

## ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究 第2報

### ハードボードの熱圧における繊維成分の挙動について(その1)

高 村 憲 男<sup>(1)</sup>

#### 1. 緒 言

第1報<sup>1)</sup>に述べたごとく、ハードボード製造の最も重要な工程の一つである熱圧工程において、ボード形成の過程は木質繊維と水の熱化学的反応としてとらえられねばならないことは当然であるが、この反応に基づいて現われるボード形成上の重要な現象は、繊維の固有強度の変化・繊維の弾性的および塑性的変形、繊維間結合の生成と変化にあると考えられる。実際の製造技術では、接着剤・耐水剤などの添加が行なわれているが、これらは木質繊維との結合性の問題として取り上げるべき性質のものであるから、ここでは論じないこととする。

さてボード形成の問題を取り上げる場合には成分の量的・質的变化とその反応性、繊維の形態的特性と成分の分布、繊維の粘弾性・水分拡散性と膨潤性などの物性について多くの要因をつかんで掘り下げなければならないであろう<sup>2)</sup>。紙パルプの研究分野では紙力形成の基礎的な理論づけとして、これらの問題について数多くの研究が進められているので<sup>3)</sup>、これらの知識をボードの分野に適用できる面も多いが、木材と紙パルプの中間的な性質を持つ繊維を用いるボードでは、むしろその内容が複雑であるばかりでなく、紙の場合に比し高温高圧処理を施して成形するハードボードでは、紙とはかなり異なった要因と反応のあり方を検討しなければならないと考えられる。木質繊維中のリグニンおよびヘミセルロースのボード形成に与える影響を論じた報告はすでに数編が見られるが、その多くは主成分の量的変化を求めたもの<sup>4)5)</sup>、また繊維試料の脱リグニンあるいは脱ヘミセルロースの影響を調べたものなどが多く<sup>6)7)8)9)</sup>、これらの結果から繊維間結合の機構を論じている。これらを要約するとリグニンは繊維間結合に関与しないか、むしろ結合を阻害することも考えられるが、その撥水性によってボードの耐水湿性に寄与していると推論したものが多く<sup>10)11)</sup>。またヘミセルロースが繊維間結合形成の主役であるとする論議が多く、その機構のひとつとして熱化学的变化による接着性物質の生成に眼を向けた考察が多く見られる<sup>12)13)14)</sup>。

前報において著者はパルプフリーネス、ファイバーマットの含水率、熱圧の温度・圧力・時間などの要因別にボードを調製し、製品材質との関係について検討したが、各要因ともに高水準となるほどボードの密度が増し、強度・耐水性ともに向上することが認められた。しかし、温度については196°Cに達した場合には強度はすでに下降しはじめることが注目された。本報ではこれらの機構を解析する方法の一つとして、上記の調製ボードを試料とし、繊維の固有強度の変化を推測するためのセルロース重合度の測定、および繊維成分の加水分解反応による有機酸の生成量を求めた結果を報告し、考察を加えたい。

なお、本研究の計画および実行にあたり、終始懇切なるご指導を賜わった当场林産化学部長米沢保正博

(1) 林産化学部林産化学第3科繊維板研究室

士に対し、衷心より謝意を表するものである。

## 2. 実験方法

### 2-1. 供試材料

前報において熱圧成板したボードの曲げ試験終了後の試験片および残板を材料として、これを2~3mm間隔で帯状に鋸断し、ワイリーミル(1/2IP)のスクリーン穴径2mmで粗碎し、さらに穴径1mmで精碎した全粉を分析試料に供した。

### 2-2. セルロースの重合度測定

ボード構成上の一要素である繊維の固有強度の熱圧による変化を検討するには、単繊維の強さを直接測定することが最も望ましいが、きわめて困難である。従来繊維の固有強度とセルロース重合度との間には密接な関係のあることが知られており、紙力に関する分野で多くの研究がなされている。本報ではこれらを参考として、重合度を測定してボード構成上の単繊維強度の占める意義について考察を加えることとした。ここでは粘度測定法を用い、比較的高い値が得られるとされている硝化法を試みた。

#### 2-2-1. ホロセルロースの調製

前報に示した Wise, L.E. のクロライト法によりボード材粉を脱リグニン処理したが、残留リグニン量が2~3%となるごとく処理回数を4回とした。

#### 2-2-2. ホロセルロースの直接硝化による粘度の測定

得られたホロセルロースをただちに硝化处理して、そのアセトン溶液の粘度を測定することを試みた。

##### (a) MITCHELL の混酸の調製<sup>15)</sup>

2l 容フラスコに硝酸 1,000g を入れ、氷浴中で冷却しつつ、無水リン酸 404g を徐々に加えながらひんぱんにかきまぜる。添加を終わったら 100cc 容ビーカーで口をおおい、冷凍室内(約+2°C)で1昼夜放置し熟成せしめる。これを 1G2 ガラスフィルターで減圧濾過し、濾液をガラス鐘内の受器に捕集する。得られた混酸は着色瓶に入れて冷蔵し、2~3 日間以内の間に使用する。

混酸の組成は  $\text{HNO}_3$  64%,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  26%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  10% である。

##### (b) 硝化

300cc 容広口瓶に MITCHELL の混酸 200cc をとり、氷浴中で冷却しつつ、真空乾燥により完全に脱水した試料 2g を徐々に加えてひんぱんにかきまぜる。5時間硝化した後、手早く試料を 1G2 ガラスフィルターに移して濾過後、濾過瓶をとり替えて少量の純水で試料をすべてフィルター上に捕集する。

3l 容ビーカーに純水 2,000cc をとり、かきまぜつつフィルター中の試料を手早く投入して30分間洗浄し、これをさらに繰り返した後、試料を綿布に包み流水中に浸して1昼夜放置する。ついで 500cc 容ビーカーに純水 200cc を入れ煮沸せしめ、これに試料を投入して5分間煮沸した後、フィルターに試料を移し、メタノール中に投入して8時間放置する。メタノールをとり替えてさらに8時間放置してからシャーレ上に移し常温で真空乾燥する。

##### (c) 硝化度の測定<sup>16)</sup>

セルロースが完全に硝化されれば三硝化物が得られ、その窒素含有率が理論上14.15%となる。したがって、硝化处理物の窒素含有率を定量すればその硝化度を知ることができる。

本実験では奥田・塩入式セミマイクロケルダール法装置を用い、硝酸態窒素の定量法であるサルチル酸

・硫酸分解法について、硝酸カリウムを試料として分解条件およびアンモニア吸収液の検討を行なった後、次のごとき処理により良好な結果が得られた。

すなわち、絶乾試料 80mg を精秤して分解フラスコ (200~250cc容) にとり、サルチル酸 0.4g を加え、これに濃硫酸 8 cc を注下し、ひんぱんにかきまぜつつ内容物が完全に溶解するまで常温で放置する。ついでチオ硫酸ナトリウム 1.2 g を投入し直ちに弱火上で加熱をはじめ、発泡と爆挑に留意しつつ徐々に火を強め、白煙の生成が終わるまで加熱する。この後、硫酸カリウム 2.4 g を加え、ふたたび強熱して内容物が完全に無色透明となるまで分解を行なう。

分解終了後、フラスコを密栓し常温まで放冷する。水蒸気蒸留装置の水蒸気発生用フラスコには硫酸およびメチルレッド数滴を加え、常に微酸性を保つようにする。

分解フラスコに純水 60cc を加え、装置に取り付けるとともに、500cc 容コルベンに 0.8% 硼酸水溶液 100cc、指示薬 (プロム・クレゾール・グリーン) の 0.1% メタノール溶液 5 量 + メチルレッドの 0.1% メタノール溶液 1 量) 数滴を加え、これを冷却器の下端が液面下 1 cm の位置に達することく取りつける。このとき液は紫紅色を呈する。

分解フラスコに 35% NaOH 水溶液 80cc を徐々に加えた後、直ちに水蒸気蒸留を始め、留出液が約 150 cc、総量 250cc に達したら受器を冷却管の下端より下げて、さらに 2 分間蒸留する。吸収液は留出液が入るとともに鮮明な青色を呈するが、0.1 N の HCl で液がはじめと同じ紫紅色を呈するまで滴定し、別に試料なしのブランク試験を行ない、次式によって窒素含有量を算定する。

$$\text{窒素 (mg)} = 14.0 \times \text{HCl の規定度} \times (\text{HCl の滴定 cc 数} - \text{ブランク試験の滴定 cc 数})$$

(d) 硝化試料の粘度測定

50cc 容メスフラスコに絶乾硝化試料 10、20 および 30mg を精秤してとり、アセトン約 40cc を加えて完全に溶解せしめ、規定 50cc までアセトンをみだし粘度の測定に供する。30°C に調節された恒温水槽中に Cannon-Fenske 型粘度計を浸し、試液 5cc を入れて流下時間を測定する。

(e) セルロースの重合度

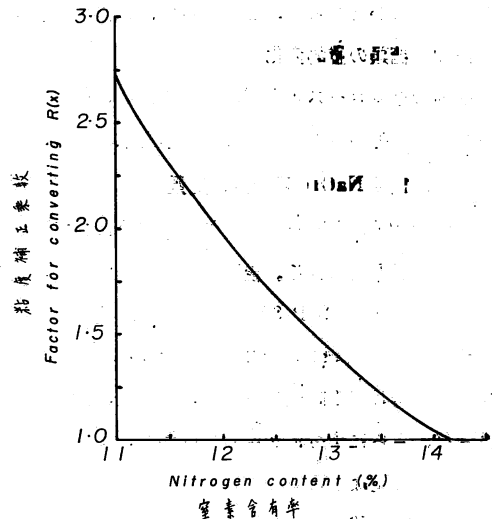
各濃度における相対粘度、比粘度および還元粘度を次式により求める。

$$\eta_r (\text{相対粘度}) = \frac{\text{溶液の流下時間 (sec.)}}{\text{溶媒の流下時間 (sec.)}}$$

$$\eta_{sp} (\text{比粘度}) = \eta_r - 1$$

$$\eta_{sp/c} (\text{還元粘度}) = \frac{\eta_{sp}}{\text{試料濃度 (g/100ml)}}$$

ついで極限粘度を外挿法により求める。すなわち、x 軸に試料濃度、y 軸に還元粘度をとり、3 水準の濃度についての値をプロットし、試料濃度 0 に交わる値を極限粘度 ( $[\eta]_{\infty}$ ) とする。得られた  $[\eta]_{\infty}$  を三硝化繊維素の理論値に補正するため LINDSLEY, C. H. の補正恒数  $R_{(x)}$ <sup>18)</sup> (第 1 図) を乗じ次式によりセルロースの平均重合度を算出する。



第 1 図 硝化セルロースの窒素含有率と粘度補正乗数との関係

Fig. 1 Factor  $R_{(x)}$  for converting intrinsic viscosity at x% nitrogen content to intrinsic viscosity of trinitrate.

$$DP \text{ (平均重合度)} = K \cdot R_{(x)} \cdot [\eta]_0$$

ただし、 $K=100$  (MITCHELL, R. L. による)

以上の方法によりホロセルロースを直接硝化し、セルロース重合度を求めようと試みた結果、硝化時間 5 時間の試料においても窒素含有率 10.89% の低硝化度を示し、アセトン中に多量の不溶解分を生じて粘度測定ができなかった。

#### 2-2-3. 5% NaOH 可溶分除去後のホロセルロースの硝化による粘度の測定

以上のごとく、ホロセルロースの直接硝化では 5 時間後もなお硝化不十分であったが、処理時間を長くするとセルロースの分解が起こることが知られており、次のごとくホロセルロースより 5% NaOH 可溶へミセルロースを溶脱してその残渣を硝化し、粘度測定に供することとした。

##### (a) 5% NaOH 処理<sup>19)</sup>

ホロセルロース風乾約 3g を 300cc 容ビーカーにとり、20°C の恒温水槽内にひたし、これに 5% NaOH 水溶液 90cc を加え、1 時間処理する。処理後 1 G 2 フィルターに移し、残渣は十分に水洗し、10% 酢酸を加えて 4 分間放置後さらに水洗を繰り返し、エタノールおよびアセトンで脱水後、常温真空乾燥する。

濾液はかきまぜつつガラス電極を挿入し、酢酸を滴下して pH を 6.5 に調整する。これを 1.5 倍量のアセトンに加えてへミセルロースを沈殿せしめ、遠心分離して捕集し、75% アセトン水溶液で 5 回、アセトンで 5 回洗浄後、エーテルで 2 回処理し常温真空乾燥する。

##### (b) 硝化時間の決定

ホロセルロース硝化の結果、最適硝化時間の検討が必要であることが認められたので、前述の方法により硝化温度 0°C で硝化時間を 1, 2, 3, 5 および 8 時間の 5 水準として処理し、粘度および窒素含有率を求めた結果、後述のごとく硝化時間 2 時間で最高の重合度が得られ、それ以上の時間では急激に低下することが明らかとなった。したがって、以後の試料はすべて 0°C で 2 時間処理し、粘度測定に供した。

#### 2-3. 糖類の量的変化

前述のセルロース重合度の測定のための前処理においてホロセルロース、5% NaOH 可溶へミセルロースおよびその残渣について各収率を求め糖類の量的変化を検討することとした。

#### 2-4. 1% NaOH 可溶分の定量

1% NaOH 水溶液に溶出される成分としてはへミセルロース、リグニン、油脂および樹脂の一部、有機酸などが考えられる。後述の有機酸の定量との関連性からも 1% NaOH 可溶分の定量が必要と考え、日本工業規格 (JIS P 8006—1959) にしたがって定量を実施した。

すなわち、試料 2g を 200cc 容コルベンにとり、沸騰水浴中にひたし、1% NaOH 100cc を加え空気冷却管を付して 1 時間処理する。処理後、残渣をフィルターに移し、熱水 300cc、10% 酢酸 50cc を用いて洗浄後、さらに十分に水洗して乾燥し、恒量を求めて重量減少量を計り、これを 1% NaOH 可溶へミセルロースと見なす。

#### 2-5. 有機酸の定量

熱圧に際してまず考えられる反応は水分存在下における繊維成分の熱加水分解である。この反応を起点としてボード形成に関与する反応が進行するものと推測される。本実験で調製したボードの吸水試験後の水が、かなりの酸度を示すことが認められ、かつマットの水分および熱圧条件などによる相違が見られるので、これを詳細に検討するため、エーテル抽出後真空蒸留法により揮発性および不揮発性有機酸を定量

した<sup>20)</sup>。すなわち、ソックスレー抽出装置を用い、円筒濾紙に試料 3g をとり、脂肪瓶に 1% NaOH 25cc をあらかじめ加え、エーテルで 8 時間抽出を行なう。エーテル回収後に NaOH 溶液に純水を加えて 100cc とし、その 10cc をとって 0.1 N HCl で滴定する。別にプランクテストを行ない、その滴定数から本測定での滴定数を差し引いた値を、NaOH 消費量として全有機酸を酢酸に換算して求める。

ついで NaOH 水溶液の残り 80cc に硫酸を加えて pH4~4.5 とし、純水で 100cc に希釈し、これを 50°C 以下で減圧蒸留し、留出液は受器を塩水浴中で冷却しつつ完全に捕集する。蒸留フラスコの内容物が乾固したら純水 50cc を加えてふたたび減圧蒸留し、これを 4 回繰り返す。全留出液を集めて 0.1 N NaOH で滴定し、これを揮発性有機酸として酢酸に換算し算出する。

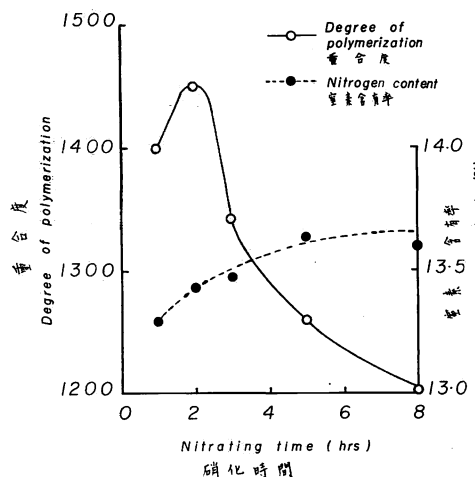
### 3. 実験結果と考察

#### 3-1. セルロース重合度の変化

##### 3-1-1. 硝化時間の決定

5% NaOH 可溶のヘミセルロースを除いたホロセルロースの最適硝化時間の検討を加えた結果は第 2 図に示すごとく、硝化度(窒素含有率)は処理時間とともに漸増するが、5 時間で實際上可能な限度と思われる 13.6% に達する。これに比し 5% NaOH 処理を行なわない場合には、5 時間の処理でも窒素含有率が 11% に達しないことから見ると、ホロセルロースでは比較的低分子量の非結晶質ヘミセルロースが細胞膜の表面をおおい、これがセルロースの硝化を阻害するもののようにも推察される。これに対し、平均重合度は処理 2 時間で最大値を与え、これ以上の時間では分解が著しくなることが認められる。以上の結果に基づき以後の実験では硝化時間を 2 時間に設定した。得られた粘度および平均重合度は第 1 表のとおりである。

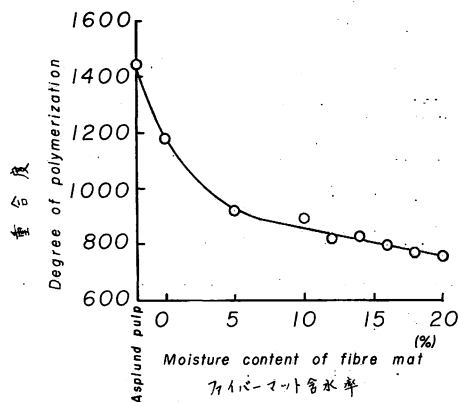
##### 3-1-2. ファイバーマット水分の影響



第2図 セルロース平均重合度におよぼす硝化時間の影響

Fig. 2 Effect of nitrating time on an average degree of polymerization of cellulose.

熱圧直前のマット水分量がボード形成にきわめて大きな影響をおよぼすことはすでに明らか



第3図 ファイバーマット含水率とボード中のセルロース平均重合度との関係

Fig. 3 Relationship between a degree of polymerization of cellulose in board and a moisture content of fibre mat.

第1表 ボードのセルロース重合度測定結果

Table 1. Average degree of polymerization of cellulose in various boards.

		窒素含有率 Nitrogen content (%)	$R_{(\infty)}$	極限粘度 Intrinsic viscosity	重合度 Degree of polym- erization
試料パルプ (マツアスプルンドパルプ) Asplund pulp of pine		13.43	1.25	11.60	1,450
ファイバーマット含水率 Moisture content of fibre mat	0	13.55	1.20	9.83	1,180
	5	13.57	1.19	7.73	920
	10	13.59	1.19	7.48	890
	12	13.58	1.19	6.89	820
	14	13.79	1.12	7.41	830
	16	13.80	1.11	7.30	810
	18	13.77	1.12	6.88	770
20	13.82	1.10	6.91	760	
パルプフリーネス Pulp freeness (Defibrator free.)	12	13.45	1.24	8.23	1,020
	21	13.43	1.25	7.28	910
	48	13.37	1.28	5.70	730
	93	13.19	1.35	5.11	690
熱圧温度 Pressing temperature	140	13.37	1.28	9.53	1,220
	160	13.49	1.23	8.05	990
	180	13.79	1.12	7.41	830
	196	13.53	1.21	4.88	590
熱圧圧縮力 Pressing pressure	10	13.00	1.43	7.48	1,070
	30	12.87	1.50	6.53	980
	50	13.79	1.12	7.41	830
	70	12.98	1.44	5.76	830
熱圧時間 Pressing times	5	13.13	1.37	8.69	930
	10	13.79	1.12	7.41	830
	15	13.05	1.41	5.53	780
	20	12.92	1.47	4.90	720

なところで、水分の増加にともない強固なボードが形成される。しかし、第3図に示すごとくセルロース重合度は水分増加につれてしだいに減少し、特に低含水率領域での減少が著しい。一般にセルロースが容易に熱崩壊することはよく知られているが、これに水分が大きく影響する理由として考えられるのは繊維に対する水分の可塑的効果によるマットの密度増加にともなう熱伝導性の上昇と伝導距離の短縮、水分の高熱伝導性および後述の加水分解生成物である有機酸による崩壊作用などがあるが、重合度の低下は繊維の固有強度の低下を意味するものとすれば、熱圧工程でのボード形成に際してファイバー自身の強さはしだいに減少することはあっても、不変ではあり得ないと見てさしつかえないであろう。

紙力の研究分野での成果によれば、平均重合度が1,600から700に低下しても繊維の強さは、さほど下らないが600に減少すると著しく弱くなり、さらに250に低下するとほとんど強さが認められなくなるとされている<sup>21)</sup>。

したがって、ここで得られた重合度の範囲では繊維の固有強度の減少はさほど大きくないとも受け取られるが、少なくともボード構成の一要素であるところの単繊維強度は、熱圧により減少の方向をたどり、強度形成に対しては負に作用するに違いないと考えられる。

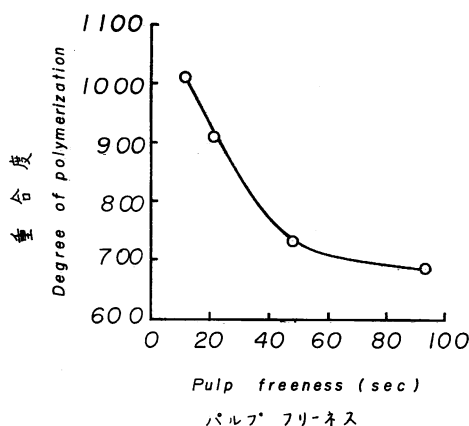
それにもかかわらず、ボードの材質が水分量に比例して強化されることから、ハードボードの熱圧成板工程における繊維間結合の生成と増加が、構成繊維の固有強度よりもより支配的にボード形成に関与する領域があると考えることができよう。

繊維間結合力の種類として挙げられるのは、機械的摩擦力および化学的接着力とがあるが、いずれもその強さを論じる場合には繊維間の接触面積の大小と、単位接触面積あたりの結合力の大小とを考えなければならぬ。またこれに加えて、組織中に残存するであろう内部応力の作用も同時に考えに入れてみなければいけないであろう。一般的に製品密度の増大は、繊維間接触面積の増加に比例すると考えても大きな誤りはないと思われる。ただし、ある場合には繊維のつぶれによる密度の増大もあるから、厳密にはこの部分をさし引いて考える必要があるが、ここではこれを分離解析することは困難である。強度の比較をする場合に密度の影響を消去する簡易な方法として、強さを比重で除した比強度と称する値を経験的に用いることが多い。その理論的根拠は必ずしも明確ではないが、単位強さの一応の尺度として使用できるものとするれば前報に示したごとく水分増加に比例して比強度も増加していることが認められる。したがって、マット水分の増加によって繊維間接触面積が増すと同時に、繊維間の単位結合力も増大することにより単繊維強度の低下分を十分に補って、強固なボード形成が達成されるものと考えられる。セルロース重合度の低下はまた繊維の剛性を低下せしめ繊維間接触面積増加の一助因となることも確かであろう。

3—1—3. パルプフリーネスの影響

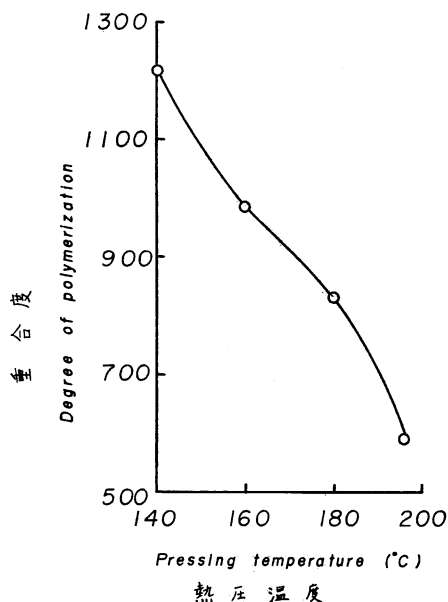
第4図に示すごとく、叩解のすすんだパルプからのボードほど重合度の低下が顕著に見られる。重合度低下の理由としては、リファイニングによる機械的な重合度低下が起こることを当然前提にしなければならぬが叩解によって繊維の可塑性が増し、熱圧に際して熱伝導効果が増大すること、叩解によって繊維細胞の中間層、第1次膜などの開裂・離脱を生じ、主要膜層である第2次膜の露出が増し<sup>22)</sup>、直接熱分解を受けやすい形態になっていることなどが考えられる。

ボード材質がこれとは逆に改善される点では、マット水分と同様に叩解が繊維間結合力形成に有利に働き、繊維強度の低下を十分に補っていることが推測されるが、活性表面積の増大も一因として考えられる。



第4図 パルプフリーネスとボード中のセルロース平均重合度との関係

Fig. 4 Relationship between a degree of polymerization of cellulose in board and a pulp freeness.



第5図 熱圧温度とボード中のセルロース重合度との関係

Fig. 5 Relationship between a degree of polymerization of cellulose in board and a hot pressing temperature.

3—1—4. 熱圧条件の影響

ファイバーマットの含水率を14%として、熱圧温度・圧力および時間の検討を加えた試験板についてセルロース重合度を求めた。

(a) 熱圧温度の影響 (第 5 図)

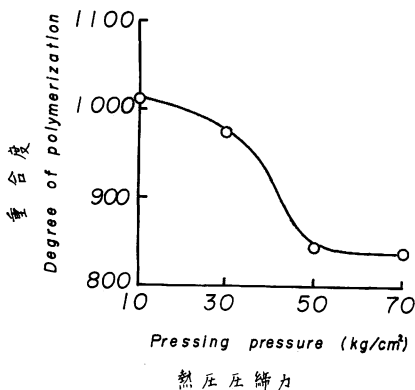
熱盤温度の上昇につれて重合度は急激に低下し、本実験では温度 10°C ごとに約 100 程度変化し、最高温度 196°C では 600 以下に低下している。これに対しボードの比強度は 180°C まで急激に増し、196°C に達するとかなりの低下を見せている。重合度がこの程度に低下すると、前述のごとく単繊維強度は著しく劣化するものと見なされるので、これがボード比強度の低下の一原因となることが十分に推測できる。しかし前報に示したごとく、マットが無水の場合には 196°C でもボードの比重および強度がきわめて低いことから見て、セルロースの熱崩壊に対する水分の影響がきわめて大きいことが指摘される。

ボードの耐水性は温度上昇とともに一方的に改善されるが、一般に木材・紙などの木質材料において、その寸度安定性・湿潤強度などの改善法のひとつとして熱処理が有効であることが知られている<sup>29)</sup>。その反応機構についても多くの報告が見られるが、セルロース分子間の架橋結合の生成、細胞膜の角質化、樹脂状物質の形成などが推論されている。本実験で調製したボード材粉の X 線解析を求めた結果によれば、マット水分の増加、熱圧温度および圧力の上昇にともないセルロースの結晶配列性が良好となることが認められ、特に水分の影響が顕著に見られる。すなわち、平均重合度は低下するにもかかわらず、中間領域での再結晶化が起こり、これが上記の理由に加えて耐水湿性の改善の一因となりうることも考えられる。またヘミセルロース・リグニンなどによる繊維間結合の増加と、その水に対する安定化が吸水性の低下に大なる役割を果たすことは当然である。

(b) 熱圧圧力の影響 (第 6 図)

圧力の増加につれて重合度は低下するが、50kg/cm<sup>2</sup> 以上ではほとんど変化が見られない。

また特に低圧力の場合は、単なる圧力効果のみならず水分の逃散の影響も加わるため、本結果から圧力効果についての解析を行なうことはむずかしいが、圧力の増大につれてマットの圧縮度が増して熱伝導率が大きくなり、伝導距離が短縮されるとともに水分の逃散も減少することによりマットへの熱供給が大きくなり、セルロースの熱崩壊が促進される。繊維は弾性変形から塑性変形へと移行し、かなりの不可逆的な変形を起こし繊維間の接触面積が増大する。圧力 70kg/cm<sup>2</sup> の場合でも重合度は 800 以上を示すことから、この程度では単繊維強度の低下はさほど大とは思われない。したがって、圧縮圧力は主として繊維間接触面積の増大に寄与するものと見なして良いのではなからうか。



第 6 図 熱圧圧縮力とボード中のセルロース平均重合度との関係

Fig. 6 Relationship between a degree of polymerization of cellulose in board and a hot pressing pressure.

(c) 熱圧時間の影響 (第 7 図)

平均重合度は熱圧時間にほぼ直線的に比例して低下し、20分間では約 700 まで減少するがボード材質はなお向上をつづける。前述の熱圧温度の項では 196°C で 600 以下となり、ボード強度も低下の傾向が見られたこととあわせ見ると、ボードの強度低下に顕著な影響



を与える平均重合度の限界点は600~700の間にあるとの推測もできるがなお検討を要する。

以上、熱圧条件の検討を総括すると、本実験ではファイバーマットの含水率が比較的低い、両面を平滑な当板でおおって熱圧する方法を用いたので熱圧方式としてはむしろ乾式法に近く、かつ熱圧スケジュールもかなり苛酷な条件と思われるので従来の湿式法に比べると、熱圧中のマット内に起こる物理的・化学的変化が大きいと見なされるが、熱圧の反応機構は本質的には同じものであると見て大きな誤まりはないものと考えられる。したがって、通常のハードボードの熱圧工程ではセルロースの熱崩壊による単繊維強度の低下が、ボード構成因子のひとつとして材質にさほど大きな影響を与えることは少ないであろうことが推測されるが、熱圧条件が著しく苛酷となればその影響が無視できなくなると思われ、ヒートトリーティングにおける反応機構の研究においても同様なことが論じられている<sup>23)</sup>。一般的には熱圧中における繊維間結合力の増大が、ボード形成に支配的な影響をおよぼすものと見なければならず、繊維間接触面積および単位結合力の増加などが最も重要な要因となるであろう。

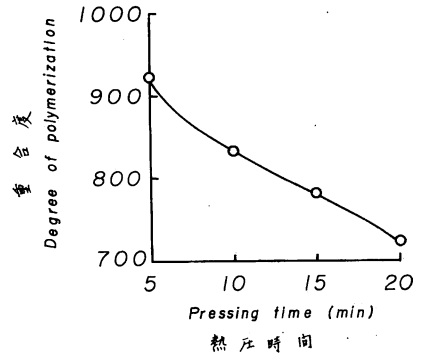
3-1-5. ホロセルロースおよび $\alpha$ -セルロースからのボード成板におけるセルロース重合度の変化 (第2表)

第8図に示すとおり、アスプルンド・パルプからのボードに比較してホロセルロースの場合は熱圧により重合度がかかなり低下し、約650となる。熱圧前の重合度はアスプルンド・パルプと全く同じ値であるにもかかわらず、低下が著しい理由の一つとしては、アスプルンド・パルプではリグニン含量の最も高い中間層、および第1次膜が相当量残存しているものと思われるが、これを脱リグニン処理することにより、セルロース含量の高い第2次膜が露出され、熱圧によるセルロースの熱崩壊を受けやすい形態となること

第2表 アスプルンドパルプ、ホロセルロースおよび $\alpha$ -セルロースの熱圧によるセルロース平均重合度の変化

Table 2. Changes in average degree of polymerization of cellulose during hot pressing of Asplund pulp, holocellulose and  $\alpha$ -cellulose.

	窒素含有率 Nitrogen content %	$R_{(\alpha)}$	極限粘度 Intrinsic viscosity	重合度 Degree of polymerization
アスプルンドパルプ Asplund pulp	13.43	1.25	11.60	1,450
同上よりのボード Board from Asplund pulp	13.79	1.12	7.41	830
ホロセルロース Holocellulose	13.43	1.25	11.60	1,450
同上よりのボード Board from holocellulose	13.84	1.09	5.96	650
$\alpha$ -セルロース $\alpha$ -cellulose	13.53	1.21	6.04	730
同上よりのボード Board from $\alpha$ -cellulose	13.74	1.13	4.69	530



第7図 熱圧時間とボード中のセルロース平均重合度との関係

Fig. 7 Relationship between a degree of polymerization of cellulose in board and a hot pressing time.

考えられる。

このようにホロセルロースの場合には、熱圧によるセルロース重合度の低下が著しいことが前報に見られるごとく、ボード材質もアスプルンド・パルプの場合より劣悪である理由のひとつであろうと思われる。

$\alpha$ -セルロースの熱圧前の重合度が非常に低く約730であるが、ホロセルロースから17.5% NaOH 処理を行なう際にセルロースが著しく崩壊するものと思われ、熱圧によりさらに低下して単繊維強度ははなはだしく弱くなることが認められる。さらに繊維間結合の生成もきわめて少ないために、ボード材質はきわめて低質となる。

3—2. 成分の量的変化

3—2—1. ホロセルロース, 5% NaOH 可溶

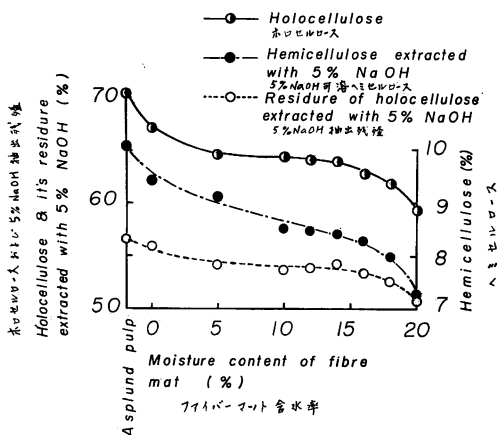
ヘミセルロースおよびその残渣の変化 (第3表)

(a) ファイバーマット水分との関係 (第9図)

水分増加にしたいが、糖類は一方的に減少し、特に水分15%以上での減少が著しくなる傾向が見られるが、比較的低分子かつ非晶質のヘミセルロースの変化・損失が大きいと思われる。すなわち、水分存在下における熱加水分解が行なわれ、単に水分量と糖類との化学量論的關係に比例するのみならず、水分の物理的作用によるマット内の熱供給性の向上も、分解の速度を支配する一因となることが推測される。

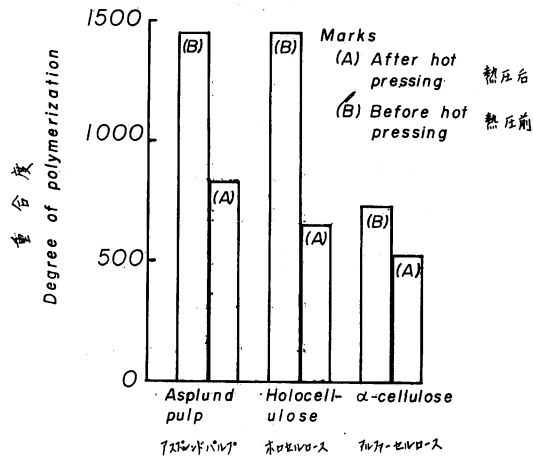
(b) パルプフリーネスとの関係 (第10図)

フリーネスの低下につれ、糖類の減少が見られる



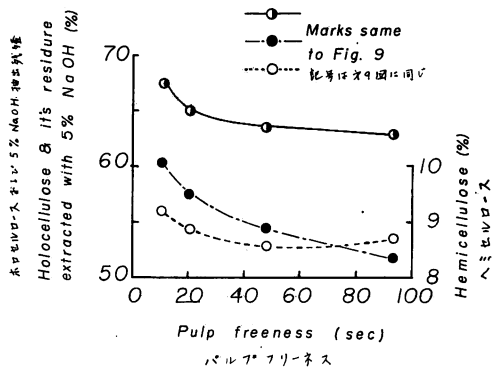
第9図 熱圧による糖類の変化に対するファイバーマット含水率の影響

Fig. 9 Influence of a moisture content of fibre mat on a change of carbohydrates by hot pressing.



第8図 アスプルンドパルプ、ホロセルロースおよびアルファセルロースの熱圧前後におけるセルロース平均重合度

Fig. 8 A degree of polymerization of cellulose before and after hot pressing of Asplund pulp, holocellulose and  $\alpha$ -cellulose.



第10図 熱圧による糖類の変化に対するパルプフリーネスの影響

Fig. 10 Influence of a pulp freeness on a change of carbohydrates by hot pressing.

第3表 熱圧によるボード中の多糖類の変化  
Table 3. Changes in amounts of carbohydrate during hot pressing in various boards.

		ホロセルロース Holocellulose %	5%NaOH可溶 ヘミセルロース Hemicellulose extracted with 5%NaOH %	同左残査 Residue after extraction of holocellulose with 5%NaOH %
試料パルプ (マツアスプルンドパルプ) Asplund pulp of pine		70.44	10.13	56.83
ファイバーマット含水率 Moisture content of fibremat	0	66.90	9.46	55.70
	5	64.84	9.11	54.19
	10	64.20	8.52	53.81
	12	64.18	8.49	54.01
	14	64.15	8.46	54.35
	16	63.01	8.29	53.37
18	62.05	8.00	52.74	
20	59.31	7.32	50.78	
パルプフリーネス Pulp freeness (Defibrat. free.)	12	67.72	10.07	55.82
	21	65.51	9.48	54.31
	48	63.51	8.91	52.94
	93	63.17	8.41	53.38
熱圧温度 Pressing temperature	140	70.04	11.15	57.93
	160	66.26	9.36	55.39
	180	64.15	8.46	54.35
	196	63.34	8.73	52.37
熱圧圧縮力 Pressing pressure	10	66.72	9.67	56.03
	30	64.94	8.94	55.01
	50	64.15	8.46	54.35
	70	62.03	8.05	52.55
熱圧時間 Pressing times	5	65.36	9.21	54.82
	10	64.15	8.46	54.35
	15	63.74	8.34	54.02
	20	61.82	8.83	51.56
ホロセルロース Holocellulose 同上よりのボード Board from holocellulose		100 89.53	14.12 9.11	85.53 79.65
$\alpha$ -セルロース $\alpha$ -cellulose 同上よりのボード Board from $\alpha$ -cellulose		100 99.89	0 0	100 96.30

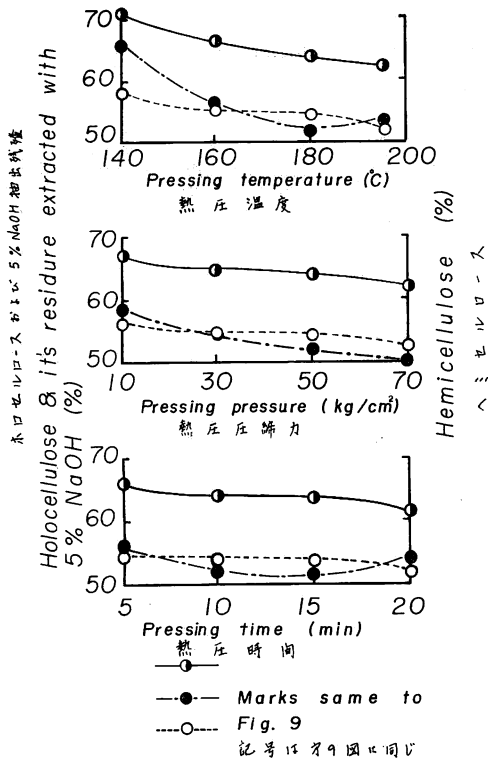
が、繊維の離解がすすむほど分解を受けるべき反応表面積が増すとともに、繊維の膨潤にともなう塑性の増加によりマットへの熱供給性が良くなることも原因のひとつであろう。

(c) 熱圧条件との関係 (第11図)

熱圧温度が180°Cを越えると5% NaOH 可溶ヘミセルロースはむしろ増加の傾向を示し、これに対応して残査の減少がより急激となることが認められる。すなわち、多糖類の低分子化は180°C以上で急速に進行するものと思われ、前述のセルロース重合度の著しい低下とともに、ある限度に達すると繊維間結合のあり方も相当な変化をきたすのではないかと予想される。

熱圧圧力についてはほぼ直線的に圧力に比例して、糖類の減少が認められるが、セルロース重合度の低下が50kg/cm<sup>2</sup>以上でさほど変化しないのに対し、5% NaOH 処理残査はむしろ減少の度を増すように思われる。したがって高圧力では、非晶質部分の低分子化がおもに起こるのではないかと推測される。

熱圧時間15分間以上では5% NaOH 可溶ヘミセルロースは増加しはじめ、これに対応して残査の減少



第11図 糖類の変化におよぼす熱圧温度、圧縮力および時間の影響

Fig. 11 Influence of the hot pressing temperature, pressure and time on a change of carbohydrates.

がやや急となるように思われるが、本実験の範囲ではさほど顕著な傾向が見られなかった。

以上の結果では種々の要因の中で、マツト水分と熱圧温度<sup>24)</sup>とが糖類の変化に最も支配的な影響を与えるものであることがうかがわれ、ボード材質の場合と全く同じ傾向が現われている。

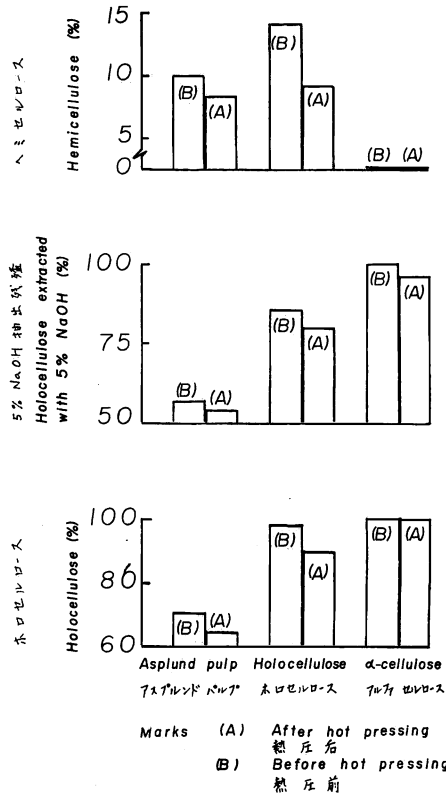
熱圧時の水分および温度が繊維質の挙動と強度形成を決定づける本質的な支配因子であることが、この結果からも容易にうかがいえるが、糖変化の内容と効果については、なお詳細な検討を要する。

(d) ホロセルロースおよび $\alpha$ -セルロースからのボードにおける糖類の変化 (第12図)

ホロセルロースはアスプルンド・パルプに比し、糖類の分解もかなり著しいことがうかがわれ、前述のごとく、形態的に熱分解を受けやすい状態になっていることが原因の一つであろうと思われる。 $\alpha$ -セルロースの場合は熱圧により若干の17.5% NaOH 可溶分を生じるが、5% NaOH 可溶分は全く認められない。すなわち、セルロースの一部が中間的な非晶体まで崩壊するものと推測される。以上の結果から見て、リグニンはその化学性および繊維中における分布性の両面から、熱圧中における糖類の熱分解を抑制する機能的特性があると考えられることもできよう。

3-2-2. 1% NaOH 可溶成分および有機酸の変化

各試料について得られた結果は第4表のとおりである。



第12図 アスプルンドパルプ、ホロセルロースおよびアルファセルロースの熱圧による糖類の変化

Fig. 12 A change of carbohydrates by hot pressing of Asplund pulp, holocellulose and  $\alpha$ -cellulose.

第4表 ボード中の1% NaOH 可溶成分および有機酸  
Table 4. The amounts of materials extracted with 1% NaOH and organic acids in various boards.

		全有機酸 Total org- anic acids	揮発酸 Volatile acids	不揮発酸 Non- volatile acids %	1% NaOH 可溶成分 Extracted with 1% NaOH %
		(酢酸として) (As acetic acid)			
試料パルプ (マツアスプルンドパルプ) Asplund pulp of pine		0.713	0.142	0.571	16.45
ファイバーマット含水率 Moisture content of fibermat	0	0.563	0.150	0.413	15.22
	5	0.466	0.242	0.224	16.66
	10	1.008	0.286	0.722	17.32
	12	2.196	1.649	0.547	18.04
	14	2.306	1.746	0.560	18.43
	16	2.350	1.810	0.540	19.86
	18	2.362	1.884	0.478	20.51
20	3.061	2.371	0.690	20.74	
パルプフリーネス Pulp freeness (Defibrat. free.)	12	2.039	1.491	0.548	18.07
	21	2.376	1.782	0.594	18.50
	48	2.380	2.017	0.363	21.06
	93	2.469	1.958	0.511	21.98
熱圧温度 Pressing temperature	140	1.958	1.683	0.275	18.44
	160	2.075	1.701	0.374	18.70
	180	2.376	1.782	0.594	19.20
	196	3.482	2.853	0.629	19.32
熱圧圧縮力 Pressing pressure	10	1.063	0.518	0.545	17.47
	30	2.132	1.590	0.542	18.08
	50	2.376	1.782	0.594	18.43
	70	2.941	2.204	0.737	19.38
熱圧時間 Pressing times	5	0.724	0.282	0.442	18.10
	10	2.376	1.782	0.594	18.43
	15	1.867	1.353	0.514	17.86
	20	0.562	0.323	0.239	17.21
ホロセルロース Holocellulose		0.162	0.054	0.108	17.07
同上よりのボード Board from holocellulose		0.751	0.362	0.389	21.40
$\alpha$ -セルロース $\alpha$ -cellulose		0.205	0.115	0.090	7.34
同上よりのボード Board from $\alpha$ -cellulose		0.238	0.130	0.108	7.73

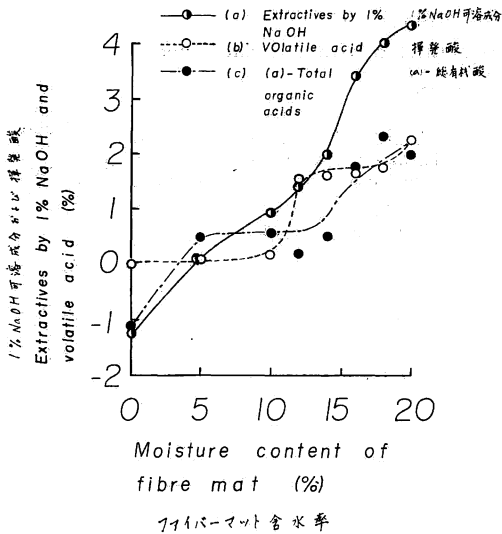
(a) ファイバーマット水分との関係 (第13図)

1% NaOH 可溶成分として得られるのは、ヘミセルロースの一部およびその分解物、リグニンの一部、有機酸、油脂、樹脂などの一部がある。したがって、厳密にはさらに詳細な検討が必要であるが、ここでは熱圧によって生成される可溶成分を知ることが主目的であり、従来より知られているものとしてはヘミセルロースの分解物、およびその2次の反応物、生成有機酸などが主成分と考えられる。

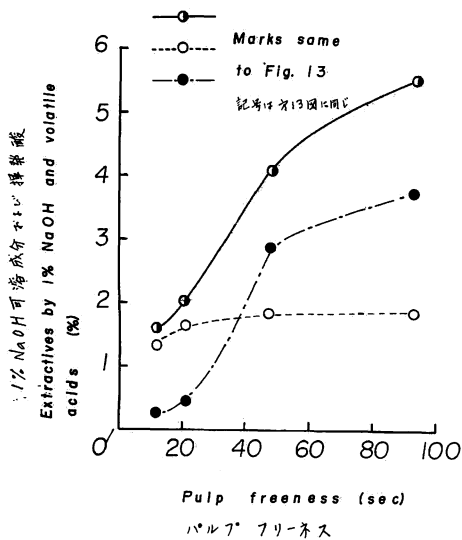
以後の考察では第4表の結果から、熱圧前のパルプ試料の成分含有率を引いた値、すなわち熱圧工程中に形成された1% NaOH 可溶成分および有機酸の変化について図示し、論じることとする。

さてマット水分の増加にしたがい、1% NaOH 可溶成分は、ほぼ直線的に増すが、無水の場合には全く増加が見られない。

また有機酸定量の結果、総酸のなかでは揮発酸が大部分を占め、不揮発酸はきわめて少量かつ実験条件による変化もほとんど認められない。熱圧により生成されるのは主として蟻酸・酢酸などの揮発酸である



第13図 ファイバーマット含水率と熱圧による1% NaOH可溶成分および有機揮発酸生成量との関係  
Fig. 13 Effect of a moisture content of fibre mat on the amounts of extractives by 1% NaOH and volatile acid formed in hot pressing.



第14図 パルプフリーネスと熱圧による1% NaOH可溶成分および揮発酸生成量との関係  
Fig. 14 Effect of a pulp freeness on the amounts of extractives by 1% NaOH and volatile acid formed in hot pressing.

と思われるので、本実験では得られた揮発酸量を酢酸として求めた値について考察をすすめることとするが、マット水分10%以下では酸の生成がほとんど行なわれず、水分10%以上におよぶと急激に酸の生成が活発になることが明らかに認められ、1% NaOH可溶成分中の約半分以上が揮発酸で占められる。このように水分の存在下において生成される酸の起源としては、ヘミセルロース中のアセチル基、カルボニル基、カルボキシル基などの官能基類の離脱反応などがあり、リグニン中の第3級アルコールからの生成の可能性は小さいと推測される。パルプ化機構の研究においても最近糖類の脱アセチル反応が蒸解反応の重要な一段階をなすものであるとの論議が多く、その反応活性化が注目されているが、ボードの熱圧においても揮発酸の生成により、その脱離部分が活性化され、新たな反応の起点として作用することが推測される。また生成酸は加速的に加水分解反応を促進させ、しだいに酸濃度が高くなればなるほど反応速度がますます増大するであろう。このような加水分解反応の後期に達すれば、分解生成物間の、あるいはこれらとリグニンまたは糖類との間に新たな縮重合反応が生じられる可能性も大きい。

また酢酸類はセルロースの中間領域における加水分解を促し、加熱下においては結晶の再配列化を起こし、特に耐水湿性の改善に寄与することが知られており、本実験の場合にもこれがいささか期待される。同時に酢酸類はセルロース主鎖の開裂とこれにともなう塑性化に寄与し、リグニンに対しても流動性を増加せしめる結果、マットの圧縮性を増し繊維間接触面積の拡大と内部応力の減少にも貢献するであろう。

以上のごとく熱圧中における揮発酸の生成は、ある限界までは繊維間結合性の改善に強く影響することが期待されるが、繊維間の単位結合力を負担すべき反応の内容については、今後の検討にまたなければ

ば詳細を知ることができない。

(b) パルプフリーネスとの関係 (第14図)

1% NaOH 可溶成分はフリーネスの低下にしたがって急激に増加し、93秒 (デファイブレーター・秒) では5%を越えるが、酢酸類は20秒以上ではほとんど差が見られない。パルプの叩解度に比例して繊維の外部表面積が増し、反応量が大きくなることは当然予測されるが、1% NaOH 可溶成分の増加は、セルロース重合度の低下に見られると同様に、糖類の低分子化が激しくなることを暗示している。

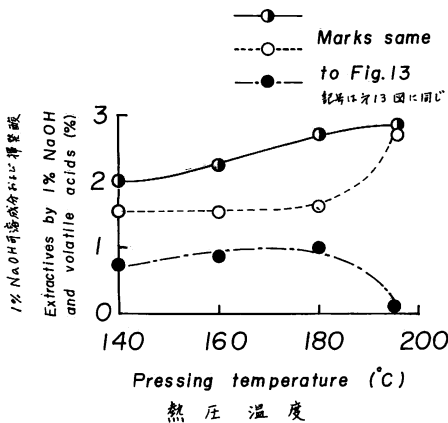
(c) 熱圧条件との関係

熱圧温度が上昇するにつれ1% NaOH 可溶成分はほぼ直線的に増加するが、揮発酸は140~180°Cの間では変化が見られず、180°Cを越えると急激に増し、196°Cでは1% NaOH 可溶成分のほぼ80%に達する多量の酸が生成される (第15図)。このように多量の揮発酸が生成されたボードの強度が劣化の傾向を示しはじめている事実から見ると、単繊維強度の顕著な低下とともに、繊維間結合の在り方も相当な変化をきたすであろうことは十分に予想されることである。

熱圧圧力の増加に対しては、1% NaOH 可溶成分および揮発酸の増加ともにほぼ同様の傾向を示しており、30kg/cm<sup>2</sup>以上では1% NaOH 可溶成分の大半は揮発酸である (第16図)。低圧力の場合には水分逃散の影響が顕著に見られるので考察を加え難いが、セルロース重合度が50~70kg/cm<sup>2</sup>の間でさほど変化しないのに対し、1% NaOH 可溶成分および揮発酸は70kg/cm<sup>2</sup>に至るまでなお急速に増加していることから比較的分子量の糖類の変化に対する圧力の効果は、かなり大きいものと思われる。

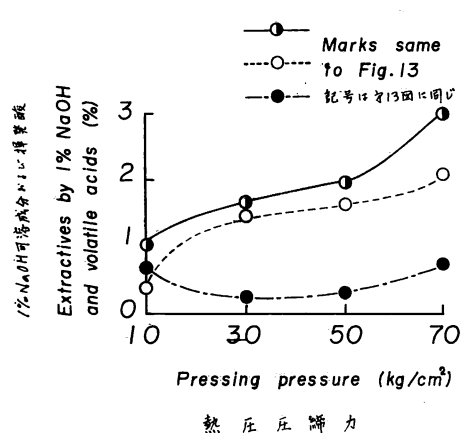
熱圧時間が10分以上となると、1% NaOH 可溶成分および揮発酸ともに減少しているが (第17図)、長時間の熱圧では生成された揮発酸が外部に逃散するものと推測され、1% NaOH 可溶成分の減少は主としてこれが原因であると思われる。

熱圧初期には1% NaOH 可溶成分はほとんど中間生成物のみであるが、時間とともに中間生成物から



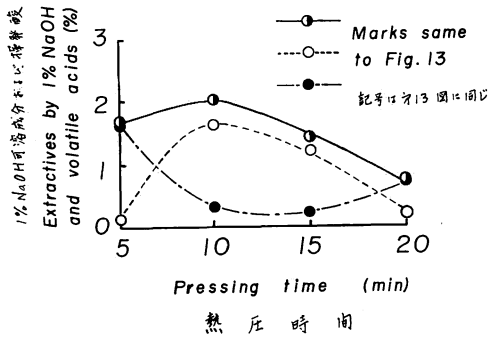
第15図 熱圧温度と1% NaOH 可溶成分および揮発酸生成量との関係

Fig. 15 Effect of a hot pressing temperature on the amounts of extractives by 1% NaOH and volatile acid formed in hot pressing.



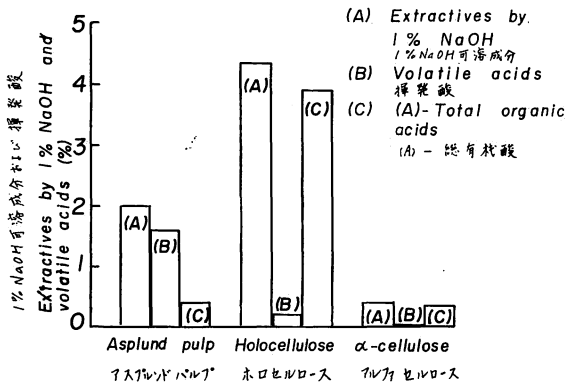
第16図 熱圧圧縮力と1% NaOH 可溶成分および揮発酸生成量との関係

Fig. 16 Effect of a hot pressing pressure on the amounts of extractives by 1% NaOH and volatile acid formed in hot pressing.



第17図 熱圧時間と1% NaOH 可溶成分および揮発酸生成量との関係

Fig. 17 Effect of a hot pressing time on the amounts of extractives by 1%NaOH and volatile acid formed in hot pressing.



第18図 アスプルンドパルプ、ホロセルロースおよびアルファセルロースの熱圧による1% NaOH 可溶成分および揮発酸の生成量

Fig. 18 The amounts of extractives by 1% NaOH and volatile acid formed in hot pressing of Asplund pulp, holocellulose and  $\alpha$ -cellulose.

の酸の生成が著しくなり、本実験の場合10分間熱圧された時に大半が酸で占められることが認められる。しかし、1% NaOH 可溶成分の詳細な内容が判然としないので、断定はしがたい。

以上の各要因について1% NaOH の可溶成分および揮発酸の生成を総括すると、これらの変化に最も大きく作用する要因はやはりマット水分および熱圧温度と思われる。成板されたボードの材質においても、これと同様な傾向が認められるが、木質繊維の特性から見ても当然理解しうるところである。

(d) ホロセルロースおよび  $\alpha$ -セルロースからのボード (第18図)

1% NaOH 可溶成分はホロセルロースの熱圧

において最も多量に生成されるのに対し、揮発酸はアスプルンド・パルプからのボードが最大値を示した。揮発酸生成の主たる起源としてヘミセルロース中の官能基を推測したことから、矛盾した結果のごとく思われるが、その理由として考えることはホロセルロース調製の際に、酸生成の起源となる最も易分解性の低分子糖類が溶脱したためとも推測できる。またアスプルンド・パルプの場合には、熱圧前に1%弱の有機酸が含有されており、熱圧においてより迅速に加水分解反応が開始されるのに対し、ホロセルロースの場合には脱リグニン処理などの過程中に全部の有機酸が除去されるため

め、熱圧時の分解反応が緩慢となることなども想像されるが、さらに詳細な熱圧条件の検討と成分変化の比較を行なわねば結論が見いだせない。しかし、ホロセルロースからのボードにおける生成揮発酸量が少ないことは、繊維間結合の形成においても不十分なことが考えられ、ボードの比重・強度などがアスプルンド・パルプからのそれに比し、かなり劣悪である原因のひとつと関係があるとの見方も可能である。

$\alpha$ -セルロースからのボードでは、微量の分解物しか得られず、したがって顕著な繊維間結合を形成するとき反応のきざしは、ほとんど見るができない。



#### 4. 摘 要

ハードボードの熱圧成板についての物理的・化学的反応機構を知るために、アカマツアスプルンドパルプを試料とし、熱圧前のファイバーマット含水率、パルプフリーネスおよび熱圧温度・圧力・時間などの条件について、比較検討を加えた試験板のセルロース重合度、糖類の量的変化、1% NaOH 可溶成分および生成有機酸などを定量し、得られた知見は概要次のとおりである。

(1) ボード構成因子のひとつである骨格材料としての単繊維強度の変化を推測するために、セルロースの重合度を硝化セルロースのアセトン溶液の粘度測定により求めることとし、試料の硝化条件としてホロセルロースの5% NaOH 処理残渣を0°Cで2時間硝化することにより良好な結果をうることができた。

ファイバーマット水分の増加、パルプフリーネスの低下、熱圧温度・圧力の上昇および熱圧時間の増加など一般に条件が苛酷となるにしたがってセルロース重合度は一方的に低下し、特に本実験の範囲では、水分および温度の影響が大であった。しかし、温度を除き他の場合はすべてボードの比重、強度および耐水性はセルロース重合度の低下とは逆に、向上することは前報に見られるとおりである。熱圧温度が190°Cに達すると、ボードの強度が低下しはじめることが認められたが、セルロース重合度もこの場合は著しく低下し600以下となった。他の場合はいずれも重合度の最低値が700~800程度であるが、一般に単繊維強度は平均重合度700以上では大きな変化がなく、700以下となると強度が急激に低下すると考えられているが、本実験の場合は温度196°Cの場合を除いてはセルロースの熱崩壊による単繊維強度の低下はさほど大きくなく、それよりも熱圧による繊維間結合性の改善がボード形成により支配的役割を果たし、その結果、ボードの材質が向上するものと推測される。しかし、本実験での最高温度196°Cの場合には、単繊維の著しい強度低下が骨格材料の劣悪化をもたらし、ボードの強度低下を起こさせる原因のひとつとなるのではないかと推察されるが、なお繊維間結合力と単繊維強度との間の関係をより明かにしなければならぬ。しかし反面では、セルロース重合度の低下にしたがい繊維の弾性応力が低下し塑性化するもので、圧縮によるマットの被圧縮性が増し、繊維間接触面積が拡大されて結合力の増大に貢献するとともに、製品の残留内部応力が低減するものと推測される。

(2) 熱圧中における糖類の変化のうち、ホロセルロースおよびその5% NaOH 可溶ヘミセルロースの変化は、要因によりやや異なった傾向が見られ、パルプフリーネスの低下、マット水分および熱圧圧力の増加にしたがって、いずれも減少の一途をたどるのに対し、熱圧温度の上昇および熱圧時間の増加については、5% NaOH 可溶ヘミセルロースがいったん減少した後、ふたたびやや増加する傾向が認められ、熱圧終期にヘミセルロースの低分子化が盛んとなるのではないかと推測される。またセルロース重合度と同様に、マット水分と熱圧温度とが糖類の量的変化に大きな影響を与えており、ボード形成の支配因子がここでもうかがわれる。しかしこのような糖類の量的変化を知るのみでは、反応機構および繊維間結合の形成との関係を推察することは困難であり、特にヘミセルロース重合度および構成糖類の変化などについて検討する必要がある。

(3) 1% NaOH 可溶成分はファイバーマット水分の増加、パルプフリーネスの低下、熱圧温度および圧力の増加に比例して増大し、熱圧時間が10分間を越えると減少するが、その主成分は糖類の分解物と考えられ、有機酸の生成量と密接な関係が見られる。生成される有機酸の大半は揮発酸であり、マット水分、熱圧温度および圧力の増加に比例して生成量が増す。また熱圧時間との関係は1% NaOH 可溶成分

と同様な傾向が見られ、10分間以上では減少しはじめる。

1% NaOH 可溶成分および揮発酸ともに無水のファイバーマットではほとんど生成されず、またマットの固化も全く期待できない。したがって、水分の存在下における木質繊維の熱加水分解がこれらの物質生成をもたらすもので、熱圧時に生起する種々の反応のなかでも最も重要な反応の起点のひとつであろうと考えられる。揮発酸生成の起源は糖類中のアセチル基などの遊離化が考えられ、反応活性化の一起点となることが期待され、酸濃度の増加とともにますます成分の加水分解を促進せしめ、さらには分解生成物間あるいはそれらとリグニンまたは糖類間に新たな縮重合などの反応を生起し、繊維間結合の形成に関連すると考へるが、なお詳細な検討が必要であろう。

また、酸の存在によりセルロースおよびリグニンの塑性化が促進され、繊維間接触面積の増大と残留応力の減少にも役だつものと期待される。

本実験の範囲では、マット水分および熱圧温度が1% NaOH 可溶成分および揮発酸の生成に最も大きな影響を与えることが明らかとなったが、セルロース重合度および糖類の量的変化の場合と同様に、水分および熱が木質繊維の熱圧成板機構を支配する基本的な因子であることを、ここでも認めなければならない。

以上のごとく本報では熱圧によるハードボードの形成機構のなかで、(1)骨格材料としての単繊維強度の変化、(2)繊維の熱塑性化と繊維間接触面積の増加、(3)繊維間の単位結合力の生成と変化などに関係のある2、3の化学変化について検討し、熱圧機構の一端に触れたが、その本質はきわめて複雑多岐にわたり、今後なお糖類の質的变化、リグニンの挙動などについて検討をすすめたい所存である。

## 文 献

- 1) 高村憲男：ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究（第1報）、林試研報、144, pp. 123~144, (1962)
- 2) JONES, E. J.: The relation of fiber and pulp properties to the properties of structural fiber-board products, Tappi, **43**, 6, pp. 600~602, (1960)
- 3) SWANSON, J. W. & E. J. JONES: Factors which affect strength properties of paper. Pulp & Paper Mag. of Canada, **63**, 5, pp. T-251~258, (1962)
- 4) 太田 基・又木義博：ヒメシヤラ材を原料とする硬質繊維板の製造条件に関する研究 第2報、製造工程中における化学成分の動向、九大演習林報告、36, pp. 97~104, (1962)
- 5) 太田 基・又木義博：同上 第3報、熱圧時における化学成分の動向と材質との関係、九大演習林報告、36, pp. 105~116, (1962)
- 6) 米沢保正・村田藤橋・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1報、原料の化学的成分の影響（I）、林試研報、113, pp. 111~118, (1959)
- 7) 米沢保正・村田藤橋・鈴木岩雄：同上 第2報、原料の化学的成分の影響（II）、林試研報、113, pp. 119~134, (1959)
- 8) 鈴木岩雄・米沢保正：同上 第3報、原料の化学的成分の影響（III）、林試研報、138, pp. 85~106, (1962)
- 9) 半沢道郎・氏家雅男・新納 守：繊維板の材質と化学的組成の関係、木材学会誌、**9**, 1, pp. 17~25, (1963)
- 10) ÖGLAND N. J.: Hemicellulosans och liginets roll framställning av hårda träfiberskivor, Svensk Papperstidning, **58**, 2, pp. 50~51, (1955)

- 11) KLAUDITZ, W. & G. STEGMANN: Über die grundlegenden chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Wärmeverwertung von Holzfaserverleimungen, *Holzforschung*, **5**, 3, pp. 68~74, (1951)
- 12) RUNKEL R. O. H.: Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. I Mitteilung, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **9**, 2, pp. 41~53, (1951)
- 13) RUNKEL, R. O. H. & K. D. WILKE: 同上, II Mitteilung, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **9**, 7, pp. 260~270, (1951)
- 14) RUNKEL, R. O. H. & H. Witt: 同上, III Mitteilung, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **11**, 12, pp. 457~461, (1953)
- 15) MITCHELL, R. L.: Chain length measurements on nitrated cellulosic constituents of wood, *IEC*, **38**, pp. 843~850, (1946)
- 16) TIMELL, T. E. & C. B. PURVES: A study of the initial stages of the methylation of cellulose, *Svensk Papperstidn*, **54**, 9, pp. 303~332, (1951)
- 17) 実験化学講座 (15), 分析化学 (下), 日本化学会, p. 340 (1958)
- 18) LINDSLEY, C. H. & M. B. FRANK: Intrinsic viscosity of nitrocellulose, *IEC*, **45**, 11, pp. 2491~2497, (1953)
- 19) 戸田久昭・木島常明・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 II, 膨潤性および繊維間結合強度におよぼすヘミセルロースの影響, *紙と技協誌*, **15**, 5, pp. 322~330, (1961)
- 20) 宇佐見国典・米沢保正: サルフェート廃液に関する研究 (第1報), サルフェート廃液の化学的組成について, *木材学会誌*, **7**, 4, pp. 171~176, (1961)
- 21) 上野桂助: 紙の強度, *丸善*, pp. 12~14, (1955)
- 22) KALLMES, O.: Distribution of the constituents across the wall of unbleached Spruce sulfite fibers, *Tappi* **43**, 2, pp. 143~153, (1960)
- 23) BACK, E. L. & L. D. KLINGA: Reactions in dimensional stabilization of paper and fibre building board by heat treatment, *Medd. fran Wallboardindustriens Centrallaboratorium*, **14**, (1963)
- 24) 本田隆一: 加熱圧縮法による硬質人造繊維板に関する研究, 日本レイヨン(株) 総合研究所, (1952)

**Studies on Hot Pressing and Drying Process in the Production of  
Fibreboard (The 2nd Report).**

**Chemical degradation of the components in hot pressing of fibre  
mat for hardboard making.**

NORIO TAKAMURA

(Résumé)

This paper presents the results of an investigation into some chemical reactions of fibrous materials in hot pressing for hardboard making and discusses the mechanism of bonding formation in board sheet.

The measurement of a degree of polymerization of cellulose and determination of acidic matters were performed with the board samples which had been examined in a previous work<sup>1)</sup> and milled by a crusher for using the chemical analysis.

(1) The degree of polymerization (DP) of cellulose was determined in accordance with the viscosity measurement of nitrated cellulose in acetone solution<sup>15)16)</sup>

With increasing of the moisture content of fibre-mat and hot pressing temperature, pressure and time, the DP of cellulose decreased respectively as shown in Fig. 3, 5, 6, 7.

In general, the strength of board is attributed partly to the strength of individual fibre and partly to the bonding strength between the fibres.

Assuming that the DP of cellulose indicates the approximate level of individual fibre strength, it could be said that the fibre strength as a building element of board sheet is to be weakened progressively in hot pressing owing to thermal decomposition.

Nevertheless, the board strength shows remarkable increase with severer hot pressing condition, excepting the case of board pressed at 196°C, as described in a previous paper<sup>1)</sup>.

In other words, the strengthening of board structure by hot pressing would be explained by the fact that the bond area and bonding strength between fibres are significantly increased due to thermoplasticizing of fibrous materials with the aid of moisture and linking reactions in the system of wood fibre-moisture-heat.

In the case of applying the highest temperature 196°C in this work, however, the board strength declined appreciably, corresponding to the extreme lowering in DP of cellulose (Fig. 5).

Thus, it seems likely that the formation of rigid board sheet in hot pressing is influenced more strongly by the production of bonding strength between fibres and by the large increase in density of the sheet than the strength of fibre as a building element, within a limited condition.

(2) As a mean of detecting the hydrolytic reaction of fibrous materials during hot pressing, the amount of organic acids and the soluble matter in 1% NaOH solution were determined with board samples.

The amount of 1% NaOH soluble material is proportionally increased with the moisture content of fibre mat, higher temperature and pressure in hot pressing procedure (Fig. 13, 15, 16).

It was obvious that the soluble matter in 1% NaOH consists mainly of volatile organic acids produced in hot pressing by hydrolytic reaction of carbohydrates with water.

But, at a pressing time longer than 10 minutes, the soluble material is decreased due to the evaporative reduction of volatile acids from fibre sheet (Fig. 17).

The organic acids in board sample was determined according to the distillation of ether extractives of board under reduced pressure and estimated as an acetic acid<sup>20)</sup>.

The amount of volatile acids is also proportionally increased with the moisture content of fibre mat, higher temperature and pressure, but decreased at a pressing time longer than 10 minutes, too (Fig. 13, 15, 16, 17).

It should be pointed out that there is no production of volatile acid in hot pressing of moisture-free fibre mat, as well as no strengthening of sheet (Fig. 13).

Thus, the hydrolytic degradation of carbohydrates with presence of moisture in fibre mat is the pronounced reaction in hot pressing procedure and it would be important to consider that the molecule which separates an acetyl group by hydrolytic degradation becomes highly active to further reactions for approaching the bonding formation between fibre components.

The thermal plasticity of fibre materials is also accelerated by the presence of acidic matter, then contributes to the increasing of bonding area between fibres and eliminating of internal stress in fibre.

The amount of hemicellulose extracted by 5% NaOH solution is decreased with increasing of moisture content in fibre mat and hot pressing pressure.

On the other hand, with higher temperature and longer pressing time, a hemicellulose shows slight increase after reducing once at lower temperature and beginning (Fig.9,11).

In conclusion, the results of the present investigation suggest that within a certain limit of pressing condition, the strengthening of sheet structure is achieved by the compressive enlarging of bond area and formation of chemical linking between fibres with presence of moisture, regardless of the weakening of strength of individual fibre as a building element for sheet net-work.