Salmen, M. Rigdahl : "Predictions of Hygroexpansivity and Extensional Stiffness of Different Paper Structures by Mosaic Theory"

T. Kadoya : "Fatigue Phenomena of Single Pulp Fibers Under Repeated Torsional Stress"

R. H. Crotagino : "Effect of Conditioning on the Properties of Laboratory Calendered Newsprint"

Session 8. Properties Relating to End Use

M. B. Lyne, A. Whiteman, D. C. Donderi : "Multidimensional Scaling of Tissue Quality"

J. Oliver : "Paper Structure Development for Nonimpact Reprographic Printing Technologies"

J. S. Aspler, M. B. Lyne : "Surfactant Modification of the Dynamic Wettability of Paper"

J. Burnside, R. H. Crotagino : "Some Thermal Properties of Newsprint and Their Variations with Bulk"

以下個々の発表内容についてその概要を報告する。

Table 1 Geometrical and physical properties of pulp fibers.

	Cell wall cross-sectional area (μm^2)	Fiber perimeter (μm)	Fiber diameter (μm)	Fiber wall thickness (μm)	Luce's shape factor	Cell wall density (g/cm^3)	Moment of inertia (μm^4)	Axial young's modulus (GPa)	Fiber bending stiffness ($\text{Nm}^2 \times 10^{-12}$)
Southern pine	355.3	103.4	32.9	3.90	0.26	0.822	1,736	20.7	36.3
Silver birch	136.7	56.2	17.9	2.90	0.37	0.732	363	9.0	3.3
<i>E. grandis</i>	79.9	39.9	12.7	2.45	0.45	0.887	147	36.3	5.4
<i>E. rostrata</i>	66.7	38.3	12.2	2.10	0.40	0.930	92	47.2	4.4

2. 繊維形態の影響

紙の物性、特にその力学的特性に与える繊維形態の影響は大きい。繊維の形態は樹種により異なることはもちろんであるが、同一樹種でもパルプ化の方法や叩解の程度によっても形態の異なった繊維ができる。紙の種類は数多くあり、それぞれに特有の品質が要求される。従って、入手可能な樹種からいかに有効に製品品質に合った特性のパルプを作るかは、紙パルプ産業にとって重要な課題である。

抄紙に関わる繊維の特性としては、繊維の長さ、強度、軸化、柔軟性および粗度などが重要な因子と考えられるが、その中でも繊維の柔軟性は紙層形成の際のなじみやすさ (conformability) に関連するもので、紙品質にとっても最も重要視されている特性である。繊維の柔軟性を測定する方法は、すぐにいくつか提案されているが、いずれの方法も今までに知られている現象を説明するには不完全である。そこで *E. Claudio-da-Silva, Jr.* は種々のパルプ繊維の長さ、直径、細胞壁厚さなどの測定から Leopold-Lyer の方法を使って繊維の曲げ剛さを計算し、更にパルプのなじみやすさとしての指標を提案した。繊維の曲げ剛さ (S) は軸方向のヤング率 (E) と慣性モーメント (I) の積で与えられる。

$$S = E \times I$$

市販されているサザンパイン、カバノキ、2種のユーカリの漂白パルプの繊維形態の比較を表1に示す。カバノキパルプの慣性モーメントはユーカリのそれと比較してかなり大きい。また、ユーカリパルプのヤング率はサザンパインより高い。しかし、曲げ剛さはサザンパインが最も高く、カバノキが最も低い。パルプ繊維の曲げ剛さだけでは抄紙特性は判断できない。*Claudio-da-Silva* はなじみやすさ (CF) として、パルプ 1 g 当りの繊維数 (N) を取り入れた指標を提案した。

$$CF = S \times N$$

Fig. 1 Correlation between the apparent density of unbeaten fines-free pulps and the conformability factor.

一般になじみやすさを判断する基準として、手抄シートの密度が使われる。上記4種のパルプの手抄シート密度と CF を比較すると、図1に示すようにかなりよい相関を示した。繊維形状の測定のみからパルプとしてのなじみやすさを評価することができるが、断面積のかなり異なるユーカリ2種の差を予測することはできなかった。

KPの繊維形態に比べて、機械パルプの繊維形態は製造方法によってかなり異なり、抄紙特性、および紙の品質に大きな影響を与える。*J. S. Laamamen* はノルウェースプールのSGW(ストーンGP)、PGW(加圧GP)、TMP、CMP、およびSCGW(長繊維分の少ないスーパーカレンダー用のGP)とSBK(半晒KP)を用いて繊維形態と紙物性の関係について報告した。使用したパルプのフリーネス、繊維長分布を表

Table 2 Pulp types and properties

Pulp type	Code	Made by	Freeness (mL)	Bauer McNett fractions (%)	
				+28	+48
Fine groundwood	SCGW	Mill A	33	0.7	16.6
Stone groundwood	SGW	Mill B	72	12.5	21.5
Pressure groundwood	PGW	Mill B	102	17.5	22.1
Thermomechanical pulp	TMP	Mill B	100	28.0	24.7
Chemimechanical pulp	CMP	Pilot	600	50	21
Semi-bleached kraft beaten to SR 20°	SBK	Mill C	650	57	23

Table 3 Proportions of different types of fibrous particles in the pulp fractions

Pulp	Fraction	Single fibers (%)			Shives (%)	Split fibers (%)
		Straight	Curled	Total		
SCGW	+28	55	22	77	12	11
S GW	"	55	18	73	16	11
P GW	"	57	21	78	16	6
TMP	"	85	14	99	1	0
CMP	"	82	18	100	0	0
S BK	W.	55	45	100	0	0
SCGW	+48	56	17	73	13	14
S GW	"	55	13	71	11	18
P GW	"	52	21	73	12	15
TMP	"	82	13	95	2	3

Table 4 Structural modifications of single fibers.

Pulp	Fraction	Structural modifications per mm of fiber length				
		Fibrillation	Kink index	Twists	Wall fractures	ML and RC retention
SCGW	+28	0.51	0.03	0.04	0.08	0.11
S GW	"	0.28	0.11	0.05	0.02	0.03
P GW	"	0.16	0.06	0.08	0.04	0.02
TMP	"	0.03	0.18	0.30	0.01	0.00
CMP	"	0.13	0.08	0.09	0.03	0.01
S BK	W.	0.04	0.82	0.20	0.01	0.00
SCGW	+48	0.91	0.02	0.04	0.09	0.26
S GW	"	0.27	0.06	0.12	0.04	0.10
P GW	"	0.39	0.04	0.06	0.09	0.09
TMP	"	0.05	0.09	0.28	0.03	0.01

2に示す。これらのパルプの長繊維分、特に Bauer-McNett の+28 と+48フラクションの単繊維の形態の特徴を表3と4に示す。GPには直すぐな繊維は55%程度であるが、TMP、CMPには80%以上含まれている。SBKではカールした繊維が非常に多い。繊維

のフィブリル化はSCGWが最も多く、他のパルプとは極端な差がある。SBKはカールも多いが、同時にキンクも多い。その他のパルプには、キンクはわずかなし。一方、TMPはねじれが非常に多い。

SCGWを基準にして、SCGWを80%に対して、

Table 5 Paper properties of laboratory handsheets made either of pure SCGW pulp or of mixtures of pulp fractions (20%) and SCGW pulp (80%).

Added 20% of pulp fraction	Base SCGW pulp (%)	Wet web properties			Apparent density (kg/m ³)	Tensile index (Nm/g)	Stretch (%)	Tear index (mN·m ² /g)
		Tensile index (Nm/g)	Stretch (%)	TEA index (mJ/g)				
—	100	0.70	10.2	57	422	29.7	2.1	2.45
S GW+28	80	0.74	8.6	51	361	27.3	2.3	3.43
P GW+28	80	0.84	7.8	55	371	28.6	2.2	3.87
TMP+28	80	0.86	8.3	61	383	29.9	2.0	4.51
CMP+28	80	0.50	9.4	66	410	32.3	2.3	4.25
S B K W.	80	0.97	10.4	79	439	35.6	2.7	4.90
S GW+48	80	0.71	8.6	51	376	28.1	2.5	2.67
P GW+48	80	0.74	9.0	55	377	28.9	2.4	2.74
TMP+48	80	0.80	8.8	60	390	29.0	2.2	2.92

Table 6 Paper properties of laboratory handsheets made either of pure SCGW pulp or of mixtures of pulp fraction (20%) and SCGW pulp (80%).

Added 20% of pulp fraction	Base SCGW pulp (%)	Light scattering coefficient (m ² /kg)	Bonding strength, Scott bond (J/m ²)	Roughness, Bendtsen, 98 kPa (m/min)	Bending stiffness, Kodak (mN·m)
—	100	77.7	368	1,390	0.108
S GW +28	80	68.5	193	2,100	0.164
P GW +28	80	67.3	200	1,900	0.140
TMP +28	80	69.5	212	1,700	0.134
CMP +28	80	63.3	309	1,570	0.149
S B K W.	80	66.1	427	1,500	0.152
S GW +48	80	72.9	231	1,620	0.148
P GW +48	80	72.1	223	1,600	0.161
TMP +48	80	71.1	211	1,550	0.150

それぞれ各種のバルプの長繊維分を 20% 加えたバルプの手抄シート特性を表 5 および 6 に示す。湿紙引張強さはバルプの繊維長が長くなるに伴って増大し、SBK>TMP>PGW>CMP の順であるが、紙の引張強さにはそれほど大きな影響を与えない。伸びの増加は外部フィブリル化と繊維末端のほぐれに関係していると思われる。長繊維分の影響が顕著に現われるのは引裂強さで、SBK を 20% 加えると 2 倍近くの強さが得られる。引裂強さの順位は SBK>TMP>CMP であるが、この傾向は平均繊維長の順位とは全く反対である。光散乱係数、スコット結合強度はともに長繊維分が混じると低下する。例外は SBK を加えた場合のスコット結合強度で SCGW より高い。機械パルプには結束繊維が多いので、当然の結果として表面粗さが増大する。

以上の結果から紙品質に与える繊維形態の重要な因子として、繊維長、外部フィブリル化、単繊維と結束

繊維の比率、およびキンク指標であると言うことができる。Laamamen は結論している。

紙品質に適した繊維に改質する一つの方法として叩解がある。通常、低濃度叩解ではパルプがフロック状となり、全繊維が均一に叩解されていないと思われる。この欠点を改めるためにヘルシンキ工科大学の K. Ebeling らはフロックを分散させて均一に叩解させる装置を工夫した。しかし、均一な叩解が紙品質に良い影響を与えるのかどうかは不明だし、またそれによって効率の高い（すなわちエネルギー消費の少ない）叩解が達成されるかどうかはわからない。リファイナーの前に分散装置を設置して叩解した場合と通常の Esher-Wyss リファイナーによって叩解されたパルプの膨潤度を比較すると図 2 のようになる。Esher-Wyss リファイナーで叩解したパルプでは 60% 近い繊維はほとんど叩解されていない。逆にこの実験で使った分散装置をつけたリファイナーでは膨潤度の高い繊維

Table 7 Results from characterization of the new refining principle

Property	Type of furnish and its drainage resistance					Statistical significance of * differences
	Unbeaten 14° SR	Experimental refiner		Escher-Wyss refiner		
		15° SR	20° SR	15° SR	20° SR	
Swelling degree of fibers in CED, (%)	6.1	22.0	31.5	15.4	21.0	++
WRV _{water} (%)	141	168	210	173	199	—
WRV _{ether} (%)	61	57	64	62	50	—
WRV _{water} –WRV _{ether} (%)	80	111	156	111	149	—
Mean fiber length (mm)	2.1	2.0	1.7	2.0	1.8	+
Contact ratio (%)	18.7	24.0	33.0	21.0	27.0	++
Relative bonded area (%)	27.4	33.0	37.7	34.4	38.1	—
Light scattering coefficient (m²/kg)	35	32.9	30.6	32.6	30.4	—
Opacity (%)	75.1	74.1	72.9	74.0	73.0	—
Density (kg/m³)	420	460	495	475	500	—
Tensile index (Nm/g)	25.9	38	50	41	53	—
Tear _i index _i (mNm²/g)	16.35	18.95	13.25	17.60	14.35	—
Zero-span tensile (FSI) (Nm/g)	148	136	139	142	141	—
Rupture elongation (%)	3.5	4.3	5.1	4.5	4.7	+
Shrinkage during free drying (%)	2.7	3.6	4.4	3.4	3.9	—
Drying stress (Nm/g)* ¹	1.6	2.1	3.2	1.9	2.1	(++)
Relative rate of stress relaxation at 90% tensile load	0.09	0.09	0.10	0.09	0.08	—
Elastic modulus (Nm/g/%)* ²	23.0	29.0	35.3	26.0	36.2	—
Relative rate of creep during apparent plastic straining of paper* ³	0.87	0.83	0.85	0.78	0.82	+
Gurley–Hill porosity (sec)	1.0	1.8	8.5	2.4	7.8	+
Bendtsen-roughness(ml/min) top side	1,640	1,540	1,430	1,410	1,370	+
wire side	1,640	1,690	1,470	1,440	1,410	+

*1 Relative values, *2 Elongation expressed in percentage, *3 See reference (20),

* ++ very significant, + slightly significant, — no difference

維が増大している。しかし、これでも完全に均一な叩解が行われたとは言いがたい。この2者の叩解によって調整された手抄シート特性を表7に示す。均一叩解によって得られたパルプはキンクが多く、細胞壁の収縮が大きいため、一見高濃度叩解したパルプと同様な傾向を示している。引張強さと引裂強さの関係を図3に示す。均一叩解パルプは叩解初期段階では引裂強さが急激に増大するが、叩解が進むにつれて減少し、Escher-Wyss リファイナーよりも悪い結果となる。エネルギー消費面から、引裂強さの最大値を得る点で比較すると、約40%の省エネルギーを達成することが

できる。

叩解によって繊維形態が変化し、それが紙品質に大きな影響を与えることは周知の事実であるが、そのメカニズムについては完全に解明されているとは言えない。叩解により繊維の内部フィブリル化と外部フィブリル化が起るが、これらを別々に起す装置を工夫し、それぞれの効果についてIPCのR. R. HartmanとB. G. Higginsが検討した。内部フィブリル化を起すために繊維に繰返し圧縮を与えるローリファイナーを使い、外部フィブリル化は繊維同志を摩擦させる磨砕型リファイナーを使って実験した。両者の概略図

Fig. 2 Effect of moderate refining (20° SR) on the variation of the degree of swelling expressed (A) on the basis of number of fibers and (B) on the total length basis.

Fig. 3 Relationship between tear strength and tensile strength during refining.

を図4と5に示す。ロールリファイナは叩解すべきパルプを Formette Dynamique シートマシンで作った固形分 28~30% の湿紙シートをロールDに巻きつけ、その上から溝をきざんだロールCに荷重をかけて、ロールDを回転させて叩解するものである。磨砕型リファイナでは固定板と回転板の間にパルプをはさみ、回転力により外部フィブリル化を起す装置である。この2つの装置を使って、スプルースのBSPに対する叩解の効果について検討した。

ロールリファイナで叩解したパルプの繊維長分布は叩解前のパルプとほとんど変りがないが、シート密度は明らかに増大する。電子顕微鏡で観察するとロールリファイナで叩解したパルプは細胞壁のデラミネーションが大きく、外部はほとんどそのままの形状を保っている。従って、フリーネスの低下は全くない。引裂強さと裂断長の関係は典型的な極大値を示し、通常の叩解と変りはない。ただし、裂断長は最高5.8kmで、通常叩解パルプよりも低い。裂断長とシート密度

Fig. 4 Schematic of the roll refiner.

Fig. 5 Schematic of the abrasion refiner.

Fig. 6 Breaking length vs. density.

の関係を図6に、また、比散乱係数との関係を図7に示す。ロール叩解されたパルプは、シート密度が高いわりには裂断長が低い。これに対し同一裂断長で比較すると比散乱係数が小さくなる。すなわち、相対結合面積が増大していることを意味している。ロール叩解

Fig. 7 Breaking length vs. specific light scattering coefficient.

Fig. 8 Schematics of In-plane and Out-of-plane Deformations.

されたパルプは結合面積を増大させるにもかかわらず、裂断長の増加は小さい。

これに対してロール叩解されたパルプを磨砕型リファイナーで外部フィブリル化を促進させてもシート密度、比散乱係数は増大するが、裂断長はほとんど変わらない。しかし、ロール叩解したパルプに16%のファインを添加すると裂断長、密度ともに増加し、通常叩解パルプの特性に近付くことが実証された。ただし、比散乱係数はほとんど変わらない。

この実験結果から言えることは内部フィブリル化により裂断長の増大を期待することはできないし、またそれを外部フィブリル化したとしても裂断長の増加もない。しかし、微細繊維が存在すると裂断長は急激に増加することから、微細繊維が繊維間結合に重要な役割を果たしていると言える。

叩解はパルプ形態に様々な変化をおよぼす。内部フィブリル化、外部フィブリル化、キンク、ねじれ、切断、微細繊維の生成などが起る。形態変化に対する研

究に対して、叩解によりセルロースや他の構成要素に何が起っているのか、という分子レベルでの研究は少ない。R. H. Attala らは、NMR とラマン分光を使って分子レベルでの叩解の影響について検討した。セルロースと会合している水分子の易動性をNMRで測定することにより、セルロースの構造変化を検出することができる。例えば、スプルースの晒バイサルファイトパルプをPFIミル3,000回転叩解したパルプでは、セルロースと会合している水の量が22%増大する。一方ラマン分光では、セルロースI、セルロースIIおよび非結晶セルロースの量を検出することが可能である。低から中程度の叩解ではセルロースI、II、非結晶部の割合はほとんど変わらないが、高叩解(24,000回転)したパルプではセルロースIIが大幅に増加する。このことから叩解の初期ではデラミネーションが徐々に進行し、その後ラメラ内部の破壊が起ることがわかる。また、高叩解されたパルプは、低濃度のカゼイン溶液で容易にマーセル化されることからラメラ内部に構造変化が起きていることが証明できる。

3. 紙の力学的特性

紙を一つの物体として考えた時に、その物体に加わる力(応力)とそれによって生ずるひずみは、平衡状態にある場合は、それぞれ6成分で表わすことができる。直方体の面に垂直に働く力が3成分、対称となる面の接線方向に働く力が3成分ある。これを紙に適用して紙の縦方向(マシン方向)を x 、横方向を y 、厚さ方向を z とすると、 x 、 y 、 z 方向の引張りあるいは圧縮の変形と、それぞれの軸に垂直な面のずり変形とがある。紙のように極端に薄い物体に対しては、面内と面外の特性に分けて、考える方が便利である。これを模式的に表わしたのが図8である。面内特性とは、 x 、 y 方向の引張り・圧縮および面内のずり変形を言い、面外特性とは z 方向の引張り・圧縮および紙の上下面でのずり変形を言う。弾性領域の変形については、それぞれに対応して弾性率が応力とひずみを関係づける係数となる。従って、面内特性では x 、 y 方向の弾性率 E_x 、 E_y およびずり弾性率 G_{xy} であり、面外特性は E_z 、 G_{xz} 、 G_{yz} である。紙の力学特性では、特に面内特性についての研究は古くから行われており、数多くの知見が得られているが、面外特性についてはようやく最近になって注目されるようになった。

紙の力学的特性は紙品質に関わる問題のみでなく、マシンの操作性に関しても重要な特性である。マシンの操作性を判断する指標としてPPRICのD. Pageらは図9に示すような“破壊包絡線”の概念を導入した。

Fig. 9 Failure envelopes for two furnishes. Arrows in this failure envelopes connect points obtained at similar dewatering conditions. Since furnish B has a higher failure envelope, it is expected to run better.

水分量の異なる湿紙のS-S曲線の極大点を結んだものが破壊包絡線である。湿紙の受けるひずみがこの包絡線より下であれば断紙が起ることは少ないであろう。マシンでの断紙を少しでも防ぐためにはこの包絡線がより右上にあることが望ましい。当然のことながら叩解したパルプの破壊包絡線は右上に移動する（図10）。また、ファインを除去したパルプでは、破壊包絡線は逆に左下に移動する。破壊包絡線を右上に移動させるためのパルプの処理方法の一つとしてパルプ繊維にカールやマイクロコンプレッション（繊維細胞壁内部のミクロな内部破壊）を導入することが考えられる。パルプを家庭用ミキサーで攪拌してカールを与えたパルプは湿紙引張強さはわずかに減少するが、伸びが増大するため、結果として破壊包絡線は右に移動する（図11）。従って、TMPのようなパルプのレイテンシーを除くことはカールを除くことになり、破壊包絡線は左下に移動するので、結果としてマシン操作性が悪くなると言える。湿紙固形分が低い所では繊維のカールが伸びを増大させるが、固形分が増大するに伴い伸びを増大させる要因としては繊維細胞壁のマイクロコンプレッションが重要な役割をはたす。

紙の力学的特性、特にその面内特性は繊維の配向分布と密接な関係にある。繊維の配向分布の測定は最近の画像解析装置の発達により容易にできるようになってきている。しかしながら、まっすぐでない繊維のどこを基準にして配向を決めるかが大きな問題となる。一本の繊維としての配向ではなく、繊維をいくつかのセグメントに分けて、その配向を測定することも考え

Fig. 10 The effect of beating on failure envelopes for laboratory-made, never-dried sulphite pulps. The 70%-yield pulp was first defibred in a single-disc laboratory refiner and screened. The beating was carried out at 10% consistency in a PFI mill.

Fig. 11 The effect of curlation on the failure envelope for a never dried, 46%-yield, laboratory-made, unbleached kraft pulp of softwood. The fibres of the original pulp were straight. They were curlated by treating the pulp at 20% consistency in a Hobart kitchen mixer.

られる。米国のESPRI、スウェーデンのSTFI、フランスのEFPで同一サンプルで配向分布を測定した結果では、それぞれ異なる方法で測定したにもかかわらず全体としては比較的よい一致を示した。繊維配向分布を

$$f(\theta) = \frac{1}{\pi} [1 + a_1 \cos 2\theta + a_2 \cos 4\theta]$$

で表わすと、Coxの理論から縦方向と横方向の弾性率の比は次の関係で与えられる。

Table 8 Comparison of ratio of MD to CD Young's moduli determined by calculation from fiber orientation measurement and direct mechanical test.

Basis weight	Orientation level designation	Calculated*1	Mechanical measurement
30	1	1.40	1.34
30	2	1.92	1.75
30	3	4.71	4.55
30	4	3.63	3.83
30	5	4.77	5.42

*1 Based on ESPRI measurement according to BFCL definition.

Fig. 12 A mechanical model proposed to simulate the observed response of paper to tensile loading. Elements A B C E and G are springs, F is a viscous dashpot, D is a ratchet. G represents elements that are activated or broken by extension.

$$\frac{E_{MD}}{E_{CD}} = \frac{6+4a_1+a_2}{6-4a_1+a_2}$$

ここで a_1 , a_2 は繊維配向の実測値から決められる定数である。繊維配向の実測値から求めた弾性率の比と、実測した弾性率の比を比較すると表 8 のような一致を示した。ただし、配向度の高いレベル 5 の紙では計算値と実測値との差が大きい。EFP の測定結果では配向分布は繊維長分布に無関係でなく、何らかの関係があることを示唆している。従って、繊維配向分布から紙の力学的特性をより正確に予測するためには、繊維長分布と配向分布を合一させた多重分布で表わす必要がある。

一般に紙の力学的特性は静的条件のもとで測定されるが、動的条件のもとで測定された力学的特性も抄紙特性を知る上で重要である。M. Htun は BKP およ

び TMP の手抄シートの振動粘弾性を測定した。その結果、固形分 80~90% の所で動的損失が極大となり、固形分 40~50% 付近で損失正切が極大を示した。極大値は BKP の方が TMP よりもはるかに高い値を示した。この極大値が現われることはこの付近でセルロース構造に転移が起きていることを意味している。BKP と TMP の差は繊維の微細構造に基因するものと思われるが、今後の研究が必要である。

振動式測定とは異なり静的条件下で、特に非弾性領域に達した後、回復・再荷重を繰り返して与えることにより、紙層構造と力学特性を関係づけることができる。更に応力緩和やクリープ実験のデータから紙の力学的モデルとして A. A. Robertson らは図 12 に示したモデルを提案した。弾性挙動をスプリング A, B, C, E で示し、粘弾性は EF の Maxwell 要素で、塑性変形と内部応力は CD で表わすことができる。D はノコギリ歯のようなもので、一度引張られるとそこにとどまり塑性変形を表わし、その時の応力は C で表わされる。G のスプリングはその上にあるループが伸びたときに初めて作用するもので、繰返し荷重により弾性領域が広がることをモデル化したものである。これらの要素と紙の構造、あるいは繊維特性との対応は今後検討されるべき課題である。

SUNY の R. W. Perkins と R. E. Mark のグループは先に述べた繊維配向分布の測定および紙断面での繊維間結合の測定から、塑性変形領域の力学的特性との関係を検討した。繊維を弾性部分と塑性部分にわけ、それぞれに対応する弾性率と配向分布から紙の塑性変形領域の力学特性を予測する理論式を導いたが、実際の現象を完全に説明するには至らなかった。

実際の紙の用途から考えると、一方向のみの力学特性では紙品質を評価することはできない。2 軸方向の同時引張り、圧縮、あるいはずり変形に対して紙がいかに応答するかを知らなければならない。このような条件下で力学特性を測定する方法はいくつか提案されている。D. E. Gurderson と R. E. Rowlands も新しい方法を考案し、その実験結果について報告した。この装置の概略を図 13 および 14 に示す。

以上、面内特性について述べてきたが、次に面外特性について述べる。面外特性の一つは紙の上下面にそって互に反対方向の力を働かせると厚さ方向にずり変形が起きる。板紙や中しん原紙ではこの特性は重要である。これを測定する方法もすでにいくつか提案されている。J. F. Waterhouse は図 15 に示すような回転円板型の測定法を考案した。この場合のずり弾性率 G は、紙の厚さ t に角変位 θ によって発生するトルク

Fig. 13 Vacuum restraint concept in biaxial configuration. Rods are 3 mm by 3 mm by 115 mm. Space between rods is 0.7 mm.

(a) Pressurized cylinder.
(b) Determining stresses in MD and CD using Mohr's circle.
(c) Resulting state of stress in MD and CD coordinates.

Fig. 14 Off-axis cylinder specimen.

T と円板面の 2 次モーメント J から $G = Tt/\theta J$ で与えられる。この G は紙の縦方向と横方向に関連した面外ずり弾性率の幾何平均で与えられるので $G = 2G_{xz}/(G_{xz} + G_{yz})$ の関係にある。図 16 と 17 に超音波で測定したずり弾性率の結果を示した。超音波測定では G は坪量の増加にともなって増大する傾向にある。これと反対に円板式測定では坪量の増加にともなってずり弾性率はむしろ減少する傾向にある。

Fig. 15 Torsion of thin disk.

Fig. 16 Ultrasonic out-of-plan mean shear modulus vs. basis weight remaining after grinding.

Fig. 17 Variation of out-of-plane corrected mean shear modulus determined mechanically with basis weight for ground disk samples.

紙を緊張乾燥させると、引張った方向の曲げ剛さが増し、逆に他の 2 方向の剛さは減少すると同時に厚みが増加することも知られている。G. A. Baum らはこ

Fig. 18 The arrangement for press-drying hand-sheets.

の現象を説明するための理論的モデルとして、単純な幾何学的モデルを使って緊張乾燥時のひずみと厚さの関係を表わす式を導いた。

力学特性のうち圧縮特性、特に x または y 方向の圧縮は実験方法が容易でないために未知の分野である。最近になってさまざまな装置が考案されて、面内の圧縮測定も比較的容易にできるものが工夫されてきた。R. E. Mark らは円筒を圧縮する方法を使い、圧縮強さは厚さ、密度に関係しているのはもちろんであるが、

圧縮とともなう生じる面外弾性率 G_{xz} , G_{yz} もまた重要な因子であることを実証した。

4. プレスドライイング

プレスドライイングは近年、紙の特性を改質する一つの方法として注目されている。プレスドライイングでは紙を2枚の金網にはさんでプレスするために、通常のウェットプレスのような金属板をフェルトによってプレスされたものと比較するには無理がある。PPRICのD. H. Pageらのグループではこの操作を改良し、ウェットプレスと同様な条件下でプレスドライイングする方法を考案した。この方法では図18に示すように、湿紙を金属板とブロッター（吸収紙）と金属繊維のフィルターとの間にはさみプレスドライイングするものである。この方法で得られた紙と同じ条件でウェットプレスして得られた紙の密度と光散乱係数の関係を図19に示す。高収率UKPの場合は全く差がないが、その他のパルプでは傾向は似ているが、同じ曲線にはならない。プレスドライイングでもウェットプレスでも同様な紙層が作られるであろうが細部は異なるであろう。特にTMPでは大きな差がある。ウェットプレスしたTMPでは繊維のつぶれは少ないが、プレスドライン

Fig. 19 Plots of apparent density against scattering coefficient for sheets of various pulps wet-pressed and press-dried over a range of pressures.

Table 9 Effect of drying temperature on oak furnish (205 g/m² basis weight)*¹

Pressing force and restraint : Web temperature while drying :	Intermittent restraint			Continuous restraint		
	71°C	100°C	144°C	71°C	100°C	144°C
Property						
Density (kg/m ³)	800	800	800	975	975	975
Burst (kPa)	503	548	*2603 (+20)	614	765	*2848 (+37)
Tensile strength (kN/m)	6.92	7.62	8.41 (+22)	9.1	10.2	11.3 (+24)
Tensile strain (at failure %)	2.65	2.55	2.60 (NC)	2.5	2.82	2.38 (-5)
Extensional stiffness (kN/m)	946	1,006	955 (NC)	1,235	1,182	1,296 (NC)
Compressive strength (kN/m)	3.94	4.24	4.50 (+14)	4.97	5.32	5.67 (+14)
Compressive strain (at failure %)	0.77	0.73	0.70 (-9)	0.72	0.73	0.64 (-11)
Bending stiffness (mN-m)	2.65	2.75	3.04 (+15)	2.25	2.25	2.16 (NC)
Fold number (double folds)	37	63	39 (*)	81	154	57 (*)
Tear strength (mN)	1,638	1,373	1,687 (NC)	1,569	1,520	1,618 (NC)
Water drop absorption (sec)	170	80	140 (NC)	130	400	640(+392)
Wet tensile strength (kN/m)	0.24	0.42	0.81(+237)	0.21	0.46	1.17(+388)
MD tensile strength (kN/m)	9.5	12.3	13.0 (+37)	12.9	15.5	17.0 (+32)
MD extensional stiffness (kN/m)	1,226	1,454	1,537 (+25)	1,515	1,760	1,839 (+21)

* Maximum (at 100°C. Declines at higher and lower temperatures.

*1 Results refer to cross machine direction (CD) unless otherwise specified.

*2 Numbers in parentheses reflect change from 71°C to 144°C—expressed as a percentage of the 71°C value. (NC) refers to change of less than 5%.

グでは繊維がつぶされるために密度が高くなるが、逆に光散乱係数は減少する。ウェットプレスされた紙とプレスドライグされた紙では平衡水分量が異なり、これが密度と光散乱係数の低下をもたらすことにもなる。更に表面粗さのわずかな差が、密度測定に影響を与えることも考えられる。

D. E. Gunderson は圧力と温度をそれぞれ独立にコントロールできるプレスドライグ装置を考案した。その概略を図 20 に示す。図からわかるようにプレス用のプレートからの熱は直接湿紙にかかるのではなく、シリンダー内の水蒸気を通して加熱されるために熱と圧力が独立に変えられることができる。また、圧力は連続的に加圧できるのみならず、50 msec あるいは 100 msec のパルス圧縮もできるように工夫されている。オーク材のパルプをプレスドライグして得られた板紙の物性試験結果を表 9 に示す。同一密度で比較すると破裂、引張強さは約 20% 増加するが破断伸び、引裂きはほとんど変化がない。最も効果が顕著に現われるのは湿紙引張強さで、71°C から 144°C に上げた場合、2 倍強の強さが得られた。

連続プレスはパルスプレスに比べて、ほとんどの特性が改良される。特に密度の増加は著しく、引張り、曲げ剛さ、破裂、圧縮強さなどが 15~20% 増加する。

Fig. 20 Pressurized platen press.

プレスドライグではヘミセルロース、リグニンが流動化され、繊維の柔軟性が増加するために繊維間結合が強固になる。また、リグニンが生成された繊維間結合をカバーするために湿潤強度が増大すると考えられ

Fig. 21 Interaction of an incident light beam with two layers placed upon a black background.

Fig. 22 Numerical example of reflectance as a function of basis weight. The points are calculated from Stokes theory for the addition of layers each of basis weight 10 g/m², reflectance 0.388 and transmittance 0.545. The continuous curve is calculated from Kubelka-Munk theory for the coefficients $s = \text{cm}^2/\text{g}$, $k = \text{cm}^2/\text{g}$. Superimposition is perfect.

Fig. 23 Schematic of optical transmittance instrument.

る。

5. 光学特性

紙の光反射率を計算する方法としては良く知られた Kubelka-Munk の理論がある。実用性の面から考えると、Kubelka-Munk の理論は複雑であるため、より単純な概念を用いて同じ結果が得られれば、光散乱、光透過の現象をよりよく理解できるであろう。A. M. Scallan は紙が多層構造になっているものと仮定し、各層は Stokes の光反射理論が適用できるとして、Kubelka-Munk の理論と同じ結果を導くことができることを証明した。図 21 に示すような層状の物質による反射、透過を考えると、 n 層からなる紙の光反射率 (T_n) はそれぞれ次式で与えられる。

$$R_n = R_1 + \frac{T_1^2 - R_{n-1}}{1 - R_1 R_{n-1}}$$

$$T = \frac{T_1 T_{n-1}}{1 - R_1 R_{n-1}}$$

この式は基本的に Kubelka-Munk の式と同一であり、異なる点は Stokes の理論から導いた式は和の形で与えられるに対して、Kubelka-Munk の式は積分の形で与えられているということである。Kubelka-Munk の式と上記の式を使って計算した紙の反射率は図 22 に示すように完全に一致する。

紙の繊維間結合を知る一つの指標として光散乱係数が良く使われる。光散乱係数を計算するためには Kubelka-Munk の理論に従って R_0 と R_∞ を測定しなければならないが、坪量の高い板紙では R_0 と R_∞ の差が小さく、この計算上の誤差が生じやすい。それに代る方法として R_0 と T が測定できれば光散乱係数を計算することができる。J. M. Knox と D. Wahren は図 23 のような透過光を測定する装置を試作し、その測定値から坪量 400~1,000 g/m² の板紙の光散乱係数を計算した。この装置は坪量の高い板紙などの相对結合面積を知る上に有効な道具となることであろう。

6. 湿潤と力学特性

紙は水を吸収すると膨張する。自由乾燥した紙と緊張乾燥した紙ではその力学的特性に大きな差がある。Xerox の C. Green はこのことに注目し紙の湿潤膨張率 (RH 10% 当りの長さの変化%) は紙の引張強さと密接な関係があることを実証した。湿潤膨張率はある一定の荷重での自然対数と直線関係にある (図 24)。この直線関係はパルプの特性であり、乾燥方法とは独立である。

紙を湿潤させたり、乾燥させたりする過渡的な過程

Fig. 24 Hygroexpansivity versus ln strain.

においては、平衡状態における特性とことなり、湿潤または乾燥速度によりさまざまな特性が生まれる。その影響が最も顕著に現われるのはエネルギー吸収量である。*E. Back* らが測定した例を図 25 に示す。過渡期におけるエネルギー吸収量は湿潤・乾燥の場合ともに平衡値よりも高い。すなわち、このような過渡期では瞬間的に紙の力学的強度が上ることを意味している。にもかかわらず、曲げ剛さは一時的に減少する。この理由として、水分の移動にともなうセルロース分子の易動性と紙層内に応力こう配が生ずるためと考えることができるが確証は得られていない。

湿潤・乾燥を繰返し行った板紙、特に段ボール紙の圧縮クリープ特性は製品品質に関わる重要な課題である。*V. L. Byrd* は段ボールのクリープ速度に与える繰返し湿潤・乾燥の影響について検討した。繰返し湿潤のクリープ速度は、平衡状態の場合より 2~9 倍速くなり、高収率パルプの方が低収率パルプより速い。ライナーと中しん原紙を別々に試験し、それぞれのクリープ実験と段ボール製品のクリープを比較した。結果は表 10 に示す。実際の段ボールのクリープ速度はライナーと中しん原紙のそれぞれの値よりも、4~5 倍速い。これはクリープ現象が単に個々の構成要素だけによるものでなく別の原因があると思われる。その 1 つは試験方法そのものの問題点と段ボール製造に用いる水溶性接着剤にもよるのではないかと考えられる。

水分の影響は紙試験の場合にも問題となる。その例として *R. H. Crotofino* は新聞用紙をカレンダー掛けした後の厚さおよび表面粗さについて試験条件の影響について検討した。厚さおよび表面粗さに最も影響を及ぼすのはカレンダーロールの線圧と通紙速度で、線圧が上ると厚さ、表面粗さはともに減少する。その反対に通紙速度が速くなると厚さ、行面粗さは増大する。カレンダー時の水分が増大すると厚さ、表面粗さはともに減少する。これは紙試験を RH 50%, 23°C で 3 日調整した後に行った場合であるが、調整湿度を

Fig. 25 Moisture content and tensile energy absorption in a 115 g/m² kraft sack paper during absorption and desorption, 15% R. H.→60% R. H. respectively 60% R. H.→15% R. H., versus time from the change in ambient humidity.

変えて試験をすると、水分量の増加とともに厚さ、表面粗さが増大する。従って、水分増加の効果は互に打ち消すような働きををすると思われる。図 26 は線圧 88 kN/m, 速度 152 m/min で水分量を変えてカレンダー掛けした紙の厚さと表面粗さを示したものであるが、カレンダー直後あるいはカレンダー時の水分を保持するように調整した場合は、カレンダーの効果はほとんどみられない。しかし、カレンダー後、標準状態 (RH 50%, 23°C) で調整するとカレンダー時の水分量の増

Table 10 Comparison of experimental short column and component creep rates and lignin contents.

Item	Corrugated fiber-board* ¹	Calculated* ² combined board lignin content (%)	Combined board cyclic RH creep rates* ³ ($10^{-4}\%/hr$)	Component specimens	Components cyclic RH creep rates ($10^{-4}\%/hr$)	Average of components cyclic RH creep rates ($10^{-4}\%/hr$)	Ratio combined board components' average
Virgin	560	11.18	84.5	6,931 L* ⁴ 6,929 C* ⁵	14.4 31.5	23.0	3.67
Recycled	595	10.68	108.5	6,986 L 6,985 C	26.3 17.1	21.7	5.00
Virgin with bark	596	10.23	77.1* ⁶	6,990 L p 1,064 C	30.0 40.0	35.0	2.20
High yield with bark	598	17.79	218.0	6,989 L p 1,064 C	41.3 40.0	40.7	5.36
High yield without bark	599	17.43	170.8	6,988 L p 1,064 C	32.3 40.0	36.2	4.72

*1 See experimental section for description.

*2 Weighted averages based on component's basis weights and take-up factor for A-flute (1.55).

*3 Data of Byrd and Koning, Tappi **61**(6): 35 (1978).

*4 L=linerboard.

*5 C=corrugating medium.

*6 This creep rate should be compared with corrugated fiberboard 597 (made from the same furnish but without bark) whose average creep rate is $62.5 \times 10^{-4}\%/hr$.

Fig. 26 Variation of (a) Bendtsen roughness and (b) thickness with moisture content during calendering.

加にともなって厚さ、表面粗さが減少する。この結果から言えることはカレンダーの効果を選定に判断するためには試験条件を十分に注意して選ぶ必要があるということ、カレンダー掛けした紙を倉庫に保管する際にはその湿度条件によってはカレンダー効果が消えてしまう可能性があるということである。

7. まとめ

以上紙の物性、特にその力学的特性を中心に 1983 International Paper Physics Conference で発表された論文の概要を紹介した。この報告では紹介することができなかったが、ティシュの官能評価や、インクジ

ット印刷に要求される紙特性の基礎的研究なども発表された。また、第1日目と第3日目の午後には叩解と繊維間結合に関するパネル討論会がそれぞれ開催され活発な討議が行われた。

叩解のパネルはフィンランドの *K. Ebeling*, *IPC* の *D. Wahren* および *A. Nissan* の3名で、*STFI* の *E. Back* が司会した。現在叩解とは何かについての統一された概念はない。叩解によって何を達成するのは紙品質として何を要求されるのかによって異なってくる。叩解により、繊維が柔軟になり、繊維間の接触面積が増大し、その結果として強度が上ると言われているが、プレスを強化しただけでも相対結合面積を増加させることはできるが、強度はそれほど上らない。叩解が強度を引き出してくれるが、そのメカニズムはよくわかっていない。フィブリル化のみによる強度増加には限界があり、叩解で生成するファインも強度増加に重要な役割をはたしている。紙の強度は繊維の強度と繊維間結合強度の両者が関与しているので、叩解により繊維強度を減少させるようなことはすべきでないが、この点についてはあまり注意がはられていない。工場現場ではそれぞれ品質の異なるパルプから同じ品質の紙を作ることが日常行われており、現場の作業員はどうすれば特定の品質が得られるか知っているにもかかわらず、研究を担当している人達は叩解で何が起り、品質がどう変わるかは全くわかっていない

と言っても良いと、*Nissan* は研究者に対して警告を与えている。また、今までの叩解に関する研究ではフリーネスをいかに測定するか、フリーネスとは何を意味するかとの議論が多く、本来の叩解で何が起るのかという疑問はいまだに解決されていない。ようやく最近になって外部フィブリル化、内部フィブリル化、ファインの生成には何が必要であり、それが紙品質にどう影響するのがわかりかけてきた所である。

一方、結合に関するパネル討論会では *D. Page*, *C. Feller*, *R. Mark* がパネルで、司会は *V. L. Byrd* が務めた。繊維間結合といってもそれぞれの人によって解釈が異なる。繊維間の接触面積の指標としては光学的接触面積、ガス吸着しない面積、密度などがあり、結合強度にしても、 x , y , z 方向の強度が結合強度を直接表わしているものでもない。また、結合のしかたにしても水素結合、*Van der Waals* 力、立体的からみ合い、結合面の溶解あるいは共有結合であるのかもはっきりとしていない。接触面積がすべて結合面積であるというわけでもない。密度や比散乱係数が結合の指標としてよく使われるが、これも特定のパルプについては比較できても、パルプが異なるものを比較しても強度を予測することは困難である。紙そのものの特性を理解するためには叩解の作用や結合について更に今後の研究がなされなければならないことをこの2つのパネル討論会は物語っている。