

ファイバーボード原料の物理的化學的 性質に関する研究 第5報

原料の化學的成分の影響 (V)

鈴木 岩 雄⁽¹⁾

I 緒 言

ウェット法で製造するハードボードの性質におよぼす原料の化學的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ハードボードを成板し、原料パルプの化學的成分とボードの性質との関係について検討し、その結果を第3報²³⁾、第4報²⁴⁾に報告した。

第3報においては、ハードボードの強度的性質や耐水性におよぼすリグニンとヘミセルロースの影響について検討し、リグニンは湿潤強度や耐水性付与に関与し、ヘミセルロースは気乾強度の向上、耐水性の低下に関与することを明らかにした。

第4報においては、前報につづいて、主としてヘミセルロースの強度的性質におよぼす影響について検討した。その結果、パルプのヘミセルロースの全量が重要なのではなく、ヘミセルロースのうち5%NaOH溶液で容易に抽出される5%NaOH可溶ヘミセルロースが、ボードの強度形成にあたり接着性物質として貢献することを明らかにした。この5%NaOH可溶ヘミセルロースの含有率は、リグニン含有パルプにおいては、リグニン(%)の減少につれ増加し、脱リグニンしたときには、リグニンやヘミセルロースを多量に含有する高収率パルプを源泉とするほど増加した。いずれのパルプにおいても、リグニンの有無に関係なく、そのパルプの5%NaOH可溶ヘミセルロース(%)の増加につれボードの強度は増大した。このことから、そのパルプが含有するリグニンは、ハードボードの強度形成に貢献する有効ヘミセルロース(5%NaOH可溶物)の含有率を支配し、ヘミセルロースの機能の発揮を妨げているものと推論した。その阻害作用が、リグニン・ヘミセルロースの化學的結合によるものか、繊維組織中におけるリグニンやヘミセルロースの分布のためであるのか不明である。これらの実験に用いたパルプは、KP・NSCPであるからこのパルプが含有するリグニンは薬液による蒸煮を受けているので、化學的変質を起こした反応性の低いリグニンであることを考慮しなければならないが、マソナイト法パルプハードボード⁹⁾でみいだされているところのリグニンの活性化による接着効果を意味するような結果は認められなかった。しかしながら、単離リグニンは、水-熱系においてかなりの結合強度⁹⁾をもつことが知られているので、ハードボードの強度形成時に、その繊維中に残留するリグニンの接着性によって支配的影響を受けることがありうると思われる。

あるパルプ中のリグニンが、ボード形成時に接着性効果を発揮するものかどうかを明らかにすることは困難である。これは、含有するヘミセルロースの影響がきわめて大きいうえに、リグニンは主として繊維

(1) 林産化学部林産化学第3科繊維板研究室

の外層に分布し、この内側に分布するヘミセルロースの大半を溶脱させて繊維から除去することは、脱リグニン処理により繊維からリグニンを溶脱させるよりも困難であり、残留リグニンの変質をさけることは一層困難である。これらのことから、単純な接近によって、パルプ中のリグニンの接着性効果を摘出することは至難である。そこで、本報においては、ハードボードの性質におよぼすリグニンの影響を明らかにする一つの接近方法として、あるパルプに単離リグニンを添加する方法を採用した。

すなわち、あるパルプ原質に単離リグニンを添加し、ホーミングしてウェットシートを抄造し、熱圧してハードボードを成板した。このボードの性質におよぼす添加リグニンの効果を求め、添加リグニンがどのような影響を与えるか検討を試みたものである。

リグニン添加に用いた単離リグニンの種類により、実験は2つに区分される。

A. KPリグニン添加に関する実験（予備実験）

比較的簡単な方法により多量のリグニンを単離精製できること、および第3, 4報との関連もあるので、KP蒸煮廃液（黒液）から単離したKPリグニンをを用いて予備実験を行なった。この予備実験は、MWL添加の実験を行なうに必要な添加方法、操作、測定方法等に関する情報をうる目的で実施した。

B. Milled Wood Lignin (MWL) 添加に関する実験（主実験）

MWLは、化学的変質なしに単離できる天然リグニンにもっとも近い性質を有するリグニンとして知られているので、添加リグニンの効果を求める本報告の主実験用リグニンとして MWL を採用した。

この MWL を使用するにあたり、添加された MWL とパルプ中のリグニンとの相違について検討しておく必要がある。

添加 MWL は、繊維表面に沈着させてウェットシートを抄造後、熱圧されてボード構成に参与することになるが、このとき、水—熱系の作用を受けその化学的性質、物理的性質に変化を起こすものと考えられる。この MWL がボードの性質に影響するものとすれば、それは熱圧中に生起する反応が主要なものであると考えられる。しかしながら、ハードボード工業用として普通に使用されているパルプは、パルプ化工程において水—熱系の作用を受けているので、そのパルプが含有するリグニンは化学的、物理的性質が変化した状態になっているものと考えられる。このため、添加 MWL のように熱圧中でだけ水—熱系の作用を受けボードの構成に参与する場合とは異なるものと考えられ、ボードの性質におよぼす影響にも差があるものと想定される。

これらの理由から、この実験の結果明らかとなる知見を、アスプルンド・パルプ等の工業用パルプ中のリグニンに拡張する場合には解釈にあたり十分な注意が必要であると考ええる。

この実験を行なうにあたり、終始ご懇とくご指導をいただいた林産化学部長農学博士米沢保正技官に深じんなる謝意を表する。

炎光分析をお願いした造林部古川 忠技官、IR吸収スペクトル測定をお願いした林産化学部加藤昭四郎技官にお礼申しあげる。

実験結果の計算の一部を NEAC-1210小型電子計算機で行なうにあたり、懇切なるご指導を与えられた経営部川端幸蔵技官、実験中および本報告とりまとめ中懇切なる助言を与えられた林産化学部宇佐見国典技官、村山敏博技官、繊維板研究室長佐野弥三郎技官、高村憲男技官、繊維板研究室およびパルプ研究室のみなさまにお礼申しあげる。

II KP リグニン添加に関する実験 (予備実験)

II-1. 実験方法

(1) KP リグニンの調製

蒸煮収率62.5%のブナKP取得時の蒸煮廃液(黒液)からKPリグニンを分離精製した。KP黒液は、廃無機化合物、木材抽出物、炭水化物崩壊化合物およびチオリグニンやアルカリリグニンの形として存在するリグリンなどの混合物よりなるものとされている。この黒液からリグニンを分離するには、リグニンが酸性化により水不溶性になる性質を利用し、他のアルカリ可溶物をできるだけ溶液中に残すようにする方法を採用することにより達成される。黒液の酸性化には、硫酸を用いる方法と炭酸ガスを用いる方法とがある。この実験では、黒液に炭酸ガスを吹き込み酸性化¹¹⁾¹⁸⁾する方法を用いた。すなわち、黒液にゆっくり炭酸ガスを吹き込み、黒液のpHを酸性化し、pH 9.3で沈でんするリグニン塩を遠心分離機で分離した。このリグニン塩を熱水中に投入し、ついで、2N・H₂SO₄溶液をゆっくり滴下しpH 2.0にして沈でんする遊離リグニンを遠心分離機で分離した。このリグニンは漏斗中で水洗をくり返して精製した。この精製したリグニンは、風乾後よく粉碎し、真空乾燥機中で絶乾にした。この方法で取得したリグニンは、pH 2.0にして沈でんさせた黒液中の全リグニンの約50%に相当していた。このKPリグニン(絶乾物)の軟化点は、不明りょうであり、測定結果から140~170℃内にあるものと推定された。

(2) 使用パルプ

使用パルプは、第3報²³⁾ Table 1, 3, 5におけるNo. 7およびNo. 11のブナKPで、蒸煮収率はそれぞれ84.1%、62.5%である。No. 7のパルプは、既報のごとく低濃度アルカリに可溶性のヘミセルロースを含有するので、このパルプを1%NaOH溶液を用い窒素ガス中で処理し、3.03%の1%NaOH可溶物を抽出除去したパルプを調製し、No. 7-IIとして供試した。

No. 11, 62.5%収率のKPは、ヘミセルロース：リグニンの比率が、原木(木粉)における比率とほぼ等しいパルプである。さらに、リグニン含有パルプを脱リグニン処理すると、そのパルプの5%NaOH可溶ヘミセルロース(%)は増加し、結果としてボードの強度が増大するのであるが、このKP No. 11はそのような脱リグニン効果がきわめず小さく、含有リグニンの影響の少ないパルプと考えることができる。このことから、脱リグニン処理をしてパルプ中のリグニンを除去しないでも、添加リグニンの効果を求めるときの障害にならないと考え、脱リグニン相当パルプとして供試した。このように3種のパルプを用いたのは添加リグニンの効果がパルプの種類により異なるのではないかと予想されたためである。

パルプ原質の濃度は、添加物の沈着に影響するものと予想されたのであるが、ホーミングに使用した抄紙機のつごうで、0.14%濃度のパルプ原質を調製した。

(3) KP リグニンの添加方法

単離リグニンをパルプ原質に添加する場合、粉末のまま添加する方法と溶液にして添加する方法とがある。繊維表面に均一に沈着できる点では後者の方法がすぐれていると考えられる。溶液の調製には、適当な溶媒を必要とするのに反し、粉末体添加では溶媒を必要としないので、溶媒に溶解させたことによる影響がない点ですぐれている。

この実験では、溶液にして添加する方法を用いた。すなわち、1%濃度のNaOH溶液100mlに5gのKPリグニンを溶解させ、リグニンアルカリ溶液を作り、その所定量をパルプ原質に添加した。添加前後

原質を十分攪拌し、ついで沈着剤としてバンドまたは硫酸を滴下し、原質の pH、所定の pH 値まで酸性化し、添加リグニンを繊維上に沈着させた。リグニン添加後の pH を 6 以下にすると、リグニンの沈着が認められ、顕微鏡で調べると繊維表面に薄膜状の沈着をすることがわかった。添加率を 15% 以上にする、と、繊維相互の交差点に塊状の沈着が認められるようになり、抄造時の漉水性が悪くなった。漉水性に大きな変化を与えないで抄造できる K P リグニンの添加率は 10% 前後と思われる。

(4) 沈着剤、pH 調節、ホーミング

サイズの沈着用にボード工業で普通に使用されている沈着剤は、硫酸バンド ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) で、このほか硫酸 (H_2SO_4)、硫酸第二鉄 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が知られている。

この実験では、リグニンをアルカリ溶液として添加するので、添加後の原質はアルカリ性となる。このため、添加リグニンの沈着には、沈着剤の添加を必要とする。この実験では、硫酸バンド (10% 溶液) と硫酸 (1N・溶液) を用いることにした。

原質の pH 調節は、5l ピーカー中の原質をマグミキサーで攪拌しつつ、ガラス電極 pH 計を用い、沈着剤を滴下して行なった。終点 pH のチェックは、原質を静止させて行なった。攪拌は、リグニン添加後 10 分、pH 規整開始後 30 分間行なった。ホーミングは、既報²³⁾²⁴⁾²⁵⁾ 同様紙用シートマシンで行ない、ハンドプレスで脱水し、ウェットシート含水率を 70% にした。

(5) 熱 圧 成 板

この実験で製造したボードは、0.35~0.50mm のごくうすいボードであるから、普通の熱圧法によると 1 分以内の短い熱圧時間で成板ができる。このような短時間の熱圧スケジュールでは、完全自動式プレスでないかぎり、プレス条件を一定に保つことは困難であり、その結果良い再現性が得られない。このため、第 2 報²⁶⁾ Fig. 1 および Table 1 の薄物ボード用の熱圧条件を準用することにし、熱圧温度に 190°C、210°C の 2 条件を採用した。

(6) 実験計画について

この実験は、直交表による実験計画法を採用して行なった。K P リグニン添加の効果だけでなく、他の要因の条件が変わってもその効果が変わらないような要因をみだし、さらに未知の原因による影響を評価し、あわせて実験計画法の取扱いの習熟を兼ねて実施したもので、一部の要因のほかに加法性があるものと仮定し、 $L_8(2^7)$ の直和法による実験の計画をたてた。この実験に採用した因子および水準は、Table 1-A のとおりで、わりつけは Table 1-B のようにし、2 因子交互作用として $A \times B$ 、 $B \times C$ が求められるようにした。

(7) ボードの性質測定

比重：引張試験片採取前の 8×9.6cm 角のボードの重量と寸法をはかり、厚さは 24 か所で測定しその平均値を用いて比重の計算を行なった。

引張強さ：1.2×8cm の短冊型試験片を 1 枚のボードから 8 片採取し、中央部の色調の異なる 2 枚を除き 6 片を供試した。気乾時と湿潤時強度測定に 3 片ずつ用いた。測定は、シヨウバール抗張度試験機を用い、つかみ間距離 3cm で行なった。

比引張強度は、引張強度を比重で除し比重 1.00 に換算した数値である。

湿潤時引張強さは、吸水試験を行なった試験片を乾燥させないで、吸水率等の測定直後に強さを測定し、測定荷重を吸水後の断面積で除し、湿潤引張強度を求めた。

Table 1—A. 因子と水準 (予備実験)
Factor and levels (preliminary experiment).

因子 Factor	記号 Sign	水準 Levels			
		0	1	2	3
使用パルプ Pulp used*1	A		KP No. 7	KP No. 11	KP No. 7-II
KPリグニン添加率 % Addition of KP-lignin*2	B		0 (Pulp only)	5	10
沈着剤 Setting agents	C		バンド Alum	硫酸 H ₂ SO ₄	
pH 規整 pH controled	D	5.5	5.0	4.5	(4.0)
熱圧温度 (°C) Hot-pressing temperature*3	F		190	210	

Note) *1 KP No. 7; Sulphate pulp, cooking yield 84.1%²³⁾.

KP No. 11; Sulphate pulp, cooking yield 62.5%.

KP No. 7-II; Extracted using 1% NaOH solution from KP No. 7.

*2 KP-Lignin; Lignin salt is precipitated from beech sulphate black liqure (KP No. 11), using carbon dioxide for acidification, the pH of acidification is 9.3²⁴⁾. The lignin salt is redissolved in water and the free lignin precipitated by subsequent acidification using sulfuric acid, the pH of acidification is 2.0. The free lignin is dissolved in 1% NaOH solution and the solution were added to pulp stock.

*3 Hot-pressing; Same to Fig.1 and Table 1 for 2nd report²⁵⁾.

Table 1—B. 統計的わりつけ ($L_8 \oplus L_8$ 直和法) (予備実験)

The statistical plans (preliminary experiment).

直交表の列番 Column No. of orthogonal table	1	2	3	4	5	6	7
要因 (変動因) Factors (Source of variation)	A	B	A×B	C	D	B×C	F
第1回目実験, 因子の水準 First experiment, Levels of factor	A ₁ A ₂	B ₁ B ₂		C ₁ C ₂	D ₁ D ₂		F ₁ F ₂
第2回目実験, 因子の水準 Second experiment, Levels of factor	A ₁ A ₃	B ₁ B ₃		C ₁ C ₂	D ₀ D ₁		F ₁ F ₂

吸水試験: 吸水率, 吸水厚さ膨張率, 湿潤時引張強さは, 同一試験片で測定した。

吸水率は, 試験片3片を20°Cの水中に2時間浸漬し, 吸水量を吸水前後の重量を測定して求め, 吸水前重量 (3片一緒にした) に対する比率を計算し吸水率とした。吸水前後の重量は, 試験片をアルミホイルで包み化学天秤で測定した。

吸水厚さ膨張率は, 吸水による厚さ膨張量を, 個々の試験片について吸水前後の厚さを測定して求め, 吸水前厚さに対する比率を計算し吸水厚さ膨張率とした。

(8) ボードのメタノール可溶物 (%)

ソックスレー抽出器を用いて測定した。底の一部を切りとった円筒濾紙の上部に, 重量既知のガラスフィルター (1G3, 重量16~18g) を挿入し, このガラスフィルター中に試料1~2gを秤取し, ソックスレー抽出器中にセットし, メタノールを用いて48時間抽出を行なった。

試料はボードをカッターで切断して小片化した。抽出のためには、粉碎して粉末状にする方が望ましいが、粉碎時に添加したリグニンのロスが認められたのでカッターで小片化することにした。

ボード小片を重量既知のガラスフィルターに入れ、真空乾燥機中で 5 酸化リンを脱湿剤として絶乾にし、抽出前後の重量を化学天秤で測定して抽出された量を求め、抽出前重量に対する比率を計算してメタノール可溶物の含有率を求めた。

II-2. 実験結果および考察

この実験は Table 1—B のように L_8 の直交表にわりつけして、実験順序を完全にランダムにして第 1 回目の実験を行ない、分散分析し検討したのち第 2 回目の実験にとりあげる因子の水準を決めて実施し、結果は第 1 回目の L_8 との総合解析 ($L_8 \oplus L_8$ の直和法) により分散分析した。

各特性値に関する分散分析表は、総合解析後の分散分析表だけを表示した。これらの分散分析表に使用した要因記号は Table 1—A に表示したとおりで、分散分析表の略号および記号は Table 2～6 に共通して使用し、説明は Table 2 の脚注に示した。

これらの分散分析表中 e_1 は、実験間誤差 (ボード間) を示し、第 1 回目、第 2 回目実験で因子の水準を変更しない要因 C, F より求められる。その自由度は 2 であり、検定には自由度が少なすぎるので、検定の精度をあげるため e_1 の自由度が 6 以上になるようプールした。プールの基準としては、 e_2 (実験内誤差、ボード内) が求められているときには e_2 で各要因で検定し、有意でない要因効果の小さいものをプールするのが普通である。 e_2 が求めてないときには、要因効果の中で小さいものをプールして、要因の自由度の半分を誤差にして検定するのが普通である。

この実験では、全変動の 1% 以下の変動を示した要因効果の小さい要因を e_1 にプールして e_1' を求めた。全変動の 1% に相当する変動は、各特性値の実数値に換算した結果、比引張度 21kg/cm²、湿潤強度 5.4kg/cm²、吸水率 1.7%、吸水厚さ膨張率 1.7%、メタノール可溶物 0.10% であった。技術的にみて、この程度の差は、実験間誤差として通例もっているものと考えられるので e_1 にプールすることにした。プールしなかった要因は、本来もっている要因効果のため大きくなったものと考えられるので、要因効果のあるものはすべて検出できるものと考えた。さらに、統計理論では後知恵になり独立性を問われるかもしれないが、 e_1' にプールした要因でも誤差分散より大きいものは e_1' で検定し、その分散比には括弧をつけて表示した。

この実験では、検定による有意差判定よりも、要因の純効果の寄与率 ρ の大きさの方を重視して解析した。 e_1' を e_2 で検定し F_0 値には、アンダーラインをつけて示した。Table 2, 3, 5 において、いずれも有意差が認められ、ボード内誤差よりもボード間誤差の方が大きいことを示している。そのため、要因効果の検定には e_1' のみで行なうことになり、 e_2 を求めた効果がなかったことになる。しかし e_2 の大きさがわかった点では、有効であったことになる。

この予備試験で製板したハードボードは、厚さ 0.38～(平均 0.93)～0.41mm、比重 0.89～(平均 0.96)～1.04 であった。

比引張強度に関する分散分析表は、Table 2 に、効果グラフは、Fig. 1 に示した。

Table 2 において、第 1 に指摘できることは、 e_1' 、 e_2 等の誤差分散がきわめて大きいことである。このため、「その他」の項の寄与率が 58% にもなり検定の精度は著しく低下した。このように、 e_1 、 e_1' 、 e_2 が著しく大きくなった原因は、過去におけるこの種ボードに関する経験から判断して、リグニンをアルカリ

Table 2. 比引張強度に関する総合分散分析

The combined statistical analysis on the specific tensile strength.

Factors	ss	df	ms	F_0^F	ρ (%)
R	23,718.5	1		1.80	2.07
$\{A_{12}$	13,490.0	1		1.03	
A_{13}	4,108.2	1			
$\{B_{12}$	1,855.0	1			
B_{13}	10,922.7	1		0.83	
$\{A_{12} \times B_{12}$	19,210.0	1		1.46	1.19
$A_{13} \times B_{13}$	2,090.7	1			
C	99,008.3	1		7.53 *	16.81
$\{D_{12}$	97,920.4	1		7.45 *	16.60
D_{01}	1,536.0	1			
$\{B_{12} \times C$	26,467.0	1		2.01	2.61
$B_{13} \times C$	26,800.2	1		2.04	2.68
F	46.0	1			
e_1	82,351.3	2			
e_1' (pooled)	91,987.2	(7)	13,141.0	$\uparrow$ $\uparrow$ 4.15**	
e_2	101,278.7	32	3,164.9	$\uparrow$	The others 58.01
Total	510,803.0	47			100

$\bar{X}_{(RI)}=603$ (kg/cm²), $\bar{X}_{(RI)}=559$ (kg/cm²), $\bar{X}_{(RI+RII)}=581$ (kg/cm²)

使用した略語および記号 Abbreviation and sign used are:

 ss =偏差平方和 Sum of square.

 df =自由度 Degrees of freedom.

 ms =平均平方和 ($ss \div df$)=Mean square.

 F_0 =分散比, F-検定 Variance ratio, F-tests.

* = 5%有意 Significant at the 5% significance level.

** = 1%有意 Significant at the 1% significance level.

 $\rho(\%)$ =寄与率 Contribution rate.

 $\rho_e(\%) = \frac{ss \text{ of } C - df \text{ of } C \times V_e}{ss \text{ of total}} \times 100$
 V_e =誤差分散 Error $m.s. = e_1' ms.$

Factors=要因 Source of variation.

 R =交絡要因 Confounded factors.

 A, B, C, D, F =主効果 Main effects.

 B_{12} = B の1水準2水準(第1表参照) 1st and 2nd level of factor B(see to Table 1)

 $B \times C$ =交互作用 Interactions.

 e_1 =実験間誤差 (ボード間) Inter-experimental error.

 e_2 =実験内誤差 (ボード内) Intra-experimental error.

 $\bar{X}$ =平均値 Mean.

 R_I =第1回 L_8 実験 1st L_8 experiment.

 R_{II} =第2回 L_8 実験 2nd L_8 experiment.

溶液として添加した方法と試験片の木取法に関連するものと推測される。アルカリ溶液としてリグニンを添加する場合は、繊維表面への均一な添加という点では効果的な方法であるが、沈着したリグニンは、ゼラチンのような被膜として繊維表面に沈着しているため、ウェットシートの含水率を規整する時に、ボードの中央部から周辺部にかけて含水率傾斜ができやすく、その結果ボード内の位置による強度差が形成されていたものと考えられる。そのうえ、試験片の木取りは、丸太における板目木取りに相当するため、中心から周辺にかけて存在するところの強度差を反映したものとなったと考えられる。その結果、中心を含む8×9.6cmの矩形の試験片を採取するとき、ボードの中心と矩形の中心が一致しないことにより、同一条

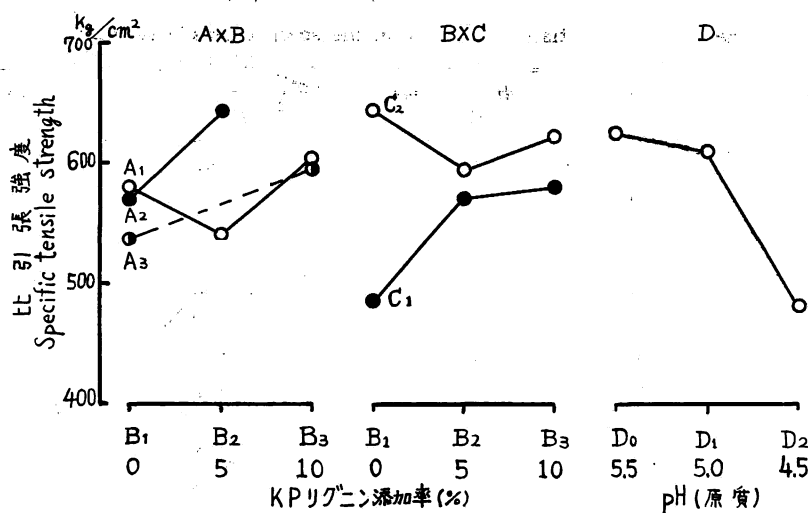


Fig. 1 比引張強度に関する効果グラフ
The effect of factors on the specific tensile strength.

件で製造したボードでも顕著な強度差があるかのように、 e_2 の大きさに支配されつつ e_1 は増大したものと考えられる。さらに e_1 は、2回の実験とも同一水準にした所の要因C、Fから求めたものであるから、Fと関連する熱圧条件中一定条件とした因子のコントロール不良にも原因するものと考えられる。これらのことから、MWL 添加の実験では、次の事項について十分な考慮を払う必要があると思われる。

1. リグニンの添加方法
2. 試験片の木取り方法
3. プレス操作のコントロール

この予備実験では、A（パルプの種類）の効果をより正確に推定するためには、第3回目のL₈実験の追加を必要とするが、予備実験であったので追加実験を行なわなかった。

F 検定で有意な要因は、沈着剤 (C) と原質の pH (D) のうち D₁₂ (要因 D の 1 水準と 2 水準) であり、これら要因の純効果の寄与率が比較的大きい。有意差は検出できないがかなりの寄与率が A×B, B×C の交互作用に認められる。そこで、効果グラフ (Fig.1) は、A×B, B×C, D について求め検討することにした。

Fig.1 左において、パルプ A₂ (62.5%収率KP) は、A₁, A₃パルプより添加リグニンの効果が大きいように考えられる。Table 2 で指摘したように、誤差分散が大きいため有意差を主張できるほど大きな差ではないが、主実験では、添加リグニンの効果がいくらかでも多く期待できるパルプを用いた方がよいと考えられる。Fig.1 中央において、添加リグニンの効果は沈着剤の種類によって異なることが示唆されている。C₁ (硫酸バンド) を用いた場合、リグニンの添加によって強度の増加が認められるが、その程度は著しくない。さらに、B₁ (リグニン添加 0%) つまりコントロールでは C₁ と C₂ 間に著しい強度差が認められる。C₁ は C₂ よりかなり低強度のボードを与える。これは、硫酸バンド中の 3 価の金属イオンと関連するものと考えられる。

Fig.1 右から、リグニン添加後の原質の pH 値の影響が求められる。原質の pH 規整を硫酸バンドある

いは硫酸で行なっても、効果グラフの傾向は変わらないということを示唆している。

初期計画では、pH の水準として5.0, 4.5, 4.0を予定したが、第1回目実験の結果から5.0に変曲点の存在が予想されたので、pH 5.5 の水準を0水準として挿入する計画に変更した。予測のように pH 5.0 に変曲点が認められ、pH 値が 5.0 から 4.5 になると強度が急激に低下する。沈着剤に硫酸バンドを用いた場合、紙のサイジングでは、pH 4.5~4.75に最適サイジング効果²⁾を与える点があるとされ、一方ハードボードにおいても、使用樹種によって異なるが pH 4.5~5.0で最適サイジング効果^{9)12)~17)21)}を与えるとされている。最適サイジングは、耐水性付与の点だけから決定すべきではなく、ボードの強度的性質にあまり著しい悪影響を与えず耐水性向上が得られるような pH 値が望ましい。リグニン添加の場合には、ボードの強度におよぼす影響から考えて pH 5.0 に最適点があるように考えられる。

湿潤引張強度に関する分散分析表は、Table 3 に、その効果グラフは Fig.2 に示した。

Table 3 において、F検定で有意になった要因は、 R , B_{12} , C , F である。このうち R は、交絡要因として求められるもので、各要因の効果と第1回目と第2回目の実験条件の差がすべて互に交絡したものと与えられているので、たとえ検定で有意となっても検討の枠外におくことにする。

高い寄与率を示したものは、要因 F であり、その寄与率は52.38%もある。この実験におけるデータの変動のほぼ半分は、熱圧温度を1水準から2水準に変えたことによって変化したものであることを示し、この要因の影響が著しいものであることを示している。 B_{12} (KPリグニン添加の効果) が認められるので、比引張強度との関連を検討するため $A \times B$ の効果グラフを求めた。そのため Fig.2 には、 $A \times B$,

Table 3. 湿潤引張強度に関する総合分散分析
The combined statistical analysis on the wet tensile strength.

Factors	ss	df	ms	F_0	p (%)
R	3,234.1	1		9.81 *	8.27
$\{A_{12}$	988.2	1		3.00	1.87
A_{13}	24.0	1			
$\{B_{12}$	2,281.5	1		6.92 *	5.56
B_{13}	937.5	1		2.84	1.73
$\{A_{12} \times B_{12}$	368.2	1		1.12	
$A_{13} \times B_{13}$	13.5	1			
C_{12}	3,852.1	1		11.69 *	10.03
$\{D_{12}$	560.7	1		1.70	0.06
D_{01}	228.2	1			
$\{B_{12} \times C$	726.0	1		2.20	1.13
$B_{13} \times C$	80.7	1			
F	18,723.0	1		56.80 **	52.38
e_1	1,631.0	2			
$e_1'(\text{pooled})$	1,977.4	(6)	329.6	7.21 **	
e_2	1,463.3	32	45.7		The others 18.37
Total	35,111.9	47			100

$$\bar{X}_{(RI)}=107.3 \text{ (kg/cm}^2\text{)}, \quad \bar{X}_{(RII)}=90.8 \text{ (kg/cm}^2\text{)}, \quad \bar{X}_{(RI+RII)}=99.0 \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

使用した略語および記号は Table 2 の脚注と同じである。

Abbreviation and sign used are same to the legend of Table 2.

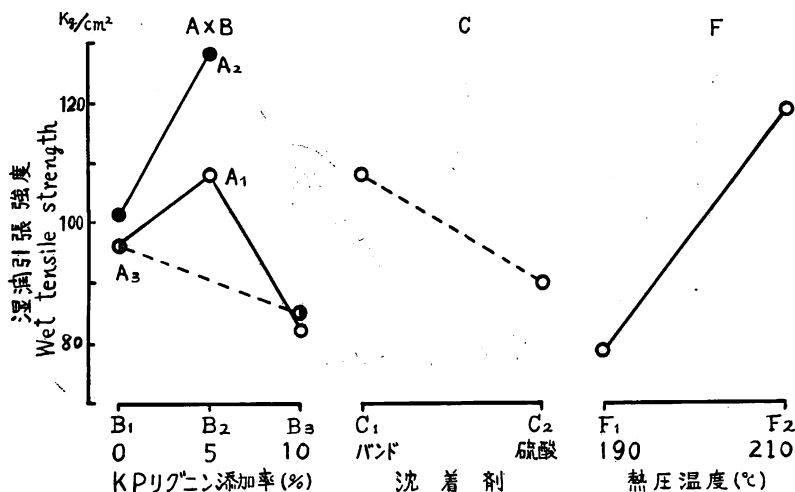


Fig. 2 湿潤張強度に関する効果グラフ
The effect of factors on the wet tensile strength
(2-hr. immersion in water at 20°C).

C, Fの効果グラフが与えられている。Table 2 と Table 3 の比較をすると、Table 3 の e_1 , e_1' , e_2 は比引張強度のそれよりも小さいことがわかる。その結果「その他」の寄与率は、Table 2 より著しく小さい。湿潤強度は、サンプリングの影響にそれほど敏感でないことを示し、ボードの質的なちがいを評価するには有効な特性値であることがわかる。

Fig. 2 左において、リグニン添加率5%のとき B_1 (コントロール) よりも湿潤強度が増加し、とくに A_2 パルプは比引張強度同様リグニン添加の効果が認められる。

Fig. 2 中央には沈着剤の種類の効果が示されており、Fig. 1 における気乾強度とは反対にバンド沈着の場合湿潤強度の高いボードができる。これは気乾強度の低下に関係あるものと考えたところの、硫酸バンドの3価の金属イオンとの関連が考えられる。そこで、バンドで沈着させたK P リグニン中の Al 含有率を蛍光分析により測定したところ、2.25%の Al 含有率があった。この量は、添加した硫酸バンド中の Al の約19%にあたる。ロジン・サイジングにおけるロジン-Al の複合物が耐水性に高い寄与を示すように、K P リグニン-Al 複合物が寄与したものと考えられる。

Fig. 2 右には、熱圧温度の効果が示されており、湿潤強度には高温熱圧ほど効果的であることがわかる。これは、硫酸バンドまたは硫酸で沈着したK P リグニンの軟化点が、原K P リグニンより高くなりそれぞれ200~210°C, 150~190°C となったこととの関連も考えなければならないが、高温熱圧の効果のなかには水-熱系による化学的成分の変化にもとづくもの（主としてヘミセルロース）との関連についても重視しなければならないと思われる。

吸水率に関する分散分析表は Table 4 に、その効果グラフは Fig. 3 に示した。

Table 4 において、F 検定で有意となった要因は R , A_{12} , B_{12} , C , D_{12} , F で、 R を除きとりあげた要因全部が有意である。そのなかで、 F , C の寄与率は大きく、両方で全変動の70%を支配している。 $A \times B$ は、有意ではないが、パルプの種類による添加リグニンの効果をみるため、その効果グラフを求めたことにした。そのため効果グラフは、Fig. 3 に示すように $A \times B$, C , D , F を求めた。

Table 4. 吸水率に関する総合分散分析
The combined statistical analysis on the water absorption.

Factors	ss	df	ms	F_0	p (%)
R	162.5	1		40.93**	13.25
$\{A_{12}$	27.0	1		18.14**	5.69
A_{13}	1.1	1			
$\{B_{12}$	32.0	1		8.06 *	2.34
B_{13}	1.1	1			
$\{A_{12} \times B_{12}$	0.5	1		(1.54)	
$A_{13} \times B_{13}$	6.1	1			
C	280.6	1		70.68**	23.11
$\{D_{12}$	50.0	1		12.59**	3.85
D_{01}	6.1	1		(1.54)	
$\{B_{12} \times C$	8.0	1		(2.02)	
$B_{13} \times C$	1.1	1			
F	564.1	1		142.1 **	46.80
e_1	11.7	2			
e_1' (pooled)	35.7	(9)	3.97	↑	
e_2					The others 4.96
Total	1,196.9	15			100

$$\bar{X}_{(RI)} = 50.8 (\%), \quad \bar{X}_{(RII)} = 57.1 (\%), \quad \bar{X}_{(RI+RII)} = 53.9 (\%)$$

使用した略語および記号は Table 2 の脚注と同じである。

Abbreviation and sign used are same to the legend of Table 2.

Fig. 3 左上には、パルプ A_2 が吸水率も低く添加リグニンの効果も大きいことが示されている。Fig. 3 右上では、沈着剤として硫酸バンドを用いたボードは硫酸沈着のものより吸水率が少なく、より耐水性のボードになることがわかる。この関係はパルプの種類、リグニン添加の有無に関係なく成立することを意味している。Fig. 3 左下には原質 pH の影響が示されており、原質の pH が酸性になるにつれ吸水率の減少傾向が認められる。Fig. 1 における比引張強度と同じ傾向を示している。すなわち、強度の減少と耐水性の向上は同じ原因に基因して生起している点を重視しておきたい。このような傾向は、ボード研究で普通に経験するところであり、従来へ

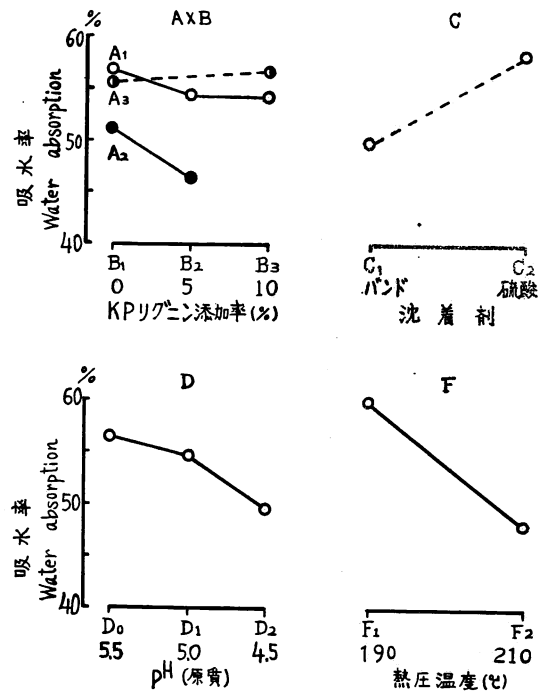


Fig. 3 吸水率に関するグラフ
The effect of factors on the water absorption
(2-hr. immersion in water at 20°C).

ミセルロースの耐水性化に関連するものと考えられている。pH 値が酸性になるにつれて強度と耐水性が変化するので、あまり強度が低下しないで耐水性の高いボードを与える pH 値が望ましい。この実験では pH 5.0 のときが最適と考えられる。Fig. 5 右下には熱圧温度の影響が示されており、190°C 熱圧と 210°C 熱圧の差はかなり大きく、210°C 熱圧により吸水率は著しく減少する。

吸水厚さ膨張率に関する分散分析表は Table 5 に、その効果グラフは、Fig. 4 に示した。

Table 5 において、F 検定で有意となった要因は C 、 F で、これらの要因で全変動の 75% を支配している。有意ではないがかなりの寄与率が要因 D に認められる。添加リグニン (B) の効果およびパルプの種類 (A) の効果は認められないが、参考のため $A \times B$ の効果グラフを求めることにした。そのため、要因 C 、 D 、 F および $A \times B$ について効果グラフを求めた。Fig. 4 において要因 C 、 D 、 F の効果は、Fig. 3 の吸水率と同じ傾向である。これは、吸水率と吸水厚さ膨張率が相互関係の強い特性値（その相関係数は、0.933 で、その寄与率が 87% である）であるためと考えられる。沈着剤にバンドを用いた場合は、硫酸を用いた場合より吸水厚さ膨張率は少ない (Fig. 4 右上)。Fig. 4 左下には原質 pH の影響が示されており、pH が 5.5—5.0—4.5 となるにつれ吸水厚さ膨張率は減少し、とくに 5.0 から 4.5 にしたときこの傾向が強くなる。Fig. 4 右下には熱圧温度の影響が示されており、高温熱圧の方が吸水厚さ膨張率はかなり少ない。

吸水厚さ膨張率は、 C 、 F 、 D と主効果だけが高度に有意であり、交互作用は非常に小さいので、効果グラフから各要因の水準の組合せによる母平均の推定値が簡単に計算できる。いま、 $A_2 \cdot B_2 \cdot C_1 \cdot D_2 \cdot$

Table 5. 吸水厚さ膨張率に関する総合分散分析
The combined statistical analysis on the thickness swelling.

Factors	ss	df	ms	F_0	ρ (%)
R	330.8	1		16.72	8.52
$\{A_{12}$	0.4	1			
A_{13}	9.4	1			
$\{B_{12}$	1.0	1			
B_{13}	7.0	1			
$\{A_{12} \times B_{12}$	9.4	1			
$A_{13} \times B_{13}$	2.0	1			
C	1,102.1	1		55.72**	29.65
$\{D_{12}$	145.0	1		7.33	3.43
D_{01}	40.0	1		2.02	0.56
$\{B_{12} \times C$	7.0	1			
$B_{13} \times C$	45.4	1		2.30	0.70
F	1,704.1	1		86.14**	46.14
e_1	141.8	2			
e_1' (pooled)	178.0	(9)	19.78	↑ 6.01**	
e_2	105.3	32	3.29	↑	The others 11.00
Total	3,650.7	47			100

$$\bar{X}_{(RI)} = 43.7 (\%), \quad \bar{X}_{(RII)} = 48.9 (\%), \quad \bar{X}_{(RI+RII)} = 46.3 (\%).$$

使用した略語および記号は Table 2 の脚注と同じである。

Abbreviation and sign used are same to the legend of Table 2.

F_2 の組合せでボードを製造したとすれば、その母平均の推定値 $\hat{\mu}$ は、次のようにして求められる。

$$\begin{aligned}\hat{\mu} &= \bar{C}_1 + \bar{D}_2 + \bar{F}_2 - 2\bar{X} \\ &= 41.5 + 46.9 + 40.4 - 2 \times 46.3 \\ &= 36.2(\%) \end{aligned}$$

となる。この実験では以上の組合せ条件で製造したものはないが、 $A_2 \cdot B_1 \cdot C_1 \cdot D_2 \cdot F_2$ の条件のものがあり、その測定値は35.3%である。 B の効果は無視できるほど十分小さいので、 B_2 と B_1 を同一条件とみなしうから、推定値の36.2%と測定値の35.3%はほぼ等しいと判断できる。

また $\hat{\mu}$ は、つぎのようにして、効果グラフから直接求められる。

$$\begin{aligned}\hat{\mu} &= \bar{X} + (\bar{C} - \bar{X}) + (\bar{D}_2 - \bar{X}) \\ &\quad + (\bar{F} - \bar{X}) = 46.3 + (-4.8) \\ &\quad + (0.6) + (-5.9) = 36.2(\%) \end{aligned}$$

このように、実験結果の解析には分散分析表、効果グラフのほかに、実験全体の平均値を必要とするので、この報告では分散分析表の最下段に実験全体の平均値を表示した。交互作用のある場合には、例解より若干複雑な計算を必要とする。

ボードのメタノール可溶物に関する分散分析表は Table 6 に示し、効果グラフは Fig. 5 に示した。

この実験では、添加リグニンの retention は、種々の困難があるため測定していないので、それに代わるところの特性値を測定し、添加リグニンがボード中に確実に存在することを明らかにする必要がある。

KPリグニンはメタノールに可溶であるから、ボード中のメタノール可溶物を測定すれば添加リグニンを測定できるものと思われる。しかしながら、ハードボードからメタノール可溶物として測定される物質のなかには、このほか種々の抽出成分が含まれ、さらに繊維パルプ中のリグニンやヘミセルロースを源泉とするものも含まれるものと思われる。

C. O. Guss⁹⁾ は木材を希酸の存在下で加熱すると、リグニンの一部がメタノール可溶物になることを明らかにし、S. L. Schwartz²⁰⁾ は、アスプルンドパルプ中のメタノール可溶物について検討し、メタノール可溶物(%)は収率の減少につれて増加し、それにつれてボードの吸水率や吸水厚さ膨張率が減少することをみだし、メタノール可溶性リグニンの効果を指摘している。また、木材の加熱処理によって、炭水化物がリグニン様物質に変わるという報告¹⁰⁾もあり、この物質もメタノール可溶物として測定されるものと

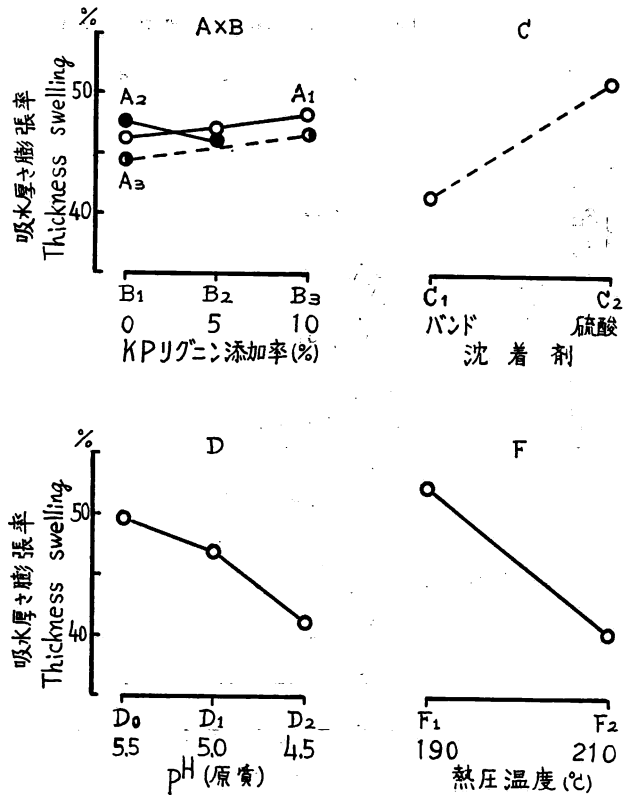


Fig. 4 吸水厚さ膨張率に関する効果グラフ
The effect of factors on the thickness swelling
(2-hr. immersion in water at 20°C).

Table 6. ボード中のメタノール可溶物に関する総合分散分析
The combined analysis on the methanol-solubles in boards.

Factors	ss	df	ms	F_0	ρ (%)
R	0.00490	1			
$\{A_{12}$	0.02531	1			
A_{13}	0.00031	1			
$\{B_{12}$	0.06661	1		1.03	
B_{13}	0.07411	1		1.14	0.22
$\{A_{12} \times B_{12}$	0.32401	1		4.99	6.09
$A_{13} \times B_{13}$	0.00011	1			
C	0.09923	1		1.53	0.81
$\{D_{12}$	0.15961	1		2.46	2.23
D_{01}	0.10351	1		1.60	0.91
$\{B_{12} \times C$	0.00151	1			
$B_{13} \times C$	0.28501	1		4.39	5.18
F	2.68960	1		41.46**	61.68
e_1	0.42194	2			
e_1' (pooled)	0.45408	(7)	0.06487	—↑	
e_2					The others 21.31
Total	4.25577	15			100
$\bar{X}_{(RI)}=1.54$ (%), $\bar{X}_{(RII)}=1.50$ (%), $\bar{X}_{(RI+RII)}=1.52$ (%)					

使用した略語および記号は Table 2 の脚注と同じである。

Abbreviation and sign used are same to the legend of Table 2.

考えられる。

この実験では、ボードのメタノールによる抽出前後の試料重からメタノール可溶物 (%) を算出し、統計的に検討するとどめこのメタノール可溶物の源泉となる物質の定量的分離・検討は行なっていない。

Table 6 において、F 検定で有意となった要因は F のみで、その寄与率は 61.68% である。 $A \times B$, D , $B \times C$ にもかなりの寄与率が認められるので、効果グラフは Fig.5 のように $A \times B$, $B \times C$, D , F について求めた。Fig.5 左上では、リグニン添加率 0 %, すなわちコントロールで A_2 パルプがメタノール可溶物の多いボードを与え、一方 A_1 , A_3 パルプに添加リグニンの効果が認められる。Fig.5 右上では沈着剤の影響が示されており、 C_1 , C_2 のいずれにおいてもリグニンの添加率の増加につれメタノール可溶物が増加している。しかし $C_1 B_3$ の組合せの場合は $C_1 B_1$ (コントロール) とあまり変わらない。原質の pH が酸性になるにつれ、メタノール可溶物の増加が認められる (Fig.5 左下)。同右下図には、熱圧温度の影響が示されている。190°C から 20°C の熱圧温度の上昇でメタノール可溶物は、約 1.0% 増加している。

特性値間の関係

要因効果に類似性のある特性値間には、相関関係が認められる。とくに、ここではボードのメタノール可溶物とボードの耐水性を示す特性値間の関係について相関関係を求め、その効果をデータの散布図として Fig.6 に示した。メタノール可溶物—吸水率間には、中位の負相関があり、相関係数 $r_0 = -0.666$, メタノール可溶物—吸水厚さ膨張率間には、強度の負相関があり、相関係数 $r_0 = -0.730$, メタノール可溶物—湿潤引張強度間には、中位の正相関があり、相関係数 $r_0 = 0.609$ であり、メタノール可溶物 (%) の

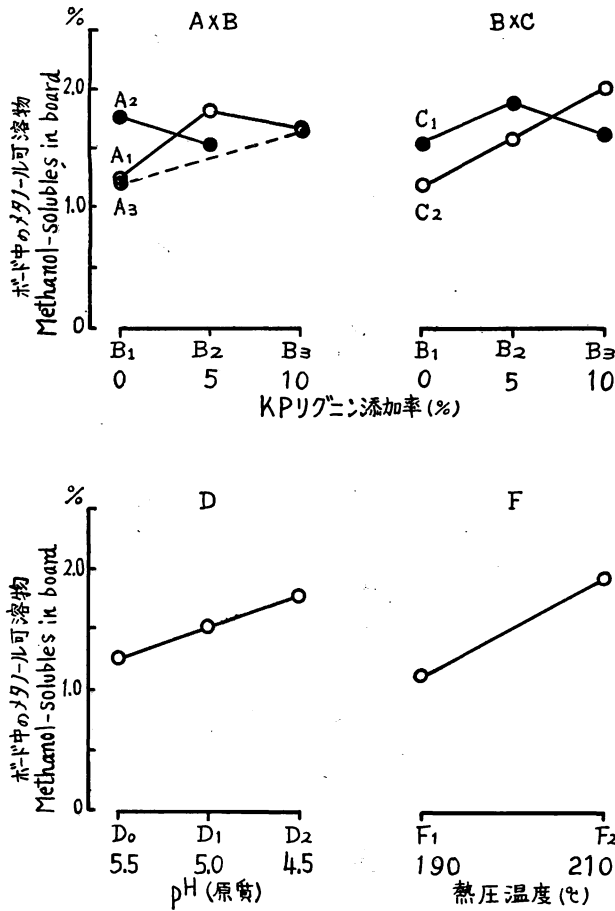


Fig. 5 ボード中のメタノール可溶物に関する効果グラフ
The effect of factors on the methanol-solubles in boards.

増加につれ、ボードの耐水性、湿潤強度が向上するという関係が認められる。

このような関係の存在は、このメタノール可溶物そのものが耐水性等に寄与するためであるのか、メタノール可溶物の存在にともなって耐水性化合物が生成し（この物質の形成は、メタノール可溶物 (%) に比例して増加するものと仮定した場合）、ボードの耐水性付与に寄与するものか、今後検討する予定である。これは、このメタノール可溶物がいずれの成分を源泉とするものか、どのような原因によって生成されるものかを検討することによって明らかになるものと考えられる。

添加したKPリグニンがメタノール可溶物として測定されたのであるから、供試パルプ中のリグニンも同様にメタノール可溶物として測定されているものと推測されるが、原質の酸性化、熱圧温度の上昇によってメタノール可溶物が増加することから考えると、水-熱系におけるヘミセルロースの加水分解にともなう樹脂状物の生成との関連も重要となるものと考えられる。

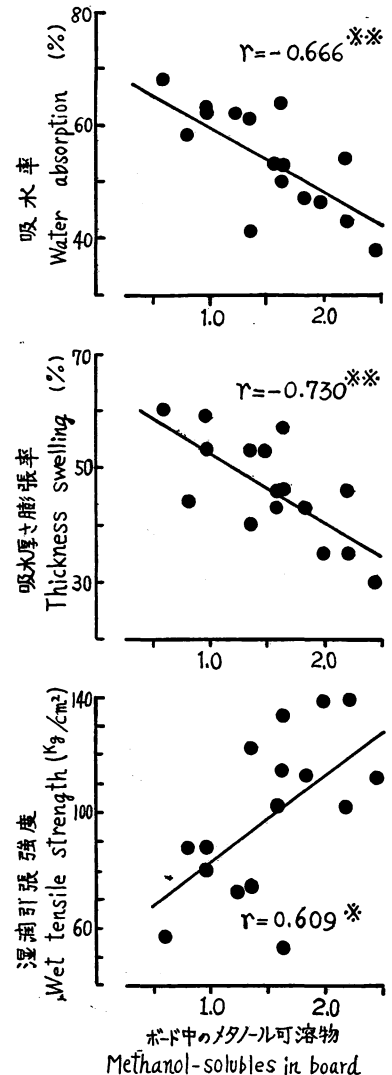


Fig. 6 吸水率、吸水厚さ膨張率、湿潤引張強度とボード中のメタノール可溶物間の関係

The relationship between the methanol-solubles in board and the water absorption, the thickness swelling, the wet tensile strength.

このほか有意な相関関係が認められたのは、吸水率—吸水厚さ膨張率間 ($r_o=0.933$, 強い正相関) および、吸水厚さ膨張率—湿潤引張強度間 ($r_o=-0.812$, 強い負相関) である。

総 括

この予備実験を実施した結果から、各特性値について考察したように、種々の情報が求められた。これらの情報は主実験の計画、遂行に寄与し、予備実験としての役割を十分に果たしているものと考えた。しかしながら、この実験でとりあげた要因（とくにパルプ、KPリグニンの効果について）に関する正確な情報をうるには、さらに何回かのL₈実験の追加を必要とするものと思われる。

III MWL 添加に関する実験（主実験）

III-1. 実験方法

1) MWL (Milled Wood Lignin) の調製

ブナ材チップ（第3報で使用したものと同じチップ）をミクロンミルで粉碎し、60メッシュ篩を通過した木粉を調製し供試した。

この木粉は、朝比奈式自動抽出器（変形型）を用い、1:2アルコール・ベンゾール混液で80時間抽出した。その後風乾し、ついで42~45°Cの定温真空乾燥機中で5酸化リンを脱湿剤として繰り返し真空にして絶乾にした。

MWLの調製は、Björkman¹⁾の方法に準拠し、その一部をV. M. Reznikov and G. D. Ponurov¹⁹⁾の実験にしたがって修正した。修正したのは、磨砕木粉からのリグニン抽出に用いる溶剤に関係し、Björkman法の無水デオキシサンの代わりに85%アセトン溶液を使用する点である。

V. M. Reznikov and G. D. Ponurovによれば、抽出溶剤としてのデオキサンは、無水デオキシサンの精製の複雑性および注意深く精製したものでも2~3日の貯蔵をすると過酸化水素の蓄積が起これ、このH₂O₂が抽出中のリグニンと反応し、さらにデオキシサンの蒸発にさいして抽出物を樹脂化させる等の不利な面をもっているとされている。一方、抽出溶媒としてのアセトンは、比較的安価な薬品であること、リグニンの酸化および樹脂化を起こさないこと、簡単な抽出操作で抽出可能なすべてのリグニンを抽出できること、かつ抽出物中に混入してくるトルエンも、蒸発のとき水との共沸混合物として除きうること等の利点をもっていることを指摘している。さらに、アセトン中の水分は13~15%まで抽出物の収量に大きな影響がないとされているので、85%アセトン溶液の調製は比較的容易である。

MWLの調製方法は、その概要を示すところである。

①磨砕：ビブラトーンを用い、チャンパー1個に6gの木粉をチャージし、トルエンをみだし、連続150時間磨砕（冬季）した。

②抽出：遠心分離機でトルエンを除いた磨砕木粉を1l三角フラスコにうつし、10g木粉に対し150mlの割合で85%アセトン溶液を加え、マグネチックスターラーで定速かくはんを50時間おこない抽出した。リグニンのアセトン溶液を木粉から分離した。

③粗リグニン調製：リグニンのアセトン溶液から、ロータリーエバポレータを用い45°C、20mmHgの条件で、溶液中のアセトン、水および混入しているトルエンを蒸発させて除いた。この残渣物を90%酢酸に溶解させ、はげしくかくはんしている純水中に滴下し沈殿させた。この沈殿物を遠心分離して分離したのち、水洗、遠心分離をくり返した。その後、シリカゲルを脱湿剤として真空デシケーター中で減圧乾燥

して粗リグニンを得た。

④精製：この粗リグニンを、ジクロロエタン・エタノール (2:1) の混液に溶解させ、遠心分離して不溶残渣を除き、溶液をかくはんしているエーテル中に滴下し沈殿させた。遠心分離機でエーテルから分離した沈殿物は、新エーテルでの洗浄、遠心分離をくり返し、精製リグニンをえた。この精製 MWL を風乾したのち、5 酸化リンを脱湿剤とし、定温真空乾燥機中でくり返し真空にして絶乾にし供試した。

以上の方法により取得した MWL の対木粉収率は、6.47, 6.34, 6.42% (平均6.41%) であった。供試 プナ木粉のリグニン含有率は、72%硫酸法により Klason lignin として23.5%であったから、取得した MWL は木粉中の全リグニンの約27%に相当する。

2) 使用パルプ

予備実験の結果、添加リグニンの効果が認められた A₂ パルプ (KP No. 11, 蒸煮収率62.5%) を用いた。このパルプの特長はⅡ—2 節および第3報²³⁾、第4報²⁴⁾を参照されたい。

3) MWL の添加方法

供試 MWL (絶乾物) の所定量を秤取し、メノー乳鉢中で少量の水を加えて磨砕し微粒泥状にした。この MWL をかくはんしているパルプ原質 (パルプ濃度0.14%) に添加した。添加後10分間攪拌し、ついで沈着剤を添加し原質の pH を規整した。沈着剤を添加しはじめてから30分間攪拌しつづけた。

4) 沈着剤, pH 規整, ホーミング

沈着剤は予備実験と同様、硫酸バンドと硫酸を用いた。MWL 添加したものおよび添加しないものも、原質の pH は5.0に規整した。pH の規整は、ガラス電極 pH メーターを用いて行なった。ホーミングは、紙用シートマシンで行なった。ホーミング後ハンドプレスで含水率70%に規整した。

5) 熱圧成板

予備実験と同じ条件で、熱圧温度190°C, 210°C で行なった。熱圧スケジュールは、第2報²⁵⁾ Fig. 1, Table 1 の熱圧条件と同じである。

予備実験で得られた情報を活用し、プレスの操作等が一定となるよう細かに操作条件を決定して、繰返し間の誤差をできるだけ少なくするようにつとめた。

6) 実験計画

予備実験では、一部の要因のほかは加法性があるものと仮定し、一部の因子間の2因子交互作用だけを求められるような計画であったが、一応、一定条件としてその水準を固定する因子の選択ができ、とりあげる因子数を減少させることができたので、すべての情報を交絡なしに求められるような実験計画を採用した。

MWL 添加に関する実験でとりあげた因子と水準は、Table 7—A のように、MWL 添加 (B); 3 水準、沈着剤 (C); 2 水準、熱圧温度 (F); 2 水準である。B の水準を 1, 2 水準, 2, 3 水準の組合せで2分し、Table 7—B のように、B₁₂ を第1回目、B₂₃ を第2回目実験とし L₈ 直交表にわりつけ、結果は L₈ ⊕ L₈ (直和法) により総合解析することにした。実験の情報は各因子の主効果、因子間の2因子交互作用全部が求められるようにした。3因子交互作用はこの計画では交絡なしに求められるのであるが、これを無視し、これから実験間誤差 e₁ を求めることにした。予備実験にひきつづき、ふたたび直和法を採用したのは第1回目実験と第2回目実験を気温、水温等気候条件の異なる2時期に実施し、これの影響も実験間誤差のなかに包含されるようにしたもので、この時間的へだたりは第1回目実験の実施 (ボード成板、性質測

Table 7—A. 因子と水準(主実験)
Factor and levels (main experiment).

因子 Factor	記号 Sign	水準 Levels		
		1	2	3
MWL 添加率 (%) Addition of MWL *1	<i>B</i>	⁰ (Pulp only)	5	10
沈着剤 Setting agent	<i>C</i>	パ ン ド Alum	硫 酸 H ₂ SO ₄	
熱 圧 温 度 *2 Hot-pressing temperature (°C)	<i>F</i>	190	210	

Note) Pulp used; KP No.11; Sulphate pulp, cooking yield 62.5%
pH control; The pH of pulp stock after addition of MWL were controled to 5.0 (constant).

*1 MWL ; Milled wood lignin prepared from BUNA wood meal by BjÖRKMAN's method¹⁾¹⁹⁾.
The powder of MWL soaked in pure water pestled in mortar and added to pulp stock.

*2 Hot-pressing; Same to Fig.1 and Table 1 for 2nd reports²⁵⁾.

Table 7—B. 実験計画(主実験)
The statistical plans (main experiment).

直交表の列番 Column No. of orthogonal table	1	2	3	4	5	6	7
要因(変動因) Factors (Source of variation)	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>B</i> × <i>C</i>	<i>F</i>	<i>B</i> × <i>F</i>	<i>C</i> × <i>F</i>	<i>B</i> × <i>C</i> × <i>F</i>
第1回目実験, 因子の水準 First experiment, levels of factor	<i>B</i> ₁ <i>B</i> ₂	<i>C</i> ₁ <i>C</i> ₂		<i>F</i> ₁ <i>F</i> ₂			<i>e</i> ₁
第2回目実験, 因子の水準 Second experiment, levels of factor	<i>B</i> ₂ <i>B</i> ₃	<i>C</i> ₁ <i>C</i> ₂		<i>F</i> ₁ <i>F</i> ₂			<i>e</i> ₁

定, 結果の統計的解析, 検討等)に要する時間に相当し, 計画的に選択したものである。

7) ボードの性質測定

試験片のサンプリング方法: 予備実験の比引張強度に関する分散分析結果の検討から, 試験片のサンプリング方法の変更を行なった。

MWLを添加して成板した円形のボードに, 予備実験のときのように中央から周辺に向かうつよい強さ傾斜が形成された場合を想定して, このような強さ傾斜に支配的影響を受けないようなサンプリング方法をとることにした。すなわち, 円形のボードの中心に直交する直線を引き, この直線の両側から1.2×8cmの短冊型の試験片を合計8片採取し(この場合, 中心部にできる2.4×2.4cmの正方形の部分は, 測定に使用しない)向い合う2個の試験片を組とし(4組できる), 一方で比重, 気乾時引張強さの測定, 他方で吸水率, 吸水厚さ膨張率, 湿潤時引張強さの測定に使用した。試験片採取後の残りの部分および気乾強度測定後の試験片をカッターで切断し, 小片化して, ボードのメタノール可溶物測定用に使用した。

ボードの性質: 各特性値は4個の試験片の個々について測定した。比重, 気乾時引張強さは同一試験片で, 吸水率, 吸水厚さ膨張率, 湿潤時引張強さは同一試験片で測定し, 試験片ごとにそれぞれの特性値を計算した。計算方法は予備実験と同じである。

各特性値の測定方法は, ここで指摘した点に抵触する部分を除き, 予備実験と同じである。

III-2. 実験結果および考察

各特性値についての分散分析表 ($L_8 \oplus L_8$) は Table 8~12 に示し、効果グラフは Fig. 8~12 に示した。

分散分析表における実験誤差 e_1 は、3 因子交互作用 2 個と 2 回の実験を同一水準で行なった要因 C, F および $C \times F$ から 2 個と、合計 5 個の自由度をもつものが与えられている。

検定には e_1 の自由度は多いほど良く、少なくとも 6 個以上が望ましいのであるが、この実験ではプールしないでもすでに 5 個の自由度をもつ e_1 が求められているので要因効果の小さいものを e_1 にプールする方法を採用しなかった。しかし、予備実験のプール化条件にしたがって解析してみたが、要因効果のあるものはすべて検出されている Table 8~12 と同様の結果を与え、プールしたことにより e_1' の自由度が大きくなるため各特性値の効果グラフの点推定値の 95% 信頼幅 (グラフの矢印の大きさ) は Fig. 8~12 のものより小さくなり、推定精度が若干よくなった。

MWL 添加に関する実験では、効果のある要因、ない要因をすっきり検出することに重点をおき、多小検定精度や推定精度が低下してもやむをえないと考えた。各要因の寄与の程度を、純効果の寄与率により考察することにした。

この実験で成板したボードの比重は、0.94~1.06 の範囲でその平均値は 1.01 であり、ボードの厚さは 0.36~0.46mm の範囲で、その平均値は 0.40mm であった。

添加に用いた MWL の赤外線吸収スペクトルを KBr 錠剤法 (2.5mg/600mg KBr) で測定 (林産化学部、加藤昭四郎技官測定) した結果を、Fig. 7 に示す。この IR 曲線は川村・樋口の報文⁷⁾ が *Buna*, *Fagus crenata* (Fig. 2 の L_8) に与えている IR 曲線とほぼ等しいパターンを示している。ただし、 L_8 では、1600 > 1505 の関係が示されているが、本実験に供試した MWL のそれは、1600 < 1510 の関係があり、祖父江・福原²²⁾ が、ブナ、Braun's 天然リグニンで与えている IR 曲線の 1600 < 1510 の関係と一致する。これらの差が、デオキサン、アセトンの抽出溶剤のちがいによるものか、変質の程度のちがいによるものか明らかではない。

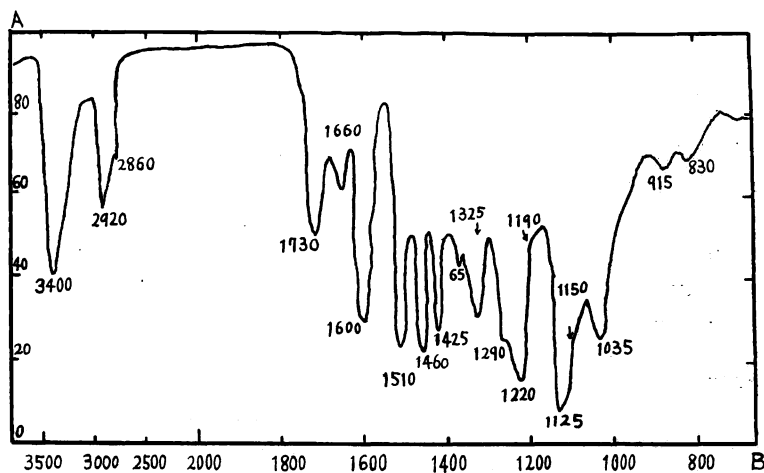


Fig. 7 ブナ粉から調製した MWL の赤外線吸収スペクトル

Infrared absorption spectra of MWL prepared from BUNA (Beech) wood meal.

A) Transmission (%), 透過率, B) Vibration frequency (cm^{-1}), 波数。

供試したブナ MWL の軟化点は、リグニンとしては比較的明りょうに測定でき 159°C であった。軟化点測定中の MWL の変化を記録すればつぎのようになる。135°C で収縮がはじまり、140°C で光沢のある黄色化、145°C で黄褐色、151°C で一部に輝やきがでて、159°C 全体が透明化し反射光で輝やき、とけた感じとなり色調は褐色となる。163°C でその傾向が著しくなった。その後 210°C まで昇温させたところ黒褐色に変色した。

ボードのメタノール可溶物は、予備実験で検討したように、添加リグニンを源泉とするものも認められ、それがボードの耐水性向上にも関係あるものと考えられたので、添加した MWL を源泉とするメタノール可溶物の存在が予想され、添加した MWL をメタノール可溶物として測定できるものと考えられた。それゆえ、特性値の検討はメタノール可溶物からはじめることにする。

ボードのメタノール可溶物に関する分散分析表 ($L_8 \oplus L_8$) は、Table 8 に示し、効果グラフは、Fig. 8

Table 8. ボード中のメタノール可溶物に関する総合分散分析 ($L_8 \oplus L_8$ 直和法)
The combined statistical analysis on the methanol-solubles in boards.

Factors	ss	df	ms	F_0	ρ (%)
R	3.46891	1		83.89**	30.05
B_{12}	4.56020	1		110.28**	39.62
B_{23}	1.87211	1		45.28**	16.05
C	0.25251	1		6.11	1.85
$B_{12} \times C$	0.09245	1		2.24	
$B_{23} \times C$	0.61051	1		14.76 *	4.99
F	0.07701	1		1.86	
$B_{12} \times F$	0.10125	1		2.45	
$B_{23} \times F$	0.07411	1		1.79	
$C \times F$	0.08856	1		2.14	
e_1	0.20677	5	0.04135	↑	The others 7.44
e_2					
Total	11.40439	15			100

$\bar{X}_{(RI)}=1.93$ (%), $\bar{X}_{(RII)}=2.86$ (%), $\bar{X}_{(RI+RII)}=2.40$ (%)

使用した略語および記号 Abbreviation and sign used are:

ss=偏差平方和 Sum of square.

df=自由度 Degrees of freedom.

ms=平均平方和 ($ss \div df$)=mean square.

F_0 =分散比, F-検定 Variance ratio, F-tests.

* = 5% 有意 Significant at the 5% significance level.

** = 1% 有意 Significant at the 1% significance level.

ρ (%)=寄与率 Contribution rate.

ρ_c (%) = $\frac{ss \text{ of } C - df \text{ of } C \times Ve}{ss \text{ of Total}} \times 100$

Ve =誤差分散 Error $ms=e_1$ ms

Factors=要因 Source of variation.

R =交絡要因 Confounded factor.

B, C, F =主効果 Main effects.

B_{12} =B の 1 水準 2 水準 (第 7 表参照)
1st and 2nd level of factor B
(see to Table 7).

$C \times F$ =交互作用 Interactions.

e_1 =実験間誤差 Inter-experimental error.
(ボード間)

e_2 =実験内誤差 Intra-experimental error.
(ボード内)

$\bar{X}$ =平均値 Mean.

R_I =第 1 回 L_8 実験 1st L_8 experiment.

R_{II} =第 2 回 L_8 実験 2nd L_8 experiment.

に示した。

Table 8 において、交絡要因であるRを除けばF検定で有意となった要因は B_{12} , B_{23} , $B_{23} \times C$ で、これらの要因の寄与率の合計で全変動の60%を支配している。この結果から、添加したMWLはメタノール可溶物として測定されていることがわかる。

ボードに添加されたMWLは、熱圧前のウェットシートでは灰白色微小粒として繊維表面に付着しているのが認められるが、熱圧後のボードでは溶解して繊維表面をおおい、あるいは繊維間に充填して硬化したかのように茶褐色となる。そのためMWL添加ボードは、添加しないものより濃い色調のボードとなった。ところが、このボードをメタノールで抽出すると、ボードの色が非常に淡色となった。このことから、ボードの色とメタノール可溶物として測定された物質との間には、強い関係があるものと考えられた。

Table 8 において、熱圧温度Fの効果は、予備実験のときとは異なりほとんどみとめられない。誤差分散はかなり小さくなっているのも、要因効果自体が小さくなったものと考えられる。このような結果が得られたのは、添加したリグニンの性状のちがい、添加方法のちがい、要因配置のちがい等に起因するものと考えられる。KPリグニンをアルカリに溶解させて添加した予備実験とは異なり、MWLは粉末状で添加しているので、いずれの沈着剤で沈着したときでも、その軟化点はもとの精製MWLとほとんど変わらない軟化点を与えることがわかった。このため、この実験の熱圧温度は、いずれも添加MWLの軟化点以上の温度となり、その結果MWLはいずれの熱圧温度でも同質の水—熱系の作用を受けて化学的変質を起こし、メタノール可溶物として抽出されるような物質に変わったものとも考えられる。このほか、予備実験とは使用パルプ、原質pH等の要因配置もことなり、また、予備実験では、パルプ中のヘミセルロースを源泉とするものと考えられるメタノール可溶物の効果が大きかったことなどから、MWLを源泉とするメタノール可溶物との質的差異ということを考慮しなければならないと考えられる。

$B \times C$ の交互作用が有意となったので、要因Bの効果は、 $B \times C$ の効果グラフで検討することにした。Fig. 8 において、ボードのメタノール可溶物(%)は、MWLの添加率が増加するにつれ増加する関係があり、添加MWLを源泉とする物質がメタノール可溶物として抽出されたことを示している。MWL無添加ボード(コントロール) B_1 のメタノール可溶物は、パルプ A_2 が含有する化学的成分を源泉とするものであり、沈着剤の種類により多小のちがいがあるが約1%存在する。MWL添加ボードにおいても、パルプ中の化学的成分を源泉とするメタノール可溶物が同量抽出されるものと仮定すれば、MWL 5%添加ボードではどの沈着剤を用いても、その増加分が1.5%あることになる。これからMWLのretentionを計算すると約30%ということになる。同様にしてMWL 10%添加ボードでは、バンド沈着のとき約20%硫酸沈着のとき約30%のretentionということになる。MWL 10%添加バンド沈着の場合だけにretentionが低下するとは考えられないし、ほかの特性値でのBの効果から考えて、添加したMWLの全量がメタノール可溶物として測定されたものではなくて、メタノール不溶物としてボード中に存在するMWLもあるのではないかと考えられる。このような仮定にたてば、実際の添加MWLのretentionは、

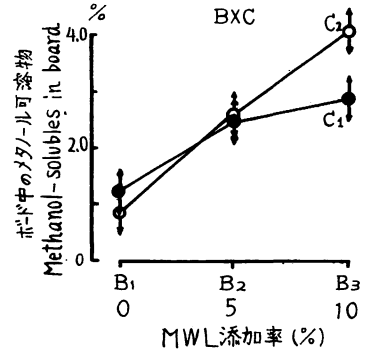


Fig. 8 ボード中のメタノール可溶物に関する効果グラフ
The effect of factors on the methanol-solubles in boards.

Table 9. 比引張強度に関する総合分散分析 ($L_8 \oplus L_8$ 直和法)

The combined analysis on the specific tensile strength.

Factors	ss	df	ms	F_o	ρ (%)
R	178.9	1		0.08	
B_{12}	30258.0	1		12.91 *	4.61
B_{23}	20655.3	1		8.81 *	3.03
C	417477.5	1		178.12**	68.63
$B_{12} \times C$	14450.0	1		6.17	2.00
$B_{23} \times C$	1387.6	1		0.59	
F	34549.6	1		14.74 *	5.32
$B_{12} \times F$	903.1	1		0.39	
$B_{23} \times F$	2432.5	1		1.04	
$C \times F$	36864.0	1		15.73 *	5.71
e_1	11718.9	5	2343.8	↑ ↑ (3.33 *)	The others 10.70
e_2	34018.7	48	703.7		
Total	604885.1	63			100

$$\bar{X}_{(RI)}=516 \text{ (kg/cm}^2\text{)}, \bar{X}_{(RII)}=512 \text{ (kg/cm}^2\text{)}, \bar{X}_{(RI+RII)}=514 \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

使用した略語および記号は Table 8 の脚注と同じである。

Abbreviation and sign used are same to the legend of Table 8.

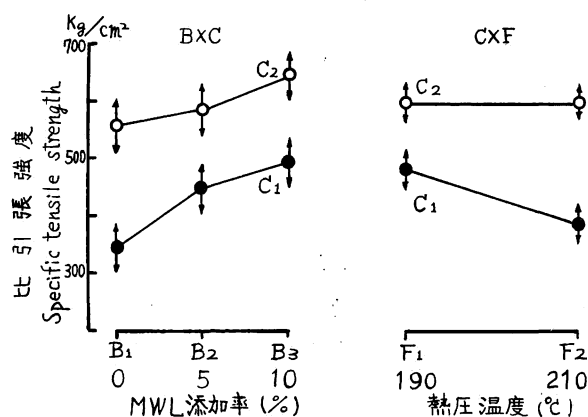


Fig. 9 比引張強度に関する効果グラフ

The effect of factors on the specific tensile strength.

30%以上あるものと推測される。

比引張強度に関する分散分析表は、Table 9 に示し、効果グラフは、Fig. 9 に示した。

Table 9 において、F 検定で高度に有意な要因は沈着剤(C)である。沈着剤にバンドを用いたか、硫酸を用いたかによりボードの比引張強度は大幅に変動し、この実験の全変動の約69%が要因Cの寄与によって支配されている。このほか有意な要因は B_{12} , B_{23} , F , $C \times F$ である。有意ではないが無視しない方がよいと思われる要因として $B_{12} \times C$ がある。そこ

で、効果グラフは $B \times C$, $C \times F$ について求め、ここから要因 B , C , F の効果を求めることにした。

Fig. 9 において、比引張強度は、どの沈着剤を用いても MWL の添加率の増加につれ増大することを示している。とくに、バンド沈着の場合には、MWL 添加にともなう比引張強度の増加は硫酸沈着の場合よりも大きい。

MWL 無添加 (B_1) において、バンド沈着ボードは硫酸沈着ボードよりその強度値が著しく低いので、MWL 添加にともなう強度増加率は、バンド沈着ボードの方が著しく高率である。しかしながら、MWL

Table 10. 湿潤引張強度に関する総合分散分析 ($L_8 \oplus L_8$ 直和法)

The combined statistical analysis on the wet tensile strength.

Factors	ss	df	ms	F_0	p (%)
R	4761.0	1		24.90**	12.06
B_{12}	2610.0	1		13.65 *	6.39
B_{23}	1610.3	1		8.42 *	3.75
C	6400.0	1		33.47**	16.39
$B_{12} \times C$	1526.3	1		7.97 *	3.52
$B_{23} \times C$	488.3	1		2.55	
F	13689.0	1		71.59**	35.63
$B_{12} \times F$	1164.0	1		6.09	2.57
$B_{23} \times F$	26.3	1		0.14	
$C \times F$	3220.6	1		16.84**	8.00
e_1	956.1	5	191.2	↑ ↑	(6.44**)
e_2	1427.0	48	29.7		
					The others 11.69
Total	37878.9	63			100

$$\bar{X}_{(RI)}=90 \text{ (kg/cm}^2\text{)}, \quad \bar{X}_{(RII)}=107 \text{ (kg/cm}^2\text{)}, \quad \bar{X}_{(RI+RII)}=98 \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

使用した略語および記号は Table 8 の脚注と同じである。

Abbreviation and sign used are same to the legend of Table 8.

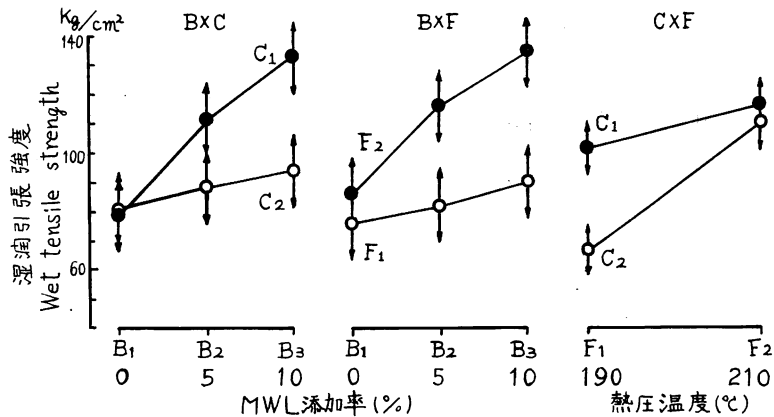


Fig. 10 湿潤引張強度に関する効果グラフ

The effect of factors on the wet tensile strength

(2-hr. immersion in water at 20°C).

を添加しても硫酸沈着 (B_2) ボードの強度値に達しない。MWL 添加にともなう強度増加率が大きい割に絶対値が伸びない理由のひとつに $C \times F$ の存在が考えられる。硫酸沈着のときには、熱圧温度の影響がみとめられないのに、バンド沈着の場合には熱圧温度の高位水準 (210°C) で強度低下がみとめられる。

湿潤引張強度に関する分散分析表は Table 10 に示し、効果グラフは Fig. 10 に示した。

Table 10 において、F検定で高度に有意となった要因は C , F , $C \times F$ で、これらの要因で全変動の60%が支配されている。このほか有意となった要因は B_{12} , B_{23} , $B_{12} \times C$ であり、有意ではないがかなり

の寄与率が $B_{12} \times F$ に認められる。そこで、効果グラフは $B \times C$, $B \times F$, $C \times F$ を求めることにした。このように、とりあげた要因間の2因子交互作用全部が有意または要検討となったため、結果の解析は複雑となり、推定の精度は低下した。

Fig. 10 左において、沈着剤にバンドを用いたか硫酸を用いたかにより、添加 MWL の湿潤強度におよぼす寄与の程度がことなることがわかる。バンド (C_1) を用いた場合は、MWL の添加率の増加につれいちじらしい湿潤強度の増加がみとめられるのに、 C_2 (硫酸) では有意差を検出できるほど向上していない。しかしながら、Fig. 10 右に示されるように C_2 の場合には、熱圧温度の高位水準において湿潤強度に対する寄与の程度が増大することから、Fig. 10 左の C_2 の効果グラフは、 $C_2 F_2$ の条件が高い湿潤強度を与えるものと考えられるので、 $BC_2 F_1$, $BC_2 F_2$ の直線に2分して求められる $BC_2 F_2$ は、 BC_1 の直線に近い強度値となるものと推定される。

Fig. 10 中央図から、添加 MWL の効果は、熱圧温度の高位水準においてより効果的に発現することがわかる。

バンド沈着の場合、添加 MWL の効果は、バンド中の金属アルミニウムとの複合物の形成により達成されるものと考えられ、熱圧温度の低位水準においても湿潤強度の高いボードを与える理由と推定されるのであるが、熱圧温度の高圧水準において MWL の効果がより効果的に発現する理由として、硫酸が重要因子として関与しているものと思われる。バンドは、水溶液において加水分解して硫酸を生ずるので、この実験で用いた沈着剤にはいずれも硫酸が存在することになる。一種の触媒として関与するところの硫酸の存在下における熱圧によって、添加 MWL とパルプ中の化学的成分（主としてヘミセルロース）とがともに化学的变化を起こし、耐水性物質あるいは耐水性の高い結合を形成するものと想定される。この反

Table 11. 吸水率に関する総合分散分析 ($L_8 \oplus L_8$ 直和法)
The combined statistical analysis on the water absorption.

Factors	ss	df	ms	F_0	ρ (%)
R	1914.062	1		31.21**	24.97
B_{12}	232.201	1		3.79	2.30
B_{23}	93.845	1		1.53	0.44
C	2002.562	1		32.65**	26.16
$B_{12} \times C$	131.220	1		2.14	0.94
$B_{23} \times C$	1.201	1		0.02	
F	2470.090	1		40.28**	32.46
$B_{12} \times F$	64.980	1		1.06	
$B_{23} \times F$	3.511	1		0.06	
$C \times F$	109.573	1		1.79	0.65
e_1	306.630	5	61.326	↑ (32.55**)	
e_2	90.455	48	1.884		
					The othees 12.08
Total	7420.330				100

$\bar{X}_{(RI)}=53.6$ (%), $\bar{X}_{(RII)}=42.6$ (%), $\bar{X}_{(RI+RII)}=48.1$ (%)

使用した略語および記号は Table 8 の脚注と同じである。

Abbreviation and sign used are same to the legend of Table 8.

応は、投下されたエネルギー量の増大によって促進されるものと仮定すれば、このような反応系の存在もありうると思われる。さらに、繊維間に生起する耐水性の高い結合は発熱反応とされているから、熱圧成板時に投下された熱量が多いほど耐水性の高い結合の形成の可能性が増大するので、高温熱圧ほど、パルプ中の化学的成分を源泉とする結合も増大するものと考えられる。

投下された熱量の増大ともなって吸熱反応も盛んとなるから、結合の形成による強度増加分をしのぐ分解による強度低下により、気乾強度の低下を招来するものと考えられる。そのため、気乾強度の増加と湿潤強度の増加が同時に起らないで、湿潤強度の増加する条件において気乾強度が低下する場合もあるものと思われる。

吸水率に関する分散分析表は Table 11 に示し、効果グラフは Fig. 11 に示した。

Table 11 において、高度に有意となった要因は C, F であった。これらの要因により、全変動の 58.62% が支配されている。添加 MWL の効果 (B_{12}, B_{23}) は、 F 検定で有意にならなかったがかなりの寄与率が認められ、そのうえ $B_{12} \times C$ に若干の寄与率が認められるので、この点を考慮した。メタノール可溶物、比引張強度、湿潤引張強度には $B \times C$ の交互作用が存在し、沈着剤にバンドを用いるか硫酸を用いるかによって添加 MWL の効果が異なることがわかっているので、吸水率についても $B \times C$ の存在が予想されるため、効果グラフは $B \times C, F$ について求めた。

Fig. 11 において、添加 MWL の効果は有意差を検出できるほど大きくはないが、MWL の添加率が増加するにつれ吸水率の減少が認められ、とくにバンド沈着の場合は硫酸沈着のときより、MWL 添加の効果が大きくでている。熱圧温度の効果は Fig. 11 右に示すように、熱圧温度の高位水準ほど吸水率が小さくなる。分散分析表 (Table 11) から、 $C \times F$ もかなりの寄与率がみとめられるので、沈着剤としてバンドを用いるか硫酸を用いるかにより熱圧温度の効果が異なることが予想されるが、その程度はあまり大きくないものと考えられる。しかしながら、先に湿潤強度について検討考察したような現象は、その程度に差があるにしても湿潤強度と相互関係の強い吸水率、吸水厚さ膨張率等においても生起しているものと考えられる。

吸水厚さ膨張率に関する分散分析表は Table 12 に示し、効果グラフは Fig. 12 に示した。

F 検定で高度に有意となった要因は C, F で、これらの要因で全変動の 85% を支配している。吸水率と吸水厚さ膨張率は、相互関係の強い特性値であるから吸水率とほぼ同じ傾向が認められる。ただし、吸水厚さ膨張率では、 $B_{12} \times F$ にかなりの寄与率があるので、効果グラフは $C, B \times F$ について求めた。

分散分析表 (Table 12) から、 B (MWL 添加) の主効果は非常に小さく無視できるほどであるが、このことから直ぐに、吸水厚さ膨張率に関しては添加した MWL の効果はないと考えることはできない。

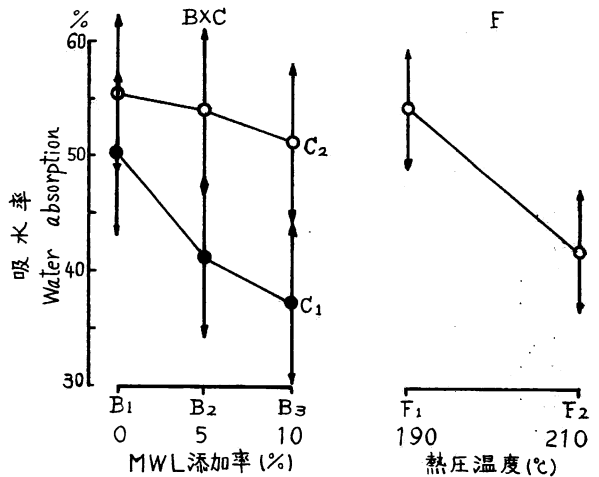


Fig. 11 吸水率に関する効果グラフ
 The effect of factors on the water absorption
 (2-hr. immersion in water at 20°C).

Table 12. 吸水厚さ膨張率に関する総合分散分析 ($L_8 \oplus L_8$ 直和法)
The combined statistical analysis on the thickness swelling.

Factors	ss	df	ms	F_o	p (%)
R	257.603	1		11.02 *	4.24
B_{12}	0.228	1		0.01	
B_{23}	35.490	1		1.52	
C	2819.160	1		120.65**	50.63
$B_{12} \times C$	4.425	1		0.19	
$B_{23} \times C$	31.403	1		1.34	
F	1936.000	1		82.85**	34.64
$B_{12} \times F$	82.240	1		3.52	1.07
$B_{23} \times F$	14.445	1		0.62	
$C \times F$	6.631	1		0.28	
e_1	116.835	5	23.367	↑ — (5.16**)	The others 9.42
e_2	217.435	48	4.529	↑ —	
Total	5521.895	63			100

$\bar{X}_{(RI)}=34.9$ (%), $\bar{X}_{(RII)}=30.9$ (%), $\bar{X}_{(RI+RII)}=32.9$ (%)

$$\bar{X}_{(RI)}=34.9 (\%), \quad \bar{X}_{(RII)}=30.9 (\%), \quad \bar{X}_{(RI+RII)}=32.9 (\%)$$

使用した略語および記号は Table 8 の脚注と同じである。

Abbreviation and sign used are same to the legend of Table 8.

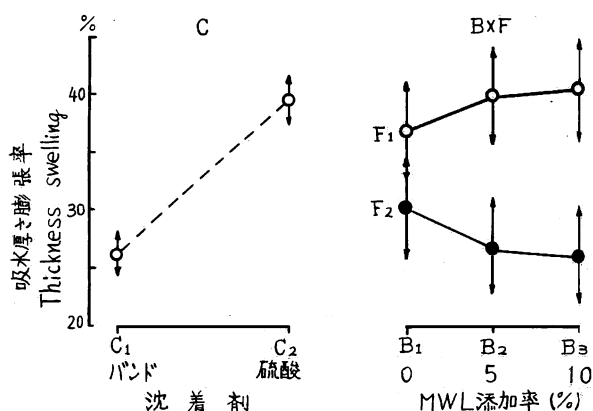


Fig. 12 吸水厚さ膨張率に関する効果グラフ

The effect of factors on the thickness swelling
(2-hr. immersion in water at 20°C).

非常に僅少であるが $B \times F$ に寄与率が認められるので、湿潤引張強度で検討したような $B \times F$ の存在が予想されるからである。この点を効果グラフ (Fig. 12 右) について検討すると、湿潤引張強度におけるような熱圧温度の水準のちがいににより、添加した MWL の効果が異なることがわかる。 F_1 (190°C) では、MWL を添加した効果はみとめられず、逆に吸水厚さ膨張率が増加する傾向があるが、 F_2 (210°C) では、MWL を添加した効果 (有意差を主張できるほどではないが) がみとめられ吸水厚さ膨張率が減少する

傾向がある。このような現象は、湿潤引張強度の項で考察したと同じ理由づけにより説明できるものと考えられる。Fig. 12 左から、沈着剤にバンドを用いたボードは、硫酸を用いたボードよりも吸水厚さ膨張率の少ないボードを与えることがわかる。

各特性値の総合解析

この実験の目的は、添加 MWL の影響について調べることであるからこの点について総括的考察をすることにした。

添加 MWL の効果は、沈着剤にバンドを用いるか硫酸を用いるかにより異なることがわかった。この

点については、各特性値について種々の検討を加え、かなりくわしく考察を試みた。硫酸バンド（バンド）は、繊維板工業においてフェノール樹脂等のサイジングにおける沈着剤として、普通に使用されているので、バンド沈着における添加 MWL の効果について考察することにする。

添加 MWL は、ボードの強度的性質の向上に寄与した。このことは Fig. 9 の比引張強度の効果グラフ、Fig. 10 の湿潤引張強度の効果グラフから、MWL の添加率の増加にともなう気乾時、湿潤時両強度の増大として求められる。

添加 MWL は、ボードの耐水性の向上に寄与した。ただし、その寄与の程度は僅少であった。このことは Fig. 11 の吸水率の効果グラフ、Fig. 12 の吸水厚さ膨張率の効果グラフから、MWL の添加率の増加にともなう吸水率、吸水厚さ膨張率の減少として求められる。

このように、添加した MWL は、ボードの形成にさいし、強度の向上と耐水性の向上を同時に達成する添加物として関与するところの特徴のある効果を示している。このように、強度の向上と耐水性の向上を同時に達成する添加剤として、この工業で一般に認められているものは石炭酸フェノール樹脂である、黒木ら⁸⁾の研究によれば、サイズ剤としてのフェノール樹脂は強度の向上、とりわけ湿潤時強度の向上、この実験では測定しなかったが繰返し吸水脱水試験における回復強度の向上、耐水性の向上に寄与することを明らかにしている。

添加物としてボードに添加した MWL（天然リグニン）は、熱圧成板工程において、水—熱系の作用を受けてボードの材質形成に参与し、ボード材質にフェノール樹脂同様、補強、耐水性付与の効果をおよぼすものであることがわかった。

しかしながら、繊維板工業において普通に使用されているパルプは、解繊工程ですでに水—熱系の作用を受けているので、そのパルプが含有するリグニンは化学的変質をしているものと考えられ、天然リグニン（MWL）とはその性質を異にするものと思われる。それゆえに、パルプ中のリグニンが、MWL 同様の寄与を示すかどうかについて、この実験結果から直ちに推測することは困難である。

特性値間の関係

予備実験では、Fig. 6 に示すように、メタノール可溶物—吸水率間、メタノール可溶物—吸水厚さ膨張率間、メタノール可溶物—湿潤引張強度間には、高度に有意な相関関係が認

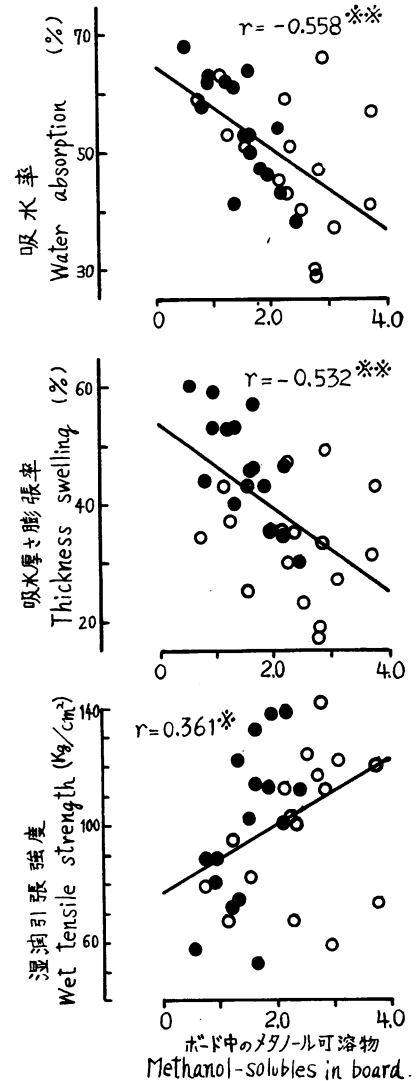


Fig. 13 吸水率、吸水厚さ膨張率、湿潤引張強度とボード中のメタノール可溶物間の関係。

The relationship between the methanol-solubles in boards and the water absorption, the thickness swelling, the wet tensile strength.
● Data from preliminary experiment
○ Data from main experiment.

められた。主実験において、添加 MWL はメタノール可溶物として測定されており、この MWL は吸水率、吸水厚さ膨張率、湿潤引張強度等に寄与することが Fig. 8~12 で明らかにされたので、予備実験のときと同様に、これら特性値間の相互関係の強さをみるため散布図をかき、相関係数を計算して、Fig. 13 に表示した。この散布図と相関係数は予備実験のデータ（散布図中の黒丸印）も一緒にして求めたもので、Fig. 6 との比較を試みている。

メタノール可溶物—吸水率間には、中位の負の相関があり、検定で高度に有意であり、その相関係数は $r_0 = -0.558$ 、寄与率31.2%であった。メタノール可溶物が増加するにつれて吸水率が減少するという関係が認められるが、添加 MWL を源泉とするメタノール可溶物のなかには、吸水率の減少に寄与しないものがあるので、寄与率はあまり大きくない。ここで用いている寄与率は、これらの特性値間に回帰直線を設定したとき、この回帰直線の有効性の測度として評価するもので、回帰直線を設定したことによりどれだけ誤差を少なく、 x （メタノール可溶物）より y （他の特性値）が推定できるかを意味する。ゆえに寄与率100%ということは、ほとんどすべての点が回帰直線上にあることで回帰直線からのバラツキがゼロであることを意味する。すなわち、設定された回帰直線がきわめて有効であったことを意味する。

メタノール可溶物—吸水厚さ膨張率間には、中位の負の相関があり、検定で高度に有意である。その相関係数は、 $r_0 = -0.532$ 、寄与率28.3%であった。メタノール可溶物が増加するにつれて、吸水厚さ膨張率が減少するという関係が認められる。吸水率と同様に、添加 MWL を源泉とするメタノール可溶物の中には、吸水厚さ膨張率の減少に寄与しないものがあるので寄与率はあまり大きくない。

メタノール可溶物—湿潤引張強度間には、弱位の正の相関があり、検定で有意である。その相関係数は $r_0 = 0.361$ 、寄与率13.1%であった。メタノール可溶物の増加につれ湿潤強度が増大するという関係が認められるが、MWLを源泉とするメタノール可溶物のなかには湿潤強度に寄与しないものもあるので、寄与率はかなり小さい。

Fig. 6 では、寄与率は図表の上から順に53.3%、44.4%、37.1%であったから、Fig. 13 における31.2%、28.3%、13.1%よりはるかに高い寄与率を示していることがわかる。Fig. 13において、メタノール可溶物（%）の多い割に耐水性の低いものを異常点として2~3個除外すれば、Fig. 6 同様の寄与率を有する回帰直線の設定が可能となるものと推測される。

メタノール可溶物—比引張強度間には、有意な相関関係は認められなかった。

以上のように、特性値間に相関関係が認められても、相関は、特性値間の相互関係の強さを求めたもので、相互関係の性質を求めたものではないから、これらの結果からこれら特性値間に因果関係があると結論することはできない。しかしながら、各特性値についての統計的解析および考察から、ボードのメタノール可溶物と、ボードの耐水性との間には因果関係があるのではないかと考えられるので、パルプのメタノール可溶物やパルプの化学的成分との関連などの点から、因果関係があるのかもどうかについて、今後研究する予定である。

摘 要

この実験は、湿式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⁽²³⁾⁽²⁴⁾においては、ハードボードの性質はボード用パルプ中のヘミセルロース特に5%NaOH可溶

性ヘミセルロースによって顕著な影響をうけることを報告した。

本報においては、ハードボードの性質におよぼすリグニンの影響を調べるため、K Pのボード原質へのリグニンの添加に関係する2つの実験を行なった。

両実験は、2nd 要因系の統計的わりつけにより、それぞれ2部の要因実験 (L_8) の直和 ($L_8 \oplus L_8$) によって行なった。予備実験を意味する1実験 (Table 1) は、K P黒液¹¹⁾ から調製したK Pリグニンの添加に関連し、主実験を意味する他の実験 (Table 7) は、V. M. REZNIKOV and G. D. PONUROV¹⁹⁾ の修正による Björkman¹⁾法によってブナ (beech, *Fagus crenata* BLUME) 木粉から調製した Milled Wood Lignin (MWL) 添加に関連している。

つぎのような結果が得られた。

I. 予 備 実 験

得られた結果は、Table 2 から Table 6 までおよび Fig.1 から Fig.6 までに表示した。

この実験で製造したボードは、0.38~0.41mm (平均0.39mm) の厚さを持ち、0.89~1.04 (平均0.96) の比重をもっていた。

この実験結果の統計的解析から多くの情報が得られ、その情報は、主実験の遂行にさいして基準の確立に効果的に役だった。

II. 主 実 験

得られた結果は、Table 8 からTable 12 まで、および Fig.7 から Fig.12 までに表示した。

この実験で製造したボードは、0.36~0.46mm (平均0.40mm) の厚さを持ち、0.94~1.09 (平均1.01) の比重をもっていた。

添加したMWLは、ハードボードからメタノール可溶物として抽出された (Table 8, Fig.8)。そしてこの結果から添加したMWLの retention は30%以上と推定した。

硫酸バンドを使用した場合、添加したMWLはハードボードの比引張強度の増加 (Table 9 Fig.9)、湿潤引張強度の増加 (Table 10, Fig.10) および吸水率の減少 (Table 11, Fig.11) に貢献した。

上述の結果から、添加したMWLは、あたかもハードボードで使用するフェノール樹脂サイジング剤のように、繊維間結合の程度の増大に影響して、ハードボードの強度と耐水性の平行的増大に貢献したものと考えた。

III. ハードボードの特性値間の関係

予備実験と主実験の両方のデータから、関連の度合を調べるため、ボード中のメタノール可溶物 (X) と吸水率 (Y)、吸水厚さ膨張率 (Z)、湿潤引張強度 (W) 間の関係は Fig.13に、散布図と相関係数により示した。

X と Y 間、 X と Z 間の相関は、1%有意水準であり、 X と W 間の相関は、5%有意水準で有意であった。

回帰直線は、ボード中のメタノール可溶物の増加につれて耐水性の増大を示しているけれども、添加したMWL源泉とするメタノール可溶物の一部が、これらの性質に対し効果がないために、寄与率はむしろ貧弱であった。

文 献

- 1) BJÖRKMAN, A.: Studies on Finely Divided Wood. Part 1, Extraction of Lignin with Neutral Solvents. Svensk Papperstidning, **50**, 13, pp. 477~485, (1956)
- 2) CASEY, J. P.: Pulp and paper, Interscience Publishers, Inc., New York, **1**, pp. 516~582, (1952)
- 3) CHAMBERS, A. and J. D. SHIMMINS: Problems in the sizing of hardboard. APPITA, **13**, 6, pp. 178~185, (1960)
- 4) GORING, D. A. I.: Thermal Softening of Lignin Hemicellulose and Cellulose, P.P.M.C., **64**, 12, pp. T-517~527, (1963)
- 5) GUPTA, P. R., A. REZANOWICH and D. A. I. GOING: The Adhesive Properties of Lignin. P.P.M.C., **63**, 1, pp. T-21~30, (1962)
- 6) GUSS, C. O.: Acid hydrolysis of waste wood for use in plastics. F. P. L. Madison, Wis., Report No. R1481, (1945)
- 7) 川村一次・樋口隆昌: 種々な植物より得られるリグニンの性質に関する研究 (第2報), 赤外線吸収曲線について, 木材学会誌, **10**, 5, pp. 200~206, (1964)
- 8) 黒木康雄・ほか2名: 人造繊維板に関する研究 (第7報), ファイバーボードの諸性質に及ぼす含水率およびサイジングの影響, 京都大学, 木材研究所, 木材研究, **22**, pp. 14~23, (1959)
- 9) MASON, W. H., R. M. BOEHM and G. D. SIMPSON: "Double-activation" process of marking hard fiber board. U. S. Patent, No. 2317394, April, 27, (1943)
- 10) MCGOVERN, J. N., K. J. BROWN and W. A. KRASKE: Experiments on Water and Steam Cooking of Aspen. Tappi, **32**, 10, pp. 440~448, (1949)
- 11) MEREWETHER, J. W. T.: The Precipitation of Lignin from Eucalyptus Kraft Black Liquors. Tappi, **45**, 2, pp. 159~163, (1962)
- 12) 新納 守・ほか3名: 湿式法によるハードボードの製造試験, 北林指導所月報, **108**, pp. 16~26, (1961)
- 13) 新納 守・ほか3名: シラカバパルプを原料としたハードボード製造条件の検討, 北林指導所月報, **110**, pp. 4~11, (1961)
- 14) 新納 守・ほか3名: ラワンパルプを原料としたハードボード製造条件の検討, 北林指導所月報, **111**, pp. 11~15, (1961)
- 15) 新納 守・ほか3名: ニレパルプを原料としたハードボード製造条件の検討, 北林指導所月報, **117**, pp. 12~18, (1961)
- 16) 新納 守・ほか3名: 温式法のハードボード製造に於ける市販石油樹脂サイズの検討, 北林指導所月報, **119**, pp. 8~14, (1961)
- 17) 新納 守・ほか3名: カラマツパルプからの繊維板製造試験, 北林指導所月報, **145**, pp. 14~16, (1964)
- 18) 岡部次郎: パルプ排水の利用, 紙工技協紙, **16**, 133, pp. 155, (1962)
- 19) REZNIKOV, V. M. and G. D. PONUROV: On the lignin obtained from the wood of Siberian

- spruce by Björkmans method, Journal of Applied Chemistry of the USSR, **36**, 5, pp. 1017~1022, (1963)
- 20) SCHWARTZ, S. L.: Hardboard from Red Alder and from a mixture of slow-growth southern Oaks. F. P. L. U. S. Dep. of Agri. Madison, Report No. 2125.
- 21) SINCLAIR, G. D.: Fatty Acid Sizing of Hardboards. Tappi, **47**, 9, pp. 579~583, (1964)
- 22) 祖父江 寛・福原節雄: 天然リグニンの赤外線吸収 スペクトル, 工業化学雑誌, **61**, 9, pp. 1070~1073, (1958)
- 23) 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), 原料の化学的成分の影響 (III), 林試研報, **138**, pp. 85~106, (1962)
- 24) 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4報), 原料の化学的成分の影響 (IV), 林試研報, **162**, pp. 89~110, (1964)
- 25) 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), 原料の化学的成分の影響 (II), 林試研報, **113**, pp. 119~134, (1959)

**Fundamental Physical and Chemical Research on Raw Materials
for Fiberboard (The Fifth Report).
Effect of the chemical components in the raw material. (V)**

Iwao SUZUKI

(Résumé)

The purpose of this work is to ascertain the relationship between the chemical components in raw materials and the properties of hardboard produced by the wet process.

In the previous reports²³⁾²⁴⁾, we reported mainly that the properties of hardboard were remarkably influenced by hemicellulose, especially 5% NaOH-soluble hemicellulose contained in the pulp.

In order to study the influence of lignin on the properties of hardboards, the author carried out two experiments concerning the addition of lignin to board stock made of sulphate pulp (KP).

These experiments were conducted by the statistical plans of 2ⁿ factorial series and by the combined analysis ($L_8 \oplus L_8$) of two parts factorial (L_8) experiment, respectively.

One in the nature of a **preliminary experiment** (Table I) is concerned with the addition of KP-lignin prepared from kraft black liquors¹³⁾ and the other as a **main experiment** (Table 7) is concerned with the addition of Milled Wood Lignin (MWL) prepared from BUNA (beech, *Fagus crenata* BLUME) wood meal according to Björkman's method¹¹⁾ modified by V. M. REZNIKOV and G. D. PONUROV¹⁹⁾.

The following results were obtained.

I. Preliminary experiment

The obtained results are presented in Table 2 to Table 6 and in Fig. 1 to Fig. 6.

The hardboards with thickness of 0.38~0.41mm (mean 0.39mm) and the specific gravity of 0.89~1.04 (mean 0.96) were prepared in this experiment.

Much information obtained by statistical analysis from these results was effectively used to establish a rule for achieving the main experiment.

II. Main experiment

The obtained results are presented in Table 8 to Table 12 and Fig. 7 to Fig. 12.

The hardboards with the thickness of 0.36~0.46mm (mean 0.40mm) and the specific gravity 0.95~1.06 (mean 1.01) were prepared in this experiment.

MWL added were determined as methanol-solubles from hardboards (Table 8, Fig. 8) and the retention of MWL added to board was estimated to be over 30 percent.

In the case of alum used, MWL added contributed to an increase in the specific tensile strength (Table 9, Fig. 9) and the wet tensile strength (Table 10, Fig. 10) as well as to a decrease in the water absorption (Table 11, Fig. 11) of hardboards.

From the above results, it seem that MWL added contributed to an increase in both strength and water resistance properties of hardboards, owing to the effect of increasing the degree of inter-fiber bonding such as the phenolic resin agent⁸⁾ in hardboards.

III. The relationship between the methanol-solubles in board and the properties of hardboards.

To show the degree of association from both data of the preliminary and the main experiment, the association between the methanol-solubles in board (X) and the water absorption (Y), the thickness swelling (Z), the wet tensile strength (W) were given by the scatter diagram and the correlation coefficient in Fig. 13.

The correlation between X to Y and between X to Z were significant at 1% level of confidence, while the correlation between X to W were significant at 5% level of confidence.

Although the linear regression line shows that the water resistance properties increase with methanol-solubles in hardboards, the percentage of correlation coefficient was rather small owing to less effectiveness of a part of the methanol-solubles from source of MWL added to these properties.