

# ファイバーボード原料の物理的・化学的性質 に関する研究（第3報）

## 原料の化学的・成分の影響（Ⅲ）

鈴木 岩 雄<sup>(1)</sup>

米 沢 保 正<sup>(2)</sup>

### 1. 緒 言

ハードボードをつくるには、一般に、植物性繊維を水を媒体としたウェットホーミング、空気を媒体としたドライホーミングのいずれかの方法によつて、シート状に成型したものを熱圧して成板する。この熱圧時のシートの水分の状態によつて、ウェットプレッシングとドライプレッシングに分類される。

本実験は、ウェットホーミング・ウェットプレッシングによつてハードボードを製造する、いわゆるウェットプロセスに関するパルプの化学的・成分と、その製品ボードの性質間の関係について行なつてきた実験の一部である。

すでに第2報<sup>(6)</sup>で考察したように、ウェットプロセスによるハードボードの製造においては、繊維は多量の水に懸濁された状態からシートが抄造されるので、繊維に対する水の可塑剤としての働きを十分に利用できる。このシートを風乾した場合には、水の蒸発にともない、シート内の繊維——繊維間、繊維内等の微小間隙には、水の表面張力にもとづく緊縮張力が発生し、生じた張力に応じて、繊維は互いに引き寄せられて、十分に繊維間距離が短縮された時点から繊維間結合が進行し、風乾ボードが形成される。

ウェットシートを構成する繊維に、リグニンが多量に存在すると、リグニンは比較的繊維表面を被覆していて、このため、親水性成分であるヘミセルロースの働きを抑制して、繊維の吸水、膨潤を妨げ、繊維の可塑化を抑制する働きによつて、ウェットシートから風乾ボードが形成されるとき、繊維間間隙の短縮を困難にするほど繊維を剛直にする。毛細管壁が表面張力の断層効果に耐えうるほど剛直であると、水の表面張力とそれに関連する毛細管壁に及ぼす諸効果は小さくなり、ために繊維間接触表面も少なく、繊維接着の生成は阻害される。この結果として、低比重、低強度のボードができる。しかるに、熱圧を行なう場合は、繊維は水——熱系の作用を受けて可塑化され、リグニンの阻害作用は緩和し、圧縮に抵抗する力がゆるみ、より低い圧縮圧下でも圧縮が進行し、繊維間の接触表面の増大と繊維接着を容易にする結果として、高比重、高強度のボードが成板されることを推論した。

本報は、この知見をさらに確かめる目的で、リグニン、ヘミセルロースおよび $\alpha$ -セルロース比の異なる種々のパルプを原料として、風乾ボード、熱圧ハードボードを成板して、原料パルプの化学的・成分とボードの性質間の関係について、検討考察を行なつた。

(1) 林産化学部パルプ繊維板科繊維板研究室員

(2) 林産化学部パルプ繊維板科長・農学博士

## 2. 供 試 材

本実験には、ブナ材〔(Beech), *Fagus crenata* BLUME] を用いた。このブナ材は、前橋営林局後閑営林署管内産の直径 50~70 cm の丸太材で、水中貯木しておいた健全木を剥皮し、3×5 cm 角に製材しチップ化して供試した。

## 3. 実 験 方 法

### 3.1 チップ化

3×5 cm 角材にしたブナ材を、小型チップパーでチップ化した。チップサイズは、2メッシュ篩を通過し、4メッシュ篩にとどまるものを用いた。生チップはうすくひろげて風乾し、ついで篩でチップに付着している微粉を取り除いた。このチップは、ビニール袋につめ保存し、試験用パルプの製造に用いた。

### 3.2 パルプの調整

#### 3.2.1 NSSCP (中性亜硫酸塩セミケミカルパルプ), KP (硫酸塩パルプ) 蒸煮

NSSCP, KP 蒸煮は、温度調節装置付の電熱加熱 4 l 容王研式オートクレーブで行なつた。蒸煮条件

Table 1. 中性亜硫酸塩セミケミカルパルプ (NSSCP) および硫酸塩パルプ (KP) の蒸煮条件

Cooking conditions applied in preparing neutral sodium sulphite pulp (NSSCP) and sulphate pulp (KP).

	Cooking No.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Liquor ratio	Impregnation period	Cooking temp.—Times	
NSSCP	4	15	4	1:4	from room temp. to 120°C, and holding 1 hr. at 120°C	22 min. from 120°C to 150°C	
	3	20	4	1:4			
	1	30	5	1:4.5		45 min. from 120°C to 175°C	and holding 1 hr. at 175°C
	6	30	5	1:4			and holding 3 hr. at 175°C
	5	30	5	1:4			and holding 5 hr. at 175°C

Chip weight of one cooking; 750 g (o. d.)

	Cooking No.	Total alkali (%)	Sulfidity (%)	Liquor ratio	Cooking temp.—Times
KP	7	17	30	1:4.5	31 min. from room temp. to 85°C
	8				58 min. from room temp. to 120°C
	10				78 min. from room temp. to 147°C
	11				86 min. from room temp. to 160°C
	9				95 min. from room temp. to 170°C
	12				100 min. from room temp. to 170°C and holding 15 min. at 170°C.

Chip weight of one cooking; 700 g (o. d.)

Room temperature; 21~28°C

は、Table 1 に示すとおりである。[蒸煮終了後に、ガス抜きを行ない 10~15 分後に蒸煮物を取り出した。蒸煮回数は収率により 2~3 回行なつた。

### 3.2.2 蒸煮チップの解繊

オートクレーブから取り出した蒸煮チップは、冷えないように蒸煮液につけておき、洗浄することなく、直ちにニーダーにより解繊した。ついでフラットスクリーン（10カット）でふるいわけ、ふるいかすは、再度ニーダー解繊、ふるいわけを繰り返した。ふるいかす量は、高収率 NSSCP で 6~7%、高収率 KP で 2~3%、低収率パルプでは 0.2% 以下であつた。実験には、ふるい通過部分を全部よく混合してから使用した。

### 3.2.3 パルプの後処理

3.2.2 でえられたパルプは、そのまま、おびつぎのような後処理を行なつて成板に供した。

#### パルプ I（無処理）

パルプ II（脱リグニン処理）……NSSCP、KP パルプの脱リグニン処理は、Wise のクロライトホロセルロース法<sup>7)</sup>を準用して行なつた。脱リグニンの程度は、できたホロセルロース中に約 2% のリグニンが残るように、あらかじめ予備実験により処理条件を決定して行なつた。すなわち乾物量 50 g 相当の湿つたパルプを、3 l 容三角フラスコに秤取し、水 1,600 ml、NaClO<sub>2</sub> 15 g、氷酢酸 3 ml を加え、温度 80°C の温浴中で、所定時間、所定回数反復処理した。終了後、カナキン汙布を用い漏斗上で、はじめに氷水、ついで室温水で十分洗浄し、遠心脱水した。この処理は 50 g ずつ 2 回行なつた。えられたパルプは、よく混合して、ビニール袋に貯え、ボードの製造、次の段の処理、含水率測定用等に用いた。

パルプ III（5% NaOH 処理、すなわちヘミセルロースの部分抽出に相当するパルプ）……前段でえた脱リグニン処理済みパルプ 50 g (o. d.) 相当の湿つたパルプを 1,000 ml 三角フラスコに正確に秤取し、これにパルプの水分量に応じて、適当濃度の NaOH 溶液（6.13~6.68%）を加え、アルカリ濃度を 5%、液比がパルプの 10 倍になるように、添加量を規制した。これを密栓して、20°C ± 1deg の恒温室で 1 時間、ときどきかきまぜを行ないながら処理した。終了後、カナキン汙布上に移し、十分脱液したのち（この液はあとで実験に供する）アルカリ性反応がなくなるまで水洗をつづけた。えられたパルプは、手で良くほぐし、ビニール袋に貯え、ボードの製造、次の段の処理、含水率測定用等に用いた。

パルプ IV（17.5% NaOH 処理、すなわちヘミセルロースの完全抽出に相当するパルプ）……5% NaOH で処理済みパルプ 22 g (o. d.) 相当の湿つたパルプを 500 ml 三角フラスコに正確に秤取し、パルプの水分量に応じて、適当濃度の NaOH 溶液（23.26~24.73%）を加え、アルカリ濃度を 17.5%、液比がパルプの 10 倍になるように、添加量を規制した。このほかは、5% NaOH 処理と同じ手法で行なつたが、汙布は、カナキン汙布では汙過困難なので、ナイロン汙布を使用した。

## 3.3 成 板

### 3.3.1 ウェットシートの作製

ウェットシートの作製は、製紙用化学パルプ試験方法 JIS P-8102(1953) によるシートマシンを使用して、直径約 16 cm のウェットシートをえた。

成板試験は、製品ボードの厚さによつて、A シリーズ（厚さ 3.5 mm）、B シリーズ（厚さ 0.35 mm）に区別して行なつた。

A シリーズでは、熱圧後に比重 1.00、厚さ 3.5 mm のボードになるよう、必要量のパルプを秤取し、

ウェットシートをホーミングしたのち、ハンドプレスで冷圧した。その時、脱水時の金網、ウェットシート等の配列は、上から 50, 30 メッシュ金網、ウェットシート、23, 28, 40 メッシュ金網、脱水台（穴径 8 mm の穴を 55 個あけ、プレス時にシート下面全域から脱水するように作製した）の順で、圧縮圧  $7 \text{ kg/cm}^2$ 、1~2 分間保持して、ウェットシートの含水率を 64% (wet basis) に脱水規制した。

B シリーズでは、第 2 報<sup>6)</sup>の方法を準用した。すなわち、熱圧後に比重 1.00、厚さ 0.35 mm のボードになるよう必要量のパルプを秤取し、ウェットシートをホーミングしたのち、厚沓紙 2~5 枚を用い、圧縮圧  $7 \text{ kg/cm}^2$  で 1~2 分間ハンドプレスで圧縮し、ウェットシートの含水率を 70% に脱水規制した。

### 3.3.2 風乾ボードの作製

風乾ボード用のウェットシート (B シリーズ) に、厚沓紙 2 枚をあてがい、ハンドプレスで、 $7 \text{ kg/cm}^2$ 、1 分間保持したのち、いつたん取り出し、厚さ、重量を測定、ついで 37 ton プレスで、厚沓紙 5 枚とともに、 $28 \text{ kg/cm}^2$  で 10 分間冷圧し、さらにその厚さ、重量を測定したのち、紙試験用乾燥リングにステンレス板とともにはめこんで風乾した。

### 3.3.3 熱圧ハードボードの作製

A シリーズでは、予備実験して熱圧条件を決め、B シリーズでは、第 2 報<sup>6)</sup>の熱圧条件を準用した。採用した熱圧条件は、Table 2 のとおりである。

A シリーズの予備実験は次のようにして行なつた、圧カスケジュールを 28-8-28  $\text{kg/cm}^2$  とし、その保持時間を、総熱圧時間 13 分の中で種々に配分し、初期圧縮を 0~2 分まで変化させ、息抜き、後期圧縮をそれぞれ 0~13 分まで変化させた。その結果から Table 2-A のような 3 種の熱圧条件を決定した。

### 3.3.4 熱処理

本実験では、熱処理は参考のために行なつたので、Table 2-A.2 の熱圧条件で熱圧成板したハードボードについてだけ、実験室型熱風乾燥機を用い、風速 4.9 m/sec、温度 150°C、3 時間の熱処理をした。

Table 2-A A シリーズの熱圧スケジュール (3.5 mm 厚ハードボード用)  
Pressing schedule of series A (in the case of 3.5 mm hardboard).

Hot-pressing type	Platen temp. (°C)	Press closing times (sec.)	Pressure schedule ( $\text{kg/cm}^2$ )	Time schedule (min.)
Type A. 1	180	10	28-8-28	0.5-4.5-8
Type A. 2	180	10	28-8-28	0.5-8-4.5
Type A. 3	180	10	28-8-28	0.5-11-1.5

Water content of wet sheet; 64% (wet basis)

Table 2-B B シリーズの熱圧スケジュール (0.35 mm 厚ハードボード用)  
Pressing schedule of series B (in the case of 0.35 mm hardboard).

Hot-pressing Type	Platen temp. (°C)	Press closing times (sec.)	Pressure schedule ( $\text{kg/cm}^2$ )	Time schedule (sec.)-(sec.)-(min.)
Type B	180	5	28-8-28	10-23-10

Water content of wet sheet; 70% (wet basis)

This schedule is according to pressing schedule of 2nd Report<sup>6)</sup>.

### 3.3.5 調 湿

風乾ボード、熱圧ハードボード、熱処理ハードボードは、ボードの物理的・機械的性質測定前に、20°C、65%の恒温恒湿中で恒量になるまで調湿した。

## 3.4 パルプおよびボードの性質測定

### 3.4.1 パルプの性質

パルプの篩分析は、Bauer McNett 篩分機で、パルプの河水性は、Canadian Standard 法を用い、リグニンは、72% 硫酸法 (Tappi Standard) を用い、 $\alpha$ -セルロースは、Wise の Chorite Holocellulose 法を準用してえたホロセルロースを、17.5% NaOH で処理して求めた。ヘミセルロースは、その抽出前後の差で表示した。

### 3.4.2 ボードの性質測定

A シリーズでは、ハードボードの平衡含水率、比重、曲げ強さ、吸水率、吸水厚さ膨張率を測定し、B シリーズでは、風乾ボードの平衡含水率、比重、引張強さ、ハードボードの平衡含水率、比重、引張強さ、吸水率、吸水厚さ膨張率、湿潤引張強さを測定した。

平衡含水率……65% 湿度におけるボードの平衡含水率を示し、測定は、曲げ強さ、引張強さ試験片で行なった。算出方法は JIS(A 5905~5907) に準じた。

比重……A シリーズでは、曲げ試験片で測定し、B シリーズでは、引張試験片採取前の 8×9.6 cm 片で測定した。

曲げ強さ……試験片は、4×14 cm で、2 枚のボードから 8 片採取し、4 片で曲げ強さを、残り 4 片で 24 時間吸水後の性質を測定した。測定は、スパン 10 cm、荷重速度 5 cm/分 で行ない、測定値の平均値で表わした。

引張強さ……試験片は、1.2×8 cm で、1 枚のボードから 8 片採取し、気乾時と湿潤時にそれぞれ 4 片ずつ使用した。測定は、ショッパー抗張度試験機を用い、つかみ間距離 3 cm で行なった。結果は、測定値の平均値で表わした。湿潤引張強さは、吸水試験後に測定した。

吸水試験……吸水率、吸水厚さ膨張率、湿潤引張強さは、同一試験片で測定した。

吸水率、A シリーズでは 4×14 cm 試験片 4 片を、20°C の水に 24 時間浸漬し、その時の吸水量を吸水前重量に対する比率で表わし、その平均値を示した。B シリーズでは 1.2×8 cm 試験片 4 片を、20°C の水に 2 時間浸漬し、その時の吸水量を 4 片同時に測定して求めた。

吸水厚さ膨張率は、A、B 両シリーズとも、個々の試験片について、吸水による膨張量を測定し、これを吸水前厚さに対する比率で表わし、その平均値を示した。

比強度……比強度は、気乾強度（平均値）を、気乾比重で除した数値である。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 蒸煮収率とパルプの性質

Table 1 の蒸煮条件で蒸煮した NSSCP および KP パルプの蒸煮収率、化学分析結果は Table 3 に表示した。

NSSCP、KP とともに収率が低くなるにつれて、リグニンおよびヘミセルロースの含有率は減少し、 $\alpha$ -セルロースは増加する。対原木の比率で考えれば、リグニン、ヘミセルロース、 $\alpha$ -セルロースとも減少している。しかし、 $\alpha$ -セルロースの溶脱は、リグニンやヘミセルロースの溶脱に比較してわずかであるから、

Table 3. NSSCP および KP パルプの蒸煮収率と化学分析〔ブナ〕  
Yield and chemical analysis of NSSCP & KP pulp used as raw materials.  
〔(Beech), *Fagus crenata* Blume〕

	Cooking No.	Yield (%)	Lignin (%)		α-Cellulose (%)		Hemicellulose (%)*	
			Based on pulp	Based on wood	Based on pulp	Based on wood	Based on pulp	Based on wood
NSSCP	4	84.9	18.9	16.0	52.9	44.9	28.2	24.0
	3	76.3	15.7	12.0	56.5	43.2	27.8	17.4
	1	66.6	12.0	8.0	64.1	42.7	23.9	15.9
	6	55.6	7.5	4.2	71.4	39.7	21.1	11.7
	5	50.4	6.6	3.3	73.9	37.3	19.5	9.8
KP	7	84.1	22.5	18.9	55.7	46.9	21.8	18.3
	8	76.7	23.0	17.6	58.9	45.2	18.1	13.9
	10	68.8	19.5	13.4	64.5	44.3	16.0	11.1
	11	62.5	14.4	9.0	70.6	44.1	15.0	9.4
	9	55.5	9.1	5.1	77.1	42.8	13.8	7.6
	12	50.3	4.0	2.0	84.5	42.5	11.5	5.8
Original wood		(100)	—	23.5	—	48.8	—	27.7

\* Calculated by [100-(lignin+α-cellulose)]

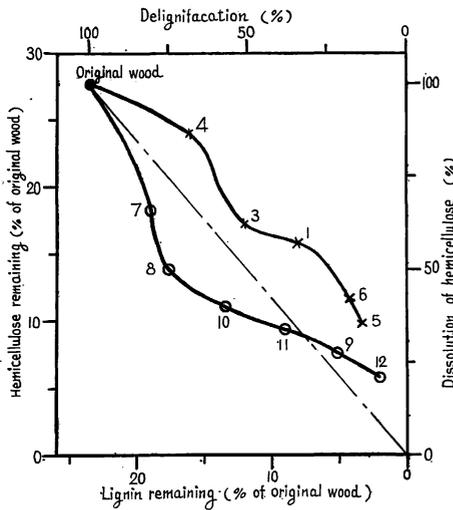


Fig. 1 ブナ材のNSSCPおよびKP 蒸煮における脱リグニン率と脱ヘミセルロース率間の関係  
The relationship between the rate of delignification and the rate of dissolution of hemicellulose in NSSCP- and KP-cooking using beech wood.

Legend: ×; NSSCP, ○; KP, The figure is cooking No.

チップをニードで解繊するとき、より容易に単繊維化されるためと考えられる。

ヘミセルロースと呼ばれている炭水化物は、均一な物質でなく、各種の多糖類から成っているの、それを構成する単糖類の種類によつて分類すると、ブナ材ヘミセルロースは

			単糖類																	
I	セルロサン	{ <table border="0" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>ペントサン</td> <td>キシラン</td> <td>キシロース</td> <td>主要成分</td> </tr> <tr> <td></td> <td>アラバン</td> <td>アラビノース</td> <td>少量</td> </tr> <tr> <td></td> <td>マンナン</td> <td>マンノース</td> <td>極少量</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>ガラクトン</td> <td>少量</td> </tr> </table> }	ペントサン	キシラン	キシロース	主要成分		アラバン	アラビノース	少量		マンナン	マンノース	極少量			ガラクトン	少量		
			ペントサン	キシラン	キシロース	主要成分														
				アラバン	アラビノース	少量														
	マンナン	マンノース	極少量																	
		ガラクトン	少量																	
II	ポリウロニッド		少量																	

対パルプの比率では、増加する傾向を示した。一般的に、NSSCPは、リグニンがヘミセルロースより多く溶脱され、ヘミセルロースに富むパルプが得られたのに反し、KPでは、ヘミセルロースがリグニンより多く溶脱され、リグニンに富むパルプが得られた。しかし、KPでも蒸煮が進んだ低収率のものは、リグニンがヘミセルロースよりも多く溶脱されるようになる (Fig. 1)。

NSSCP, KP 蒸煮とも、脱リグニン率と脱ヘミセルロース率間には、ゆるいS字形曲線関係が認められる。

これらパルプのふり分け結果およびフリーネスは、Table 4 に示した。収率 55% 以下では、NSSCP, KP ともに、24メッシュ上に残留する粗大繊維は少なくなり、その代わりに他の留分が増加してくる。蒸煮の進行につれ、蒸煮

Table 4. NSSCP および KP パルプのふるい分け\*結果とフリーネス  
Screen analysis\* and freeness of NSSCP & KP pulps.

	Cooking No.	Yield (%)	Screen mesh (%)				Canadian Stand. Freeness (cc)
			<24	24~48	48~80	80~150	
NSSCP	4	84.9	14.9	29.7	25.2	7.4	750
	3	76.3	15.4	35.1	21.9	5.0	740
	1	66.6	18.3	34.3	22.3	5.2	725
	6	55.6	4.7	37.6	31.1	6.6	675
	5	50.4	2.8	37.3	28.3	5.7	675
KP	7	84.1	6.5	42.9	24.9	7.2	770
	8	76.7	5.3	43.1	26.3	7.8	770
	10	68.8	6.5	42.9	28.6	7.4	775
	11	62.5	8.0	43.0	27.1	7.4	775
	9	55.5	6.5	47.5	23.0	7.7	750
	12	50.3	1.3	45.7	25.8	6.4	725

\* By Bauer McNett type classifier.

のように分類されている。しかし、これらの多糖類は、互いに結合しあつた形のものもあり、実際はもつと複雑である。

また、ヘミセルロースは、溶解度によつて可溶性ヘミセルロースと難溶性ヘミセルロースに分類されている。

NSSCP, KP 蒸煮による脱ヘミセルロースとして、可溶性ヘミセルロースおよび難溶性ヘミセルロースの一部の溶脱、さらに  $\alpha$ -セルロースの一部の溶脱が起これと考えられる。蒸煮後のパルプには、可溶性ヘミセルロースの一部、難溶性ヘミセルロースおよび崩壊し低重合度になつた  $\alpha$ -セルロースの一部が、高濃度アルカリに可溶なフラクションとして含まれていると推測される。だから、一般の 17.5% NaOH 溶液による、ホロセルロースの可溶部分をヘミセルロースとし、不溶部分を  $\alpha$ -セルロースと定義すれば、このヘミセルロースは、上述の各フラクションを含んでいると考えねばならない。そこで著者らは、一般定量でえられるヘミセルロースを、低濃度アルカリに可溶なフラクションと、不溶なフラクションに分けると同時に、低濃度アルカリ可溶物を含むパルプと含まないパルプをうるために、蒸煮パルプの後処理を行なつたのである。

その結果、Table 5 のような組成の I, II, III, IV の 4 種類のパルプを、NSSCP, KP 蒸煮した種々の収率のパルプからえた。

5% NaOH に不溶で 17.5% NaOH に可溶なフラクションは、全パルプを一括すれば、全アルカリ可溶物の 15~23% を占め、平均 18% であつた。この比率は、個々のパルプによつて異なり、蒸煮収率と関連した傾向は認められない。5% NaOH 可溶物は、NSSCP, KP とも収率の減少につれて減少している。

17.5% NaOH で処理したパルプは、処理中にアルカリ繊維素<sup>1)</sup>(マーセル化を起こし、セルロースの結晶構造は変化し、繊維全体が極度に膨潤した状態)になると考えられる。処理パルプは、処理後十分に洗浄してあるので、アルカリは全部洗い出されているけれども、セルロースは、格子変換して水和繊維素になり、熱圧後もその性質を保持していた (Fig. 2) (この図の A, A' は天然繊維素の、B, B' は水和繊維素のものと同型の X 線回折模様である)。

このように、パルプからアルカリ可溶物を完全に除くと、それにともなつて同時に、パルプには他に種

Table 5. Bシリーズ用パルプの組成  
Composition of pulps used for Series B.

No.	Pulp		NSSCP					KP					
	Treated pulp	Cooking No.	4	3	1	6	5	7	8	10	11	9	12
I	Original pulp	Lignin (%) <sup>*1</sup>	18.9	15.7	12.0	7.5	6.6	22.5	23.0	19.5	14.4	9.1	4.0
		5% NaOH solubility (%)	22.6	20.1	19.4	16.9	17.0	19.1	16.7	16.9	16.1	13.1	13.9
		17.5% NaOH solubility (%)	4.9	4.3	4.0	5.0	3.5	5.6	3.0	3.1	3.3	3.9	2.4
		S/L ratio <sup>*2</sup>	1.20	1.28	1.62	2.25	2.58	0.85	0.73	0.87	1.12	1.44	3.48
II	Pulp, delignified <sup>*3</sup> (by NaClO <sub>2</sub> )	5% NaOH solubility (%)	29.6	25.7	23.1	19.0	18.8	24.7	23.0	21.5	18.7	14.7	14.3
		17.5% NaOH solubility (%)	6.5	5.6	4.8	5.7	3.8	6.1	4.1	4.0	3.8	4.3	2.5
III	Pulp, extracted <sup>*4</sup> (by 5% NaOH sol.)	17.5% NaOH solubility (%)	9.2	7.5	6.2	7.0	4.7	8.1	5.3	5.1	4.7	5.1	2.9
		α-cellulose (%)	90.8	92.5	93.8	93.0	95.3	91.9	94.7	94.9	95.3	94.9	97.1
IV	Pulp, extracted <sup>*5</sup> (by 17.5% NaOH sol.)	α-cellulose (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

\*1; by 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> method.

\*2; Ratio of 5% NaOH extractives to lignin.

\*3; II pulp were delignified by chlorite holocellulose process from I pulp (100 g).

\*4; III pulp were extracted using 5% NaOH solution (riquer ratio 1 : 10) for 1-hr from II pulp (50 g).

\*5; IV pulp were extracted using 17.5% NaOH solution (riquer ratio 1 : 10) for 1-hr from III pulp (22 g).

種の変化を生じ、単にヘミセルロースを含まない単純な状態のパルプとは別の性質を与えるので、このパルプから作ったボードの性質は、単に参考値としての意義しかないことを、あらかじめ指摘しておかなければならない。アルカリ処理による繊維のマーセル化<sup>3)</sup>は、NaOH 溶液濃度が 8% になると起こりはじめるので、5% NaOH で処理してえたパルプ III では、一応マーセル化によるセルロースの結晶構造の変化は起こっていないと考えられる。

また、この処理は温和な処理であるから、繊維の物理的変化が起こつたとしても、その程度は小さいものと推測されるので、パルプ III から作ったボードの性質を、部分的脱ヘミセルロースの結果として考察することが可能である。5% NaOH 可溶物を、一般定量分析でえられる、α-, β-, γ-セルロースと関連して説明することにより、ボードの性質を検討考察するときの助けとしたい。β-セルロースは、アルカリ濃度が 4% あたりから抽出されはじめ、5% 濃度では、抽出される量は非常に少ない。しかるに、γ-セルロースは、非常に低濃度アルカリでも抽出され、5% 濃度あたりでほぼ全量が抽出される<sup>3)</sup>。γ-セルロースはパルプ中のヘミセルロース量をあらわすものとして、最も重要なものであることが知られているが、β-セルロースは、ミセル内マーセル化膨潤の結果生成された人工的産物であると、推論しているもの<sup>3)</sup>もあり、製紙パルプにとつては、一義の意味をもたないという考えが、最近の傾向である。

5% NaOH 可溶物は、γ-セルロース (パルプ中のヘミセルロース) の大部分および β-セルロースのごく一部分を含んでいるものと推測できる。この 5% NaOH 可溶物の組成は、引きつづく実験によつて明らかにする予定であるので、この報告では、5% NaOH 可溶物という呼名を用い、この 5% NaOH 可溶

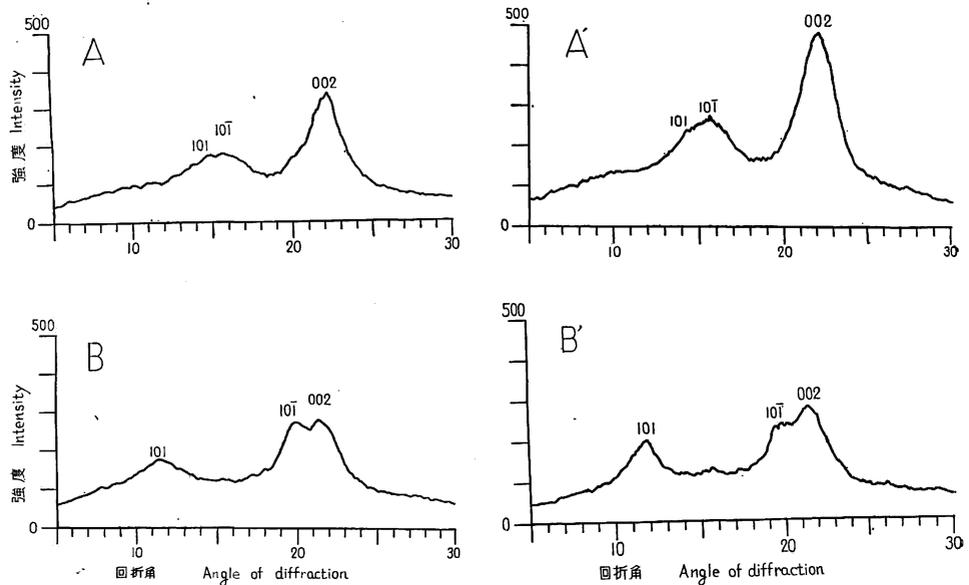


Fig. 2 X線回折模様 (X線回折装置「ガイガーフレックス」を用いた)  
X-Ray diffraction pattern (used X-Ray Diffractometer "Geigerflex").

X-Ray : Cu-Ray, nickel filtered, 30 KVP, 15 mA,  
Count full scale : 800 cs., Scale factor : 16, Time constant : 4 sec.,  
Multiplier : 1, Scanning speed :  $2^\circ/\text{min.}$ , Chart speed :  $20 \text{ mm}/\text{min.}$ ,  
Divergency :  $1^\circ$ , Receiving slit :  $0.2 \text{ mm}$ , Soller slit :  $2 \frac{1}{2}^\circ$ .

Legend : A ; Pulp I air-dried board, A' ; Pulp I hot-pressed  
hardboard, B ; Pulp IV air-dried board, B' ; Pulp  
IV hotpressed hardboard.

物を、一般定量分析でえられるヘミセルロースの一部分を構成する意味に便宜上考えることとする。

## 4.2 ボードの性質

### 4.2.1 風乾ボードの性質

Table 5 のような組成を有するパルプ I, II, III, IV から作った風乾ボードの性質を測定した結果は、Table 6 に示すとおりである。

Fig. 3 は、パルプ I, II, III の処理別に対して、風乾ボードの比引張強度をプロットしたもので (表中の数字は、蒸着番号を示す)、パルプ I (無処理 NSSCP, KP パルプ) からは、比引張強度  $75 \sim 390 \text{ kg}/\text{cm}^2$  の風乾ボードが得られた。NSSCP, KP とともに、収率の高いパルプからは、低強度のボードがえられ、収率の減少につれて、えられるボードの強度は増加した。

パルプ I を脱リグニンしたパルプ II からは、比引張強度  $385 \sim 670 \text{ kg}/\text{cm}^2$  の風乾ボードがえられた。パルプ II 風乾ボードの強度は、収率との関係はなくなり、本報の後節で、熱圧ボードの強度について検討するように、パルプの 5% NaOH 可溶物と関係しているようである。パルプ III (パルプ II から 5% NaOH 溶液に可溶なヘミセルロース部を除いてえたパルプ) からは、比引張強度  $240 \sim 350 \text{ kg}/\text{cm}^2$  の風乾ボード

Table 6. 種々の処理をしたパルプから作った風乾ボード\*の物理的性質 (Bシリーズ)  
Some physical properties of air-dried board\* made from various treated pulps (Series B).

Cooking No.	Cooking yield (%)	Treated pulp No.	Moisture content % in dry basis	Specific gravity	Tensile strength	
					(kg/cm <sup>2</sup> )	Specific strength (kg/cm <sup>2</sup> )
NSSCP	4	I	14.2	0.49	65.8	134
		II	13.1	0.89	496	558
		III	12.1	0.98	339	346
		IV	13.9	0.69	43.9	64
	3	I	13.8	0.70	153	219
		II	12.6	0.96	644	672
		III	12.1	0.95	314	331
		IV	13.9	0.65	35.8	55
	1	I	13.4	0.76	266	350
		II	12.3	0.96	632	659
		III	12.0	0.92	279	304
		IV	13.9	0.63	36.3	58
	6	I	12.8	0.84	324	386
		II	12.0	0.93	510	549
		III	11.7	0.88	241	274
		IV	14.2	0.64	33.5	52
	5	I	12.5	0.86	335	390
		II	12.0	0.93	452	486
		III	11.8	0.90	233	259
		IV	14.2	0.64	41.9	65
KP	7	I	14.0	0.57	43.0	75
		II	13.4	0.70	383	547
		III	12.5	0.89	273	307
		IV	14.2	0.64	29.1	46
	8	I	11.9	0.68	81.1	119
		II	12.4	0.93	522	561
		III	12.1	0.92	300	326
		IV	14.0	0.62	12.0	19
	10	I	11.7	0.71	108	152
		II	11.5	0.92	460	500
		III	12.0	0.89	272	306
		IV	13.9	0.59	18.8	32
	11	I	12.9	0.73	122	167
		II	11.9	0.93	390	420
		III	11.7	0.87	230	265
		IV	13.9	0.56	15.4	27
	9	I	12.4	0.76	189	249
		II	11.3	0.89	379	426
		III	11.6	0.84	203	242
		IV	13.5	0.59	29.8	51
12	I	12.0	0.79	253	321	
	II	10.8	0.86	331	385	
	III	11.4	0.81	202	249	
	IV	13.5	0.59	36.9	63	

\* Air-dried board were cold-pressed under pressure of 28 kg/cm<sup>2</sup> for 10-min. and then, dried by air drying in atmosphere.

が得られた。5% NaOH 可溶物がなくなつただけで、風乾ボードの強度は、それを含むパルプIIの風乾ボードの強度より非常に小さくなり、強度範囲もせばまり、蒸煮の種類や収率との関係もなくなつてきている。しかし、高収率パルプを処理して得たパルプIIIからは、若干高い強度の風乾ボードがえられる傾向が認められた (No. 4 と No. 7)。

#### 4.2.2 熱圧ハードボードの性質

Table 2-A の熱圧条件で熱圧したハードボードの性質 (曲げ強さを測定した) の測定結果は、Table 7 に示した。

熱処理ハードボードの性質の測定結果は、Table 8 に示した。

Table 2-B の熱圧条件で熱圧したハードボードの性質 (引張強さを測定した) の測定結果は、Table 9 に示した。

ハードボードの曲げ試験においては、木材のときと同じように、荷重のかかる側には、圧縮応力が生じ、反対の側には、引張応力が生じ、曲げ強さ測定値は、この2つの応力の複合された結果として求められる。

曲げ強さ測定時のハードボードの破壊型は、パルプの種類によつて異なつていた。すなわち、高収率のリグニンに富むパルプからのハードボードは、引張側が破断しても圧縮側が破壊されないが、低収率の、リグニンの少ないパルプからのハードボードでは、圧縮側がつぶれても、引張側がほとんど破壊されず、この試験片の強度が、最大荷重点をすぎても十分残っているほど、非常にたわみやすいものであつた。このようなことも化学成分との関連において解明しなければならないのであるが、この分野の知識はまだ十分ではないので、より単純な強度性の表現である引張強さを測定したBシリーズで、さらに検討を試みたいと考える。

#### 4.2.2.1 熱圧ハードボードの機械的性質

Fig. 4 は、パルプ I, II, III から熱圧成板したハードボードの比引張強度を示したものである。

すなわち、パルプ I からは、比引張強度  $334 \sim 617 \text{ kg/cm}^2$  のハードボードが、パルプ II からは  $465 \sim 759 \text{ kg/cm}^2$  のハードボードが、パルプ III からは、 $305 \sim 445 \text{ kg/cm}^2$  のハードボードが得られた。一般的に脱リグニンしたパルプからのハードボードの強度は、無処理のものに比し増大し、5% NaOH 可溶物を除くと、その強度は、脱リグニンしたものより大幅に低下する。第2報<sup>9)</sup>で指摘したところの、「ヘミセルロースは、強度形成に貢献し、リグニンは、その働きに対し抑制的に作用する」とした結果を、より明白な形で再確認するものである。

パルプ III ハードボードの比引張強度は、蒸煮別、収率別等による差が少なくなり、温和な蒸煮の高収率

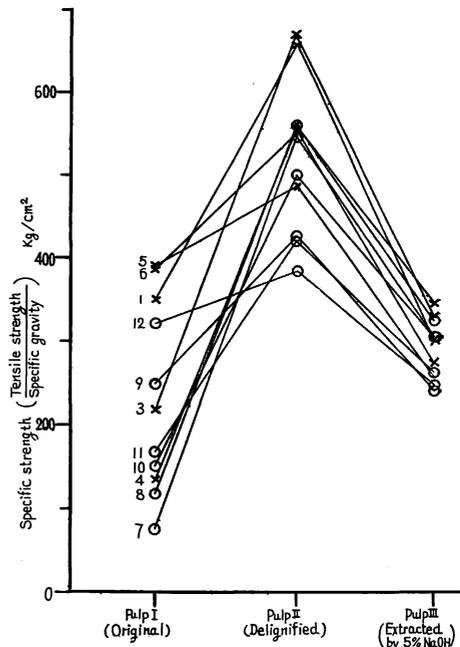


Fig. 3 風乾ボードの比引張強度 (B シリーズ)  
The specific tensile strength of air-dried board (Series B).

Legend: ×; NSSCP, ○; KP.  
The figure is cooking No.



Table 8. A-2型で熱圧した熱処理 (130°Cで3時間) ハードボードの物理的性質 (Aシリーズ)  
Some physical properties of heat-treated hardboard (at 130°C, 3-hr.),  
pressed by pressing "type A-2" (Series A).

	Cooking No.	Cooking yield (%)	Moisture content % in dry basis	Specific gravity	Bending strength (kg/cm <sup>2</sup> )		24-hr. immersion in water (at 20°C)	
					Modulus of rupture	Specific strength	Water absorption (%)	Thickness swelling (%)
NSSCP	4	84.9	10.9	0.94	497	529	81	53
	3	76.3	10.5	1.00	588	588	78	55
	1	66.6	10.3	1.02	648	635	79	56
	6	55.6	10.1	1.02	623	611	75	56
	5	50.4	10.1	1.01	614	607	59	45
KP	7	84.1	11.2	1.00	486	486	75	50
	8	76.7	10.7	1.01	578	573	68	47
	10	68.8	10.6	1.03	600	584	63	43
	11	62.5	10.4	1.03	588	571	70	47
	9	55.5	10.5	1.02	587	576	64	48
	12	50.3	10.2	0.98	444	453	78	51

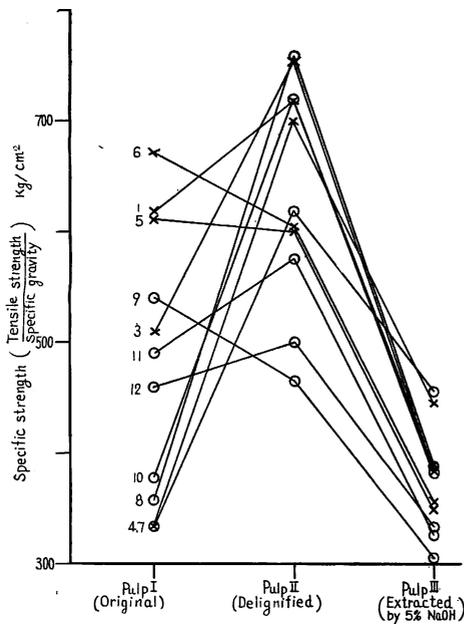


Fig. 4 B型で熱圧したハードボードの比引張強度 (Bシリーズ)  
The specific tensile strength of hardboards, hot-pressed by pressing type B (Series B).  
Legend: ×; NSSCP, ○; KP.  
The figure is cooking No.,

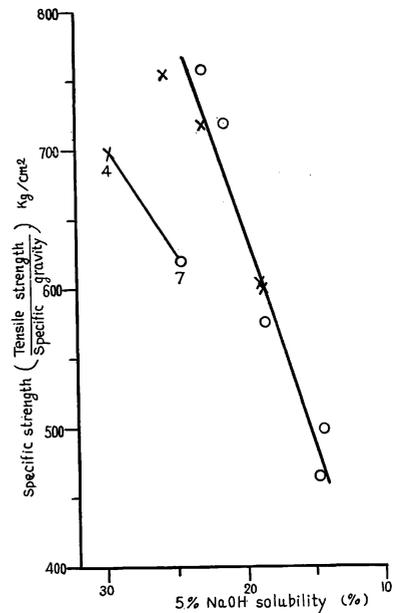


Fig. 5 B型で熱圧したパルプIIハードボードの比強度と5% NaOH可溶物間の関係 (Bシリーズ)  
The relationship between 5% NaOH solubility and the specific strength of hardboards, hot-pressed by pressing type B from pulp II (Series B).  
Legend: ×; NSSCP, ○; KP.  
The figure is cooking No.

Table 9. B型で熱圧したハードボードの物理的性質 (Bシリーズ)  
Some physical properties of hardboards hot-pressed by pressing "type B" (Series B).

NSSCP									
Cooking No.	Cooking yield (%)	Treated pulp No.	Moisture content % in dry basis	Specific gravity	Tensile strength		2-hr immersion in water (20°C)		
					Dry tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Specific strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Wet tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Water absorption (%)	Thick-ness swelling (%)
4	84.9	I	10.7	0.75	250	334	18.8	108	57
		II	10.2	0.88	614	698	14.3	112	78
		III	8.9	0.90	400	445	13.5	96	60
		IV	10.7	0.76	103	136	2.7	115	64
3	76.3	I	10.8	0.77	392	509	20.3	103	60
		II	10.5	0.91	686	755	13.6	116	84
		III	9.1	0.90	344	383	9.8	97	66
		IV	10.5	0.76	76	100	0.9	125	70
1	66.6	I	10.5	0.79	487	617	32.2	93	61
		II	10.4	0.96	688	718	12.8	117	91
		III	9.0	0.92	354	385	10.6	96	62
		IV	10.4	0.74	82	111	0.4	126	67
6	55.6	I	10.1	0.86	576	671	33.8	95	62
		II	9.9	0.93	561	604	11.6	116	79
		III	9.0	0.91	324	356	9.5	98	58
		IV	10.1	0.76	98	129	2.0	131	69
5	50.4	I	9.2	0.86	526	612	35.1	87	56
		II	9.7	0.93	557	600	10.8	115	79
		III	8.5	0.90	314	349	8.8	97	61
		IV	10.5	0.77	100	130	2.4	134	69
KP									
7	84.1	I	9.8	0.77	257	334	13.4	98	60
		II	10.4	0.89	552	620	14.4	110	74
		III	9.2	0.89	406	456	13.5	96	61
		IV	10.7	0.70	31	44	0	122	67
8	76.7	I	9.4	0.81	290	358	14.9	97	54
		II	9.9	0.90	683	759	14.8	113	79
		III	9.5	0.92	357	388	11.2	101	61
		IV	10.9	0.72	33	46	0	131	68
10	68.8	I	9.4	0.81	306	378	20.8	91	51
		II	9.2	0.90	646	719	16.5	109	76
		III	9.2	0.90	344	383	9.0	106	64
		IV	10.6	0.71	67	94	0	141	73
11	62.5	I	9.7	0.84	412	490	23.0	92	59
		II	8.7	0.90	518	576	15.2	104	71
		III	8.9	0.89	290	326	10.9	98	59
		IV	10.3	0.70	48	69	0	136	69
9	55.5	I	9.3	0.87	469	540	27.0	93	52
		II	8.4	0.91	423	465	12.8	110	71
		III	8.8	0.86	262	305	10.1	99	53
		IV	9.9	0.75	97	129	1.2	149	76
12	50.3	I	9.3	0.89	408	459	17.5	104	65
		II	8.8	0.87	435	500	13.7	107	66
		III	8.6	0.89	295	332	8.2	107	63
		IV	10.0	0.77	96	125	2.1	149	80

パルプ No. 4 (NSSCP), No. 7 (KP) を別にすると、わずか  $80 \text{ kg/cm}^2$  の強度差の範囲に、9種類のハードボードがはいってしまう。No. 4, No. 7のパルプに代表されるように、高収率パルプからは、若干高い強度のハードボードができる傾向が認められた。

パルプIIハードボードは、種類により  $290 \text{ kg/cm}^2$  の強度差の範囲に分布し、パルプIIIハードボードと対称的である。この大きな強度差は、このパルプ中に含有する 5% NaOH 可溶物の多少によつて形成されたものと考えられる。そこで、この 5% NaOH 可溶物 (%) の数として、パルプIIハードボードの比引張強度をプロットしたものが、Fig. 5 である。

すなわち、パルプIIハードボードの比引張強度は、5% NaOH 可溶物 (%) と直線関係があり、5% NaOH 可溶物 (%) の減少するにつれ、大幅に減少している。ここで興味深いのは、No. 4 と No. 7 からのハードボードは、5% NaOH 可溶物の含有率がかなり高いのに、比強度が比較的小さく、他のパルプからのものと異なつた関係を示すことである。著者らは、現在までのところ、この原因に関する明確な説明をすることができない。

パルプIハードボードは、種類により  $283 \text{ kg/cm}^2$  の強度差の範囲に分布し、一般的にパルプIIハードボードより比引張強度がかなり小さい。パルプIとパルプII間の差は、リグニンによるもので、したがつて、両ボード間の強度差は、リグニンの存在によるものと考えられる。パルプIハードボードの  $283 \text{ kg/cm}^2$  に及ぶ大きな強度差は、リグニンや 5% NaOH 可溶物の働きが繊維に作用する程度差によつて形成

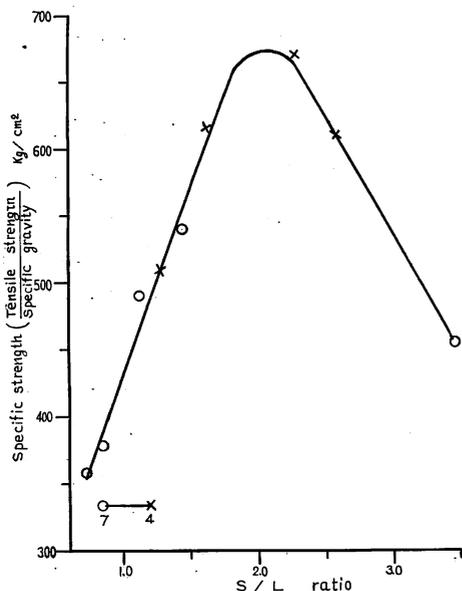


Fig. 6 B型で熱圧したパルプIハードボードの比引張強度とS/L比間の関係 (Bシリーズ)

The relationship between S/L ratio and specific tensile strength of hardboards, hot-pressed by pressing type B from pulp I (Series B).

Legend: ×; NSSCP, ○; KP.

The figure is cooking No.

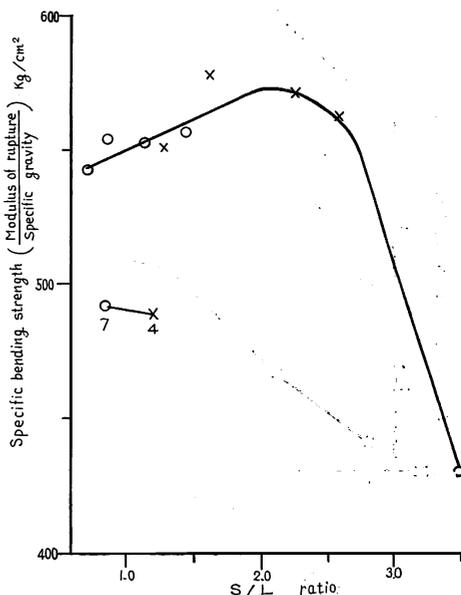


Fig. 7 A型で熱圧したパルプIハードボードの比曲げ強度とS/L比間の関係 (Aシリーズ)

The relationship between S/L ratio and the specific bending strength of hardboards, pressed by pressing type A from pulp I (Series A).

Legend: ×; NSSCP, ○; KP.

The figure is cooking No.

されたものであると考えられる。そこで、5% NaOH 可溶物/リグニン（以下 S/L 比と略称する）の比に対し、パルプIハードボードの比引張強度をプロットしたものが、Fig. 6 である。

パルプIとAシリーズ用パルプは、同じパルプであり、Aシリーズでは、曲げ強さを測定しているのと同じく、S/L 比に対し、比曲げ強度をプロットしてみると、Fig. 7 がえられる。

Fig. 6, Fig. 7 にみとめられる特徴は、凸形の曲線関係を示し、ともに S/L 比  $2.0 \pm 0.3$  の範囲に極大値を有すること、さらに、No. 4 と No. 7 とはこの曲線から孤立して存在することである。

ハードボードの比強度は、S/L 比  $0.75 \sim 2.0 \pm 0.3$  の範囲では、S/L 比の増加につれて増加している（このとき、比曲げ強度 (Fig. 7) の増加はきわめて小さいが、比引張強度 (Fig. 6) の増加は相当大きい）が、S/L 比  $2.0 \pm 0.3 \sim 3.5$  の範囲では、比引張強度、比曲げ強度ともに、S/L 比の増加につれて比強度が大きく減少している。前者では、リグニンはヘミセルロース（特に 5% NaOH 可溶物）の接着効果や、繊維の可塑化をさまたげ、ボードの強度形成に対し阻害作用をおよぼしているが、後者では、リグニンの阻害作用が減少し、5% NaOH 可溶物の絶対量が支配的影響をおよぼすようになるため（脱リグニンハードボードにおけると同様に）と考えられる。

#### 4.2.2.2 熱圧ハードボードと風乾ボードの機械的性質の比較

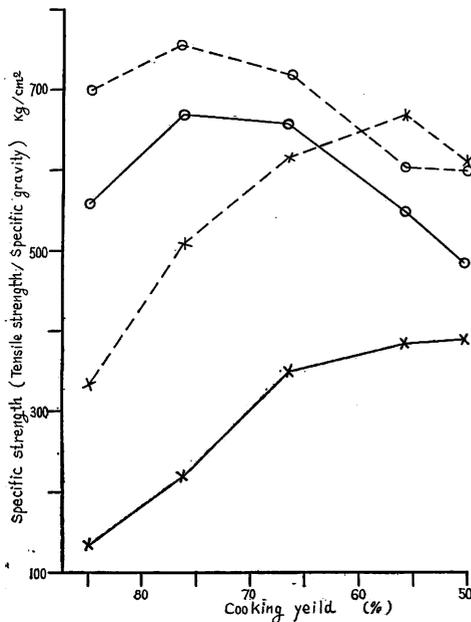


Fig. 8 NSSCP パルプIおよびパルプIIから、風乾または熱圧して作ったボードの比引張強度と蒸煮収率間の関係 (Bシリーズ)

The relationship between cooking yield and the specific tensile strength of boards, air-dried or hot-pressed from NSSCP pulp I and pulp II (Series B).

Legend: ×; pulp I, ○; pulp II,  
—; air-dried board,  
.....; hot-pressed board.

Fig. 8 は、パルプIおよびパルプIIから作った風乾ボードと熱圧ハードボードの比引張強度を、パルプIの蒸煮収率に対してプロットしたものである (NSSCP パルプについてだけ作図したもの)。

パルプI風乾ボードの比強度は、収率の減少につれて増大する。熱圧されると、収率のいかんにかかわらず、風乾ボードより増加し、高収率範囲では3倍近く、低収率範囲では2倍程度、比強度の増大した熱圧ハードボードがえられた。

パルプIを脱リグニンしたことにより、著しい強度の増加を示すボードが、風乾しただけでえられた。特に、その傾向が高収率範囲で著しく、パルプII風乾ボードの強度は、パルプI熱圧ハードボードよりも高強度を示している。しかし、低収率範囲では、パルプII風乾ボードの強度は、パルプI熱圧ハードボードよりも若干小さくなる。

パルプIIから熱圧してハードボードを作っても、パルプIのときのような大きな強度の増加が起こらず、風乾ボードよりも若干高い強度を

もつた熱圧ハードボードがえられたにすぎず、熱圧効果は、パルプIからボードを成板したときより、非常に小さく現われた。

このような傾向は、KPのパルプI、パルプIIについても同様に認められた。

第2報<sup>6)</sup>でもいい及んだように、ボードを成板するときには、パルプスラリーからウェットシートを抄造し、シート中の水分を蒸発乾固するために、風乾あるいは熱圧するのであるが、このとき、シートを構成する繊維には圧縮力が作用し、強度のほとんど無かつたウェットシートから、強度をもつたボードが形成されるのである。

風乾してボードを成板するとき、繊維に作用する圧縮力は、主として水の蒸発にともない繊維間、繊維内等の微小間げきに表面張力にもとづく緊縮張力が発生し、その張力が繊維壁に作用したことによるものである。その間げきが小さくなるとともに、緊縮力は急速に増大し（10,000 Åでは、1.34 kg/cm<sup>2</sup>、1,100 Åで13.4 kg/cm<sup>2</sup>、210 Åで70.8 kg/cm<sup>2</sup>、100 Åで145 kg/cm<sup>2</sup>の張力が作用するといわれている）、繊維は互いにひきよせられ、多くの接触点は接触面積に拡大され、その結果結合面積を増加させる。風乾では繊維—水系の関係であるが、熱圧では、繊維—水—熱系となるので、より複雑になるが、作用する圧縮力は、機械的プレス圧と発生緊縮張力の2つが考えられる。繊維に作用する圧縮力は、同じパルプでは風乾時よりも熱圧時の方が、次のような理由で大きくなるであろう。

緊縮張力の発生する時点におけるウェットシートの繊維間間げきは、蒸発と同時に機械的圧縮をうける熱圧時の方が、風乾時（冷圧後徐圧するとウェットシートは、スプリングバックする）よりも相当小さいと推測できる。繊維間間げきが小さければ、繊維相互間に作用する張力が大きいことを意味する。これに水—熱系の効果がさらに加わる。繊維—水系による常温下の繊維の可塑性よりも、繊維—水—熱系による繊維の可塑性の方が、大きいものであることは、第2報<sup>6)</sup>の Fig. 3 から推測できるから、同じ張力が繊維壁に作用しても、熱圧時にシートは、より大きく圧縮される。このために、繊維間間げきは、より小さくなり、発生張力はより大きくなる。その結果、結合面積が増大し、比重とともにボードの強度的性質は増大する。これが、風乾ボードより熱圧ボードの方が高強度となる原因の一つであると推測できる。他の原因は、熱加水分解による繊維成分の変質に基づく結合力や、結合性の変化による強度の向上（熱処理効果）が考えられる。

繊維が繊維—水系の作用で可塑性になるのは、繊維中のヘミセルロースによるものであり、リグニンはヘミセルロースの働きに対し抑制的に働いていると考えられる<sup>6)</sup>。ヘミセルロースは、親水性であり、繊維が塑性変形するために必要な水分を吸収することに貢献するのに反し、リグニンは、ヘミセルロースより疎水性であり、繊維の外表面に分布して、ヘミセルロースの吸水作用を抑制する。

この2成分の作用が、同時に繊維に作用するために、リグニンやヘミセルロース含有量のちがうパルプから成板された風乾ボードは、これら成分の働きが繊維に作用する程度によつて、第1に、繊維の塑性的変形能力に差を生じ、第2に、水の乾燥脱水過程で発生する緊縮張力の大きさに差を生じ、繊維間結合の差を生成し、その結果として、強度差を生じたと考えられる。

繊維が繊維—水—熱系の作用で可塑性になる場合は、繊維の可塑性に抑制的に作用していたリグニンが水—熱系の作用により、抑制作用の緩和（リグニンの可塑性化）を起し、繊維の塑性的変形を容易にするものと考えられる<sup>6)</sup>。高収率パルプからのボードの方が、低収率パルプからのボードよりも、熱圧による強度の向上率が大きくなるのは、リグニンの抑制作用の緩和の効果が、繊維の塑性的変形能力に貢献

するヘミセルロース含有量の高いものほど大きくあらわれるためと考えられる（ここでは、ヘミセルロースの質的差異は一応除外して考えた）。しかし、リグニンの抑制作用や圧縮抵抗性を、熱圧だけで完全になくすることができていないから、脱リグニン処理をして、リグニンの抑制作用をあらかじめ除いてやつたパルプからの、風乾ボードの強度にはおよばなかつた。

ヘミセルロース（特に5% NaOH 可溶物）の含有量によって、成板されたボードの強度に差が認められる原因として、次のようなことが考えられる。ヘミセルロースの効果は、1つは、繊維に塑性的変形能力を賦与する。他は、その粘着・接着性効果によつて、繊維間結合能力を賦与するものであつて、後者がその主要なものであると考えられる。

脱リグニンパルプからの風乾ボードに対する熱圧ハードボードの強度増加率が、パルプIのときに比較して小さいのは、熱圧による水—熱系の作用で、繊維を可塑化させるまでもなく、繊維はすでにヘミセルロースによる接着能力をもつているので、風乾しただけでも、高比重、高強度のボードとなつていてため、また熱圧によつて得られた強度の向上は、主として、熱圧中に受けた熱処理効果によるものと考えられる。

熱圧効果と脱リグニン効果は、ボード形成時に、繊維間接着を促進させるという点では、その程度にこそ差があるけれども、同じ作用を繊維自体におよぼしていると考えられる。もちろん、繊維は、熱圧により熱処理を受けるので、成分の変質の点では風乾ボードのものとは全く異なつている（この相違点が、風乾ボードと熱圧ボードの耐水性や寸度安定性等に差のできる原因であると考えられる）。

あるパルプに対する最適熱圧法が採用されるならば、理論的には、リグニンの強度形成に対する阻害作用は、ゼロに近くなり、脱リグニンパルプからのハードボードと同等の強度をもつような高強度ハードボードを作ることが可能であろう。このようなボードは、リグニンの耐水性効果をあわせ持つているので、すぐれた性質をもつたハードボードといふことができる。

#### 4.2.2.3 熱圧ハードボードの物理的性質（特に吸水試験後の性質）

Fig. 9 は、パルプI, II, IIIから熱圧成板したハードボードの吸水率、吸水厚さ膨張率を示したものである。

すなわち、吸水率は、パルプIハードボードでは87~108%、パルプIIハードボードでは104~117%、パルプIIIハードボードでは96~107%で、吸水厚さ膨張率は、パルプIハードボードでは51~65%、パルプIIハードボードでは66~91%、パルプIIIハードボードでは53~66%であつた。

吸水率と吸水厚さ膨張率との間には、Fig. 10 に示すように、パルプの後処理別で異なつた関係が認められる。すなわち、パルプIでは、吸水率が変化しても、吸水厚さ膨張率はあまり変化しないのに、パルプIIでは、大きく変化している。パルプIIIでは、両者は同じ程度に変化している。

脱リグニンする（パルプII）と、吸水率、吸水厚さ膨張率ともに増加し、特に吸水厚さ膨張率は、著しく増加している。パルプIIIハードボードは、吸水率、吸水厚さ膨張率ともに、パルプIIからのボードより減少している。

このことから、耐水性や寸度安定性を低下させている成分を、5% NaOH 可溶物であると見なすことができる。ヘミセルロースは、脱リグニンされると、リグニンの疎水性の作用による束縛から自由になり、親水性本来の性質が発現できうる状態となるから、熱圧され（その成分の一部は、熱圧中の熱処理によつて疎水性となるだろうが）ハードボードに成板された後にも、なお親水性の性質を保持して、ボード

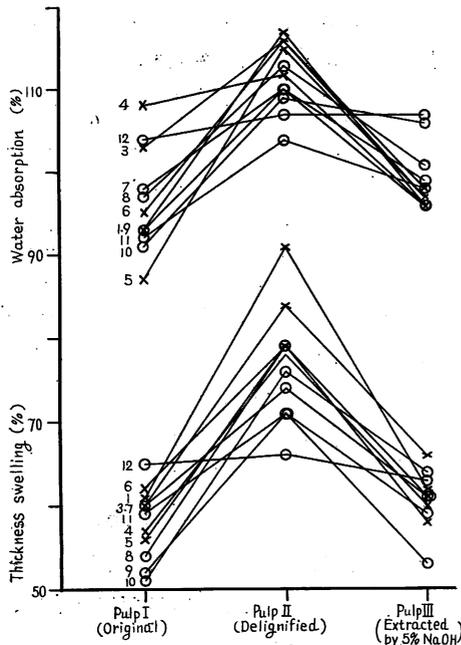


Fig. 9 B型で熱圧したハードボードの吸水率と吸水厚さ膨張率 (Bシリーズ)  
 The water absorption and thickness swelling of hardboards, hot-pressed by pressing type B (Series B).  
 Legend: ×; NSSCP, ○; KP.  
 The figure is cooking No.

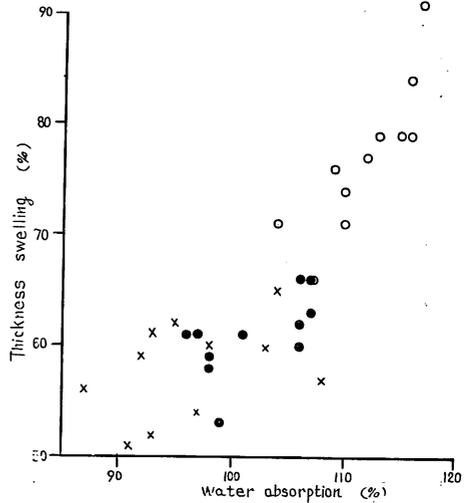


Fig. 10 B型で熱圧したハードボードの吸水率と吸水厚さ膨張率間の関係 (Bシリーズ)  
 The relationship between water absorption and thickness swelling of hardboards, hot-pressed by pressing type B (Series B).  
 Legend: ×; pulp I, ○; pulp II, ●; pulp III.

の耐水性や寸度安定性を減少させる要因として作用したものと考えられる。

パルプIハードボードでは、5% NaOH 可溶物を含んでいるにもかかわらず、吸水率や吸水厚さ膨張率は、パルプIIのものよりかなり小さいのは、パルプの状態でも、リグニンはその疎水性効果により、親水性成分の働きを束縛しているように、熱圧成板されたボードにおいても同様に、親水性成分の働きを束縛しているためと考えられる。Fig. 9, Fig. 10 からわかるように、リグニンは、ハードボードに耐水性を与えるよりも、寸度安定性を与える点で大きく貢献していると考えられる。これは、ヘミセルロースがボードの寸度安定性の低下に大きく作用しているので、この働きを束縛するリグニンの効果(水の吸収を減少させるとともに、ボードを構成する繊維の膨潤を抑制し)が大きく関与してきたためと考えられる。

5% NaOH 可溶物およびリグニンの両方を除去したパルプIIIからのハードボードでは、ボードの耐水性や寸度安定性を低下させる成分も、その低下を阻止するように働く成分もないので、水の吸収や吸水による厚さの膨張は、 $\alpha$ -セルロースと 17.5% NaOH 可溶物 (5% NaOH に不溶な成分) によつて起こつたものである。しかし、17.5% NaOH 可溶物と  $\alpha$ -セルロースには、親水性の点で差があるため、17.5% NaOH 可溶物の多いものが、吸水率、吸水厚さ膨張率が若干小さくなつている。

これまでハードボードの耐水性、寸度安定性に関する考察をしてきたのであるが、第2報で得られた結果<sup>6)</sup>を、より明白な形で再確認したにとどまり、パルプI, IIハードボードの耐水性や寸度安定性等の変動の原因を明らかにすることはできなかった。

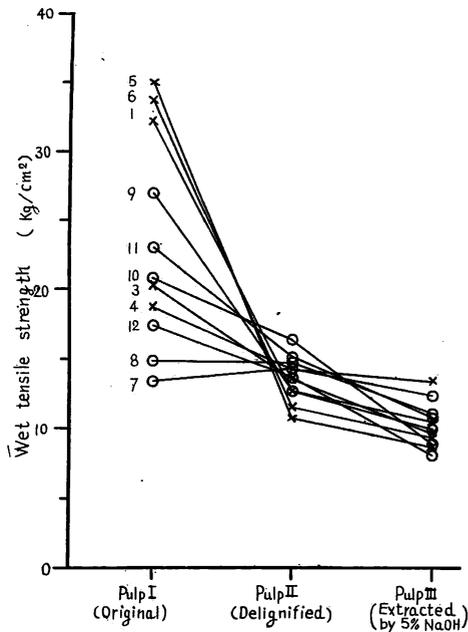


Fig. 11 B型で熱圧したハードボードの湿潤引張強度 (Bシリーズ)

The wet tensile strength of hardboards, hot-pressed by pressing type B(Series B).

Legend: ×; NSSCP, ○; KP.

The figure is cooking No.

第 2 報<sup>6)</sup>で指摘したように、ハードボードの耐水性や寸度安定性は、熱圧中の熱処理によつて形成されるので、パルプとハードボードの成分とでは、その性質に変化が起こつていゝと考えなければならぬから、本実験のように、パルプの成分関係のみを追求しただけでは、その真相をきわめることはできない。

Fig. 11 は、パルプ I, II, III からのハードボードの吸水後の湿潤引張強度をプロットしたものである。

A シリーズでも湿潤曲げ強度を測定したのであるが、ボードサイズの関係から、スパンが 10 cm に制限されるので、吸水後ボード厚さが膨張して厚くなると、スパンの厚さに対する比が 15 倍くらいまで小さくなり、曲げ試験のとき剪断破壊の傾向が認められたので、結果を表示しなかつた。

Fig. 11 において、パルプ I からは湿潤引張強度が 13.4~35.1 kg/cm<sup>2</sup>、パルプ II からは 10.8~16.5 kg/cm<sup>2</sup>、パルプ III からは 8.2~13.5 kg/cm<sup>2</sup> のハードボードが得られた。

認められた特徴は、パルプ II, III ハードボードの湿潤引張強度が、小さく、かつ小範囲に分布しているのに反し、パルプ I ハードボードの湿潤強度が、大きく、かつ非常に大幅に変動していることである。

一般的に、リグニンは、湿潤強度に貢献しているといふことができる。そして、パルプ I ハードボードにおける湿潤強度の変動の原因を、S/L 比と関連させて考えることができる。湿潤強度は、ボードを水に浸漬すると、ボードが吸水し、厚さ方向に大きな膨張を起こす、そして繊維間の接触面積あるいは接触点が増えられて、強度が弱められる、その時点の強度を示している。気乾時の強度がいかに大きくても、パルプ II ハードボードでわかるようにリグニンがなければ、湿潤強度は非常に小さくなつてしまう。また、リグニンに富むパルプからのハードボードの湿潤強度が、かなり小さいのは、リグニンの強度形成の阻害作用によつて、水に破壊されよくなる強固な結合を、繊維間の接触点で形成する比率が少なかつたためと考えられる。

このようにして、パルプ I ハードボードの湿潤引張強度は、気乾引張強度におけると同様に、パルプの S/L 比と相関をもつているのだと考えられる。しかし、湿潤強度は、吸水厚さ膨張率と関連のあるものであるから、ハードボードの寸度安定性と成分との関係が、明らかになつた時に、ふたたび検討を加へてみたいと考える。

### 摘 要

ウェットホーミング、ウェットプレッシング法で製造したハードボードの性質におよぼす原料成分の影

響を知るために、種々の収率の NSSCP, KP パルプと、これらのパルプから、引きつづき脱リグニン処理, 5% NaOH 処理, 17.5% NaOH 処理して作った種々のパルプを用いて、種々の実験を行なつて、次のような結果を得た。

1) 風乾ボードと熱圧ハードボードの比引張強度の比較において、高リグニンパルプの場合には、脱リグニンパルプ (パルプII) からの風乾ボードは、原パルプ (パルプI) からの熱圧ハードボードよりも高強度であつたが、しかし、低リグニンパルプの場合は逆になつた。

熱圧によるボードの強度の増大は、リグニン含有パルプは脱リグニンパルプのそれよりも大きかつた。

2) 脱リグニン熱圧ハードボードの比引張強度は、そのパルプ中の 5% NaOH 可溶物が減少するにつれ減少した。脱リグニン熱圧ハードボードの比引張強度と、5% NaOH 可溶物量間には、相関々係があることを認めた。そして、われわれは、5% NaOH 可溶物が、繊維の可塑性の発展や接着効果の発展に貢献しているものと考えた。

3) NSSCP および KP パルプ (リグニンを含有している) から作った熱圧ハードボードの比強度 (引張および曲げ) は、S/L 比 (5% NaOH 可溶物のリグニンに対する比) と関係があることを認めた。すなわち、S/L 比が  $0.75 \sim 2.0 \pm 0.3$  の範囲では、その増加につれ比強度は増加したが、S/L 比が  $2.0 \pm 0.3 \sim 3.5$  の範囲では、その増加につれ比強度は減少した。

以上のことから、前者では、リグニンが、ヘミセルロース特に 5% NaOH 可溶物の接着効果や繊維の可塑性の発展をさまたげているが、後者では、ヘミセルロースに対するリグニンの阻害作用が減少し、脱リグニン熱圧ハードボードにおけると同様に、ヘミセルロースの接着効果が、ハードボードの形成に主として貢献したためと考えた。

4) 原パルプおよび 5% NaOH 可溶物を除いたパルプから作った熱圧ハードボードの吸水率、吸水厚さ膨張率は、脱リグニン熱圧ハードボードのものよりも小さかつた。

原パルプから作った熱圧ハードボードの湿潤引張強度は、脱リグニンパルプおよび 5% NaOH を除いたパルプから作ったハードボードのものよりも大きかつた。

4) 項に関して、さらに明確な結論をうるには、今後の研究にまたねばならない。

## 文 献

- 1) 荒木綱男：繊維素化学，産業図書 (1952, 昭27)
- 2) ASPLUND, A.; Wallboard industriens bakvattenfraga, Svensk Papperstidning, 52, 4, (1949) p. 79~86
- 3) Fundamentals of papermaking fibers, Tech. Sec. B. P. & B. M. A., Kenley, England, (1958)
- 4) 新納 守・外 4 名：腐朽材を原料としたハードボードの製造試験結果，指導所月報，97 (1960) p. 11~16
- 5) 上野桂助：紙の強度，丸善，(1954, 昭29)
- 6) 米沢保正・村田藤橘・鈴木岩雄：ファイバーボード原料の物理的・化学的性質に関する研究，第 2 報 林業試験場研究報告，113, (1959) p. 119~134
- 7) WISE, L. E., M. MURPHY and A. A. D'ADDIECO; Chlorite Holocellulose, Its Fractionation and Bearing on Summative Wood Analysis and on Studies on the Hemicellulose, P. T. J., 122, 2, (1946).

**Fundamental Physical and Chemical Research on Raw Materials  
for Fiberboard (The Third Report).**

**Effect of the chemical components in the raw material (III).**

Iwao SUZUKI and Yasumasa YONEZAWA

(Résumé)

To study the relationships of chemical components in the raw materials to the properties of hardboard made by the wet-forming and the wet-pressing method, we carried out several experiments, using various raw pulps, neutral sodium sulphite pulps (NSSCP), sulphate pulps (KP) and after-refined pulps, which had been successively produced by delignification (Wise's method<sup>7)</sup>), partial hemicellulose extraction (by 5% caustic soda solution), and perfect hemicellulose extraction (by 17.5% caustic soda solution) from the above raw pulps, and obtained the following results.

1) Comparing the specific tensile strength of hardboards, in the case of the high-lignin pulp, the values of the delignified and air-dried hardboards were higher than the values of the hot-pressed hardboards made from the original pulps. and in the case of the low-lignin pulp, the relations were the reverse.

The increase of the specific tensile strength of board by hot-pressing, using the delignified pulps, is less than in the original pulps.

2) The authors recognized that there were correlations between the specific tensile strength and the quantities of 5% caustic soda extractives in the delignified and hot-pressed hardboard, and therefore thought the 5% caustic soda extractives contributed so to develop the plasticity of board fiber and the fiber bonding effect.

3) The specific tensile strength and bending strength of the hot-pressed hardboards made from the original raw pulps (containing lignin) were correlated to S/L ratio (meaning ratio of 5% caustic soda extractive to lignin); meanwhile in the range of the ratio from 0.75 to  $2.0 \pm 0.3$ , both the specific tensile strength and bending strength increased with the ratio, whereas in the range of the ratio from  $2.0 \pm 0.3$  to 3.5, both values decreased with the ratio.

From the above results, the authors thought that, in the range of the ratio from 0.75 to  $2.0 \pm 0.3$ , lignin hindered development of the bonding effect and fiber plasticity by hemicellulose, especially 5% caustic soda extractives, but in the range of the ratio from  $2.0 \pm 0.3$  to 3.5, the hindrance effect of lignin against hemicellulose decreased, and the formation of hardboard mainly contributed to the bonding effect of hemicellulose as in the delignified and hot-pressed hardboards.

4) In the case of the hot-pressed hardboard made from the original raw pulps and the partially hemicellulose extracted pulps (by 5% caustic soda solution), the water absorption and the thickness swelling were smaller than those of the delignified and hot-pressed hardboard. The wet tensile strengths of the hot-pressed hardboard made from the original raw pulps were larger than those of both hardboards, made from the delignified pulps and the partially hemicellulose extracted pulps. The authors will study further to obtain accurate results on item 4).