



Title	リグニンとヘミセルロースがパルプの性質に及ぼす影響
Author(s)	川瀬, 清; KAWASE, Kiyoshi; 沢田, 豊 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 25(1), 265-286
Issue Date	1967-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20854
Type	departmental bulletin paper
File Information	25(1)_P265-286.pdf



リグニンとヘミセルロースがパルプの 性質に及ぼす影響

川 瀬 清*

沢 田 豊** 和 田 正 三***

Effect of Lignin and Hemicellulose Contents
of Pulps on the Strength of Handsheets

By

Kiyoshi KAWASE,
Yutaka SAWADA and Shozo WADA

目 次

はじめに	265
1. 試 料	266
2. 実験方法	267
a. リグニン含有率のことなるパルプ紙葉の調製	267
b. ヘミセルロース含有率のことなるパルプ紙葉の調製	268
c. パルプ構成糖類の定量	268
d. 顕微鏡による紙葉面の観察	269
3. 結 果	269
a. リグニンの影響	270
b. ヘミセルロースの影響	275
4. 考 察	280
おわりに	282
参考文献	283
Summary	285

はじめに

紙の性質に及ぼすリグニンやヘミセルロースの影響については、ふるくから研究が行なわれており、多数の報告がある。しかしいまだに完全に解明されたとはいえない。たと

* 北海道大学農学部演習林 助教授 農学博士

** 北海道立林産試験場(当時北海道大学農学部林産学科 学生)

*** 伊藤 忠商事会社(当時北海道大学農学部林産学科 学生)

えば紙の強さのみについてみても、おもに繊維の結合と機械的からみあいによって左右されるが、これらは繊維自体の強さ、形、長さ、表面の状態、シート中での配列状態など多数の因子に影響されてきわめて複雑であるから、簡単にリグニンやヘミセルロースの影響をしらべるのが困難であるからである。

成分組成の面からみると本来細胞膜はセルロースから成っているから、成分中紙の強さにもっとも大きな影響をもつものはセルロースであるが、これに随伴するリグニンとヘミセルロースの性質と量ならびにそれらの細胞膜中での分布状態も強く影響する。たとえば KP と SP の相違は、それらの成分組成を比較するだけでは明確に説明することは困難であって、リグニンやヘミセルロースの含有率、性質および分布を明らかにすることによって説明できる¹³⁾。一般にリグニンは親水性でないために多量に存在すると繊維の膨潤性を低下させ、したがってパルプは叩解しがたく、これから造られた紙は繊維間結合が劣り、その結果密度の小さい強度の低いものとなる。

一方ヘミセルロースの膠着性が紙力を増進させることはふるくから知られているが、これらヘミセルロースの効果とリグニンの効果との相互の関連性について究明したものはすくない。筆者等はカラマツおよびトドマツ材のアスプルンドパルプを用い、亜塩素酸ソーダ法による脱リグニンと、これと平行しておこる脱ヘミセルロースの状態を検討し、さらに脱リグニン処理した低リグニン含有率のいわゆるホロセルロースパルプを濃度のちがうカセイソーダで抽出して段階的にヘミセルロースを除去し、残存ヘミセルロースの性質と紙葉の性質との関係についても検討した。これら 1957 年に行なった実験をもとにし、さらにヘミセルロースの構成糖類の分析や紙葉表面の顕微鏡による観察について補足的に実験を行ないここにとりまとめて報告することにした。なお糖の分析に当っては帯広畜産大学助教授三宅基夫氏の御援助をえたことを記して謝意を表する。

1. 試 料

実験に用いたカラマツ (*Larix leptolepis* GORDON) およびトドマツ (*Abies sachalin-*

第1表 試 料

Table 1. Samples

樹 種		カ ラ マ ツ	ト ド マ ツ
Wood species		Larch	Fir
採 取 場 所		札幌市北大演習林 実験苗畑	苫小牧地方演習林幌 内事業区, 23 林班
Locality		Sapporo	Tomakomai
樹 齢	Age of tree (year)	20	40
樹 高	Hight of tree (m)	9	12
胸 高 直 径	Diameter at breast height (cm)	15	25

ensis MAST.) は第1表のようである。これら幹材の胸高付近から長さ2 cm, 幅2 cm, 厚さ0.2 cmのチップを調製し, 一部をとって Wiley mill にかけて粉碎し, 40~60メッシュの部分ホロセルロースの, 60~100メッシュの部分その他の成分の分析に用いた。試料の成分組成は第2表のようである。

第2表 チップの成分組成
Table 2. Chemical composition of the chips (%)

樹種 Wood species	カラマツ Larch	トドマツ Fir
灰分 Ash	0.29	0.19
抽出物 Solubility in		
冷水 Cold water	2.3	3.4
温水 Hot water	7.3	5.1
1% NaOH	19.3	15.3
アルコール・ベンゼン Alcohol-benzene	2.9	5.6
ホロセルロース Holocellulose	64.7	71.8
C・B-セルロース Cross & Bevan cellulose	49.8	52.1
ペントサン Pentosan	11.8	14.1
リグニン Lignin	31.6	28.1

2. 実験方法

a. リグニン含有率のことなるパルプ紙葉の調製

チップを試験用アスプルンド・デファイブレーターを用いて解繊した。1回の仕込量は絶乾250 g相当量, 前蒸気処理は10 kg/cm²-3分間, 解繊は10 kg/cm²-2分間であった。なおチップの水分はカラマツ55%, トドマツ12%であった。こうして得られたパルプを8カットのフラットスクリーンで精選した。

ついで木村等¹⁵⁾の条件に従って4%濃度の精選パルプに亜塩素酸ソーダをパルプに対しそれぞれ16, 28, 46, 70, 94, 175%加え, 酢酸添加量5 ml/l, 温度80°Cで2時間処理してから, 充分に水洗した。これらのパルプから絶乾3 g相当量をとって角型の手すき器を用い, 15×20 cmの紙葉をすきとった。ついでえられた紙葉を5 kg/cm²で10分間加圧し, 105°Cで20分間乾燥した。これらの紙葉は顕微鏡観察に供すると共に, 一部は温度20°C, 湿度70%中に12時間静置してから紙力試験に供した。

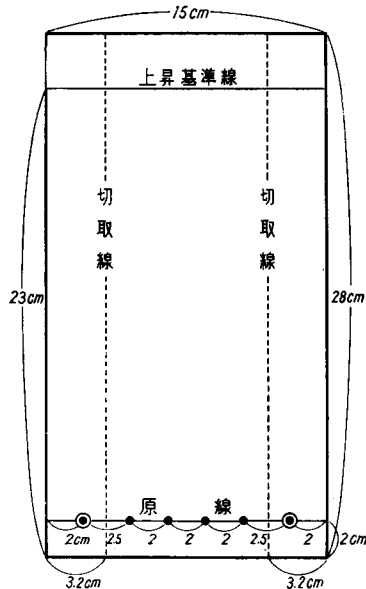
b. ヘミセルロース含有率のことなるパルプ紙葉の調製

精製アスプルンドパルプを亜塩素酸ソーダで処理し、低リグニン含有率のパルプ(カラマツの場合リグニン含有率 3.7%, トドマツの場合 4.5%) を調製し、これにそれぞれ 0.2, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0% 濃度のカセイソーダ溶液をパルプ濃度 3% になるように加え、20°C で2時間処理してから、水、10% 酢酸、水の順に洗滌して、ヘミセルロースおよびペントサン含有率のことなるパルプを調製した。なおヘミセルロース含有率は、パルプ中のリグニンおよび α -セルロース含有率を測定して、全体から引いた値で示した。こうして得られたパルプから前記同様に紙葉を調製し、紙力試験および表面の顕微鏡による観察に供した。

c. パルプ構成糖類の定量

糖類の定量は TIMELL^{38), 39)} の方法に従ってつぎのように行なった。100-ml の三角フラスコに 0.2 g の試料をとり、72% 硫酸 1.8 ml を加え 30°C で1時間一次加水分解し、これに水 50 ml を加え、滅菌用オートクレーブ中で 1 kg/cm² の1時間二次加水分解を行なった。分解液を 1 G 4 のガラスフィルターで濾過し、残渣を洗滌・乾燥して重量を測定した。一方濾液は水酸化バリウムを加えて pH 4 まで中和し、遠心分離で沈殿を除いてから、50°C で約 1 ml になるまで濃縮した。これに等量の無水エタノールを加え、再び沈殿を東洋濾紙 No. 5 C を用いて除き、濾液は冷蔵してつぎの試験に供した。

糖液展開には水を用いて下降法で8時間洗滌した 15×28 cm の東洋濾紙 No. 50 を用いた。この濾紙に第1図に示したような方法で、両端にガイド用に、その間に 2 cm 間



第1図 糖類のペーパークロマト
グラフ説明図

隔で試料を 10 μ ずつ 6 カ所つけた。これを 1) *n*-ブタノール・ピリジン・水 (10:3:3), 2) 酢酸エチル・酢酸・水 (9:2:2) の2種類を用いて展開した。展開は上昇・多重展開法で、1) の場合は4回、1回約8時間、合計 32~35 時間、2) の場合は7回、1回約4時間、合計 27~29 時間であった。

展開の終わった濾紙は、ガイド用として両端からそれぞれ 3.2 cm のストリップを切りとり、*o*-アミノジフェニール 3 g, 85% 磷酸 1.3 ml, 氷酢酸 100 ml を含む試薬をスプレーし加熱して発色させた。

2 枚のガイドを用いてそれぞれの糖に相当する部分を切りとり、細断してからグルコース+ガラクトース [(1) の場合] とグ

- 試料
- ガイド用試料

ルコース+ガラクトース+マンノース [(2) の場合] の部分は 20 ml, 他の部分は 10 ml の水を用いてときどき振とうしながら湯浴上で1時間加熱抽出した。こうしてえられた抽出糖液は前者は 40 ml にうすめ, 後者はそのまま用いた。

上記糖液 1 ml をとり, 0.4% *o*-アミノジフェニール酢酸溶液 5 ml を加え, 湯浴上で 45 分間加熱してから室温で 30 分間放冷後, 島津ボシユロム光電比色計を用い, 波長 380 μ の吸光を測定した。検量線はヘキソースはグルコースの, ペントースはキシロースのを用いた。

d. 顕微鏡による紙葉面の観察

観察にはオリンパス FFETr-3 型顕微鏡を用い, 紙葉の表面に横から光をあて, 倍率 28 で写真を撮影した。これにはオリンパスの実体顕微鏡や表面観察用のネオパークを用いての写真撮影も行なったが, 特長をあらわした写真をとることが困難であった。

3. 結 果

解繊に用いたチップの含水率はカラマツが 55% (生材), トドマツが 12% (風乾) であって, 一般には前者が解繊に適する水分条件であったが, 解繊に要した電力は絶乾チップ重量に対しカラマツが 1.16~1.31 kWh/kg, トドマツが 1.05~1.29 kWh/kg とほとんど差

第3表 アスプルンドパルプの成分組成
Table 3. Chemical composition of Asplund pulps (%)

樹 種 Wood species	カ ラ マ ツ Larch		ト ド マ ツ Fir	
	Pulp basis	Original wood basis	Pulp basis	Original wood basis
抽出物 Solubility in				
冷 水 Cold water	0.6	0.6	0.5	0.4
温 水 Hot water	3.8	3.5	2.6	2.3
1% NaOH	6.9	6.3	6.4	5.6
アルコール・ベンゼン Alcohol-benzene	2.0	1.8	2.1	1.9
ホロセルロース Holocellulose	60.8	55.3	63.4	55.8
C・B-セルロース Cross & Bevan cellulose	53.6	48.8	57.8	50.9
α -セルロース Alpha cellulose	44.6	40.6	46.6	41.0
ペントサン Pentosan	9.8	8.9	8.9	7.8
リグニン Lignin	34.5	31.4	30.4	26.8

がみとめられなかったが、わずかにカラマツの方が多く要し、収量はカラマツが91% (アスプルンドフリーネス14秒) とトドマツが88% (アスプルンドフリーネス13秒) でカラマツがやや高かった。しかし、8カットのフラットスクリーンによる精選結果は逆にカラマツが78%、トドマツが81% であって、カラマツの方が低く、カラマツパルプに結束繊維の多いことが目立っていた。

精選パルプの成分組成は第3表のようである。アスプルンドパルプは原料チップの成分組成にくらべ Cross-Bevan セルロースとリグニン含有率が増加し、抽出物、ホロセルロース、ペントサンなどは減少している。これは、原料チップ中の可溶性成分と、アスプルンドデファイブレーターを用いての解繊処理によって可溶性に変化した成分が除去されたためであって、リグニンと Cross-Bevan セルロースはほとんど原料木材中の全量そのままパルプ中に残存していて、絶対量の変化はみられなかった。

a. リグニンの影響

アスプルンドパルプに亜塩素酸ソーダを加えてリグニン含有率のことになったパルプを調製した結果は第4表のようである。これによるとリグニン含有率は亜塩素酸ソーダの添加量に応じて次第に低下し、リグニン含有率の低下と収率とがほぼ平行しているが、ペントサンはカラマツでは9.8% から7.1% に、トドマツでは8.9% から5.9% にと比較的変

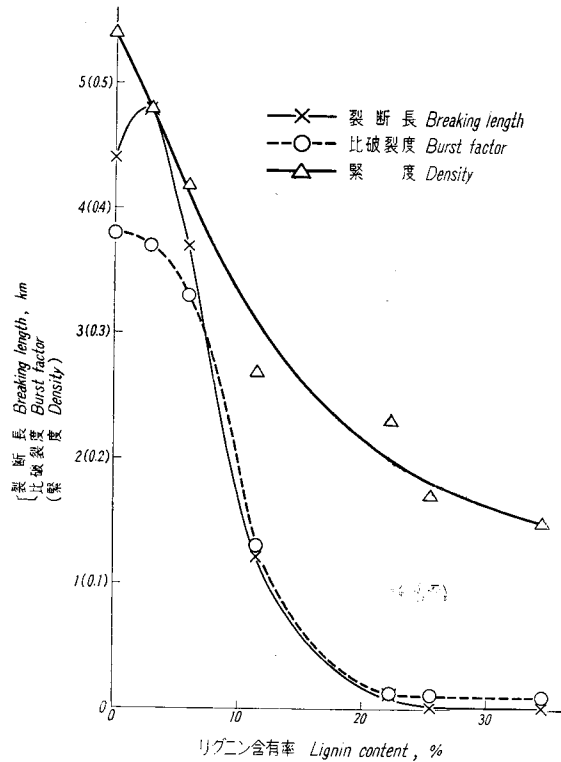
第4表 亜塩素酸ソーダ処理アスプルンドパルプのリグニン含有率
Table 4. Lignin content of NaClO₂ treated-Asplund pulps (%)

樹種 Wood Species	試料番号 Sample number	NaClO ₂ Asplund pulp basis %	収量 Yield %	リグニン含有率 Lignin content		ペントサン含有率 Pentosan content	
				Pulp basis	Original lignin basis	Pulp basis	Original pentosan basis
カラマツ Larch	KL ₁	0	100	34.4	100	9.8	100
	KL ₂	16	94	25.4	70	8.0	77
	KL ₃	28	90	22.2	58	7.7	71
	KL ₄	46	81	11.4	27	7.3	60
	KL ₅	70	69	5.9	12	7.3	51
	KL ₆	94	60	2.9	5	7.2	44
	KL ₇	175	60	0.1	0.2	7.1	43
トドマツ Fir	TL ₁	0	100	30.4	100	8.9	100
	TL ₂	16	94	24.5	76	7.2	76
	TL ₃	28	91	18.2	54	6.5	66
	TL ₄	46	85	9.2	26	6.2	59
	TL ₅	70	68	3.4	8	6.2	47
	TL ₆	94	66	1.5	3	6.2	46
	TL ₇	175	55	0.6	1	5.9	36

第5表 リグニン含有率と紙力との関係

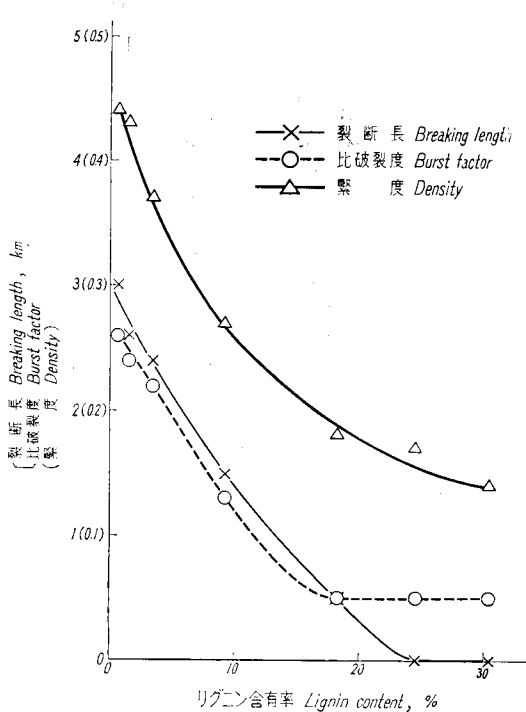
Table 5. Relation between lignin content and strength of pulp

樹種 Wood species	試料番号 Sample number	リグニン含有率 Lignin content %	C.S.フリーネス C.S. freeness ml	坪量 Basis weight g/m ²	緊度 Density	裂断長 Breaking length km	比破裂度 Burst factor
カラマツ Larch	KL ₁	34.4	680	78	0.15	—	0.5
	KL ₂	25.4	670	79	0.17	—	0.4
	KL ₃	22.2	680	84	0.23	0.5	0.5
	KL ₄	11.4	725	73	0.27	1.2	1.3
	KL ₅	5.9	725	79	0.42	3.7	3.3
	KL ₆	2.9	715	73	0.48	4.8	3.7
	KL ₇	0.1	740	73	0.54	4.4	3.8
トドマツ Fir	TL ₁	30.4	730	75	0.14	—	0.5
	TL ₂	24.5	720	80	0.17	—	0.5
	TL ₃	18.2	695	97	0.19	0.5	0.5
	TL ₄	9.2	720	90	0.27	1.5	1.3
	TL ₅	3.4	700	92	0.37	2.4	2.2
	TL ₆	1.5	680	91	0.43	2.6	2.4
	TL ₇	0.6	720	85	0.44	3.0	2.6



第2図 カラマツ材パルプのリグニン含有率と紙力との関係

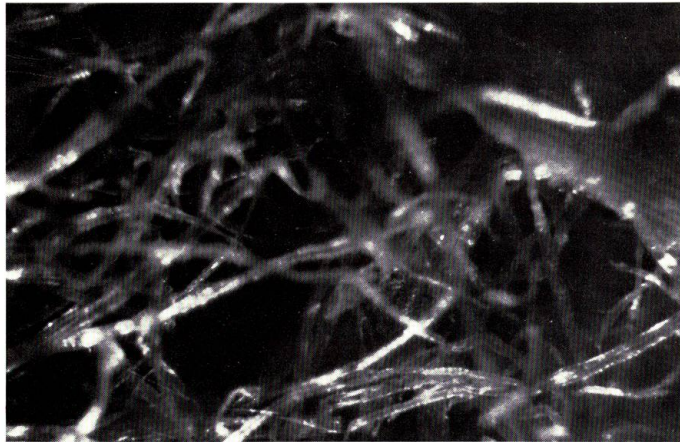
Fig. 2. Relation between lignin content and strength of larch pulp



第3図 トドマツ材パルプのリグニン含有率と紙力との関係

Fig. 3. Relation between lignin content and strength of fir pulp

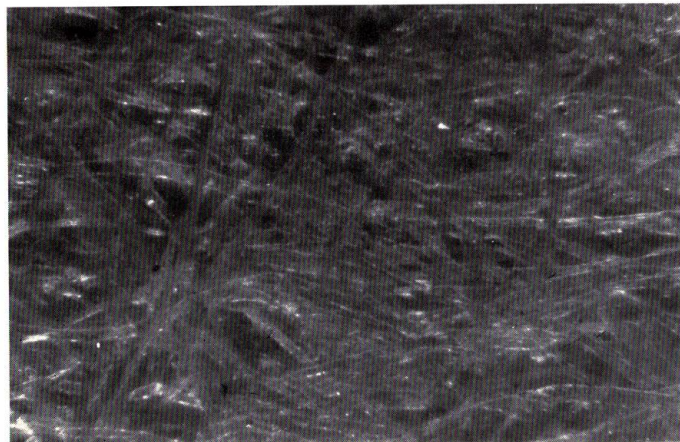
化が少なかった。しかしペントサンの絶対量はアスプルンドパルプ中のものにくらべてカラマツでは57%、トドマツでは64%減少してそれぞれ43%と36%が残存していた。これらのパルプから手すき紙葉を調製して、紙力試験を行なった結果は第5表のようであった。これによると、リグニン含有率が低下しても、フリーネスはほとんど変化していない。紙葉の比重とリグニン含有率との関係を見ると、リグニン含有率が高いものほど比重が低くなっている。強度とリグニン含有率との関係は第2図および第3図のようになって、カラマツの場合もトドマツの場合もともにリグニン含有率が20%をこえるときわめて低い強度であったが、リグニン含有率が低くなると次第に強度が高くなっていて、強度とリグニン含有率の関係はリグニン含有率20%以下の場合ほとんど直線に近いと考えられる。手すき紙葉は高リグニン含有率ほど繊維間結合が弱く、ゆるいフェルト状であって、さわると繊維が飛散するほどであったが、リグニン含有率が低くなるに従ってしまった緊度の高いものとなった。その状態の変化は第4図および第5図に示した紙葉表面の顕微鏡写真からも理解できる。



KL₁
Lignin 34.4%

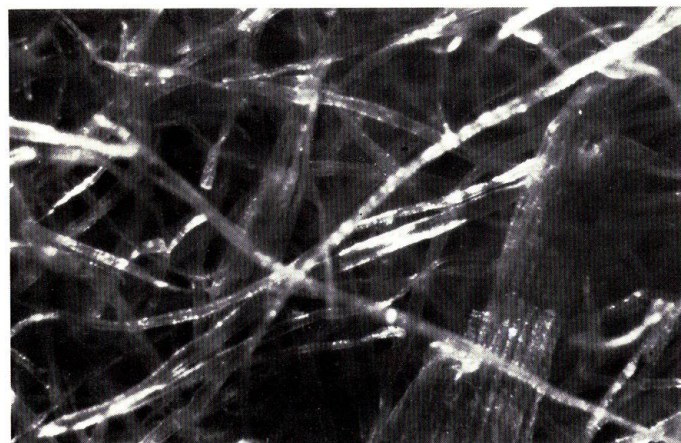


KL₄
Lignin 11.4%

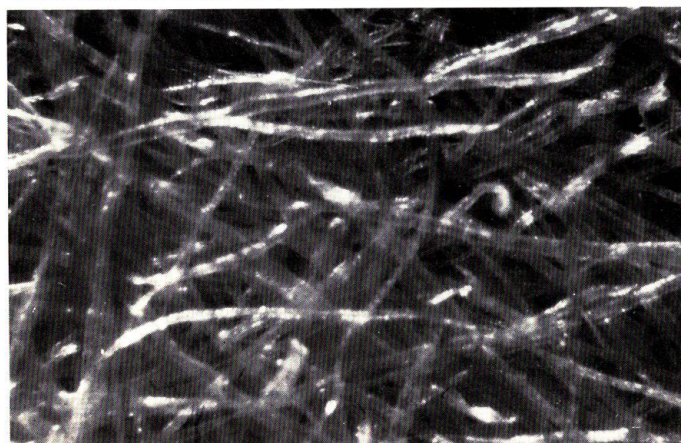


KL₇
Lignin 0.1%
(highest strength)

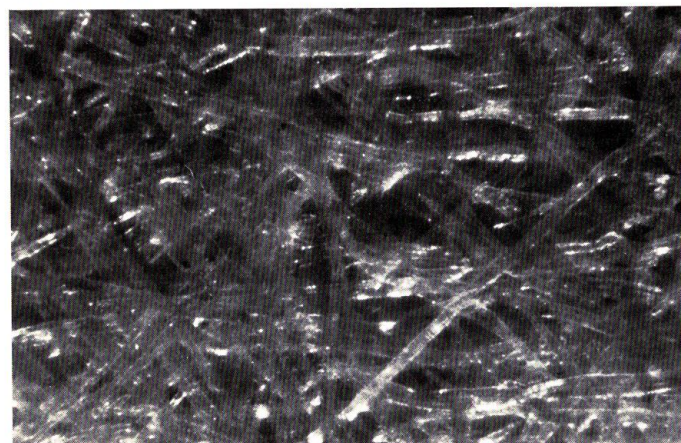
第4図 リグニン含有率の異なるカラマツ材アスプルンドパルプから造った紙葉の表面の顕微鏡写真
Fig. 4. Surface of the handsheets from larch Asplund pulps of various lignin contents (×55)



TL₁
Lignin 30.4%



TL₄
Lignin 9.2%



TL₇
Lignin 0.6%
(highest strength)

第5図 リグニン含有率の異なるトドマツ材パルプから造った紙葉の表面の顕微鏡写真

Fig. 5. Surface of the handsheets from fir Asplund pulps of various lignin contents ($\times 55$)

b. ヘミセルロースの影響

精製アスプルンドパルプを亜塩素酸ソーダで処理して、カラマツの場合は収量 65.5%、ヘミセルロース含有率 51.7%、ペントサン含有率 7.4% (リグニン含有率 3.7%) の、またトドマツの場合は収量 70.7%、ヘミセルロース含有率 49.0%、ペントサン含有率 6.2% (リ

第6表 カセイソーダ処理パルプのヘミセルロース含有率
Table 6. Hemicellulose content of NaOH treated pulps (%)

樹種 Wood species	試料番号 Sample number	NaOH濃度 Concentration %	収量 Yield %	ヘミセルロース含有率 Hemicellulose content		ペントサン含有率 Pentosan content	
				Pulp basis	Original hemicellulose basis	Pulp basis	Original pentosan basis
カラマツ Larch	KH ₁	0	100	51.7	100	7.4	100
	KH ₂	0.2	87	44.4	75	8.2	96
	KH ₃	1.0	82	41.4	66	6.6	73
	KH ₄	2.0	81	40.4	63	5.6	61
	KH ₅	5.0	81	40.2	63	3.3	36
	KH ₆	10.0	74	34.8	50	1.4	14
トドマツ Fir	TH ₁	0	100	49.0	100	6.2	100
	TH ₂	0.2	85	39.9	69	5.7	78
	TH ₃	1.0	84	39.5	68	5.2	70
	TH ₄	2.0	73	29.7	44	4.3	51
	TH ₅	5.0	80	36.2	59	2.7	35
	TH ₆	10.0	75	31.8	49	1.7	21

第7表 パルプの構成糖類
Table 7. Constituents of carbohydrate in pulps (%)

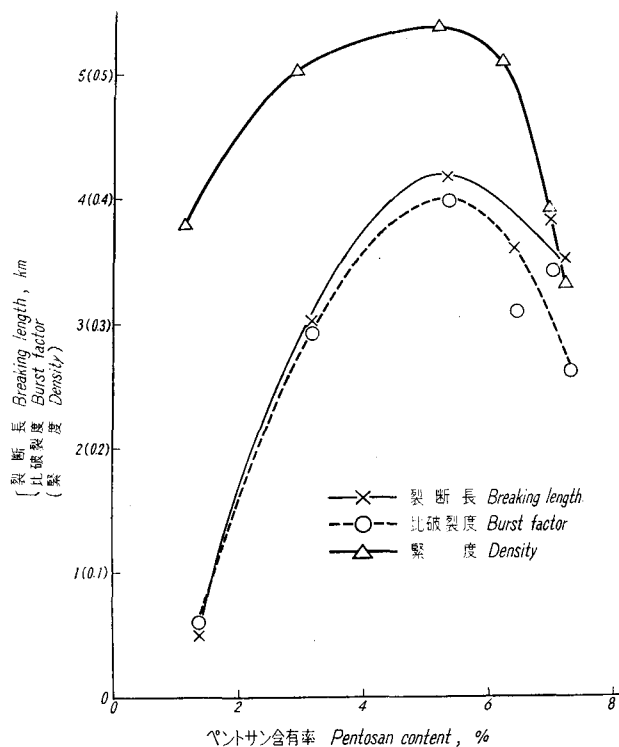
樹種 Wood species	試料番号 Sample number	加水分解 残渣 Residue of hydrolysis	炭水化物の構成糖類 Constituents of carbohydrate						ペントサン 含有率 Pentosan content (a)
			グルコースと ガラクトース Glucose and galactose	マンノ ース Man- nose	全ヘキ ソース Total hexose	アラビ ノース Arabi- nose	キシ ロース Xylose	全ペン トース Total pentose	
カラマツ Larch	KL ₁	32.8	79.6	12.5	92.1	0.1	7.8	7.9	9.8
	KH ₁	6.3	85.9	8.0	93.9	0.8	5.3	6.1	7.4
	KH ₄	2.1	86.4	8.9	95.3	0.6	4.1	4.7	5.6
	KH ₆	1.6	90.9	8.4	99.3	trace	0.7	0.7	1.4
トドマツ Fir	TL ₁	29.8	77.4	15.8	93.2	0.4	6.4	6.8	8.9
	TH ₁	6.7	81.7	12.5	94.2	0.5	5.3	5.8	6.2
	TH ₃	3.2	83.6	12.0	95.6	1.1	3.3	4.4	5.2
	TH ₆	2.1	87.5	11.5	99.0	trace	1.0	1.0	1.7

(a) 木材分析法によった値 Value by the method of wood analysis

第8表 紙力とヘミセルロース含有率

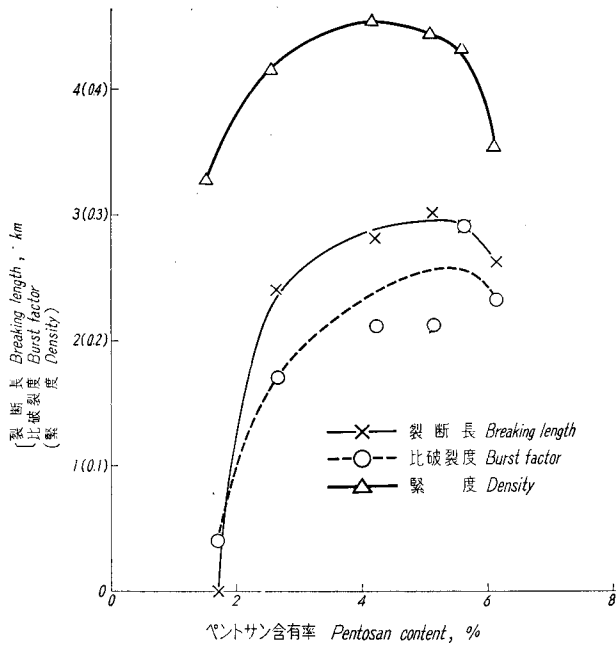
Table 8. The strength and hemicellulose content of pulps

樹種 Wood species	試料番号 Sample number	ヘミセルロース含有率 Hemicellulose content %	ペントサン含有率 Pentosan content %	C.S.フリーネス C.S. Freeness ml	緊度 Density	裂断長 Breaking length km	比破裂度 Burst factor
カラマツ Larch	KH ₁	51.7	7.4	720	0.42	3.4	2.5
	KH ₂	44.4	7.2	680	0.48	3.7	3.3
	KH ₃	41.4	6.6	630	0.50	3.5	3.0
	KH ₄	40.4	5.6	690	0.53	4.1	3.9
	KH ₅	40.2	3.3	705	0.50	3.0	2.9
	KH ₆	34.8	1.4	720	0.38	0.5	0.6
トドマツ Fir	TH ₁	49.0	6.2	740	0.35	2.6	2.3
	TH ₂	39.9	5.7	710	0.43	2.9	2.9
	TH ₃	39.5	5.2	735	0.44	3.0	2.1
	TH ₄	29.7	4.3	695	0.45	2.8	2.1
	TH ₅	36.2	2.7	705	0.41	2.4	1.7
	TH ₆	31.9	1.7	740	0.32	—	0.4



第6図 カラマツ材パルプのペントサン含有率と紙力との関係

Fig. 6. Relation between pentosan content and strength of pulp from larch



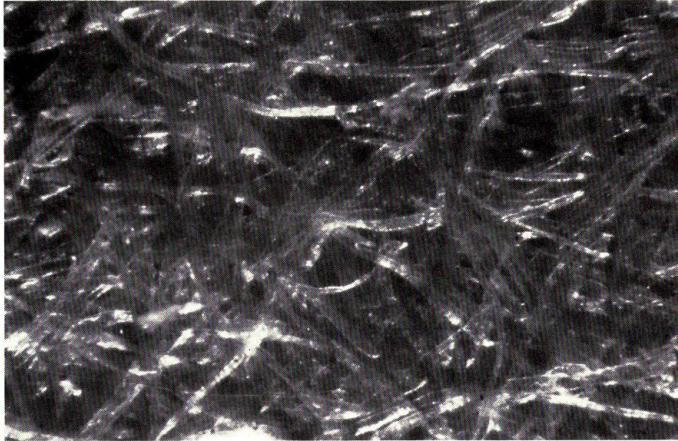
第7図 トドマツ材パルプのペントサン含有率と紙力との関係

Fig. 7. Relation between pentosan content and strength of pulp from fir

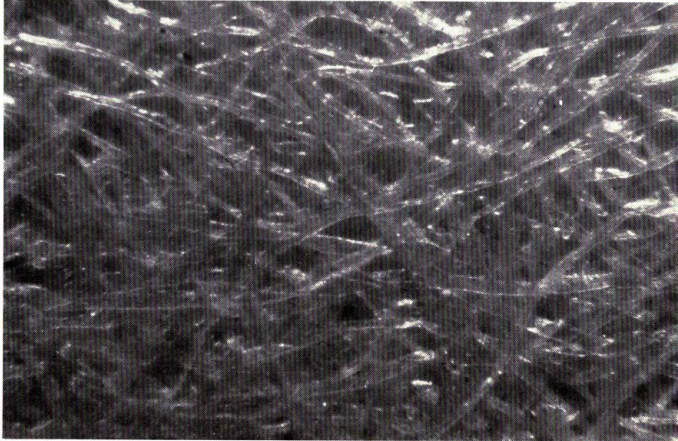
グニン含有率 4.5%) の白いパルプを得た。このパルプを濃度のことなるカセイソーダ溶液で処理し、ヘミセルロース含有率のことなるパルプを得た。えられたパルプの成分組成は第6表のようであり、このパルプに含まれる炭水化物の構成糖類は第7表のようである。さらに紙力とヘミセルロースおよびペントサン含有率との関係を示すと第8表および第6図および第7図のようである。

まず第7表に示したように、パルプの構成糖類のうち、亜塩素酸ソーダ処理によって含有率の低下したものはマンナンとキシランで、前者はカラマツの場合マンノースとして12.5%から8.0%に、トドマツの場合は15.8%から12.5%に低下している。これは原アスプルンドパルプ中のマンナンのそれぞれ58%、44%が溶出除去されていることを示している。またキシランはキシロースとしてカラマツの場合7.8%から5.3%に、トドマツの場合は6.4%から5.3%に減少している。これは原アスプルンドパルプ中のキシランのそれぞれ55%、41%が溶出除去されていることを示している。したがって、ここで取扱うヘミセルロースはこれら可溶性の重合度の低いものは含まれていないことを考慮しておく必要がある。アラビノースについては量がすくないので明確でないが除去されにくい傾向を示している。

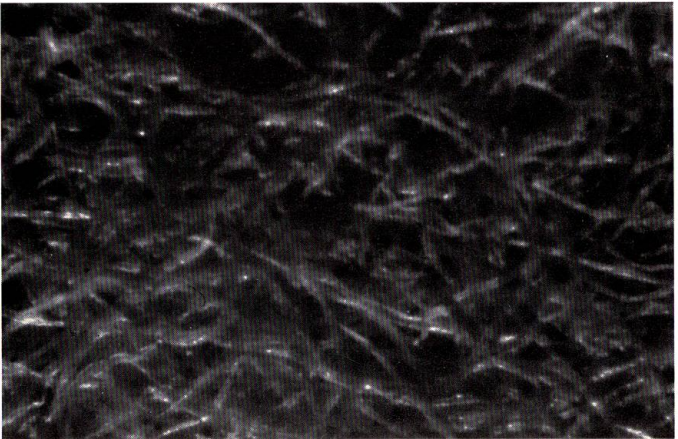
つぎにパルプの性質とヘミセルロースとの関係であるが、まずマンナンについてみる



KH₁
Pentosan 7.4%

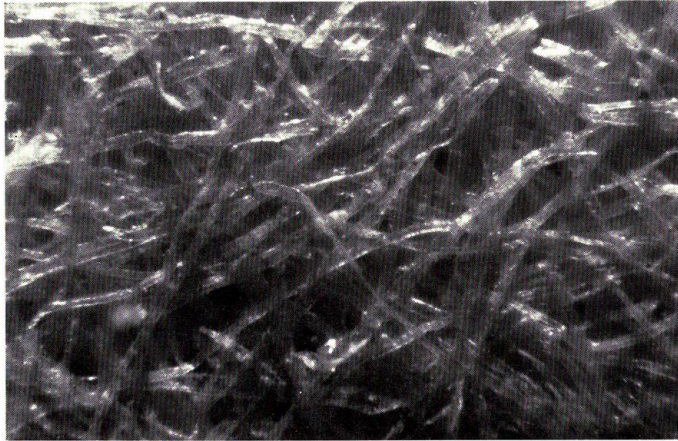


KH₄
Pentosan 5.6%
(highest strength)

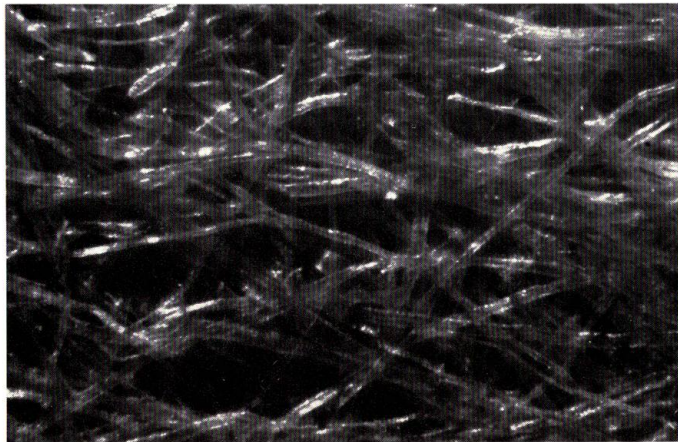


KH₆
Pentosan 1.4%

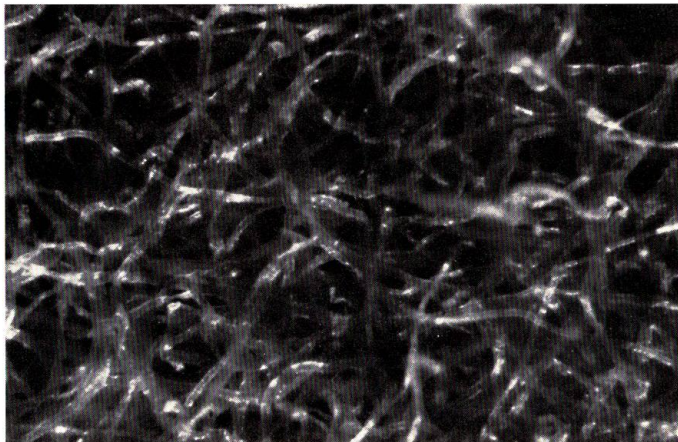
第8図 ベントサン含有率の異なるカラマツ材ホロセルロース
パルプから造った紙葉の表面の顕微鏡写真
Fig. 8. Surface of the handsheets from larch holocellulose
pulp of various pentosan contents ($\times 55$)



TH₁
Pentosan 6.2%



TH₂
Pentosan 5.7%
(highest strength)



TH₆
Pentosan 1.7%

第9図 ベントサン含有率の異なるトドマツ材ホロセルロースパルプから造った紙葉の表面の顕微鏡写真

Fig. 9. Surface of the handsheets from fir pulps of various pentosan contents ($\times 55$)

と、カセイソーダによる抽出によって絶対量は減少しているが、得られたパルプ中でしめる割合はカラマツの場合も、トドマツの場合もほとんど変化していないから、緊度や強度におよぼすマンナンの量的な影響の差はないものと考えられる。これに反してキシランはマンナンとことなり、溶解性²¹⁾が高いもので次第に除去され²⁹⁾含有率が低くなると緊度と強度が次第に上昇し、含有率4%付近で最高を示し、1%以下の含有率ではいちじるしい低下を示している。この最高の値を示すパルプのヘミセルロース含有率はカラマツの場合は40.4%、トドマツの場合は39.9%であり、ペントサン含有率はそれぞれ5.6%と5.7%となっている。この現象はヘミセルロースの量ばかりでなく、質の面を考慮して検討されなければならない。強度のきわめて低い、ヘミセルロースが除かれたパルプ中には、アラビノースはわずかに痕跡がみとめられるにすぎなかった。またこのパルプ(10%カセイソーダによる処理)から造った紙の表面を顕微鏡によってみると第8図および第9図のようであって、他の紙面とは別に、繊維にかなりはっきりとしたちぢれがみられる。

4. 考 察

紙の強度は繊維自体が充分強い場合は繊維間結合の大きさにもっとも大きく左右される。繊維間結合には繊維の形態、大きさ、柔軟性などの物理的性質と、繊維表面の性質が複雑に関連し合って影響している。したがってパルプの成分組成から単純に成分の影響を導き出すことは困難である。たとえばリグニンを多量に含有するパルプは剛度が高く、柔軟性に欠けるため繊維相互のカラミ合いが少なく、かつ膨潤性が低いので叩解処理してもフィブリル化がおこりにくく、その結果、結合に適した表面が形成されないことになる。それゆえリグニン含有率の高いパルプは一般に強度の低いシートを形成する^{7),10),15),17),27),53)}。しかしリグニン含有率が同じであってもSPとKPの強度がことなるように、リグニンの性質やその細胞膜中での分布や、さらには繊維表面のヘミセルロースとの相互関係などによって強度が決定するものであるから、成分組成の強度に及ぼす影響は少なくともリグニンとヘミセルロースの両面から検討する必要がある。筆者等の結果ではカラマツの場合リグニン含有率が2.9%のとき裂断長が最高値を示している以外はすべてリグニン含有率の低いほど強度は高くなっている。しかし、これは単にリグニン含有率が低下したことのみによって強度が上昇したのではなくて、一方において紙力に害のある可溶性ヘミセルロースが除去されたことによっても影響されていると考えられる。これをペントサンについてみると、カラマツおよびトドマツの原アスプルンドパルプ中のペントサンがそれぞれ57および67%が亜塩素酸処理によって除去されていることから理解できる。JAYME等¹⁰⁾は針葉樹アスプルンドパルプを塩素化法によって脱リグニンし、リグニン含有率4~6%のパルプが最大強度を示すとしている。半沢等⁷⁾はシラカンバのアスプルンドパルプを亜塩

素酸ソーダで脱リグニンし、リグニン含有率の低いほど強度の高いことを示している。これは筆者等の結果と一致している。また JAHN 等⁴⁾は white pine の GP を二酸化塩素で脱リグニンし、リグニン含有率の低いほど強度が高くなることを示し、今村^{8),9)}はエゾマツの GP を亜塩素酸ソーダで脱リグニンし、リグニン含有率が低下するとフリーネスが急激に低下し、緊度、裂断長、比破裂度、比引裂度および耐折強度は高くなることを示している。しかし筆者等の場合フリーネスの変化はみられなかった。また LEWIS 等¹⁷⁾は spruce の中性亜硫酸塩パルプのリグニンを KP 法で段階的に除去して、リグニン含有率の低いほど強度は高くなることを示し、PECKHAM 等²⁷⁾は spruce から亜硫酸法、クラフト法等で比較的リグニン含有率の高いパルプを造り、これを亜塩素酸ソーダで脱リグニンしたところ脱リグニンしたものが最高の強度を示したとしている。これらの試験は脱リグニン処理がことなるけれども、もっともヘミセルロースに影響が少ないと考えられる亜塩素酸ソーダ法においてすらも、さきに示したようにペントサンの 57~67% が溶出されていることからわかるように、それぞれの脱リグニン処理中に多量のヘミセルロースの溶出が考えられるので、強度の変化は可溶性ヘミセルロースの変化を度外して考えることはできない。

館等³¹⁾はブナの AP と KP を比較して、強度はリグニン含有率と一定の関係になく、ヘミセルロースの質と量に影響され、リグニン含有率 2~3% に強度の最大があるとし、またアカマツをクラフト法で蒸解して、リグニン含有率 10% 付近に強度の最大をみとめ、氏家等⁵³⁾はササのセミクラフトパルプを試験して、リグニン含有率の低いほど強度が高いとしている。木村等¹⁵⁾はアカマツの中性亜硫酸塩法によるパルプの研究で叩解度 15°SR では、リグニン含有率を 8% 以下にしても強度は増加せず一定値を示すと述べている。このように、リグニン含有率と強度の関係は、叩解度などによっても大きく左右され、ヘミセルロースとの関係を考慮する必要はあるが、リグニン含有率が低くなるほど強度が増大するというおおよその傾向はみとめることができる。

ヘミセルロースの強度に及ぼす影響は、リグニンの場合と同様、含有率、性質および繊維膜中での分布状態を考える必要がある。筆者等の研究ではカラマツの場合もトドマツの場合もともにヘミセルロース含有率約 40%、ペントサンはそれぞれ 5.6 および 5.7% のとき最高強度がえられているが、第 7 表からわかるように、それぞれのヘミセルロース含有段階における加水分解残渣 (Klason リグニンとほぼ同じ) がカラマツでは 6.3% から 1.6% に、トドマツでは 6.7% から 2.1% に減少しているから、これらリグニン様物質の影響も考慮されなければならない。

ヘミセルロース含有率を問題にしている既往の文献の中で半沢等⁷⁾はシラカンバのアスプルンドホロセルロースパルプの場合、ペントサン含有率約 20% のとき最大強度を示すとし、今村⁸⁾はエゾマツの GP ホロセルロースを用いて、ヘミセルロース 25% のとき

引裂を除く強度の最大を見出している。また右田等²⁰⁾はポプラとブナのホロセルローズパルプを用い、ヘミセルローズ含有率約30%のとき引裂を除く強度の最大をみとめている。筆者等はキシラン含有率4.5%付近に最大の強度を見出しているが、PECKHAM等²⁷⁾はspruceのSPおよびKPを脱リグニンし、残存するキシランの多いほど強度が高いとし、NORDMAN³³⁾は針広両葉樹の場合ともペントサン含有率の高いほど繊維間結合の強さが大きいと述べている。

ヘミセルローズの質についてみると、濃度別カセイソーダで抽出する場合、筆者等の研究ではカラマツの場合2%、トドマツの場合0.2%のカセイソーダで抽出したとき最高の強度を示しているが、これは、この段階において強度に害をおよぼす低重合のヘミセルローズが除去されて、適当な性質のものが残存すると考えることができる。これについてはJAYME⁴⁾、上野⁵²⁾も同様な結果をえている。ヘミセルローズの性質についてMcPHERSON等¹⁹⁾はbirchのSPとKPから抽出して、SPのヘミセルローズは重合度70、KPのそれは130~160であるとし、戸田はヘミセルローズについての一連の研究^{40)~51)}を行ない、トドマツとカバのBSPとBKPから5%カセイソーダでヘミセルローズを抽出し、両樹種ともSPのヘミセルローズは重合度が約60、KPのは約120で、造膜性が良好であるとし、さらにKPのヘミセルローズを抄紙のさいに添加するとSPのそれを添加するより強度の上昇がいちじるしいと述べている。またSPからのヘミセルローズ⁴⁶⁾はKPやSCPのそれより結晶性が高く接着性が低いとしている。このようにヘミセルローズの強度に及ぼす影響は重合度、結晶性、造膜性などの性質によって左右されることがわかる。

さらに筆者等の研究において10%カセイソーダで抽出処理すると強度が急激に低下するのは、上野の結果⁵²⁾と一致しており、これは単にヘミセルローズの影響ばかりでなく、セルローズの微細構造の変化まで考慮する必要がある。すなわち西村等²⁵⁾はカセイソーダ濃度が10%に達するとミセルの中心部にまで浸透し、脱カセイソーダによってほとんど等しい長さの短小ミセルが新生するとしており、10%カセイソーダ処理パルプの外観が、その他のパルプとちがっているのはヘミセルローズばかりでなく、セルローズの変質にもよるものと考えられる。

おわりに

筆者等の研究においてはパルプの叩解処理を行っていないから、リグニンおよびヘミセルローズの繊維間結合に及ぼす直接の影響、すなわち膠着性をおもにしらべたものであって、パルプの叩解性など繊維間結合の間接的影響については試験を行なわなかった。しかしパルプの性質を総合的に考える場合、これら間接的影響はきわめて大きいので、これについても考慮する必要がある。これらについては今後の研究によって解決したい。

繊維間結合をしらべる上で紙葉の密度や強度などの測定がまず第一に考えられるが、表面の顕微鏡による観察も大きなよりどころの一つである。顕微鏡によって観察すると紙葉中における繊維の状態が実によく観察できたが、これを写真にとって説明の材料とすることはかなりむずかしいことであった。したがって満足する結果はえられなかったが、およそその傾向を示すことはできたものと考えている。

参 考 文 献

- 1) ASUNMAA, S. and LANGE, P. W.: The distribution of "cellulose" and "hemicellulose" in the cell wall of spruce, birch and cotton. *Svensk Papperstidning*, **57**, 501 (1954).
- 2) BRANDAL, J. and LINDHEIM, A.: The influence of extractives in groundwood pulp on fibre bonding. *Pulp Paper Mag. Can.*, T 431 (1966).
- 3) BROWNING, B. L.: Practical importance of the hemicellulose. *The chemistry of wood*, 225 (1963), New York.
- 4) CASEY, J. P.: Factors affecting fiber bonding. *Pulp and Paper* **2**, 683 (1960), New York.
- 5) GENBERG, G. P. and HOUGHTON, E. O.: Control and evaluation of sulphite pulp quality. *Paper Trade J.*, **88**, No. 17 T 124 (1929).
- 6) GERBERG, C. P. and HOUGHTON, E. O.: Control and evaluation of sulphite pulp quality. *Paper Trade J.*, **88**, No. 18 T 132 (1929).
- 7) 半沢道郎・氏家雅男・戸坂罔夫: アスプルンド紙葉の紙力に及ぼすヘミセルロースとリグニンの影響. *日本林学会北海道支部講演集* **9**, 62 (1960).
- 8) 今村力造: 木材のヘミセルロースに関する研究 第2報 木材パルプの造紙性に及ぼすヘミセルロースの影響. *繊維学会誌*, **8**, 539 (1952).
- 9) 今村力造: 木材のヘミセルロースに関する研究 第3報 ヘミセルロースの含有量の多い紙の性状について. *繊維学会誌*, **8**, 542 (1952).
- 10) JAYME, G. and WETTSTEIN, R.: Studie über die Chlorierung von Asplund-Nadel-holzfasern. *Papier-Fabrikant*, **36**, 519 (1938).
- 11) JAYME, G. and von KÖPPEN, A.: Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen. *Das Papier*, **4**, 373 (1950).
- 12) JAYME, G. und von KÖPPEN, A.: Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen. *Das Papier*, **4**, 415 (1950).
- 13) JAYME, G. and von KÖPPEN, A.: Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen. *Das Papier*, **4**, 455 (1950).
- 14) 川瀬 清: 樹皮とササのパルプへの利用. 第15回日本木材学会大会研究発表要旨, 141 (1965).
- 15) 木村良次・寺谷文之・館 勇: パルプ及び製紙に関する研究 (第4報) パルプ中のリグニン含有量と紙力との関係. *木材研究*, **13**, 157 (1954).
- 16) 木村良次・北野昭俊: パルプ及び製紙に関する研究 (第11報) パルプの化学的崩壊が試験紙葉の強度に及ぼす影響. *木材研究*, **15**, 14 (1955).
- 17) LEWIS, H. F. and RICHARDSON, C. A.: Relation between delignification and strength characteristics of very raw pulps. *Paper Trade J.*, **109**, T 188 (1939).
- 18) 町田誠之: 製紙とヘミセルロースに関する考察. *紙パテ協誌*, **12**, 707 (1958).
- 19) MCPHERSON, J. A. and CHRN, O. E.: Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. *Svensk Papperstidning*, **63**, 762 (1960).
- 20) 右田伸彦・神田 孝・佐藤修一・小島幸雄: パルプのヘミセルロースと紙の強度との関係. *繊維学会誌*, **12**, 14 (1956).

- 21) 三宅基夫: 還元剤添加によるクラフト蒸解 第1報 広葉樹材のクラフト蒸解中における多糖類の挙動. 紙パ技協誌, **20**, 618 (1966).
- 22) 中尾統一・宮尾再青・右田伸彦: パルプのアルカリ可溶度曲線について 第2報 微細構造の影響 (2). 繊維学会誌, **13**, 596 (1957).
- 23) NELSON, R.: Fractionation of hemicelluloses. Tappi, **43**, 313 (1960).
- 24) 西村 博・中尾統一・右田伸彦: 天然セルロース繊維の微細構造について 第1報 アルカリ浸漬による木材パルプの微細構造の変化. 繊維学会誌, **14**, 684 (1958).
- 25) 西村 博・中尾統一・菅 益良・島袋 徹・右田伸彦: 天然セルロース繊維の微細構造について 第9報 アルカリ浸漬による微細構造の変化 (2). 繊維学会誌, **19**, 743 (1963).
- 26) 奥 杏一: パルプの性質と紙の強度. 繊維学会誌 **11**, 686 (1955).
- 27) PECKHAM, J. R. and van DRUNEN, V. J.: Pulp properties at various yield and cooking liquor pH levels, Part III of a series of studies in full chemical pulping. Tappi, **48**, 193 (1965).
- 28) 清水基弘・山田晴男: 木材繊維の半径方向におけるペントザンの分布状況について. 繊維学会誌 **15**, 540 (1959).
- 29) SPIEGELBERG, H. L.: The effect of hemicellulose on the mechanical properties of individual pulp fibers. Tappi, **49**, 388 (1966).
- 30) 角 祐一郎・沢口幸男: 熱アルカリ精製のパルプのヘミセルロースならびに樹脂含有量の変化. 繊維学会誌, **18**, 501 (1962).
- 31) 館 勇・木村良次・西川広夫: パルプ及び製紙に関する研究 (1) 製紙用パルプ原料としての潤葉樹蒸解に就て. 木材研究, **10**, 33 (1953).
- 32) 館 勇・木村良次・安田 武・田村辰也: パルプ及び製紙に関する研究 II クラフト蒸解に於ける針濶混合蒸解の可能性に就いて. 木材研究, **12**, 23 (1954).
- 33) 武 祐一郎・太田隆之・八十島治雄: 紙の強度における諸問題 (第1章) 繊維間結合と紙の強度. 紙パ技協誌, **17**, 205 (1963).
- 34) 武 祐一郎・小島幸雄: 紙の強度における諸問題 (第6章) SP と KP の強度差について. 紙パ技協誌, **19**, 385 (1965).
- 35) 高橋史朗: 酸化セルロースの研究 第6報 次亜塩素酸ナトリウム酸化セルロースの製紙におよぼす影響. 繊維学会誌, **22**, 280 (1966).
- 36) TAPPI, Wet strength in paper and paperboard. Tappi monograph series No. 29, 85~104 (1965) New York.
- 37) THOMPSON, J. O., SWANSON, J. W. and WISE, L. E.: Hemicelluloses and arabogalactans as beater adhesives. Tappi, **36**, 534 (1953).
- 38) TIMELL, T. E.: Carbohydrate composition of ten North American species of wood. Tappi **40**, 568 (1957).
- 39) TIMELL, T. E., GLAUDEMANS, C. P. J. and CURRIE, A. L.: Spectrophotometric method for determination of sugars. Analytical Chemistry, **28**, 1916 (1956).
- 40) 戸田久昭・木島常明・浜田忠平: 紙の物理的性質におよぼす繊維間結合面積およびヘミセルロースの影響. 紙パ技協誌, **15**, 109 (1961).
- 41) 戸田久昭・木島常明: 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 I. BSP と BKP の抄紙性の差異について. 紙パ技協誌, **15**, 255 (1961).
- 42) 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. 紙パ技協誌, **15**, 322 (1961).
- 43) 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 III. サルファイト蒸解とクラフト蒸解中におけるヘミセルロースの挙動の差異. 紙パ技協誌, **15**, 381 (1961).

- 44) 戸田久昭・木島常明: バイサルファイトパルプおよびバイサルファイト・ソーダパルプの抄紙性におよぼすヘミセルロースの影響. 紙パ技協誌, **15**, 534 (1961).
- 45) 戸田久昭・木島常明: 各種セミケミカルパルプの抄紙性の差におよぼすヘミセルロースの影響. 紙パ技協誌, **15**, 593 (1961).
- 46) 戸田久昭・木島常明: ヘミセルロースの結晶性と繊維間接着との関係. 紙パ技協誌, **15**, 662 (1961).
- 47) 戸田久昭・木島常明: 紙およびパルプのブライトネスにおよぼす繊維の非結合面積およびヘミセルロースの影響. 紙パ技協誌, **15**, 718 (1961).
- 48) 戸田久昭・浜田忠平: 製紙用パルプ製造におけるヘミセルロースの研究 第1報 蒸解温度および蒸解度の差がサルファイトパルプの諸性質におよぼす影響. 繊維学会誌, **17**, 508 (1961).
- 49) 戸田久昭・木島常明・軒原栄三: 製紙用パルプ製造におけるヘミセルロースの研究 第2報 各種サルファイト蒸解法の比較. 繊維学会誌, **17**, 516 (1961).
- 50) 戸田久昭・木島常明: 針葉樹材および広葉樹材サルファイトパルプの漂白特性の比較 その1 漂白工程におけるヘミセルロースおよびリグニンの挙動. 繊維学会誌 **17**, 764 (1961).
- 51) 戸田久昭: 叩解におけるヘミセルロースの役割. 紙パ技協誌, **18**, 537 (1964).
- 52) 上野桂助: ヘミセルロース抽出除去による紙力の変化. 紙の強度, **100** (1962), 東京.
- 53) 氏家雅男・松本章: ササのセミクラフトパルプ (第1報). 日本林学会北海道支部講演集 **13**, 1 (1964).
- 54) Von KOEPPEN, A.: Structural and chemical differences between sulfite and kraft pulps. Tappi, **47**, 589 (1964).
- 55) 山口徳一郎・戸田敬文・吉田泰二: 紙質におよぼす叩解の影響について. 紙パ技協誌, **19**, 420 (1965).

Summary

The screened Asplund pulps prepared from larch (*Larix leptolepis* GORDON) and fir (*Abies sachalinensis* MAST.) chips were used for this work. The yields of the pulps were 78% and 81%, respectively. The chemical composition of those pulps listed in Table 3 shows that the Asplund pulps have lower content of extractives than that of original wood chips shown in Table 2.

The pulps were delignified with sodium chlorite solution and the effect of lignin content on the strength of the handsheets was studied.

Sodium chlorite treated pulps which contained 51.7% hemicellulose (subtracted α -cellulose from holocellulose), 7.4% pentosan and 3.7% lignin for larch and 49.0% hemicellulose, 6.2% pentosan and 4.5% lignin for fir were treated with various concentration of sodium hydroxide solution at 20°C for 2 hours and the effect of hemicellulose content on the strength of prepared handsheets was tested.

1. The lignin content of the pulps, which ranged from 34.4 to 0.1% for larch and 30.4 to 0.6% for fir is shown in Table 4. The relation between the lignin content and sheet strength is shown in Table 5 and illustrated in Figures 2 and 3. The surface structure is shown in Figures 4 and 5.

Removal of lignin increased remarkably the density, breaking length and burst strength of the sheets, as shown by another workers (7, 10, 15, 17, 27, 53). But pentosan was also removed during the treatment of delignification with sodium chlorite because of little variation of the content. Soluble pentosan removed by the treatment ranged 23 to 57% for larch and 24 to 67% for fir on the basis of pentosan in the original pulps. Accordingly, it must be considered that the effect of hemi-

cellulose on sheet properties is not negligible.

2. The chemical composition and strength properties of the holocellulose pulps treated with sodium hydroxide solutions selectively are shown in Table 6 and results of sugar analysis are in Table 7. The relation between pentosan content and sheet strength is shown in Table 8 and illustrated in Figures 6 and 7. The highest strength was observed at 40.4% hemicellulose and 5.6% pentosan contents for larch and at 39.9 to 39.5% hemicellulose and 5.7 to 5.2% pentosan contents for fir. The strength properties of 10% caustic soda treated holocellulose pulps were so low that change of fine structure of cellulose was considered (25) from the observation of sheet surface (Fig. 9).