

1 はじめに

日本の製紙メーカーは、地球的な温暖化対策や環境保全のための森林資源保護を目的とした古紙利用率の向上と、今後日本の紙市場が東アジアと一体化された場合に必要となる国際競争力の向上という観点から、脱墨パルプ(DIP)や無機填料の増配を進めている。それに伴い紙中填料は増加し、填料がパルプ繊維間の結合を阻害することに起因する紙力低下を引き起こすことはよく知られている。また、その紙力低下を抑制するための方法、填料のプレ凝集やルーメン中への填料の取り込み等についての報告もある^{1~4)}。

今回、紙中填料が紙質に及ぼす影響について検討するにあたり、まず紙中填料の分布を少量の凝集剤の添加の有無により変化させた。填料の分布が異なる紙がどのような過程で破壊されていくの

かをESEMにより動的観察を行い、紙質評価を行った。次に、弊社両性分岐PAMと填料の添加方法で紙中填料の分布を変化させた様々な紙につき紙質評価を行った。その中で填料によるパルプ繊維間結合の阻害の程度を数値化するために、従来の繊維間の相対結合面積の考え方を導入し、相対結合面積と裂断長の関係を明らかにした。また、パルプや填料の分布の違いが相対結合面積に影響を及ぼすこと、また相対結合面積当たりの紙力に影響を及ぼすことを明らかにした。

更に材料の非破壊検査等に使用されるアコースティック・エミッション(AE)を用い、紙の構造に関し知見を得ることができた。

本報ではその詳細なデータについて報告する。

2 ESEMによる紙断面の動的観察

填料の分布の違いにより紙破壊のメカニズムが異なるのかを明確にするために

ESEMによる紙断面の動的観察を実施した。

2.1 試料の作成

<使用薬品>

- ・硫酸バンド(Alum)；市販品
- ・填料；軽質炭酸カルシウム（奥多摩工業製 TP-121）
- ・凝集剤；弊社ポリアクリルアミド系凝集剤(対パルプ0.01%を填料と混合)

CSF420mlに叩解調製した1%LBKP(以後パルプと略す)にAlumを対パルプ1%添加し、更に填料を対パルプ10~30%添加後抄紙を行い、填料均一

分散系の試料を作成した。次に同パルプを使用し、Alumを対パルプ1%添加、更に凝集剤と填料の混合物をパルプへ添加後、試料を作成した。

2.2 ESEMによる観察

2.1で作成した試料を用い、紙のZ軸方向に引張り、剥離の過程を経時的にESEM(テンシルステージ)にて観察を行った。

<測定装置>

FEI Company製 XL ESEM-FEG

<測定条件>

- ・加速電圧 15kV
- ・測定倍率 500倍
- ・検出器 BSE
- ・試料室内水蒸気圧 100Pa
- ・無蒸着

紙中灰分 11.7% 図中の白点が炭酸カルシウム

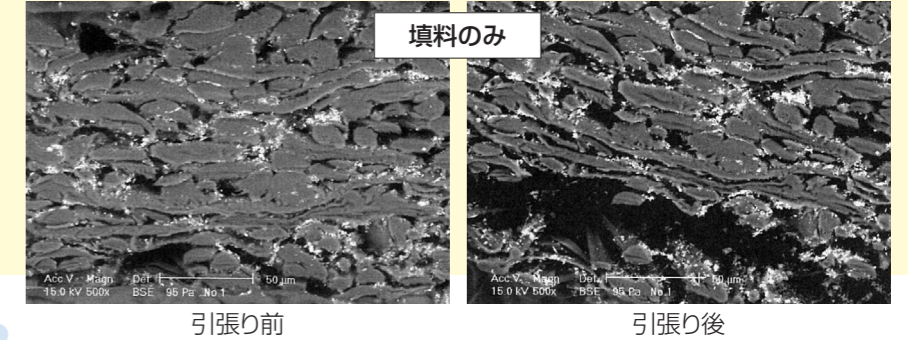


図-1 紙引張り時の紙断面(填料均一分散)

紙中灰分 11.9% 図中の白点が炭酸カルシウム

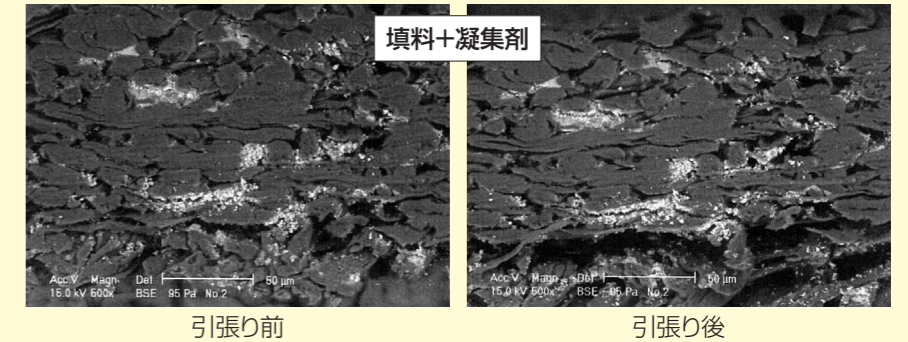


図-2 引張り時の紙断面(填料凝集分散)

図-1より、紙中へ填料を均一に分散させた紙は、紙をZ軸方向に引張る過程でパルプ繊維間の剥離が均一に且つ略同時に起こっていた。それに対して、紙中へ填料を凝集させて分散させた紙は、主に填料が凝集している部分で剥離が起こっていた。その部分を起点として剥離が周辺に波及することも考えられ

たが、パルプ繊維間に填料が存在しない部分での剥離は起きにくかった。

ESEM観測に使用した試料につき、紙力効果(内部強度、比引張り強さ)、不透明度を測定した。更に光散乱係数を測定し相対結合面積を算出した。結果を図-3~図-6に示す。

※相対結合面積の算出方法^{5~7)}

未叩解のLBKPから調整した非結合シートの光散乱係数(S_0)を求め、各試料の光散乱係数(S_x)を比較した。

$$\text{相対結合面積} = (S_0 - S_x) / S_0$$

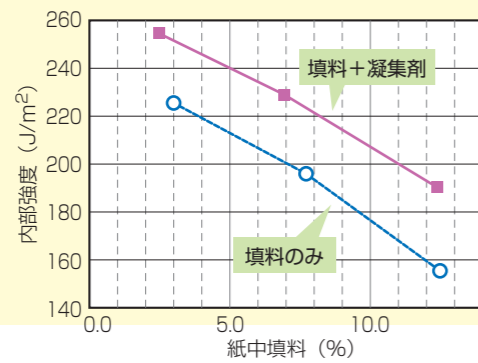


図-3 紙中填料と内部強度の関係

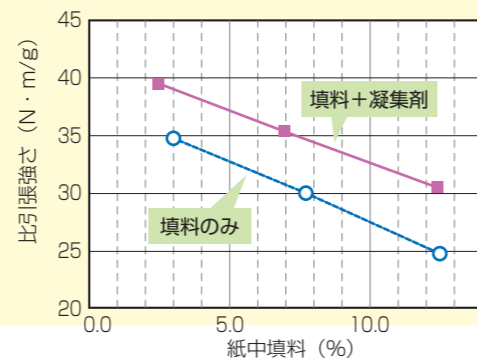


図-4 紙中填料と比引張り強さの関係

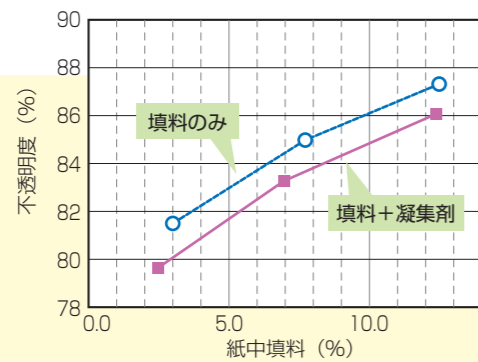


図-5 紙中填料と不透明度の関係

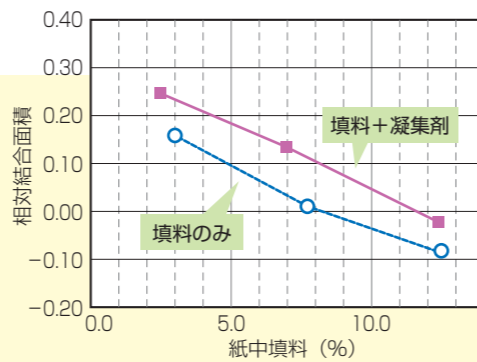
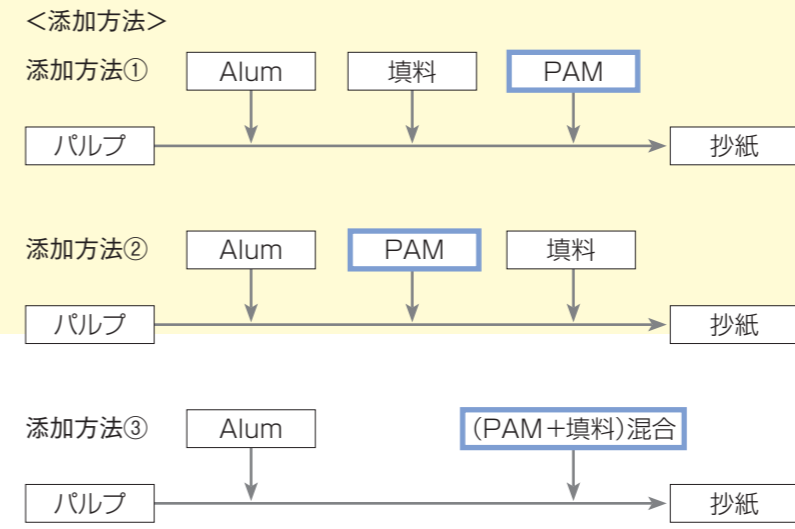


図-6 紙中填料と相対結合面積の関係



※ Alum添加率: 対パルプ 1.0%
 ※ 填料: 対パルプ 40~80%
 ※ PAM使用量: 対パルプ 0.4%

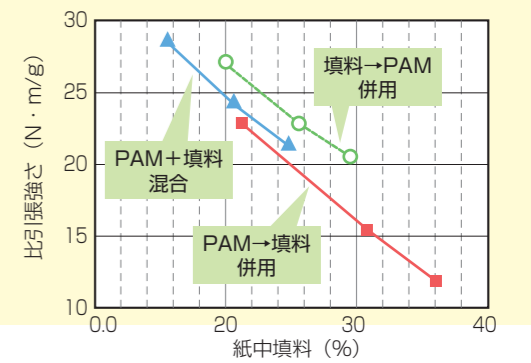


図-7 紙中填料と比引張り強さの関係

図-7に紙中填料(横軸)に対する比引張り強さ(縦軸)をプロットした。同一紙中填料で比引張り強さを比較すると、填料→PAM(併用)が最も高い値を示した。次いでPAM+填料(混合)が高い値を示し、PAM→填料(併用)が最も低い値を示した。

同様に、不透明度、相対結合面積を紙中填料に対しプロットし、紙中填料20%での換算値を最小二乗法で算出し表1にまとめた。

表-1 紙中填料20%換算の各種紙質データ

薬品添加方法	比引張り強さ (N·m/g)	不透明度 (%)	相対結合面積
填料→PAM(併用)	27.0	92.9	-0.2716
PAM→填料(併用)	23.7	93.5	-0.3232
PAM+填料(混合)	25.2	92.3	-0.2329

表-1のデータをもとに、相対結合面積に対する比引張り強さと不透明度の数値をプロットした(図-8、図-9)。さらに、

紙力発現のメカニズムを考えるため、測定した試験片のESEM画像を示した(図-10)。

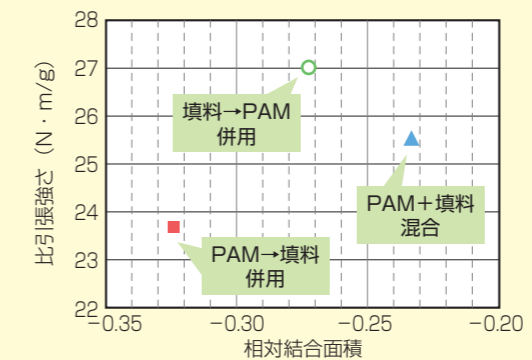


図-8 相対結合面積と比引張り強さの関係

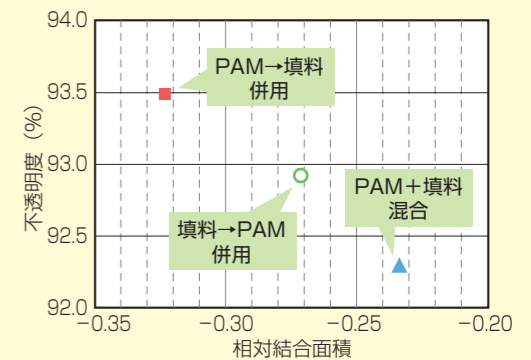


図-9 相対結合面積と不透明度の関係

紙力効果に関する基礎研究について ~紙質に及ぼす紙中填料の影響について~

製紙薬品事業部 研究開発部 島本 勝浩

紙力効果は紙中填料が均一に分散している場合に比べ、凝集した填料が紙中に存在した方が高い紙力効果を示した(図-3、図-4)。不透明度については填料が均一に分散している場合に高い値を示した(図-5)。

相対結合面積の結果(図-6)より、

填料を凝集させた場合は、填料を均一分散させた場合に比べ繊維間結合の障害の程度が低いことが示唆される。従って、紙力効果、不透明度に関する上記結果は、繊維間結合の障害の差と、填料表面積の差により説明することが出来る。

3 紙質に及ぼす填料の影響について

3.1 填料とPAMの添加方法の違いによる紙質の変化

2項より、填料の凝集状態が紙質に影響を及ぼすことが明らかとなった。ここでは、凝集剤の代わりに弊社両性ポリアクリルアミド系紙力剤(以後PAMと略す)を使用し、填料のパルプに対す

る添加率を変動させ、填料とPAMの添加方法の違いによる紙質の変化(比引張り強さ、不透明度及び相対結合面積)を確認した。結果を図-7~図-9に示す。

紙力効果に関する基礎研究について～紙質に及ぼす紙中填料の影響について～

製紙薬品事業部 研究開発部 島本 勝浩

図-8においてPAM→填料(併用)の順に添加した処方(■)は、他の処方(○、▲)対比最も低い相対結合面積を示し、比引張り強さが最も低い。この添加順の場合、パルプ繊維にPAMが吸着されているが、填料的凝集の程度が低く填料的表面積が低下しないため、パルプ繊維間の結合は大きく阻害されることとなり(図-10中央より)、紙力が低下する。しかし不透明度については填料的表面積が低下しないため高い値を示している。

それに対して、填料→PAM(併用)

やPAM+填料(混合)は填料が凝集しているため相対結合面積が増加し、紙力は向上傾向にある。不透明度については、填料的表面積が凝集によって(図-10左右)低下するために低い値を示している。

薬品の添加順が填料→PAM(併用)の場合に比引張り強さが最も良好であるが、これは相対結合面積と相対結合面積当たりの紙力のバランスが取れているためと推測する。相対結合面積当たりの紙力は、パルプへのPAMの定着量に起因すると考えている。

図-11のサンプルA作成時プレス圧: 3.5kgf/cm²
図-12のサンプルB作成時プレス圧: 8.0kgf/cm²

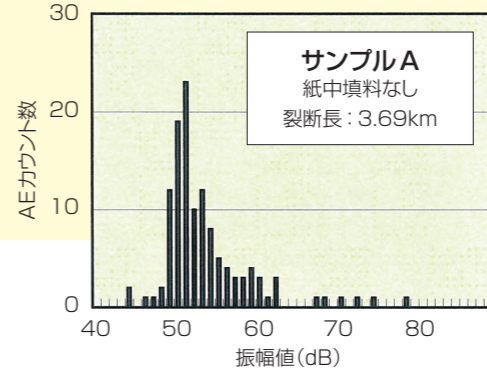


図-11 振幅幅とAEカウント数

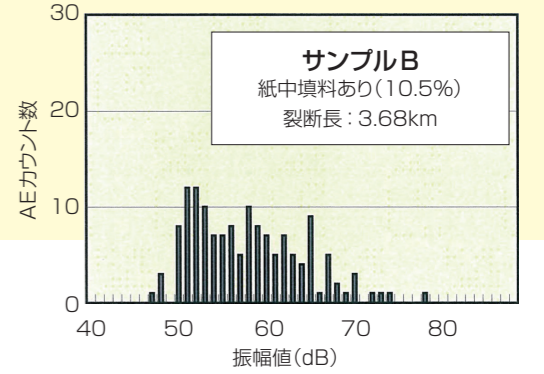
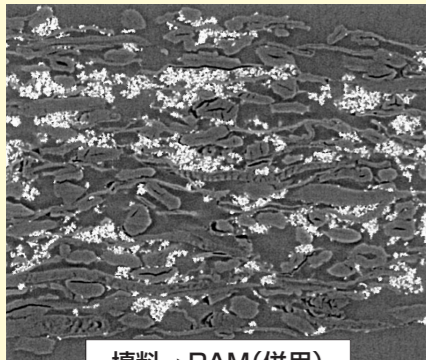


図-12 振幅幅とAEカウント数

紙中に填料が存在しない図-11の場合、振幅値50dB付近にAEカウント数が集中しチャートの形がシャープであることから、紙がより均一な紙層から構成されていると推測できる。これに対し、紙中に填料が存在する図-12の場合、振幅

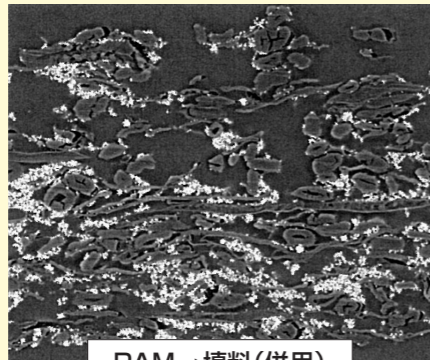
値50dBから65dBまで幅広くAEカウント数が認められ、チャートがブロードである。このことから、紙中填料が存在しない紙対比様々な形の紙層から構成されていることが推測できる。

紙中填料: 19.9%
比引張り強さ(20%換算値)
27.0N·m/g



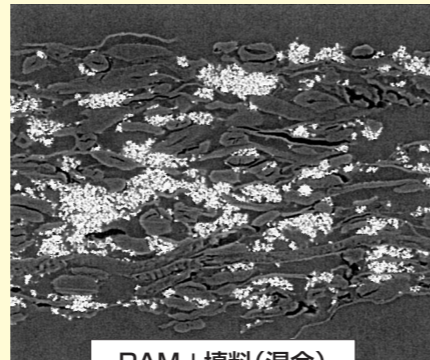
填料→PAM(併用)

紙中填料: 21.2%
比引張り強さ(20%換算値)
23.7N·m/g



PAM→填料(併用)

紙中填料: 20.6%
比引張り強さ(20%換算値)
25.6N·m/g



PAM+填料(混合)

図-10 試験片のESEM画像

3.2 アコースティック・エミッション(AE)による評価^{8,9)}

アコースティック・エミッションとは、

- 材料が変形や破壊する時、材料内部の微小な動きに伴って、弾性波(振動・音波)が発生する現象。
- AEは材料内の応力集中に敏感に反応するので、欠陥検出や強度測定などの材料評価に使用されている。

今回はAEを紙サンプルに応用した。

紙の破断時の音を測定後、データを解析した。

<測定>

紙の裂断長を測定時、紙に音の検出器を装着。経時的に紙層破壊時の音の大きさ(振幅値)、音の数(AEカウント数)

を測定した。

まず、振幅値とAEカウント数の関係を図-11(サンプルA:紙中填料なし)、図-12(サンプルB:紙中填料あり)に示す。

図-12のサンプルBには填料(10.5%)が存在するため、紙中填料がないサンプルAと同様の抄紙条件でサンプルを作成した場合、サンプルA対比裂断長が低下する。そこで図-11、図-12のサンプルの裂断長を同じにするために、両サンプル作成時のプレス圧を以下のように変えた。

※図-13、図-14表中の数値はAEカウント数を表す。

サンプルA(紙中填料なし)

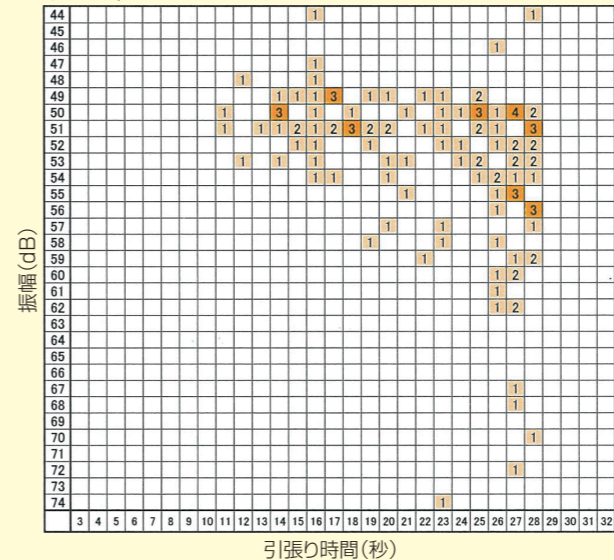


図-13 振幅の経時変化

サンプルB(紙中填料あり)

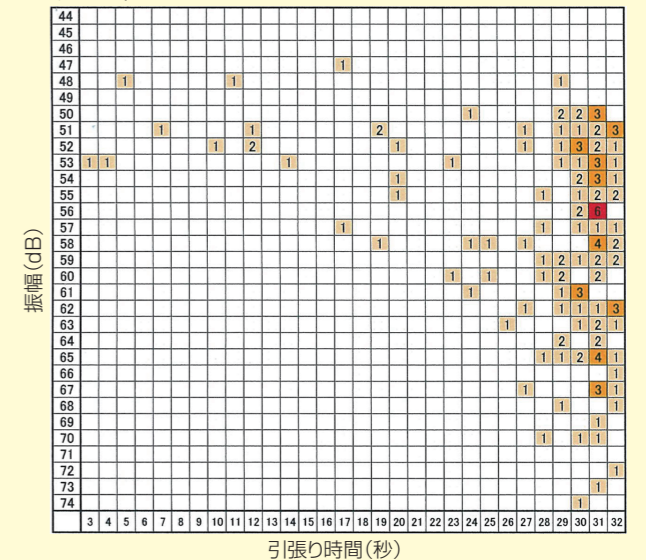


図-14 振幅の経時変化

次に、裂断長測定時の振幅値を経時的に観た図-13（サンプルA：紙中填料なし）、図-14（サンプルB：紙中填料あり）を示す。

サンプルAでは、紙層の破壊に伴う音が11～28秒で観測された。それに対し、サンプルBでは紙層の破壊に伴う音

が3～32秒と幅広い範囲で観測された。また、サンプルBでは大きい振幅値を示す部分が観られた。

このことから、サンプルBは、サンプルA対比より高い紙力を発現する紙層と、より低い紙力を発現する紙層を合わせて持っていると判断できる。

4 まとめ

紙中填料が紙力低下に大きな影響を与えることはよく知られている。今回、相対結合面積という概念を導入した紙質の解析及びアコースティック・エミッションという新しい測定方法により紙質の解析を実施した。

まず相対結合面積については、填料とPAMの添加方法の変更による紙質の変化より、以下のような傾向が得られた。

- ・填料を抄紙系へ未処理で添加するのに対し、填料をPAMで処理した場合、紙力効果は高くなる傾向にある。これは紙の相対結合面積が増加した影響である。
- ・紙力は、紙の相対結合面積と相対結

合面積当たりの紙力のバランスの上で発現している。

〔パルプ種、填料の違いが、相対結合面積及び相対結合面積当たりの紙力に影響を与える可能性が高いと考える。現場の原料(DIP、填料)での基礎データを採取することで、その抄紙系での紙力発現のメカニズムを掴むことができる。〕

次に、アコースティック・エミッションの測定によって、紙中填料の有無により紙層構造の違いがあることが分かった。今後は紙中填料の凝集状態の違いによってアコースティック・エミッションの測定結果に特徴的なデータが得られるか検討を続ける。

5 おわりに

今回検討した基礎研究をベースに、今後ますます進んでいくと予想させる無機填料やDIPの増配に対応できる最適

な薬品及び処方をユーザーに対し提案していきたいと考える。

紙力効果に関する基礎研究について

～紙質に及ぼす紙中填料の影響について～

製紙薬品事業部 研究開発部 島本 勝浩

参考文献

- 1) R.D.Mather,J.P.E.Jones,TAPPI Papermakers Conference,283 (1982)
- 2) A.J.Hayes,Paper Technol. (4/5) 129 (1985)
- 3) H.V.Green,T.J.FOX,Pulp Paper Can.83(7) 203 (1982)

- 4) S.Mabee,R.Harvey,紙パルプ技術タイムズ(7) 18 (2000)
- 5) P.Luner,A.E.U.K._rn_C. P.Donofrio,Tappi,44 (6) ,409 (1961)
- 6) 畑中高照,山内龍男,第67回紙パルプ研究発表会要旨集,52 (2000)

- 7) 中野朋之,越智隆,南里泰徳,第72回紙パルプ研究発表会要旨集,32 (2005)
- 8) 山内龍男,村上浩二,紙パルプ技術協会紙,46 (3) ,84 (1992)
- 9) 山内龍男,第69回紙パルプ研究発表会要旨集,34 (2002)