

高収率パルプ製造に関する研究 (第2報)

アスプルンドパルプの誘導体について

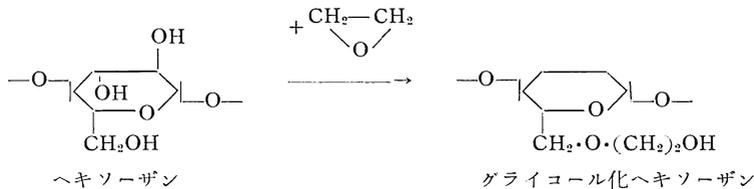
米 澤 保 正⁽¹⁾

宇 佐 見 國 典⁽²⁾

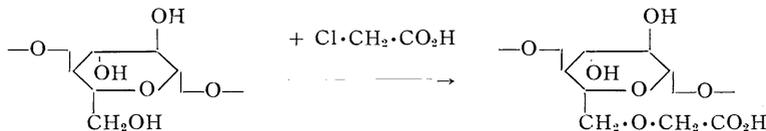
1. 序

われわれは、製紙用パルプを目的として、できるだけ原木よりの収率の高い、かつ強度も一般化学パルプ程度のものをえようと種々研究を行つているが、ここには、木材をいつたんアスプルンドパルプ(このパルプの特長は、90%内外の高収率で、かつ各繊維の破壊度が少ないことが長所であり、紙とした場合の強度弱く、褐色に着色していることが短所である)とし、これの高収率を保持しながら、強度を改良する方策として、含有炭水化物をグリコール化およびカルボキシメチル化して、繊維相互の接着を良好ならしめる方法によつた。

アスプルンドパルプは化学的組成からすると、第1報に示したごとく原木と大差なく、むしろ原木にくらべてリグニンに富む。したがつて、紙としても繊維相互の接着悪く、強度は弱い。いまかりに、各繊維の接着表面をさらに繊維接着に有効な基に誘導することができるとしたならば、接着は良好となるべきである。この目的のためには、繊維内部に潜在して、リグニン外層のために接着を妨げられていると想像される炭水化物の—OH基の繊維接着を容易にするために、さらに基の長さを延長させるか、また同時に、すなわち延長と同時に、より活性化基に変えるかの方法が考えられる。たとえば前法として、グリコール化を行うと、次式に示すごとく—O—C—C—に相当する基の延長(約 $1.26 \times 2 + 1.17 \approx 3.7 \text{ \AA}$)



が立体的に考えられ、後法として、カルボキシメチル化を行うと、次式に示すごとく、—O—C—C—に相当する基の延長と同時に—OH基から—COOH基への活性転換が行われる。かような方法によると、



パルプ収率は理論上増加するとともに、強度増加も期待される。そこでわれわれは、この方法をアスプルンドパルプに適用する実験を行つてみた。なお、この両法にてえられたパルプは、強度増加があつても、

(1) 林産化学部パルプ及繊維板科長 (2) 林産化学部パルプ及繊維板科パルプ研究室員

耐水強度はきわめて弱いことが考えられるので、この両種のバルブをグリコール基と—COOH基とをエステル化することにより、耐水強度を増加させうることも考えられるので、これも同時に実験するとともに、比較のために、単にグリコール化およびカルボキシメチル化したバルブを添加することによる強度変化の実験も行った。なお、これら諸試験の比較標準には綿を用いた。

2. 実験と考察

2.1. 試料の調製とその紙強度試験

ヘムロックチップ(水分 29.25%)を 6% 亜硫酸ソーダ液に室温(15~20°C)で浸漬し、はじめに真空ポンプで減圧にして、チップ内部への亜硫酸ソーダ液浸透をできるだけ完全に行い、30分後真空ポンプを止めて、減圧のまま24時間放置後、篩上で液を分離し、直ちに Asplund Defibretor で次の条件により解繊した。その条件は Steaming を 10 kg/cm² で2分間、Defibretion を 10 kg/cm² で2分間行った。このようにしてできたバルブを良く水洗して、16カットのスクリーンを通し、自然乾燥して試料とする。そのバルブの全収率は 90.4%、精選収率(16カットスクリーンの通過バルブ)は 75.5%であった。

比較に使用する局方脱脂綿はカッターで約 5×5 mm に細断して用いた。

まずはじめに、これら2つの試料の無処理強度を知るために、ランベンミルで叩解、抄紙した紙強度試験結果を第1表に示す。

第1表 綿およびアスプルンドバルブの紙強度
Table 1. Strength of Cotton and Asplund pulp.

試料 Sample	フリーネス Free-ness S. R.	叩解時間 Beating time min	坪量 Sub-stance g/m ²	厚さ Thick-ness mm	緊度 Appa- rent density g/cc	裂断長 Brea- king length cm	比破裂度 Bursting strength substance ×100	比引裂度 Tearing resistance substance ×100	耐折値 Folding endu- rance
綿 Cotton	53	210	70.05	0.10	0.70	1.22	0.36	29.98	0
アスプルンドバルブ Asplund pulp	52	195	63.7	0.11	0.58	1.08	0.26	14.91	0

2.2. グリコール化とその紙強度試験

高度のグリコール化物は水に可溶であるため、あらかじめその抄紙限界を知る必要があるため、まず 2%、5% および 10% 苛性ソーダ液に試料を浸漬して、そのグリコール化度と抄紙の可否の関係を調べた結果、10% 苛性ソーダ液に浸漬処理したものはグリコール化度¹⁾が綿では 102.75% で水に半可溶、アスプルンドバルブでは 87.95% で、いずれも抄紙不能であったので、5% 苛性ソーダ液に浸漬後グリコール化して抄紙することにした。

すなわち、試料 30g(風乾、各試料の水分率は綿が 6.71%、アスプルンドバルブは 13.95%)を 5.19% 苛性ソーダ液 300cc に室温で 24 時間浸漬後、試料の 3 倍重に圧搾、過剰の液を絞り、よくほぐしてから耐圧瓶に入れてアセトン 100g、エチレンオキシド 45g の混合溶液を加え、30°C で 20 時間反応させた。この時バルブは淡褐色に着色し、グリコール化度の高いものほどその程度が強いようであった。反応物はガラスフィルター上でアルコール洗滌後、60°C の恒温乾燥器中で乾燥し、一部をグリコー

ル化度測定用に取り、残りを叩解抄紙した。

グライコール基の増加に伴う強度変化を知るためには苛性ソーダ浸漬による強度変化がわからなければならぬから、同じ濃度の苛性ソーダ液に同一条件で浸漬したパルプをつくり、グライコール化物と同様叩解、抄紙した。それらの結果が第2表である。

第2表 グライコール化した綿およびアスブルンド・パルプの紙強度
Table 2. Strength of glycolified Cotton and Asplund pulp.

No.	1—9	1—3	1—12	1—7
試料 Sample	綿 30g (水分 6.71%) Cotton 30g (Moisture 6.71%)		アスブルンドパルプ 30g (水分 13.95%) Asplund pulp 30g (Moisture 13.95)	
NaOH 濃度 Concentration of NaOH %	5.19	4.98	5.19	4.98
液量 Total liquor cc	300	300	300	300
浸漬時間 Steeping time hr.	24	24	24	24
浸漬温度 Steeping temperature °C	室温 Room temp.	室温 Room temp.	室温 Room temp.	室温 Room temp.
添加エチレン・オキサイド Ethylene oxide added g	45		45	
反応時間 Reaction time hr.	20		20	
反応温度 Reaction temperature °C	30		30	
収率 Yield %	96.5	107.2	96.6	117.8
グライコール化度 Degree of glycolification %	10.68		7.93	
叩解度 Freeness S. R.	49	50	50	49
叩解時間 Beating time min.	225	250	255	180
坪量 Substance g/m ²	61.45	74.33	64.62	70.59
厚さ Thickness mm	0.10	0.12	0.10	0.10
緊度 Apparent density g/cc	0.61	0.62	0.64	0.70
裂断長 Breaking length km	1.02	1.34	1.86	2.52
比破裂度 Bursting strength substance ×100	0.23	0.76	0.71	1.91
比引裂度 Tearing resistance substance ×100	37.42	40.36	24.75	31.81
耐折度 Folding endurance	0	3.5	0	63
			強度増加率 The rate of increase in strength. %	
			対無処理パルプ against untreated pulp	
			対 No. 1—9 against No. 1—9	
			対 No. 1—12 against No. 1—12	
			強度増加率 The rate of increase in strength. %	
			対無処理パルプ against untreated pulp	
			対 No. 1—9 against No. 1—9	
			対 No. 1—12 against No. 1—12	

グライコール化によつて紙強度は一様に増加するが、それほど著しくない。グライコール基の増加による強度増加は、綿、アスブルンドパルプいずれも同一グライコール化度ならばほぼ同程度の値を示すが、

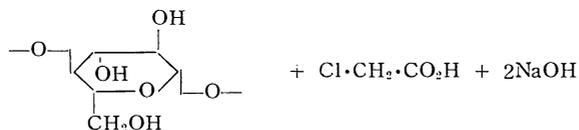
苛性ソーダ液浸漬による強度変化の差により、アスブルンドバルブのグリコール化物の方が綿より無処理紙に対する増加率を著しく高めている。特に耐折度において顕著であつた。

この方法で抄紙した紙は半透明である。特にアスブルンドバルブでは淡黄色を呈している（無処理紙は淡茶褐色である）。

第3表 カルボキシメチル化した綿および
Table 3. Strength of carboxymethylated

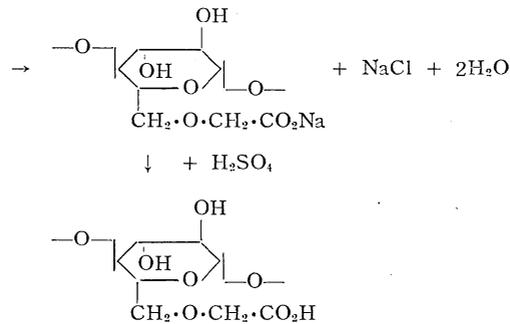
No.	2—1	2—2		2—6		
試料 Sample		綿 30 g (水分 8.76%) Cotton 30 g (moisture 8.76%)				
NaOH 濃度 Concentration of NaOH %	20.15	20.15			39.67	
液量 Total liquor cc	300	300			300	
浸漬時間 Steeping time hr	3	3			3	
浸漬温度 Steeping temperature °C	室温 Room temp.	室温 Room temp.			室温 Room temp.	
ClCH ₂ COOH 反応時間 Reaction time hr		26.3 24			26.4 24	
反応温度 Reaction temperature °C		室温 Room temp.			室温 Room temp.	
収率 Yield %	87.7	107.8			101.5	
カルボキシメチル化度 Degree of carboxymethylation %		13.07			24.21	
			強度増加率 The rate of increase in strength. %			強度増加率 The rate of increase in strength. %
			対無処理 バルブ against untreated pulp	対 No. 2—1 against No. 2—1		対無処理バルブ against untreated pulp
叩解度 Freeness °S.R.	48	49			50	
叩解時間 Beating time min.	630	150			65	
坪量 Substance g/m ²	57.10	78.34			53	
厚さ Thickness mm	0.09	0.11			0.07	
緊度 Apparent density g/cc	0.64	0.71	1.42	10.94	0.76	8.57
裂断長 Breaking length km	0.10	2.20	80.33	2100	1.93	58.20
比破裂度 Bursting strength substance × 100	0	0.85	136.11	—	0.50	38.89
比引裂度 Tearing resistance substance × 100	7.01	54.24	80.92	673.75	45.28	51.03
耐折度 Folding endurance	0	8			9	

2.3. カルボキシメチル化とその紙強度試験

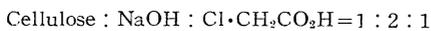


アスプルンドパルプの紙強度
Cotton and Asplund pulp.

2—3		2—4		4—3		2—5	
アスプルンドパルプ 30g (水分 19.29%) Asplund pulp 30g (moisture 19.29%)							
20.56	20.56			39.67		48.9	
300	300			300		300	
3	3			3		3	
室温 Room temp.	室温 Room temp.			室温 Room temp.		室温 Room temp.	
	26.3			26.3		26.3	
	24			24		24	
室温 Room temp.	室温 Room temp.			室温 Room temp.		室温 Room temp.	
97.0	99.0			100.7		99.55	
	14.32			21.97		32.55	
		強度増加率 The rate of increase in strength. %				強度増加率 The rate of increase in strength. %	
		対無処理 パルプ Against untreated pulp	対 No. 2—3 against No. 2—3			対無処理パルプ Against untreated pulp	対無処理パルプ Against untreated pulp
50	47			48		48	
330	180			220		100	
84.00	78.96			63.55		85.04	
0.12	0.12			0.10		0.11	
0.70	0.66	13.79	-5.71	0.64	10.34	0.77	32.76
1.84	2.14	98.15	16.30	2.25	108.33	3.62	235.19
0.24	0.57	119.23	137.50	0.48	84.62	1.86	615.38
2.99	32.92	120.79	43.19	36.19	142.72	36.45	144.47
0	4			4			



カルボキシメチル化は上の反応式で示されるように反応モル比が、



である。また、セルローズの苛性ソーダ吸収量がモル比 1 : 1 になる苛性ソーダ濃度を Vieweg 曲線³⁾より判断して、20% 以上でなければならぬとすると、それに 0.5 モルの余裕をみておのずから薬品量が決定するわけだが、反応中、苛性ソーダと $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ が副反応をおこし、 $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ を分解する。しかも、その副反応速度は温度に比例するため、なかなか理論とおりに行われぬ。それゆえ、ここでは一応中間条件をとつてカルボキシメチル化することにした。

すなわち、試料 30 g (風乾) を 20% 苛性ソーダ液 300 cc に室温で 3 時間浸漬後、直ちに $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ を 26.3 g 加えた。その時、はじめ発熱するから水で室温まで冷却し、そのまま一昼夜放置して反応させる。しかるのち、10% H_2SO_4 で Na^+ を取り、カルボキシメチル化物となし、60°C で乾燥し、一部をカルボキシメチル化度測定用に取り、残りを抄紙した。

しかるに、この方法ではカルボキシメチル化度が理論値の 1/7 程度にすぎず、強度はカルボキシメチル基の結合により、綿は顕著に増加しても、アスプルンドバルブでは同程度のグライコール化紙の強度にくらべやや劣るといつた状態であつた。そこで、カルボキシメチル化度を上げるために苛性ソーダの濃度を上げ、 $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ の添加量を種々モル数変化させて、カルボキシメチル化度を測定したところ、 $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ は計算量でたり、苛性ソーダ濃度増加とともにカルボキシメチル化度も直線的に増加して、カルボキシメチル化度 30% 程度では、その Na^+ 塩は完全に糊化することを認めた。

これらを表にまとめたのが第 3 表である。

H_2SO_4 により Na^+ を除いたカルボキシメチル化物は一種の再生繊維素であるから、その再生速度によつてカルボキシメチル化物の状態が異なる。すなわち、稀酸では糊状のまま沈澱し、高濃度ではむしろ溶解することがあり、塩酸、硝酸では溶解性を強大にするので、高いカルボキシメチル化度のものには 20% 硫酸を用いることにした。

かようにカルボキシメチル化物はグライコール化物と異なり、抄紙範囲が広いから、カルボキシメチル化度を上げうるならば、まだかなり紙強度を上げうるであろう。

また、かように高濃度の苛性ソーダ液に浸漬しなければならないということは工業的に至難なことで、根本的に処理方法を考えなおさなければならぬ。すなわち、早川氏がいうように³⁾、 $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ を加えたのち苛性ソーダ液を添加するか、同一ドラム中で同時に反応⁴⁾させるなどである。

この紙の最大の特長は地合が均一で⁵⁾ ⁶⁾、半透明であることである。また、日光に強く⁷⁾、防腐蚀性⁸⁾があるといわれている。しかし、水に対して膨潤性が強大⁹⁾ であるから湿度に対する影響が大きい。

2.4. カルボキシメチル化物とグリコール化物のエステル化とその紙強度試験

まず、エステル化度を知るために、グリコール化度 131.09% (水に可溶) の綿のグリコール化物と、カルボキシメチル化度 27.97% の同じカルボキシメチル化物を反応当量とり、100 cc の三角フラスコに入れ (総量 2.4093 g), 40 cc の水を加えて 10 分間よく振盪攪拌したのち、100°C の湯煎上で冷却器をつけ、種々なる時間煮沸した。冷却後 N/5 苛性ソーダ 20 cc を加え、2 時間放置、ガラスヒーターで分別、アルカリ性がなくなるまで水洗した。エステル化度はその洗滌濾液を N/10 塩酸で逆滴定して求

第4表 グリコール化およびカルボキシメチル化綿のエステル化
Table 4. Esterification between glycolified and carboxymethylated cotton.

煮沸時間 Boiling time min.	0	5	10	20	40	90	
エステル化度 Degree of esterification, %	No. 1	41.20	40.50	40.01	46.35	42.48	—
							グリコール化度 Degree of glycolification 131.09%
							カルボキシメチル化度 Degree of carboxymethylation 27.97%
"	No. 2	2.35*				29.50	—
							グリコール化度 Degree of glycolification 102.76%
							カルボキシメチル化度 Degree of carboxymethylation 12.06%

* 室温で3時間放置
Still stand for 3 hrs. at room temperature.

第5表 グリコール化およびカルボキシメチル化綿のエステル化による紙強度変化
Table 5. Variation of strength by esterification between glycolified and carboxymethylated cotton.

No.	3—1		3—2	
紙の乾燥温度 Drying temperature of sheet	室温 °C Room temp.		105	
エステル化度 Degree of esterification	6.85		17.00	
		強度増加率 The rate of increase in strength. %		強度増加率 The rate of increase in strength. %
		対無処理パルプ against untreated pulp		対無処理パルプ against untreated pulp
叩解度 Freene's	S. R.	50	50	
叩解時間 Beating time	min	180	300	
坪量 Substance	g/m ²	71.0	72.95	
厚さ Thickness	mm	0.125	0.135	
緊度 Apparent density	g/cc	0.57	— 14.44	0.54 — 22.86
裂断長 Breaking length	km	2.58	118.48	2.32 90.16
比破裂度 $\frac{\text{Bursting strength}}{\text{substance}} \times 100$		1.34	272.22	1.04 188.89
比引裂度 $\frac{\text{Tearing resistance}}{\text{substance}} \times 100$		87.32	191.26	78.15 160.67
耐折度 Folding endurance		21.5	9.5	

注: グリコール化綿 (グリコール化度 102.76%) とカルボキシメチル化綿 (カルボキシメチル化度 12.06%) を当量混合した。

Note: Glycolified cotton (degree of glycolification 102.76%) and carboxymethylated cotton (degree of carboxymethylation 12.06%) are mixed in the same quantity.

第6表 グライコール化およびカルボキシメチル化
Table 6. Variation of strength by esterification between

No.			4—3	4—1		
混合割合 Mixing ratio (C.M. C. : G. C.)			1 : 0	1 : 1		
紙の乾燥温度 Drying temperature of sheet	°C		室温 Room temp.	室温 Room temp.		
エステル化度 Degree of esterification	%		—	0.7		
					強度の増加率 The rate of increase in strength, %	
					対無処理パルプ against untreated pulp	対 No. 4—3 against No. 4—3
叩解度	Freeness	S. R.	48	48		
叩解時間	Beating time	min	220	150		
坪量	Substance	g/m ²	63.55	70.47		
厚さ	Thickness	mm	0.10	0.11		
緊度	Apparent density	g/cc	0.64	0.64	10.34	—
裂断長	Breaking length	km	2.25	2.18	101.85	-3.11
比破裂度	Bursting strength substance	×100	0.48	0.97	273.08	102.08
比引裂度	Tearing resistance substance	×100	36.19	36.90	147.49	1.96
耐折度	Folding endurance		4	15		

注： グライコール化アスプルンドパルプ（グライコール化度 87.95%）
カルボキシメチル化アスプルンドパルプ（カルボキシメチル化度 21.97%）の混合

めた。その結果は第4表の No. 1 に示すように、煮沸してもエステル化度はあがらない。室温混合で充分であることがわかった。しかるに、グライコール化度、カルボキシメチル化度の低い No. 2 では煮沸によるエステル化度の増加が顕著であつたが、No. 1 のエステル化度以上にはならなかつた。

抄紙には水に不溶な低グライコール化物およびカルボキシメチル化物を用いて行い、湿潤紙の乾燥は一方を室温乾燥、他方を 105°C の恒温乾燥器中で 1.5 時間乾燥して比較してみた。その結果が第5表と第6表である。

紙強度はカルボキシメチル化紙より全般にやや高いが、加熱乾燥によつてエステル化度があがつても強度はよくなる。加熱によるカルボキシメチル化物のコロイド的变化が紙強度に影響しているのであろう⁸⁾。また、紙強度増加がエステル結合にのみ関係しているとは考えられず、ヒブリン間の水素結合、からみあい大きな因子とする裂断長^{9) 10)}の低下と、硬直性に大いに関係するという比引裂度¹¹⁾のかなり大きな増加および叩解時間の半減などから、それ以外の物理的結合にも起因していると考えねばならないであろう。

2.5. グライコール化物、カルボキシメチル・セルローズ・ナトリウム塩の添加とその紙強度試験

つぎにグライコール化物、カルボキシメチル化物を添加剤として使用した場合の紙強度を検討してみた。すなわち、添加量を前項で抄紙したグライコール化、カルボキシメチル化紙のグライコール化度、カルボキシメチル化度になるように高度のグライコール化物、カルボキシメチル・セルローズ・ナトリウム塩を綿およびアスプルンド・パルプに添加した。しかし、アスプルンド・パルプのグライコール化物、カルボキシメチル誘導体 (Na⁺塩) は水に完全に溶解しないので、50° S. R. にランペンミルで叩解、水で

アスプルンドパルプのエステル化による紙強度変化
glycolified and carboxymethylated Asplund pulp.

4—2			4—4		
1 : 1			1 : 3		
105°C, 1.5 hrs.			室温 Room temp.		
	強度の増加率 The rate of increase in strength, %			強度の増加率 The rate of increase in strength, %	
	対無処理パルプ against untreated pulp	対 No. 4—3 against No. 4—3		対無処理パルプ against untreated pulp	対 No. 4—3 against No. 4—3
49			50		
170			135		
63.95			71.79		
0.11			0.12		
0.58	—	-10.34	0.60	3.45	6.25
2.41	123.15	7.11	2.06	90.74	-8.44
0.95	261.54	97.92	1.08	315.38	125.00
38.31	156.94	3.90	42.49	182.29	17.4
15			39		

Note: Glycolified Asplund pulp (degree of glycolification 87.95%)
Carboxymethylated Asplund pulp (degree of carboxymethylation 21.97) } mix

うすめ、計算量を取り、添加した。添加される無処理試料も同様の方法で 50' S. R. に叩解、稀薄パルプ液から計算量を取り、添加剤と混合、よく振盪して2時間以上放置後抄紙した。

その結果が第7表および第8表である。

これらの表から、綿の場合、すくない添加量では直接グライコール化した紙とほぼ同程度の強度を示すが、添加量の増加による強度増加はほとんどみられなかつた。特にアスプルンドパルプにおいて著しく強度が低い。グライコール化物を添加して未叩解のまま混合抄紙しても強度に変化がみとめられなかつたし、綿のグライコール化物を添加しても同じ結果に終つた。これらのことは完全可溶の高グライコール化度のものを添加して抄紙歩留りを悪くするよりも、ある程度低いグライコール化度のものを添加した方が良策であることを示している。また、かくのごとく、添加剤のグライコール化度、叩解度およびその原試料のいかに問わず、紙強度があまり変わらないところから、紙強度増加は物理的結合によるよりも、2次的結合に関係していると考えらるべきであろう。なぜならば、もしそうでないとすると、グライコール化度の増加、添加剤の叩解のいかに、その原試料のいかによつて紙強度が変るはずだからである。特に、グライコール化度のいかに問わず、ある一定の強度を保つという事実は、その2次的結合に限界があることを示しているのではないか。アスプルンドパルプの場合、非常に低い紙強度を示すのは、リグニン層がこの2次的結合を阻害しているとすれば、良く説明がつくであろう。

つぎに、カルボキシメチル・セルローズ・ナトリウム塩添加についてであるが、綿、アスプルンドパルプいずれも直接処理紙より良好で、添加量の増加とともに強度も著しく増加する。2次的結合を妨げると考えられる第1次層の有無にかかわらず、紙強度が著しく上がるところからみて、グライコール化物添加

第7表 グライコール化およびカルボキシメチル化
Table 7. Strength of untreated cotton pulp added

No.		5—1	
添 加 条 件 Additional condition	添加剤 Added material	グライコール化綿 Glycolified cotton (Degree	
	添加率 Rate of added material %	8.2	
	添加剤のグライコール化度またはカルボキシメチル化度 Degree of glycolification or carboxymethylation of added material %	10.68	
	抄紙後の添加剤残留率 Rate of remaining after making paper %	89.5	
	抄紙後のグライコール化度またはカルボキシメチル化度 Degree of glycolification or carboxymethylation after making paper %	13.61	
		強度増加率 The rate of increase in strength. %	
坪量 Substance	g/m^2	67.70	
厚さ Thickness	mm	0.09	
緊度 Apparent density	g/cc	0.75	7.14
裂断長 Breaking length	km	1.83	50.00
比破裂度 $\frac{\text{Bursting strength}}{\text{substance}} \times 100$		0.58	61.11
比引裂度 $\frac{\text{Tearing resistance}}{\text{substance}} \times 100$		36.19	20.71
耐折度 Folding endurance		2.4	

* 添加後のカルボキシメチル化度が20%では抄紙不能
Impossible to make paper at 20% of degree of carboxymethylation.

とはまったく逆な、物理的機械的結合に起因しているのであろう。そうであるならば、添加剤の接着性について検討してみなければなるまい。

抄紙による添加剤の流失がグライコール化物よりはげしいようであるから、この問題にもふれなければならないだろう。

3. 要 旨

1. アスプルンドパルプをグライコール化、カルボキシメチル化しても、また、そのエステル化物としても、紙強度の増加はわずかであった。
2. グライコール化では、高度のグライコール化度のものをつくり添加するよりも、直接反応抄紙した方がよい。しかし、高グライコール化度では水に可溶であるため、抄紙限界がある。
3. カルボキシメチル化では、グライコール化と異なり、直接反応抄紙するよりも、添加剤として用いた方が良策である。ただし、高いカルボキシメチル化度のものがつくりにくい欠点がある。
4. グライコール化物とカルボキシメチル化物のエステル化は紙強度にそれほど大きな影響をあたえなかつた。

綿を無処理綿パルプに添加した時の紙強度変化
glycolified and carboxymethylated cotton.

5—2		5—4		5—3	
(グライコール化度 131.09%) of glycolification 131.09%)		*カルボキシメチル化綿の Na 塩 (カルボキシメチル化度 32.66%) Na salt of carboxymethylated cotton (Degree of carboxymethylation 32.66%)			
15.2		15.3		40.0	
20.0		5.0		13.07	
80.2		90.5		85.9	
20.3		1.3		5.0	
	強度増加率 The rate of increase in strength. %		強度増加率 The rate of increase in strength. %		強度増加率 The rate of increase in strength. %
60.78		69.24		66.29	
0.09		0.11		0.11	
0.68	-2.86	0.63	-10.0	0.60	-14.29
1.86	51.46	1.83	51.64	2.85	133.61
0.51	41.66	0.72	100	1.45	301.78
37.02	23.48	44.05	46.93	61.85	106.30
2.6		3.1		35.0	

文 献

- 1) 千手諒一: ハイドロキシエチル繊維素に関する研究, 日本農芸化学会誌, 22, (昭 23, 1948) p. 58.
- 2) 荒木綱男: 繊維素化学, 産業図書株式会社, (昭 27, 1952).
- 3) 早川栄治: 繊維素グリコール酸ソーダに就て (1), 製紙化学, 2, 4, (昭 23, 1948) p. 345.
- 4) WALDECH, W. F. and SMITH, F. W.: Carboxymethyl Cellulose, Ind. Eng. Chem. 44, (1952), p. 2803.
- 5) 生源寺 延・高橋英郎・森本吉世: アルギン酸, C. M. C. 等の抄紙粘液としての効果と紙の地合について第1報, 凝集時間測定法による粘度効果の比較, パルプ及び紙工業雑誌, 8, (1954) p. 507.
- 6) 生源寺 延・高橋英郎・森本吉世: アルギン酸, C. M. C. 等の抄紙粘液としての効果と紙の地合について第2報, 紙の地合測定による粘液効果の比較, パルプ及び紙工業雑誌, 8, (1954) p. 595.
- 7) 加藤喜一・帯川安彦: C. M. C. 利用による和紙製造の研究 (第2報), パルプ及び紙工業雑誌, 7, (1953) p. 24.
- 8) 早川栄治: 繊維素グリコール酸ソーダに就て (2), 製紙科学, 3, 2, (昭 24, 1949) p. 496.

第8表 グライコール化およびカルボキシメチル化した綿またはアスプルンド
Table 8. Strength of untreated Asplund pulp added glycolified

No.		6-1	6-2	6-3			
添 加 条 件	添加剤 Added material	グライコール化アスプルンドパルプ (グライ コール化度 87.95%) 水に不溶 Glycolified Asplund pulp (degree of glycolification 87.95%), insoluble in water					
	叩解度 Degree of beating	無叩解 Unbeaten	50° S. R.				
	添加率 Rate of added material %	9.0	9.0	21.8			
	添加剤のグライコール化度または カルボキシメチル化度 Degree of glycolification or carboxymethylation in added material %	7.93	7.93	20			
	抄紙後の添加剤残留率 Rate of remaining after making paper %	89.9	91.7	89.7			
	抄紙後のグライコール化度または カルボキシメチル化度 Degree of glycolification or carboxymethylation after making paper %	21.1	25.0	38.2			
			強度増加率 The rate of increase in strength %	強度増加率 The rate of increase in strength %	強度増加率 The rate of increase in strength %		
	坪量 Substance	g/m^2	69.86	71.57	70.07		
	厚さ Thickness	mm	0.12	0.11 ¹⁾	0.11		
	緊度 Apparent density	g/cc	0.58	—	0.65	12.07	0.64
裂断長 Breaking length	km	1.77	63.89	1.93	78.70	1.82	68.52
比破裂度 $\frac{\text{Bursting strength}}{\text{substance}} \times 100$		0.46	76.92	0.66	153.85	0.67	157.69
比引裂度 $\frac{\text{Tearing resistance}}{\text{substance}} \times 100$		25.77	72.84	25.85	73.27	27.12	81.99
耐折度 Folding endurance		0		0		2	

9) WILSON, W. S.: Mechanism of Fiber Bonding, Tappi, 34, 12, (1951) p. 561.

10) LEECH, Howard J.: An investigation of the reasons for increase in paper strength when Locust Bean Gum is used as a beater adhesive, Tappi, 37, 8, (1954) p. 343.

11) WAHLBERG, T. K.: Studies on Tearing strength Part II. The influence of Stiffness, Svensk Pappers Tidning, 56, 15, (1953) p. 173.

パルプを無処理アスプルンドパルプに添加した時の紙強度変化
and carboxymethylated Asplund pulp or cotton.

6—7		6—8		6—4		6—5		6—6	
グライコール化綿 (グライコール化度 102.76%) 水に半可溶 Glycolified cotton (degree of glycoli- fication 102.76%), half soluble in water 無叩解		グライコール化綿 (グライコール化度 131.09%) 水に可溶 Glycolified cotton (degree of glycoli- fication 131.09%), soluble in water Unbeaten		カルボキシメチル化アスプルンド パルプの Na 塩 (カルボキシメ チル化度 30.07%) 水に不溶 Na-carboxymethylate of Asplund pulp (degree of carboxymethylation 30.07%), insoluble in water 50 S. R.				カルボキシメチル化 綿の Na 塩 (カル ボキシメチル化度 32.66%) 水に可溶 Na-carboxymethy- late of cotton (degree of car- boxymethylation 32.66%), soluble in water 無叩解 Unbeaten	
7.7		6.1		47.62		66.54		43.85	
7.93		7.93		14.32		20		14.32	
91.6		88.4		91.1		80.3		81.0	
18.4		14.31		6.8		10.1		2.9	
強度増加率 The rate of increase in strength %		強度増加率 The rate of increase in strength %		強度増加率 The rate of increase in strength %		強度増加率 The rate of increase in strength %		強度増加率 The rate of increase in strength %	
71.75		69.44		72.30		64.83		64.18	
0.11		0.11		0.10		0.09		0.10	
0.65	12.07	0.61	5.17	0.72	24.14	0.72	24.14	0.64	10.54
1.76	62.96	1.96	81.48	3.32	207.45	3.73	245.27	3.08	185.19
0.43	65.38	0.63	142.31	1.24	376.92	1.51	480.77	1.40	438.46
30.66	105.63	23.76	49.25	36.65	145.81	38.56	158.61	49.86	234.41
0		0		22.6		63.5		16.5	

Studies on High Yield Pulp. (Part 2)

On the derivatives of Asplund pulp.

Yasumasa YONEZAWA and Kuninori USAMI

(Résumé)

For the purpose of preparing a strong and high-yield pulp, we tried to add the some active groups to Asplund pulp and consequently to increase the strength without decreasing its yield.

Asplund pulp used was prepared from Western Hemlock under the condition of steaming: 10 kg/cm^2 , 2 min., and defibration: 10 kg/cm^2 , 2 min., its yield was 90.4%.

The strength of glycolified and carboxymethylated samples, further esterified material with mixing glycolified and carboxymethylated samples and Asplund pulp, adding glycolified and carboxymethylated material was as follows:

	Apparent density <i>g/cc</i>	Breaking length <i>km</i>	Bursting strength	Tear resistance	Folding (Schopper)
			Substance $\times 100$	Substance $\times 100$	
Untreated Asplund pulp	0.58	1.08	0.26	14.91	0
Glycolified Asplund pulp (degree of glycolification 7.93%)	0.70	2.52	1.91	31.81	63
Carboxymethylated Asplund pulp (degree of etherification 14.32%)	0.66	2.14	0.57	32.92	4
Carboxymethylated Asplund pulp (degree of etherification 32.25%)	0.77	3.62	1.86	36.45	174
Glycolified Asplund pulp (degree of glycolification 87.95%)	0.64	2.18	0.97	36.90	15
Carboxymethylated Asplund pulp (degree of etherification 21.97%)					
} mixture mixed ratio 1 : 1					
Glycolified Asplund pulp (degree of glycolification 102.8%)	0.65	1.76	0.43	30.66	0
Untreated Asplund pulp (After mixing, apparent degree of glycolification was 7.93%)					
} mixture					
Carboxymethylated Asplund pulp (degree of etherification 32.7%)	0.64	3.08	1.40	49.86	16.5
Untreated Asplund pulp (After mixing, apparent degree of carboxymethylation was 14.32%)					

The strength slightly increased by glycolification, carboxymethylation, esterification and addition of treated materials to Asplund pulp. But as it is difficult to increase the strength as semichemical pulp, these treatments seem to be incapable of improving Asplund pulp appreciably.