研 究 報 文

南洋材ベッセルピクトラブルの防止（第3報）

晒パルプ調製条件とベッセルピック

㈱日本紙パルプ研究所 向吉俊一郎，小松 幸正*，大澤 純二

Prevention of Vessel Picking Trouble in Tropical Hardwood Pulps III Effect of Pulp Preparation on Vessel Picking

Shun-ichiro Mukoyoshi, Yukimasa Komatsu and Junji Ohsawa*

Japan Pulp and Paper Research Institute, Inc.

In order to find how pulping processes affect the vessel picking tendency of printing paper, bleached tropical hardwood (white lauan) pulps were prepared under three pulping processes and under several kraft cooking conditions.

It was found that a bleached pulp prepared by kraft cooking of chemimechanically pre-fiberized hardwood chips (PT-KP) had lower vessel picking tendency than conventional bleached kraft pulp (BKP). Furthermore, a pulp prepared by delignification of prefiberized chips with chlorine-containing-chemicals (PFP) was proved to be the most favorable process to prevent vessel picking. In the case of PT-KP and PFP, mechanical action during pre-defibration of chips contributes to prevent vessel picking by breaking vessel elements to small size fragments. And assumably, in the case of PFP, high content of dilute alkali soluble hemicellulose has large effect on decreasing picking.

With the kraft cooking, it became clear that the lesser active alkali charge the fewer vessel picking. The main reasons for the reduction of vessel picking was considered to be (1) high vessel-to-fiber bonding resulting from high content of hemicellulose with high DP (degree of polymelyzation), and (2) high fiber strength resulting from high pulp viscosity.

Keywords: Vessel picking, Vessel element, Printability, Tropical hardwood, Pulping process, Kraft, Cooking, Active alkali charge, Fiber bonding, Pulp viscosity, Paper properties

*) 現在，十条製紙㈱

Present address; Jujo Paper Co., Ltd.,

1. はじめに

南洋材は製紙原料として利用する際にいくつかの問題点があり、そのなかの一つにベッセルピックトラブルがある。南洋材がベッセルピックトラブルを起こしやすいのは、大型の道管を持つものが多いためであり、この道管と繊維の結合力が弱いときには、トラブルは更に大きくなるものと思われる。これを防止する方法として道管を分離・除去する、高濃度叩解などにより道管を破壊・小型化する、などが考えられ既に検討し報告した¹⁾²⁾。

BKP とは異なる調製方法により得られる PFP (紙パ研法無公害パルプ)³⁾⁴⁾ では、BKP に比べて表面強度が高いことや、道管が著しく破壊されていることが知られている。これらはベッセルピック防止に有利に働くと思われる。また、南洋材から調製された BKP は通常の LBKP に比べてパルプ粘度が著しく低いことがわかってきた⁵⁾。これは南洋材のリグニン含量が一般に高く、所定のカップー価を得るために蒸解薬添を多くしたことが一因と考えられ、これがベッセルピックを増大させている可能性があるものと推測された。

そこでこの報告では、晒パルプの調製方法や条件を改善することにより、ベッセルピックを減少させることができないかという観点から検討した結果について

報告する。まず、チップを前処理加熱解繊したのち、クラフト蒸解や塩素系薬品で脱リグニンすることによって、ベッセルピック数がどのように変化するかを調べた。次にクラフト蒸解におけるアルカリ添加率とベッセルピック数との関係を検討した。そして、これらの晒パルプ調製条件のベッセルピックに及ぼす影響について考察した。

2. 実 験

2.1 供試チップ

シロラワン材チップ (LWN77, 1977 年入荷, 容積重 424 kg/m^3) を用いて、前処理加熱解繊した後クラフト蒸解したパルプ (以下 PT-KP と略す), 及び塩素系漂白剤で脱リグニンした高収率型無公害パルプ³⁾ (以下 PFP と略す) などの晒パルプ調製方法を比較した。またシロラワン廃材チップ (LWN83, 1983 年入荷, 容積重 589 kg/m^3) を使用してクラフト蒸解のアルカリ添加率の差について検討した。

2.2 PT-KP, PFP 調製条件

12 インチ加圧リファイナーを使用して、LWN77 チップを水酸化ナトリウム添加率 4.5%, スチーミング圧 4 kgf/cm^2 (温度約 150°C) で解繊した。この粗砕原料を液比 8, 活性アルカリ添加率 19.5%, 硫化度 25% でクラフト蒸解し (カップー価 26.0), CEHED の 5 段のシーケンスで漂白して PT-KP を得た。PFP

Table 1 Preparation of several pulps.

EXPERIMENTAL SET (Chip Lot)	COMPARISON OF PULPING PROCESS (LWN77)			ACTIVE ALKALI CHARGE COMPARISON OF (LWN83)
Pulps	PFP ¹⁾	PT-KP ¹⁾	KP	KP
Cooking				
Liquor to wood ratio (l/kg)		8	5	4
Active alkali charge (% as Na_2O)		19.5	22.0	17~26
Sulfidity (%)		24.4	25.0	25.0
Kappa No.		27.6	26.0	18.7~32.8
Bleaching (% on pulp)				
1C	24.0	4.68	5.24	$\text{KN}^{3)} \times 0.19$
2E	12.5	2.34	2.2	$\text{KN}^{3)} \times 0.09$
3H ²⁾	5.0	1.3	1.3	1.5
4E	1.0	0.5	0.5	0.5
5D	1.8	0.2	0.3	0.3
6E	1.2			
7D	0.5			

1) Prefiberized at steaming pressure of 4.0 kgf/cm^2 (ca. 150°C) using 12 inch pressurized refiner.

2) (%) as available chlorine.

3) KN: Kappa number.

は、同じ原料を CEHEDED の7段のシーケンスで脱リグニン処理して得た。また比較用 BKP として LWN 77 チップを液比5, 活性アルカリ添加率 22.0%, 硫化度 25% (銅価 27.6) で蒸解し, CEHEDED の5段で漂白したものを用いた。これらの詳細な漂白条件を表1に示す。

2.3 クラフト蒸解条件

5l 容オートクレーブを使用して, LWN83 チップを活性アルカリ添加率 17, 21, 23 及び 26% の4条件でクラフト蒸解した。その他の条件は一定であり液比4, 硫化度 25%, 昇温 (100→170°C) 60 分, 蒸解温度 170°C, 保持時間 90 分で行った。漂白は CEHEDED の5段のシーケンスで行った (表1)。

2.4 叩解・手抄き

PFI ミルを使用してパルプ濃度 10% で叩解した。この叩解パルプから常法に従って, 坪量 60 g/m² の手抄きシートを作製し, 紙力試験及び印刷試験 (ベッセルピックテスト) に供した。

2.5 印刷試験 (ベッセルピックテスト)

IGT 型ユニバーサル印刷試験機 (熊谷理機工業株式会社) を用いて, 3.5cm×14cm の大きさに切り取った手抄きシートの光沢面 (ワイヤー面) について等速, 一定線圧 (60 kgf/32 mm 幅印刷ディスク) でベタ印刷を行った。なお, 3.1 項の印刷試験は表面強度用インキ; TV 12 (大日本インキ) を用い, 印刷速度は 1.5 m/sec で行った。3.2 項の実験では IPI Printing Ink Black; #3 (Inmont) を使用し, 印刷速度は 1.25 m/sec とした。ベッセルピック数は印刷されたシートの中央部 3.2cm×10cm の範囲の白抜き (ビッキング) をすべて数え, 6 回の印刷の平均を 100 cm² 当たりの個数に換算して報告した。

2.6 ヘミセルロース含量・重合度

既報⁶⁾に従って, 5% 水酸化ナトリウムで晒パルプを抽出し, 抽出液よりヘミセルロースを回収した。抽出はパルプ濃度 8%, 室温で1時間行った。また抽出されたパルプの重量減少より, 抽出ヘミセルロース含量を算出した。抽出されたヘミセルロースの重合度は, ウーベローデ型粘度計を用いてカドキセン法⁷⁾により極限粘度を求め, 粘度平均重合度に換算⁸⁾した。

2.7 その他

道管破壊率は観察された全道管数に対する破壊道管数の比率 (%) として求めた⁴⁾。パルプ粘度は Tappi Standard T230 su-66 に準拠した。紙力試験は常法に従った。Z 方向引張り試験は Tappi Standard T506 su-68 に準拠した。試験片は両面粘着テープを使用してブロックに挟み, 240 kgf で30秒間プレスし

て接着した。引張り速度は 20 mm/min とした。

3. 結果及び考察

3.1 前処理解繊チップからの KP と PFP

LWN77 チップを脱リグニン及び蒸解の前処理として機械的に解繊し, 得られた粗砕原料を脱リグニンして得られた PFP, 及びクラフト蒸解して得られた PT-KP を通常の BKP と比較した。パルプ濃度 10% で PFI ミル叩解して得られた手抄きシートのベッセルピック数は図1に示すように KP>PT-KP>PFP

Fig. 1 Effect of Canadian standard freeness on vessel pick number of handsheets prepared by several pulping processes from white lauan chip. (KP: Bleached pulp from conventional kraft process. PT-KP: Bleached pulp from chemimechanically prefiberized hardwood chip followed by kraft cooking. PFP: A kind of holopulp from prefiberized chip, fully delignified with chlorine-containing chemicals.)

Fig. 2 Effect of Canadian standard freeness on burst factor of PFP, PT-KP and BKP.

Fig. 3 Relation between breaking length and tear factor of PFP, PT-KP and BKP.

の順に急激に小さくなることがわかった。

紙力の点からみると図2, 3に示すとおり比破裂強さは $PFP > PT-KP = BKP$, 裂断長は $PFP > PT-KP \geq BKP$ であり, 比引裂き強さは $BKP > PFP = PT-KP$ であることがわかる。すなわち, PFPは裂断長・比破裂強さが高く, BKPは比引裂き強さが高いが, PT-KPは両者ともに劣るといった三者三様の紙力特性を持つことがわかる。

以上のことから, PFPは繊維間結合強度が高く, それに伴い道管と繊維の間の結合力も高くなるため, ベッセルビックが起りにくくなっているものと考えられる。PFPの繊維間結合強度が高い理由としては, PFPはホロセルロースタイプのパルプであるため, ヘミセルロースが多く残存しており, またその変性の程度も少なく⁶⁾, このヘミセルロースが紙層内の接着強度を高めているためと推定される。このほか, パルプ粘度に関しても $PFP(25.3cP) > BKP(9.5cP) \geq PT-$

KP(8.3cP)と, PFPが高く紙力やベッセルビックに有利に作用しているものと思われる。

またPT-KPはヘミセルロース含量, パルプ粘度はBKP並であるが, PFPと同様, 前処理によって繊維がいくらか損傷しているため紙力が最も劣ると推定される。それにもかかわらず, ベッセルビックが $PT-KP < BKP$ であるのは, チップの前処理解繊の有無に起因していると考えられる。表2に道管破壊率を示す。未叩解BKPの道管破壊率が29%であるのに対して, 解繊処理を受けたPFPとPT-KPでは約86%と極めて大きくなる。図4にはBKPとPT-KPの形態を比較した写真を示す。PT-KPでは, 未叩解BKPと比べ道管の小型化・破片化が著しく進行し, なかには道管の原型をとどめなくなるものもあるのに対し, BKPの道管は叩解によって破壊率が69%に上昇するが, 道管の2分割や部分的割れなどのダメージの少ない破壊が主である。すなわち, チップの機械的解繊を伴うPT-KPは, 単に道管破壊率が大きいということだけでなく, 道管の破壊の程度が大きいことから見掛け上道管の個数が減少したり, またその大きさも小型化する

Table 2 Broken vessel contents of unbeaten and beaten PFP, PT-KP and BKP.

PULP	UNBEATEN (%)	BEATEN (%)	(FREENESS)* (ml. csf)
PFP	87	93	(429)
PT-KP	85	92	(391)
BKP	29	69	(414)

*) PFI mill, 10% beating consistency.

Fig. 4 Photomicrographs of BKPs (A: unbeaten, B: beaten, 400 ml. csf) and PT-KP (C: beaten, 400 ml. csf)

る効果が加わることによって、ベッセルピック減少の効果が非常に大きくなるものと推定される。

3.2 クラフト蒸解条件

クラフト蒸解条件のうち、パルプ品質に大きく影響すると考えられる活性アルカリ添加率の、ベッセルピックに及ぼす効果を調べた。すなわち、活性アルカリ添加率 17, 21, 23, 26% の 4 条件で LWN83 チップを蒸解した。図 5 に活性アルカリ添加率と全収率及びカップー価との関係を示す。

Fig. 5 Effect of active alkali charge in kraft cooking of white lauan chip on Kappa number and total yield. Each pulp was cooked at 170°C for 90 min.

得られた UKP は CEHED の 5 段で漂白した。C, E 段はカップー価に比例させて薬品を添加し, H, E, D 段は一定の添加量にして, どのパルプもほぼ一定の白色度 (87~88%) を得た。こうして得られた BKP を PFI ミルで叩解したのち, 手抄きシートを作製した。図 6 に活性アルカリ添加率と手抄きシートのベッセルピックの関係を示す。同じ叩解条件では活性アルカリ添加率が多くなるにつれてベッセルピック数が大幅に増加することが明らかになった。

Fig. 6 Effect of active alkali charge on vessel pick number of handsheet. Each pulp was beaten to 400 ml of Canadian standard freeness using PFI mill at 10% beating consistency.

蒸解条件によりベッセルピック数が増えるのは、パルプの化学的性質が変わることにより、手抄きシートにおける道管と繊維との結合強度に差がでるためであると推定される。図 7 には活性アルカリ添加率とパルプ粘度、5%水酸化ナトリウム可溶のヘミセルロース含量及びその重合度との関係を示した。活性アルカリ添加率が増えるほど、希アルカリ (5% NaOH) 可溶のヘミセルロース含有率は減少し、その重合度も大きく低下することが図から明らかである。これはアルカリ添加率が高いほどヘミセルロースが溶出しやすいことと⁹⁾、アルカリ濃度が高いほどパルプ粘度が低下し¹⁴⁾¹⁵⁾、それとともにヘミセルロースの重合度も低下してしまうことから説明できる。

Fig. 7 Effect of active alkali charge on chemical properties of BKP; viscosity, content of 5% NaOH extract and its degree of polymerization.

Fig. 8 Effect of active alkali charge on burst factor with parameter of Canadian standard freeness.

Fig. 9 Effect of active alkali charge on Z-strength.

ヘミセルロース含量・重合度が繊維間結合強度あるいは紙力に影響することは、過去において数多く報告されている^{10)~13)}。繊維間結合強度あるいは道管・繊維間結合強度の間接的な指標として比破裂強さ、更にZ方向引張り強度を比較してみると図8, 9のように、活性アルカリ添加率が多くなるほど強度は低下することが明らかになった。

なお、蒸解条件の差にもかかわらず、幅広いフリーネスの範囲で手抄き紙の比破裂強さとベッセルピック

Fig. 10 Relation between burst factor and vessel picking with parameter of active alkali (AA) charge.

Fig. 11 Effect of active alkali charge on breaking length.

数とが良好な相関関係を示していることが注目された(図10)。ただし裂断長については、活性アルカリ添加率へのはっきりした依存性はみられなかった(図11)。

結合強度は繊維間結合面積と単位結合面積当たりの結合強度の両者に影響される¹⁰⁾。前者については、比散乱係数がシート内の繊維間結合面積の目安となる。図12に示すように、活性アルカリ添加率が多くなり、ヘミセルロース含量が少なくなるにつれて比散乱係数が増加、すなわち結合面積が減少し、その結果シート内の結合強度が低下していることが示唆される。また後者については、ヘミセルロース含量・重合度やパルプ粘度の差によって、パルプ固有の接着力が変化した可能性が指摘できるが未検討である。

Fig. 12 Effect of active alkali charge on light scattering coefficient.

道管がピックされる際、繊維によって全く覆われていないむきだしの道管がシート表面から単純に剥ぎ取られるだけでなく、繊維と絡み合った道管が引き抜かれる状態を想定すると、ベッセルピック抵抗力は道管・繊維間接着強度だけからでは十分に説明できない。この他に繊維自体の強度も考慮されるべきであろう。図7に示したように活性アルカリ添加率が多くなるとパルプ粘度が低下するが、この現象は過去においても

Fig. 13 Effect of active alkali charge on tear factor.

報告され¹⁴⁾¹⁶⁾、理論的にも裏付けられている¹⁵⁾。図13に見られるように、活性アルカリ添加率が増加すると比引裂き強さが全般に低下するのは、パルプ粘度が低下するにつれて単繊維強度が低くなった結果¹⁷⁾と考えられる。このような単繊維強度の低下もベッセルピック数に影響を与えているものと想像されるが具体的には明らかにできなかった。

以上の結果から、クラフト蒸解に際し活性アルカリ添加率を低くして温和な条件で蒸解すれば、ベッセルピックが減少することが明らかになった。この場合、ベッセルピック減少や強度改善の他に収率が向上する(図5)という大きなメリットがある反面、粕率が増える、カップー価が高いため(図5)漂白コストが高くなる、更に製造したシートの不透明度が低下する、といった問題があることにとも注意する必要がある。蒸解条件としては、活性アルカリ添加率以外に硫化度、蒸解温度、蒸解時間などがあげられるがこれらは今後の検討課題である。また、漂白条件もベッセルピックに影響する可能性があり検討課題の一つである。

4. ま と め

南洋材のベッセルピックトラブル対策として、種々の晒パルプ製造方法を比較検討し、次いでクラフト蒸解条件のベッセルピックに及ぼす影響について検討した。

まず、通常の BKP に比べて、PT-KP はベッセルピックが少なく、PFP は更にベッセルピック数が減少することがわかった。これは PT-KP、PFP ではチップの機械的解繊処理による道管の破壊・破片化がベッセルピック防止に寄与し、更に PFP では多量に存在する希アルカリ可溶のヘミセルロースが道管・繊維間結合強度を高めベッセルピックを減少させているものと推定された。

また、クラフト蒸解の際の活性アルカリ添加率が低くなるほどベッセルピック数が減少することが明らかになった。これは活性アルカリ添加率が低いほどヘミセルロースの溶出や重合度の低下が抑えられ、この残存したヘミセルロースが道管・繊維間結合強度を高め

ることと、活性アルカリ添加率が低いほどパルプ粘度の低下が抑えられ、繊維の強度が保たれることが主な原因と考えられた。

文 献

- 1) 大澤純二, 大竹利則, 米田 豊: 紙パ技協誌, 36, 975 (1982)
- 2) 大澤純二, 若井 誠, 小松幸正, 米田 豊, 長澤武夫: 木材学会誌, 30, 742 (1984)
- 3) Asaoka, H., Nagasawa, T., Morita, M.: Tappi, 60, (12), 110 (1977)
- 4) 大澤純二, 大竹利則, 米田 豊: 紙パ技協誌, 36, 539 (1977)
- 5) 向吉俊一郎, 大澤純二: 未発表データ
- 6) 大澤純二, 大竹利則, 矢野研一郎, 米田 豊: 紙パ技協誌, 36, 652 (1982)
- 7) Kayama, T., Higgins, H. G.: Appita, 19, 86 (1966)
- 8) Wirkstrom, R.: Svensk Papperstidn., 71, 399 (1968)
- 9) 中野準三: 紙パ技協誌, 19, 521 (1965)
- 10) Casey, J. P.: "Pulp & Paper vol. 2", John Wiley & Sons, Inc., 1980, p. 915
- 11) 上野桂助: 紙パ技協誌, 11, 239 (1957)
- 12) 戸田久昭: 紙パ技協誌, 18, 537 (1964)
- 13) 戸田久昭, 木島常明: 紙パ技協誌, 15, 662 (1961)
- 14) Kubes, G. J., MacLeod, J. M., Fleming, B. I., Bolker, H. I.: J. Wood Chem. Technol., 1(1), 1 (1981)
- 15) Kubes, G. J., Fleming, B. I., MacLeod, J. M., Bolker, H. I.: J. Wood Chem. Technol., 3(3), 313 (1983)
- 16) Kopanidies, J.: Tappi Alkaline Pulping Conference preprints, p. 251 (1976)
- 17) Swenson, H. A.: Svensk Papperstidn., 78, 61 (1975)

(受理: 60. 10. 17)