研 究 報 文

TMP の保水値とシート強度のサルファイト蒸解による変化

愛媛大学農学部 趙 泰 琇, 石川 久雄

Changes in the water retention value and the sheet strength of TMP followed by post-sulfite cooking

Tae Soo Cho and Hisao Ishikawa
Faculty of Agriculture, Ehime University

The object of this paper is to examine the influence of the changes in WRV of TMP followed by post-sulfite cooking on the sheet density and the sheet strength.

TMP classified over 42 wire mesh were treated with three types of sulfite liquor ranging from pH 4 to pH 13. Then, yield, sulfur content, water retention value, heat of wetting, crystalline index, sheet density and sheet strength were determined with the post-cooked TMP. The following results were obtained.

1. Yield was greater than 77%. Sulfur content showed small value, for instance, it showed only 0.52% for TMP treated for 3 hrs. with alkaline sulfite. TMP treated with alkaline sulfite has relatively greater sulfur content than those with bisulfite and neutral sulfite. Yield of TMP post-cooked with alkaline sulfite, with neutral sulfite and bisulfite decreased in that order. Changes of pentosan content by the sulfite cooking were relatively few compared with those of lignin. The rate of delignification in bisulfite cooking was much higher than those in neutral and in alkaline sulfite cooking. About 30% of lignin were eluted out for 3 hrs..
2. TMP post-treated with alkaline sulfite and bisulfite had greater WRV than those with neutral sulfite. TMP post-treated with sulfites for 3 hrs. showed WRV of 140 to 158%.
3. Apparent density of the TMP handsheets increased with an increase in WRV. Those with alkaline sulfite showed the greatest value. The apparent sheet density were highly dependent on pH during post-sulfite cooking compared with sulfo group content.
4. An increase in TMP sheet density caused by the post-sulfite cooking results in an increase in tensile strength and in burst factor of the sheets. When comparing at the same yield, TMP post-treated with neutral sulfite showed a greater strength than those with alkaline and bisulfite. On the other hand, TMP post-treated with alkaline sulfite showed a maximum value with the tear factor.
5. It can be seen from the scanning electron photomicrograph that the enhance in TMP flexibility and conformability followed by swelling with the progress of the post-sulfite cooking results in an increase in the number of fiber to fiber bonds.

Keywords : TMP, Alkaline sulfite cooking, Neutral sulfite cooking, Bisulfite cooking, Water retention value, Heat of wetting, Apparent density, Sheet strengths, Morphological structure of pulp fiber.

1. 緒 言

近年、機械パルプのうち生産量の増加が著しい TMP では、製造工程のプロセスの改善とそれに伴う技術開発により消費エネルギーは大幅に節約され、パルプ品質の向上が計られてきた。しかし、まだその製造コストは RMP や MP より高く、新聞用紙や雑誌用軽量紙としての TMP の使用の拡大と中級紙への新しい用途を開発するためには、使用目的に適合した製造法の改善と TMP の改質が今後とも必要である。CTMP 法はこの目的のために開発され、企業化された優れたパルプ化法である。この方法は、1 次リファイニングに先だって行われる化学的前処理により木材組織が軟化し、リファイニングの際に発生する組織の損傷を極力抑制するため解繊に必要な動力エネルギーが軽減して、長繊維分が多い高品質の改質パルプが得られる効果的な方法として脚光を浴びている。

Hartler¹⁾ 及び Luhde²⁾ が提案するリファイニング理論によれば、木材組織を繊維化するリファイニングプロセスは defibration と refining の 2 段階に分けられる。リファイニングプロセスに必要な全エネルギーの大部分は後者の段階で消費される。木材組織の軟化がリファイニングエネルギーを減少させるのは、前者の defibration 工程であって、後者の refining 工程におけるエネルギー消費量は離解した木材繊維の表面構造、粘弾性及び細胞壁の形態的特性などによって影響される。CTMP 製造では、木材組織の軟化を高めるだけの化学処理を行うのではなく、refining 工程でフィブリル化しやすい繊維が defibration 工程で得られるような化学処理を行う必要がある。

岩見田ら³⁾ は、 Na_2SO_3 処理した針葉樹材組織からの繊維の剥離状態を調べ、スルホン化の進行に伴って繊維は S_1 層よりは軟化した細胞間層で優先的に離解することを見出した。また、多くの研究者による研究成果⁴⁻⁸⁾ から、CTMP 化によりパルプ繊維の flexibility と conformability が向上し、手抄きシートの密度と強度が共に増すことが分っている。

CTMP 化法により得られるスプルースパルプの硫黄含量は、一般のサルファイトパルプの場合と比べて著しく少なく、0.1~0.6% の範囲である。リファイニング段階におけるエネルギー消費量は、TMP 化法で同じ濾水度までリファイニングするのに必要な消費エネルギーよりも多いのが普通である。Simonson ら⁹⁻¹²⁾ は、CTMP 化に必要な消費エネルギーを節約するにはさらに軽度な亜硫酸塩処理を施した方がよいことを発表している。また Heazel¹³⁾ は、 Na_2SO_3 処理後の

Southern pine 晩材組織中の硫黄分布を EDXA-SEM により測定し、繊維細胞壁の S_3 層と細胞間層に硫黄含量が多く、 S_2 層において最も少ないことを報告している。

本報では、化学修飾による TMP の保水値 (WRV) の変化がシート強度に及ぼす影響を前報^{14,15)} に引き続いて調べるため、CTMP の場合と同じく穏和な条件で Douglas fir TMP をサルファイト蒸解し、WRV の変化が手抄きシートの密度と強度に及ぼす影響について検討を行った。前報の場合と同様に WRV が高く、しかも化学処理による WRV の変化が著しい短繊維とファインの影響を除くため、Douglas fir TMP の篩分けを行い、主要な部分を占める 42 メッシュ以上のウェット状の長繊維区分をパルプ収率が 77% 以上になるように条件を変えてサルファイト蒸解を行った。そしてパルプ繊維の WRV、全湿潤熱 (湿潤熱) と結晶化度及びパルプシート密度と強度を測定した。

2. 実験方法

2.1 パルプ試料

Douglas fir チップから工場生産したウェット状の TMP から、WRV に大きな違いがある短繊維とファインを除くため、予め TMP を解離し、パルプ濃度が 1% になるようにパルプけん濁液を調製した。このけん濁液は熊谷理機工業 (株) のパルプ篩分試験機を用いて 40 分間篩分けを行い、42 メッシュ以上の長繊維区分 (以後この区分を TMP と呼ぶこととする) をパルプ試料として使用した。

2.2 サルファイト蒸解

篩分けした TMP はアセトン置換して脱水し、室温で乾燥後、表 1 に示した条件により液比 10:1 で 30~180 分間小型オートクレーブを使ってサルファイト蒸解を行った。引き続き、処理パルプを pH 6.5 になるまで十分に水洗し、アセトン置換して脱水し、室温で乾燥した。

2.3 パルプの一般分析

サルファイト蒸解前後の TMP の Klason リグニン (酸不溶部)、セルロース及びペントサンを定量した。併せて、パルプ中の硫黄含量を微量定量法¹⁶⁾ により定量し、蒸解中におけるこれらの成分の量的変化を調べた。

2.4 結晶化度、WRV 及び湿潤熱の測定

上記の方法でサルファイト蒸解した TMP の一部をミキサーで軽く離解し、水洗後、アセトン、エーテルで順次脱水して減圧乾燥した。理学電気 (株) の D-3 F 型 X 線回折装置により $\text{Cu-K}\alpha$ 線 30 kV-10 mA でパ

Table 1 Cooking conditions

	Concentration of cooking liquor	Cooking conditions		
		Initial pH	Temperature (°C)	Time (min.)
Alkaline sulfite cooking (AIS)	3% NaOH 6% Na ₂ SO ₃	13.0	110	30~180
Neutral sulfite cooking (NS)	6% Na ₂ SO ₃ 1% Na ₂ CO ₃	8.0	140	30~180
Bisulfite cooking (BiS)	6% NaHSO ₃	4.0	145	30~180

ルブ繊維のX線回折図を求めた。X線回折図上で、002面における 2θ の22.8°と18°での干渉強度からSegalの式に従って結晶化度を求めた¹⁷⁾。

また、サルファイト蒸解したTMPの保水値は遠心法で求めた¹⁸⁾。

同時に湿潤熱を測定するため、ガラスアンプルに取ったパルプ試料0.2gを60°Cで予備乾燥したのち、真空乾燥を行った。試料アンプルと空アンプルはレスカ製CM 204 D₂型の双子型微小熱量計の攪拌器の所定の位置に取り付け、水30mlを加えたセルに挿入し、熱平衡に達した後、両方のアンプルを割り、セル内の温度の経時変化を記録紙に記録させた。記録紙上に描かれた発熱の経時的な変化を示す線と基準線に囲まれた面積と基準熱量を与えたときの面積の比からパルプの湿潤熱を求めた。

2.5 手抄きシートの密度と強度の測定

サルファイト蒸解前後のTMPから抄造した手抄きシートの密度と強度¹⁹⁾を常法に従って測定した。

2.6 走査電子顕微鏡観察

サルファイト蒸解したウェット状のパルプを濃度を変えた含水アセトンにより脱水し、アセトン・イソアミルアセテート(1:1)混液、イソアミルアセテートの順に溶媒置換して完全に脱水した。乾燥試料は臨界乾燥後、金イオンコーティングを行い、日立S-450型走査電子顕微鏡により手抄きシートの表面を観察した。

3. 結果と考察

3.1 サルファイト蒸解後のTMPの組成

アルカリ性サルファイト蒸解(pH 13)(以下AISと略記する)、中性サルファイト蒸解(pH 8)(以下NSと略記する)及び酸性サルファイト蒸解(pH 4)(以下BiSと略記する)を行ったTMPの組成を表2に示す。

パルプ収率77%以上では蒸解液は酸性度に関係なく、パルプ中のペントサン含量は余り変化しなかった。それに反してリグニン含量は、BiS-TMPで最も多く

減少するが、AIS-及びNS-TMPのリグニン含量は未処理TMPのそれとさほど大きく変わらなかった。リグニン含量の減少が著しいBiS-TMPは比較的高いパルプ収率を与えるが、AIS-TMPではセルロース及びリグニン含量が多いにもかかわらずパルプ収率が少ない。このことは、ペントサン以外のヘミセルロースが多く溶出されることによって生じたと考えられる(表2)。

TMPをpH 4~13の範囲で収率77%以上になるようにサルファイト蒸解したときのパルプ中の硫黄含量は、AIS初期におけるTMPが最高で1.58%を示し、酸性側で蒸解したときほどその含量は減少した。またBiS-TMPの場合と異なり、低分子のスルホン化物が溶出するためか、NS-とAIS-TMPでは蒸解時間が長くなるに従ってパルプ中の硫黄含量は少なくなった。

Na₂SO₃前処理によりスプルーシップのTMP化に必要な消費エネルギーが節約され、パルプシートの強度と不透明度が向上することを発表したSimonsonら^{9~12)}は、このような効果をもたらすのはCTMPの硫黄含量が0.04%程度の軽度のスルホン化を行った場合であると報告している。また、CTMPを篩分けした各繊維区分の硫黄含量は、1次細胞壁と放射柔細胞を多く含むファイン区分が最も多く2%前後であるのに反して、長パルプ繊維区分ではこの含量は著しく少なかった。さらに、先に述べたように、Na₂SO₃処理したSouthern pine晩材組織の硫黄含量(平均値は0.4~0.7%)がS₁層とセルコーナと比べてS₂層では著しく少ないこと¹³⁾を併せ考えると、CTMPに導入されるスルホン基がパルプの特性に及ぼす影響は少なく、それ以外の要因が大きく関与していることが考えられる。また、Douglas fir TMPから短繊維とファインを除去した長繊維区分は放射柔細胞、セルコーナ及び繊維破片が殆ど含まれていないこと(写真1)から、本研究で採用したサルファイト蒸解では、処理パルプ繊維中の硫黄含量は少ないことが予測される。

Table 2 Analytical results of TMP which were post-cooked with three types of sulfite liquors

	cooking time (min.)	Yield (%)	Lignin (%)	Pentosan (%)	Cellulose (%)	Sulfur (%)
Control	0	100.0	24.9	5.9	45.0	0.00
Bisulfite cooking (BiS)	30	97.2	24.5	5.5		0.19
	60	95.5	23.4	5.4		0.18
	90	92.2	23.1	5.7	46.8	0.14
	120	89.8	19.2	5.6		0.18
	180	86.9	17.3	5.5	51.7	0.18
Neutral sulfite cooking (NS)	30	95.5	24.5	5.6		1.32
	60	92.6	24.0	5.4		0.64
	90	91.0	23.3	5.1	49.9	0.41
	120	87.3	22.8	5.3		0.20
	180	88.0	22.6	5.3	51.3	0.16
Alkaline sulfite cooking (AIS)	30	93.0	25.4	5.7		1.58
	60	84.1	26.2	5.8		1.55
	90	80.6	26.2	5.7	57.9	0.80
	120	78.8	26.3	5.6		0.68
	180	77.0	25.9	5.4	58.7	0.52

SEM 観察の結果, TMP の 42 メッシュ以上の長繊維は比較的平滑な表面構造をとるが, その他に繊維細胞壁がはがれて S_2 層が露出し, 繊維細胞 (S_1) 断片が付着した繊維も認められる (写真 1)^{20,21)}。しかし, サルファイト蒸解により付着するこれらの細胞壁片は容易に離脱することが分かった。また, Simonson ら^{9~12)}が指摘しているように, Na_2SO_3 前処理後 TMP 化して製造したスプルース CTMP のうち, 1 次細胞壁片と放射柔細胞らを含むファイン区分が長繊維区分より硫黄含量が多いことを考えると, 短繊維区分を除去した TMP から製造した CTMP では硫黄含量が少ないことが理解できる。

3.2 保水値の変化

サルファイト処理による TMP の保水値の変化を図 1 に示す。AIS-, NS- 及び BiS-TMP の保水値は未処理 TMP の保水値 96% より増加し, 蒸解時間 3 時間で各々 158%, 133%, 149% に達した。AIS-TMP は疎水性のリグニンが多いにもかかわらず, それよりリグニン含量が少ない BiS-又は NS-TMP より高い保水値を与えた (図 1)。同じパルプ収率では, 蒸解後の TMP の保水値は BiS-TMP の場合が最も大きく, NS-及び AIS-TMP の順に保水値は小さくなった (図 2)。すなわち, TMP の保水値は蒸解時の pH によって影響を受けやすく, 同じパルプ収率では, リグニン含量の少ない BiS-TMP が硫黄含量が最も少ないにもかかわらず

Fig. 1 Changes in water retention value (WRV) of TMP followed by post-sulfite cooking of TMP with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

らず, 高い保水値を与え, スルホン基の導入によるパルプの保水性への影響は余り認められなかった (表 2, 図 2)。おそらく, 繊維表面からのリグニンの溶出に伴う空隙率の増加と残存する親水性のヘミセルロースの

Fig. 2 Relation between WRV and yield of TMP after post-sulfite cooking of TMP with three types of sulfite liquor.
○ : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
△ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
● : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 3 Changes in heat of wetting of TMP followed by post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.
○ : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
△ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
● : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

膨潤がパルプの保水性をより向上させたものと考えられる。

3.3 湿潤熱の変化

サルファイト蒸解した TMP の熱力学的な挙動を調べるため、AIS-、NS-及び BiS-TMP の湿潤熱を測定した(図3)。サルファイト蒸解による TMP の湿潤熱の変化は予想外に少なく、3時間蒸解したときのパルプの湿潤熱は未処理 TMP の湿潤熱 15.8 cal/g に比べて 1.0 cal/g 以内しか増加しなかった。AIS-TMP が BiS-及び NS-TMP より僅かに高い湿潤熱を示した。

堀池ら²²⁾は、木材を 5-20%の苛性ソーダ溶液でマーセル化することにより、処理木材の湿潤熱 19.5 cal/g が 24.0 cal/g まで増加することを報告した。また、Christensen ら²³⁾はホロセルロース繊維を苛性ソーダで処理すると同じように湿潤熱が増加することを発表している。さらに、木綿繊維及びビスコース人絹がマーセル化によって高い湿潤熱を示す^{24,25)}ことから、BiS-または NS-よりは AIS-TMP の方が僅かではあるが、高い湿潤熱を示すことは、導入されたスルホン基の影響よりは蒸解時の pH によるパルプ繊維の膨潤性の違いによって生じたと考えられる。

3.4 結晶化度の変化

サルファイト蒸解による TMP 繊維の結晶化度の変化を図4、5に示す。蒸解液の pH に関係なく、サルファイト蒸解により結晶化度が増加する。しかし、同じ時間蒸解したパルプでは、アルカリ性サルファイト蒸解パルプが最も高い結晶化度を示し、中性サルファイト、バイサルファイト蒸解パルプの順であった。また、AIS-及び NS-TMP の方が BiS-TMP の方より WRV の増加に伴う結晶化度の増大が著しかった。

ろ紙パルプ(東洋ろ紙(株)製)を同じ条件でサルファイト蒸解した結果、蒸解条件に関係なく蒸解後のパルプ収率は 97%以上で余り変化はなかった。アルカリ性サルファイト蒸解、中性、サルファイト蒸解またはバイサルファイト蒸解したろ紙パルプの結晶化度の値は 90.9、91.5、92.5%であり、未処理ろ紙パルプのこの値 91.6%と殆ど変わらなかった。しかし、AIS-、NS-及び BiS-TMP では、非結晶部位に存在するヘミセルロース及びリグニンなどの溶出によりセルロース含量が増加し(表2)、結果的に TMP 繊維の結晶化度が増加したと考えられる。Robertson²⁶⁾が提唱するように、膨潤したパルプ繊維に保持される水の量は、構成する主要成分の膨潤容積、ルーメン、壁孔及びそのほかの空隙に取り込まれる水にフィブリルまたはラメラ

Fig. 4 Changes in crystallinity of TMP followed by post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 5 Relation between crystallinity and WRV of TMP after post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

間に固定される水の量を加えたものであり、この量が WRV と密接な関係があると考え、サルファイト蒸解による TMP 繊維の結晶構造の崩壊による保水性への影響は少なく、パルプ中に残存するヘミセルロースの膨潤と脱リグニンまたは脱ヘミセルロースによる空隙率の増加が WRV を増す主要因であると考えるのが妥当であろう。

3.5 サルファイト蒸解 TMP シートの密度と強度の関係

サルファイト蒸解による TMP のシート密度の変化を図 6 に示す。AIS-, NS-及び BiS-TMP のシート密度は、未処理 TMP その値 0.222 g/cm^3 よりは大きく、3 時間蒸解したときの値は各々 0.375 g/cm^3 , 0.348 g/cm^3 , 0.275 g/cm^3 であった。

そして、蒸解法に関係なく、同じ処理を行った TMP の保水値とシート密度の間にはほぼ正の相関関係が認められた (図 7)。同じ保水値を示す NS-及び AIS-TMP のシート密度はほぼ等しいが、BiS-TMP のシート密度は他の 2 つのパルプのシート密度よりかなり小さい値を与えた。

シート密度とシート強度の関係を示した図 8, 9, 10 の結果から、TMP シートの裂断長と比破裂強さは BiS-TMP より NS-及び AIS-TMP の方が大きく、シート密度の増大に伴うこれらのシート強度の増加も著しかった。一般にパルプシートの裂断長と比破裂強さは、繊維長に大きな違いがない限り、パルプの単織

Fig. 6 Changes in density of handsheets from TMP followed by post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 7 Relation between density of handsheets from TMP and WRV of the TMP after post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 8 Relation between tensile strength and density of handsheets from TMP after post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 9 Relation between burst factor and density of handsheets from TMP after post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 10 Relation between tear factor and density of handsheets from TMP after post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 11 Relation between zero span tensile strength and density of handsheets from TMP after post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 12 Relation between tensile strength of handsheets from TMP and the yield of the TMP after post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 13 Relation between burst factor of handsheets from TMP and the yield of the TMP after post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

Fig. 14 Relation between tear factor of handsheets from TMP and the yield of the TMP after post-sulfite cooking with three types of sulfite liquor.

- : Alkaline sulfite cooking (Initial pH 13)
- △ : Neutral sulfite cooking (Initial pH 8)
- : Bisulfite cooking (Initial pH 4)

維強度よりは繊維間の接触面積と繊維間結合が大きく寄与している²⁷⁾。アルカリサルファイト蒸解または中性サルファイト蒸解により膨潤し、柔軟性を増した TMP 繊維ほど、繊維間の接触がよくなり、シート密度の大きな手抄きシートが形成されるため、裂断長と比破裂強さがより増強されることが考えられる。一方、バルサルファイト蒸解による TMP のシート密度の増加は比較的少なく、パルプシートの裂断長と比破裂強さはさほど増強されなかった。

比引裂き強さは蒸解法に関係なくシート密度の増加に伴って増加し、AIS-TMP ではこの強度は最大値に到達後減少した(図 10)。比引裂き強さには繊維長と単繊維強度が寄与し、針葉樹化学パルプでは単繊維強度がこの強度に大きく関与している²⁸⁾。TMP の単繊維強度を知るため、ゼロスパン引張り強度の変化を調べた結果、未処理 TMP のゼロスパン引張り強度 (7.75 km) は、AIS-TMP のシート密度が増加すると徐々に増加するのに反して、NS-TMP ではこの強

Control

AIS

BiS

NS

Photo. 1 Scanning electron micrographs of TMP sheets after post-sulfite cooking for 120 min. ($\times 94$)

度は低下したのち再び増加した。一方, BiS-TMP では, シート密度の増加に伴ってゼロスパン引張り強度は減少し単繊維強度は低下した(図 11)。TMP の繊維長がサルファイト蒸解でさほど変化するとは考え難いことから, サルファイト蒸解によるパルプシートの比引裂き強さは単繊維強度以外の要素も関与していることが考えられる。この点については更に詳細に検討して報告する予定である。

パルプ収率とシート強度との関係を図 12, 13, 14 に

示す。上に述べたシート密度とシート強度の関係の場合と同様なシート強度のパルプ収率による変化を示した。同じパルプ収率におけるパルプシートの裂断長と比破裂強さを比較検討した結果, 裂断長と比破裂強さは, NS-TMP では AIS-及び BiS-TMP より強いシート強度を与えた。しかし, 比引裂き強さは余り大きな違いはなく, AIS-TMP ではパルプ収率 80%で最大値 11.4 を示した。

Control

AIS-TMP

BiS-TMP

NS-TMP

Photo. 2 Scanning electron micrographs of TMP sheets after post-sulfite cooking for 180 min. ($\times 340$)

3.6 SEMによるTMP繊維表面の観察

サルファイト蒸解によるTMPの繊維表面の変化を写真1, 2に示す。写真1は2時間アルカリサルファイト蒸解, バイサルファイト蒸解または中性サルファイト蒸解したときのパルプ繊維のSEM写真である。NS-TMP繊維は未処理のそれと比べて柔軟性を増した。アルカリサルファイト蒸解によりパルプ繊維はさらに膨潤し柔軟化して繊維間の接触がよくなることが分った。一方, バイサルファイト蒸解によりパルプ繊維は軟化して屈曲性を増し, 柔軟な繊維に変化した。

写真2は3時間サルファイト蒸解したTMP繊維の拡大写真である。NS-及びAIS-TMP繊維は他の処理パルプ繊維の場合と比べてより膨潤, 軟化することが認められ, 繊維形態の変化がパルプシートの密度及び強度に影響をもたらすことが示唆される。

4. 結 論

サルファイト蒸解によるTMPの保水値の変化がそのTMPシートの密度と強度に及ぼす影響を調べるため, 42メッシュ以上のTMPをpH4~13の範囲でサルファイト蒸解し, 処理パルプの収率, 硫黄含量, 保水値, 湿潤熱結晶化度, 手抄きシート密度及びシート強度を測定し, その結果, 次の知見が得られた。

1. パルプ収率が77%以上になるようにサルファイト蒸解したTMPの硫黄含量は, AIS-TMPの場合がBiS-及びNS-TMPの場合より多いがその含量は少なく, 3時間アルカリサルファイト蒸解したときの値は0.52%であった。またパルプ収率はアルカリサルファイト蒸解したときが最も大きく, 中性サルファイト蒸解, バイサルファイト蒸解の順に減少した。サルファイト蒸解によるペントサン含量の変化はリグニンの場合と比べて少なく, バイサルファイト蒸解では最も脱リグニンし易く, 3時間で約30%のリグニンが溶出した。

2. AIS-及びBiS-TMPはNS-TMPより大きいWRVを示し, 3時間サルファイト蒸解したときのWRVは140~158%であった。

3. TMPのシート密度はWRVの増加と共に増加した。シート強度は導入されるスルホン基の影響より蒸解時のpHの影響を受けやすく, AIS-TMPが最も高いシート密度を与えた。

4. TMPシートの裂断長と比破裂強さは, パルプ収率の低下に伴うシート密度の増加によって向上し, 同じパルプ収率ではNS-TMPがAIS-及びBiS-TMPより強いシート強度を示した。それに反して, 同じシート密度では比引裂き強さはAIS-TMPが最も

強く, パルプ収率80%で最大強度に達した後減少した。

5. SEM観察の結果から, サルファイト蒸解によるTMP繊維の膨潤に伴う柔軟性の向上が繊維間の結合を増加させ, パルプシートの密度と強度を向上させることが分った。

謝 辞

実験に使用したTMPは大王製紙株式会社の厚意によって提供された。また, パルプシートの機械強度の測定に協力していただいた愛媛県製紙試験場に対して併せて感謝します。更に研究を進めるに当たり有益な指導または助言を賜った愛媛大学農学部大久保克美教授と高知大学農学部高村憲男教授に対して深謝致します。

文 献

- 1) N. Hatle : Pulp Paper Can., 81, T 119 (1980)
- 2) F. Luhde : Papier, 16, 655 (1962)
- 3) T. Iwamita, Y. Sumi and J. Nakano : Cellulose Chem. and Technol., 14, 253 (1980)
- 4) R. W. Allison : APPITA, 36 (5), 362 (1983)
- 5) T. Kano, T. Iwamita and Y. Sumi : Pulp Paper Can., 83 (6), 80 (1982)
- 6) A. Mokvist, H. Jackson and A. Deruvo : Paper trade J., 196 (11), 42 (1985)
- 7) M. Welb : Paper technol. Ind., 26 (6), 281 (1985)
- 8) T. H. Wegner : Tappi, 65 (8), 103 (1982)
- 9) P. Axelsson and R. Simonson : Sven. Papperstidn., 85 (15), R 132 (1982)
- 10) P. Axelsson and R. Simonson : Papperi ja puu, 11, 729 (1982)
- 11) P. Axelsson and R. Simonson : Sven. Papperstidn. 86 (3), R 17 (1983)
- 12) P. Axelsson and R. Simonson : Ibid, 86 (15), R 149 (1983)
- 13) T. E. Heazel and J. McDonough : Tappi, 71 (3), 129 (1988)
- 14) 趙 泰琇, 大久保克美, 石川久雄 : 紙パ技協誌, 42 (7), 659 (1988)
- 15) 趙 泰琇, 大久保克美, 石川久雄 : 紙パ技協誌, 42 (11), 1059 (1988)
- 16) 佐藤孝一郎, 三川 礼, 高崎千鶴子 : 工業化学雑誌, 54 (11), 717 (1951)
- 17) 島地 謙, 須藤彰司, 原田 浩 : 木材の組織, 森北出版, p 55 (1982)
- 18) 武祐一郎, 鈴木 豊, 藁科珍郎, 竹下 寛 : 紙パ

- 技協誌, 16, 421 (1962)
- 19) 紙パルプ技術協会編：紙パルプの種類とその試験法, 紙パルプ技術協会, p 164 (1966)
- 20) 片岡 隆, 大久保克美, 石川久雄：紙パ技協誌, 40 (4), 369 (1986)
- 21) J. P. Casey : Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology Third Ed., A Wiley, Interscience Publication, vol. 1, p 206 (1980)
- 22) 堀池 清, 加藤昭四郎：第 8 回日本木材学会大会要旨, 11 (1958)
- 23) G. N. Christesen, K. E. Kelsey : Australian J. App. 9, 265 (1958)
- 24) W. H. J. Rees : Texile Inst., 39, T 351 (1948)
- 25) K. Lauer, R. Doderlein, C. Jackel, O. Wilde and J. Hakramol : Chem., 176 (1943)
- 26) A. A. Robertson : Tappi, 42, 969 (1959)
- 27) 上野桂助：紙の強度, 丸善, p 212 (1973)
- 28) R. S. Seth and D. H. Page : Tappi, 71 (3), 103 (1988)
- (受理 88.8.30)