研 究 報 文

ルーメン充填における填料粒子の挙動

東京農工大学農学部 岡山 隆之, 雲 和 雅^{*1}
花田 淳成^{*2}, 大江礼三郎

Behaviours of Filler Particles in Lumen-loading

Takayuki Okayama, Kazumasa Kumo, Atsunari Hanada and Raysabro Oye
Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agr. and Techn., Fuchu, Tokyo

Filler particles can be loaded into fibre lumen by agitating a suspension of wood pulp and filler for a certain period. A considerable amount of particles remains even after a subsequent washing treatment of the pulp. The behaviours of filler particles such as calcium carbonate, TiO_2 and plastic pigment, in lumen-loading were investigated and following results were obtained.

(1) The amount of TiO_2 filler particles loaded in lumen of softwood bleached sulphate pulp fibres after a washing treatment was higher than that of hardwood pulp. Beating did not affect on the filler content in washed lumen-loaded pulp fibres.

(2) For washed lumen-loaded fibres with calcium carbonates of cube-shaped and rod-like forms, of which average diameters were from 0.1 to 0.8 μm , it was observed that the filler content increased with filler amounts added and levelled off at above 200% addition. This was observed at both 0.1 and 0.8 μm .

(3) In case of cubical calcium carbonate of various diameters, the smaller the particle size decreased to, the more filler was retained after washing. There was a big difference between behaviours of the particle size of 0.1 and 0.3 μm .

(4) Average cross section of cubical calcium carbonate particles captured in lumen of softwood bleached sulphate pulp fibres was 0.24 μm^2 , compared to 0.52 μm^2 of the original.

(5) The amount of lumen-loaded prismatic calcium carbonate was on the similar level to that of cubical carbonate of a diameter equivalent to the length of minor axis of the prismatic. It was also observed that some prismatic particles pierced the fibre cell walls.

(6) With recycling of wetting, defibration, agitation with newly added TiO_2 , washing and drying, the TiO_2 content increased with the recycling time. However, when the drying step was not included, increase of the filler content was less. The filler content of the pulp, which was lumen-loaded only at the first time and then 5 times recycled without TiO_2 addition was found to be as much as 2.4%.

Keywords : Filler, Calcium carbonate, Titanium dioxide, Plastic pigment, Lumen, Loading.

^{*1} 現在, キヤノン㈱

^{*2} 現在, 日本たばこ産業㈱

1. 緒 言

紙に填料を内添すると、主として紙中のパルプ繊維間の空隙に充填され、紙の白色度と不透明度を向上させるほか、柔軟性、平滑性、寸法安定性を向上させ、印刷適性を改善する効果があることは既によく知られていることである。しかし、一方では、填料の内添によって繊維間結合が妨げられ、シート強度の低下が引き起こされる。

パルプ繊維サスペンションに填料粒子分散液を加えて攪拌処理を施すと、パルプ繊維ルーメン内に粒子が充填され、滞留する¹⁾。この方法によれば、填料の添加による繊維間結合への阻害を抑制できるため、同一灰分で紙力の高いシートが得られる。

筆者ら²⁾は、リサイクルパルプ繊維に二酸化チタン粒子をルーメン充填したところ、リサイクル繊維内に充填された粒子量がリサイクル前の繊維に充填した場合に比べて多いことを示した。

ルーメン充填時の填料粒子の吸着および脱着には静電力と van der Waals 力の双方が関与すると考えられ、填料濃度や攪拌処理条件が充填量におよぼす影響はかなり大きい³⁾⁴⁾。また、ポリエチレンイミンをリテンションエイドとして用いることによって最高 25% の二酸化チタンがルーメン内に充填されるという報告⁵⁾もある。

本研究は、填料粒子がパルプ繊維ルーメンに侵入、離脱する挙動を、パルプ繊維の構造的因子と填料粒子の種類や形状、大きさとの関係から検討を行ったものである。

2. 実 験

2.1 ルーメン充填繊維の調製方法¹⁾

国産 N・BKP および L・BKP より PFI ミルを用いて叩解度の異なるパルプを調製し、それぞれ絶乾 15 g 相当を、0.17 g/l の硫酸アルミニウム水溶液 1,250 ml で 5 分間離解した。これとは別に 30 g の二酸化チタンを 0.17 g/l の硫酸アルミニウム水溶液 250 ml に分散させた。分散した二酸化チタン懸濁液をパルプ分散液中に移し入れ、離解機中で 20 分間攪拌した。分散した混合液は、一部を 80 メッシュのスクリーンを取り付けたパルプふるい分け試験機により、6 l/min. の流水中に二酸化チタン粒子が確認できなくなるまで 15 分間洗浄した。洗浄前後のパルプ分散液のそれぞれから常法により坪量 60 g/m² の手すきシートを作製した。

本実験に用いた填料を表 1 に示す。炭酸カルシウムの場合には、硫酸アルミニウム水溶液の代りに水道水を用いてパルプ繊維と填料を分散した。なお、有機系プラスチック・ピグメントの場合には二酸化チタンと同様に調製した。

2.2 ルーメン充填パルプ繊維のリサイクル処理

N・BKP をろ水度約 350 m/C.s.f. まで叩解し、2.1 に示す方法により二酸化チタンを充填、洗浄し、シート作製後次の 3 条件によりリサイクル処理を施した。

2.2.1 リサイクル処理 A

リサイクル処理各回に二酸化チタンを充填、洗浄し、シート作製後 80℃、10 時間乾燥する処理を 5 回まで繰り返した。

2.2.2 リサイクル処理 B

リサイクル処理各回に二酸化チタンを充填、洗浄し、シート作製において、クーチロールによる脱水後湿潤

Table 1 Filler samples

		Particle diameter
Titanium dioxide (anatase type)		
Calcium carbonate	Cubical	0.1 μm
		0.3 μm
		0.5 μm
		0.8 μm
		2.5 μm
	Prismoidal	0.15×1.5 μm
		0.15×2.0 μm
		0.2 ×2.0 μm
		0.4 ×4.0 μm
Organic filler	Urea resin	
	Styrene copolymer	

状態で繰り返す処理を5回まで施した。

2.2.3 リサイクル処理C

二酸化チタンの充填はリサイクル前にのみ行い、洗浄後シートを作製し、80℃で10時間乾燥する処理を5回まで繰り返した。

2.3 手すきシートの性質

填料残留量は、シート灰分を測定し、パルプ自体の灰分を差し引くことにより求めた。ただし、尿素樹脂系プラスチック・ピグメントはケールダール法による窒素分析と灰分から、スチレン系プラスチック・ピグメントは72%硫酸不溶分から求めた。

シートの物理的試験は、常法に従って測定した。

2.4 走査電子顕微鏡によるシート表面および断面の観察

シート表面および断面の観察は、金イオンコーティングした後、日本電子製JSM-25型走査電子顕微鏡を用いて行った。シート断面観察用試料は、Kibblewhiteらによって考案された方法⁶⁾によってシート表面に対して45°の角度でシートを切断して作製した。

3. 結果および考察

3.1 ルーメン充填におよぼすパルプの種類および叩解処理の影響

図1には、填料として二酸化チタンを用いて、叩解

Fig.1 Ash content of handsheets from lumen-loaded fibres, Filler: titanium dioxide
○ Unwashed softwood pulp ● Washed softwood pulp △ Unwashed hardwood pulp ▲ Washed hardwood pulp

度の異なるN・BKPおよびL・BKPにルーメン充填を施した場合の填料残留量の変化を示す。N・BKPにおける80メッシュ・スクリーン洗浄前のシート灰分は、叩解によってわずかに増加する傾向を示しており、さらにL・BKPにおいてはこの増加が極めて顕著であった。

一方、洗浄を行った後のパルプ繊維シートの灰分には、叩解度による変化はほとんど見られず、N・BKPで4.5~5.7%、L・BKPで2.4~3.2%となり、L・BKPに比べてN・BKPの灰分がいずれの叩解度でも2~3%多くなった。この結果から、パルプ繊維にルーメン充填処理を施すと、叩解を進めた場合にはN・BKPよりもL・BKP繊維表面の方が二酸化チタン粒子は吸着されやすくなるが、洗浄後繊維内に捕捉される粒子は、叩解に関係なくN・BKPの方が多いたことが認められた。このことは、N・BKP繊維の主体である仮道管が比較的大きなルーメンと、多数の孔径の大きな有縁壁孔を持っているのに対して、L・BKP繊維の主体である木繊維と繊維状仮道管ではルーメンが小さく、壁孔の径も小さいなどの形態的要因によるものと推察される。L・BKPの場合には、むしろ道管要素の中に粒子が侵入することも考えられるが、道管要素の量は相対的に少ないことから、叩解の進んだ未洗浄のL・BKPで認められる填料残留量の増加は、主としてパルプ繊維の外部表面に吸着されている二酸化チタン粒子の量に由来すると推定した。

叩解に伴うルーメン充填量の変化については、叩解により増加する⁴⁾、逆に減少する¹⁾との報告があるが、本実験では差は認められなかった。叩解処理は、パルプ繊維の切断を引き起こすほか、壁孔壁の除去を促進することから、ルーメンに填料粒子がはいりやすくなるが、同時に洗浄処理によって充填された粒子が除去されやすくなるので、叩解方法あるいはその程度によってルーメン充填量に影響をおよぼす場合もありうると考えるのが妥当であろう。

ルーメン充填を施した叩解度の異なるパルプ繊維シートの比散乱係数の変化を図2に示す。洗浄後のN・BKPの比散乱係数が叩解の進行に伴って若干低下する傾向を示したほかは、填料残留量の結果とよく対応していた。

図3には、叩解度に伴う引張り強さの変化を示す。いずれの場合も叩解によって引張り強さは増加しているが、洗浄後のN・BKPは洗浄後のL・BKPよりも填料残留量が多いにもかかわらず、同一叩解度における引張り強さが相対的に大きくなった。ルーメン充填は、繊維間結合を比較的阻害しないで二酸化チタン粒

Fig.2 Scattering coefficient of handsheets from lumen-loaded fibres, Filler : titanium dioxide

○ Unwashed softwood pulp ● Washed softwood pulp △ Unwashed hardwood pulp ▲ Washed hardwood pulp

子をルーメン内に保持させ、繊維のつぶれを防ぎ、散乱能力を付与すると考えられるが、特に N・BKP でこの効果が現れている。

図 4 には、叩解度に伴う引裂き強さの変化を示す。未洗浄の N・BKP の引裂き強さは、填料が多量に存在することなどから叩解によって一旦向上するが、叩解が進むと低下する傾向を示した。これに対して、洗浄後の N・BKP では、繊維の外部表面に二酸化チタン粒子が極めて少なく、充填量も叩解によって変化しないことから、填料を内添しない場合の一般的な N・BKP に見られる引裂き強さの挙動と同様の傾向を示した。繊維の短い L・BKP の場合には、いずれも二酸化チタン粒子を充填しないと同様の傾向を示した。

3.2 ルーメン充填におよぼす炭酸カルシウムの粒子形態の影響

ルーメン充填を行う際に、填料粒子が壁孔開口部から侵入すると仮定すれば、填料粒子の大きさや形状と壁孔開口部の大きさとの関係が重要な因子となることが予想される。填料粒子の大きさや形状がルーメン充填におよぼす影響を検討するため、4 種類の軽質炭酸カルシウム (A : 角状, 平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$, B : 角

Fig.3 Tensile index of handsheets from lumen-loaded fibres, Filler : titanium dioxide

○ Unwashed softwood pulp ● Washed softwood pulp △ Unwashed hardwood pulp ▲ Washed hardwood pulp

Fig.4 Tear index of handsheets from lumen-loaded fibres, Filler : titanium dioxide

○ Unwashed softwood pulp ● Washed softwood pulp △ Unwashed hardwood pulp ▲ Washed hardwood pulp

Fig.5 Ash content of handsheets from lumen-loaded fibres,
Filler : calcium carbonate
(A : Cubical, 0.1 μm , B : Cubical, 0.8 μm , C : Cubical, 2.5 μm , D : Prismoidal, 0.15 $\times$ 2.0 μm)

状, 0.8 μm , C : 角状, 2.5 μm , D : 柱状, 短径 0.2 μm , 長径 1.5 μm) を用いて実験を行った。

図 5 には, N・BKP および L・BKP の未叩解試料と 360 m C.s.f. まで叩解した試料について上記炭酸カルシウムを充填したときの填料残留量を示す。洗浄後の填料残留量は, いずれのパルプ試料においても粒子径 0.1 μm のものを用いた場合が最も多く, 特に N・BKP では 10% 以上の量がルーメン内に充填され, 角状炭酸カルシウム間で比較すると, 粒子径が小さくなるに従い充填量が増加していた。さらに, 粒子径 0.1 μm と 0.8 μm の炭酸カルシウムの間で充填量の差が大きいことが判明し, ルーメン充填に際しての炭酸カルシウム粒子の有効直径がこの範囲にあると推測された。また, 炭酸カルシウムの粒子径が小さくなるに従って, N・BKP と L・BKP における洗浄後の充填量に大きな差が認められた。ルーメン表面上における填料粒子は, 多少凝集した形で存在しているものもあるが, 単一層の状態では吸着されるという報告¹³⁾もあり, N・BKP と L・BKP における充填量の差は繊維ルーメン内の表面積の大きさに影響されるものと推測される。

柱状の炭酸カルシウム粒子は, いずれのパルプ試料でも 0.1 μm と 0.8 μm の角状粒子の中間の填料残留量を示した。すなわち, 柱状粒子の場合には長径 (1.5 μm) よりもむしろ短径 (0.2 μm) がルーメン充填に際して重要な因子となっている。

叩解による充填量の変化は, 前述の二酸化チタン粒

子の場合と同様, 比較的少なかった。

図 6 には, 上記炭酸カルシウムを充填したシートの比散乱係数を示す。填料粒子が細くなると, 光が反射あるいは屈折する表面が増加する。填料の比散乱係数が最大となる粒子径は約 0.3 μm といわれ, これは可視光線の波長の 1/2 程度である⁷⁾。粒子径 0.1 μm の炭酸カルシウムを用いた場合に, 填料残留量が多いにもかかわらずシートの比散乱係数が低いのは, この現象が現れているものと推察される。これに対して, 粒子径 0.3 μm 以上の炭酸カルシウムを用いた場合には, 填料残留量の変化とよく対応していた。シートの引張り強さは, 洗浄前後を問わず, 粒子径の小さいものの低い値となり (図 7), 填料残留量と相関があった。特に洗浄後の場合には, ルーメン内に充填された粒子がパルプ繊維のつぶれやコンフォーマビリティを減少させ, 引張り強さの減少を引き起こすものと考えられた。

以上の結果を踏まえて, 填料粒子がパルプ繊維壁の壁孔を通して, ルーメン内表面に吸着し, 滞留できる条件を見出すために, さらに詳細な検討を試みた。攪拌時の填料濃度を増加させ, 攪拌時間を増加させれば, 充填量を増加させることができると考えられる。そこで, 粒子径 0.1 μm と 0.8 μm の角状炭酸カルシウムを用いて N・BKP に対する攪拌時の添加量を変えてルーメン充填を施した (図 8)。未洗浄試料の填料残留量は, 填料添加量の増加とともに増加するが, 洗

Fig.6 Scattering coefficient of handsheets from lumen-loaded fibres, Filler : calcium carbonate

(A : Cubical, 0.1 μm, B : Cubical, 0.8 μm, C : Cubical, 2.5 μm, D : Prismoidal, 0.15×2.0 μm)

Fig.7 Tensile index of handsheets from lumen-loaded fibres, Filler : calcium carbonate

(A : Cubical, 0.1 μm, B : Cubical, 0.8 μm, C : Cubical, 2.5 μm, D : Prismoidal, 0.15×2.0 μm)

浄後の試料の填料残留量は、填料添加量が一定限度(本実験では対パルプ200%前後)を越えると増加傾向が示されなくなった。また、粒子径0.1 μmの炭酸カルシウムの場合の洗浄後の填料残留量の最大値は、填料添加量が対パルプ100%で既に10%を超えるが、0.8 μmの場合には400%の添加量でさえ5%以下であった。粒子径0.1 μmと0.8 μmの角状炭酸カルシウムを充填した未洗浄のシートにおける壁孔付近の繊維表面

SEM写真を写真1, 写真2に示す。0.1 μmにおいては、ルーメン内に多数の炭酸カルシウム粒子が観察される。一方、0.8 μmにおいては、ルーメン内の炭酸カルシウム粒子数が少なくなり、繊維表面に見られる炭酸カルシウム粒子に比べてその大きさが小さくなっている。

表2には、200%の填料添加量における填料残留量とシートの比散乱係数を、粒子径や形状の異なる比較的

Fig.8 CaCO_3 content of handsheets from lumen-loaded fibres (Softwood pulp)

○● Cubical, $0.8\ \mu\text{m}$ △▲
Cubical, $0.1\ \mu\text{m}$
○△ Unwashed ●▲ Washed

Photo.1 Scanning electron micrograph of lumen-loaded softwood pulp fibre (Cubical CaCO_3 , $0.1\ \mu\text{m}$)

微細な炭酸カルシウムと有機系プラスチック・pigメントについて示した。角状炭酸カルシウムを用いた未洗浄の試料では、填料粒子径の光散乱効果もシートの比散乱係数に大きく影響して、粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ のときに最大値となった。これに対して、洗浄後の試料では、填料残留量が粒子径の減少とともに増加しており、シートの比散乱係数は填料残留量の増加に伴って上昇した。また、洗浄後の填料残留量は、粒子径 $0.1\ \mu\text{m}$ と $0.3\ \mu\text{m}$ の間で特に大きな差が認められた。

大きさの異なる柱状炭酸カルシウムを用いた試験における填料残留量は、短径を粒子径と見なすと、同じ

Photo.2 Scanning electron micrograph of lumen-loaded softwood pulp fibre (Cubical CaCO_3 , $0.8\ \mu\text{m}$)

Photo.3 Scanning electron micrograph of lumen-loaded softwood pulp fibre (Prismoidal CaCO_3 , $0.4 \times 4.0\ \mu\text{m}$)

粒子径の角状炭酸カルシウムと同等の結果となるので、柱状粒子は長軸方向にルーメン内に侵入するものと推測される。シートの比散乱係数は、洗浄前後を問わず柱状炭酸カルシウムの方が高い値を示した。

写真3には、 $0.4 \times 4\ \mu\text{m}$ の柱状炭酸カルシウムを充填した、洗浄後のシート断面SEM写真を示す。柱状粒子をルーメン充填した場合の特徴として、填料粒子がルーメン内において繊維壁に突き刺さるような形で充填されており、さらに、洗浄後にもかかわらず、繊維壁の外表面にも突き刺さるように残留しているのが確認された。

3.3 プラスチック・pigメントの挙動

尿素樹脂系プラスチック・pigメントは、一次粒子

Table 2 Properties of handsheets from lumen-loaded softwood pulp fibres (200% addition)

	Filler content (%)		Scattering coefficient (cm ² /g)	
	Unwashed	Washed	Unwashed	Washed
Cubical CaCO ₃				
0.1 μ m	38.2	13.2	653	416
0.3 μ m	29.6	5.3	960	398
0.5 μ m	35.2	6.0	1,033	370
0.8 μ m	27.2	2.8	893	303
Prismoidal CaCO ₃				
0.15 $\times$ 1.5 μ m	35.6	6.7	1,276	406
0.2 $\times$ 2.0 μ m	33.4	6.6	1,183	413
0.4 $\times$ 4.0 μ m	43.7	6.9	1,363	429
Organic filler				
Urea resin	49.8	2.5	1,850	249
Styrene copolymer	7.6	4.8	444	245

が0.1~0.3 μ m, 二次粒子が5 μ mの径を有している⁸⁾ため, 洗浄前後の填料残留量の差が大きく, ルーメン内に充填される量は少なかった(表2)。スチレン系プラスチック・ピグメントは粒子径0.6 μ mの球形粒子であるが, 未洗浄の填料残留量が比較的少ないにもかかわらず, その60%以上が洗浄後にもルーメン内に残留していた(表2)。しかし, 洗浄後のシートの比散乱係数に対する貢献は小さかった。なお, このような有機系プラスチック・ピグメントを用いた洗浄後のシートの引張り強さは, 炭酸カルシウムに比べて大きな値を示した。

3.4 壁孔径と填料粒子の関係

パルプ繊維壁孔の開口部の大きさと填料の粒子径との関係を検討するため, SEMによって撮影したパルプ繊維表面写真から壁孔開口部の投影面積をディジタイザを用いて測定した(図9)。N・BKPについては, 平均投影面積が16.57 μ m²で, 直径約4.6 μ mとなり, その分布もかなり広範囲にわたっていた。一方, L・BKPについては, 平均3.78 μ m²で, 直径約2.2 μ mとなり, 分布はN・BKPに比べて狭い範囲で, 小さな壁孔開口部であった。

ルーメン内に充填された填料粒子の大きさを検討するため, 原料填料粒子および洗浄後のシート断面のSEM写真から填料粒子の投影面積を測定した。図10には, 粒子径0.3 μ mの角状炭酸カルシウムをN・BKPに充填した場合の結果を示す。さらに, 粒子径0.8 μ mの角状炭酸カルシウムをN・BKPあるいは

L・BKPに充填した場合の結果を図11, 図12に示す。

図10では, ルーメン内に捕捉された炭酸カルシウム粒子の分布は, 原料粒子に比べて0.025 μ m²(直径約0.18 μ m)以下の投影面積をもつ微細な粒子の割合が増加しているが, 全体的にはほぼ同様の分布であった。これに対して, 図11に示される0.8 μ mの粒子では, ルーメン内の粒子の分布は, 原料粒子に比べて0.2 μ m²(直径約0.5 μ m)以下の粒子の割合が極端に増加しており, 投影面積の小さい側に大きくシフトしていた。また, L・BKPに捕捉された0.8 μ mの粒子の分布は, 原料粒子に比べて0.2 μ m²以下の粒子の割合が同様に増加しており, 投影面積の小さい側にシフトしていた(図12)。

これらの結果から, 炭酸カルシウム粒子の平均投影面積を算出してまとめたのが表3である。粒子径の小さな角状炭酸カルシウムでは, 原料粒子とルーメン内の粒子の投影面積にあまり大きな差は見られないが,

Table 3 Average particle size of calcium carbonate in lumen-loaded fibres

	Projected area (μ m ²)	
	Original	Lumen-loading
Softwood BKP	0.101	0.083
〃	0.216	0.165
〃	0.522	0.242
Hardwood BKP	0.474	0.224

Fig.9 Projected area distribution of pit openings in pulp fibres

Fig.10 Particle size distribution of calcium carbonate in lumen-loaded fibres (CaCO_3 : cubical, $0.3 \mu\text{m}$)

粒子径が大きくなるにつれて差が生じてきて、一番大きな粒子径のものでは、ルーメン内の粒子の平均投影面積は、原料粒子の1/2以下になった。また、壁孔開口部の小さなL・BKPにおいても同様の結果が得られた。従って、炭酸カルシウム粒子の大きさが壁孔開口部の面積より十分に小さい場合、ルーメン内に捕捉される粒子の大きさは、壁孔開口部の面積には比較的影響を受けず、粒子径として約 $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子がその大部分を占めていることになる。填料の粒子サイズが小さい場合にはコロイド的な吸着力がそのリテイションに大きな役割を果たすこと⁹⁾が知られており、粒子径の小さい粒子がルーメン内壁表面に比較的容易に付着するためと推測される。

3.5 ルーメン充填におよぼすパルプ繊維のリサイクル処理の影響

筆者らは、リサイクルパルプ繊維にルーメン充填を行うと、二酸化チタン粒子が比較的容易にルーメン内にはいり込み、リサイクル前のパルプ繊維に比べて多量の充填量を示すことを報告した²⁾。一方、Millerらは、一度乾燥処理を受けたパルプ繊維においては再湿潤によっても膨潤する割合が少なく、繊維中の割れ目なども少ないことから、特にポリエチレンイミンを用

Fig.11 Particle size distribution of calcium carbonate in lumen-loaded fibres (CaCO_3 : cubical, $0.8 \mu\text{m}$)

いる場合に未乾燥パルプ繊維に比べてルーメン充填量が多くなっている⁵⁾。しかし、リサイクル繊維には、繊維壁横断面にデラミネーションや放射方向に割れ目が生じること¹⁰⁾が明らかになっており、微粒子填料ではこれを通してルーメン内に充填されやすくなると考えるのが妥当であろう。

そこで、リサイクル処理がルーメン充填におよぼす影響についてさらに詳細に検討する目的で、ルーメン充填したパルプ繊維を、2.2項で述べた3種類の方法でリサイクルした(図13)。リサイクルするたびに二酸化チタンを充填、洗浄処理を行うと、リサイクル回数の増加とともに填料残留量は増加した。ルーメン充填繊維をリサイクルすることにより、新たに繊維内に二酸化チタンを吸着するようになり、それらが洗浄によっても脱離しにくい状態になっていると考えられる。しかし、リサイクル時に乾燥処理を行わない場合には、乾燥処理を行った場合に比べて、填料残留量の増加は

Fig.12 Particle size distribution of calcium carbonate in lumen-loaded fibres (CaCO_3 : cubical, $0.8 \mu\text{m}$)

Fig.13 Ash content of handsheets from recycled pulps

抑制された。これは、乾燥処理によって生じる繊維壁の構造の変化と関連していると思われる。また、リサイクル処理前にのみ二酸化チタンを充填した場合には、リサイクルに伴って填料残留量は減少するが、リサイ

Fig. 14 Optical properties of handsheets from recycled fibres

Fig. 15 Physical properties of handsheets from recycled fibres

クル5回処理後でも2.4%の二酸化チタンが繊維内に残留していた。SEM観察により、この填料粒子の多くがルーメン内に充填されていることを確認した。

3種類のリサイクル処理がシートの白色度や比散乱係数に与える影響は、填料残留量の変化に対応していた(図14)。また、シート密度はリサイクルにより減少するが、乾燥処理を行わない場合には減少の程度が抑制された(図15)。引張り強さもリサイクルによって低下するが、リサイクル前にのみ二酸化チタンを充填させた場合はほとんど低下しなかった(図15)。シートの伸びは、乾燥処理を行わない場合に低下が少なかった(図15)。

4. 結 論

木材パルプ繊維サスペンションに填料粒子を加えて攪拌処理を施すと、パルプ繊維ルーメン内に填料粒子が充填され、滞留する。ルーメン充填における填料粒子とパルプ繊維の関係を検討し、以下の結論を得た。

(1) 叩解度の異なるパルプ繊維に二酸化チタンをルーメン充填したところ、洗浄後の填料残留量は叩解によってあまり変化しなかった。また、L・BKPに比べてN・BKPにおける填料残留量が多かった。

(2) 添加量を変えて角状炭酸カルシウムをルーメン充填した結果から、洗浄後の填料残留量は添加量の増加に伴って増加していったが、添加量が対パルプ200%を越えると残留量の増加は認められなくなった。この傾向は粒子径が0.1 μm の場合と0.8 μm の場合の両方で同様に示された。

(3) 粒子径の異なる角状炭酸カルシウムをルーメン充填した結果から、同一添加量では粒子径が小さいほど洗浄後の填料残留量が多くなり、特に粒子径0.1 μm と0.3 μm の間で大きな違いが確認された。

(4) 粒子径0.8 μm の角状炭酸カルシウムの充填では、原料粒子の平均投影面積が0.52 μm^2 であったのに対して、N・BKPのルーメン内に捕捉された粒子は0.24 μm^2 であった。

(5) 柱状炭酸カルシウムをルーメン充填した場合の填料残留量は、短径を粒子径と見なすと、同じ粒子径の角状炭酸カルシウムの結果と同じ水準であった。また、柱状粒子ではパルプ繊維壁に突き刺さるように滞留するものが観察された。

(6) パルプ繊維のリサイクル処理を施すたびに二酸化チタンを充填し、洗浄を行うと、リサイクル回数の増加とともに填料残留量は増加したが、リサイクル時に乾燥処理を行わない場合には填料残留量の増加は少なかった。また、リサイクル処理前にのみ二酸化チタ

ンを充填させ、5回リサイクル処理を行った繊維内には2.4%の二酸化チタンが残留していた。

謝 辞

本研究を行うに当たり、炭酸カルシウムを提供していただいた奥多摩工業(株)およびプラスチック・ピグメントを提供していただいた三井東圧化学(株)に深く感謝いたします。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(奨励研究(A)、課題番号61760140、研究代表者 岡山隆之)によった。

引用文献

- 1) Green, H. V., Fox, T. J. and Scallan, A.M.: Pulp & Paper Canada 83(7), T-203 (1982)
- 2) 北山拓夫, 岡山隆之, 大江礼三郎: 繊維学会誌 43(7), 486 (1987)
- 3) Scallan, A. M. and Middleton, S. R.: Transactions of the eighth fundamental research symposium held at Oxford "Paper making raw materials-Their interaction with the production process and their effect on paper properties", Vol.2 p.613, Mechanical Engineering Publications Ltd. London (1985)
- 4) Middleton, S. R. and Scallan, A. M.: Colloids Surfaces 16(3/4), 309 (1985)
- 5) Miller, M. L. and Paliwal, D. C.: J. Pulp & Paper Science 11(3), 84 (1985)
- 6) Kibblewhite, R. P. and Brookes, D.: Appita 31(2), 111 (1977)
- 7) Pummer, H.: Tappi 56, 112 (1973)
- 8) 黒川明男, 鳥居芳典: 紙パ技協誌 39(10), 926 (1985)
- 9) Böhmer, E.: "Pulp and Paper Vol.3", ed. by Casey, J. P., John Wiley & Sons, Inc., p.1515 (1981)
- 10) 岡山隆之, 山岸良央, 大江礼三郎: 紙パ技協誌 36(2), 311 (1982)

(受理 '88.9.13)