

加温処理による紙の低密度化効果の検証及びメカニズムの検討

製紙科 河部千香 伊藤 彰 松永良美 田村克浩 深沢博之*
CNF科 田中翔悟**
東京農工大学農学部 齋藤拓真 小瀬亮太

Verifying the Effect of Heat Treatment on Reducing Paper Density and Investigating the Mechanism

KAWABE Chika, ITO Akira, MATSUNAGA Yoshimi, TAMURA Katsuhiko, FUKASAWA Hiroyuki
TANAKA Shogo, SAITO Takuma and KOSE Ryota

Heat treatment has been confirmed to reduce paper density not only in bleached hardwood kraft pulp, but also in bleached softwood kraft pulp, cotton linter pulp, and even recovered paper pulp. The effect has also been confirmed in both laboratory tests and in full-scale production processes. It was found that the density reduction was not due to chemical factors or variations in pulp fiber density, but physical factors such as an increase in voids within the paper.

Keywords : paper, low-densification, voids in the paper, physical factors

加温処理による紙の低密度化について、広葉樹漂白クラフトパルプだけでなく針葉樹漂白クラフトパルプやコットンリンスターパルプ、さらには古紙パルプでも起こりうることや、実験室だけでなく実機製造工程でその効果を確認した。低密度化の要因が化学的要因によるものではなく、パルプ繊維の密度変化ではなく紙中空隙の増加による物理的要因が大きいことがわかった。

キーワード：紙、低密度化、紙中空隙、物理的要因

1 はじめに

環境に対する関心の高まりから、二酸化炭素排出量削減に向け、「紙の軽量化」の取組が盛んになってきている。「紙の軽量化」の手段の一つである「紙の低密度化」は、紙の輸送コストの低下や使用薬品の削減、木材資源の有効利用など、環境負荷低減に寄与できることから、製紙分野で最も期待される技術の一つである。

当センターでは、令和元年度から紙の低密度化に関する研究を進めており、その過程でパルプを単純に加温処理するだけで紙が低密度化する現象を発見した¹⁾。しかしながら、工場での検証や加温処理による紙の低密度化のメカニズムは解明されていない。そこで本研究では、実験室²⁾での検証に加え実機製造工程でも加温処理による紙の低

密度化が可能か、また低密度化の要因を化学的要因と物理的要因に分けメカニズムの検証を行った。

2 方法

2.1 加温処理による紙の低密度化の検証

(1) 実験室における各種フレッシュパルプの加温処理効果の検証

広葉樹漂白クラフトパルプ（以下、LBKP）や機械パルプ（以下、TMP）からなる古紙原料に薬品添加を行い加温処理を施すと密度低下することが知られている^{1, 2)}。今回パルプ自身に加温処理効果が発現するのか、未こう解のLBKP、針葉樹漂白クラフトパルプ（以下、NBKP）及びコットンリンスターパルプの加温処理効果について検証を行った。さらに、未こう解のLBKPについては加温処

* 現 富士工業技術支援センター 研究統括官 ** 現 工業技術研究所 化学材料科

理の条件に最適な温度・濃度があるのかについて検証した。

市販のLBKP及びNBKP、コットンリントーパーパルプとして市販定性ろ紙No.1（アドバンテック東洋(株)製）をそれぞれ標準パルプ離解機No.2530（熊谷理機工業(株)製）で20分間離解した。続いて、目開き106 μ mの篩を用いて10wt%に濃縮し、20～95 $^{\circ}$ Cの湯浴中で0～24時間加温処理し、JIS P 8222に準じて目標絶乾坪量80.0g/m²で抄紙した。乾燥は高温用回転型乾燥機No.2575-II（熊谷理機工業(株)製）により110 $^{\circ}$ Cで2分間行った。作製した試料を23 \pm 1 $^{\circ}$ C、50 \pm 2%r.h.に24時間以上放置した後、JIS P 8118の方法により密度を測定した。

（2）実験室における古紙原料の加温処理効果の検証

県内協力製紙会社再生紙工場での製造工程原料を採取し、古紙原料の加温処理の効果について検証した。2.1（1）と同様の方法により紙を作製し密度を測定した。

（3）実機製造工程における古紙原料の加温処理効果の検証

ニーダー（前項の再生紙工場熟成タワー前に設置）の原料混練の強弱により、原料温度を変化させ、紙を作製した。密度変化（（密度変化（%））=100－（熟成タワー出口のシートの密度）/（熟成タワー入口のシートの密度） \times 100）を調べるとともに、製品についても密度を測定した。

「通常運転」の場合と、「強運転（加温）」の場合の2種類の原料を作製し、2.1（1）と同様の方法により紙を作製した。なお、スラリーの温度測定は、熟成タワー入口で行い、採取は熟成タワー入口及び出口で行った。比較のため工場製造製品をロット毎（約1時間毎）に採取した。これら試料の密度は2.1（1）と同様の方法により測定した。

2.2 加温処理による紙の低密度化メカニズムの検証

紙が低密度化する要因について、化学的要因及び物理的要因が考えられる。そこで、両方の面から加温処理に伴う紙の変化を調べた。

（1）近赤外分光法による化学的要因の検証

加温処理により紙中のパルプ繊維の化学的な成

分が変化している可能性が考えられる。近赤外光は吸光係数が小さいが内部まで入り込むことが可能であり、分子中のC-H、O-H、N-Hといった結合が特異的に観測できることから紙の分析に利用されている³⁾。このため、加温処理時間により、構成成分や水分量、繊維間結合強度などが変化するのであれば、スペクトル変化が見られると考えられる。

先のLBKPを用い、2.1（1）と同様の方法により70 $^{\circ}$ Cの湯浴中で0～24時間の加温処理を行い、抄紙したサンプルを用いた。各サンプルについて、23 \pm 1 $^{\circ}$ C、50 \pm 2%r.h.の環境下で24時間以上放置後、同環境下で近赤外分光スペクトルを測定した。測定は紫外可視近赤外分光光度計V-770（日本分光(株)製）を用いて行い、拡散反射法により10,000～4,000cm⁻¹の波数領域を測定した（積算回数8回、分解能2nm）。試料は、3cm角に裁断した試料を6枚重ね、1回ずつ測定した。得られたスペクトルを正規化後、二次微分処理（Savitzky Golay、二次関数近似）を行った。

（2）物理的要因の検証

物理的な紙の密度変化として、「パルプ繊維の密度変化」と「紙中空隙の増加による密度変化」の2つが考えられる。このためX線CTにより紙中のパルプ繊維幅を測定し密度変化の推定と空隙率の測定を行った。また、紙中空隙の増加を引き起こす要因と考えられる繊維の形状変化を、繊維長分布測定装置によるキंकインデックス測定と電子顕微鏡による紙表面の繊維形状観察により行った。なお、繊維長分布測定装置では繊維形状の直線からの変形に関するパラメータとして、キंकインデックス（折れ具合）とシェイプファクター（曲がり具合）があるが、加温処理による値の変化が顕著であったキंकインデックスを用いた。

①パルプ繊維幅測定による密度変化の推定

2.2（1）と同様のサンプルを用いた。測定には、高分解能3DX線顕微鏡nano 3DX（株式会社リガク製）を使用し、約1mm幅のサンプルの中心線上を測定した。測定条件は、次の通りである。

- ・試料形状：断面約1mm \times 長さ約1cmの短冊
- ・X線源：Cu（40kV，30mA）
- ・画素サイズ：0.81 μ m/voxel（binning 3）
- ・照射時間：20sec/枚

・測定領域:647×723×107 μm(約 9,400 万 voxel)

得られた立体画像について、サンプルの表面と裏面の中央になる断面(スライス幅:3 μm)を中心として、厚さ方向に0 μm、±25 μm、±50 μmの計5枚の断面図を得た。続いて、各断面図について、任意の直線を3本引き、その直線と交わる繊維から約400本を無作為に選び、画像処理ソフトウェア Image J (Wayne Rasband (NIH)製)を用いて、これらの繊維幅を測定した。

②空隙の増加による密度変化

(2) ①の方法により得られた立体画像について、それぞれ表面の凹凸部分を切り落として直方体とし、一定の閾値で空隙とパルプに分類し、直方体の全体に占めるパルプの割合を測定した。

③繊維形状の測定及び観察

(ア) 繊維のキंकインデックス測定

2.1 (1) ①と同様の方法により加温処理を行った試料を0.1wt%に希釈後、繊維長分布測定装置 Fiber Tester Plus (ABB(株)製)を用いて、キंकインデックスを3回ずつ測定した。ここで、キंकインデックスとは、繊維全体を繊維の折れ曲がり角度により4つの等級(10~20°、20~50°、50~90°、90~180°)に分け、それぞれ重み付け(ウエイト:1~4)し、次の式(A)により算出した値であり、繊維形状の折れ曲がり具合が大きいほど値は大きくなる。

$$(\text{キंकインデックス}) = \sum_{i=1}^4 \{(\text{ウエイト}) \times (\text{それぞれの繊維数}) / (\text{繊維長の合計})\} \dots (A)$$

(イ) 電子顕微鏡による観察

走査電子顕微鏡 S-3400N/EDX (株日立ハイテク製)を用い、2.1 (1) で作製した未こう解 LBKP を温度70℃で0時間と24時間で処理した紙表面の繊維観察を行った。なお、前処理として白金蒸着を行った。

3 結果及び考察

3.1 加温処理による紙の低密度化の検証

(1) 実験室におけるフレッシュパルプの加温処理効果の検証

処理温度70℃、原料濃度10wt%で24時間処理し、その結果を図1に示した。原料により低下率が異なるものの、どのパルプも密度が低下した。未こう解のLBKPの加温温度及び濃度を変化さ

せた際の密度変化((密度変化(%))=100-(加温処理24時間のシートの密度)/(加温処理0時間のシートの密度)×100)を図2、3に示す。フレッシュパルプの場合、今回の実験の範囲における最高温(95℃)で最も密度低下が大きくなり、濃度

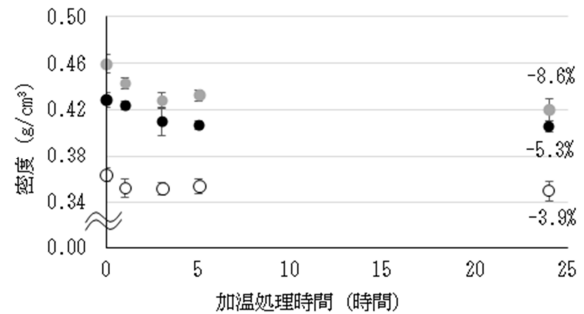


図1 紙密度の経時変化 (濃度10wt%、処理温度70℃)

●LBKP ●NBKP ○コットンリンター
エラーバーは、標準偏差を示す。

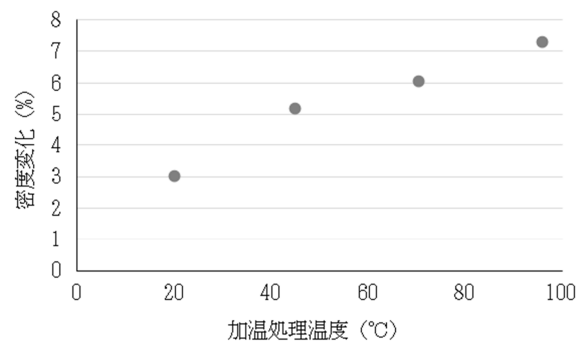


図2 紙密度変化の加温処理温度依存性 (原料:未こう解LBKP、濃度10wt%)

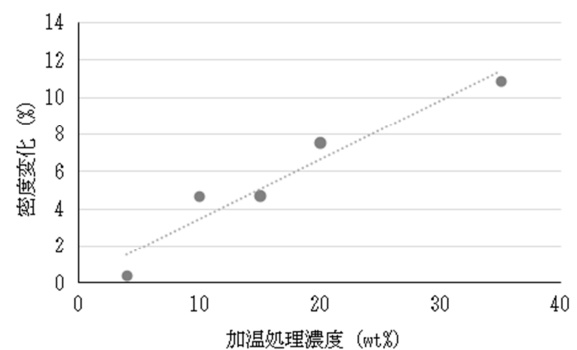


図3 紙密度変化の原料濃度依存性 (原料:未こう解LBKP、処理温度70℃)

についても15wt%という高濃度の方が密度低下が大きくなる事が分かった。このため温度や濃度を最適化することにより、より低密度化が可能になると期待された。

(2) 実験室における古紙原料の加温処理効果の検証

LBKP のフレッシュパルプと古紙パルプについて、温度 70℃、原料濃度 10wt%で加温処理した際の密度変化率を図 4 に示す。古紙パルプの密度変化率は、フレッシュパルプと比較すると小さいものの、加温処理によりいずれも低密度化することが示された。

古紙パルプには繊維以外のものが含まれており、繊維も劣化し角質化が進んでいるため、加温処理による効果が小さくなったと考えられる。

さらに、フレッシュパルプと同様古紙パルプでも加温処理の条件に最適な温度・濃度があるのか確認した。結果を図 5、6 に示す。フレッシュパルプ同様、温度や濃度によって密度変化率は変化した。ただし、古紙パルプの場合 70℃で最も密度変化率が大きくなり、90℃では密度変化率が低下した。90℃で低下したのは、古紙に含まれる樹脂

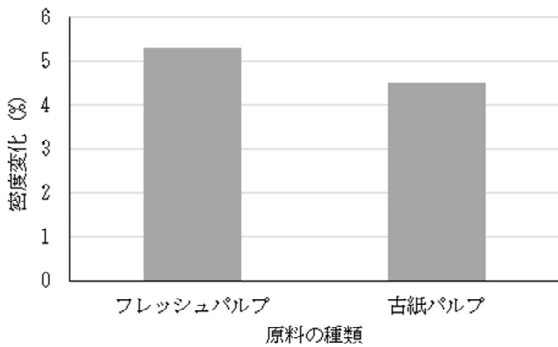


図 4 原料の違いによる紙密度変化の比較 (濃度 10wt%、処理：70℃、24 時間)

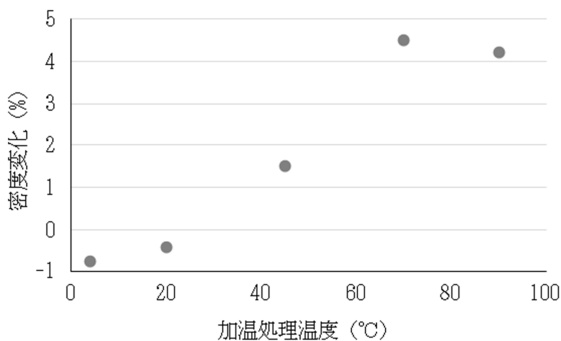


図 5 紙密度変化の加温処理温度依存性 (原料：古紙パルプ、濃度 10wt%)

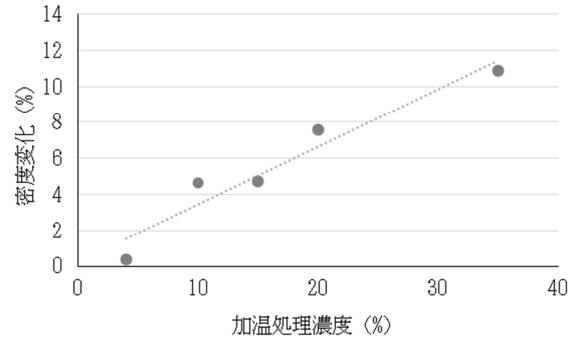


図 6 紙密度変化の原料濃度依存性 (原料：古紙パルプ、処理温度 70℃)

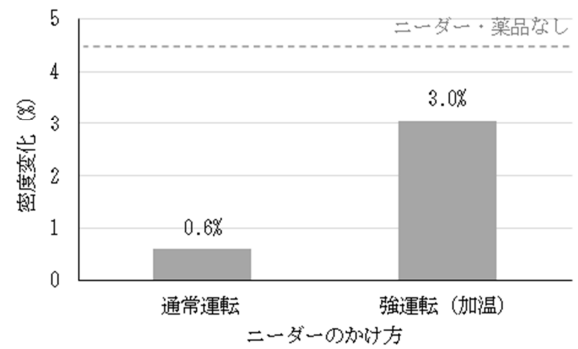


図 7 工場実機のニーダー運転条件が異なる原料を抄紙した紙の密度変化の比較

成分等の影響や、劣化が進んだパルプの更なる劣化によるものと考えられる。濃度は高い方が密度変化が大きくなったが、操業時の濃度が約 25wt%であったことから、8%程度の密度変化が期待できた。

(3) 実機製造工程における古紙原料の加温処理効果の検証

通常運転での熟成タワー投入直前の温度は 34℃、強運転 (加温) での温度は 42℃であり、約 8℃というわずかな差であったが、図 7 に示すように、ニーダーをかけずに薬品も添加していない実験室の結果より密度変化が小さかったものの、強運転 (加温) の方が密度変化が大きいという結果になった。実験室の結果 (4.5%) より密度変化が小さかったのは、工場では、電荷を持つ紙力増強剤などの薬品を添加しているため、手抄き紙と異なり微細繊維の歩留まりが増加し、加温処理による効果が薄れたものと考えられる。また、図 8 に工場製品として製造される紙 (製品) について、時間毎に密度を測定した結果を示す。原料は徐々に次の原料へと変化していくため、ニーダーを強くかけた原料から製品が出来上がった正確な

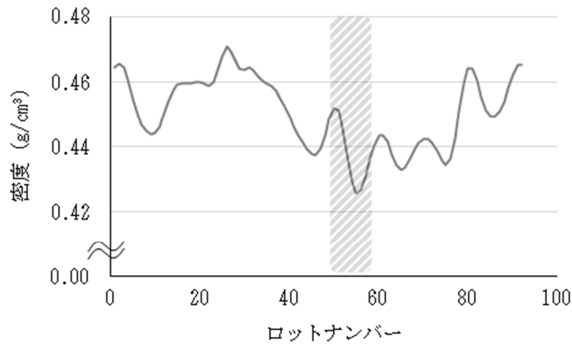


図8 工場実機から得られた再生紙の密度変化

斜線部は、ニーダー強運転と推定される時間帯である。

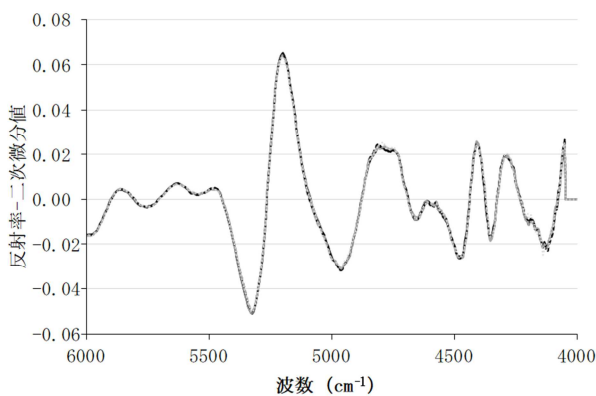


図9 未こう解LBKPの近赤外二次微分スペクトル（濃度10wt%、処理時間：下記5種類）

—0h —1h ----3h ---5h24h

時間帯は、はっきりはしないが、操業経験上図8中の斜線部であると推定された。この結果からニーダーを強くかける前の製品と比較するとニーダーを強くかけた方が密度が低下する傾向が見られた。

ニーダーは繊維に熱を加えるだけでなく、繊維の形状にも影響を与えるため、密度に影響を与えている可能性がある。一般的にはニーダー処理により紙は高密度になる傾向があるにもかかわらず密度低下がみられたことは、加温処理による効果を示されたと推定される。

3.2 加温処理による紙の低密度化メカニズムの検証

(1) 近赤外分光法による化学的要因の検証

作製した試料の近赤外分光測定結果（図9）から、加温処理時間の変化に対して傾向のある変化をするバンドは観測されなかった。このことから、化学的要因が加温処理による紙の低密度化に影響

を、与えている可能性が低いことが示された。

(2) 物理的要因の検証

①パルプ繊維幅測定による密度変化の推定

濃度10wt%、温度70℃で0～24時間加温処理し作製した紙の繊維幅を測定した結果を図10に示す。同図から、加温処理時間の変化に伴う繊維幅分布の変化には相関が見られなかった。このことからパルプ繊維の密度変化はないものと推定した。なお、抄紙前の湿潤パルプに関しても、繊維長分布測定装置で繊維長及び繊維幅を測定し、加温処理前後で変化がないことを確認している。

②空隙の増加による密度変化

図11に、X線CT画像の立体画像から代表的な1枚の断面図を抽出したものを示す。X線CT画像から算出した0～24時間の空隙率の変化を図12に示す。加温処理時間0時間と24時間の紙の空隙率を比較すると、66.5%から69.5%となり、空隙率が増加していることが分かった。

③繊維形状の測定及び観察

(ア) 繊維のキンクインデックスの測定

加温処理時間と繊維のキンクインデックスの関

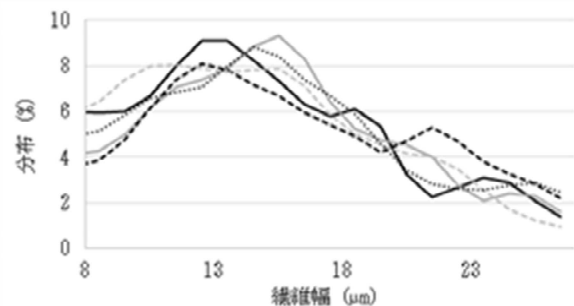


図10 未こう解LBKPの加温処理時間を変化させた際の紙中繊維幅分布（濃度10wt%、処理温度70℃）

—0h —1h ----3h ---5h24h

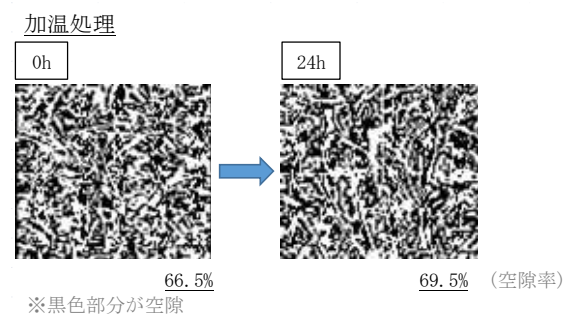


図11 X線CTによる紙断面図及びその空隙率（原料：未こう解LBKP、濃度10wt%、加温処理：70℃、0及び24時間）

係を図 13 に示す。加温処理時間が長くなるにつれて、キンクインデックスが増加し、折れ曲がり等繊維形状の変形が大きくなっていくことが分かった。

(イ) 電子顕微鏡による観察

電子顕微鏡による紙の表面観察結果を図 14 に示す。この図から、加温処理を行うことにより全体的に曲がった繊維が多くなっていることが観察された。

(ア)、(イ) の結果から折れ曲がり等繊維形状の変形した繊維が紙層を形成することで、紙に空隙が生じ低密度化が進んだものと考えられる⁴⁾。

4 まとめ

今回、加温処理による紙の低密度化について LBKP だけでなく NBKP やコットンリントールパルプ、さらには古紙原料でも起こりうることや、実験室だけでなく実機製造工程で確認した。また、それらが化学的要因によるものではなく、紙中の空隙が増加し、密度が低くなる物理的要因の可能性が高いことを確認した。

謝辞

本研究を進めるにあたり、サンプル提供に御協力いただいた県内製紙会社に深謝いたします。

参考文献

- 1) 齊藤和明 他：再生紙の低密度化に関する研究. 紙パルプ技術タイムス, 64 (5), 37-46 (2021) .
- 2) 河部千香 他：加温処理による紙の低密度化に関する現象について. 静岡県工業技術研究所研究報告, 16, 74-75 (2023).
- 3) S. Tsuchikawa: A Review of Recent Near Infrared Reaserch for Wood and Paper, Applied Spectroscopy Reviews, 42, 43-71(2007).
- 4) Nils Hartler: Nordic pulp & paper research journal, 10(1), 689-695 (1976) .

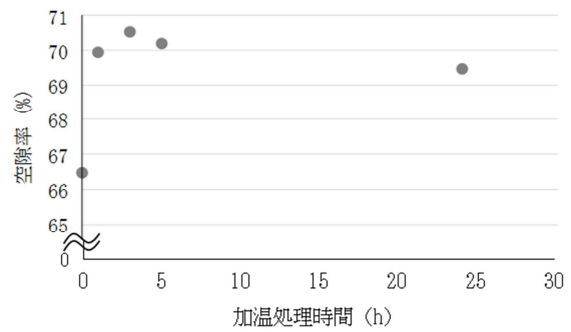


図 12 紙空隙率の加温処理時間依存性 (原料：未こう解 LBKP、濃度 10wt%、処理温度 70℃)

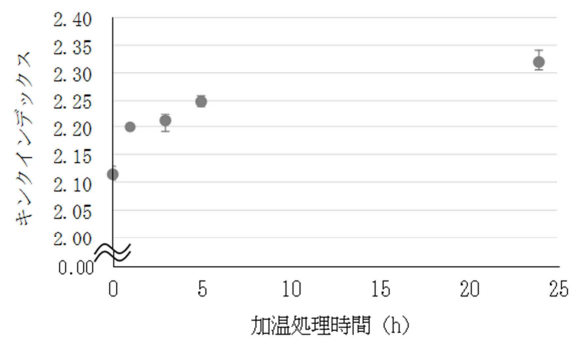


図 13 繊維キンクインデックスの加温処理時間依存性 (原料：未こう解 LBKP、濃度 10wt%、処理温度 70℃)

エラーバーは、最大及び最小値を示す。

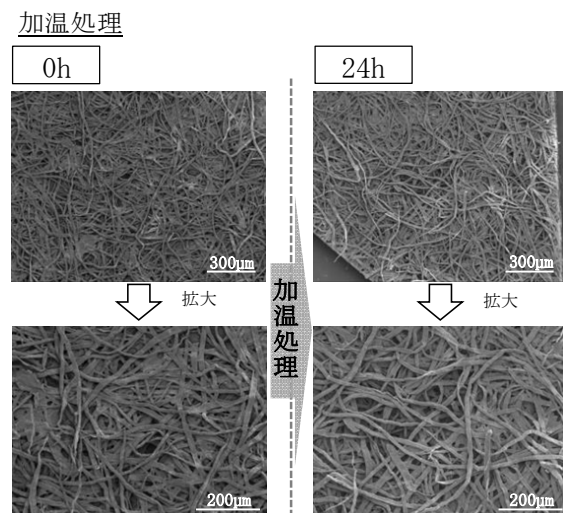


図 14 未こう解 LBKP を 0 及び 24 時間加温処理した際の紙の電子顕微鏡観察画像 (濃度 10wt%、処理温度 70℃)