研 究 報 文

填料とパルプの相互作用（第3報） ウエットプレスおよびセルロース性微細物添加の影響

京都大学農学部 寺尾 知之, 村上 浩二
 三菱製紙㈱中央研究所 桂 徹

Pulp-Filler Interaction (3) The Influence of Wet Pressing and Cellulosic Fines Addition on the Structure and Properties of Filler Loaded Papers

Tomoyuki Terao and Koji Murakami
 Faculty of Agriculture, Kyoto University

Toru Katsura
 Mitsubishi Paper Mills, LTD., Research Laboratory

(A) The influence of wet pressing on the structure and properties of paper was studied for filler loaded papers. Handsheet prepared from hardwood kraft pulp and precipitated calcium carbonate as filler is subjected for the study. The results are as follows :

(1) At the wet pressed sheets, the number of fibrous layers (Nf) at a given basis weight (excluding filler) increases with increasing filler content and approaches that of none pressed sheet.

(2) In the wet pressed sheets, z-directional count and width, and area and area fraction of filler aggregates are smaller than those of none pressed sheets.

(3) Although the area fraction of filler aggregates decreases with wet pressing, the result of pore size distribution from mercury intrusion technique show fine pore of filler aggregates remain constant.

(4) The contribution due to fiber debonding (Sd) and the filler itself (Sp) to the total light scattering coefficient were calculated, assuming that these contribution were independent and addible. The calculation was bases on the light scattering coefficient measured before and after the removal of filler. It is apparent that Sd and Sp are larger for wet pressed sheets.

(B) The influence of cellulosic fines on structure and properties of paper was studied for the sheets with varied filler loading level. Same pulp and filler as (A) were used. As cellulosic fines a micro-fibrillated cellulose (MFC) and a crystalline cellulose (Avicel) were used. The results are as follows :

(1) In three sheets (sheets without cellulosic fines, with MFC, and with Avicel) Nf increase with increasing filler content. The incremental increase in Nf is largest for the sheets with MFC.

(2) z-Directional count of filler aggregates is largest for sheets with MFC. However area fraction measured for three sheets is independent of z-directional count of filler aggregates.

(3) Sheets with MFC show remarkably high Sd than others.

(4) On the sheets with MFC, results indicate the contribution of the fibril detachment to the increase of optical efficiency of filler.

Keywords : Filler loaded paper, Wet pressed paper, None pressed paper, Filler aggregates, Fiber debonding, Cellulosic fines

1. 緒 言

填料含有シートの諸性質はパルプと填料それぞれの寄与のみでなく、填料とパルプの相互作用を考慮に入れる必要がある場合が多い¹⁾。ただし、相互作用の程度はパルプの種類や抄紙条件などによって異なってくることも事実であり^{1,2)}、それを解明することは填料を有効に利用する立場からも重要であると考えられる。

前報までの研究^{3,4)}では、パルプの種類と叩解およびパルプ中における微細繊維の影響について検討した。本研究では、まずウェットプレスが填料の添加効果に与える影響を検討する。次いで、これら一連の研究を通して重要と考えられた微細物と填料の相互作用を明らかにする目的で、微細物のモデルとして形態と性質の極端に異なるマイクロフィブリル化セルロース(MFC)および結晶セルロース(アビセル)を供試し、これらが存在した場合の填料添加シートの構造と性質の関係について検討を加える。

2. 実 験

2.1 試 料

ウェットプレスの影響検討には、パルプとしてPFIミルでろ水度470 ml/c.s.f.まで叩解したLBKP(主要樹種はブナとミズナラ)、填料として沈降性炭酸カルシウム(一次粒子平均直径0.49 μm)を供試し、Tappi標準法に準じてウェットプレスを加えたシートと全く加えないシート(以下プレス処理シートおよび未処理シートと呼ぶ)を調製した。また、セルロース性微細物添加の影響検討には、前述と同様のパルプと填料、セルロース性微細物としてMFC(ダイセル化学工業製)あるいはアビセル(旭化成工業製, TG-101)を供試し、セルロース性微細物あるいは填料の添加率の異なる一連の手抄きシートを調製した。なお、手抄きに際して、歩留り向上剤(カチオン性ポリアクリルアミド、分子量約 5×10^6)を紙料の全固形分量に対し0.02%添加した。填料含有率は電気炉でシートを灰化(550°C, 3時間)、残さの質量から求めた。

2.2 シート断面の解析

繊維および填料集合体の幾何学的特徴量として、繊維層の数、填料集合体の数と幅(Z方向)および面積と面積分率(幅1 μm のシート断面に存在する填料集合体の面積の和)を取り上げ、前報⁵⁾で述べた方法にしたがって計測した。なお、個々の填料集合体の幅(Z

方向)および面積の測定には画像解析装置(ニレコ製, Luzex III)を使用した。

2.3 シートの空隙容積および孔径直径の測定

水銀ポロシメーター(カルロエルバ製, 1500)を使用し、空隙容積および次式による孔径直径を測定した。

$$P_c = 4\sigma \cos\theta / r \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 P_c は毛管圧力、 σ は水銀の表面張力(482.5 dyn/cm)、 θ は水銀の接触角(141.0°)、 r は毛管直径である。

2.4 シートの性質

シートの密度および裂断長はTappi標準法に準拠して測定した。また、シートの比散乱係数は積分球反射測定装置を装着した自記分光光度計(島津製作所製UV-365, 7度平行光照明/拡散光受光方式光学系)を用い、波長557 nmの分光反射率より算出した。

2.5 填料的溶解除去

シート中の填料的の除去はBown⁶⁾の方法に準じて行った。すなわち、エタノール500 mlに濃度15%の塩酸20 mlを加え、この溶液にシートを1.5時間浸すことにより沈降性炭酸カルシウムを除去した。

3. 結果と考察

3.1 ウェットプレスの影響

3.1.1 シートの構造

図1に填料含有率25%のシート断面のノマルスキー型微分干渉顕微鏡像を示す。未処理シートはプレス処理シートに比べて厚さが2倍程度あり、繊維間に空隙が多く存在している。填料は未処理シート中でも集合体として存在している。また、プレスにより繊維同士の接触は増加しているが、繊維の断面の形状には大きな差は認められない。

表1には填料含有率約19%のシート断面における幾何学的特徴量を一括して示す。填料集合体のZ方向の数がプレス処理シートで小さい値を示すのにもかかわらず、計測領域内の填料集合体の数はプレス処理シートで大きい。プレスによる搾水時の水のせん断力により填料集合体の微細化が起り、Z方向の数の計測にかかりにくい微細な集合体が増加したためと考えられる。このことは、プレス処理による個々の填料集合体の面積の低下率が、面積分率の低下率よりも大きいことから分かる。

図2には填料含有率とシート断面における繊維層数(Nf)の関係を示す。なお、Nfは填料を除外したパル

Fig. 1 Micrographs of cross section for 25% filler loaded sheets taken by a Nomarski differential interference microscope.

A : none pressed sheet
B : wet pressed sheet

Table 1 Geometrical parameters estimated from cross section of 19% filler loaded sheets.

	Number of fibrous layers, (Nf)	Filler aggregates				
		Number measured,	z-directional		Area, μm^2	Area fraction $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}$
			count	width, μm		
None pressing	6.7	506	4.5	3.5	57.0	24.4
Wet pressing	5.2	677	3.4	2.4	21.6	12.2

プ部分の坪量が 60 g/m^2 であるときの繊維層数であり、繊維層数の計測値 n_f から次式により算出したものである。

$$N_f = n_f [60 / W(1 - L)] \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 W はシートの坪量、 L は填料含有率である。

さて、繊維層数はプレス処理シートで小さい。しかし、未処理シートの繊維層数が填料含有率にかかわらずほぼ一定の値を示すのに対し、プレス処理シートでは填料含有率の増加に伴い繊維層数は増加し、未処理シートのそれに近づく。プレス過程における繊維間結

合の形成が填料の存在により阻害されることを示唆する。

図3にはシート断面における面積分率の填料含有率に対する変化を示す。プレス処理シートの面積分率が未処理シートのそれに比べて明らかに小さい。プレスにより、填料集合体が圧密化されることを示唆する。

水銀圧入法により得た圧入曲線の Stone-Scallan's plot⁷⁾ を図4に示す。シートの空隙容積はウェットプレスにより顕著に減少するが、この減少分は図中矢印までの比較的大きい空隙に限られ、ここでは孔径直径

Fig. 2 Change in N_f with increasing filler content.

- : none pressed sheets
- ▲ : wet pressed sheets

Fig. 3 Change in area fraction of filler aggregates with increasing filler content. (Symbols are the same as on Fig. 2.)

の著しい減少が認められる。また、填料無添加に比べて填料添加シートでは、孔径直径 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の空隙容積は増加しており、填料集合体中に存在する微細な空隙および填料による繊維間結合の形成阻害の効果の寄与を反映している。ところで、この微細な空隙のプロットはプレス処理シートと未処理シートで一致している。このことは、プレス処理後も填料集合体中の微細な空隙構造が保持されていることを示唆するものであり、

Fig. 4 Stone-Scallan's plot of mercury intrusion curve.

A : 0% filler loaded sheets

B : 25% filler loaded sheets

(Symbols are the same as in Fig. 2.)

従ってプレスによる面積分率の低下が必ずしも個々の填料集合体の散乱能力の低下を意味するものではないと推測される。

3.1.2 シートの性質

図5には填料含有率とシート密度の関係を示す。未処理シートの密度が填料含有率にかかわらずほぼ一定の値を示すのに対し、プレス処理シートでは填料含有率の低い範囲(填料含有率 $0 \sim 10\%$)で密度の低下が認められる。填料添加による密度の低下は、繊維よりも比重の大きい填料による密度増加の効果よりも、填料の存在により繊維間結合の形成が阻害され、シートがかさだかくなる効果の方が大きいためと考えられるが、未処理シートでは繊維間の空隙が大きく、そこに填料が歩留る結果、繊維間結合の形成を妨げず、密度低下が起らないものと推測される。

図6には、比散乱係数を填料含有率に対してプロッ

Fig. 5 Change in sheet density with increasing filler content. (Symbols are the same as in Fig. 2.)

Fig. 6 Change in light scattering coefficient of filled sheets with increasing filler content.

- : none pressed
- ▲ : wet pressed
- : none pressed, filler removed
- △ : wet pressed, filler removed

トした。填料含有率の増加に伴い比散乱係数は増加するが、その程度はプレス処理シートで大きく、高填料含有率では両シートの比散乱係数に大きな差は認められない。同様の傾向は填料を除去したシート（中抜き
の記号）でも認められる。

表 2 には前報⁴⁾で述べた Alinec²⁾ らの方法にした

Table 2 Contribution to light scattering due to fibers(Sf), fiber debonding (Sd), and filler(Sp).

	Light scattering coefficient, cm ² /g		
	Sf	Sd	Sp
None pressing	459	774	701
Wet pressing	388	940	847

がって図 6 より算出した繊維 (Sf)、デボンディング (Sd) および填料自体 (Sp) それぞれのシート比散乱係数への寄与を示す。プレス処理による Sf の低下と Sd の増大が認められ、繊維層数の結果 (図 2) と符合している。一方、Sp もプレス処理により増大する。プレスによる填料集合体の散乱能力の低下が起こらないこと (図 4)、およびプレス処理により填料集合体が微細化すること (表 1) に起因すると推定される。

図 7 にはシートの比散乱係数を裂断長に対してプロットした。図中の点線は対応する填料含有率シートのプロットを結んだものである。填料無添加における点線の勾配は大きく、プレスにより比散乱係数の僅かな低下で裂断長を大きく改善できることを示す。また、填料含有率の増加に伴い (左から右へ) 点線の勾配は負の大きな値から正の方向へ変化する。すなわち、高填料含有率ではプレスにより比散乱係数の低下を伴わずに裂断長を改善できることを示す。さて、それぞれのシートにおける比散乱係数と裂断長の関係はほぼ直

Fig. 7 Relationship between breaking length and light scattering coefficient of filled sheets. (Symbols are the same as in Fig. 2.)

線となり, その傾きには大きな差は認められない。このことはプレス処理シートでデボンディングの寄与 S_d が大きいという結果 (表2) と矛盾するように思われるが, プレス処理シートでは強度低下を伴わないデボンディング⁹⁾ が存在するものと考えられる。すなわ

ち, プレスにより押さえつけられた繊維同士が乾燥過程で弾性回復力により離れる際に繊維間にフィブリルが橋掛けし, これが比散乱係数に寄与するためと推測される。

Fig. 8 Micrographs of fibers (A) , MFC (B) , Avicel (C) and filler (D) , taken by a Nomarski differential interference microscope.

Fig. 9 Change in sheet properties with increasing cellulosic fines added.

- : sheets without cellulosic fines
- ▲ : sheets with MFC
- : sheets with Avicel

3.2 セルロース性微細物添加の影響

3.2.1 セルロース性微細物の特徴

図8には水に分散したシートの構成要素のノマルスキー型微分干渉顕微鏡写真を示す。MFCは幅数 μm あるいはそれ以下の細長いフィブリル状、またアビセルは直径数 μm の微細な粒子から幅10~30 μm 、長さ40~70 μm 程度の長方形状のものまで、比較的厚さの大きい粒子である。

図9はセルロース性微細物の添加量に対するシートの性質の変化を示す。シート密度と裂断長は同様の傾向を示し、MFCの添加量の増加に伴う増加が、またアビセルの添加量の増加に伴う減少が認められる。MFCがシートの繊維間結合の形成を助長すること、またアビセルが繊維間結合を妨げ、シートをかさばらせるものであることを示唆する。一方、MFC添加により比散乱係数は明らかに低下している。MFCが繊維間に橋掛けして散乱に寄与する表面積を増加させる効果よりも、繊維間結合の発達を促進し、散乱に寄与する表面積を減少させる効果の方が大きいと推測される。また、アビセル添加により比散乱係数はわずかに増加する傾向が認められ、アビセルが繊維間に介在して繊維間結合の形成をやや阻害するものと考えられる。

3.2.2 シートの構造

表3には一連の実測値から換算した填料含有率20%のシート断面の幾何学的特徴量の推定値を一括して示す。填料集合体の数(Z方向)はMFC添加シートでやや大きく、繊維層数の結果と相関している。また、個々の填料集合体の面積は微細物添加によりやや小さくなる傾向が認められる。一方、面積分率には大きい差は認められず、填料集合体の充填密度はほぼ等しいものと考えられる。

図10には填料含有率とシート断面における繊維層数(Nf)の関係を示す。いずれのシートにおいても填料含有率の増加に伴い繊維層数は増加するが、その増加の程度はMFC添加シートで明らかに大きい。填料がMFCのようなフィブリルの周囲に付着し、繊維表面への結合を妨げた結果である^{6,8)}と考えられる。

Fig. 10 Change in Nf with increasing filler content.

(Symbols are the same as in Fig. 9.)

Fig. 11 Change in area fraction of filler aggregates with increasing filler content.

(Symbols are the same as in Fig. 9.)

Table 3 Geometrical parameters of cross section of 20% filler loaded sheets.

	Number of fibrous layers, (Nf)	Filler aggregates		
		z-directional count	Area, μm^2	Area fraction, $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}$
LBKP	6.2	3.3	23.8	13.8
LBKP+MFC	7.5	3.8	20.8	14.0
LBKP+Avicel	6.3	3.4	19.2	13.2

図 11 には填料含有率と填料集合体の面積分率の関係を示す。3 種のシートのプロットはややバラつくがほぼ同一直線上にあり、それぞれのシートで填料集合体の充填密度に大きい差がないことを示す。

3.2.3 シートの性質

図 12 には、填料含有率とシート密度の関係を示す。いずれのシートにおいても填料含有率の増加に伴いシート密度は低下するが、その勾配はアビセル添加シートで小さい。アビセル添加シートでは繊維間の空隙がやや大きく、そこに填料が歩留るため繊維間結合の形成阻害の程度が小さく、その結果、密度低下が小さいものと推測される。

図 13 には、填料含有率に対して比散乱係数をプロットした。いずれのシートも填料含有率の増加にしたがって比散乱係数は増大するが、その増大の程度は MFC 添加シートで大きく、填料含有率 10% 以上では 3 種のシートの比散乱係数に大きい違いは認められない。一方、填料を溶解除去したシートの比散乱係数(中抜き記号)も填料含有率の増加に伴い増大するが、高填料含有率における比散乱係数には差が認められ、MFC 添加シートで大きい。

表 4 には、図 13 より算出した繊維 (Sf)、デボンディング (Sd) および填料自体 (Sp) の比散乱係数に対する寄与を示す。MFC 添加シートで Sd が極めて大きな値を示すことが特徴的であり、ここでも填料的添加により MFC の繊維への付着が妨げられているものと推

Fig. 12 Change in sheet density with increasing filler content. (Symbols are the same as in Fig. 9.)

Fig. 13 Change in light scattering coefficient of filled sheets with increasing filler content.

- : sheets without cellulosic fines
- : filler removed
- ▲ : sheets with MFC
- △ : filler removed
- : sheets with Avicel
- : filler removed

Table 4 Contribution to light scattering due to fibers (Sf), fiber debonding (Sd) and filler (Sp).

	Light scattering coefficient, cm^2/g		
	Sf	Sd	Sp
LBKP	371	1081	690
LBKP+MFC	364	1324	630
LBKP+Avicel	—	—	—

定される。

図 14 には、シートの比散乱係数に対する裂断長の変化をプロットした。この関係はほぼ直線となり、その傾きは 3 種のシートでほとんど変わらない。このことは MFC 添加シートの比散乱係数に対するデボンディングの寄与が極めて大きいということ (表 4) と矛盾するように思われるが、デボンディングには繊維と繊維の結合を阻害するような強度低下を伴うものと、繊維とフィブリルあるいは微細物間の結合を阻害するよ

Fig. 14 Relationship between breaking length and light scattering coefficient of filled sheets. (Symbols are the same as in Fig. 9.)

うな強度低下をほとんど伴わないものがあり、MFC添加シートでは後者の効果が大きいものと推測される。

4. 結 言

まず、パルプとして広葉樹クラフトパルプ、填料として沈降性炭酸カルシウムを供試し、填料添加シートに対するウェットプレスの影響を検討し、以下の結果を得た。

- (1) プレス処理シートでは填料含有率の増加に伴い繊維層数が増加し、未処理シートのそれに近づいていくことが認められた。
- (2) プレス処理シートでは数、幅(Z方向)、面積および面積分率の小さい填料集合体を形成することが認められた。
- (3) 水銀圧入法による測定の結果、プレス後も填料集合体中の微細な空隙が保持されることが認められた。
- (4) 填料含有シートおよび填料除去処理シートの比散乱係数からデボンディング(Sd)および填料それ自体(Sp)に由来する比散乱係数を求めた。そ

の結果、プレスによりSdとSpが増大することが認められ、シート構造の解析結果とよく一致することが判明した。

次いで、セルロース性微細物としてMFCおよびアビセルを供試し、填料添加シートに対するこれら微細物の影響を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 填料含有率の増加に伴い繊維層数は増大するが、その増大の程度はMFC添加シートで大きいことが認められた。
- (2) 填料集合体の数(Z方向)はMFC添加シートで大きく、個々の集合体の面積は微細物添加によりやや小さくなる傾向が認められたが、面積分率にはほとんど差が認められなかった。
- (3) MFC添加シートにおけるSdが特に大きな値を示すことが認められた。
- (4) 微細繊維の存在による填料の添加効果の向上が主としてフィブリル状の微細物に起因するものであることが判明した。

引用文献

- 1) Bown, R., *Wochenblatt für Papierfabrication*, 8: 263 (1981)
- 2) Alince, B., *TAPPI Papermakers Conference Proceedings*, p.31 (1985)
- 3) 桂 徹, 村上浩二, *紙パ技協誌* 41(8): 724 (1987)
- 4) 桂 徹, 寺尾知之, 村上浩二, *紙パ技協誌* 41(11): 1135 (1987)
- 5) 桂 徹, 村上浩二, *紙パ技協誌* 40(7): 663 (1986)
- 6) Bown, R., "Papermaking Raw Materials", ed. by V. Punton, p.543 (1985) MEP
- 7) Stone, J. E., Scallan, A. M. and Aberson, G. M. A., *Pulp Paper Mag. Can.*, 65, T-263 (1966)
- 8) Davidson, R. R., "Consolidation of the Paper Web", ed. by F. Bolam, p.943 (1966) BPBMA
- 9) Alince, B., *Tappi J.*, 70(10): 114 (1987)

(受理 '89.3.28)