

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6報）

pH調整して得たアスプルンドパルプと ボードの材質について

鈴木 岩 雄⁽¹⁾

1. 緒 言

1.1 研究経過

ウェット法ハードボードの性質におよぼす原料の化学的成分の影響を知るため一連の実験をおこない、その結果を第2～5報⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²⁴⁾に報告してきた。これらの実験は、碎木パルプや実験的に調製した化学パルプをボード原料として用い、この問題に関する基礎的知見の集積を目的として単純条件下において実験を実施してきた。

ハードボードの性質に関与する要因は、

原料→パルプ化→(パルプの性質)→熱圧成板→(ハードボードの性質)

というような関連によってボードの性質が決定される。

第2～5報の実験は、**パルプの性質→ハードボードの性質**という関連だけを抜きだし、その他の条件は一定条件とし、または考慮しないですむよう条件づけをしておこなったものである。

第2報⁽²⁴⁾には、パルプ中のヘミセルロースはハードボードの強度的性質に貢献し、また熱処理効果にも貢献することが報告されている。これらの知見は、原料の化学的成分の影響に関する KLAUDITZ⁽⁷⁾ や ÖGLAND⁽¹⁸⁾らの知見と一致することを確認した。

第3報⁽¹⁸⁾、第4報⁽¹⁹⁾では、ハードボードの強度的性質に関与するヘミセルロースは、パルプ中に含有するヘミセルロースの全量ではないことを明らかにした。ヘミセルロースの一部は、パルプ中に含有するリグニンとの関係によって束縛（物理的もしくは化学的に）を受け、ハードボードの強度形成に関与しない。リグニン含有パルプから5% NaOH可溶物として容易に抽出できるヘミセルロースが、ハードボードの強度的性質と密接な関係があること、そしてこの5% NaOH可溶性ヘミセルロースの接着効果が、ハードボードの強度形成に貢献することが報告されている。

第2～4報の結果からは、繊維板製造法の創始者たちが提唱したリグニンの活性化説を裏付けるような結果は得られなかった。そのうえ、ヘミセルロースの役割が重要となるにつれ、リグニンの阻害作用という側面だけが浮きぼりになってきた。しかしながら、リグニンは、ヘミセルロースより疎水性の物質であるから、ハードボードの耐水性には貢献するものと考えられていた。そこで、ハードボードの性質におよ

1969年4月23日受理

(1) 林産化学部林産化学第3科繊維板研究室

ばすリグニンの影響について実験し、その結果は第 5 報²⁰⁾に報告した。

MWL (Milled Wood Lignin, 摩砕木粉から有機溶剤で抽出した天然リグニン) を添加する方法でリグニンの効果を求める実験をおこない、MWL の添加によりボードの強度および耐水性の向上が認められた。このことから、少なくとも天然リグニンの一部は、ボードの性質に貢献することが明らかになった。この実験で、添加 MWL の一部は、ハードボードからメタノール可溶物として検出された。そのとき、パルプ中の化学的成分を源泉とするメタノール可溶物も測定され、添加 MWL と同様にボードの耐水性との関連が推論された。

このようなメタノール可溶性物質は、McGOVERN¹⁴⁾ らにより、加熱された木材中で炭水化物が変化してリグニン様物質になったものと推論された。また、SCHWARTZ¹⁸⁾ によってパルプのペントサン含有率とともに検討され、リグニンの一部がメタノール可溶性となったものと推論された。

メタノール可溶性リグニンの増加とペントサンの減少は、そのパルプからのボードの耐水性向上に寄与するとし、メタノール可溶性リグリン含有率は、そのパルプの可塑化、活性化の尺度となると推論されている。しかしながら、これらの化学的成分とボードの強度的性質間の関係は検討されていない。

パルプ中のヘミセルロースは、ハードボードの強度向上に寄与するという観点からすれば、ペントサンの減少とボードの強度向上という現象は説明できない。しかしながら、第 3～4 報で指摘したように、全ヘミセルロース量と 5% NaOH 可溶物含有量とを区別して、全ヘミセルロース (ペントサン、ヘキソサン) の減少が起こるような条件では、5% NaOH 可溶物含有率が増加するというように、この現象を把握すれば、メタノール可溶物 (%) の増加と 5% NaOH 可溶物 (%) の増加は、同時に起こるものとしてとらえることが可能である。このことによって、複雑な現象を矛盾なく説明できることが想像された。

1. 2 序 論

本実験は、第 2～5 報で求めた単純条件下で得られた知見の拡張、補完を意図してつぎのような計画によって実施した。

わが国ボード工業における主要パルプ化法であるアスプルンド法 (熱的機械的パルプ化法) において、あらかじめ pH を調整したブナチップからパルプを製造し、パルプの性質を示す特性値間の関係を求めるとともに、

パルプ化条件→パルプの性質→ハードボードの性質

という関連が求められるような実験計画とした。

アスプルンド法によるパルプ化については、新納 守 らによって数多くの研究が報告されている。とくに、湿式法による繊維板製造研究 (第 16 報)¹⁰⁾ は、原料の化学的成分の変化も検討されている。本法によるパルプ化は、高温高压下で蒸煮解繊がおこなわれるので、木材チップ中の化学的成分が加水分解を受ける。加水分解反応に関与するおもな要因は、蒸煮温度、蒸煮時間、解繊条件等である。これらの要因の変動によって加水分解反応の程度が決定される。このとき、分解生成物の 1 つとして、有機酸が生成される。この生成酸が加水分解をさらに促進する。

そこで、この生成有機酸を中和することにより加水分解反応を抑制したり、無機酸の添加によって加水分解反応を促進したりすることで、加水分解程度のことなるパルプの製造を意図し、その目的のため、あらかじめ薬液に浸漬して pH 調整したチップからパルプを製造した。

2. パ ル プ 化

2.1 実 験 方 法

1) チップの前処理方法

アスブルンド法における解繊時の pH の調整は、実験室型デファイブレーターでは、解繊室に薬液を圧入する方法とチップを前処理する方法とが考えられる。後者には、浸漬法とスプレー法がある。工場型デファイブレーターでは、フィダー直前でチップにスプレーする方法がより簡便である。スプレー時の不均一は、スクリュウ・ヒーダーでの圧搾により均一化が期待できる。

実験室型デファイブレーターはバッチ式であるから、チップの含水率むらをできるだけ少なくし、生材に近い含水率水準にするため薬液による浸漬法を採用した。

2) 使 用 薬 液

生成有機酸の中和用として、NaOH (水酸化ナトリウム)、NaHCO₃ (炭酸水素ナトリウム、重曹) を、酸性化用として Al₂(SO₄)₃·18H₂O (硫酸アルミニウム) を、標準区として水を使用した。

NaHCO₃ は、水溶液では



となり、炭酸ナトリウム (ソーダ灰) よりも良好な緩衝作用を有し、容易に中性領域に保ちうる薬品として知られている。

Al₂(SO₄)₃·18H₂O は、水溶液では加水分解して塩基性硫酸アルミニウムと硫酸を生成するので、水溶液は酸性を呈する。

3) 使用薬液濃度、浸漬方法および時間

使用薬液濃度は、NaOH は脱リグニンが目的ではないので 0.1% 濃度、NaHCO₃、Al₂(SO₄)₃ は 1% 濃度の溶液を用いた。これらの溶液および使用水の pH は、Table 2 のとおりである。

Table 1. チ ッ プ の 浸 漬
Soaking of chip

チップ浸漬用溶液*1 The solutions used for soaking of chip	浸 漬 時 間 Soaking time (hr.)	浸漬後の含水率*2 Water content after soaking (%)	チップの重量損失 Weight loss of chip (%)
水 Water	1	43.1	0.3
	3	45.0	0.0
	5	45.7	0.0
	24	49.8	0.7
炭酸水素ナトリウム(重曹)1%溶液 Sodium Bicarbonate, {NaHCO ₃ } 1% solution	5	46.9	0.5
	24	49.2	0.5
硫酸アルミニウム(硫酸バンド)1%溶液 Aluminum Sulfate, {Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O} 1% solution	5	41.8	0.8
	24	44.1	0.4
水酸化ナトリウム 0.1% 溶液 Sodium Hydroxide, {NaOH} 0.1% solution	5	47.4	0.3
	24	49.3	0.7

*1 チップの含水率 Moisture content of chip; 11.4%

*2 風乾チップ基準 Based on air-dried chip.

Table 2-A. 統計的わりつけ (L_{16})

The statistical plans

L_{16} 直交表の列番 Column No. of orthogonal table L_{16}	1, 2, 3	4	5, 6, 7	8~15
変 動 因 Source of variation	A	B	$A \times B$	e_1
因 子 の 水 準 Levels of factor	A_1, A_2, A_3, A_4	B_1, B_2		

Table 2-B. 実 験 の 配 列

Arrangement of experiment

No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ランダム順序 Randomized order		4	10	1	16	8	12	5	11	3	13	7	15	14	2	9	6
チップの浸漬 Soaking of chip	記 号 Sign	A_1				A_2				A_3				A_4			
	24時間浸漬に用いた溶液 The solutions used for 24-hr. soaking	硫酸アルミニウム 1% 溶液 $Al_2(SO_4)_3$ 1% solution (pH 3.5)				水 Water (pH 6.7)				炭酸水素ナトリウム 1% 溶液 $NaHCO_3$ 1% solution (pH 8.4)				水酸化ナトリウム 0.1% 溶液 NaOH 0.1% solution (pH 12.8)			
解 織 Defibration*1	記 号 Sign	B_1	B_2			B_1	B_2			B_1	B_2			B_1	B_2		
	蒸 煮 圧 力 Steam pressure (kg/cm ²)	7	10			7	10			7	10			7	10		
	蒸 煮 時 間 Cooking time (min.)	4															
	摩 碎 時 間 Milling time (min.)	1															
	回 数 Times	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
精 碎 回 数 Times of refining*2		2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

*1 By the Laboratory type Asplund Defibrator.

*2 精碎条件 Refining conditions.

	デ ス ク 間 隙 Disc distance (mm)	供 給 速 度 Feeding speed
1 回 目 1st refining	0.11	100 g pulp/3l water/min.
2 回 目 2nd refining	0.07	120 g pulp/3l water/min.
3 回 目 3rd refining	0.06	120 g pulp/3l water/min.

浸漬はブナチップ（蒸煮 4 回分絶乾 1,200 g 相当）を容器に入れ、浮上防止用金網とおもりを置き、処理液（室温）を注加した。液比は 1:4.5 である。浸漬時間と吸水量は、1, 5, 24 時間について測定した結果を Table 1 に示した。作業の手順から、24 時間浸漬が有利なので、浸漬時間を 24 時間一定とした。

4) 解織（デファイブレーション）

実験室型アスプルンド・デファイブレーターを使用し、浸漬 24 時間後水切りしたブナチップ（絶乾 300 g 相当）を解織室にチャージし、一定水蒸気圧下で 4 分間予熱し、その後 1 分間摩砕した。1 条件につき 4 回の解織をおこなった（Table 2 参照）。

5) 精砕（リファイニング）

精砕は実験室用スプラウト・ワルドロン・リファイナーを用い、ディスクプレート No. 17804 A の摩砕歯でおこなった。

パルプのフリーネスは、デファイブレーター（秒）で 25 秒前後、かつどの条件のパルプもほぼ一定の繊

繊維長分布となるように、統計的検定をおこないながら、精砕回数、リファイニング条件を変更した。

6) 実験計画

要因 A；チップの前処理条件 4水準

要因 B；解繊条件（蒸気圧） 2水準

を L_{16} の直交配列表に、Table 2 のようにわりつけ、交互作用 $A \times B$ と繰返し間誤差（自由度 8）が求められるように計画し、実験はランダムに実施した。

実験の配列は同じく Table 2 に示した。

7) パルプの水洗

とくに水洗工程は行なわなかったが、デファイブレーターからのパルプのとりだしや精砕時にパルプの脱水をおこなったので、不完全な水洗がおこなわれた。

8) 篩分け、フリーネス測定

篩分けは、パウエル・マクネット篩分け機を用いた。

フリーネスは、カナディアン・フリーネス・テスター（3g, 20°C）を使用して求めた値を、デファイブレーター・フリーネス（秒）に換算して表示した。

9) 消費動力量測定

解繊時、精砕時の消費動力量は、デファイブレーターやリファイナーの空転時の消費動力量を差し引いて求めた。

10) ドレンの pH の測定

ドレンはデファイブレーターの解繊室に蒸煮蒸気が凝縮したもので、4回蒸煮のうち1回だけ予熱開始後3分30秒から40秒の10秒間に、排出弁より排出させた。

ドレンの pH はベックマン pH 計で測定した。

11) パルプおよび木粉の pH 測定

絶乾量 10g 相当のウェット・パルプまたは、気乾木粉に、純水を加えて水分量 100 ml とし、20時間後にその滲液をとり、ベックマン pH 計で測定した。

12) エネルギー指数

エネルギー指数はボードの曲げ強さ (kg/cm^2) に、14.225 を乗じて (psi) に換算し、消費動力量 (KWH/ton chip) で除して求めた。

消費動力量は、解繊、精砕時の消費動力量の合計を使用した。

2. 2 実験結果および考察

解繊に関する実験結果は Table 3 に示した。チップは解繊前に pH を規整したが、チップ pH の真値は測定でき難いので、チップ pH は、浸漬に使用した溶液 pH に近い値になっているものとし、この pH 値で代表させ、これを初期 pH とした。

ドレンの pH 値は初期 pH よりも酸性側に移行する傾向が認められる。すなわち、初期 pH 3.5 の A_1 ではドレン pH は 2.5~2.9 となり、同様に、初期 pH 6.7 の A_2 ではドレン pH は 4.5~5.0 となり、いずれも酸性が強くなっている。 A_2 において、蒸煮圧 7 kg/cm^2 (B_1) では 4.9~5.0 で、 10 kg/cm^2 (B_2) では 4.5 となった。蒸煮圧の高い方が pH 値は低くなり、高温蒸煮ほど酸性化することを示している。

このようなドレン pH 値の低下は、蒸煮中に生成した酢酸等の有機酸に起因するものと考えられる。

Table 3. 解 繊 お よ び 解 繊

Data on defibration

No.	要 因 Factor	浸漬溶液の pH pH of the solutions used for soaking of chip		ドレンの pH pH of drain*1	解繊パルプ の pH pH of pulp	パルプ収率 (%) Pulp yield
		浸漬前 Before soaking	浸漬後 After soaking			
1	A ₁ B ₁	3.5	3.7	2.6	4.9	91.3
2	A ₁ B ₁	3.5	3.7	2.7	5.2	93.1
3	A ₁ B ₂	3.5	3.7	2.5	4.7	84.3
4	A ₁ B ₂	3.5	3.7	2.9	5.0	81.6
5	A ₂ B ₁	6.8	6.6	4.9	6.5	95.0
6	A ₂ B ₁	6.7	6.5	5.0	6.5	92.7
7	A ₂ B ₂	6.7	7.2	4.5	6.1	92.0
8	A ₂ B ₂	6.7	6.8	4.5	6.0	90.3
9	A ₃ B ₁	8.4	8.6	8.6	6.9	93.8
10	A ₃ B ₁	8.3	8.6	8.6	7.0	96.8
11	A ₃ B ₂	8.4	8.7	7.4	6.8	92.0
12	A ₃ B ₂	8.4	8.3	7.8	6.8	95.5
13	A ₄ B ₁	12.9	9.4	5.9	6.7	93.8
14	A ₄ B ₁	12.8	9.6	5.7	6.4	95.8
15	A ₄ B ₂	12.8	9.9	5.1	6.3	91.9
16	A ₄ B ₂	12.8	10.0	5.4	6.3	95.2

分 散 分 析 Statistical analysis

変 動 因 Source of variation	A		97.02**	93.99**	45.62**
	B		1.48**	3.02**	20.60**
	A × B		0.75*	NS	12.99*
	The others		0.75	2.99	20.79
	Total(%) ^{*2}	—	100	100	100
全変動 Total variation			62.18	8.69	247.39

A₁, A₂ はチップの初期 pH が酸性側であるが, A₃, A₄ はアルカリ性側であるから, 蒸煮中に生成される有機酸は, 存在するアルカリによって中和されるものと期待される。そのため, 生成有機酸の多少, チップの含有するアルカリ量の多少によって, ドレン pH 値が影響されるものと考えられる。

初期 pH 8.4 の A₃ では, 7 kg/cm² 蒸煮で ドレン pH 値が変わらず, 10 kg/cm² 蒸煮で若干低下して中性に近い値となっている。このように, アルカリが多量にある場合には, 酸性側への移行は起こらない。しかし, 0.1% という低濃度溶液で初期 pH をアルカリ性とした A₄ では, チップの含有するアルカリ性物質は, 蒸煮中に生成した有機酸当量よりも少ないため, 中和のためアルカリは消費され, そのため ドレン pH は酸性側に移行している。すなわち, 7 kg/cm² 蒸煮で 5.7~5.9 となり, 10 kg/cm² 蒸煮で 5.1~5.4 となり, A₂ の場合と同じような pH 水準まで酸性化している。

解繊パルプの pH は, Fig. 1 に示すように, ドレン pH 値と密接な関連をもちながら, パルプのとりだしにつかった使用水の pH に近い中性側への移行が起こっている。ドレン pH 値が強酸性を呈した A₁ では, 解繊パルプの pH は 4.7~5.2 となり, 酸性の弱化がみとめられる。A₂, A₄ では, ドレン pH 値 4.5~5.9 だったものが, 6.0~6.7 となり中性に近くなっている。ドレン pH 値 7.4~8.6 とアルカリ側の pH 値だった A₃ では, 6.8~7.0 と中性を示す pH 値まで変わりアルカリ性の弱化が起こっている。

解繊パルプの収率は, 蒸煮解繊中に起こった現象の反映であり, パルプ収率の低下は損失量の増加を意

パルプに関する実験結果
and defibrated pulp

消費動力 (KWH/ t. chip) Power consumption	フリーネス (秒) Freeness (Defib. sec.)	篩 分 分 析 (%) Screen analysis				
		24メッシュ留 On 24 (mesh)	24通48留 Pass 24 & on 48	48通80留 Pass 48 & on 80	80通150留 Pass 80 & on 150	150通過 Pass 150
466	10.9	31.2	29.4	18.8	5.2	15.4
472	10.8	28.8	28.2	21.3	6.5	15.2
334	9.9	29.6	31.0	20.3	5.9	13.2
340	10.6	39.3	23.7	18.2	5.4	13.4
518	10.9	30.7	25.4	20.6	6.4	16.9
495	10.8	33.5	28.3	19.2	5.8	13.2
386	11.0	42.3	26.2	15.1	5.0	11.4
438	11.2	35.6	27.5	19.1	5.7	12.1
466	10.5	36.0	25.8	19.6	5.0	13.6
461	9.9	28.4	26.5	23.2	7.0	14.9
403	11.5	40.0	26.5	17.9	5.6	10.0
386	10.7	41.2	23.6	17.6	5.4	12.2
472	11.0	35.4	29.1	20.0	6.0	9.5
478	10.8	34.6	26.6	19.1	5.4	14.3
438	10.5	37.1	26.4	17.4	5.7	13.4
369	11.3	47.4	20.2	14.9	4.5	13.0

10.63*	1.70NS	5.74NS
70.51**	NS	37.26NS
2.08NS	25.75NS	NS
16.78	72.58	57.00
100	100	100
470.10	2.83	433.71

*1 ; Drainis condensed cooking steam in the Defibrator chamber during cooking.

*2 ; ρ (%) = 寄与率 Contribution rate.

$$\rho_A(\%) = \frac{SS \text{ of } A - df \text{ of } A \times V_e}{SS \text{ of total}} \times 100$$

** ; 1%有意 Significant at 1% level.

* ; 5%有意 Significant at 5% level.

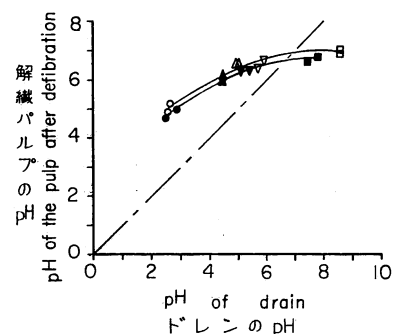
NS ; 有意差なし。 Not significant.

味する。

この損失量は、化学的損失と機械的損失とからなる。化学的損失は、蒸煮中に加水分解作用を受けて可溶化、ガス化して繊維組織より離脱した化学的成分で、ヘミセルロースが主要成分¹⁰⁾である。後者は、解繊中に微細繊維化して損失するもので、化学的損失と密接な関連をもちながら変動するものと考えられる。

この実験では、パルプ収率は82~97%の範囲であった。そのうち、ドレン pH が強酸性を示した A_1B_2 では、82~84%とかなり低い収率であった。パルプ収率は、蒸煮圧の高い方が少ない傾向を示し、蒸煮中の酸性の影響が高温蒸煮で強くあらわれることを示している (Fig. 2 参照)。

蒸煮によって、木材の化学的成分とくにヘミセルロースの損失を伴いながら、チップは熱軟化するので、解繊消費動力は減少することが考えられる。



Legend; ○ A_1B_1 , ● A_1B_2 , △ A_2B_1 ,
▲ A_2B_2 , □ A_3B_1 , ■ A_3B_2 ,
▽ A_4B_1 , ▼ A_4B_2

Fig. 1 解繊後パルプの pH と蒸煮時のドレンの pH 間の関係

Relationship between pH of the pulp after defibration and pH of drain condensed during cooking.

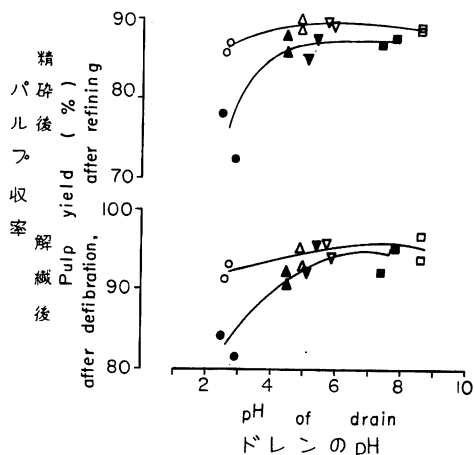


Fig. 2 解繊後、精碎後パルプ収率と蒸煮時のドレンの pH 間の関係

Relationship between pulp yield after defibration, refining and pH of drain condensed during cooking.

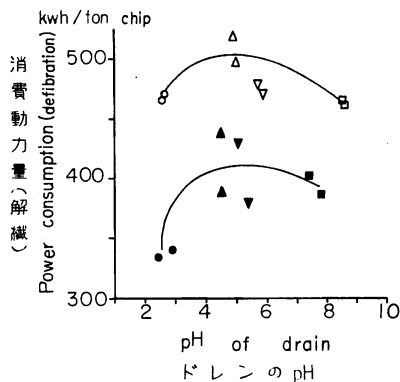


Fig. 3 解繊消費動力量と蒸煮時のドレンの pH 間の関係

Relationship between power consumption for defibration and pH of drain condensed during cooking.

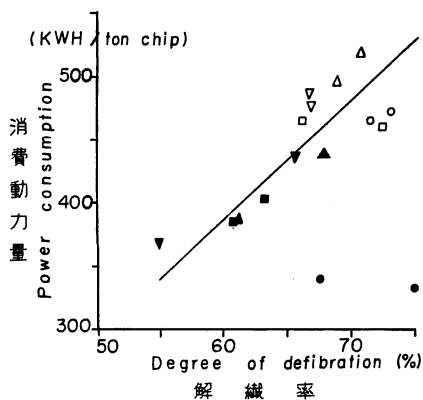


Fig. 4 解繊消費動力と解繊率間の関係

Relationship between the power consumption for defibration and the degree of defibration.

Note) The degree of defibration:
Weight percentage of 24 mesh passed fiber in defibrated pulp.

No.	要 因 Factor	精碎 1 回目パルプの篩分分析(%) Screen analysis of 1st refined			
		24メッシュ 留 On 24 (mesh)	24通48留 & on 48	48通80留 & on 80	80通150 留Pass 80& on 150
1	$A_1 B_1$	17.5	35.1	22.5	7.4
2	$A_1 B_1$	15.9	37.0	22.5	7.6
3	$A_1 B_2$	8.8	36.6	24.9	8.5
4	$A_1 B_2$	14.6	35.1	22.3	7.7
5	$A_2 B_1$	21.2	35.8	20.7	7.2
6	$A_2 B_1$	20.4	28.1	26.0	6.4
7	$A_2 B_2$	20.8	33.4	22.0	6.2
8	$A_2 B_2$	21.3	28.5	26.3	7.4
9	$A_3 B_1$	22.3	32.5	23.2	7.2
10	$A_3 B_1$	20.6	28.4	28.7	7.4
11	$A_3 B_2$	22.0	34.6	23.0	6.9
12	$A_3 B_2$	27.4	30.5	21.5	6.6
13	$A_4 B_1$	23.4	31.6	22.6	7.3
14	$A_4 B_1$	22.1	33.3	22.6	7.6
15	$A_4 B_2$	22.5	32.5	22.9	6.6
16	$A_4 B_2$	24.7	32.7	20.8	7.0

解繊消費動力の増減は Fig. 3 から、蒸煮圧 (温度を意味する) に支配され、pH の影響は比較的少ない傾向が認められる。しかしながら、パルプの篩分分析結果から、24メッシュ留分の粗大繊維含有率をみると、蒸煮圧 10 kg/cm² (B_2) の軟化がより進行していると考

変 動 Source of variation	A B $A \times B$ The others Total(%)	69.36** NS 7.65NS 22.99 100	
全 変 動 Total variation		288.42	

えられる条件で高含有となっている。そこで、24メッシュ篩通過分を全パルプに対する百分率で示し、それを解繊率とし、それと消費動力間の関係を Fig. 4 に示した。

解繊率の増加につれ消費動力は増加するという関係が認められる。このことから、蒸煮圧 10 kg/cm² の場合にも、解繊率が多くなれば消費動力量は増加し、7 kg/cm² 蒸煮との差はより少なくなるものと考えられる。このような現象は、実験室型デファイブレーターの解繊機構上の特徴を示している。すなわち、軟化チップは、必ずしも良く解繊されるとは限らない。軟化されたチップは摩擦抵抗が減少し、回転翼と摩砕歯間の摩砕間隙を素通りするか、もしくは摩砕間隙へのくいこみが減少するために解繊されないもので、粗大繊維を多く含有するものと考えられる。

工場タイプのデファイブレーターは、回転ディスク間で摩砕されるので、実験室型での解繊パルプに軽度のリファイニングをした程度まで解繊されるものと期待されるから、解繊消費動力量は、本実験で求めた値より全般的に多くなるものと思われる。

Fig. 4 において、 A_1B_2 の酸性高温蒸煮の場合は、解繊率が高いにもかかわらず消費動力は著しく少ない。このことは、はげしい加水分解反応によって繊維の中間膜がいちじるしく軟化され、不可逆的軟化が起こったためと考えられる。

Table 4. 精 碎 パ ル プ の 篩 分 分 析
Screen analysis of refined pulp

pulp	精碎 2 回目パルプの篩分分析 (%) Screen analysis of 2nd refined pulp					精碎 3 回目パルプの篩分分析 (%) Screen analysis of 3rd refined pulp				
	24メッシュ 留 Pass 150 On 24 (mesh)	24通48留 Pass 24 & on 48	48通80留 Pass 48 & on 80	80通150 留 Pass 80 & on 150	150通過 Pass 150	24メッシュ 留 Pass 150 On 24 (mesh)	24通48留 Pass 24 & on 48	48通80留 Pass 48 & on 80	80通150 留 Pass 80 & on 150	150通過 Pass 150
17.5	7.4	30.2	22.5	8.1	31.8	(7.4)	(30.2)	(22.5)	(8.1)	(31.8)
17.0	7.7	36.0	26.0	10.8	19.5	(7.7)	(36.0)	(26.0)	(10.8)	(19.5)
21.2	2.6	33.0	26.9	10.8	26.7	(2.6)	(33.0)	(26.9)	(10.8)	(26.7)
20.3	5.8	34.3	23.9	10.8	25.2	(5.8)	(34.3)	(23.9)	(10.8)	(25.2)
10.1	10.7	32.2	26.2	8.6	22.3	3.8	31.6	27.1	10.6	26.9
19.1	12.1	33.5	26.4	9.0	19.0	4.7	31.6	28.7	11.6	23.4
16.6	9.9	37.2	25.6	8.0	19.3	3.6	33.9	27.0	9.8	25.7
16.5	10.8	34.2	27.3	9.1	18.6	4.0	33.6	27.5	13.2	21.7
14.8	13.4	33.4	27.0	10.1	16.1	5.2	31.7	28.5	11.3	23.3
14.9	13.1	33.1	27.1	8.7	18.0	3.3	31.3	28.8	12.5	24.3
14.5	11.7	35.9	25.7	9.3	17.4	5.1	34.6	27.3	10.0	23.0
14.0	13.6	32.9	25.1	8.7	19.7	4.8	33.0	28.4	10.0	23.7
15.1	12.8	33.5	25.7	8.8	19.2	4.3	31.4	27.9	10.9	25.5
14.4	11.5	33.1	26.2	9.6	19.6	4.0	31.2	27.9	11.2	25.7
15.5	10.9	34.4	26.8	10.1	17.8	3.7	32.7	28.3	9.9	25.4
14.8	12.0	34.8	25.1	8.3	19.8	4.2	32.2	27.1	10.7	25.8

分 散 分 析 Statistical analysis

80.87**	21.44NS
4.93*	6.15NS
0.97NS	22.18NS
13.23	50.23
100	100
139.67	28.64

Table 5. 精砕および精砕パルプに関する実験結果

Data on refining and refined pulp

No.	要 因 Factor	精砕消費動力 (KWH/t. pulp) Power consumption in refining				パルプ 収 率 (%) Pulp yield	フ リ ー ネ ス (秒) Freeness (Defib. sec.)	パルプの pH pH of pulp	総動力 消費量 (KWH/ t. pulp) Total power consump- tion	エ ネ ル ギ ー 指 数 Energy index
		1 回目 1 st	2 回目 2 nd	3 回目 3 rd	計 Total					
1	$A_1 B_1$	203	216		419	85.8	27.2	7.2	928	5.99
2	$A_1 B_1$	170	207		377	87.1	25.0	7.0	921	6.15
3	$A_1 B_2$	194	209		403	78.0	29.0	6.8	751	9.66
4	$A_1 B_2$	217	177		394	72.3	24.2	7.0	738	8.31
5	$A_2 B_1$	218	294	219	731	89.8	26.4	7.4	1,275	4.17
6	$A_2 B_1$	198	222	242	662	88.3	23.3	7.4	1,194	4.57
7	$A_2 B_2$	268	219	214	701	87.9	27.5	7.3	1,120	5.97
8	$A_2 B_2$	177	260	260	697	85.7	25.5	7.2	1,181	5.40
9	$A_3 B_1$	211	239	266	716	88.6	24.3	7.3	1,212	4.54
10	$A_3 B_1$	182	174	250	606	88.9	24.7	7.5	1,081	5.26
11	$A_3 B_2$	279	297	237	813	86.7	24.7	7.3	1,250	4.78
12	$A_3 B_2$	220	288	282	790	87.4	25.6	7.3	1,193	5.44
13	$A_4 B_1$	186	131	278	595	89.2	24.7	7.4	1,097	4.97
14	$A_4 B_1$	198	253	236	687	89.7	26.9	7.3	1,185	4.75
15	$A_4 B_2$	222	298	285	805	84.7	24.7	7.4	1,281	4.86
16	$A_4 B_2$	295	268	233	796	87.7	27.2	7.2	1,152	5.46

分 散 分 析 Statistical analysis

変 動 因 Source of variation	A	NS	1.56NS		82.41**	44.09**	NS	60.25**	80.67**	58.60**
	B	23.02*	8.37NS		5.81**	25.33**	NS	10.25*	NS	17.28**
	A × B	NS	16.48NS		4.66*	16.02*	NS	NS	8.45*	13.00*
	The others	76.98	73.59		7.12	14.56	100.00	29.50	10.88	11.12
	Total (%)	100	100	—	100	100	100	100	100	100
全 変 動 Total variation		19970	36377		365442	321.77	35.06	0.5000	447540	31.1599

精砕に関する実験結果は、Table 4, 5 に示した。

この実験は、精砕後のパルプの解繊長分布とフリーネスを、どの条件とも同じになるよう意図したので、分散分析をおこないながら、精砕条件を決定した。解繊パルプで24メッシュ篩留分の多いパルプすなわち解繊率の低いパルプは、リファイニング工程において精砕すべき繊維を多く含有することを意味するので、このようなパルプは、精砕回数や消費動力が多くなる。また、蒸煮中に不可逆的軟化を起こしている繊維は、より容易に精砕されるので精砕回数や消費動力が少なくなる。そのため、初期 pH や解繊条件によって、精砕回数や消費動力はことなることになる。

Table 4 には、精砕パルプの篩分分析結果が示されている。精砕回数がますますつれて、24メッシュ留分繊維が減少することがわかる。さらに、全変動は小さくなり、繊維長分布が全体としてそろい、要因効果も消失する。

Table 5 において、各回の精砕消費動力は、精砕すべきパルプ中の粗大繊維含有率と関連し、パルプごとに変動するので、要因効果が認められない。そこで、リファイニングにより粗大繊維束がどれだけ精砕されたかをみるため、精砕前パルプの24メッシュ留分含有率 (F_1) から、精砕後パルプの24メッシュ

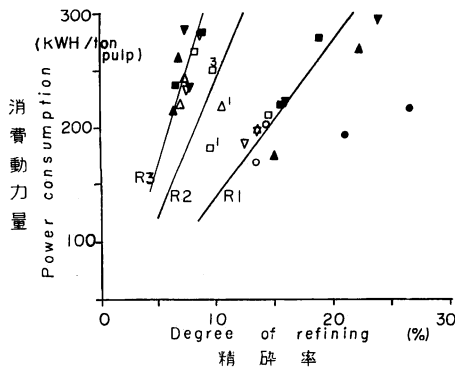


Fig. 5 精砕消費動力と精砕率(F_1-F_2)間の関係
Relationship between the power consumption for refining and the degree of refining.

Note) The degree of refining: (F_1-F_2).

F_1 : Weight percentage of 24 mesh on fiber in pulp before refining.

F_2 : Weight percentage of 24 mesh on fiber in pulp after refining based on pulp before refining.

R_1 : 1st refining.

R_2 : 2nd refining.

R_3 : 3rd refining.

3回目 (R_3) のみを与えた。 R_1 において、精砕率が増加するにつれて、消費動力は増加するという関係がある。解繊において指摘したように、 A_1B_2 の条件のパルプは、精砕率が高いにもかかわらず消費動力は少ない。 R_2 において、精砕率を少し高めるためにディスク間隙をせまくし、パルプの供給速度を多くしてやると、 R_1 よりも精砕率に対する消費動力量は急増する。このことは、粗大繊維束だけでなく、繊維化された繊維がさらに細砕化されるために動力が消費されることを示している。 A_1B_1 、 A_1B_2 の条件のパルプは、2回目の精砕でフリーネス、24メッシュ留分とも予定水準に達したので、3回目はおこなわなかった。 R_3 においては、 R_2 よりも精砕率に対する消費動力量がいっそう増大し、繊維化された繊維の細砕化に消費される動力が多くなることを示唆している。

このように、 R_2 、 R_3 の精砕消費動力量が多いので、解繊工程でよく解繊される状態まで蒸煮された、すなわち、不可逆的軟化をうけた A_1 は、精砕消費動力が少ないので、その結果総動力消費量も少ない。

解繊後収率の高いパルプは精砕後収率が高く、低いパルプは精砕後収率も低い。

ボード工場では蒸煮効率を判定する尺度として、エネルギー指数が使用されている。本実験で求めた総消費動力量は、ある一定の繊維長分布とフリーネスを有するパルプをうるために必要とした動力量を示すので、蒸煮中に繊維組織上に起こった化学的、物理的変化の反映でもある。この結果は、パルプの性質、ボードの性質とも関連するので、曲げ強さと総動力消費量とから求めたエネルギー指数との間には、有意な関係が認められる (Fig. 6)。酸性高温蒸煮になるにつれ、エネルギー指数は増大し、より少ない動力消費で高強度のボードが取得できることを意味している。

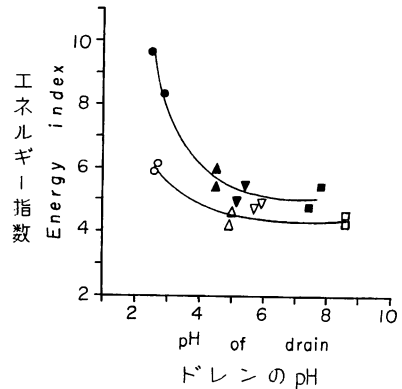


Fig. 6 エネルギー指数と蒸煮時のドレンの pH 間の関係
Relationship between energy index and pH of drain condensed during cooking.

留分含有率 [(F_2) 、(対精砕前パルプ基準)] を差引き精砕率とし、消費動力間の関係を求めて Fig. 5 に示した。

データは、交錯をさけるため1回目 (R_1) と

3. パルプの性質

3.1 実験方法

1) 5% NaOH 可溶物含有率

測定試料はリグニン含有パルプをそのまま使用して測定した。

真空乾燥機で絶乾にした約 2 g のパルプを正確に秤量し、100 ml 容のビーカーに入れ、20°C の 5% NaOH 溶液を 50 ml 加え、3 分間静置し、5 分間ガラス棒で軽くつぶして吸収を均一にした。時計皿でおおいをし、20°C の恒温水槽中に保持した。NaOH 溶液を添加してから 30 分後に、恒量既知のガラスフィルター (1G2) で汙過し、1 l の水で洗浄した。その後 10% 酢酸溶液で洗浄、水洗したのち、アセトンで置換脱水し、105°C で恒量を求めた。

含有率は、抽出前後の重量差を抽出前重量で除して求めた。

2) 1% NaOH 可溶物含有率

5% NaOH 溶液のかわりに 1% NaOH 溶液を使用し 前法同様に測定した。この測定値は、定量分析法の 1% NaOH 溶液による熱時抽出ではない。

3) メタノール可溶物含有率

真空乾燥機で絶乾にした 1.5~2 g の供試パルプを、恒量既知のガラスフィルターに正確に秤取した。このガラスフィルターを円筒濾紙の上部に支持し、ソックスレー抽出器中にセットした。メタノールで 45 時間抽出処理したのち、ガラスフィルターのまま真空乾燥機中で恒量になるまで乾燥した。

抽出前後の重量差を、抽出前重量で除し、メタノール可溶物含有率を求めた。

4) ボードの可溶物測定

ボードの 5% NaOH 可溶物およびメタノール可溶物をパルプと同じ測定法により求めた。

試料はボードの穿孔屑より調製したボード粉を用いた。

5) ウェットシートの圧縮性測定

ウェットシートの抄造

直径 8 cm、高さ 15 cm、粗目のフィルターを装着した円筒状のガラスフィルターを使用して抄造した。すなわち、10 g 相当のパルプに 500 ml の水を加え、2% 濃度の原質とし、それを漏斗を通じてガラスフィルターに注ぎ入れ、かきまぜないで直ちに水流ポンプで脱水した。この方法によりかなり均一なウェットシートが抄造できた。

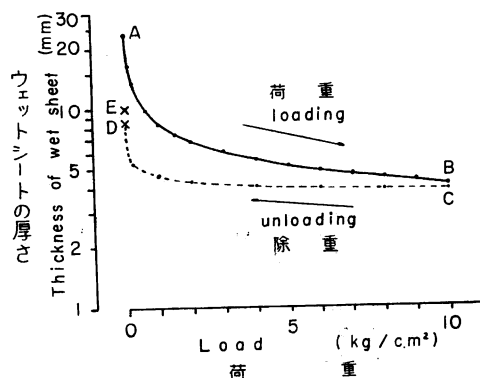
圧縮性の測定

オルセン式 (能力 500 kg) 強度試験機を用い、枠無型平行円板圧縮用治具で測定した。すなわち、ウェットシートの上にアルミホイルを当て圧縮用治具の下円板中央にセットし、荷重を加え、ウェットシートの厚さの変化を、ダイヤルゲージで 1/100 mm まで測定した。測定は 20°C でおこない、荷重速度は 5~10 mm/min. でおこなった。

典型的な荷重—厚さ変化を Fig. 7 に示した。A 点で荷重がかかりはじめ、10 kg/cm² まで負荷 (B) した。圧縮を中止し 2 分後にウェットシートの厚さ (C) をはかり、圧縮後の厚さとした。その後除圧して負荷がなくなったとき (D) の厚さを測定した (無負荷状態の決定は、困難なため誤差変動が若干大きくなった)。そして、風乾後 (E) の厚さを測定した。

Fig. 7 ウェットシート圧縮性試験
Compressibility test of wet sheet.

- Note) 1: Measured by no-frame type parallel plate compression method using universal testing machine at 20°C.
2: Diameter of wet sheet is 80mm, and hardboard thickness equivalent to specific gravity 1.00 is 2mm.
3: Loading speed is 5~10mm/min.
4: A; start, B; after loading (10kg/cm²), C; holding 2min. at B, D; after unloading, E; after air-drying. S₁; (D-C) = Spring back after unloading, S₂; (E-C) = Spring back after air-drying.



(D-C) 値をスプリングバック S_1 とし, (E-C) 値をスプリングバック S_2 とした。スプリングバック量は, ウェットシートの弾性変形量を示すもので, ウェットシートを構成する繊維の圧縮抵抗性と関連する。

この実験では, スプリングバック S_1 , S_2 値を, ウェットシートの圧縮性を示す尺度として用いた。

この実験に用いたウェットシートは, 厚さ 2mm のボードに製板したとき, 比重 1.00 になる。

6) メタノール可溶性物質の逐次抽出および赤外線吸収スペクトル測定

メタノール可溶性物質の抽出

ボードの曲げ強さ測定用試験片全部から穿孔屑を作り, 粉末にした。この粉末を朝比奈式変形抽出器に入れ, 冷メタノールを連続的に供給して 2 週間抽出した。ロータリーエバポレーターでメタノールを回収し, 茶褐色粉末状のメタノール可溶性物質を取得した。

逐次抽出法:

この可溶性物質を真空乾燥機中で恒量とし, 恒量既知のガラスフィルターに秤取し, ソックスレー抽出器中で逐次抽出をおこなった。メタノール可溶性物質を n -ヘキサンで 15 時間抽出し, 可溶部と不溶部に分けた。

n -ヘキサン不溶部をエーテルで 15 時間抽出し, 可溶部と不溶部に分けた。

エーテル不溶部をアセトンで 15 時間抽出し, 可溶部と不溶部に分けた。

赤外線吸収スペクトルの測定:

メタノール可溶性物質 (EMS), アセトン可溶部 (EA-1), アセトン不溶部 (EA-2), 天然リグニン (MWL), 熱圧 (183°C, 50 kg/cm², 5 min.) した天然リグニン (MWL・HP) などは, KBr 錠剤として測定した。

n -ヘキサン可溶部 (EH-1) は液膜で, エーテル可溶部 (EE-1) は塗膜で測定した。測定方法は常法によりおこなった。

3. 2 結果および考察

結果は Table 6, 7 に示した。

アスプルンド法により取得したパルプは, 蒸煮中にうけた加水分解作用のため原質の化学的成分に変質が起こるので, 第 2~4 報⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁴⁾ でとりあつた碎木パルプや化学パルプとその性質を異にするものと考えられる。碎木パルプの場合は, 原木の化学的成分の大部分をパルプに保持している。しかしなが

Table 6. パルプ、ボードの化学分析結果およびウェットシートの圧縮性
Chemical analysis of pulps and hardboards, and
compressibility of wet sheet

No.	要 因 Factor	パルプ Of pulp			ボード Of board		ウェットシートの圧縮性 Compressibility of wet sheet*1 スプリングバック Spring back	
		メタノール 可溶物(%) Methanol solubles	1% NaOH 可溶物(%) 1% NaOH solubles	5% NaOH 可溶物(%) 5% NaOH solubles	メタノール 可溶物(%) Methanol solubles	5% NaOH 可溶物(%) 5% NaOH solubles		
							(S ₁) (mm)	(S ₂) (mm)
1	A ₁ B ₁	1.69	11.2	22.3	1.73	24.0	4.4	5.5
2	A ₁ B ₁	1.79	10.9	22.7	1.84	23.5	4.4	5.3
3	A ₁ B ₂	3.76	14.3	22.5	3.57	22.7	2.4	3.1
4	A ₁ B ₂	2.96	12.9	21.5	2.97	21.8	3.3	4.0
5	A ₂ B ₁	1.19	6.4	16.6	1.26	17.6	4.4	5.7
6	A ₂ B ₁	1.04	6.0	17.1	1.12	17.7	4.7	5.9
7	A ₂ B ₂	1.63	9.3	20.6	1.73	21.0	4.2	5.0
8	A ₂ B ₂	1.67	9.2	21.1	1.65	20.8	4.2	5.4
9	A ₃ B ₁	0.87	5.8	14.6	0.96	15.6	5.2	6.5
10	A ₃ B ₁	0.73	4.4	13.9	0.97	15.5	5.2	6.5
11	A ₃ B ₂	1.12	7.1	16.0	1.27	17.2	4.3	5.8
12	A ₃ B ₂	1.17	6.8	16.8	1.16	17.0	4.3	5.7
13	A ₄ B ₁	0.94	5.5	14.6	1.04	15.8	4.8	6.1
14	A ₄ B ₁	0.96	6.0	15.4	1.10	17.5	4.3	5.7
15	A ₄ B ₂	1.49	7.9	18.4	1.50	19.4	4.1	5.7
16	A ₄ B ₂	1.35	7.7	18.5	1.32	19.0	4.2	5.4

分 散 分 析 Statistical analysis

変 動 因 Source of variation	A	60.91**	77.80**	75.31**	63.01**	79.28**	36.36**	51.51**
	B	22.56**	18.50**	14.26**	20.50**	7.00**	36.98**	27.75**
	A × B	9.52**	NS	7.86**	11.20**	10.33**	10.80*	9.74*
	The others	7.02	3.70	2.57	5.27	3.39	15.86	11.00
	Total	100	100	100	100	100	100	100
全 変 動 Total variation		9.5757	244.76	287.36	7.9482	243.54	6.73	11.06

*1; Fig. 7 参照 See Fig. 7.

ら、アスプルンドパルプの場合にはパルプ化に際し、原料成分の一部はガス状または熱水可溶性物として失われる。蒸煮条件がきびしいほどその度合は著しく、原木中の熱水可溶物はもちろんのこと、そのほかにヘミセルロースの大半、リグニンの一部も離脱溶出する。このような原料の化学的成分の離脱溶出による損失は、蒸煮におけるパルプ収率の減少するおもな原因であり、解繊時の繊維の破片化による微細粉としての機械的損失とともにパルプ収率を減少させる。

本実験のように、解繊パルプが水洗をうける場合には、それが不完全であっても、それら変生成分の大部分は、分離除去される。水洗工程のないボード工場で、しばしば問題となっているボードの表面汚染に関与する溶出物質の影響は、この実験ではほとんどみられないものと考えられる。

5 % NaOH 可溶物について

パルプ中のヘミセルロースは、ボードの形成時に繊維間接着の主役をなしてボードの強度形成に貢献することは、すでに明らかにされている。

しかしながら、リグニンを含有するパルプでは、第 3 報¹⁸⁾、第 4 報¹⁹⁾ で指摘したように、パルプ中の

ヘミセルロースの全量が繊維間接着に関与できるのではなく、存在するリグニンとの関連によりヘミセルロースの一部は、結合剤としての機能を発揮できない状態にあるものと考えられる。繊維間結合に関与する有効ヘミセルロース量は、リグニン含有パルプから直接5% NaOH 溶液で抽出処理により、容易に抽出できる5% NaOH 可溶性ヘミセルロースとして求められることを明らかにした。

この実験においても、5% NaOH 可溶性ヘミセルロースは、ボード形成時に繊維間結合に貢献する物質であるという点では疑問の余地はない。ここで5% NaOH 可溶物(%)を問題にするのは、パルプ収率の低いパルプほど、5% NaOH 可溶性ヘミセルロースが高含有になるという点である。パルプ収率の減少は、先にものべたように、ヘミセルロースの溶出による損失が起こったためであるから、パルプ収率の減少とパルプの全ヘミセルロースの減少は、同時に起きていることになる。このことから、パルプ収率の減少、パルプの全ヘミセルロースの減少、5% NaOH 可溶物含有率の増加は、同時に起きていることになる。この結果を第4報¹⁹⁾ Fig. 11 をもとにして検討考察すれば、つぎのようになる。

温和な蒸煮をした高収率パルプでは、5% NaOH 可溶物として測定されるヘミセルロースは、そのパルプの全ヘミセルロースの一部にすぎない。しかしながら、蒸煮条件がきびしくなるにつれて、5% NaOH 可溶性ヘミセルロース含有率は、そのパルプの全ヘミセルロース含有率に近づき、そしてやがて一致する。この時点よりさらに蒸煮条件がきびしくなると、全ヘミセルロースの絶対量の減少に支配されて、5% NaOH 可溶性ヘミセルロース(%)が減少することになる。

この実験では、 A_1B_2 (黒丸印) は、より温和な蒸煮である A_1B_1 (白丸印) より若干少ない5% NaOH 可溶物(%)を示しているが、これは前述のように、 A_1B_2 においては、全ヘミセルロースの絶対量の減少が支配的となるためと考えられる。

そこで、より低濃度の NaOH 溶液を用いて可溶性ヘミセルロース量を測定すれば、 A_1B_2 は A_1B_1 より多い測定値が得られるものと推測された。1% NaOH 可溶物(%)は、 A_1B_2 すなわち蒸煮条件がきびしい条件で多くなっている。これらのことから、一般的に蒸煮条件がきびしくなるにつれて、5% NaOH 可溶性ヘミセルロース(%)は増加する傾向があるといえることができる。

メタノール可溶物について

蒸煮条件がきびしくなるにつれ、5% NaOH 可溶性ヘミセルロースは増加する傾向が認められた。ま

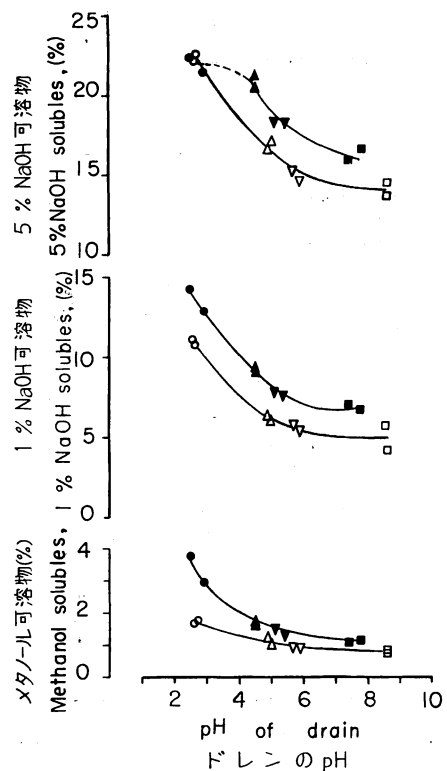


Fig. 8 使用パルプの5%NaOH 可溶物、1% NaOH 可溶物およびメタノール可溶物と蒸煮時のドレンの pH 間の関係

Relationship between 5% NaOH solubles, 1% NaOH solubles, methanol solubles in pulp and pH of drain condensed during cooking.

Table 7. メタノール可溶性物質の逐次抽出
The successive extraction of the methanol
soluble substances*

	含有率 Content (%) (100)	記 号 Sign
メタノール可溶性物質 The methanol soluble substances		MES
<i>n</i> -ヘキサン可溶部 The <i>n</i> -hexane soluble part	27.2	EH-1
エーテル可溶部 The ether soluble part	3.7	EE-1
アセトン可溶部 The acetone soluble part	64.5	EA-1
アセトン不溶部 The acetone insoluble part	4.6	EA-2

* Extracted with cold methanol from the board meals which were prepared from the all specimen for static bending test of the hardboards in this experiment.

圧条件 (Table 8) では、パルプの性質がそのままボードの性質に反映されて、メタノール可溶性物質として得られる物質の性質に本質的な変化が起こらなかったものと考えられる。そこで、ボードの耐水性を問題とするときを考慮して、メタノール可溶性物質をハードボードから抽出し供試したのである。

この実験のハードボードのメタノール可溶物 (%) は、平均 1.57% である。抽出物の性質を問題とするため、抽出操作中に変質しないよう冷メタノールを使用したこともあって、262 g のボード粉末から 3.3 g のメタノール可溶物を抽出できた。含有率は推定値よりかなり低い、1.26% であった。

このメタノール可溶物を逐次抽出すると、Table 7 のような結果が得られた。アセトン可溶部 64.5% と *n*-ヘキサン可溶部 27.2% で、メタノール可溶物の 91.7% となる。エーテル可溶部は 3.7%、アセトン不溶部は、4.6% を示した。

逐次抽出に用いる溶媒と溶質との関係は、つぎのようになるといわれている。すなわち、

n-ヘキサン；ろう物質、脂肪酸類、テルペン類、樹脂酸。

エーテル；フラボン類、リグナン類、高級テルペン類、高級フェノール類。

アセトン；配糖体、糖類、タンニン、低分子のリグニン。

メタノールは、以上の全物質をとかすと考えられるので、これら溶媒での逐次抽出により分別がおこなわれたものと考えられる。

IR スペクトルによると、エーテル可溶部は、*n*-ヘキサン可溶部と同型のスペクトルパターンを示した。これは、*n*-ヘキサンで抽出しきれなかった物質を含んでいるためと考えられた。またアセトン不溶部は、アセトン可溶部の IR スペクトルパターンより平坦であるが、同じ IR スペクトルパターンに属するので、アセトン可溶性と同じ物質であると推定された。

これら可溶部の含有率が少ないので、*n*-ヘキサン可溶部、アセトン可溶物の IR スペクトルで、メタノール可溶性物質を代表できるものと考え、Fig. 9 には、メタノール可溶部 (EMS) の IR スペクトルとともに、*n*-ヘキサン可溶部 (EH-1)、アセトン可溶部 (EA-1) の IR スペクトルのみを図示した。

た同時に、メタノール可溶物 (%) も増加する傾向が認められる。

メタノール可溶物 (%) は、ハードボードの耐水性との関連が考えられる²⁰⁾ので、メタノール可溶物はリグニン、ヘミセルロースのいずれと関連が深いかをみるため、メタノール可溶性物質を抽出した。この可溶性物質の逐次抽出法により Table 7 のように 4 つのフラクションに分別し定量した。それぞれ、赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル) をとり検討した。パルプのメタノール可溶物 (%) とボードのメタノール可溶物 (%) 間には、密接な関連が認められ、含有率の増減も少ないので、この実験に採用した熱

EMS の IR スペクトルは、広葉樹天然リグニン (MWL) の IR スペクトルパターンと似ているが、1725, 1275, 740 に特徴のある吸収が認められる。EH-1 の IR スペクトルには、この吸収がそっくり移っており、この吸収は、*n*-ヘキサン可溶部に属する物質に由来するものであることがわかった。この IR スペクトルの吸収帯の検討から、*n*-ヘキサン可溶部は、脂肪酸エステル類やろう物質などの混合物であると推定された。このような物質は、パルプ化、成板工程などで生成された物質であるとするよりは、工程中で変質を起こしてはいるが、ブナ材中にはじめから含有していた物質と考える方が、現時点では妥当であると考えた。

この実験では、同じブナ材を用いていること、およびメタノール可溶物の27.3%であったことから、これらの物質は、たとえ、耐水性物質であるからといっても、ボードの耐水性を左右しているとは考えられない。しかしながら、これらの物質 (*n*-ヘキサン可溶物) の含有率のちがいの大きい異樹種からのパルプを比較する場合には、考慮しなければならないものと考えられる。

EA-1 の IR スペクトルは、ブナ天然リグニンの IR スペクトルパターンと良く似ているので、第5報²⁰⁾の MWL の IR スペクトルを Fig. 10 に転載した。EA-1 と MWL の IR スペクトルパターンにおける相違点は 1720~30, 1650~60 の吸収の大きさである。

この吸収帯は、カルボニル基の吸収と関連する。アセトン可溶物 (EA-1) は、この吸収が小さいのであるから、カルボニル基が何らかの原因で少なくなったことを意味している。そのような変化を起こす原因は、パルプ化工程中にこの物質が受けたところの加水分

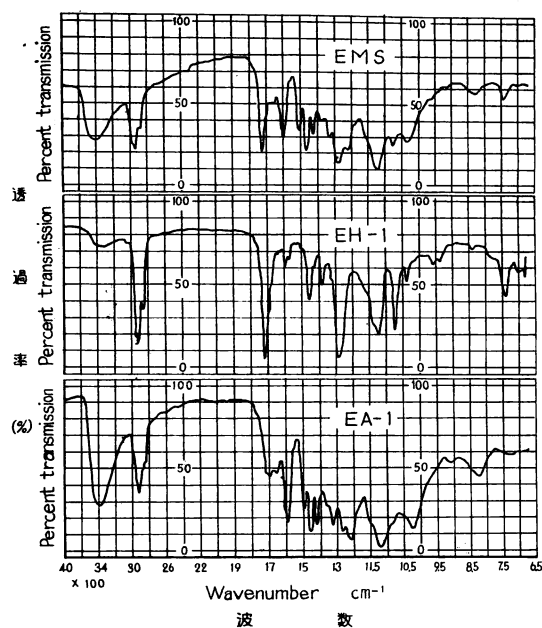


Fig. 9 メタノール可溶性物質の赤外線吸収スペクトル (Table 8 参照)

Infrared absorption spectra of the methanol-soluble substance. (See Table 8)

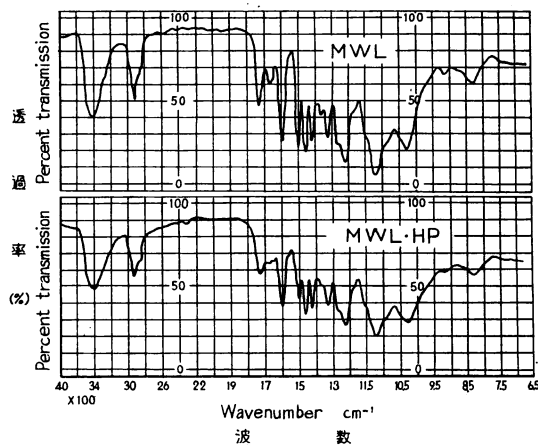


Fig. 10 天然リグニン (MWL)²⁰⁾ および 183°C, 50kg/cm², 5 分で熱圧した天然リグニン (MWL-HP) の赤外線吸収スペクトル

Infrared absorption spectra of MWL²⁰⁾ and MWL-HP.

Note) MWL; Buna Milled Wood Lignin.
MWL-HP; MWL hot-pressed.
(183°C, 50 kg/cm², 5 min.)

解や、熱効果によるものと考えられる。そこで、天然リグニンにこれらの効果を与えてやれば、EA-1 と同じようにこれらの吸収帯が少なくなるものと推定して、成型枠中で MWL を熱圧した（熱圧条件；183 °C，50 kg/cm²，5 min.）。MWL は、成型枠より流動し流出したが、わずかに成型されたものがあつたので、これを粉碎し、IR スペクトルを測定し、MWL・HP として同じく Fig. 10 に示した。

その結果、MWL・HP の IR スペクトルは、想定したように、カルボニル基の吸収を意味する 1720～30，1650～60 の吸収が小さくなった。この結果、アセトン可溶部（EA-1）の IR スペクトルパターンとはほとんど同じになった。この吸収は、コニフェニル・アルデヒドのカルボニル基が重縮合しやすいなど変化しやすい性質と関連しているものと考えられる。このようなカルボニル基は、リグニン全体からみると、その含有率はあまり多くないこと、重縮合して高分子化したリグニンは、溶媒に不溶性となるものと考えられるので、アセトン可溶部（EA-1）として得られた物質は、低分子でしかもそのカルボニル基に重縮合を起こしている可溶性リグニンと推定された。

アスプルンド蒸煮解繊における初期 pH と温度の効果を知るため、183 °C での等価時間とパルプのメタノール可溶物含有率間の関係を Fig. 11 に示した。

等価時間の算出は、次式⁴⁾²³⁾に従った。

$$\theta_2 = \frac{\theta_1}{2(T-T_1)/10} \dots\dots\dots(1)$$

この式には、通常の化学蒸解における反応速度と温度係数である 10 °C につき 2 という数値が与えられている。酸加水分解の場合には、10 °C につき 3 という数値が与えられる。

一方、ASPLUND¹⁾ は、アスプルンド蒸煮において、8 °C につき 2 という数値をみだしている。それゆえに、(1) 式を次式のように修正して等価時間を求めることにした。

$$\theta_2 = \frac{\theta_1}{2(T-T_1)/8} \dots\dots\dots(2)$$

(2) 式より、170 °C，5 分の蒸煮は、183 °C では、

$$\theta_2 = \frac{5}{(183-170)/8} = 1.63(\text{分})$$

が求められた。

A₁B₂ の条件での蒸煮では、メタノール可溶物(%) が 3.76% と 2.96% という大差のあるパルプが得られている。このような結果が得られた理由について、等価時間の概念を使って考察するとつぎのようになる。

いま、180 °C で 5 分間蒸煮されたと仮定すると、183 °C での等価時間は、3.87 分となる。Fig. 11 において、メタノール可溶物(%) 2.96 の点は、等価時間 3.87 分との交点まで移動し、A₁ の直線上にのることになる。

この条件の蒸煮 (No. 4) は、補助データから、若干低い蒸煮圧となったことが知られているので、推定したようなことが事実上起こっているものと考えられる。

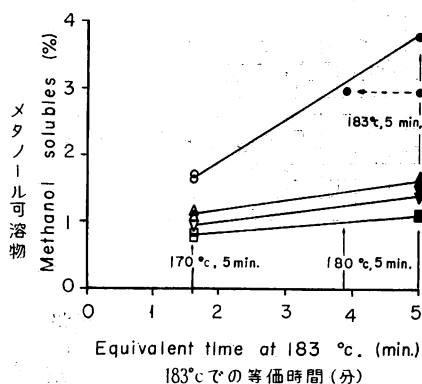


Fig. 11 パルプのメタノール可溶物(%) と蒸煮温度 183 °C (10 kg/cm²) での等価蒸煮時間間の関係
Relationship between methanol solubles and the equivalent cooking time at cooking temperature 183 °C.

このことは、加水分解反応のはげしい条件で蒸煮が行なわれる場合には、蒸煮温度の多少の変動は、蒸煮時間の(分)単位の変動に匹敵し、パルプ性質の大きな変動の原因となることを示唆している。

Fig. 11 からみると、加水分解反応は A_1 の条件がいちばんはげしく、ついで A_2 , A_4 , A_3 の順に順次少なくなっており、ドレン pH が中性であった A_3 では、ごくわずかし加水分解反応が起こらなかったことを意味している。

ウェットシートの圧縮性について

蒸煮中に生起する化学的性質の変化にともなう繊維の物理的変性も当然考えられる。ここでは、単繊維の圧縮性(これがボードの比重や強度形成に密接な関連を有することは第3報¹⁸⁾で考察した)をとりあげたいのであるが、適当な測定法が見当たらないので、ウェットシートの圧縮性をとりあげた。

すなわち、ウェットシートに一定圧を加え、しかるのち、水の吸入を防止するようにして除圧したときのスプリングバック量は、そのウェットシートの弾性変形量を意味すると考えた。この実験のように、繊維長分布がどのパルプも同じようにした、同じ樹種からのパルプでは、スプリングバック量が大きいパルプほど圧縮抵抗性が大きく、小さいパルプほど圧縮抵抗性が小さいと考えた。

ウェットシートの圧縮性と解繊直前のドレン pH との関係を図 12 に示した。5% NaOH 可溶性ヘミセルロースやメタノール可溶性リグニンの増加する条件(図 8)では、ウェットシートの圧縮抵抗性は、減少する傾向があることを示している。

この3者間には、密接な関係が存在する(図 13~15)。その理由は、パルプ化工程において、同じ原因によって生起した結果相互間、すなわちパルプの性質相互間の関係であるとともに、これらが互いに関連し合っているためと考えられる。

このように、パルプの物理的性質が変化すれば、パルプ化時の解繊、精砕消費動力量にも影響するし、ボードの強度性にも影響するので、エネルギー指数との間にも有意な関係が存在する。ボードの品質管理のため経験的に、求められたところのエネルギー指数と、パルプの化学的性質や圧縮性などの物理的性質間に有意な関連がみとめられることは、非常に興味深いものがある。

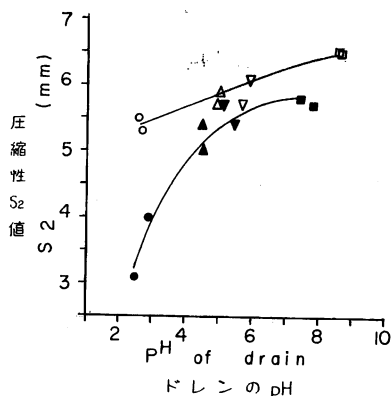


Fig. 12 ウェットシートの圧縮性 S_2 値と蒸煮時のドレンの pH 間の関係 (Fig. 7 参照)
Relationship between " S_2 " value of compressibility of wet sheet and pH of drain condensed during cooking (See Fig. 7).

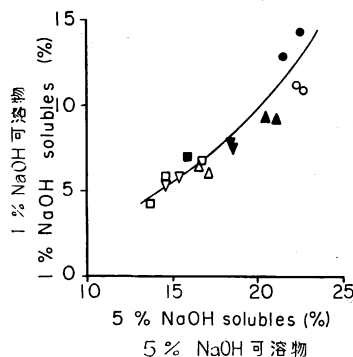


Fig. 13 使用パルプの 1% NaOH 可溶物と 5% NaOH 可溶物間の関係
Relationship between 1% NaOH solubles and 5% NaOH solubles in pulp.

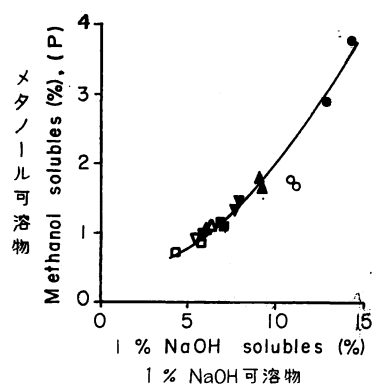


Fig. 14 使用パルプのメタノール可溶物と 1% NaOH 可溶物間の関係
Relationship between methanol solubles and 1% NaOH solubles in pulp.

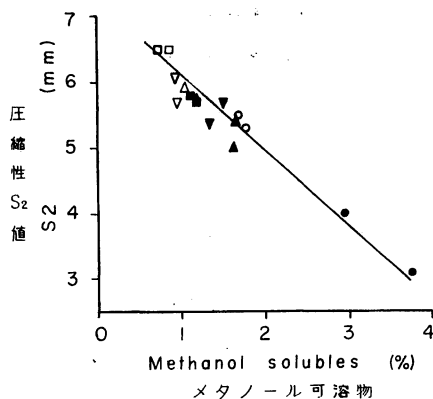


Fig. 15 ウェットシートの圧縮性 S_2 値とパルプのメタノール可溶物(%)間の関係 (Fig. 7 参照)
Relationship between " S_2 " value of compressibility of wet sheet and methanol solubles in pulp (See Fig. 7).

以上のことを要約すると、pH 調節したチップのアスプルンド法によるパルプ化においては、蒸煮中に生じた加水分解反応の程度によって、パルプの性質が決定づけられる。

蒸煮中に起こる加水分解作用によって、

- 1) ヘミセルロースの損失がおこり、パルプ収率が低下する。
- 2) パルプ中の 5% NaOH 可溶性ヘミセルロースの含有率の増加がおこる。
- 3) パルプ中のメタノール可溶性リグニンの含有率の増加がおこる。
- 4) ウェットシートの圧縮性であらわした繊維の圧縮抵抗性が減少する。

という結果が生起する。

このようなパルプの性質は、工程管理用特性値として知られているエネルギー指数で代用できることを示唆する。

このようなパルプの性質は、相互に関連し合いながらハードボードの性質に関与するものと考えられる。

4. ハードボードの性質

4.1 実験方法

1) ウェットシートの抄造

供試パルプは Table 4 のような繊維長分布をもち、デファイブレーター・フリーネス (換算値) で平均 25.7 秒である。このパルプの pH は、7.25 であった。

一定量のパルプを秤取し、パルプ濃度 1% の原質を調整し、10% 硫酸アルミニウム溶液を添加して、原質 pH を 5.0 に規整した。25×25 cm のホーミングマシンで抄造し、冷圧後含水率 $58 \pm 1\%$ のウェットシートを得た。

2) 熱圧成板

熱圧条件はブナ・アスプルンド・パルプに関する過去の研究²⁵⁾を出発点として決定した。すなわち、

Table 8. 熱 圧 ス ケ ジ ュ ール
Hot-pressing schedule

熱 板 温 度 Platen temp. (°C)	プレス閉鎖時間 Press closing time (sec.)	圧力スケジュール Pressure schedule (kg/cm ²)	時間スケジュール Time schedule (min.)
183	13.5	50—10—50	0.5—1—5.5

- (1) Water content of wet sheet: 58.0%
- (2) Size of wet sheet: 25×25 cm
- (3) Number of hardboards for each pulp: 3 boards.
- (4) For each case, pH of pulp slurry before wet sheet formation were controlled to 5.0, using alum.

この実験で作ったパルプを等量混合したものを使用して、出発熱圧スケジュールから息抜き時間を変更して、ボード比重を1.00になるようにし、Table 8 のような熱圧スケジュールを採用することにした。

おのおののパルプから3枚のウェットシートを作り、ランダムに熱圧成板し、ウェットシートの作成や熱圧成板時の補助データを検討して、そのうち2枚を供試した。

3) ハードボードの色および色差の測定

日本電色工業(株)製、測色色差計 ND-K5 型を用いた。測色には、 L , a , b 尺度を使用した。ここで、 L 値は明度（明るさ）を表わし、 a と b 値は色相（何色であるか）と彩度（あざやかさ）を表わしている。すなわち、色相は a , b 座標上において0点からの方向で、彩度は0点からの距離 ($\sqrt{a^2+b^2}$) で表わされる。

色差は、 $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ で求めた。 ΔL , Δa , Δb は、ハードボードの測色値からブナ材の測色値（平均値）($L=60.7$, $a=+7.1$, $b=+15.7$) を差し引いて求めた。

ΔE は、NBS (National Bureau of Standard) 単位で、感覚的な色の差と良く対応するといわれる。たとえば、NBS 単位 ΔE と感覚との関係⁹⁾ は、大体つぎようになる。

色 差 ΔE	感覚的差
0 ~ 0.5	かすかに
0.5 ~ 1.5	わずかに
1.5 ~ 3.0	感知せられるほどに
3.0 ~ 6.0	めだつほどに
6.0 ~ 12.0	大いに
12.0 以上	多大に

4) ボードの性質測定

曲げ試験片; 5×25 cm (スパン 15 cm)	2 個
引張試験片; ASTM 型, 幅 2 cm	6 "
衝撃試験片; 1.5×8 cm	12 "
硬度試験片; 3×5 cm ボード 4 枚 1 組	

曲げ試験片では、曲げ強さ、曲げヤング率を測定した。

引張試験片のうち2枚で気乾時強度を、2枚で 25°C の水中に24時間浸漬後の湿潤時強度、吸水率、吸水厚さ膨張率を測定した。他の2枚は乾湿繰返し試験に供した。吸水は、25°C の水中に24時間浸漬で

行ない、つぎの乾燥は 20°C, 65% の恒温恒湿室で 120 時間行なった。乾燥後に引張強度, 厚さ膨張率, 吸水率を測定し, 乾燥後の回復率を求めた。

4. 2 実験結果および考察

4. 2. 1 ボードの色および色差

製造したハードボードの測色, 色差データは Table 9 に示した。色や色の変化は, Fig. 16 のような色度図にデータをプロットして検討される。この実験では, プナ材を原料としたので, プナ材鑑で測定した値を比較値の尺度とし, 色差を求めた。プナ材には, 偽心材部があるので, 正常部と 2 か所で測定した値の平均値を用いた。

ハードボードの色はプナ材に比べると, 色相はほとんど変わらず, 彩度は若干減少し色にあざやかさがなくなっている。明度の変化は大きく暗色化している。このため色差は, 明度差に支配されて変化している。

色差は A_3 の蒸煮で少なく, A_1 で大きい。すなわち, 酸性高温蒸煮で色差は大きく, 中性低温蒸煮で少ない。蒸煮中に生じた加水分解反応と関連するものとみられるので, 色差とメタノール可溶物含有率間の関係を Fig. 17 に示した。メタノール可溶物, すなわちメタノール可溶性リグニンの増加につれ, 色差が大きくなることを示している。 ΔE で 5.0 の差は, 感覚的にも差がめだつとされるから, 高温蒸煮は低温蒸煮よりめだつほどの色差があり, プナ材の色より暗色化している。メタノール可溶性リグニンは

Table 9. ハードボードの色および色差
Color and color difference of the hardboards

No.	要 因 Factor	比 重 Specific gravity	測 定 値 Data*1			$\sqrt{a^2+b^2}$ 彩 度 Saturation	差 Difference*2			ΔE^{*3} 色 差 Color difference
			L 明 度 Light- ness	a 色 Hue	b 相		ΔL	Δa	Δb	
1	$A_1 B_1$	1.00	45.0	6.0	12.2	13.6	-15.7	-1.1	-3.5	16.1
2	$A_1 B_1$	0.99	44.8	5.7	12.2	13.5	-15.9	-1.4	-3.5	16.3
3	$A_1 B_2$	1.06	39.3	6.0	11.4	12.9	-21.4	-1.1	-4.3	21.9
4	$A_1 B_2$	1.03	41.1	5.8	11.6	13.0	-19.6	-1.3	-4.1	20.1
5	$A_2 B_1$	0.97	49.0	5.1	12.9	13.9	-11.7	-2.0	-2.8	12.2
6	$A_2 B_1$	0.96	48.3	5.3	12.6	13.7	-12.4	-1.8	-3.1	12.9
7	$A_2 B_2$	1.01	42.8	5.5	11.8	13.0	-17.9	-1.6	-3.9	18.4
8	$A_2 B_2$	1.01	43.2	5.7	12.0	13.3	-17.5	-1.4	-3.7	17.9
9	$A_3 B_1$	0.95	52.3	4.4	13.0	13.7	-8.4	-2.7	-2.7	9.2
10	$A_3 B_1$	0.96	48.2	5.1	12.6	13.6	-12.5	-2.0	-3.1	13.0
11	$A_3 B_2$	0.98	44.5	5.1	11.8	12.9	-16.2	-2.0	-3.9	16.8
12	$A_3 B_2$	1.00	45.5	4.9	12.9	13.8	-15.2	-2.2	-2.8	15.6
13	$A_4 B_1$	0.96	50.4	4.9	12.8	13.7	-10.3	-2.2	-2.9	10.9
14	$A_4 B_1$	0.95	50.5	5.0	13.1	14.0	-10.2	-2.1	-2.6	10.7
15	$A_4 B_2$	1.01	43.4	5.1	11.8	12.9	-17.3	-2.0	-3.9	17.8
16	$A_4 B_2$	1.01	44.4	5.3	11.8	12.9	-16.3	-1.8	-3.9	16.9
Buna wood			60.7	7.1	15.7	17.2				

*1 Measured by "L, a, b" color scale of Color and Color Difference Meter.

*2 {(Data of hardboard) - (Data of Buna wood)}

*3 $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$

Color difference unit of National Bureau of Standards (NBS).

* See Fig. 16.

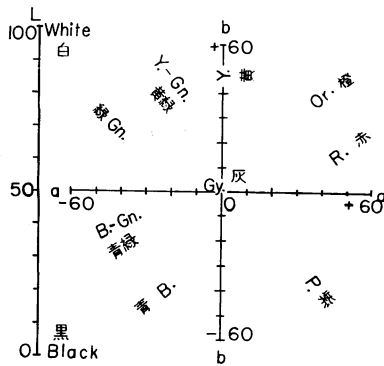


Fig. 16 明度、色相、彩度図

Diagram of lightness, hue and saturation.

Legend) Y.; Yellow, Or.; Orange, R.; Red, P.; Purple, Gr.; Gray, B.; Blue, B.-Gn.; Blue-Green, Y.-Gn.; Yellow-Green, Gn.; Green, L; Lightness 明度, $\sqrt{a^2+b^2}$; Saturation 彩度, a & b ; Hue 色相

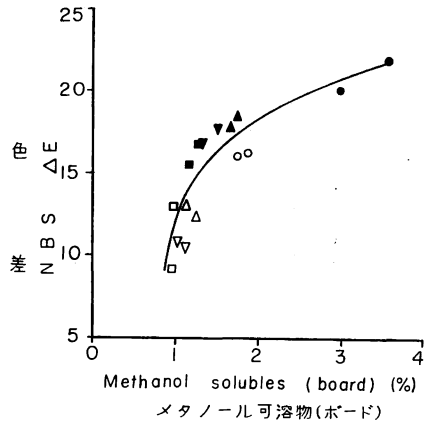


Fig. 17 ハードボードの色差 (NBS ΔE) とメタノール可溶物間の関係

(Table 9 参照)

Relationship between color difference "NBS ΔE " and methanol solubles in hardboards (See Table 9).

暗褐色の物質であり、この含有率がますますつれてハードボードの色は、暗褐色が強くなっている。このことから、ハードボードの色は原料樹種の色が基準となり、この原料が工程中にうけた化学的变化に応じて化学的成分に変化が起こり、それに影響されるといえる。

4. 2. 2 ハードボードの性質

強度的性質や耐水性などの性質に関するデータは Table 10, Table 11, Table 12, Table 13 に示した。

実験結果の検討考察は、

- 1) パルプ化条件とボードの性質間の関係
- 2) ボードの性質相互間の関係
- 3) パルプの性質とボードの性質間の関係
- 4) パルプの性質と 2) の関係

に分けて行なうことにした。

4. 2. 2. 1 パルプ化条件とボードの性質間の関係

パルプ化条件が直接的にボードの性質を支配するという関係は存在しないが、パルプ化条件によってパルプの性質が決定され、その結果としてボードの性質が決定されるという関係は存在する。しかしながら、生産の場では、パルプ化条件とボードの性質との関連として求められている方が便利である。

ハードボードの比重と蒸煮時のドレンの pH 間の関係は、Fig. 18 に示した。蒸煮圧力 10 kg/cm² でパルプ化したパルプは、7 kg/cm² のものより高比重ボードを与え、ドレン pH の低い酸性蒸煮でパルプ化したパルプは、ドレン pH の高い中性領域での蒸煮が行なわれたものより高比重ボードを与えている。パルプの性質と蒸煮時のドレンの pH 間には、Fig. 8 と Fig. 12 に示したように有意な因果関係が存在するので、ハードボードの比重がドレンの pH と有意な関係が存在するような結果を与えたものと考えられる。

Table 10. ハードボードの性質 (I)

Properties of hardboards (I)

No.	要 因 Factor	比 重 Specific gravity		曲 げ 強 さ (kg/cm ²) Modulus of rupture in bending		曲げヤング係数 (×10 ³ ・kg/cm ²) Modulus of elasticity in bending		ブリネル硬度 (kg/mm ²) Brinell hardness		衝撃曲げ吸収エネルギー (kg-cm/cm ²) Absorbed energy in impact bending
		1	2	1	2	1	2	1	2	Min. ~ $\bar{x}$ ~ Max.
1	A ₁ B ₁	1.00	0.99	409	373	39.3	34.2	2.20	2.15	8.9 ~ 10.8 ~ 11.9
2	A ₁ B ₁	1.03	0.99	434	363	43.2	34.7	2.42	2.52	10.2 ~ 11.3 ~ 12.7
3	A ₁ B ₂	1.07	1.06	575	446	42.9	40.3	3.00	2.80	8.4 ~ 8.9 ~ 9.4
4	A ₁ B ₂	1.04	1.03	444	418	41.0	38.0	2.85	3.08	8.9 ~ 10.1 ~ 10.9
5	A ₂ B ₁	0.95	0.97	361	386	32.3	33.6	1.82	1.90	9.8 ~ 10.7 ~ 12.1
6	A ₂ B ₁	0.96	0.96	377	391	33.7	34.3	2.25	2.10	10.0 ~ 10.9 ~ 12.3
7	A ₂ B ₂	1.01	1.01	480	459	35.7	41.0	2.58	2.25	12.5 ~ 13.4 ~ 15.0
8	A ₂ B ₂	1.01	1.01	437	458	39.6	40.6	2.50	2.75	12.9 ~ 14.3 ~ 15.9
9	A ₃ B ₁	0.96	0.95	375	399	33.9	34.2	1.82	2.08	9.8 ~ 10.2 ~ 12.1
10	A ₃ B ₁	0.96	0.96	361	439	30.7	38.5	2.20	2.30	10.9 ~ 12.0 ~ 13.1
11	A ₃ B ₂	1.00	0.98	431	408	36.5	36.5	2.35	2.42	12.1 ~ 12.8 ~ 14.1
12	A ₃ B ₂	1.00	0.98	473	440	41.1	39.1	2.40	2.42	12.1 ~ 13.1 ~ 14.2
13	A ₄ B ₁	0.96	0.95	401	365	37.2	33.0	2.20	2.48	9.6 ~ 10.6 ~ 12.0
14	A ₄ B ₁	0.96	0.95	385	408	33.0	34.6	2.18	2.15	9.2 ~ 9.9 ~ 10.7
15	A ₄ B ₂	1.01	1.01	426	450	37.3	40.9	2.22	2.20	12.2 ~ 14.1 ~ 15.6
16	A ₄ B ₂	0.99	1.01	460	424	39.6	36.1	2.02	2.12	9.9 ~ 13.1 ~ 11.9

分 散 分 析 Statistical analysis

変 動 因 Source of varia- tion	A	39.34**	NS	8.07NS	24.74*	19.34**
	B	48.25**	48.51**	36.74**	24.93**	16.49**
	A × B	NS	NS	NS	14.10*	25.34**
	The others	12.41	51.49	55.19	36.24	38.83
	Total (%)	100	100	100	100	100
全変動 Total variation		0.0333	27373	350.37	6.4023	370.03

Table 11. ハードボードの性質 (II)
Properties of hardboards (II)

No.	要 因 Factor	比 重 Specific gravity		引 張 強 さ (kg/cm ²) Tensile strength		比 重 Specific gravity		25°C の水中に 24 時間浸漬 Immersed in water at 25°C for 24-hr.					
								吸 水 率 (%) Water absorption		吸水厚さ膨脹率 (%) Thickness swelling		湿潤引張強度 (kg/cm ²) Wet tensile strength	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	A ₁ B ₁	0.98	0.97	262	276	0.97	0.96	74	75	44	46	35	34
2	A ₁ B ₁	0.98	0.98	269	264	0.97	0.97	77	79	48	49	29	30
3	A ₁ B ₂	1.06	1.04	357	308	1.06	1.04	51	52	32	31	59	57
4	A ₁ B ₂	1.01	1.00	321	312	1.01	1.00	58	62	35	37	46	46
5	A ₂ B ₁	0.93	0.94	265	274	0.94	0.94	89	90	54	54	32	31
6	A ₂ B ₁	0.94	0.93	262	274	0.94	0.94	92	93	55	55	34	26
7	A ₂ B ₂	0.99	0.99	297	313	0.99	0.99	74	75	46	46	43	41
8	A ₂ B ₂	1.00	0.99	321	331	1.00	0.99	75	74	47	46	40	44
9	A ₃ B ₁	0.94	0.93	257	272	0.94	0.93	95	89	58	51	31	40
10	A ₃ B ₁	0.95	0.94	270	289	0.94	0.94	93	85	57	50	32	39
11	A ₃ B ₂	0.98	0.97	336	316	0.97	0.96	82	82	49	50	44	40
12	A ₃ B ₂	0.96	0.97	313	306	0.97	0.97	80	83	48	51	37	32
13	A ₄ B ₁	0.93	0.92	271	246	0.93	0.92	95	96	58	58	28	26
14	A ₄ B ₁	0.94	0.94	276	286	0.93	0.94	99	91	53	55	37	33
15	A ₄ B ₂	0.99	0.98	338	338	0.99	0.98	76	82	47	50	39	37
16	A ₄ B ₂	0.98	0.99	339	308	0.98	0.98	75	79	47	50	40	34

分 散 分 析 Statistical analysis

変 動 因 Source of variation	A B A × B The others Total (%)	—	NS 79.23** NS 20.77 100	—	48.39** 42.55** 2.58** 6.48 100	49.70** 36.12** 3.88* 10.3 100	NS 41.27** 9.75NS 48.98 100
全変動 Total variation			27636		4642	1517	1865

Table 12. ハードボードの乾湿繰返し
Data of exposure cycling test*1

No.	要 因 Factor	比 重 Specific gravity		乾 湿 試 験 後 After the wetting and drying test			
				風 乾 後 引 張 強 さ (kg/cm ²) Tensile strength after the drying		強 度 回 復 率 (%) Strength recovery after the drying	
		1	2	1	2	1	2
1	A ₁ B ₁	0.98	0.97	157	152	60	55
2	A ₁ B ₁	0.97	0.97	139	144	52	55
3	A ₁ B ₂	1.06	1.04	218	222	61	72
4	A ₁ B ₂	1.01	1.01	220	191	69	61
5	A ₂ B ₁	0.94	0.94	123	114	46	42
6	A ₂ B ₁	0.93	0.93	126	117	48	43
7	A ₂ B ₂	1.00	0.99	192	184	65	59
8	A ₂ B ₂	0.99	0.99	181	198	56	60
9	A ₃ B ₁	0.94	0.93	130	135	51	50
10	A ₃ B ₁	0.94	0.93	135	141	50	49
11	A ₃ B ₂	0.97	0.95	174	165	52	52
12	A ₃ B ₂	0.96	0.97	169	165	54	54
13	A ₄ B ₁	0.93	0.92	120	110	44	45
14	A ₄ B ₁	0.93	0.94	139	125	51	44
15	A ₄ B ₂	0.98	0.98	182	182	54	54
16	A ₄ B ₂	0.97	0.98	195	170	58	55

*1 (1) After wetting; Immersed in water at 25°C for 24-hr.

(2) After drying; Air-dried at 20°C and relative humidity of 65% for 120-hr.

Table 13. ハードボードの乾湿繰返し試験データ (Ⅱ)
Data of exposure cycling test*2 of hardboard (Ⅱ)

No.	要 因 Factor	吸 水 前 含 水 率*1 (%) Moisture content before the wetting		乾 湿 試 験 後 After the wetting and drying test			
				吸 水 後 含 水 率*1 (%) Water content after the wetting		風 乾 後 含 水 率*1 (%) Moisture content after the drying	
		1	2	1	2	1	2
1	A ₁ B ₁	9.0	9.0	90.0	91.9	13.3	13.3
2	A ₁ B ₁	8.9	9.1	93.6	95.4	13.3	13.3
3	A ₁ B ₂	8.1	8.1	63.6	63.1	12.0	11.6
4	A ₁ B ₂	8.2	8.2	71.0	73.9	12.0	11.8
5	A ₂ B ₁	9.7	9.7	108	109	14.0	13.9
6	A ₂ B ₁	9.6	9.7	111	112	13.8	14.0
7	A ₂ B ₂	9.2	9.1	90.3	91.6	13.7	13.7
8	A ₂ B ₂	9.0	9.0	91.2	90.4	13.2	13.3
9	A ₃ B ₁	9.8	9.6	115	108	14.0	13.9
10	A ₃ B ₁	9.8	9.6	113	104	14.2	13.8
11	A ₃ B ₂	9.4	9.6	97.5	100	13.8	13.9
12	A ₃ B ₂	9.4	9.2	97.9	100	13.7	13.5
13	A ₄ B ₁	9.8	9.7	116	117	13.9	13.9
14	A ₄ B ₁	9.8	9.8	108	111	14.0	13.9
15	A ₄ B ₂	9.1	9.3	92.8	98.7	13.4	13.6
16	A ₄ B ₂	9.3	9.4	92.1	97.2	13.8	13.9

*1 Based on oven-dried board weight.

*2 (1) After wetting; Immersed in water at 25°C for 24-hr.

(2) After drying; Air-dried at 20°C and relative humidity of 65% for 120-hr.

試験データ (I) つづく

of hardboards (I) To be continued.

乾 湿 試 験 後 After the wetting and drying test					
吸水後の厚さ膨張率(%) Thickness swelling after the wetting		風乾後の厚さ膨張率(%) Thickness swelling after the drying		厚さ回復率(%) Thickness recovery after the drying	
1	2	1	2	1	2
42.8	44.4	15.8	16.3	63	63
47.8	47.6	17.8	17.2	63	64
30.8	28.5	8.7	7.2	72	75
34.1	34.8	10.5	10.5	69	70
52.0	52.9	22.6	23.3	57	56
55.4	54.7	25.2	24.4	55	55
45.0	45.0	15.0	15.1	67	66
46.1	45.1	15.2	14.9	67	67
55.9	49.9	26.3	22.2	53	56
54.5	47.4	24.1	19.9	56	58
47.8	48.5	17.1	17.4	64	64
47.7	50.9	18.1	19.2	62	62
57.1	57.1	26.1	26.9	54	53
50.4	53.0	22.5	23.4	55	56
45.5	50.1	15.3	17.1	66	66
45.7	48.5	15.9	16.9	65	65

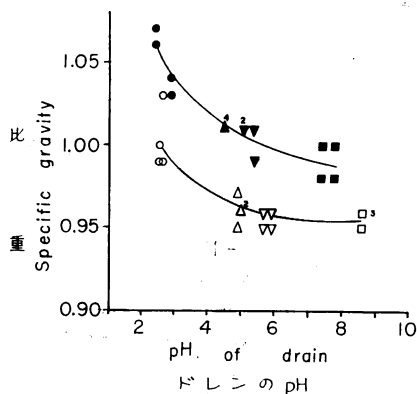


Fig. 18 ハードボードの比重と蒸煮時のドレンの pH 間の関係

Relationship between specific gravity of hardboards and pH of drain condensed during cooking.

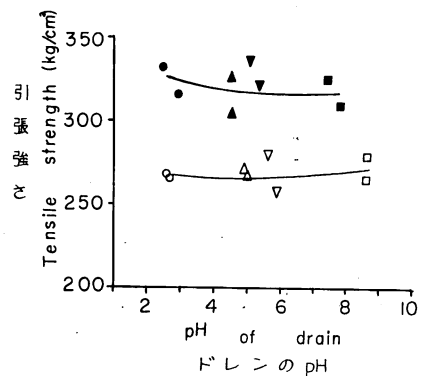


Fig. 19 ハードボードの引張強さと蒸煮時のドレンの pH 間の関係

Relationship between tensile strength of hardboards and pH of drain condensed during cooking.

ハードボードの引張強さと蒸煮時のドレンの pH 間の関係は、Fig. 19 に示した。ハードボードの強度的性質を示す曲げ強さ、曲げヤング率、硬度、衝撃曲げ吸収エネルギーなどの特性値の代表として、引張強さとの関係を示した。蒸煮圧力 10 kg/cm² でパルプ化したパルプは、7 kg/cm² のものより高強度のボードを与え、ドレンの pH の影響はほとんどない。

ハードボードの吸水率、吸水厚さ膨張率と蒸煮時のドレンの pH 間の関係を Fig. 20, Fig. 21 に示し

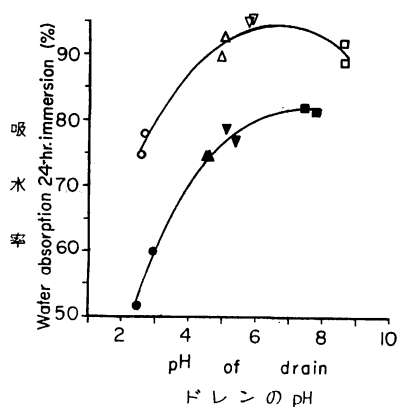


Fig. 20 ハードボードの吸水率と蒸煮時のドレンの pH 間の関係

Relationship between water absorption after 24-hr. immersion of hardboards and pH of drain condensed during cooking.

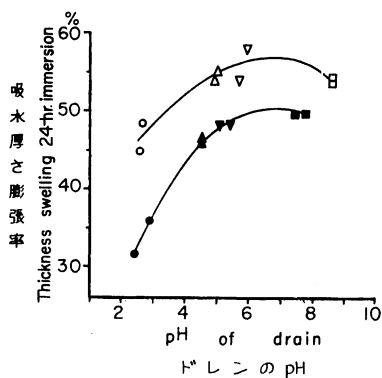


Fig. 21 ハードボードの吸水厚さ膨張率と蒸煮時のドレンの pH 間の関係

Relationship between thickness swelling after 24-hr. immersion of hardboards and pH of drain condensed during cooking.

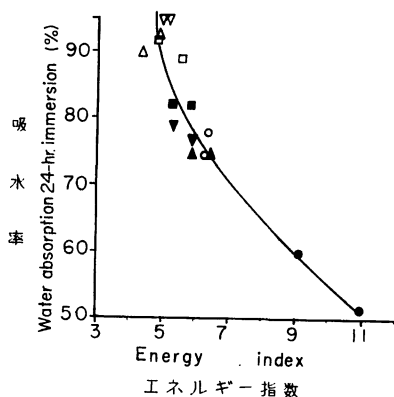


Fig. 22 ハードボードの吸水率とエネルギー指数間の関係

Relationship between water absorption after 24-hr. immersion of hardboards and energy index.

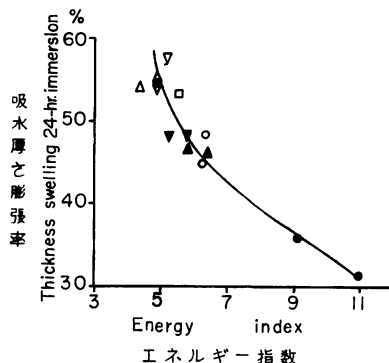


Fig. 23 ハードボードの吸水厚さ膨張率とエネルギー指数間の関係

Relationship between thickness swelling after 24-hr. immersion of hardboards and energy index.

た。蒸煮圧力が 10 kg/cm^2 でパルプ化したものは、 7 kg/cm^2 でパルプ化したパルプより耐水性の高いボードを与え、ドレンの pH の低い酸性蒸煮は、ドレンの pH の高い中性蒸煮より耐水性の高いボードを与えている。

ハードボードの吸水率、吸水厚さ膨張率とエネルギー指数間の関係を Fig. 22, Fig. 23 に示した。エネルギー指数は、パルプ化時に消費した動力量と曲げ強さから求められる数値であり、エネルギー指数が高いということは、消費動力あたりのボードの強度が高いことを意味する。エネルギー指数が大きくなるにつれ、ハードボードの吸水率や吸水厚さ膨張率は減少し、より耐水性のボードを与えることを示している。

4. 2. 2. 2 ハードボードの性質相互間の関係

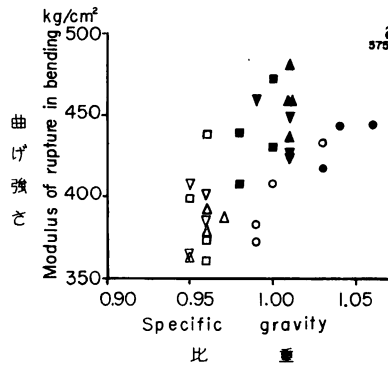


Fig. 24 ハードボードの曲げ強さと比重間の相関関係

Correlation between the modulus of rupture in bending and the specific gravity of hardboards.

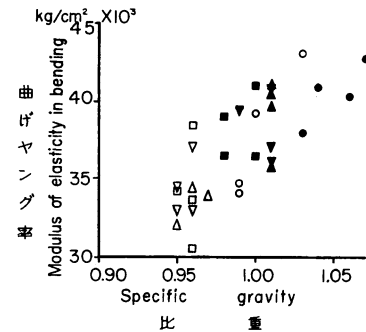


Fig. 25 ハードボードの曲げヤング率と比重間の相関関係

Correlation between the modulus of elasticity in bending and the specific gravity of hardboards.

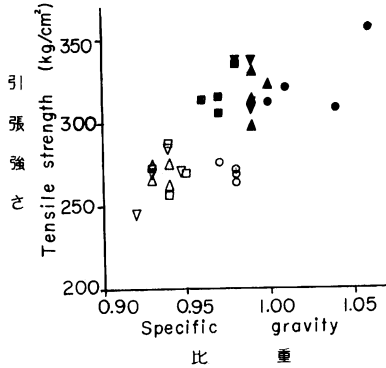


Fig. 26 ハードボードの引張強さと比重間の相関関係

Correlation between the tensile strength and the specific gravity of hardboards.

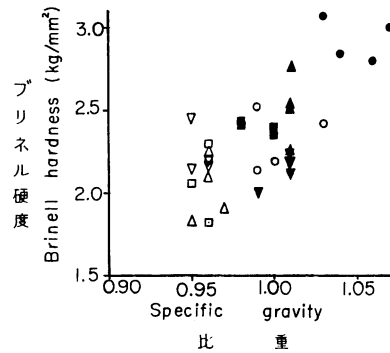


Fig. 27 ハードボードのブリネル硬度と比重間の相関関係

Correlation between the Brinell hardness and the specific gravity of hardboards.

従来から、ハードボードの比重と他の特性値間には、有意な相互関係が存在することが認められている。ここに比重とは、ボードの重量をその容積で割った商で容積重というべき特性値であるが、慣用上比重と呼ばれている。

S1S ハードボードの比重算出に關与する容積は、細胞膜と細胞腔から構成される繊維、およびその繊維層に存在する間隙、ボードの網目部分を厚さに算入することによる空隙などから構成されるので、木材の場合よりも一層容積重という性質が濃厚になっている特性値である。

S2S ボードでは、ボードの容積重が高くなり、細胞膜実質の比重に近づくにつれて容積重という性格が徐々に消失する。S1S ボードでは、裏面に網目があるので、いつまでも容積重という性格をもっているものと考えられる。それゆえに、この報告で用いている比重という特性値は、容積重を意味する特性値である。

比重と他の特性値間の関係は、Fig. 24 から Fig. 30 に、および Table 14 に示されている。このよう

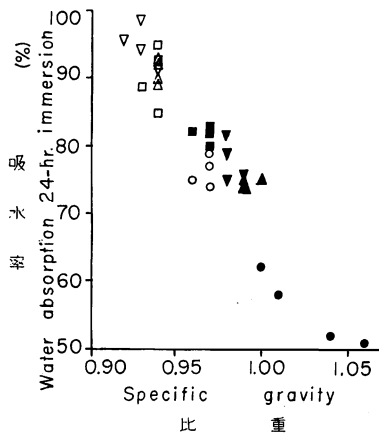


Fig. 28 ハードボードの吸水率と比重間の相関関係

Correlation between the water absorption after 24-hr. immersion and the specific gravity of hardboards.

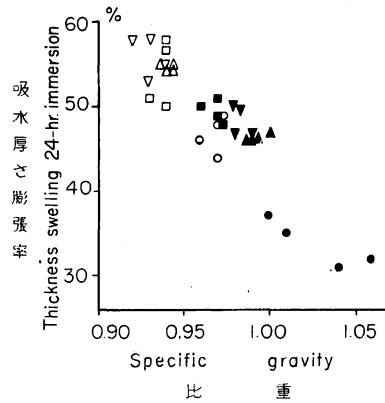


Fig. 29 ハードボードの吸水厚さ膨脹率と比重間の相関関係

Correlation between the thickness swelling after 24-hr. immersion and the specific gravity of hardboards.

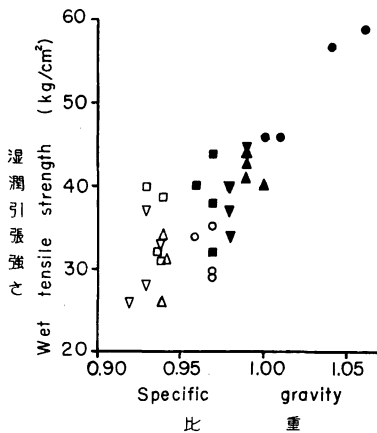


Fig. 30 ハードボードの湿潤引張強さと比重間の相関関係

Correlation between the wet tensile strength and the specific gravity of hardboards.

なハードボードの性質を示す特性値相互間の関係は、

- ① パルプの性質 → ボードの比重 → ボードの性質

というような関係、すなわち、ボードの比重が形成され、それがボードの性質を支配するという2つの特性値間になんらかの因果関係の存在を前提とするような関係ではなくて、②のような関係、すなわちパルプの性質が2つの特性値に支配的影響を与えているので、対になった特性値相互間に有意な相関関係が生じたという関係である。

- ② パルプの性質 → ボードの比重
↓
→ ボードの強度的性質 (ボードの物理的性質)

比重とボードの強度的性質間には、比重の増加につ

れ、強度的性質が向上するという関係が認められる。

比重とボードの物理的性質 (耐水性など) 間には、比重の増加につれ、耐水性が向上するという関係が認められる。

比重を X とし、他の特性値を Y としたとき、この2つの特性値間の相関から実験式を求めることができる (Table 14 参照)。 X と Y 間の相関から、

$$Y = c + dX \quad \dots\dots\dots (1)$$

なる実験式が得られる。

これらの特性値を対数変換し、 $\log X$ と $\log Y$ 間の相関を求めると、この相関から、

Table 14. 比重とボードの性質間の関係
The correlation between specific gravity and properties of hardboards

ボードの性質 Property of board	実験式 Equation	相関係数 Corre. coeff. r	r^2	百分率誤差 Percentage of error P (%)
曲げ強さ (kg/cm ²) Modulus of rupture in bending	*3 $Y = 427.4X^{2.25}$ $Y = 991.9X - 562.5$	*1 0.728**	0.530	1.18
		*2 0.726**	0.527	7.22
曲げヤング係数 (×10 ³ ・kg/cm ²) Modulus of elasticity in bending	$Y = 37.67X^{2.11}$ $Y = 78.83X - 41.20$	0.767**	0.588	1.64
		0.769**	0.591	5.73
ブリネル硬度 (kg/mm ²) Brinell hardness	$Y = 2.376X^{2.76}$ $Y = 6.612X - 4.219$	0.702**	0.493	11.22
		0.716**	0.513	8.92
引張強さ (kg/cm ²) Tensile strength	$Y = 314.6X^{2.15}$ $Y = 651.3X - 336.0$	0.718**	0.516	1.25
		0.718**	0.516	6.94
吸水率 (%) Water absorption	$Y = 68.04X^{-4.68}$ $Y = 428.1 - 356.1X$	-0.938**	0.880	1.34
		-0.948**	0.898	4.79
吸水厚さ膨張率 (%) Thickness swelling	$Y = 41.77X^{-4.29}$ $Y = 237.7 - 195.2X$	-0.900**	0.810	1.82
		-0.909**	0.826	5.90
湿潤引張強度 (kg/cm ²) Wet tensile strength	$Y = 42.80X^{4.68}$ $Y = 195.5X - 151.9$	0.788**	0.621	3.44
		0.821**	0.674	11.65

X ; 比重 Specific gravity, Y ; ボードの性質 Property of hardboard.

*1; $\log X$ と $\log Y$ 間の相関, The correlation between $\log X$ to $\log Y$.

*2; X と Y 間の相関, The correlation between X to Y .

*3; Is equal to equation " $\log Y = 2.6306 + 2.25 \log X$ ".

**; 1% 有意, Significant at 1% level.

$$Y \rightarrow a \cdot X^b \quad \dots\dots\dots(2)$$

または

$$\log Y = \log a + b \log X \quad \dots\dots\dots(2')$$

なる実験式が得られる。

ここで、 a , b , c , d は、この実験の比重範囲で求めた相関係数から計算された常数で、ハードボードの製造方式、樹種、パルプの性質、熱圧条件などによって変化するところの数値である。

比重とボードの性質間の相関関係は、 X — Y 間でも、 $\log X$ — $\log Y$ 間でも高度に有意であり、これら特性値間の相関から求めた実験式は、(1)式でも(2)式でも有効である。しかしながら、百分率誤差(P %)は、比重—ブリネル硬度間の場合を除き、(2)式の方が(1)式よりもかなり小さく、(2)式の実験式の方がよく適合することを示している。比重—ブリネル硬度間の相関は、 $\log X$ — $\log(Y-c)$ 間に存立するものと考えられ、その実験式は、

$$Y = c + aX^b$$

であらわされるが、 X と Y の2つの測定値から、 a , b , c の3個の数値を計算するため、電子計算機を利用して特別なプログラムを必要とし、現時点では求められない。

比重—強度的性質間で求めた(2)式の実験式の常数 b の値は、2.11~2.25であるが、彭²⁶⁾は湿式法ハードボードについて、 b の値として1.97, 1.98なる値を報告している。これらのことから、湿式法ハ

ードボードでは、従来からいわれているように、強度的性質は、比重の自乗に比例するという関係があるといえる。しかしながら、(2) 式の b の値は、結合効率の高いボードほど大きくなるものと推測されるので、逆にこの数値 b の値から、ボードの強度的性質を特徴づけすることが可能であると思われる。

比重—吸水率などの物理的性質間で求めた (2) 式の実験式の常数 b の値は、かなり高次の数値で、4.29—4.68 であった。前述のように、この数値 b の値から、ボードの耐水性を特徴づけできるものと考えられる。

ボードの強度的性質相互間、物理的性質相互間にもそれぞれ有意な相関関係が存在する。その一例として、曲げヤング率と曲げ強さ間の関係を Fig. 31 に、吸水率と吸水厚さ膨張率間の関係を Fig. 32 に示

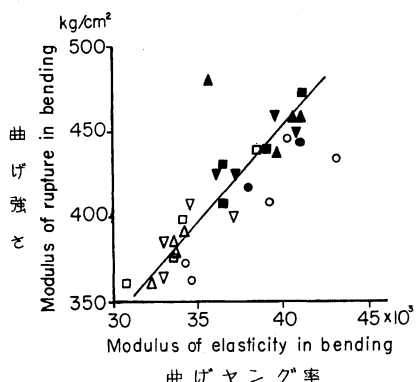


Fig. 31 ハードボードの曲げ強さと曲げヤング率間の相関関係

Correlation between the modulus of rupture and the modulus of elasticity in bending of hardboards.

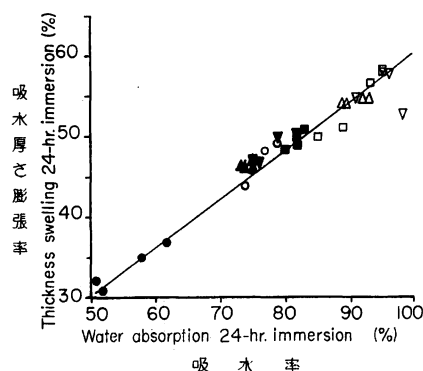


Fig. 32 ハードボードの吸水厚さ膨張率と吸水率間の相関関係

Correlation between the thickness swelling and the water absorption after 24-hr. immersion of hardboards.

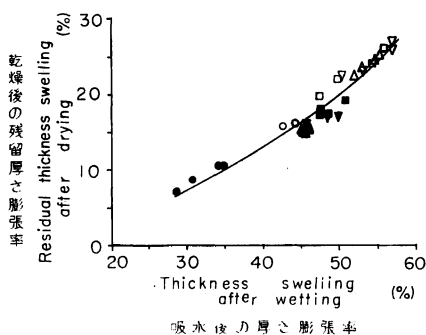


Fig. 33 ハードボードの乾湿繰返し試験における乾燥後の残留厚さ膨張率と吸水後の厚さ膨張率間の関係

Relationship between the residual thickness swelling after the drying and the thickness swelling after the wetting in the exposure cycling test of hardboards.

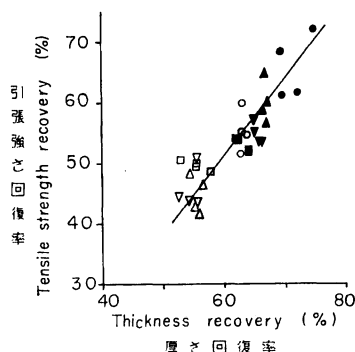


Fig. 34 ハードボードの乾湿繰返し試験における乾燥後の引張強さ回復率と厚さ回復率間の関係

Relationship between the tensile strength recovery and the thickness recovery after the drying in the exposure cycling test of hardboards.

した。相関係数はそれぞれ、 $r=0.803$, $r=0.976$ で、高度に有意である。

ハードボードの乾湿繰返し試験結果から、Fig. 33, Fig. 34 に示すような関係が認められる（Table 12, Table 13 参照）。

吸水試験を行なったボードを風乾したとき、厚さの回復が起こるのであるが、この実験で供試したボードは、完全に回復しないで吸水時の厚さ膨張が残留する。これを乾燥後の残留厚さ膨張率とすると、この残留厚さ膨張率の程度は、吸水による厚さ膨張率の大きさに支配されることが Fig. 33 からわかる。吸水厚さ膨張率が多いボードは、残留厚さ膨張率が多いことがわかる。これは、吸水によるボードの厚さ方向の膨張が起こったために、繊維間空隙が広くなり、乾燥脱水の過程で発生する表面張力による緊締力が小さくなるためと考えられる。BARKAS³⁾によれば、周囲の湿度で毛細管中の水が蒸発しはじめる毛細管の半径（Å）と毛細管管壁に働く張力（psi）の間には、密接な関係があり、毛細管の半径が小さくなるにつれて毛細管管壁に働く張力が大きくなることが明らかにされている。このデータをもとにして、毛細管の半径（Å）を X とし、毛細管管壁に働く張力（psi）を Y として一般式を計算すると、次式が得られる。

$$Y = 15768 \cdot X^{-1.0148}$$

ここで、 $\log X$ と $\log Y$ 間の相関係数は 0.9998、百分率誤差は 1.01% である。

毛細管の半径（Å） X は、ハードボードの場合には、繊維間に存在する空隙を一種の毛細管と仮定している。繊維間空隙に保有される水分が蒸発するとき繊維壁には、表面張力による緊締力が作用する。その緊締力の大きさは、繊維間空隙の大きさにより支配され、繊維間空隙が小さくなるほど緊締力は増大することがこの式から推定できる。もし、毛細管管壁（ここでは、繊維）が、緊締力により繊維がひきよせられる断層効果に耐えられるほど硬く強いと、繊維間空隙は短縮されないうま繊維間に保有する水分が蒸発して、表面張力とそれに関連する毛細管壁におよぼす諸効果はなくなる。このようにして、吸水による厚さ膨張率が大きく、繊維間空隙が広がったものほど残留厚さ膨張率が大きいという結果が得られるものと考えられる。

吸水厚さ膨張率の少ないボードは、耐水性が高く水の水の吸収が起こらないボードであると同時に、強固な繊維間結合を有するボードということが出来る。たとえ吸水が行なわれても繊維間結合の開裂が起こらなければ、厚さの膨張は、細胞膜実質の膨張だけに極限できるので、繊維間結合の強さは重要である。

寸度安定性の高いボードは、吸水による厚さの膨張が全然起こらないボードと定義するよりも、ある程度膨張が起こっても、膨張を起こした原因がなくなったとき元にもどる性質をもっているボードと定義する方が、技術的に有利な展開が得られるように考えられる。

湿潤時強度は、気乾時強度よりかなり小さい強度値を示す。これは、吸水により厚さの膨張が起こるために、強度計算によるみかけの低下だけでなく、吸水による繊維間結合の開裂による低下が原因であると考えられる。この吸水したボードを乾燥すると厚さ方向の収縮が起こり、ふたたび強度の回復がみられる。Fig. 34 には、乾燥によるボードの厚さ回復率と強度回復率の関係が示されている。厚さ回復率の高いボードは、強度の回復率が大きい傾向が認められる。

ハードボードの強度は、繊維自体の強度とともに、繊維間の摩擦強度と繊維間の結合強度から構成されるものと考えられる。ボードが製板されるとき、いかに繊維間空隙が少ないように圧縮されても、結合に関与する化学的成分が存在しなければ、繊維間結合は起こらない。そのようなボードは、吸水による厚さ

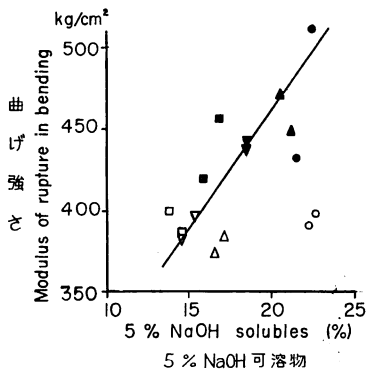


Fig. 35 ハードボードの曲げ強さとパルプの5% NaOH 可溶物(%)間の関係
Relationship between modulus of rupture in bending of hardboards and 5% NaOH solubles in pulp.

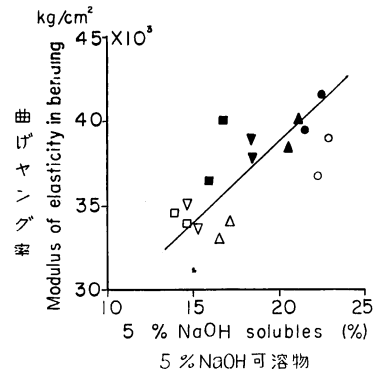


Fig. 36 ハードボードの曲げヤング率とパルプの5% NaOH 可溶物(%)間の関係
Relationship between modulus of elasticity in bending of hardboards and 5% NaOH solubles in pulp.

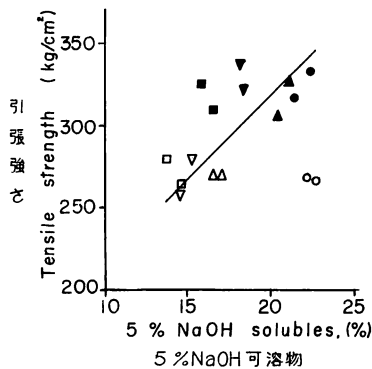


Fig. 37 ハードボードの引張強さとパルプの5% NaOH 可溶物(%)の関係
Relationship between tensile strength of hardboards and 5% NaOH solubles in pulp.

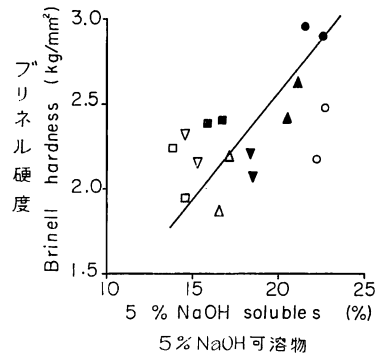


Fig. 38 ハードボードのブリネル硬度とパルプの5% NaOH 可溶物間の関係
Relationship between Brinell hardness of hardboards and 5% NaOH solubles in pulp.

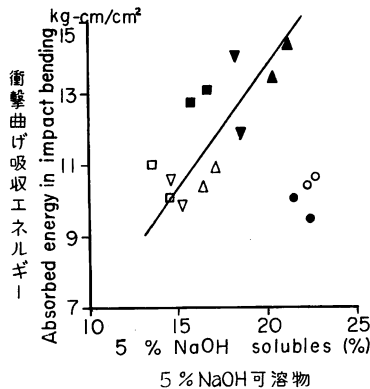


Fig. 39 ハードボードの衝撃曲げ吸収エネルギーとパルプの5% NaOH 可溶物(%)間の関係
Relationship between absorbed energy in impact bending of hardboards and 5% NaOH solubles in pulp.

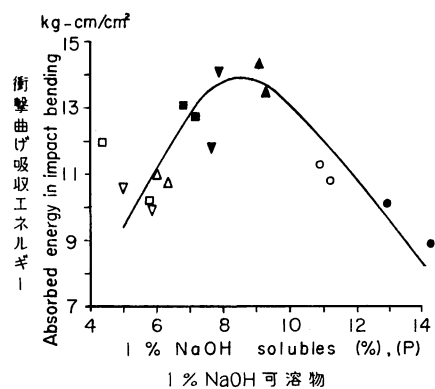


Fig. 40 ハードボードの衝撃曲げ吸収エネルギーとパルプの1% NaOH 可溶物(%)間の関係
Relationship between absorbed energy in impact bending and 1% NaOH solubles in pulp.

膨張率が大きくなり、乾燥による厚さの回復は少ないものと考えられる。繊維間結合に関与する化学的成分がそこに存在すれば、繊維間結合が形成される。繊維間結合には、耐水性の高い結合と耐水性の低い結合とが考えられる。ハードボードの強度が耐水性の高い結合で構成されているならば、吸水による強度の減少は起こらない。ハードボードの強度が、耐水性の高い結合と耐水性の低い結合とから構成されているならば、吸水により耐水性の低い繊維間結合が開裂し、強度の低下が起こる。乾燥による厚さの回復とともに、繊維間にふたたび結合が形成されボードの強度が回復する。耐水性の高い結合が繊維間に形成されているボードは、そのような結合の少ないボードよりも吸水による厚さ膨張率が小さいという理由で、強度の回復が高率になるものと推測される。

このように、ボードの強度的性質や物理的性質には、繊維の表面に存在する繊維間結合に関与できる化学的成分と、それが繊維間結合に関与できる距離 ($\text{\AA}$ 単位で) に存在するかどうかによって決定づけられるように考えられる。

4. 2. 2. 3 パルプの性質とボードの性質間の関係

5% NaOH 可溶物 (主として 5% NaOH 可溶性ヘミセルロース) の含有率とハードボードの強度的性質間の関係は、Fig. 35 から Fig. 39 に示した。これらの性質間の関係は、パルプの性質が変わるとボードの性質が変化するという因果関係として存在するものであるから、この 5% NaOH 可溶物との関係が高度に有意であれば、主として 5% NaOH 可溶性ヘミセルロースが、ボードの性質を決定づけているといえることができる。Fig. 35~39 については、一般的には、5% NaOH 可溶物の含有率が増加するにつれて、ハードボードの強度が増大するという関係があることを指摘できる。しかしながら、この関係にはかなりの幅が存在するので、ハードボードの強度的性質に影響を及ぼす化学的成分は、5% NaOH 可溶性ヘミセルロースだけではなく、メタノール可溶性リグニン含有率、パルプシートの圧縮性や単繊維強度などの影響もかなり大きく関与しているものと考えられる。Fig. 39 における 5% NaOH 可溶物 (%) と衝撃曲げ吸収エネルギー間の関係にみられるように、一般的には、5% NaOH 可溶物 (%) の増加につれて、ハードボードの強度は増加するという関係を示しているが、 A_1 の条件のパルプからは、5% NaOH 可溶物 (%) の多いにもかかわらず、衝撃曲げ吸収エネルギーはかなり小さいという関係がみとめられる。この A_1 条件は、さきにパルプ化のところで指摘したように、強酸性下で蒸煮されたものであり、パルプ収率の低下、解繊・精砕消費動力などから、蒸煮中にはげしい加水分解を受け、不可逆的軟化が起こっていると推測した条件のパルプである。このようなパルプでは、パルプが含有するヘミセルロースの全量が、5% NaOH 可溶物として測定されていると推定されるので、パルプの表面に存在するヘミセルロース量を意味する特性値としての性質が失われているものと考えられる。そこで、パルプの表面に存在しボードの結合に関与するヘミセルロースを意味する特性値として、1% NaOH 可溶物を求め、衝撃曲げ吸収エネルギーとの関係を Fig. 40 に示した。1% NaOH 可溶物の増加につれて、衝撃曲げ吸収エネルギーは、最大曲線を示している。1% NaOH 可溶性ヘミセルロースの含有率が多くなるにつれ増大し、8~10% で最大となり、それ以上になると衝撃曲げ強さが減少している。この下降曲線側にあるパルプは、 A_1 の条件でパルプ化したパルプであり、Fig. 8, 15 に示したように、メタノール可溶物の含有率も多く、ウェットシートの圧縮性もよく、繊維の性質に大きな変化が起こっているパルプである。衝撃曲げ吸収エネルギーの大小は、ボードを構成する繊維層の三次元網状組織の強靱性と密接に関連するものと考えられる。そのような網状組織の強靱性は、網状組織を形成する単繊維の強度と網の接合点の強度に

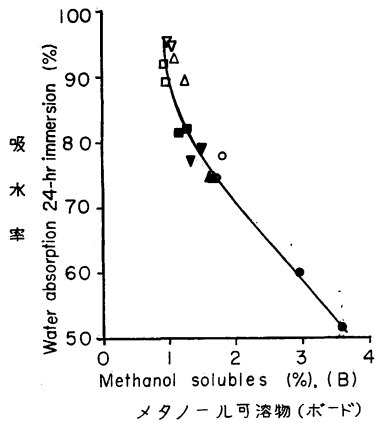


Fig. 41 ハードボードの吸水率とメタノール可溶物間の関係
Relationship between the water absorption after 24-hr. immersion and the methanol solubles of hardboards.

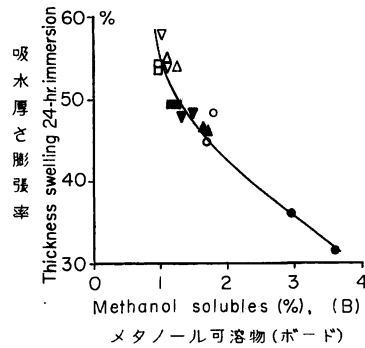


Fig. 42 ハードボードの吸水厚さ膨張率とメタノール可溶物 (%) 間の関係
Relationship between the thickness swelling after 24-hr. immersion and the methanol solubles of hardboards.

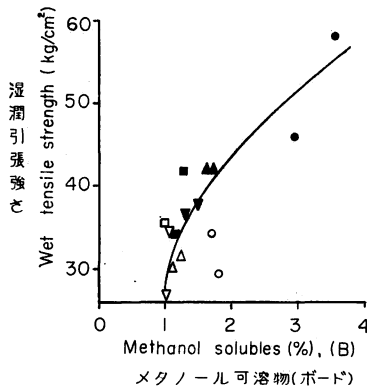


Fig. 43 ハードボードの湿潤引張強さとメタノール可溶物 (%) 間の関係
Relationship between the tensile strength and the methanol solubles of hardboards.

より影響されるものと思われる。このことから、衝撃曲げ吸収エネルギーの減少が起こるということは（繊維接着に関与するヘミセルロースが多量に存在するので）、単繊維強度の低下によるものと考えられる。

このように、アスプルンドパルプのような熱的機械的パルプ化による場合は、その変化は複雑で、その現象解析に当たっては単純系における知見の集積¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾²⁴⁾なしには行なうことはできないことを示している。

第 5 報²⁰⁾において、ハードボードの耐水性にはメタノール可溶物 (%) が関与することが推測されたので、メタノール可溶物 (%) と耐水性を示す特性値間の関係を Fig. 41 から Fig. 43 に示した。メタノール可溶物の含有率が増大するにつれて、吸水率や吸水厚

さ膨張率が減少し、湿潤時引張強度が増加するという関係が認められる。

ハードボードの耐水性は、ボードを構成している疎水性物質、親水性物質の性質や含有量および吸水速度と関連するものと考えられる。吸水速度は、ボード層中に存在する毛細管の太さと、ボード層の網状組織の接触点（または接触面）の結合強度とが影響するものと考えられる。吸水膨張により接点の結合が開裂すれば、網状組織中に新しい吸水表面が露出し、さらに水の浸透が容易に進行し、吸水量が多くなる。

4. 2. 2. 4 パルプの性質とボード性質相互間の相関との関係

4. 2. 2. 2 において、Table 14, Fig. 24~30 に示したように、ハードボードの比重（容積重）とボードの性質間には、有意な相関が成立する。このような相関の成立する原因について、パルプの性質を示す特性値のいずれが支配的であるかを検討しながら考察することにする。

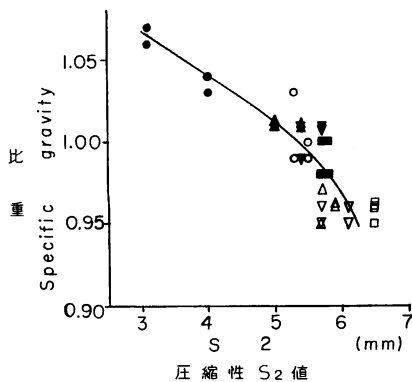


Fig. 44 ハードボードの比重とウェットシートの圧縮性 S_2 値間の関係 (Fig. 7 参照)
Relationship between specific gravity of hardboards and " S_2 " value of compressibility of wet sheet (See Fig. 7).

比重と強度的性質間の相関

この実験のように、熱圧条件が一定であれば、ハードボードの比重（容積重）は、パルプの圧縮性（ここでは、ウェットシートの圧縮性）によって支配されるものと想定される。そこで、この間の関係をみるため Fig. 44 にウェットシートの圧縮性と比重間の関係を示した。圧縮性のよい（圧縮抵抗性の小さい）パルプからなるウェットシートは、同じ圧縮圧で圧縮されても、圧縮性の悪いパルプよりもより容易に圧縮され、その結果繊維間空隙が短縮する。しかし、繊維は粘弾性的性質を有するので、除圧されればもとにもどろうとする力が作用し、スプリングバックするので、圧縮されたときの厚さにセットされるとは限らない。熱圧

の場合は繊維の粘弾性的性質に変化が起り可塑性をもつようになるので、スプリングバック量が減少し圧縮された厚さに近い厚さでセットされる。熱圧の初期には繊維層の温度も低く、多量の水分が存在するので、熱可塑性をかくとくするに至らないから、この段階では、ウェットシートの圧縮抵抗性の大小が重要な影響をおよぼしているものと考えられる。ウェットシートの圧縮性が良く厚さ方向の圧縮が進行しても、そこに結合に関与する物質がなければ、除圧によりスプリングバックする。

結合に関与する物質が存在することを前提にすれば、硬い繊維でかつ弾性の大きい繊維からなるウェットシートは、息抜時に厚さ方向のスプリングバック量が大きくなるので、繊維間の初期結合も少なく、セット厚さは厚くなる。その結果、比重（容積重）は低くなる。一方、柔らかい繊維でかつ弾性の小さい繊維からなるウェットシートは、息抜時のスプリングバック量が小さいので、繊維間の初期結合も大きく、セット厚さはうすくなる。その結果比重は高くなる。

結合に関与する物質が存在しなくても、繊維—繊維の接触点または接触面においては、そのごくわずかの部分では、分子間力によって接着し、繊維自身と同様な強度でくっついてしまう。この接着部分を破壊するに要する力を摩擦力と称するが、結合剤の存在しないボードの強度は、主として摩擦強度からなるものと推測される。結合剤の存在する場合は、繊維—繊維の接触点または接触面において、容易に繊維間結合が形成される。このような繊維間結合の形成は、確率論的にみれば、繊維の三次元網状組織内において、繊維間空隙がせまいほど、結合物質が多いほど結合物質が結合に関与できる割合で高率となるので、強度は向上する。

このように、ボード形成時における繊維間空隙の大きさが原因となって、ボードの比重と強度の両者が同時に支配される。さらに、繊維間に結合が形成されるかどうかによって、ボードのスプリングバック量が影響をうけ、ボードのセット厚さが決定されることも推測されるので、どちらかという、強度的性質よりも比重の方が従属的性質をもっている。それゆえに、比重と強度的性質間で求めた実験式

$$Y = a \cdot X^b$$

において、常数 b の値は、この実験で製造したハードボードの結合強度の大きさを判定する基準として利用できるものと推定される。

比重と物理的性質間の関係

繊維間隙の大きさが、比重に影響することについて考察したが、湿式ハードボードの製造過程から考えて、このような繊維間隙は、一種の毛細管として存在するものと推定される。Back²⁾ は、ボード中の毛細管は、ボードの密度の増加につれて細くなることを明らかにしている。ここで測定された毛細管には、細胞膜中の毛細管も含まれている。細胞膜中に存在する断続的な毛細管と異なり、繊維間の毛細管は、太く連続した毛細管として存在するものと推定される。これらの毛細管が耐水性物質によって形成されるか、親水性物質によって形成されているかは、吸水を考える場合重要である。

これらの毛細管壁が親水性物質からなり、この毛細管壁が弱結合によって保持されているならば、水の浸透によって膨張を起こし、つぎつぎに新しい吸水表面を露出するので、吸水量が急増することになる。この毛細管が耐水性物質からなり、かつ強固な結合により保持されているならば、水の浸透による膨張が少なくなるので、一定時間内の吸水量は、毛細管への水の浸透速度によって影響されるだろう。

本実験のハードボードの接触角は、液滴法によって測定したところ、86~98°の範囲のデータが求められたが（測定法に問題があり再現性がよくないのでデータは表示してない）、この結果から考える限り、かなり耐水性であると考えられる。

耐水性の高い毛細管壁からなる直通の毛細管中の水の移動は、Poseuille の速度式

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot l \cdot \eta}$$

であらわされる。

ここで、 m ；流量、 t ；時間、 r ；毛細管の半径、 l ；毛細管の長さ、 Δp ；圧力差、 η ；液体の粘性係数。

この式は、毛細管中に液体が存在し、その両端に圧力差が存在すれば、毛細管中の液体は圧力の低い方へ移動し、その移動の速さは毛細管の半径、長さ、液体の粘度、圧力差に支配されるということの意味している。

ハードボードの吸水率測定は、水面下 2 cm の水中に水平に浸漬しておこなったので、この速度式を適用できるものと考えられる。しかし、ボード中の毛細管が、この法則の成立条件を完全に満足するわけではないし、膨張も起こるし、細胞膜中の毛細管を考慮するとすれば、この式は修正しなければならなくなる。ここで、この式を問題としたのは、一定時間後のハードボードの吸水率は、吸水速度の影響をうけており、吸水速度は毛細管の太さに支配されるということを指摘するためである。

このようにして、ウェットシートの圧縮性は、毛細管の太さに影響をおよぼし、繊維間隙の大小との関連で比重に影響し、吸水速度との関連で吸水率に影響する。さらに、毛細管壁の耐水性の程度が吸水率に影響する。すなわち、パルプの性質という原因が、比重と耐水性という 2 つの特性値に同時に影響するということで、比重と耐水性間に相関が形成されたものと推定される。

かくして、2 つの特性値に求めた実験式

$$Y = a \cdot X^{-b}$$

において、常数 b の大きさは、ハードボードの耐水性のよしあしを判定する基準として利用できるものと推定される。

5. 摘 要

この研究の目的は、ハードボードの製造に際し、パルプ化条件、パルプの特性およびボードの材質等の相互関連性を知るために行なったものである。すなわち、試料としてブナを用い、パルプ化はアスプルンド方式、ボード製造は湿式熱圧法で行なった。特にパルプ化前にチップの pH 調整を行なった点が一般のアスプルンド法と相違する点である。

これらの実験は、2nd 系の直交配列 (Table 2) の実験計画法によって行なった。

チップの pH は、蒸煮前種々の溶液、たとえば、1% 硫酸アルミニウム溶液、1% 重炭酸ナトリウム溶液、0.1% 水酸化ナトリウム溶液への浸漬によって調整した。

つぎのような結果が得られた。

1. パルプの性質は、チップの初期 pH によって異なる。

蒸煮期間中における酸度の増加 (pH の低下) は、つぎのような結果を引き起こした。

a) 主としてヘミセルロースの損失によるパルプ収率の減少。

b) 解繊および精砕に要する消費動力量の減少。

c) パルプの 5% NaOH 可溶性ヘミセルロース含有率の増加。

d) 逐次抽出 (Table 7) および赤外線吸収スペクトル試験 (Fig. 7, Fig. 10) の方法で確認したメタノール溶液性リグニンの増加。

e) 圧縮したウェットシートのスプリングバック “S₂” の量によって表現したウェットシートの圧縮性の増加。

しかし、ウェットシートの圧縮性に関する詳細な知見をうるため、さらに研究する予定である。

2. ハードボードの比重 (X) とその他の性質 (Y) 間の関係は、Fig. 24 から Fig. 30 および Table 14 に表示した。

X と Y 間の相関および log X と log Y 間の相関は、1% 有意水準で有意である。

しかしながら、後者の百分率誤差 (P) は、前者のそれよりも小さかった。それゆえに、後者の相関 (log X - log Y) は、前者の相関 (X - Y) よりも、より適合しているものと思われる。

パルプの性質とハードボードの性質間の関係は、Fig. 35 から Fig. 44 に示されている。

これらの結果から、パルプの種々の性質は、ハードボードの比重、強度的性質および耐水性等と関連しているボード組織に貢献していると思われる。

6. 謝 辞

赤外線吸収スペクトル分析を担当して下さった加藤昭四郎技官、パルプ化作業にあたり協力を与えられた長沢定男技官、木材部藤井光雄技官、山田 実技官、実験結果の一部を NEAC 小型電子計算機で行なうにあたり、コンピューター・プログラムの作成と計算を担当して下さっ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指導、助言を与えられた林産化学部黒須博司技官、高橋利夫技官、宮崎 信技官、島田謹爾技官、林産化学部長・農学博士・米沢保正技官、高村憲男技官、繊維板研究室長佐野弥三郎技官、松田敏登技官等に深謝致します。

文 献

- 1) ASPLUND, A.: Water Problems Affecting the Wallboard Industry, *Svensk Papperstidning*, **52**, 4, pp. 79~86, (1949)
- 2) BACK, Ernst L.: The Pore Anisotropy of Paper Products and Fibre Building Boards, *Svensk Papperstidning*, **69**, 7, pp. 209~224, (1966)
- 3) BARKAS, W. W.: refer to "EMERTON, H. W.: Fundamentals of the Beating process, Tec. Sect. B. P. & B. I. R. A., Kenley, England, (1957)"
- 4) CALHOUN, J. M., F. H. YORSTON, and O. MAASS: The effect of sulphite liquor composition on the rate dilignification of spruce wood and yield of pulp, *Canadian J. of Res.*, **15**, Sec. B, pp. 457~474, (1937)
- 5) DIDRIKSSON, E., E. INGER, and Ernst L. BACK: The Effect of Density on the Pore Size and Pore Anisotropy of Fibre Building Boards, *Svensk Papperstidning*, **69**, 22, pp. 769~771, (1966)
- 6) 平井信二・北原覚一: 木材理学, 朝倉書店, p.21 (1953)
- 7) KLAUDITZ, W.: Beitrage zur Chemischen und Physikalischen Technologie des Holzes und der Holzfaserstoff, *Holzforschung*, **5**, 3, pp. 58~67, (1951)
- 8) KLINGA, Leif O. and Ernst L. BACK: Impact strength of Fibre Building Boards, *Svensk Papperstidning*, **68**, 24, pp. 870~877, (1965)
- 9) 日本電色工業(株)技術部: 色に関する事柄および食品の色の測定方法と分析機器, (技術パンフレット)
- 10) 新納 守・池田修三・前田市雄: 湿式法による繊維板製造研究 (第16報), アスプルンド・パルプ製造条件の検討, 北林指研究報告, **14**, pp. 17~32 (1959)
- 11) 新納 守ほか4名: アスプルンド・パルプ製造時における薬品添加の影響, 北林指月報, **87**, pp. 16~17, (1959)
- 12) NORBERG, K. Gunnar och Ernst L. BACK: Pressbetingelsernas inverkan på lufttorkade arks tätteth och styrkeegenskaper, *Svensk Papperstidning*, **70**, pp. 668~672, (1967)
- 13) 又木義博・太田 基: 繊維板の熱圧機構に関する研究 (第5報), 熱圧によって受ける繊維板内部組織の変化, 日本木材学会, **13**, 5, pp. 188~193, (1967)
- 14) 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)
- 15) ÖGLAND, N. J.: Hemicellulose och ligninets voll vid framställning av hårda trafiberskivor, *Svensk Papperstidning*, **58**, 2, pp. 50~51, (1955)
- 16) SCHWARTZ, S. L.: Hardboard from Red Alder and from a mixture of slow-growth southern Oaks, F. P. L. U. S. Dep. of Ari. Madison, Report No. 2125, pp. 1~18, (1958)
- 17) SAEMAN, J. F.: Kinetics of the hydrolysis of wood and of the decomposition of sugars in dilute acid at high temperatures, F. P. L. Madison, No. R 1457, pp. 1~41, (1944)
- 18) 鈴木岩雄・米沢保正: フェ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)
- 19) 鈴木岩雄・米沢保正: フェ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)
- 20) 鈴木岩雄: フェイバーボード原料の物理的・化学的性質に関する研究 (第5報), 原料の化学的性質の影響 (Ⅴ), 林試研報, **199**, pp. 109~140, (1967)
- 21) KRISNABAMRUNG, W. and N. TAKAMURA: Suitabilities of Some Thai Hardwoods and Coconut Fibre for Manufacturing Hardboards by Wet- and Dry-Processes, *Japan TAPPI*, **22**, 3, pp. 154

～164, (1968)

- 22) 米沢保正：繊維板用パルプについて，木材工業，10, 2, pp. 5～9, (1955)
- 23) 米沢保正：西田屹二著，木材化学工業下巻，p. 807 より引用，朝倉書店
- 24) 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)
- 25) 米沢保正・高村憲男ほか4名：パルプおよびファイバーボード原料としての末木および枝材について (第2報)，林試研報，114, p. 123, (1962)
- 26) 彭 武財：繊維集合体の内部構造と力学的挙動について，第18回日本木材学会大会研究発表要旨，p. 601, (1968)

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

**The relation between the Asplund pulp obtained from pH
controlled chip and the properties of wet pressed hardboards**

Iwao SUZUKI⁽¹⁾

(Résumé)

The purpose of this work is to ascertain the relationship between the pulping condition, the pulp properties and the properties of hardboards, which are prepared by the wet process using Asplund pulp of Buna chip (Beech, *Fagus crenata* BLUME).

It is different, especially from the ordinary Asplund process, in that the pH of chips is controlled before defibration by laboratory type Asplund defibrator.

These experiments were conducted by the statistical plans of 2nd factorial series (Table 2).

The pH of chips was controlled by the dipping in several solutions, e. g. 1% Aluminum sulfate ($Al_2(SO_4)_3$) solution, 1% Sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) solution and 0.1% Sodium hydroxide (NaOH) solution.

The following results were obtained.

1. The pulp properties were varied by the difference of chip's pH before cooking.

The increase of acidity during the cooking and defibration produced the following results:

- a) The decrease of the pulp yield, owing to the loss of hemicellulose mainly.
- b) The decrease of the power consumption for defibration and refining.
- c) The increase of quantities of 5% NaOH soluble hemicellulose in the pulp.
- d) The increase of quantities of the methanol soluble lignin²⁰⁾, identified by means of the successive extraction (Table 7) and infrared absorption spectra examination (Fig. 9, Fig. 10).
- e) The increase of compressibility of wet sheet, represented by the quantities of spring-back "S₂" of compressed wet sheet.

Received April 23, 1969.

(1) Fiberboard Unit, Forest Product Chemistry Section III, Forest Product Chemistry Division.

But, further investigations about the compressibility of wet sheet should be carried out, in detail.

2. The relationship between the specific gravity (X) and the other properties of hardboard (Y) were given in Fig. 24 to Fig. 30 and Table 14.

The correlation between X to Y and $\log X$ to $\log Y$ were significant at 1% level of confidence, respectively.

Since the percentage of error (P) of the latter was smaller than that of the former, the latter correlation therefore seems to be better than the former one.

The relation between the properties of the pulp and the hardboard qualities were represented graphically in Fig. 35~Fig. 44. From those results, it can be noted that several properties of the pulp contribute to the board structure that are related with the specific gravity, the strength, and water resistance of hardboards.