

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4報）

原料の化学的成分の影響（Ⅳ）

鈴木 岩 雄⁽¹⁾
米 沢 保 正⁽²⁾

1. 緒 言

ウェットホーミング、ウェットプレッシング法で製造する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、リグニン、ヘミセルロースおよび α -セルロース組成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それより得られるボードの性質との関係について検討考察し、その結果を第3報¹⁾に報告した。

第3報において、パルプⅡ（脱リグニン）系列のハードボードの性質、特にその強度的性質に貢献する原料成分は、パルプ中の全ヘミセルロースではなく、5% NaOH 溶液に可溶となる部分、すなわち5% NaOH 可溶物であることを明らかにした。さらに、パルプⅠ（含リグニン）系列のハードボードの強度的性質とS/L比（5% NaOH可溶物/リグニン比）間に有意な相関があることを認めた。このような関係が成立するのは、ハードボードの強度的性質に有効に貢献すると考えられる5% NaOH 可溶物の効果が、リグニンによって阻害されるためと考えた。

本報においては、この5% NaOH 可溶物の種々の性質について検討し、ハードボードの性質との関連において考察した。

2. 実験方法

2.1 NaOH 可溶物の定量および分離法

2.1.1 パルプⅡ（脱リグニンパルプ）について

パルプⅡのNaOH可溶物含有率の測定は、第3報¹⁾3.2.3パルプの後処理に用いた方法で行なった。測定したNaOH可溶物%は、1% NaOH 可溶物、1% NaOH 不溶—5% NaOH 可溶物、5% NaOH 可溶物である。

2.1.2 パルプⅠ（リグニン含有パルプ）について

パルプⅠのNaOH可溶物含有率の測定は、5% NaOH 溶液についてだけ行なった。すなわち、リグニンを含有するパルプから、直接5% NaOH 溶液で処理して求めた。このとき、リグニンの一部は、5% NaOH 溶液中に溶出してくるので、この5% NaOH 可溶リグニン量を、抽出前後のパルプのリグニン含有率より求め、5% NaOH 可溶物含有率から差し引き、補正した。パルプⅠで求めたNaOH可溶

(1) 林産化学部パルプ繊維板科繊維板研究室員 (2) 林産化学部長・パルプ繊維板科長・農学博士

Table 1. アルカリ可溶物の記号と測定方法
Testing method and sign of natrium hydroxide solubility of pulp.

記号 Sign	定義と測定方法 Testing method and definition
S ^I (5% NaOH)	この可溶物は、パルプ I から 5% NaOH 溶液 (液比 1 : 10, 1 時間) で抽出したもので、5% NaOH 可溶リグニン量を補正した。 This is defined as the solubility, which is extracted using 5% NaOH solution (liquor ratio 1 : 10, for 1 hr.) for pulp I, and corrected for 5% NaOH soluble lignins.
[S ^{II} (5% NaOH)] _I	パルプ II 基準の値をパルプ I 基準の値に換算した。 Converted value based on pulp II into value based on pulp I.
S ^{II} (1% NaOH)	この可溶物は、パルプ II (脱リグニンした) から 1% NaOH (液比 1 : 10, 1 時間) で、抽出したものである。 These solubility were extracted using 1% NaOH solution (liquor ratio 1 : 10, for 1 hr.) for pulp II (delignified).
S ^{II} (1%—5% NaOH)	この可溶物は、1% NaOH 可溶物を抽出後のパルプから、5% NaOH 溶液 (液比 1 : 10, 1 時間) で抽出したものである。 These solubility were extracted using 5% NaOH solution (liquor ratio 1 : 10, for 1 hr.) for pulp, after above extraction for pulp II.
S ^{II} (5% NaOH)	この可溶物は、パルプ II (脱リグニンした) から、5% NaOH 溶液 (液比 1 : 10, 1 時間) で抽出したものである。 These solubility were directly extracted using 5% NaOH solution (liquor ratio 1 : 10, for 1 hr.) for pulp II (delignified).

物と、パルプ II で求めた NaOH 可溶物とを区別するため、Table 1 のような記号をつけた。

2.1.3 NaOH 可溶物の単離法

2.1.2 でえた汙液 (NaOH 溶液で単離した NaOH 可溶物) は、直ちに次のような処理をして、ヘミセルロースを調製した。

まず、汙液中に混入しているかもしれない微少繊維破片を除くため、1 G 2 ガラスフィルターでゆっくり汙過した。この汙液 150 ml を 300 ml ビーカーにとり、マグネチックスターラー上で攪拌しながら氷酢酸を滴下して、pH 6.3 (ガラス電極 pH 計) まで中和した。これに 2 倍量以上のアセトンを加え、よく攪拌してから静置させると白色沈殿物が得られる。この白色沈殿物を遠心分離機を用いて分離し、精製した。すなわち、遠心沈殿管にのこった白色沈殿物に、75%アセトンを加えて、ガラス棒で攪拌してから遠心分離して上澄み液をすてるという工程を数回くり返し、ついで純アセトンで数回脱水洗浄し、最後にアセトンをエーテルで置換させるため、エーテルで数回洗浄した。このエーテル湿潤ヘミセルロースから 2 とおりの試料を調製した。

1) 構成糖類の組成、重合度 (粘度法) の測定用試料は、直ちに減圧乾燥して、白色粉末を調製した。

2) ヘミセルロース皮膜を作るための試料は、乾燥しないで直ちに糊液を調製した。

2.2 NaOH 可溶ヘミセルロースの構成糖類定量方法

構成糖類の定量は、S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースについてだけ行なった。定量法は、ヘミセルロースの酸加水分解、中和、濃縮、ペーパークロマトグラフィーによる単糖の分離、検出、ペークロで分離した糖類の溶出、定量よりなり、香山⁹⁾の方法を準用して行なった。すなわち、減圧乾燥したヘミセルロース白色粉末 1g (o. d.) 相当を秤とり、これに 72%硫酸 10 ml を加え、30°C±1deg. の水浴中でときどきかきまぜをしながら 1 時間浸漬した後、純水 280 ml を用いて 500 ml 容丸底フラスコに移し、煮

沸水浴中で4時間還流冷却器を付して分解をおこなった。全加水分解液をメスフラスコで500 mlにうすめ、その200 mlをとり、水酸化バリウムを用いて、マグネチックスタラーで攪拌しつつpH 5.3（ガラス電極pH計使用）まで中和した。中和後液量を461.2 g（中和により11.2 gの BaSO_4 を生ずるので、真の液量は450 g）まで水を加えたのち1夜放置した。その上澄み液270 g（絶乾ヘミセルロース粉末0.24 gに相当）をとり、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮液が2~3 mlとなるまで40~45°Cで減圧濃縮した。この濃縮液をペーパークロマトグラフィー用試料とした。

ペーパークロマトグラフィーは、東洋濾紙 No. 514 を用い、試料液を濾紙の下端から7 cmのところに、4 cm 間隔に原点をスポットした。スポットの液量は、最少成分であるマンノースが定量できる分量とし、ペーパークロマト用マイクロピペットに所定量の液をとり、これをガラス毛细管に吸い取り、数回に分けてスポットした。同一試料について4 cm 間隔に3点スポットをし、3点の中央スポットからえられるものを定量用、両側を呈色用にした。

上昇法により、ペーパークロマト用ステンレス製キャビネット中で14段展開（1段展開に4~5時間）をおこなった。展開溶媒として n-酢酸ブチル—ピリジン—95v%エチルアルコール—水（8:2:2:1 v/v）を用いた。展開後濾紙は、4 cm 幅に切り離し、呈色用の両側の濾紙片に、塩酸アニリン・メタノール溶液（1%）を噴霧して呈色させた。呈色後紫外線下で各展開スポットの確認をおこない、標準糖の展開スポットのRf値、色等より単糖の検出をした。呈色濾紙片と定量用濾紙片を切断前の位置にならべ比較し、各単糖定量用紙片を切りとった。本試料では、キシロースは他の糖に比して多量となり、キシロース展開スポットが非常に大きくなるので、このスポットの下部に近接している僅少量のアラビノースのスポットの両者は、連続スポットとなった。そのため、一応は別々に定量したが、相互混入が考えられたので、両者を合わせてキシロースとして表示した。

単糖の溶出は、4 cm 幅 10 cm 以上の長さのリード用濾紙片の先端に、ガラスピンで溶出用紙片をとめ、リード用濾紙片を流下する毛细管水により溶出した。各試片とも4~5時間で2 mlが溶出するようにし、ときどき秤量してほぼ2 mlとした。キシロース紙片の場合は、糖量が多いため、完全に溶出するに要する液量が多くなるので、24時間溶出して15 mlになるようにし、溶出液を50 mlメスフラスコに入れ、水でうすめて50 mlとし、その2 mlをとって定量用とした。

また全糖量は、加水分解後中和した糖液を用いて測定した。すなわち、濃縮する前の中和上澄み液25 mlを秤取し、500 mlメスフラスコに入れ水でうすめて500 mlとし、その2 mlをとって定量用とした（全糖量はキシロースとして計算した）。

単糖量の定量は、SOMOGYIのマイクロ比色法を用いた。すなわち、試験管に10 mlピーカーから溶出糖液（2 ml）全量を移し、約1 mlの純水で洗い、この

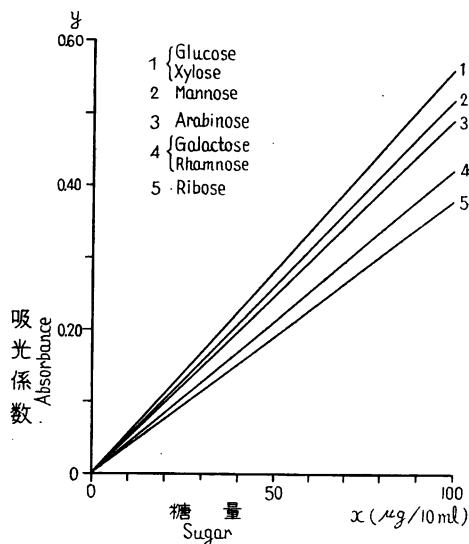


Fig. 1 糖量と吸光係数間の関係
Relation between concentration of sugars and absorbance.

液も合わせて 3 ml とした (ピペットで 2 ml を秤取する, キシロース, 全糖量, 標準糖液の場合は, 1 ml の純水を加えて 3 ml とし, blank は 3 ml の純水を用いた)。これに SOMOGYI の銅試薬 2 ml を加え, よく混合し, ガラス球蓋をのせ, 煮沸水中で 40 分間加熱後いったん水冷し, これに NELSON のモリブデン酸砒素発色試薬 2 ml を添加して発色させ, 10 ml メスフラスコに移し入れ, 洗浄液も合わせて 10 ml とし, BECKMANN スペクトロホトメーターで吸光度 (530 m μ) を測定した。

純単糖 10~100 μ g の範囲について吸光度と糖量との検量線を求めたところ Fig. 1 をえた。この検量線を用いて測定吸光度より単糖量を算出した。

単糖量より原試料中の多糖類算出には, 単糖分子量と多糖類基本分子量との換算係数以外に, 全加水分解中の損失を補正する必要がある。この実験は, SAEMAN らの方法にしているもので, SAEMAN の値を採用した。すなわち, 全加水分解時の各糖残存率としてグルコース, マンノース, アラビノース, キシロース, ガラクトースに対して, それぞれ 97.4, 96.2, 95.3, 91.2, 97.2 を与えている (リボース, ラムノースは, 便宜上 100 として計算した)。したがって, 吸光度より原試料中の多糖量算出式として次の式を用いた。

$$\text{グルカン} = 179y \times \frac{162}{180} \times \frac{1}{0.974} = 165.4y$$

$$\text{マンナン} = 192y \times \frac{162}{180} \times \frac{1}{0.962} = 179.6y$$

$$\text{アラバン} = 202y \times \frac{132}{150} \times \frac{1}{0.953} = 186.5y$$

$$\text{キシラン} = 179y \times \frac{132}{150} \times \frac{1}{0.912} = 172.7y$$

$$\text{ガラクトタン} = 247y \times \frac{162}{180} \times \frac{1}{0.972} = 228.8y$$

$$\text{リボサン} = 247y \times \frac{146}{164} \times \frac{1}{1.00} = 219.9y$$

$$\text{ラムノサン} = 262y \times \frac{132}{150} \times \frac{1}{1.00} = 230.6y$$

ただし, 式中の y は吸光度を示す。

2.3 NaOH 可溶ヘミセルロースの重合度 (粘度法) 測定

2.1.3 でえたヘミセルロース粉末の所定量を正確に秤取し, 10% KOH 溶液にとかしてから, オストワルド粘度計で 30°C の恒温水槽中で粘度¹⁷⁾を測定した。使用した粘度計は, 30°C における水の流下時間が 150~180 秒のものを用いた。

比粘度 (η_{sp}) は, 溶液と溶媒の流下時間の差から計算した。

$$\eta_{sp} = \frac{t_s - t_o}{t_o}$$

ここに, t_s は溶液の流下時間 (秒), t_o は溶媒の流下時間 (秒)

絶対粘度を求めるために, ある試料について種々の濃度における比粘度を測定し, 濃度 C (g/100ml) に対する η_{sp}/C の曲線を求め, 濃度 0 に外挿して絶対粘度 η を求めた。

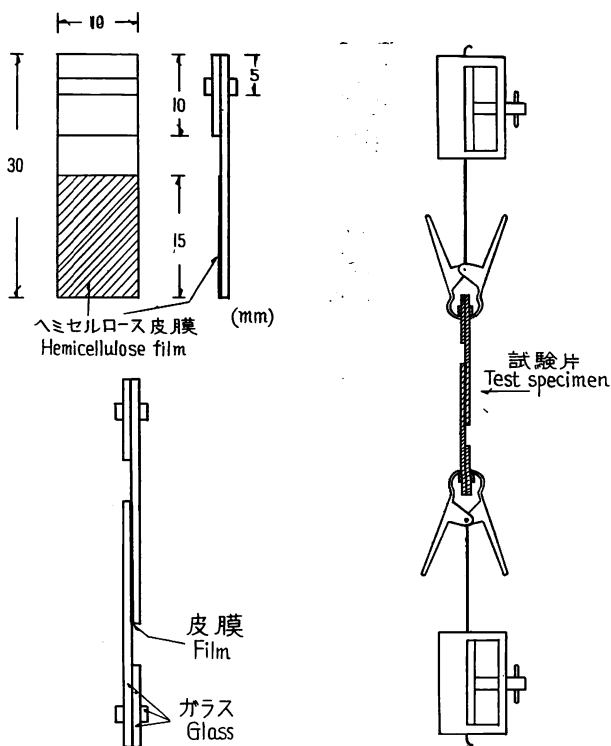
重合度 (DP) は, $\eta = K \times DP$ の式から, $DP = \eta/K$ の式をえて, DP を計算した。 K は恒数で, 本実験のヘミセルロースは, 主としてペントーサンであるから, 恒数 K の値として 4.4×10^{-3} ¹⁷⁾ の値を使用した。

2.4 ヘミセルロース皮膜作成および皮膜接着強度測定方法

生成ボードの強度の主因はパルプ中に含まれるヘミセルロースと考えられるので、ヘミセルロース自体の強度を知らんとして本実験を行なった。ヘミセルロースの皮膜を作成するためには、まずヘミセルロースの水溶液（糊液）を作る必要がある。しかしながら、ヘミセルロースは、一部分しか水には溶解しないので直接水に溶解させることはできない。ところが、ヘミセルロース粉末は、熱水には時間さえかければ完全に溶解することが知られている。しかし、熱水中で長時間処理するとヘミセルロースの分解が進行し、とくに100°Cの熱水中では著しいといわれている。だからヘミセルロース粉末を熱水に溶解させるには、ごく短時間で溶解させようする方法である必要がある。この点今村⁹⁾、佐道・梶田¹⁴⁾の方法は、短時間で溶解させることができるので、この方法を準用することにした。

すなわち、NaOH可溶ヘミセルロース精製の最終段におけるエーテル湿潤ヘミセルロースを、乾燥させることなく直ちに、煮沸浴中に保持した純水 80~100 ml 入りの 300 ml 三角フラスコ中に投入し（0.8~1.0 g (o. d.) 相当）、分散溶解させてほぼ1%濃度の溶液を作った。このとき、エーテル湿潤ヘミセルロースは、ばく鳴を発生しながら分散し瞬間的に熱水に溶解した。その後、この溶液からエーテルを揮発させるため、暫時揺りうごかしつつ煮沸浴中に保持し、投入してから5分後に煮沸浴中よりとりだし、室温まで急冷した。未溶解残渣を除くためガラスフィルターでゆっくり減圧ろ過したが、未溶解残渣はほとんどなかった。このヘミセルロース水溶液を、有栓三角フラスコに貯えおき、皮膜作成用ヘミセルロース糊液とした。

はじめ、この糊液よりセロハン状の皮膜シートをガラス板上に作らせ、皮膜強度を測定する方法について種々検討を加えた。パルプ収率の高いパルプからのヘミセルロース糊液からは、容易にセロハン状シートを作成しえたが、パルプ収率の低いパルプからのヘミセルロース糊液では、皮膜作成用のガラス板（蛍光分析用写真乾板）から皮膜をはがすことができないものがあった。そこで、ガラス板からはがれを良くするために、ある量のグリセリン¹⁹⁾を糊液に混入する方法についても検討した。しかし、グリセリン添加量の影響を無視しえないように考えられ



A. 試験片の形状寸法
Form and dimensions
of test specimen.

B. 試験片保持用装置
The gripe and attachment
to hold the test specimen.

Fig. 2 ヘミセルロース皮膜の引張せん断強度測定用試験片と試験装置
The test specimen and holding apparatus for measuring the strength properties of hemicellulose film in shear by tensile loading.

た。そこで、ガラス板に密着したままのヘミセルロース皮膜を、ガラス板からはがすという操作をしないで、ガラス板に密着したままの皮膜どうしを接着させ、その接着強度を測定する方法について検討した。この引張せん断試験で接着強度を測定する場合は、ガラスと皮膜の接着強さよりも皮膜間接着強さの方が大きいものは、ガラス・皮膜間で剝離が起こるので、過小な値を与える可能性がある。これは、ちょうど合板の引張せん断試験における木部破断のような性質のものと考えることができる。

このように、この測定方法は、皮膜接着強度測定のための最良の方法ではないけれども、予備実験の結果、容易に試験片を作ることができ、再現性も良好であったので、次善の策としてこの方法を用いることにした。

すなわち、減圧デシケーターに水銀をみたした容器を入れ、Fig. 2—Aのようなガラス板（幅 1cm, 長さ 3cm, 皮膜作成面積 1.5 cm²）を、その水銀面上に並べて水平とし、スポイトで糊液を滴下した。ついでガラス片のすみずみまで拡げ、糊液が起泡しない程度に、このデシケーターを減圧して乾燥させた。この操作を2度繰り返した。ガラス片上で乾燥した透明な皮膜は、ガラス片とともに水蒸気飽和のデシケーター中に入れ、皮膜が湿潤になったときとりだし、2枚のガラス板を皮膜どうしが密着するようにしてから、100gの重しをかけて静置しおき、48時間後に強度測定を行なった。強度測定はショッパース抗張度試験機を用いて行なった。

Fig. 2—Bのような保持装置で試験片を保持し、引張り荷重を加えて膜面間がせん断剝離するに要する強さを測定し、その値を皮膜接着面積で除し、単位面積当たりの引張せん断による接着強度 (kg/cm²) を求め、その10個の平均値を皮膜接着強度とした。

2.5 ボードの性質

第3報¹⁵⁾ Table 2—Aの熱圧条件で作製したハードボードの衝撃曲げ吸収エネルギーを追加測定した。すなわち、長さ 8cmの試験片を2片採取し、シャルピー衝撃試験機を用いて、衝撃吸収エネルギーをハンマーの振上げ角から算出し、断面積で割り、kg-cm/cm²で強さを表わした。試験片の標準幅は、1.5cmであるが、供試ボードが高強度で衝撃破断しないものについては、幅を 1.0cm にし、それでも破断しないものは、0.5cm にして測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 5% NaOH 可溶物 (S^{II} (5% NaOH)) の性質およびパルプⅡハードボードの性質との関連について

第3報において、パルプⅡ（脱リグニン処理した）ハードボードの性質、特に比引張強度に貢献する原料の化学的成分は、パルプⅠ、パルプⅡ、パルプⅢハードボードの引張強度を検討することによって、5% NaOH 可溶物として得られるヘミセルロースであることを明らかにした。さらに、このパルプの5% NaOH 可溶物含有率とハードボードの引張強度間には、直線的な関係があることを明らかにした。この関係を示す図表を、後述する実験結果と比較するときの便宜のため第3報より転載する (Fig. 3)。

この5% NaOH 可溶物の多糖類構成比率を求めた結果を、Fig. 4 に示した。S^{II} (5% NaOH) を構成する多糖類は、キシラン (+アラバン)、マンナン、グルカン、ガラクトン、リボーサンやラムノサン等で、その大部分はキシランである。このほかにも未確認糖の存在を示すスポットが認められた。これらのスポットは、いずれも微弱なものであったが列挙すると、Rf 0.96 付近に、ペントース系のピンク

のスポット、Rf 0.91 付近にヘキソサン系の黄色スポット、Rf 0.78 付近にラムノースの褐色スポットに重なるようにしてペントース系のスポットが認められた。リボースのスポットとともにこれらを一緒にして定量した。さらに、蒸煮の進んだ低収率のものからは、Rf 0.12 付近にヘキソサン系の黄色スポットが微弱に得られ、セロビオースであると考えられる。なお原点は、蛍光下でダイダイピンク色を呈していた。リボースやラムノースは蒸煮中に形成したものとも考えられるが、これらの詳細については、追加実験の必要が認められるが、これらの事項に関するものは、本実験の目的外のことであるので、これ以上の検討を行なわなかった。

S^{II} (5% NaOH) の構成多糖類の大部分を占めるキシランについて、 S^{II} (5% NaOH) % および全糖量%との関係を求めると Fig. 5 が得られる。この図から、全糖量と S^{II} (5% NaOH) 間にはキシランと S^{II} (5% NaOH) 間の関係と同様の結果が得られることがわかる。 S^{II} (5% NaOH) % は、全糖量（還元性物質）のほかに、 S^{II} (5% NaOH) % に比例して増加する非還元性物質を含んでいることがわかる。この物質は、2 糖類、未加水分解多糖類、不純物等よりなるものと考えられる。

このように、 S^{II} (5% NaOH) について、完全にその構成多糖類を明らかにできたわけではないが、 S^{II} (5% NaOH) % に比例して増加するキシランを主体とした多糖類よりなるヘミセルロースと考えることができる。そこで、 S^{II} (5% NaOH) 中の

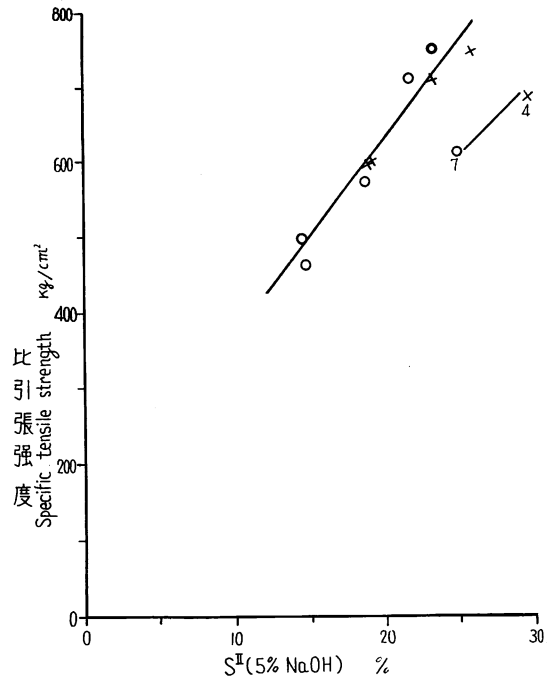


Fig. 3 B型で熱圧したパルプⅡハードボードの比引張強度と S^{II} (5% NaOH) 間の関係シリーズ
The relationship between S^{II} (5% NaOH) and the specific tensile strength of hardboards, hot-pressed by pressing type B from pulp Ⅱ (Series B).
Legend; x: NSSCP, o: KP, The figure is cooking No..

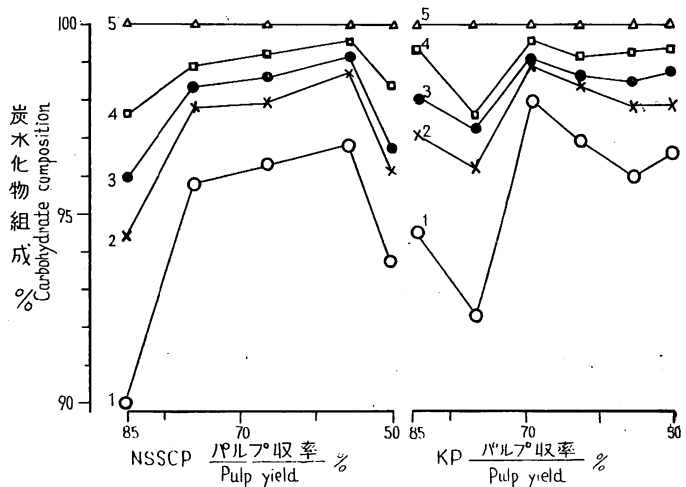


Fig. 4 パルプ収率と S^{II} (5% NaOH) の炭水化物組成との関係
Relation between pulp yield and carbohydrate composition of S^{II} (5% NaOH).

Legend; 1: キシラン(アラバンを含む) Xylan (plus Araban)
2: ラムノサン+リボサン Rhamnosan plus Ribosan
3: マンナン Mannan
4: グラクサン Glucan
5: ガラクタン Galactan

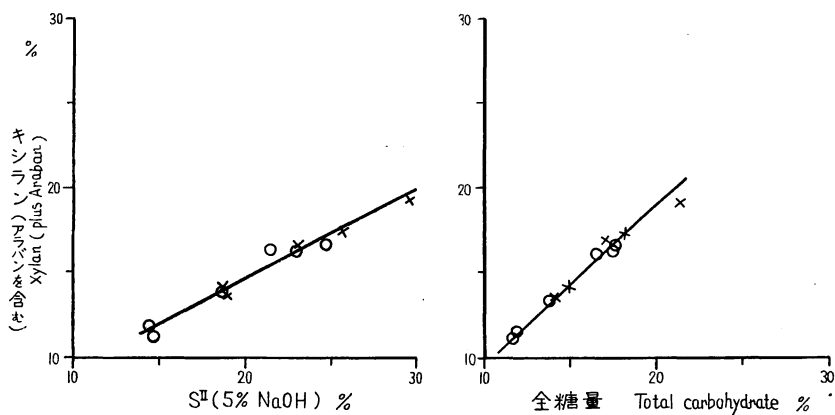


Fig. 5 S^{II} (5% NaOH) または全糖量とキシランとの関係
Relation between Xylan and S^{II} (5% NaOH) or total carbohydrate.

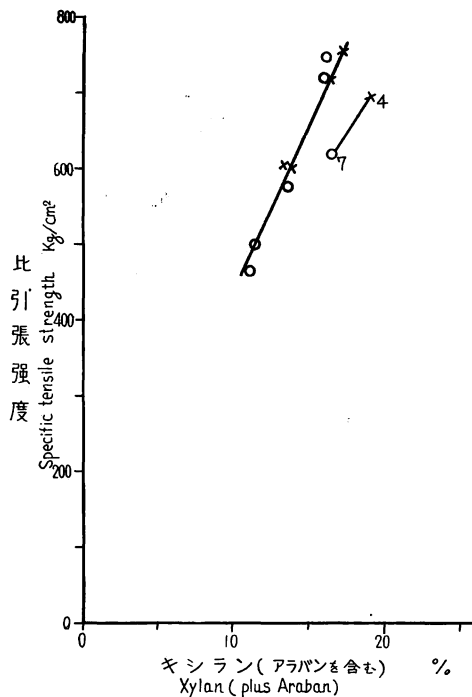


Fig. 6 パルプⅡハードボードの比引張強度とキシランとの関係
Relation between Xylan and the specific tensile strength of hardboards, made from pulp II.

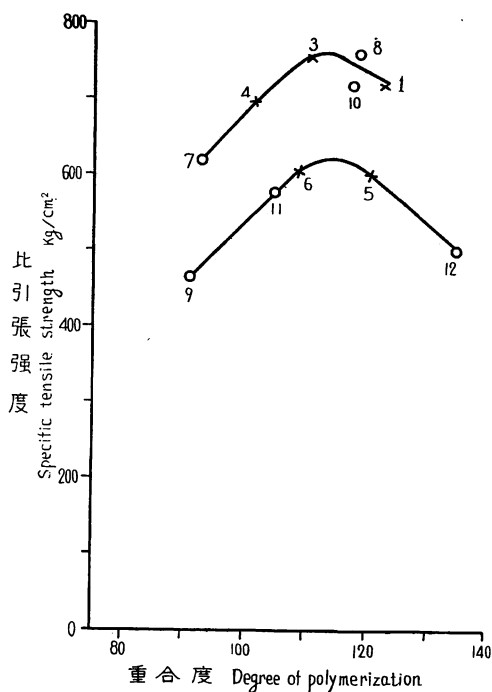


Fig. 7 パルプⅡハードボードの比引張強度とS^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの平均重合度との関係
Relation between the average degree of polymerization of S^{II} (5% NaOH) hemi-cellulose and specific tensile strength of hardboards, made from pulp II.

キシラン%に対して、パルプⅡハードボードの比引張強度をプロットすると Fig. 6 が得られる。Fig. 3 のときと同様の結果になることがわかる。このことから、ハードボードの引張強度に貢献する成分はキシランを主体とする多糖類よりなるヘミセルロースであるといえることができる。このことから、以後 S^{II} (5% NaOH) を S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースと呼ぶことができる。S^{II} (5% NaOH) ヘミセ

ルロースは、キシランを主体とする多糖類より構成されていることがわかったが、これら多糖類の重合度（平均重合度）を粘度法により測定し（Table 2 参照）、ハードボードの強度との関係を求めたものが Fig. 7 である。パルプⅡハードボードは、S^{II}（5% NaOH）ヘミセルロースの平均重合度とボードの比引張強度の関係から、2群に分かれる。2つの曲線とも、平均重合度 110～120 に極大値をもっているが、上の曲線を形成するパルプは、高収率パルプで S^{II}（5% NaOH）ヘミセルロース%の多いものであり、下の曲線を形成するパルプは、低収率パルプで S^{II}（5% NaOH）ヘミセルロースの少ないものである。パルプ収率で示すと、上の曲線を形成するのは、NSSCP 84.9～66.6%，KP 84.1～68.8% のパルプで、下の曲線を形成するのは、NSSCP 55.6～50.4%，KP 62.5～50.3% のものである。これらのことから、まず、S^{II}（5% NaOH）ヘミセルロースの平均重合度について検討する前に、このヘミセルロース分子の鎖長分布が同じであるかどうかを調べてみなければならないようである。これは、粘度法⁷⁾で求めるときの平均重合度が、

$$\overline{Pv} = \frac{1}{C} \sum C_i P_i$$

の式で表わされる（ここで、 $\overline{Pv}$ は平均重合度、 C は g/l で示した濃度、 P_i 、 C_i はそれぞれ i フラクションの重合度、濃度を示す）ように、混合物中における鎖長の分布に依存するからである。本実験では S^{II}（5% NaOH）ヘミセルロースの鎖長分布は求めなかったが、S^{II}（5% NaOH）%を2つのフラクションに分け、その平均重合度を測定するという簡便的処置によって考察の便に供することにした。すな

Table 2. パルプⅡより得られたアルカリ可溶物の諸性質
 Some properties of sodium hydroxide solubilities obtained from pulp II.

蒸煮番号 Cooking No.	パルプ 収率 Pulp yield %	アルカリ可溶物 Sodium hydroxide solubilities							
		S ^{II} (5% NaOH)				S ^{II} (1% NaOH)		S ^{II} (1%—5% NaOH)	
		含有率 Content %	重合度 D. P. ^{*2}	皮膜接着強度 Film adhesive strength (B) kg/cm ² ^{*1}	接着能力 Adhesive capacity (A×B) kg/cm ²	含有率 Content %	重合度 D. P. ^{*2}	含有率 Content %	重合度 D. P. ^{*2}
木粉	Wood meal	29.6	86	—	—	22.8	50	16.3	124
NSSCP	4	84.9	29.6	102	0.59	17.5	12.8	74	22.1
	3	76.3	25.7	111	0.96	24.7	2.6	79	21.8
	1	66.6	23.1	123	1.38	31.9	2.7	114	19.5
	6	55.6	19.0	109	1.60	30.4	2.8	99	18.5
	5	50.4	18.8	121	0.91	17.1	3.0	96	16.6
KP	7	84.1	24.7	93	0.70	17.3	12.3	63	15.6
	8	76.7	23.0	119	1.26	29.0	6.7	64	18.9
	10	68.8	21.5	118	1.23	26.4	5.8	54	17.2
	11	62.5	18.7	105	0.55	10.3	3.4	54	15.9
	9	55.5	14.7	91	0.48	7.1	2.2	84	14.9
	12	50.3	14.3	135	0.40	5.7	2.5	65	11.0

*1 The strength properties of hemicellulose film in shear by tensile loading.

*2 Average degree of polymerization.

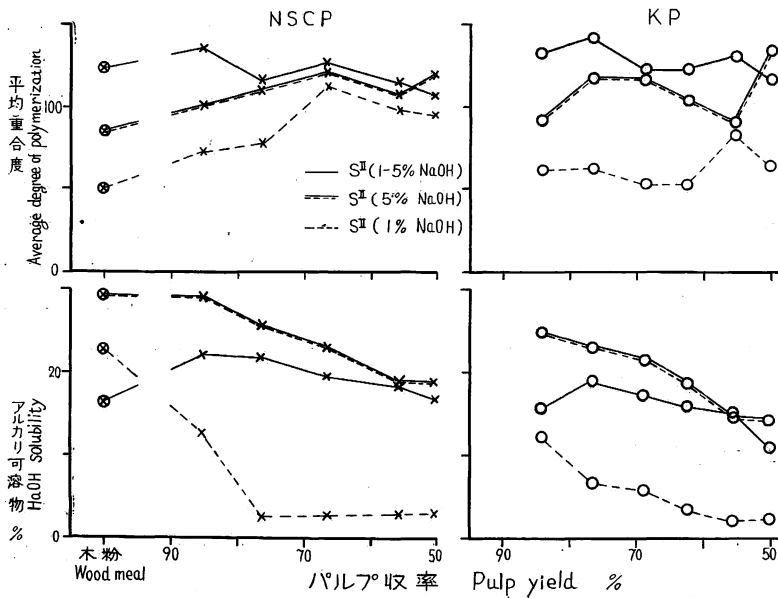


Fig. 8 パルプ収率とアルカリ可溶物含有率またはその可溶物の平均重合度との関係
Relation between pulp yield and the sodium hydroxide solubilities or the average degree of polymerization of the solubilities.

わち、 S^{II} (1% NaOH) %とその平均重合度、 S^{II} (1%—5% NaOH) %とその平均重合度を測定した。その結果は、Table 2 および Fig. 8 に示した。この表から、概してパルプ収率の高い場合には、 S^{II} (5% NaOH) % = S^{II} (1% NaOH) % + S^{II} (1%—5% NaOH) ではなくて、 S^{II} (5% NaOH) < S^{II} (1% NaOH) + S^{II} (1%—5% NaOH) になることがわかる。

S^{II} (5% NaOH) と S^{II} (1% NaOH) および S^{II} (1%—5% NaOH) との間の関係をたどりながら調べていくと、パルプ収率のちがいで、 S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの鎖長分布にちがいがあるように考えられる。そして、蒸煮が進み、低い平均重合度の S^{II} (1% NaOH) の含有率が少なくなるにつれて S^{II} (1%—5% NaOH) の平均重合度は、 S^{II} (5% NaOH) の平均重合度に近づき、鎖長分布がせまくなっていくように考えられるが、NSSCP と KP では、その経過がかなり異なっていて、蒸煮方法の差異を感じさせる。ここで、NSSCP の No. 4 と KP の No. 7 の高収率パルプは、多量の S^{II} (1% NaOH) を含有していて、それぞれ 12.8%、12.3% にもおよんでいる。第3報において、No. 4、No. 7 のハードボードは、そのパルプが S^{II} (5% NaOH) を多量に含有しているのに、他のハードボードと比較して低強度であり、ボードの引張強度と S^{II} (5% NaOH) との間に認められる直線的相関関係から分離していることを指摘したが、これは、このパルプが、比較的低い平均重合度の S^{II} (1% NaOH) を多量に含有することに関係があるものと考えられる。ヘミセルロースの粘性性、接着性効果による繊維間結合強度は、重合度の低いヘミセルロースは高いものよりかなり小さい¹⁷⁾ことが知られているが、比較的低い平均重合度の S^{II} (1% NaOH) ヘミセルロースを含むことが、 S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロース全体の性質に影響を及ぼすようになり、その平均重合度の大きさに影響し、質的

差異を形成するものと考えられる。

このようにして、 S^{II} （5% NaOH）は、重合度の差異とともに、質的差異があることがわかったので、この S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロースの性質の質的差異を測定する一方法として、 S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロース皮膜の接着強度を求めているので、この強度について検討することにする。この S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロースの皮膜接着強度をパルプ収率に対して作図したものが Fig. 9 である。

NSSCP の S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロースは、KP に比べて高い皮膜接着強度をもっていることがわかる。この傾向は、造膜性の点でも認められた。すなわち、NSSCP からのものは、良い造膜性を示して、容易にセロハン状の連続した膜を作ることができたが、KP 特に低収率のものからは、細かいひび割れができやすく、連続した膜をうるため何回もつくりなおさなければならなかった。一般的に、高収率パルプからの S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロースの造膜性は良く、低収率のパルプからのものの造膜性は悪い傾向が認められた。これはちょうどグリセリンを加えてやると造膜性が良くなるのと同じ理由に起因するものと考えられる。セロハンの場合、グリセリンの添加量が多くなると、造膜性は良くなるが、機械的強度は低下することが知られている。本実験では、 S^{II} （1% NaOH）の含有率が多くなるにつれて、造膜性は良くなり皮膜の接着強度は低下している。皮膜接着強度の高い S^{II} （5% NaOH）は、NSSCP では S^{II} （1% NaOH）の少ない高重合度のヘミセルロースからなっているが、KP の場合は、 S^{II} （1% NaOH）を NSSCP よりも多く含んでいる高重合度ヘミセルロースからなっていた。いずれにしても、 S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロースの皮膜接着強度は、 S^{II} （NaOH）%や重合度等の影響によって強度に差があることがわかる。

この S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロースの皮膜接着強度の差は、ハードボードの強度の差となって反映するものと考えられるが、一般的に、接着剤の効果は、その接着剤の接着強度と添加量によって支配されるから、 S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロースを、ハードボードの強度形成のとき繊維間結合をするところの一種の接着剤であると考えらるならば、接着強度とともに含有率の問題を無視できない。特に、この実験では、 S^{II} （5% NaOH）の含有率は同一でなく、ポー

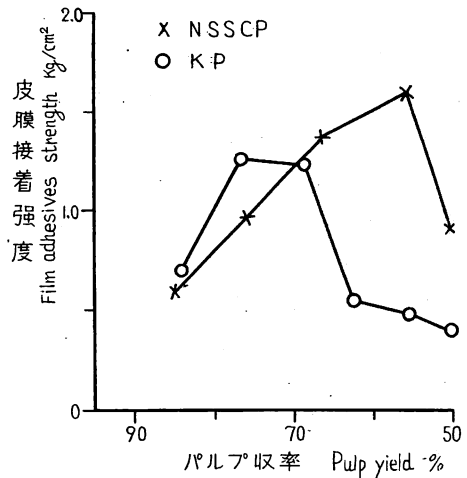


Fig. 9 パルプ収率と S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロースの皮膜接着強度との関係
Relation between pulp yield and the adhesive strength of S^{II} （5% NaOH）hemicellulose film in shear by tensile loading.

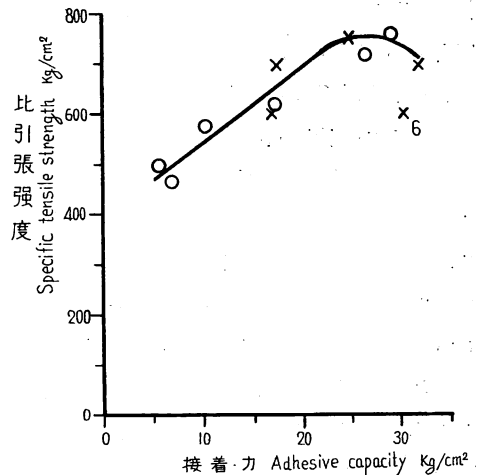


Fig. 10 パルプⅡハードボードの比引張強度と S^{II} （5% NaOH）ヘミセルロースの接着力との関係
Relation between the adhesive capacity of S^{II} （5% NaOH）hemicellulose and the specific tensile strength of hardboards, made from pulp II.

ドの強度との間に直線的関係があることがわかっているため、なおさら無視できない。そこで、 S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの接着力を皮膜接着強度と含有量の積と仮定して、この S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの接着力を求め、ハードボードの強度との関連を検討することにした (Table 2 参照)。

S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの接着力とパルプⅡハードボードの比引張強度間の関係を Fig. 10 に示した。 S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの接着力の増加につれて、ハードボードの比引張強度が増加するという関係が認められる。さらに、このヘミセルロースの接着力が 0 になる外挿点の強度値は、 S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースを含まないパルプⅢハードボードの比引張強度¹⁵⁾に相当することを示している。ハードボードの強度形成に貢献する S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの効果は、第 3 報¹⁵⁾で推定したように、このヘミセルロースの接着性物質としての効果に主として関連するものであることがわかる。このように、 S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの接着力を考慮することによって、高収率パルプ No. 4, No. 7 の問題は、このパルプの S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの接着力が小さいためであるとして説明できる。これらヘミセルロースの接着力が小さいのは、これらのヘミセルロースが、 S^{II} (1% NaOH) のような低重合度物質を多量に含有するからであるとして説明できる。このことは、従来から下級糖類がハードボードの性質に悪影響を及ぼすといわれていたことと一致する見解である。普通のハードボード用パルプは、本実験に用いたパルプよりも一般に高収率であることが多いから、このような低重合度の下級糖類の問題は、同時に共存するリグニン物質とともに、ボード材質との関連性の立場から重要な課題となるものと考えられる。

さらに、高強度のハードボードは、皮膜接着強度の大きい S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースを多量に含有するパルプから得られることがわかるので、皮膜接着強度を低下させるように作用する低重合度のヘミセルロースは、ない方が良くように考えられる。

このように、 S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの含有率だけでなく、このヘミセルロースの接着力を検討することによって、ハードボードの強度形成におよぼすヘミセルロースの影響に関する知見は、一層明白なものとなった。

3.2 5% NaOH 可溶物 (S^{I} (5% NaOH)) と [S^{II} (5% NaOH)]_I ヘミセルロースおよびパルプ

I ハードボードの性質との関連について

前節では、脱リグニン処理をしたパルプⅡハードボードの性質におよぼす S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースの種々の性質の影響について、リグニンを含まない場合ではという単純条件下で検討したのである。しかし、ハードボードは一般に、リグニンを含まないパルプから製造されることはほとんどないから、リグニンを多量に含むパルプやハードボードについても、上述のような関係が求められることが望ましいことである。第 3 報¹⁵⁾においては、[S^{II} (5% NaOH)]_I ヘミセルロースも多く、リグニンも多く含有する高収率パルプから、比較的低い比引張強度のハードボードが得られ、[S^{II} (5% NaOH)]_I もリグニンも少なくなる (収率が少なくなる) につれて、そのパルプから作られたハードボードの強度が増加していくことから、[S^{II} (5% NaOH)]_I ヘミセルロースの強度形成に貢献する作用とリグニンの阻害作用が同時に作用し合うためと考え、S/L 比を求めて、ハードボードの比引張強度や比曲げ強度との関連について検討した。

第 3 報における考察では、[S^{II} (5% NaOH)]_I ヘミセルロースは、パルプⅠ中において、有効な状態になっているが、含有するリグニンのために、その作用が失われるためという考え方を根底にして種々

Table 3. パルプ I の 5% NaOH 可溶物 (Table 1 参照)
The 5 per cent natrium hydroxide solubilities in pulp I (see Table 1).

	蒸煮番号 Cooking No.	パルプ収率 Pulp yield %	リグニン Lignin (A) %	$[S^{\text{II}}(5\% \text{NaOH})]_1$ Based on pulp I (B) %	S/L 比 Ratio (B/A)	$S^{\text{I}}(5\% \text{NaOH})^*$ %
NSSCP	4	84.9	18.9	22.6	1.20	14.4
	3	76.3	15.7	20.1	1.28	14.3
	1	66.6	12.0	19.4	1.62	17.4
	6	55.6	7.5	16.9	2.25	19.2
	5	50.4	6.6	17.0	2.58	18.6
KP	7	84.1	22.5	19.1	0.85	9.5
	8	76.7	23.0	16.7	0.73	8.6
	10	68.8	19.5	16.9	0.87	9.6
	11	62.5	14.4	16.1	1.12	13.5
	9	55.5	9.1	13.1	1.44	15.4
	12	50.3	4.0	13.9	3.48	14.5

* 5% NaOH 可溶性リグニン補正 Corrected for 5% NaOH soluble lignin.

の推論を展開し、リグニンの阻害作用は、有効なヘミセルロースの接着効果や繊維の可塑性の発展をさまたげる作用として考えることができるとしておいた。

ところが、リグニンを含有するパルプから直接アルカリで処理して得られるアルカリ可溶物は、そのパルプを脱リグニンした後にアルカリで処理して得られるアルカリ可溶物より、はるかに少ない¹⁵⁾ことが報告されている。このことから、リグニン含有パルプの場合は、パルプの状態のと

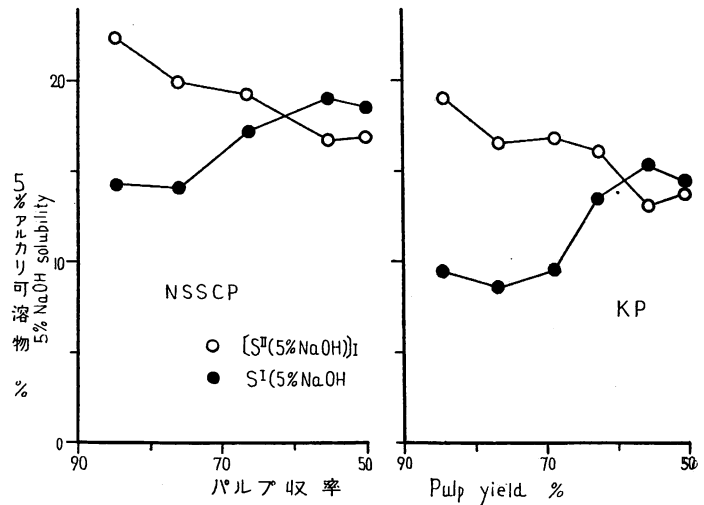


Fig. 11 パルプ収率とパルプ I 中の 5% NaOH 可溶物との関係
Relation between pulp yield and the 5 per cent natrium hydroxide solubility in pulp I.

き、すでにリグニンによって有効な $[S^{\text{II}}(5\% \text{NaOH})]_1$ ヘミセルロースの一部が、役に立たないような形にされているのではないかとすることが想定された。本報においては、この点について実験を進めリグニンの阻害作用についての知見を一層明らかにし、前節で得られた知見が、リグニン含有パルプにおいても成立しうかどうかについて考察することにした。

リグニンを含有するパルプ I から、5% NaOH 溶液で直接処理して求めた $S^{\text{I}}(5\% \text{NaOH})$ % は、Table 3 に示した。この表には、第3報¹⁵⁾で求めた $[S^{\text{II}}(5\% \text{NaOH})]_1$ %, リグニン% および S/L

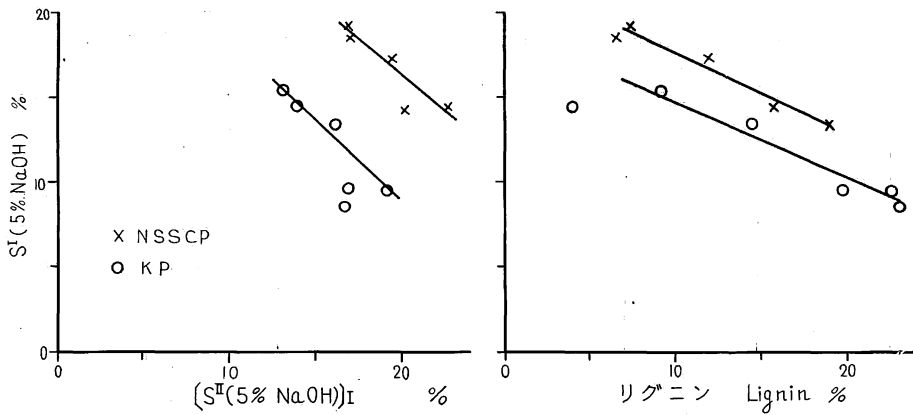


Fig. 12 パルプ I の S^I (5% NaOH) またはリグニンと S^I (5% NaOH) との関係
Relation between S^I (5% NaOH) and $[S^{II} (5\% \text{ NaOH})]_I$ or lignin in pulp I.

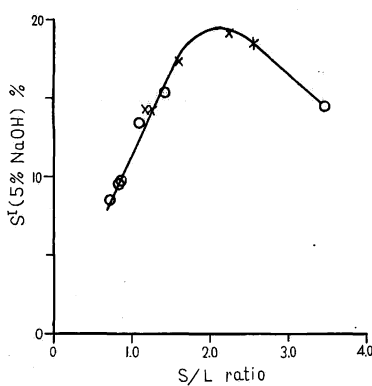


Fig. 13 パルプ I の S/L 比と S^I (5% NaOH) との関係
Relation between S^I (5% NaOH) and S/L ratio in pulp I.

比を併記した。

S^I (5% NaOH)% と $[S^{II} (5\% \text{ NaOH})]_I$ %をパルプ収率に対してプロットし、Fig. 11 に示した。

S^I (5% NaOH) %は、高収率パルプでは $[S^{II} (5\% \text{ NaOH})]_I$ %より少ないが、低収率パルプでは逆になる。低収率パルプの場合、 S^I (5% NaOH) %の方が、脱リグニンしたのち求めた $[S^{II} (5\% \text{ NaOH})]_I$ %より多くなるのは、脱リグニン処理中にヘミセルロースの一部が損失することを示している。これら低収率パルプは、蒸煮中にすでに激しい処理を受け、リグニン含有率も少なくなっているのを、温和な脱リグニン処理条件を用いたのであるが、ヘミセルロースの損失を招いたものと考えられる。

S^I (5% NaOH) %として求められた 5% NaOH 可溶物は、リグニンを含有するパルプから 5% NaOH 溶液で容易に抽出できたのであるから、抽出されやすい形でパルプ中に含まれているものと考えられる。このような S^I (5% NaOH) は、 $[S^{II} (5\% \text{ NaOH})]_I$ やリグニンとどのような関係をもつ

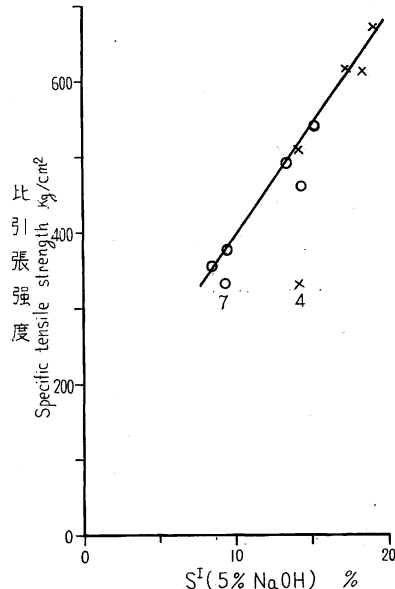


Fig. 14 パルプ I ハードボードの比引張強度と S^I (5% NaOH) との関係
Relation between S^I (5% NaOH) and the specific tensile strength of hardboards, made from pulp I.

ものかを知るため、これら成分の含有率に対して、 S^I (5% NaOH) %をプロットしたものが、Fig. 12である。

S^I (5% NaOH) %は、リグニン%、 $[S^{II}$ (5% NaOH)]_I %の増加とともに減少するという関係が認められる。このように、 $[S^{II}$ (5% NaOH)]_I ヘミセルロースとリグニン%の両方に関係しているので、ふたたび、S/L比との関連が考えられる。そこで、S/L比に対して S^I (5% NaOH) %をプロットして Fig. 13を得た。この図は、第3報¹⁵⁾の Fig. 6と同じ形の曲線を示し、S/L比 2.0 ± 0.3 の範囲に極大値をもっている。この関係から、ハードボードの強度形成に役立つ $[S^{II}$ (5% NaOH)]_I ヘミセルロースの一部は、リグニンとの関係で役に立たないような形にされているものと考えられる。これは、パ

ルプのときに、すでにヘミセルロースは、リグニンによって阻害作用を受けていることを示すものと考えられるが、この S^I (5% NaOH) が、パルプIIにおける S^{II} (5% NaOH) のように、ボードの強度と有意な関係をもっていることが明らかにならなければ、その意義はきわめて小さくなる。

そこで、パルプIIのときと同様にして、 S^I (5% NaOH) %に対してパルプIハードボードの比引張強度をプロットして、Fig. 14を得た。この図からパルプIハードボードの比引張強度は、 S^I (5% NaOH) %の増加につれて、直線的に増加するという関係があることがわかる。さらに、この直線の傾斜角度は、Fig. 5において、 S^{II} (5% NaOH) %とパルプIIハードボードの比引張強度間に認められた直線の傾斜角度と完全に一致した。このことから、 S^I (5% NaOH) がパルプIハードボードの強度形成に貢献する仕方は、 S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースが、パルプIIハードボードの強度形成に貢献する仕方と全く同じであると結論してもよいように考えられる。そして、パルプIとパルプIIの差異は、ハードボードの強度形成に貢献する有効なヘミセルロース (5% NaOH可溶物) の含有率に差があるだけということになり、パルプIIで求めた S^{II} (5% NaOH) の性質およびボードとの関連について得た知見は、パルプIについても適用できることを示唆するものと考えられる。かくして、リグニン含有パルプにおいては、ヘミセルロースの接着力としての機能が、リグニンの存在によって妨げられていると考えられる。パルプIハードボードの湿潤引張強度については、第3報¹⁵⁾において検討し、S/L比との関連が認められることを指摘したが、本報において、このハードボードの気乾強度が、 S^I (5% NaOH) ヘミセルロース%と密接な関係をもつことがわかったので、ふたたび検討することにした。 S^I (5% NaOH) %に対しパルプIハードボードの湿潤引張強度をプロットして、Fig. 15を得た。パルプIハードボードの湿潤引張強度は、気乾強度のときと同様に、 S^I (5% NaOH) %が増加するにつれて増加していることがわかる。第3報¹⁵⁾において指摘したのであるが、パルプIIハードボードは、高い気乾強度を有しながら、湿潤強度は小さくなるのに反し、パルプIハードボードの湿潤強度は、かなり大きいことがわかって

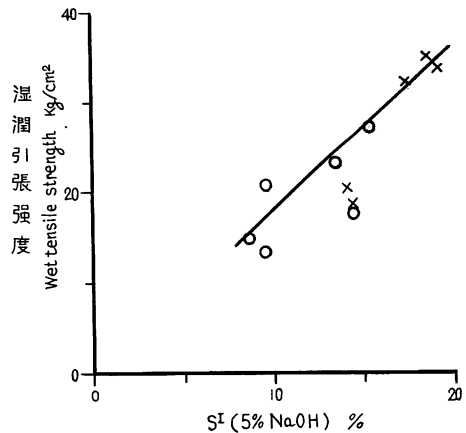


Fig. 15 パルプIハードボードの湿潤引張強度と S^I (5% NaOH) との関係
Relation between S^I (5% NaOH) and the wet tensile strength of hardboards, made from pulp I.

気乾強度と湿潤強度は、熱圧によってハードボードが成板されるとき、5% NaOH 可溶ヘミセルロースの接着力によって形成した強度を、気乾時と湿潤時という2つの異なる状態で評価したものであるから、気乾強度に貢献したものは、湿潤強度においても貢献するようになるのは当然なことであるが、リグニンを含有しない場合は、この当然と思われることが、そうならないのであるから、リグニンがあることによって異なった関係が生じたものと考えることができる。第3報¹⁵⁾では言及しなかったが、パルプI風乾ボードの湿潤強度は、測定できないほど小さいが、パルプII風乾ボードが湿潤時にばらばらになってしまいうのに反し、一応ボードの形を保持していたことから、リグニンの疎水性物質としての効果も関与するものとみられるが、この効果だけでなく、熱圧中にリグニンがなんらかの役割を果たしているものと考えられる。

普通ハードボード製造時に添加するフェノール樹脂は、ボードの湿潤強度を著しく向上させることが知られているが、紙の湿潤強度に関する研究⁹⁾では、耐湿紙用樹脂で処理するとき、ヘミセルロースが存在しなければこれら樹脂は全く効果を発揮しないとのべている。また、添加した樹脂の効果は、繊維間に新たに樹脂結合を生成するのではなく、ヘミセルロースによる繊維間結合と添加した樹脂による相互作用によるとしている。そうして、水に対する膨潤性を減少させるために、ヘミセルロースと物理的にも化学的にも相互に作用するような物質ならば、大抵のものが湿潤強度強化用添加剤として有用だろうと述べている。

筆者は、ハードボードの湿潤強度に貢献するリグニンの役割は、ヘミセルロースと物理的にも化学的にも相互作用するような物質として関与するものと考えている。すなわち、熱圧中にヘミセルロースの一部

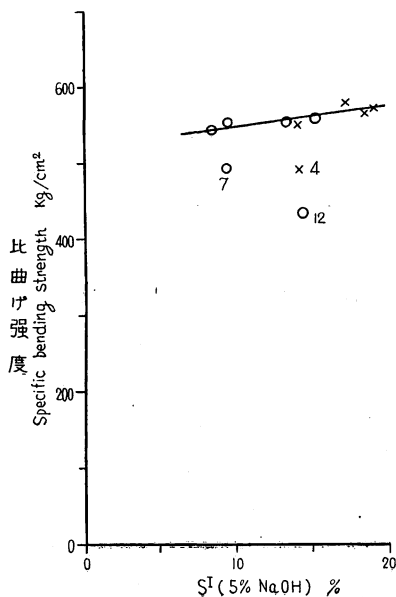


Fig. 16 パルプIハードボードの比曲げ強度と S^I (5% NaOH) との関係

Relation between S^I (5% NaOH) and the specific bending strength of hardboards, made from pulp I.

は、熱加水分解して樹脂化するとされているが、このときリグニンは、樹脂化を促進する酸性物質の供給源としてこの反応を助長するように作用し、そして、これらの樹脂様物質とともに、リグニンが、ヘミセルロースにより形成された繊維間結合に相互作用して、繊維間結合を強化して、湿潤強度に貢献するものと考えられる。しかし、熱圧中の成分の変化については、本実験のようにパルプの成分を問題とし、この実験で得た結果をいくら検討してみても、推論以上のものはえられない。熱圧中の成分の挙動は、熱圧機構の研究によって詳細な知見が明らかにされるものと考えられる。

第3報¹⁵⁾において、パルプIハードボードの比曲げ強度は、比引張強度と同様に、 S/L 比と関連があることを指摘した。そして、曲げ強度は、引張強度のように単純ではないから強度特性について検討することを保留しておいたが、ボードの強度的性質に貢献する成分が、 S^I (5% NaOH) ヘミセルロースであることが明らかになったので S^I (5% NaOH) ヘミセルロースとの関連において検討考察することにした。パルプIハードボードの比曲げ強度を、 S^I (5% NaOH) % に対してプロットしたものが、Fig. 16 である。比曲げ強度は、比引張強度に比べて、 S^I (5% NaOH) %

の増減による影響は少なく、強度値はあまり大きな変化を示していないが、 S^I （5% NaOH）の増加について強度が増加するという傾向が認められる。

曲げ強度はその強度測定時に、試験片の荷重のかかる側に圧縮応力、反対側に引張応力が生じ、この2つの応力の複合されたものが強度値として求められるので、引張強度のように単純な強度性を示しているわけではないから曲げ強度でボードの性質を評価するときには、このことに注意しなければならない。

この実験で、曲げ強度を測定したパルプ I ハードボードは、第3報¹⁴⁾でもふれたように、非常に曲げやすいボードも含まれている。特にパルプ収率が低くなるにつれて、そのパルプのリグニン%は減少し、 S^I （5% NaOH）%は増加していくが、そのパルプから作ったハードボードの曲げ試験時における撓み量は、非常に大きくなり、曲げ破壊しないで撓み続けたものもあった。このような場合、最大曲げ破壊荷重値として試験機の指針にもどりが起こった時の数値を求めた。このようなボードは、ちょうど曲げ加工さ

Table 4. パルプ I から A—2 型で熱圧したハードボードの衝撃曲げ吸収エネルギー
The absorbed energy in impact bending of hardboards hot-pressed by pressing type A—2 from pulp I.

蒸 煮 番 号 Cooking No.		4	3	1	6	5	
衝撃曲げ吸収エネルギー Absorbed energy in impact bending	kg-cm/cm ²	16.0	23.2	30.3	40.8	43.9	
	比 強 度 Specific strength	16.8	23.4	29.7	40.0	42.6	
蒸 煮 番 号 Cooking No.		7	8	10	11	9	12
衝撃曲げ吸収エネルギー Absorbed energy in impact bending	kg-cm/cm ²	25.3	29.9	35.0	47.9	56.8	42.9
	比 強 度 Specific strength	25.3	29.9	34.0	46.1	55.7	43.3

れたような形になっている。

試験片の引張側で破断したものは、高収率の No. 4, 3, 7, 8 のハードボードで、その他のものは、引張側に破断が起こらず、圧縮側につぶれ、しわ等が生じて最大荷重点になった。低収率になるにつれてそのボードの圧縮側の強さが、曲げ強度値に支配的な影響を及ぼすようになると、引張強度のように、ボードの内部結合強度が測定されるわけではなくなるので、曲げ強度値は、小さく測定されることになるものと考えられる。以上のようなことから、 S^I （5% NaOH）%の増加による曲げ強度の増加率が、きわめて小さいということの原因を求めたのである。換言すれば、リグニンは、ハードボードに硬さを与えることに貢献し、このため、リグニンの減少が、ハードボードの柔軟性を増加させていると考えられる。一般に、衝撃強度の小さい、もろいハードボードは、曲げ強度値が高いことが知られているが、曲げ強度値と反対の性質を

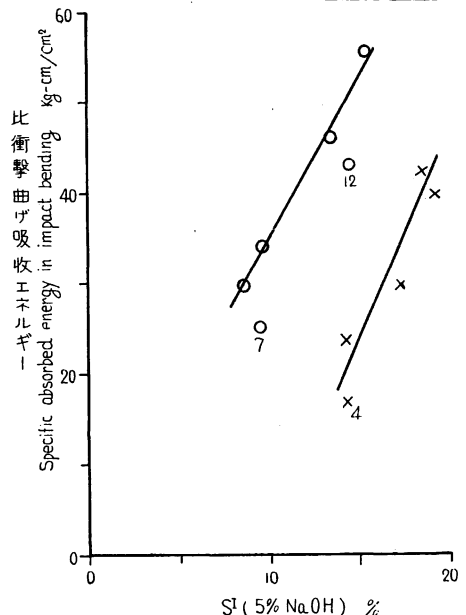


Fig. 17 パルプ I ハードボードの比衝撃曲げ吸収エネルギーと S^I （5% NaOH）
Relation between S^I （5% NaOH） and the specific absorbed energy in impact bending of hardboards, made from pulp I.

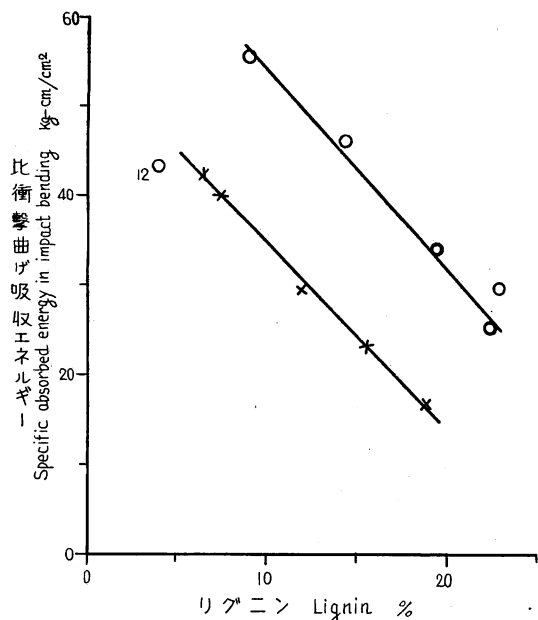


Fig. 18 パルプ I ハードボードの比衝撃吸収エネルギーとリグニンとの関係

Relation between lignin and the specific absorbed energy in impact bending of hardboards, made from pulp I.

強度値は、S^I (5% NaOH) %に対して、NSSCP ハードボードと KP ハードボードが、別々の平行する 2 つの直線関係として求められた。KP ハードボードは、NSSCP ハードボードより、S^I (5% NaOH) が少なくとも高強度であることがわかった。KP, NSSCP とも、衝撃曲げ吸収エネルギーは、S^I (5% NaOH) %の増加につれて著しく増大し、曲げ強度の場合とは対照的な結果を示している。

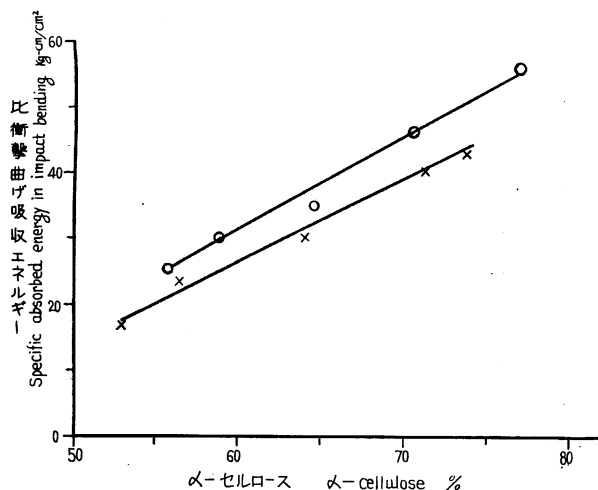


Fig. 19 パルプ I ハードボードの比衝撃曲げ吸収エネルギーとα-セルロースとの関係

Relation between α-cellulose and the specific absorbed energy in impact bending of hardboards, made from pulp I.

示す衝撃曲げ吸収エネルギーを追加測定したので、この強度値を検討しながら、原料成分の果たしている役割について、さらに考察することにした。パルプ I ハードボードの衝撃曲げ吸収エネルギー (衝撃強度) の測定結果を Table 4 に示した。

普通のハードボードの衝撃曲げ吸収エネルギーは、8~15kg-cm/cm² であるから、パルプ I ハードボードは、非常に高い衝撃強度をもっていることがわかる。

パルプ I ハードボードの衝撃曲げ吸収エネルギー (比強度) と S^I (5% NaOH) %間の関係を、Fig. 17 に示した。引張強度と S^I (5% NaOH) %間の関係では、種々の原因で例外が認められたが、NSSCP と KP パルプから作ったハードボードは、S^I (5% NaOH) %に対して、1 つの直線関係で示すことができたが、衝撃曲げ吸収エネルギーの

ついで、このボードの衝撃曲げ吸収エネルギーとリグニン%間の関係を Fig. 18 に示した。S^I (5% NaOH) %との関係と同様に、NSSCP と KP ハードボードが、2 つの直線関係を示しているが、その傾向は反対になり、リグニン%の増加につれて、衝撃曲げ吸収エネルギーは急速に低下している。リグニンは、ハードボードに硬さを付与して貢献するものと考えたが、硬さと同時に柔らかさも与えているものと考えられる。S^I (5% NaOH) へミセルロースおよびリグニンとの関係について検討してきたが、KP と NSSCP ハードボード間にある大きな強

度差は説明できないので、KP パルプが、NSSCP パルプより多く含んでいる成分の影響ではないかと考えた。第3報¹⁴⁾で示したように、KP は NSSCP より同一収率において、 α -セルロースを多く含んでいるので、 α -セルロースの含有率と衝撃曲げ吸収エネルギー間の関係を求め、Fig. 19 に示した。 α -セルロースの増加につれて、衝撃曲げ吸収エネルギーが増加するという関係が認められる。そして、NSSCP, KP 間の強度差は比較的少なくなっている。

Fig. 17, 18, 19 から求められた結果を総括すると、パルプ I ハードボードの衝撃曲げ吸収エネルギーは、S^I (5% NaOH) ヘミセルロースおよび α -セルロースの増加につれ、またリグニンの減少につれて増大するという関係があることがわかった。

紙の研究¹⁵⁾によると、衝撃強度は「引張強度×伸び」の値の増加につれて比例的に増大することが知られている（また伸びは、繊維の柔軟性の増加によって増加する）。この関係が、ハードボードの場合にも適応できるものと仮定して考察することにする。

S^I (5% NaOH) ヘミセルロースは、前述のように引張強度に正の効果を及ぼしている。リグニンはそのとき、S^I (5% NaOH) ヘミセルロースとして得られる有効ヘミセルロースの減少に作用しているのだから引張強度には負の効果を及ぼしている。 α -セルロースは、その増加が繊維の柔軟性の増加に貢献するから、伸びに正の効果を及ぼしている。リグニンは、繊維の膨潤を抑制して繊維の柔軟性を失わせるので、伸びには負の効果を及ぼしている。さらに熱圧中に、リグニンとの関連で生起すると考えられるヘミセルロースや α -セルロースの変化に基づく繊維の柔軟性の低下にも関係があるものとすれば、ここでも負の効果を及ぼすことになる。

かくして以上の推論から、S^I (5% NaOH) ヘミセルロースは、引張強度に正の効果、 α -セルロースは伸びに正の効果を及ぼして、衝撃強度の向上に貢献しているものと考えられ、リグニンは引張強度と伸びの両方に負の効果を及ぼして衝撃強度の低下に貢献しているものと考えられる。

摘 要

この実験の目的は、ウェット法によって製造するハードボードの性質と原料中の化学的成分との関係を調べることである。

先報¹⁴⁾においては、ボードの比引張強度に及ぼすアルカリ可溶多糖類（ヘミセルロース）の影響について、種々のリグニン、ヘミセルロース含有率のブナパルプを用いて実験を行なって、ボードの比引張強度は、5% NaOH 可溶物に直線的に比例することを報告した。

本報では、ボードの強度的性質に関する 5% NaOH 可溶物の挙動を明らかにするため、より詳細な実験を行なって、次のような結果を得た。

1) 脱リグニスパルプ（パルプⅡ）の場合において

a) S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースのペーパークロマトグラフィー的研究により、このヘミセルロースは、主としてキシランから構成されていて、引張強度とキシラン%間に正相関のあることを知った。

b) 単離した S^{II} (5% NaOH) ヘミセルロースから作った皮膜の接着強度を測定し、得られた接着強度と S^{II} (5% NaOH) %の相乗積から各ヘミセルロースの接着力を算出した。その接着力とボードの比引張強度の比較から、両者間には正の相関があることを知った。

c) ボードの引張強度は、 S^{II} (5% NaOH) の含有率と重合度の両要因によって影響されるものであると推定できる。

2) 原パルプ (パルプ I) の場合において

a) 高収率パルプの S^{I} (5% NaOH) % は、脱リグニンパルプから求めた $[S^{\text{II}}$ (5% NaOH)]_I % よりかなり少ないが、低収率パルプでは両者は等しいか、もしくは前者が後者より多かった。

b) パルプ中の S^{I} (5% NaOH) % は、 $[S^{\text{II}}$ (5% NaOH)]_I % およびリグニンの減少とともに増加し、そして S^{I} (5% NaOH) % と $[S^{\text{II}}$ (5% NaOH)]_I / リグニン比とは、密接な相関があることを認めた。

c) 上述のことから、ヘミセルロースの接着力は、リグニンによって妨害されているものと考ええる。

d) パルプ I ハードボードの比引張強度は、 S^{I} (5% NaOH) と正の相関をしていて、 $[S^{\text{II}}$ (5% NaOH)]_I として定量されるヘミセルロースは、すべて有効であるとは限らないことを知った。

e) パルプ I ハードボードの湿潤引張強度は、 S^{I} (5% NaOH) % の増加につれて改善するが、気乾強度を基準にすれば、リグニン% の減少とともに低下することがわかった。

f) パルプ I ハードボードの曲げ強度は、単にヘミセルロースだけの問題ではなく、リグニンも関与することを推定した。すなわち、リグニンの減少はボードの柔軟性を増加すると考えた。

g) パルプ I ハードボードの比衝撃吸収エネルギーは、パルプの種別差で差があり、KP ボードが、NSSCP ボードより高強度であった。この強度は、 S^{I} (5% NaOH) ヘミセルロースおよび α -セルロース% の増加、リグニン% の減少とともに増大した。

文 献

- 1) 荒木綱男：繊維素化学，産業図書，（昭27）
- 2) ASPLUND, A.: Wallboard industriens bakvatterfraga, Svensk Papperstidning, 52, 4, (1949)
- 3) ASPLUND, A.: Preparation and Characteristics of Fiberpulp for Hardboard. "Wallboard Production and Use" Northern Wood Utilization Council. pp. 24~42, (1950)
- 4) ASPLUND, A.: Water Problems Affecting the Wallboard Industry. Svensk Papperstidning, 52, 4, pp. 79~86, (1952)
- 5) FINENMAN, M. N.: The Role of the Hemicellulose in the Mechanism of Wet Strength. Tappi, 35, 7, pp. 300~324, (1952)
- 6) Fundamentals of paper making fibers. Tech. Soc. B. P. & B. M. A. : Kenly, England, (1958)
- 7) HERMANS, P. H. : Physics and Chemistry of cellulose Fibers. Elsevier Publishing Company Inc. New York, pp. 87~90
- 8) 今村力造：木材ヘミセルロースに関する研究，第1報，繊維学会誌，8, 9, pp. 445~448, (昭27)
- 9) 香山 彊：パルプ原木としての腐朽材の化学的研究（第3報），木材学会誌，8, 1, pp. 33~37, (1962)
- 10) KLAUDITZ, W. : Beitrage zur Chemischen und Physikalischen Technologie des Holz und der Holzfaserstoff. Holzforschung, 5, 3, pp. 58~67. (1951)
- 11) MASON, W. H., R. M. BOEHM and G. F. SIMPSON : "Double-activation" process of marking hard fiber board. U.S. Patent, No. 2, 317, 394, April 27, (1943)

- 12) MERWETHER, J. W. T. : A Lignin-carbohydrate Complex in wood. *Holzforschung* 11, 3 pp. 65~80, (1957)
- 13) 新納 守・ほか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, pp. 11~16, (1960)
- 14) 佐道 健・梶田 茂 : 木材の理学的性質とその化学的成分との関連性に関する研究 (第3報), 木材学会誌, 3, 3, pp. 100~102, (1957)
- 15) 鈴木岩雄・米沢保正 : 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), 林業試験場研究報告, 138, pp. 85~106, (1962)
- 16) THOMPSON, J. O. and Louis E. WISE : Some Molecular Properties of the Hemicellulose of Big Tooth Aspen. *Tappi*, 35, 7, pp. 331~336,
- 17) 戸田久昭・木島常昭・浜田忠平 : サルファイトパルプとクラフトパルプの抄紙性の差におよぼすヘミセルロースの影響, 紙パ技協紙, 15, 5, pp. 322~330, (1961)
- 18) 上野桂助 : 紙の強度, 丸善, (1954, 昭29)
- 19) McPHERSON, W. H. : The Mechanism of Softing of Paper by Glycerin. *Tappi*, 33, 11, pp. 531~537, (1950)
- 20) WISE, L. E., M. MURPHY and A. A. D'ADIECO : 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 Fourth Report).

Effect of the chemical components in the raw material (IV).

Iwao SUZUKI and Yasumasa YONEZAWA

(Résumé)

The purpose of this work is to study the relationship of chemical components in the raw materials to the properties of hardboard prepared by the wet process.

In the previous report¹³⁾, the influence of the alkali-soluble polysaccharides (hemicellulose) on the specific tensile strength of hardboard was examined using beech pulps with different lignin and hemicellulose contents, and it was reported that the specific tensile strength of board was directly proportional with 5 per cent sodium hydroxide solubility.

In this report the more detail experiments have been done to explain the behaviour of the 5 per cent sodium hydroxide solubility for the strength properties of board and the following results were obtained :

- 1) In the case of the delignified pulp (Pulp II)
 - a) From the result of the paper-chromatographic experiment on the hemicellulose extracted with 5 per cent sodium hydroxide solution, it became clear that those hemicellulose consisted mainly of xylan, and that there was a direct proportional correlation between the tensile strength and xylan content.
 - b) The adhesive strength of the film made from hemicellulose, isolated from the pulp using 5 per cent sodium hydroxide solution, was measured, and the adhesive power of each hemicellulose were calculated by multiplying the adhesive strength by 5 per cent sodium hydroxide solubility content.

Comparing the adhesive power and the specific tensile strength of board, the authors recognize that there is a direct correlation between those two items,

- c) It could be assumed that the tensile strength of boards was affected by both factors the degree of polymerization and contents of 5 per cent natrium hydroxide solubility.
- 2) In the case of raw pulp (Pulp I)
 - a) The 5 per cent natrium hydroxide solubility in the raw high yield pulps (S^I (5% NaOH) %) was less than that in the delignified pulps ($[S^{II}$ (5% NaOH)]_I %), but in the low yield pulps, it was equal or more.
 - b) S^I (5% NaOH) % in the raw pulp increased with decreasing of $[S^{II}$ (5% NaOH)]_I and lignin %, and the former were correlated with $[S^{II}$ (5% NaOH)]_I/lignin ratio.
 - c) It could be considered from the above two facts that the adhesive capacity of hemicellulose was hindered by lignin.
 - d) The specific tensile strength of hardboard made from the raw pulp correlated directly with S^I (5% NaOH) %.

It was apparent that hemicellulose components estimated as $[S^{II}$ (5% NaOH)]_I were not totally effective.

- e) It was found that the wet tensile strength of hardboard made from raw pulp improved as the S^I (5% NaOH) content increased, but, on the basis of dry tensile strength, lowered with decreasing of lignin content.
- f) The bending strength of hardboard made from raw pulp was influenced not only by hemicellulose, but also by lignin in that pulp, namely the increasing of softness of board resulted from the decreasing of lignin content.
- g) The specific absorbed energy in the impact bending of hardboard made from raw pulp differed with the kind of preparation of raw pulp. Boards made from kraft pulp were better than those from neutral sulphite pulp, and the strength value increased with hemicellulose and α -cellulose content and decreased with lignin content.