塩化亜鉛水溶液処理による稲ワラパルプ高湿潤強度紙の製造^{*1}

許 銀超^{*2}, 金 光范^{*2}, 翟 睿^{*2}, 朱 春鳳^{*3}, 王 立軍^{*4},
吳 安波^{*5}, 中川明子^{*6}

Preparation of High Wet-Strength Paper from Rice Straw Pulp by Treatment with ZnCl₂ Aqueous Solution^{*1}

Yinchao XU^{*2}, Guangfan JIN^{*2}, Rui ZHAI^{*2},
Chunfeng ZHU^{*3}, Lijun WANG^{*4}, Anbo WU^{*5}
and Akiko NAKAGAWA-IZUMI^{*6}

In this research, laboratory sheets made from rice straw bleached chemical pulps were impregnated with a ZnCl₂ aqueous solution to prepare high wet-strength paper, and the effects of the concentration of the ZnCl₂ solution, impregnation temperature and period, and ethanol washing period were evaluated through single factor tests. The optimal conditions was determined to be 60%, 65 °C, 10 min, and 12 min, respectively. Under these conditions, the dry tensile and dry burst indices of the sheet prepared from the impregnated laboratory sheets doubled, and both the wet indices quadrupled as compared to those from untreated laboratory sheets. There were no significant changes in the cellulose crystal form and crystallinity. However, the paper surface morphology changed significantly.

Keywords : ZnCl₂ aqueous solution, gelation, rice straw, wet-strength paper.

稲ワラ漂白化学パルプから調製した手すき紙に、塩化亜鉛水溶液を含浸させて高湿潤強度の紙を調製することを試みた。処理における塩化亜鉛水溶液の濃度、浸漬温度、浸漬時間、およびエタノール洗浄時間が紙の湿潤強度に与える影響を分析した。X線回折により、セルロース結晶構造の変化を調べ、走査型電子顕微鏡を用い、処理前後の紙の微細構造の変化を調べた。その結果、塩化亜鉛水溶液の濃度60%、浸漬温度65 °C、浸漬時間10分、および洗浄時間12分の条件で調製した手すき紙の湿潤強度が最も高く、処理前の手すき紙と比較すると、乾燥引張強さと乾燥破裂強さが約2倍、湿潤引張強さと湿潤破裂強さが約4倍に向上した。湿潤引張強さ/乾燥引張強さ比は21.0%で、湿潤破裂強さ/乾燥破裂強さ比は21.6%であった。共に20%を超え、高湿潤強度紙の条件を満たすことができた。また、処理前後の手すき紙の表面形態の変化は著しいが、セルロース結晶構造および結晶化度の変化はないことが分かった。

^{*1} Received April 10, 2019; accepted July 15, 2019.

^{*2} 浙江科技学院 環境と資源学院 School of Environmental and Natural Resources, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China

^{*3} 浙江科技学院 生物与化学工程学院 School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China

^{*4} 浙江杭化新材料科技有限公司 Zhejiang Hanghua New Materials Science & Technology Co., Ltd, Hangzhou, Zhejiang 311300, China

^{*5} 杭州特种紙業有限公司 Hangzhou Special Paper Industry Co., Ltd, Hangzhou, Zhejiang 311400, China

^{*6} 筑波大学 生命環境系 Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

Corresponding author: G. Jin (kinkaen2000@yahoo.co.jp)

1. 緒 言

紙は自然界で分解可能な材料であり、マイクロプラスチックによる海洋汚染が問題となる中で、環境保護のための新素材として、現在注目されている。紙の特徴は軽く柔らかいことであるが、様々な新素材として利用するためには、強度を改善することが必要である。湿潤強度の向上は、その一つとして重要である¹⁾。製紙工業では、一般的に尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミン・エポキシクロロプロパン樹脂などの湿潤紙力増強剤を入れることにより、紙の湿潤強度が増加する^{2,3)}。しかし、これらの湿潤紙力増強剤は化学的に不安定なので、紙の保存過程で一部が分解し、環境を汚染するとともに、健康にも影響を与える。そのため、新たな湿潤強度剤の開発が求められており、いくつかの新たな化学薬品で紙を処理し、湿潤強度を上げる結果が報告されている⁴⁻⁷⁾。

塩化亜鉛水溶液はセルロースの溶剤であり、機能性セルロース材料の製造に使用されている⁸⁾。しかし、塩化亜鉛水溶液を用い、紙の湿潤強度を向上させる研究はまだ報告されていない。著者らは、これまでにセルロースの膨潤性に着目し、紙の湿潤強度の向上⁹⁾、および機械パルプ製造の改善^{10, 11)}に関して報告した。本研究では、塩化亜鉛水溶液を用いて稲ワラ漂白化学パルプを処理し、湿潤強度が高い紙を調製する方法について検討した。すなわち、塩化亜鉛水溶液の濃度、処理温度、処理時間、および洗浄時間が紙の湿潤強度に与える影響を調べ、最も高い湿潤強度が得られる条件を明らかにした。また、処理による紙の微細構造の変化を調べた。

2. 実 験

2.1 試料の調製

稲ワラを長さ約3 cmに切断し、洗浄後アルカリ蒸解によりパルプを調製した。アルカリ蒸解条件は、活性アルカリ添加率18%、最高温度165℃、蒸解時間120分（そのうち30分は昇温）、液比5.5 (g/g)で行った。得られたパルプを洗浄後、二酸化塩素(ECF)多段漂白を行った。二酸化塩素漂白(D)、アルカリ抽出(E)、過酸化水素漂白(E_p)の処理条件は以下のとおりである。

D処理：ClO₂添加率0.5%、パルプ濃度10%、温度80℃、処理時間45分

E処理：NaOH添加率3%、パルプ濃度10%、温度70℃、処理時間45分

E_p処理：H₂O₂添加率1.5%、MgSO₄添加率0.5%、パ

ルプ濃度20%、温度75℃、処理時間60分

得られた漂白パルプから60 g/m²の試験用手すき紙を調製し、デシケータ中に保存した。ZnCl₂（上海吉至生化製、一級）を蒸留水に溶かして50~70%の水溶液を調製し、室温で保存した。漂白剤には、H₂O₂（山東聖泉化工製、一級）、MgSO₄（Dazu マグネシウム工業製、一級）、NaOH（ZQ 化学製、一級）の市販試薬を用いた。

2.2 方法

初めに、室温で手すき紙を塩化亜鉛水溶液に浸漬し、取り出してから温水で洗浄した。その後、無水エタノール（YZQ 化学製、一級）で湿紙を洗浄し、塩化亜鉛を回収した。つぎに、洗浄後の手すき紙をグリセリンに浸漬した。再度、無水エタノールで手すき紙を洗浄し、自然乾燥後、デシケータ中に48時間保存した。

得られた手すき紙の乾燥引張強さ¹²⁾、乾燥破裂強さ¹³⁾、湿潤引張強さ¹⁴⁾、および湿潤破裂強さ¹⁵⁾をそれぞれISO規格に従って測定し、処理前の手すき紙と比較した。

走査型電子顕微鏡（SEM, SU1510, Hitachi）で、処理前後の手すき紙の表面形態を観察した。また、手すき紙を繊維粉碎機（DFY-C-500, 上海麦尚機械製）で粉碎し、篩で分けて100メッシュ通過の粉末を取り、X線回折（XRD）を行った。XRD（Ultima IV, Rigaku）の条件は、回折角2θ走査幅0.02°/分、走査速度2°/分とした。結晶度（CrI）は、付属するソフトウェアを用いて2θが18°付近で極小値を与えるX線強度（ I_{am} ）、および22°付近で極大値を与えるX線強度（ I_{002} ）求め、 $CrI = (I_{002} - I_{am}) \div I_{002}$ によって計算した。

3. 結果と考察

3.1 塩化亜鉛水溶液処理におけるZnCl₂濃度の影響

初めに、手すき紙を塩化亜鉛水溶液に浸漬し、70℃で10分間処理し、その後、無水エタノールで15分間洗浄し、塩化亜鉛濃度が手すき紙の強度に与える影響を調べた。Fig. 1に示すように、塩化亜鉛濃度の増加につれて、手すき紙の乾燥強度と湿潤強度はともに増加するが、塩化亜鉛濃度が60%を超えると、強度は低下する傾向が確認された。

塩化亜鉛水溶液処理では、繊維濃度を低くして攪拌する条件で繊維が溶解できることが報告されている⁷⁾。しかし、本研究では攪拌しない条件で処理を行ったので、稲ワラパルプは溶解せず、繊維表面だけがゲル化した。このゲルは柔らかく、流動的で繊維と繊維の間に入り込みやすいので、手すき紙表面

と内部の隙間を減少させることができる¹⁶⁾。そのため、手すき紙は乾燥強度と湿潤強度が処理前より大きく向上した。

しかし、塩化亜鉛濃度が60%を超えると、稲ワラパルプ表面の溶解性が増加しているように見えた。表面ゲル化繊維の含有量が著しく減少していることが予測され、手すき紙の表面にひび割れと空孔が現れ、湿潤強度の改善には不利であった。

以上の結果から、塩化亜鉛水溶液の最適な濃度は60%であった。

3.2 塩化亜鉛水溶液処理における浸漬時間の影響

つぎに、手すき紙を塩化亜鉛濃度60%の水溶液

に浸漬し、70℃で6～14分間処理した。その後の無水エタノールによる洗浄時間は20分とした。Fig. 2に示すように、浸漬時間の増加につれて、手すき紙の乾燥強度と湿潤強度はともに増加するが、浸漬時間が10分を超えると、強度が下がる傾向が認められた。

繊維表面のゲル化反応は速い反応ではなく、一定の時間を必要とする¹¹⁾。そのため、浸漬時間増加につれて、表面ゲル化繊維の含有量が増加し、手すき紙表面の隙間を減少させるとともに、繊維間の結合強度が向上し、手すき紙の強度が改善される¹⁷⁾。しかし、浸漬時間が長くなると、塩化亜鉛水溶液が繊

Fig. 1. Effect of ZnCl₂ concentration on strength properties.

Impregnation period, 10 min; Impregnation temperature, 70 °C; Washing time, 15 min

Fig. 2. Effect of impregnation period on strength properties.

ZnCl₂ concentration, 60%; Impregnation temperature, 70 °C; Washing period, 20 min

維に徐々に浸透していき、繊維の溶解性が増加すると予測されるので⁹⁾、逆にゲル化反応を起こす稲ワラパルプの量が減少し、手すき紙の強度向上には不利であった。

以上の結果から、塩化亜鉛水溶液の最適な浸漬時間は10分であった。

3.3 塩化亜鉛水溶液処理における浸漬温度の影響

Fig. 3 に示すように、塩化亜鉛水溶液処理における浸漬温度を55℃から65℃にすると、手すき紙の乾燥強度と湿潤強度はともに増加したが、温度がこれを超えると、強度が下がる傾向が認められた。

塩化亜鉛水溶液処理による繊維表面のゲル化反応

は温度の増加につれて進み、乾燥強度と湿潤強度はともに向上したが、温度が高すぎると、繊維の溶解性が増加すると予測され、手すき紙の強度が減少したと考えられる¹⁸⁾。

以上の結果から、最適な浸漬温度は65℃であった。

3.4 エタノール洗浄処理時間の影響

エタノール洗浄処理の目的は、手すき紙に残っている残留塩化亜鉛を取り除くとともに、表面ゲル化繊維を固化させることである。浸漬の過程で、多くの繊維がゲル化反応を起こし、表面ゲル化繊維になるが、この繊維自体は強度が小さいので⁹⁾、表面ゲル化繊維を固化する必要がある。ゲル化反応と同様

Fig. 3. Effect of impregnation temperature on strength properties.
ZnCl₂ concentration, 60%; Impregnation period, 10 min; Washing time, 20 min

Fig. 4. Effect of washing time on strength properties.
ZnCl₂ concentration, 60%; Impregnation period, 10 min; Impregnation temperature, 65℃

Table 1. Comparison of strength properties of untreated and treated pulps

Performance index	Untreated paper	Treated paper
Dry tensile index (N·m/g)	17.5	32.8
Wet tensile index (N·m/g)	1.7	6.9
Wet tensile index / Dry tensile index (%)	9.7	21.0
Dry burst index (kPa·m ² /g)	1.9	3.7
Wet burst index (kPa·m ² /g)	0.2	0.8
Wet burst index/ Dry burst index (%)	10.5	21.6

に、固化する反応には一定の時間がかかる。したがって、エタノール洗浄処理時間が短いと、固化が完了せず、手すき紙の強度が弱くなると予想される。Fig. 4 に示すように、洗浄処理時間の増加につれて、手すき紙の強度は増加したが、12分を超えると、強度が下がる傾向が認められた。エタノールに浸漬してから乾燥させると、紙の強度は通常低下する。乾燥時に水分が少なくなると繊維間の水素結合形成が少なくなるからである。エタノール洗浄中に塩化亜鉛を除去できるなら、その後もう一度水に置換する工程があれば紙力が回復する可能性があると考えられる。

以上の結果から、最適な洗浄時間は12分であった。

3.5 塩化亜鉛処理による手すき紙の強度変化

Table 1 に示すように、処理前の乾燥引張強さは17.5 N·m/gであったが、湿潤引張強さは非常に弱く、また湿潤引張強さの乾燥引張強さに対する比（湿潤引張強さ/乾燥引張強さ）が9.7%で、高湿潤強さ紙の基準（湿潤引張強さ/乾燥引張強さ>15%）に及ばなかった¹²⁾。本研究の最適な前処理条件で得られた手すき紙は、乾燥強度および湿潤強度は、共にそれぞれ約2倍および約4倍に増加し、湿潤破裂強さの増加率が大きく、湿潤引張強さ/乾燥引張強さ比が21.0%となった。また、湿潤破裂強さ/乾燥破裂強さ比が21.6%となった。

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of impregnation-treated and untreated laboratory sheets.

3.6 X線回折

Fig. 5 に処理前後の手すき紙のX線回折パターンを示す。処理前後で主要なピーク位置は変わっていない。回折角15~16°のところに現れるピークは天然セルロース I_β の(110)面及びピークであり、回折角22°付近に現れるピークは(020)面のピークを示している。回折角は処理前後でほぼ一致している。処理前の結晶化度⁹⁾は0.63、処理後の結晶化度は0.62で、大きな変化は見られなかった。この結果からみると、塩化亜鉛水溶液は、本研究の条件下では、繊維中のセルロースの結晶領域には変化を与えないことが分かった。塩化亜鉛水溶液は、低い繊維濃度、高い塩化亜鉛濃度に攪拌が加わった条件下で、結晶領域を破壊し、繊維を溶解することが知られている^{19, 20)}。本研究では、繊維濃度が16%、塩化亜鉛濃度60%、無攪拌含浸処理のため、繊維は溶解せず、表面ゲル化繊維になり、手すき紙の強度を向上させた⁹⁾。

3.7 SEM 観察

Fig. 6a および 6b にそれぞれ処理前及び処理後の手すき紙のSEM写真を示す。処理により表面構造の著しい変化が現れた。処理前は個々の繊維がはっきり観察されるが、処理後には個々の繊維の形状は消失するとともに、手すき紙表面の空孔が著しく減少した。手すき紙の含浸処理過程で起こるゲル化反応はセルロースの化学構造を変化させることはないが、繊維形態を大きく変化させることがわかる。ゲル化反応によるこのような繊維形態変化のために強度が向上したと考えられる。

4. 結 論

1. ZnCl_2 水溶液で稲ワラ漂白化学パルプを処理して強度を改善する最適な条件は、塩化亜鉛水溶液の濃度60%、浸漬時間10分、浸漬温度65℃、エタノール洗浄時間12分であった。
2. ZnCl_2 水溶液で稲ワラ漂白化学パルプを処理すると、手すき紙の乾燥引張強さおよび乾燥破裂強さは約2倍になり、湿潤引張強さおよび湿潤破裂強さは約4倍となった。湿潤引張強さ度/乾燥引

Fig. 6. Scanning electron micrographs of untreated (a) and impregnation-treated (b) laboratory sheets.

張強さ比は21.0%で、湿潤破裂強さ/乾燥破裂強さ比は21.6%であった。共に20%を超え、高湿潤強度紙の条件を満たすことができた。

3. 塩化亜鉛処理前後で、セルロースの結晶構造の変化はないが、紙表面の形態には明確な変化が観察された。

謝 辞

本研究は、2019年浙江省重点研究開発プロジェクト—農業廃棄物資源化利用技術研究（課題番号2019C02073）より実施した。また、浙江省基礎公益研究計画プロジェクト（課題番号LQY19E030001）と浙江省自然科学基金（課題番号LQ19E030002）の援助を受けた。関係各位に心より御礼申し上げる。

文 献

- 1) Qian, L.Y., Guan, Y., He, B.H.: Synergy of wet strength and antimicrobial activity of cellulose paper induced by a novel polymer complex. *Mater. Lett.* **62**(21-22), 3610-3612 (2008).
- 2) Zakaria, S.: Development of wet-strength paper with dianhydride and diacid. *J. Mater. Chem. Phys.* **88**(2-3), 239-243 (2004).
- 3) Obokata, T., Isogai, A.: The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin. *J. Colloids Surfaces A*. **302**(1), 525-531 (2007).
- 4) Qin, C.Q., Li, H.R., Xiao, Q.: Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity. *Carbohydr. Polym.* **63**(4), 367-374 (2006).
- 5) 鈴木恭治: 不均一系でのセルロースの機能化とその利用. 機能紙研究会誌 **45**, 11-17 (2006).
- 6) Xu, G.Z., Yang, Q.X., Deng, Y.L.: Mechanism of paper wet strength development by

polycarboxylic acids with different molecular weight and glutaraldehyde/poly (vinyl alcohol). *J. Appl. Polym. Sci.* **101**(1), 277-284 (2006).

- 7) Hu, Z.J., Brain, M., Jiang, L., He, Z.B.: ZnCl₂ pretreatment of bamboo chips to produce chemi-thermomechanical pulp. Saving refining energy and improving pulp properties. *BioResources* **13**(3), 5164-5178 (2018).
- 8) Menegassi de Almeida, R., Li, J.R., Nederlof, C.: Cellulose conversion to isosorbide in molten salt hydrate media. *ChemSusChem* **3**(3), 325-328 (2010).
- 9) 金 光范, 翟 睿, 寇 順利, 王 慧丽, 中川明子: NaOH-チオ尿素-尿素溶液を用いた高湿潤強度紙製造に関する研究. 木材学会誌 **64**(5), 213-219 (2018).
- 10) 金 光范, 翟 睿, 寇 順利, 吳 安波, 中川明子: NaOH-チオ尿素前処理がタケ(*Phyllostachys pubescens*) 機械パルプの物性に与える影響. 木材学会誌 **65**(1), 19-24 (2019).
- 11) 金 光范, 翟 睿, 朱 春鳳, 許 銀超, 王 立軍, 王 建業, 中川明子: NaOH・尿素前処理による麦ワラ機械パルプの改質. 木材学会誌 **65**(4), 243-248 (2019).
- 12) ISO 1924-2: 2008: Paper and board - Determination of tensile properties - Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min). International Organization for Standardization (2008).
- 13) ISO 2758: 2001: Paper -- Determination of bursting strength. International Organization for Standardization (2001).
- 14) ISO 3781: 2011: Paper and board -- Determination of tensile strength after

- immersion in water. International Organization for Standardization (2011).
- 15) ISO 3689 : 198 : Paper and board -- Determination of bursting strength after immersion in water. International Organization for Standardization (1983).
- 16) 何北海：紙張的湿強度. “造紙原理与工程”, 中国輕工業出版社, 北京, 2010, pp. 192-198.
- 17) 鈴木恭治, 上埜武夫, 遠山信行, 門屋 卓, ネザモルエスラミ アブドレザ：ケナフパルプを原料とするバルカナイズドファイバーの製造と特性. 紙パ技協誌 52(6), 828-837 (1998).
- 18) Zhai, R., Yuan, Y., Zhou, X.F.: Preparation of wet strength paper from filter paper with NaOH-thiourea-urea aqueous solution. *BioResources* 10(1), 839-850 (2015).
- 19) 西野 孝：セルロースナノファイバーを用いた全セルロース複合材料. 日本ゴム協会誌 86(2), 28-34 (2013).
- 20) Yang, L., Li, G., Yang, F.: Direct conversion of cellulose to 1-(furan-2-yl)-2-hydroxyethanone in zinc chloride solution under microwave irradiation. *Carbohydr. Res.* 346(14), 2304-2307 (2011).