HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	紙の湿潤強度増強剤としてのジアルデヒドデンプン(DAS)
Author(s)	氏家, 雅男; 三浦, 司
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 27(1), 129-159
Issue Date	1970-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20875
Type	departmental bulletin paper
File Information	27(1)_P129-159.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

紙の湿潤強度増強剤としての ジアルデヒドデンプン (DAS)

氏家雅男* 三浦 司**

Dialdehyde Starch as Wet Strength Agent of Paper

By

Masao UJIIE and Tsukasa MIURA

目 次

序 論 …… 130
I. 試 料 …… 132
1. 試料パルプの調製と分析 …… 132
a. 原 木 …… 132
b. 蒸 解 …… 133
c. 解繊と叩解 …… 133
d. 漂 白 …… 133
e. パルプの分析 …… 133
2. DAS 調製の薬剤 …… 133
II. 実験方法 …… 134
1. DAS の調製 …… 134
2. DAS の分散化 …… 135
3. デンプンおよび DAS の顕微鏡観察 …… 135
4. デンプンおよび DAS の IR 測定 …… 135
5. DAS 分散液のパルプへの添加と抄紙 …… 136
6. 紙の物理試験 …… 136
III. 結果と考察 …… 136
1. DAS の性質 …… 136
a. 顕微鏡による形態的特質 …… 136
b. DAS 分散液 …… 140
c. 赤外線吸収スペクトル …… 140
2. DAS 添加紙の物理的性質 …… 141
a. 白 色 度 …… 141
b. 厚さ膨潤率 …… 141
c. 保 水 率 …… 142
d. 裂 断 長 …… 143

* 北海道大学農学部演習林 助手 農学博士
** 当時北海道大学農学部林産学科 学生 現在東洋木材企業 KK 勤務

e. 比破裂度 …… 145
f. 比引裂度 …… 146
g. 耐折度 …… 146
h. 湿潤裂断長 …… 148
i. 湿潤比破裂度 …… 151
j. 湿潤比引裂度 …… 151
3. DAS添加紙の性質におよぼす浸漬時間の影響 …… 152
4. トウモロコシDAS添加紙との比較 …… 154
5. デンプン添加紙との比較 …… 155
6. 硫酸アルミニウム添加の影響 …… 155
結論 …… 156
文献 …… 157
Summary …… 158

序論

わが国の紙の消費量は近年大きくのび，その結果，原料を国内の広葉樹はもとより，廃材，故紙ないし世界各国の外材に求めてきている。したがって，これがパルプの原料面における質的低下をもたらす要因ともなり，他方市場の紙パルプ品質に対する要求の高度化と相まって，必然的に紙力増強剤等の添加物の使用を増加させている。

紙の強度は簡単にいえば

① 単繊維強度

② からみ合い による強度

③ 繊維間結合の数と分布（地合）

の和に等しい。このうち，単繊維強度は使用原木，パルプの種類できまるので，この補強は困難であるが，からみ合いによる強度は紙力増強剤で向上させることができる。とくに湿潤時の強度と寸度安定性はこの結合を強固にすることによって可能であり，最近，地図，包装紙，建築紙，ダンボール原紙，ティシュペーパー，さらには肌着，水着の分野にまで湿潤強力紙が用いられ，その用途は拡大の一途をたどっている。

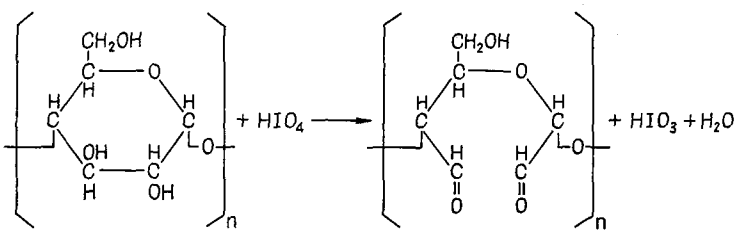
紙は一般にぬれ易く，また水にぬれると著しく強度が低下するが，これは繊維間に水が浸透するため，その結合がゆるめられるもので，化学的にはセルロース，ヘミセルロース中の水酸基による相互の水素結合が弱められるためと考えられている。湿潤強力紙は紙を構成する繊維同志の間に，増強剤を加えることによって水の浸透を阻止したり，または架橋結合を形成させたものであり，1935年頃から米国で合成樹脂によるこの分野の研究がおこなわれ，今日広くメラミン-，尿素-ホルムアルデヒド等の熱硬化性樹脂による加工紙[2]が用いられている。その他湿潤強度を与える手段として熱処理[21,26]も考えられ，さらに最近では紙パルプに対するビニール化合物のグラフト共重合[3,8,15~17,20,22,23]も研究されている。

このような一連の研究の中で，近年米国ではトウモロコシデンプンより調製したジアルデヒドデンプン (DAS: Dialdehyde Starch) を添加することにより，紙の湿潤強度が向上すると同時に乾燥強度も増加することが報告され[1,5~7,9,10,12,13,18]，次第に実用に供されている。しかもこの製品は

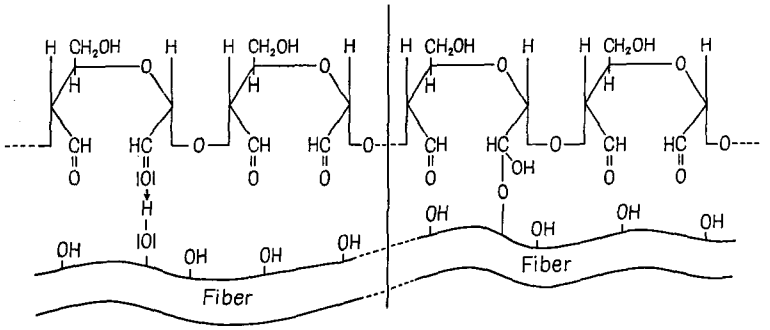
1. パルプ繊維との反応が常温ですみやかに完了するので，特別のキュア (cure) 装置や，貯蔵期間を必要としない。

2. 熱硬化性樹脂処理と異なり，故紙の回収が容易である。

等の特長を有し，さらに現在過剰に生産されているデンプンの工業原料[14]としての用途が開発される点でも大いに注目すべきものと考えられる。



DAS はデンプンを過ヨウ素酸あるいは過ヨウ素酸塩で酸化することによりえられるもので，一名，過ヨウ素酸酸化デンプンともいわれ，デンプンのグルコース単位の2位と3位にアルデヒド基が形成され，C_2–C_3 の結合が分離されることにより，グリオキサールと D-エリトロースのポリマーが生成される。これが図-1に示されるようにパルプ繊維と水素結合，ないし，ヘミアセタール結合を形成し，繊維間に架橋することにより湿潤強度が増加するものである。この合成法はすでに 1928 年 MALAPRADE により発表されていたものであり，過ヨウ素酸の高価のために，その利用がさまたげられていたが，DVOCH と MEHLTRETTER によって，DAS を製造すると同時に生成したヨウ素酸から，過ヨウ素酸を連続的に再生する電解法が確立されて以来，この面での困難さは除かれた[1]。しかしながら，わが国では DAS の紙パルプへの応用に関する研究報告はほとんどなされていない。



図—1 DAS とパルプ繊維との水素結合とヘミアセタール結合の模式図

Fig. 1. Scheme of hydrogen and hemiacetal bonding between DAS and pulp fiber.

本研究では，その点に着目し，北海道で大量に生産されているジャガイモデンプン（日本におけるジャガイモの生産量は約250万トンでその40%が北海道で生産されている）を原料としてDASを調製し，それを各種パルプに添加してその物理的性質をしらべた。まずシラカンバ材とカラマツ材からクラフト法，前加水分解クラフト法，および中性亜硫酸塩法により各種パルプを調製し，一部は標準法[19]に従って漂白し，フリーネスを調整した。一方DASはカルボニル基の分子内でヘミアルダール結合，あるいは一級アルコール基とカルボニル基の間でヘミアセタール結合をおこなって安定化しており，アルデヒド固有の化学的性質を示さない[7]。そのため重亜硫酸ナトリウムを使用してDAS-SO_2複合体を形成し，さらに部分的に解重合をおこなって水に分散化し，透明なDAS分散液を調製した。DASの添加法としては，作業面からみて最も簡便で量産が可能な，内部添加法（Wet end addition）によりおこなったが，パルプは負にチャージしており，DASも同様に電気的に負（Electronegative）なので，硫酸アルミニウムを同時に添加して充分にかく拌し，DASを吸着させた。抄紙後，その物理的性質を比較検討した。また比較原料として，トウモロコシデンプンからもDASを調製し，他にデンプンそれ自体もサイズ剤として製紙工業で使用されているので，アルカリデンプンを調製して添加し，DAS添加紙との比較もおこなった。

なおDASが実際にパルプにどれだけ保持されているかを定量することは，極めて重要であると考え，WISE と MEHLTRETTER の方法[24]を応用して，DAS添加パルプの濾液よりDAS-*p*-ニトロフェニルヒドラゾンを合成し，そのエタノール溶液を448 mμの波長で比色定量し，吸着量の逆算を試みたが，値がバラツキ，再現性がなかったので，本報告ではこの項目を省略した。

本研究をおこなうにあたり適切なご助言，ご指導を賜った北海道大学農学部教授 半沢道郎氏に深く感謝する次第である。また顕微鏡観察と写真撮影に際し，ご協力をいただいた北海道大学木材理学講座のみなさんに感謝の意を表する。

I. 試　　料

1. 試料パルプの調製と分析

a. 原　木： パルプの調製に用いた原木は1957年5月，北海道大学苫小牧地方演習林幌内事業区39林班で採取したカラマツ（*Larix leptolepis*）とシラカンバ（*Betula platyphylla*

表—1 使用された原木の化学組成

Table 1. Chemical composition of woods used

	Ash	Extractives				Holocellulose	α-Cellulose	Total pentosan	Methyl pentosan	Lignin
		Cold water	Hot water	1% NaOH	Alcohol-benzene					
Larix leptolepis	0.51	8.0	9.3	18.0	2.1	66.8	43.1	14.2	4.8	27.9
Betula platyphylla	0.80	1.6	2.4	17.8	2.2	81.7	48.0	26.3	1.7	19.0

var. *japonica*) の2種で，前者は年輪数30，胸高直径18.0 cmであり，後者は年輪数35，胸高直径15.5 cmで，いずれも地上より20 cm～6 mの材部を使用した。えられた木材は剝皮後，実験用チッパーでチップにし風乾にした後，大型のデシケーター中に保存しておいた。

両材の化学組成は表-1のとおりである。

b. 蒸　解： パルプ化はクラフト法 (KP)，前加水分解クラフト法（ここでは便宜上DKPの略号を用いた）および中性亜硫酸塩法 (NSC) にしたがい，1回の釜詰量を絶乾換算500 gとし4 ℓ容の王研式オートクレーブ中でガス加熱によりおこなった。

KPの条件としては，活性アルカリ添加率20% (Na_2O として)，硫化率25%，液比4，最高温度170°C，同到達時間1時間，同保持時間1.5時間を採用した。いずれも2回ずつおこない，蒸解終了後，充分に水で洗滌，脱水し，収率を求め，両パルプを加えあわせた。

DKPは，前処理と後処理の二段蒸解をおこなった。前処理としては絶乾換算600 gのチップに対し，液比5，最高温度170°C，同保持時間1時間の条件で水蒸煮し，後処理は前記KPの条件にしたがった。

NSCの条件は全薬品 ($Na_2SO_3+Na_2CO_3$) の添加率を8% (Na_2CO_3 として)，亜硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの比を7:1，液比4，最高温度170°C，同到達時間1時間，同保持時間を2.5時間とした。

c. 解繊と叩解： 蒸解した各パルプを，実験用のSprout Waldronのディスク・リファイナーにより解繊し，12カットのスクリーンを通過したものは，さらにリファイナーによって叩解して，C.S.フリーネスをいずれも400 mℓと200 mℓに調整した。

d. 漂　白： C.S.フリーネス400 mℓの各パルプの一部について，ローエ価を測定後，塩素処理，アルカリ抽出，さらし粉処理の多段漂白[19]をおこない，さらしパルプを調製した。塩素処理は，ローエ価と等量の塩素を含む塩素水をパルプに加え，常温で1時間保持した。アルカリ抽出は，パルプに対し1.2%の水酸化ナトリウムを加え，常温で1時間処理した。さらし粉処理では，有効塩素量をパルプに対し1.0%になるように，その上澄液を加え，35°Cで2時間保った。NSCパルプの場合は，さらに0.4%のさらし粉の処理とアルカリ抽出をくりかえした。

漂白後，さらし歩留りの測定をおこなった。

e. パルプの分析： パルプの分析は，標準法に従って，ホロセルロース，ペントサンおよびリグニンを定量し，α-セルロースはホロセルロースより定量した。

各試料パルプの収率，化学組成およびローエ価を一括して示すと表-2のとおりである。

2. DAS調製の薬剤

使用デンプンは，市販の一級のジャガイモとトウモロコシのデンプンである。前者はジャガイモ (*Solanum tuberosum*) の塊茎からえられ，市販の精製ジャガイモデンプンは白色の粉末で，文献[11]によると，水分17～18%，タンパク質0.8%，脂肪0.05%，灰分0.57%，デンプ

表—2 各種パルプ試料の収率，化学組成およびローエ価

Table 2. Yields, chemical composition and Roe number of different pulp-samples

			Pulp yield (%)	Holocellulose (%)		α-cellulose (%)		Total pentosan (%)		Methyl pentosan (%)		Lignin (%)		Roe number
				a*3	b*4	a	b	a	b	a	b	a	b	
Larix	U*1	DKP	31.1	95.8	29.8	90.8	28.2	2.9	0.9	0.6	0.2	3.5	1.1	4.1
〃	〃	KP	39.6	98.6	39.0	85.2	33.7	7.9	3.1	0.6	0.2	3.0	1.2	2.9
〃	〃	NSC	61.5	74.6	45.9	56.9	35.0	8.1	5.0	2.6	1.6	25.8	15.9	34.6
Betula	U	DKP	34.3	97.8	33.5	90.7	31.1	5.4	1.9	0.6	0.2	2.3	0.8	2.6
〃	〃	KP	48.6	98.0	47.6	87.2	42.4	21.9	10.6	0.7	0.3	2.0	1.0	2.3
〃	〃	NSC	71.9	85.5	61.5	68.7	49.3	12.8	9.2	0.8	0.6	13.7	9.9	17.1
Larix	B*2	DKP	27.5	—	—	95.6	26.3	2.8	0.8	0.6	0.2	0.7	0.2	—
〃	〃	KP	34.8	—	—	88.9	30.9	9.0	3.1	0.7	0.2	0.7	0.2	—
〃	〃	NSC	44.5	—	—	81.0	36.0	8.6	3.8	1.8	0.8	1.3	0.6	—
Betula	B	DKP	31.1	—	—	90.6	28.2	6.0	1.9	0.9	0.3	0.9	0.3	—
〃	〃	KP	45.1	—	—	86.5	39.0	21.6	9.7	0.6	0.3	0.6	0.3	—
〃	〃	NSC	60.0	—	—	82.1	49.2	14.8	8.9	1.5	0.9	0.7	0.4	—

*1 U: 未漂白 unbleached
*2 B: 漂白 bleached
*3 a: パルプ中の含有率 content in the pulp
*4 b: チップに対する残存量 content based on the wood

ン 80～81% の一般組成を有している。粒は単粒で楕円形をしており，5～100 μ，平均 50 μ 程度の大きさで，糊化温度は他のデンプンにくらべて低く，65°C といわれている。

後者はトウモロコシ (*Zea mais*) の種子から精製してえられる白色粉末で，その一般組成は水分 13～14%，タンパク質 1.0～1.2%，脂肪 0.01%，灰分 0.3～0.4%，デンプン 84～85% で，デンプン含有率がジャガイモデンプンにくらべて高い。粒は単粒であるが，角質部のものは角張っており，粉質部のものは円板状をしている。平均直径は 20 μ 程度で，糊化温度は 75°C といわれている。両者ともアミロースとアミロペクチンの比は 21～22 : 78～79 でかわらない。

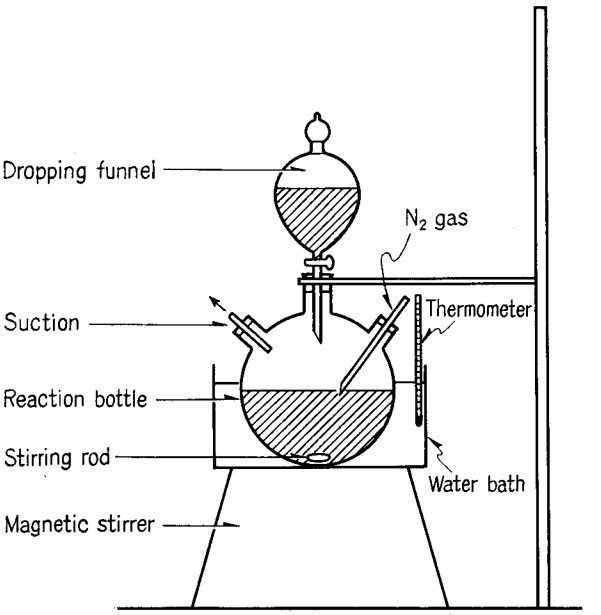
一方デンプンの酸化剤としては，特級の過ヨウ素酸ナトリウム ($NaIO_4$) を用い，反応は水溶液の形でおこなった。

II. 実 験 方 法

1. DAS の調製

DAS を調製するための過ヨウ素酸ナトリウムの添加量は，デンプンの無水グルコース基 1 個に対し 1 モルを必要とするので，理論上 162 g のデンプンに対して 214 g の過ヨウ素酸ナトリウムを反応させることになるが，本実験では後者を常に 2 割増にして，反応を円滑にすす

めた。一例として，絶乾換算 13.4 g のジャガイモデンプンを 60 mℓ の蒸溜水に懸濁させ，一方 21.3 g の過ヨウ素酸ナトリウムを 155 mℓ の蒸溜水に溶解したものを滴下ロートに入れ，図-2 に示すような装置の中で，かく拌子を加えて，窒素気流中，反応温度 29°C で，約 3 時間にわたって，この水溶液を滴下した (pH 3.5)。反応生成物は 1G3 のガラスフィルターでうけ，ヨウ素反応がなくなるまで水で洗滌し (0.1 N 塩酸，デンプン指示薬，10% ヨウ化カリウム溶液を濾液に加え，呈色反応がなくなるまで) 最後にアセトンで 3 回洗滌し，吸引デシケーター中で乾燥した。



図—2　DAS 調製装置

Fig. 2. DAS-preparation apparatus.

2. DAS の分散化

DAS の分散化の条件は，DAS スラリーの濃度 3%，反応温度 92°C，反応時間 40 分とし，添加した重亜硫酸ナトリウムの量は，絶乾 DAS に対し 15% とした。この操作により，一時液の粘度は極端に上昇するが，反応終了時には，再び低粘度となり，透明なコロイド液がえられた。

また比較のために用いたデンプン液の調製も，ジャガイモデンプンを上の条件に従って分散化し，水懸濁液をえた。

3. デンプンおよび DAS の顕微鏡観察

ジャガイモとトウモロコシのデンプンおよびそれらの DAS の形態的性質のちがいをみるため，顕微鏡観察をおこない，あわせて写真を撮影した。使用した顕微鏡は Nikon Sur-Ke 型であり，写真装置は Nikon 自動露出顕微鏡写真装置 AFM である。なお偏光で撮影する場合は，偏光の振動方向に対してファインダーが常に 45° になるようにセットして，シャッターボックスをクランプした。

4. デンプンおよび DAS の IR 測定

デンプンと DAS の IR 吸収スペクトルの測定には，柳本製の回折格子赤外分光光度計 ISG-1 型を使用した。各測定試料を絶乾にした後，3 mg を秤取し，臭化カリウム 300 mg とともにメノウ乳鉢でよく粉砕し，さらに乾燥した後，じょう剤を作り，上記器械にかけて波数 4,000 cm^{-1} から 600 cm^{-1} の範囲のスペクトルをえた。

5. DAS 分散液のパルプへの添加と抄紙

絶乾換算1.2 g のパルプを離解機中でスラリーとし，これを1 ℓ 容のコニカルビーカーにうつし，0.02 M 硫酸アルミニウム溶液を19.5 cc（絶乾パルプに対し11%）加えて，2分間かく拌した。つぎに0.6% 濃度の DAS 分散液を，未さらしパルプの場合 0.5, 1.0, 2.5, 3.5 および 5.0% の5段階，さらしパルプの場合は 1.0, 2.5 および 5.0% の3段階の水準で加え，2分間さらにかく拌をおこない，TAPPI 標準法にしたがって各3枚ずつ抄紙した。その際同時に薬品未添加のシート，硫酸アルミニウムのみのものないしデンプン分散液添加のシートも調製した。なおフリーネス 200 mℓ のシラカンバ DKP は DAS を添加することにより，極端に目づまりを起こし，抄紙ができなかった。

6. 紙の物理試験

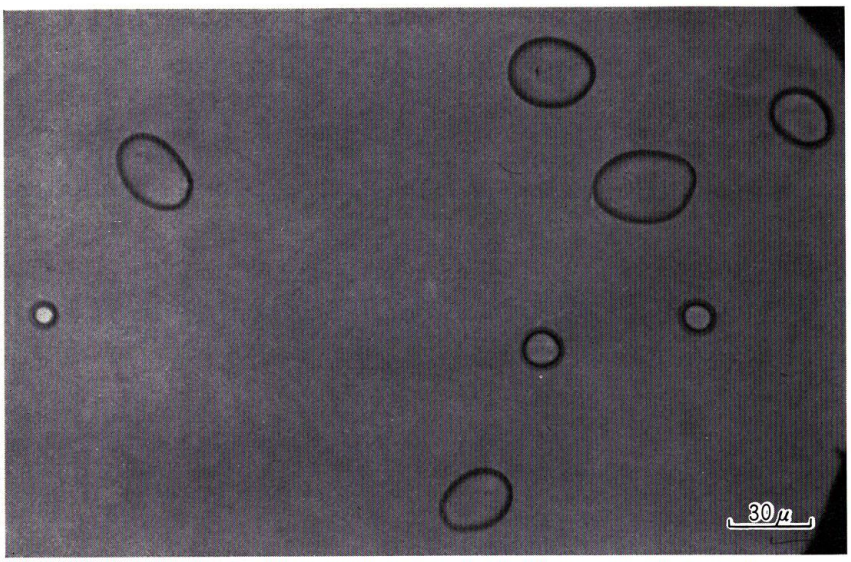
えられた手すき紙は 20°C，65% の恒温恒湿室で24時間以上調湿した後，TAPPI 標準法にしたがって試験片を作製し，白色度と引張り，破裂，引裂き，耐折 (MIT) の各強度を測定した。湿潤強度の場合は各試験片を 23±2°C の蒸溜水に10分間浸漬した後，ガーゼで表面の水分をふきとり試験をおこなった。DAS 未添加紙の場合には，ぬれると極端に強度を減じるため Schopper の引張り試験機は使用できず，当研究室製の簡易試験機を用い，ビーカー中に水を加え，切断時の重量によって最大荷重を求めた。また破裂強度は試験片を2枚にかさねておこなった。さらに湿潤厚さ膨潤率，保水率の測定は，前記の条件で水への浸漬前後の試験片の厚さと重量から算出した。なお湿潤引張り強度については，浸漬時間を10分間のほかに，24時間の場合についても試験した。

III. 結果と考察

1. DAS の性質

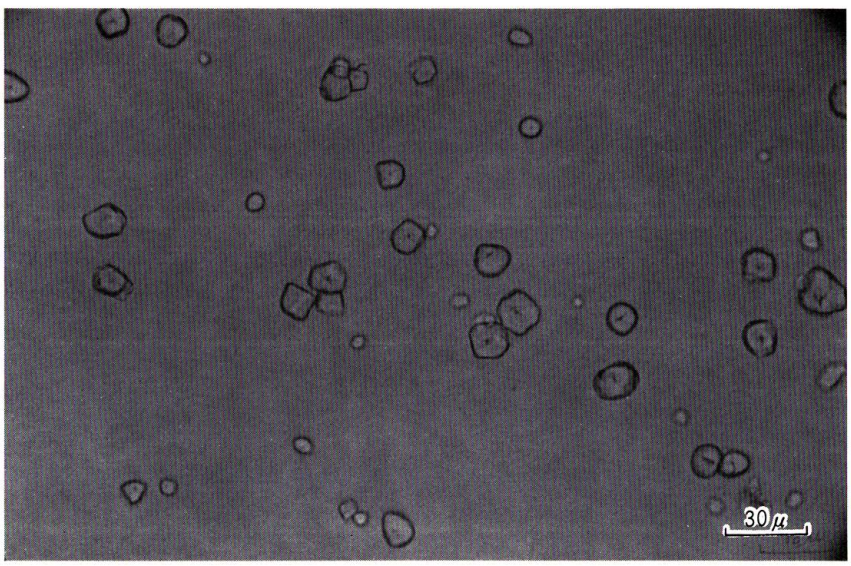
ジャガイモおよびトウモロコシのデンプンから，過ヨウ素酸ナトリウムによってほぼ定量的に DAS が調製され，外見上はデンプンとほとんど変わらない白色粉末がえられた。しかしながらヨウ素-ヨウ化カリによる呈色反応はまったく示さなかった。これはデンプンがすべて DAS に変化しているものと思われ，IO_4^- はデンプン粒の非結晶部分だけでなく，ミセル中にもよく浸透し，結晶配置を破壊しながら定量的に酸化をすすめていったものと考えられる。

a. 顕微鏡による形態的特質： DAS の顕微鏡写真をデンプンと共に示すと 写真-1～写真-6 のとおりである。DAS の平均直径は，デンプンにくらべて大きくなっており，わずかに膨潤したことを示しているが，デンプンと同様の中心 (Hilum) をもった層状構造が観察された。しかしデンプンを偏光の下で観察した際にあらわれる特有の偏光十字は，DAS では観察されなかった。FREY-WYSSLING[1] によると，この偏光十字を示す複屈折は，デンプン粒の中心に向って(+)であることから，のびたデンプン鎖が中心から周辺に放射状に配列しているものと考えられている。すなわち，分子の結晶あるいはそれより大きい尺度の構造が，粒の中心か



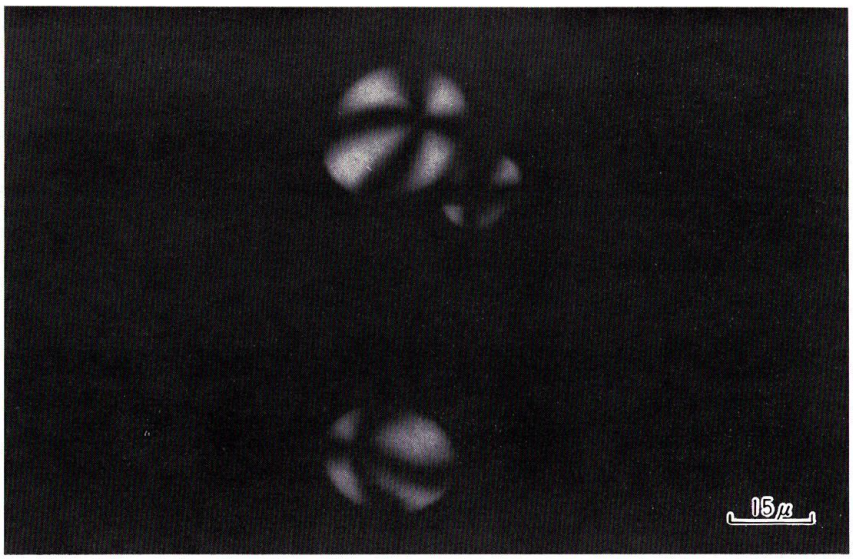
写真—1 ジャガイモデンプン

Photo. 1. Potato starch.



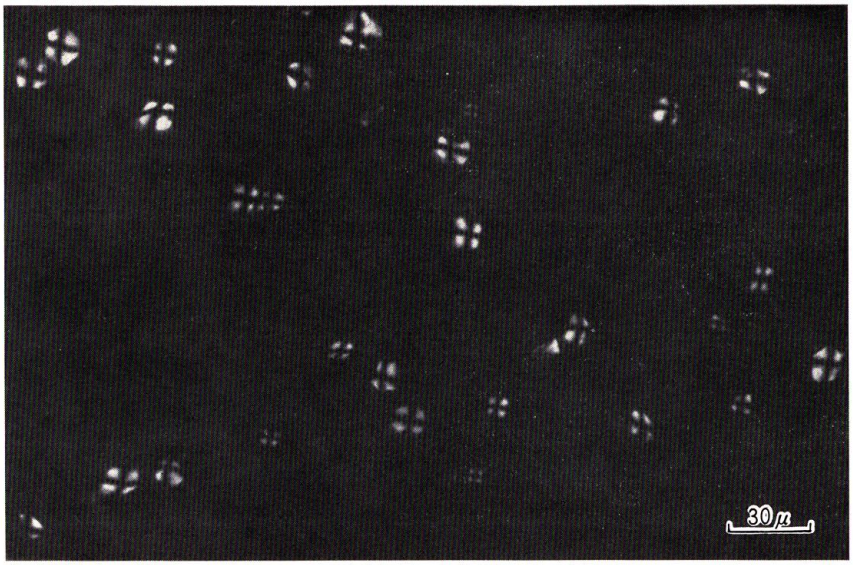
写真—2 トウモロコシデンプン

Photo. 2. Corn starch.



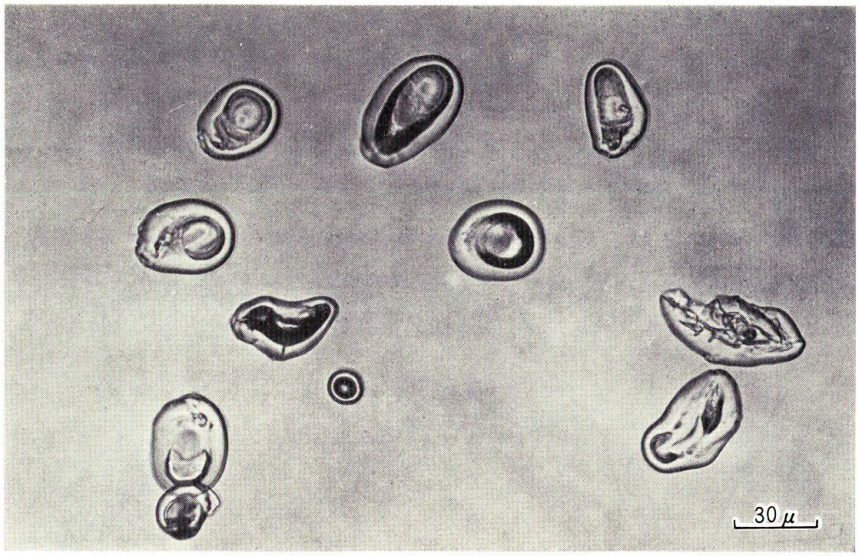
写真—3 ジャガイモデンプンの偏光十字

Photo 3. Birefringence of potato starch in polarized light.



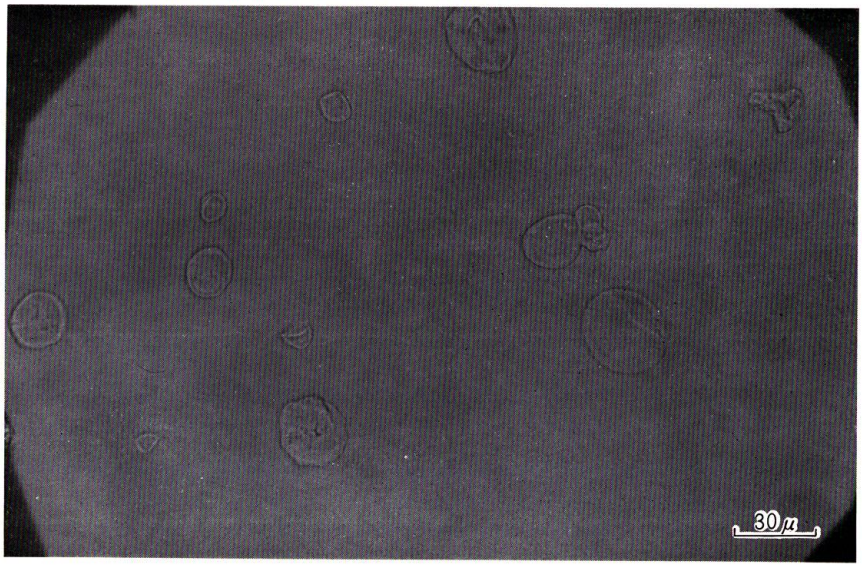
写真—4 トウモロコシデンプンの偏光十字

Photo 4. Birefringence of corn starch in polarized light.



写真—5 ジャガイモデンプンより調製した DAS

Photo 5. DAS prepared from potato starch.



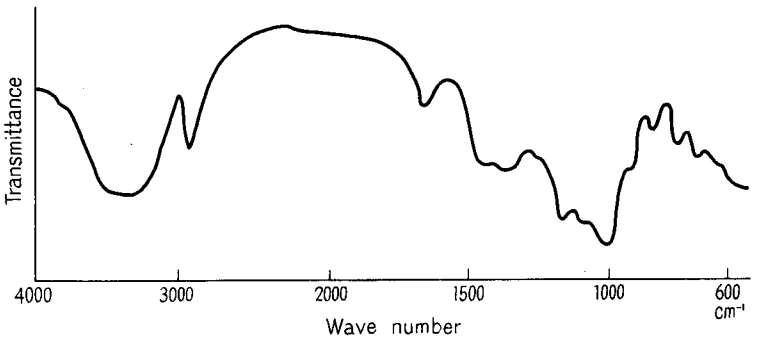
写真—6 トウモロコシデンプンより調製した DAS

Photo 6. DAS prepared from corn starch.

ら放射状に配列しているものであり，DAS でそれが消えたのは，このような配列もすでに破壊され，かなり低分子になっていることを示している。

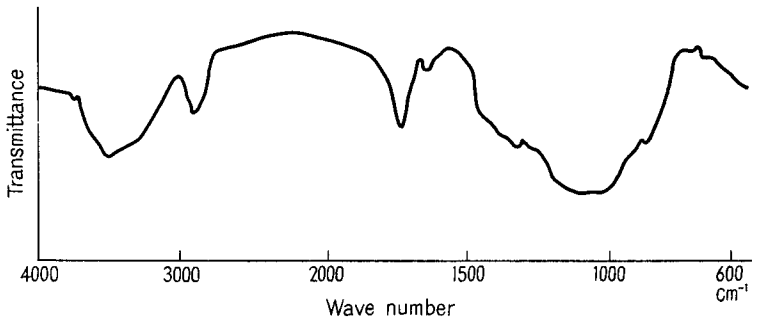
b. DAS分散液： ジャガイモデンプンより調製した DAS 分散液はほとんど透明になり，粘性のない分子コロイド液であった。トウモロコシデンプンの場合は，わずかに透明度がおちるが，やはり透明に近かった。一方デンプンの重亜硫酸ナトリウム分散液は，完全に不透明であり，やはりデンプン特有のヨウ素反応を示していた。

c. 赤外線吸収スペクトル： 図-3 および図-4 にトウモロコシデンプンとその DAS の赤外線吸収スペクトルを示してある。デンプンと DAS のスペクトルによる大きな相違は，DAS には 1,720 cm^{-1} 付近におけるカルボニル基の吸収が存在することである。これはもちろん C_2,



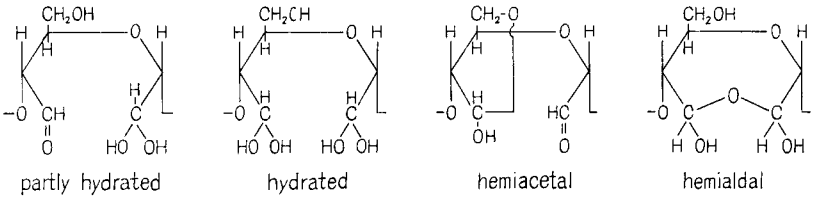
図—3　トウモロコシデンプンの赤外線吸収スペクトル

Fig. 3.　IR spectrum of corn starch.



図—4　トウモロコシ DAS の赤外線吸収スペクトル

Fig. 4.　IR spectrum of DAS prepared from corn starch.



図—5　DAS の分子内結合における種々の構造

Fig. 5.　Different structures in intramolecular bonding of DAS.

C_3 位におけるアルデヒド基に起因するものであるが，DAS が水を含んでいるときは，図-5 に示すように，水を内在して水和物あるいはヘミアルダールとして存在するため，その特徴がほとんどあらわれなかった。しかしながら，充分乾燥した DAS でも，遊離のカルボニル基が存在すると考えた場合の吸収より，低い値を示すことが報告されており，これは DAS 中のカルボニル基が一部，分子内あるいは分子間でアルコール基とヘミアセタール結合をしているためと考えられている[1]。

DAS のスペクトルにおけるその他の特徴は，3,300 cm^{-1} 前後の水酸基の吸収が，デンプンにくらべ減少していることであり，同時にそれが，1,400 cm^{-1} 付近の水酸基の面外変角振動による吸収にもあらわれている。さらに 1,000 cm^{-1}～1,200 cm^{-1} の炭素-酸素の面外変角振動と 900 cm^{-1} 以下の炭素-水素の面外変角振動による吸収も，DAS では不明確になっている。

なお，ジャガイモデンプンとその DAS についても，赤外線スペクトルは同傾向を示したのでとくに図には提示しなかった。

2. DAS 添加紙の物理的性質

ジャガイモデンプンより調製した DAS をパルプに添加して抄紙した紙の物理試験の結果より，白色度，厚さ膨潤率，保水率，乾燥強度および湿潤強度にわけて考察をすすめる。

a. 白色度： 白色度は，DAS を添加しても未添加のものとはほとんど変わりがなく，試料パルプの色調に依存している。これは DAS が無色透明であり，量的にも少なくまた加熱乾燥などの処理をおこなっていないためである。それ故，表-3 では DAS 未添加の試料の白色度を示している。未さらし紙の場合は，一般にシラカンバからのものがカラマツにくらべて白く，フリーネス別では，フリーネスの高い方が白色度も高くなっている。また各パルプの中では DKP>KP>NSC の順序に白色度はおちている。これは当然パルプに残存するリグニンによるもので漂白することにより，白色度は著しく向上している。

表—3 各試料よりつくった紙の白色度

Table 3. Brightness (Hunter) of papers prepared from different pulp-samples (%)

		Larix			*Betula*		
		DKP	KP	NSC	DKP	KP	NSC
Unbleached	freeness 400 mℓ	26	23	21	35	31	15
	〃 200 mℓ	25	23	21	33	29	14
Bleached		61	59	55	73	70	66

b. 厚さ膨潤率： 紙を水中に浸漬した際の膨潤の割合は，紙の寸度安定性の目安になるもので，極めて重要である。本報告では，紙の水への 10 分間の浸漬前後の厚さからつぎの式を用いて厚さ膨潤率を算出した。

$$\text{厚さ膨潤率} = \frac{\text{浸漬後の厚さ} - \text{浸漬前の厚さ}}{\text{浸漬前の厚さ}} \times 100$$

表—4 DAS 添加紙の厚さ膨潤率

Table 4. Thickness swelling of DAS-added papers (%)

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	36	28	28	23	23	23
			KP	55	44	39	35	33	31
			NSC	50	33	30	28	27	26
		Betula	DKP	57	35	35	30	27	27
			KP	64	48	48	46	36	36
			NSC	33	25	20	20	20	20
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	35	33	30	28	26	23
			KP	55	45	42	37	33	30
			NSC	50	37	35	35	27	24
		Betula	DKP	35	—	—	—	—	—
			KP	63	56	50	40	40	35
			NSC	44	39	33	32	26	26
Bleached		*Larix*	DKP	64	—	31	26	—	26
			KP	64	—	58	56	—	56
			NSC	111	—	90	62	—	62
		Betula	DKP	67	—	33	28	—	28
			KP	80	—	67	65	—	65
			NSC	75	—	65	63	—	53

その結果は表-4のとおりである。DAS 未添加紙の場合は，未さらしのシラカンバ NSC の 33% が最も低く，さらしカラマツ NSC の 111% が最も高い値を示した。一般にリグニン含有率の高い紙は疎水性のため，膨潤率は低いがヘミセルロース含有率の高い紙は，ヘミセルロースの親水性のために高い値を与えている。そのため未さらしの方が漂白紙よりも膨潤率が低く，またヘミセルロース含有率の低い DKP の方が，KP よりも低い。さらに，フリーネスの低いものは，叩解によりパルプ繊維中への水の浸透がよくなるため，膨潤率はわずかに高くでている。これに対して，DAS を添加することにより，いずれも 30～50% 程度の膨潤率の低下を示した。もともと低い膨潤率の紙は，DAS 添加の場合も低いが，未さらし NSC の紙では，添加率 1% からは，添加量を増してもその効果は変わらず，これは DAS のパルプへの保持が影響しているものとも考えられる。しかし漂白カラマツ DKP 紙の場合には，未添加の 64% が，2.5% および 5% 添加により，半分以下の 26% にも低下し，改善率が最も顕著であった。

c. 保水率： 保水率は次式により求め，その結果を表-5に示してある。

$$\text{保水率} = \frac{\text{浸漬後の重量} - \text{浸漬前の重量}}{\text{浸 漬 前 の 重 量}} \times 100$$

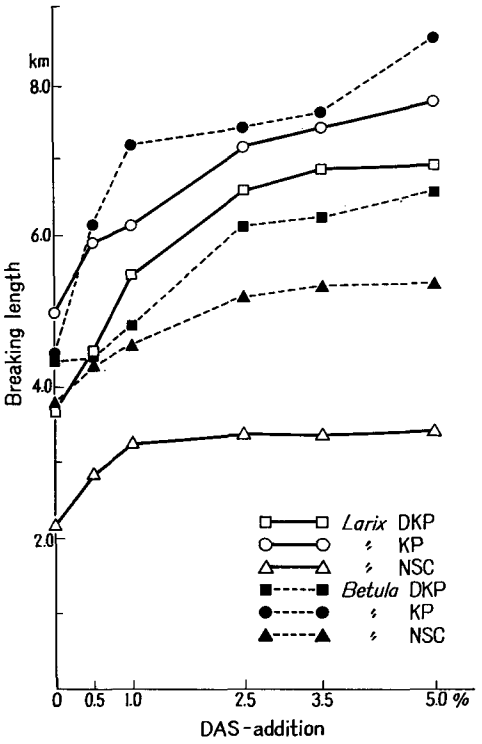
表—5 DAS 添加紙の保水率

Table 5. Water absorption of DAS-added papers (%)

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	258	250	236	233	229	220
			KP	269	250	227	225	225	221
			NSC	357	347	306	300	265	250
		Betula	DKP	292	240	236	231	231	213
			KP	315	286	238	219	220	213
			NSC	262	250	250	243	229	229
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	233	220	214	214	213	200
			KP	285	221	220	200	200	200
			NSC	339	265	253	256	253	250
		Betula	DKP	229	—	—	—	—	—
			KP	285	227	212	200	200	178
			NSC	233	207	208	193	193	186
Bleached		*Larix*	DKP	286	—	257	253	—	233
			KP	300	—	253	250	—	253
			NSC	308	—	236	227	—	213
		Betula	DKP	292	—	279	247	—	247
			KP	314	—	286	253	—	250
			NSC	250	—	220	214	—	200

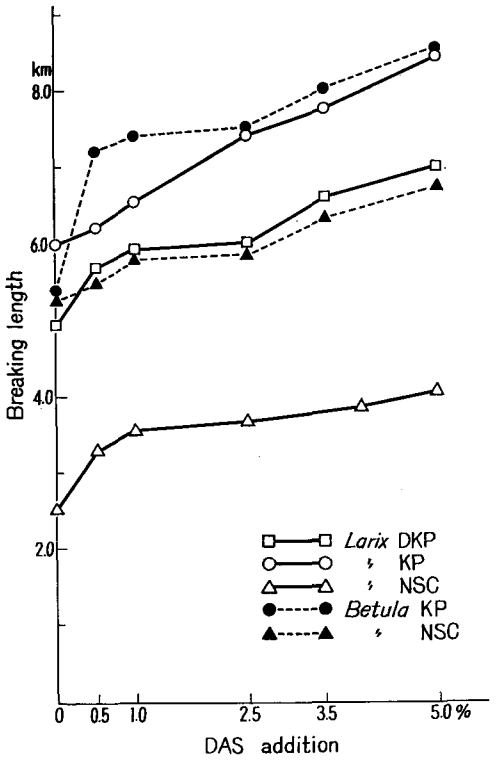
保水性は紙としての特徴を示すものであり，プラスチックをオーバーレイしたものでは，たとえ湿潤強度が向上したとしても，水の内部への浸透を阻止するため，保水性は著しく低下してくる。しかしながら，DAS 添加紙では，この表に示されるように，まだ充分に保水率は高い。すなわち未添加の場合は 300% を超えるものがあるが，DAS を添加しても，200% 前後に低下したに留っている。パルプの種類と保水率の関係は明確ではないが，シラカンバ NSC 紙が低く，カラマツ NSC と両樹種の KP 紙が高い値を示している。

d. 裂断長： DAS 添加紙の裂断長をまとめて示すと表-6 のとおりである。なおその向上の傾向をみるためグラフにすると図-6～図-8 のようになる。DAS は湿潤強度の増強剤といわれているが，乾燥強度の向上も著しく，これを未さらしとさらしの紙にわけて考察してみる。未さらし紙のフリーネス 400 mℓ の場合では，シラカンバ KP の向上率が最も高く，5% DAS 添加で 2 倍近くにも達している。一般には向上率は 1.5～1.6 倍であって，もともと弱いものは添加紙でも裂断長は低い。図-6 でもわかるとおり，KP を除けば添加率 2.5% からはおよそ横ばいの傾向となっており，カラマツの NSC では添加率 1% から DAS の効果はあまり期待できず，この理由はパルプ自体がリグニンを多く含むため DAS を保持できないためと考



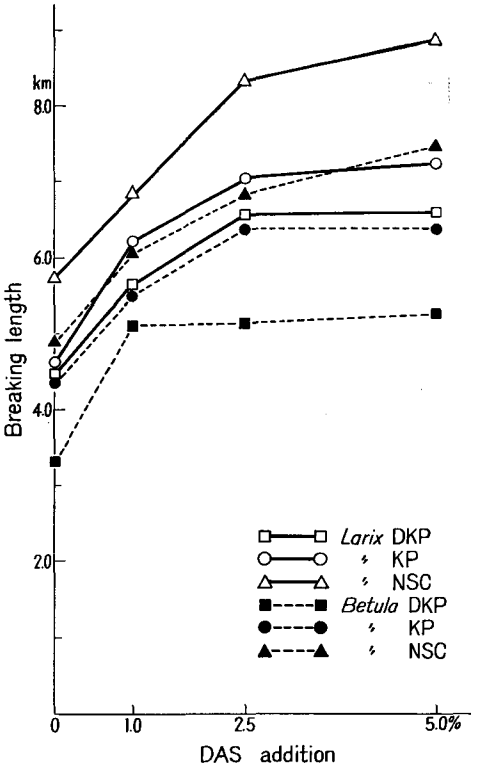
図—6 DAS 添加紙 (未晒, フリーネス 400 mℓ) の裂断長

Fig. 6. Breaking length of papers prepared from DAS-added unbleached pulps at 300 mℓ CSf.



図—7 DAS 添加紙 (未晒, フリーネス 200 mℓ) の裂断長

Fig. 7. Breaking length of papers prepared from DAS-added unbleached pulps at 200 mℓ CSf.



図—8 DAS 添加紙 (晒, フリーネス 200 mℓ) の裂断長

Fig. 8. Breaking length of papers prepared from DAS-added bleached pulps at 400 mℓ CSf.

表—6 DAS 添加紙の裂断表

Table 6. Breaking length of DAS-added papers (km)

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	3.7	4.5	5.5	6.5	6.8	6.8
			KP	5.0	5.9	6.1	7.1	7.4	7.8
			NSC	2.2	2.8	3.2	3.3	3.3	3.4
		Betula	DKP	4.4	4.4	4.8	6.1	6.2	6.5
			KP	4.4	6.2	7.2	7.3	7.5	8.6
			NSC	3.8	4.3	4.5	5.1	5.3	5.3
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	4.9	5.7	5.9	5.9	6.6	7.0
			KP	6.0	6.1	6.5	7.3	7.6	8.2
			NSC	2.5	3.3	3.5	3.5	3.7	3.8
		Betula	DKP	5.0	—	—	—	—	—
			KP	5.4	7.2	7.3	7.3	7.8	8.2
			NSC	5.3	5.5	5.7	5.7	6.1	6.5
Bleached		*Larix*	DKP	4.4	—	5.7	6.6	—	6.6
			KP	4.6	—	6.2	7.0	—	7.2
			NSC	5.8	—	6.9	8.4	—	8.9
		Betula	DKP	3.3	—	5.1	5.1	—	5.2
			KP	4.3	—	5.5	6.3	—	6.3
			NSC	4.9	—	6.1	6.8	—	7.5

えられる。つぎにフリーネス 200 mℓ の紙では，DAS 添加による向上率は全般的に 1.2～1.4 倍と低く，これは叩解が進んでいるため，未添加の紙でもかなり強度がたかいことが原因しているものと考えられる。その結果，フリーネス 400 mℓ の場合と異なり，添加率の増加とともに強度は次第に向上し，図-7 に示されるように，いずれも添加率 5% 以上でもなお強度上昇の傾向がみられる。一方漂白紙では，NSC の裂断長が最も高く，一般に添加率 2.5% から横ばいとなるものが多い。この紙は，フリーネス 400 mℓ のパルプからえたものなので，その未さらし紙と似た傾向を示しているのかもしれない。

e. 比破裂度： DAS 添加紙の比破裂度は表-7 のとおりである。裂断長の場合と同様に DAS の効果は顕著であった。フリーネス 400 mℓ の未さらし紙の場合は，DAS による向上率は高く，たとえばシラカンバ KP では 3.0 が，5% 添加により，2.5 倍近い 7.3 にも達しており，大部分が 2 倍程度の破裂強さの向上を示している。しかしカラマツ NSC の紙は，DAS の効果は認められるが，添加率 1% 以後は強度の上昇が望めない。これはやはり添加した DAS のパルプへの保持量が関係してくるものと思われる。つぎにフリーネス 200 mℓ の場合は，400 mℓ にくらべて，DAS の効果は低く，とくに添加率 0.5% では，向上率はせいぜい 10% 程度であ

表—7 DAS 添加紙の比破裂度

Table 7. Burst factor of DAS-added papers

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	2.8	3.4	4.6	5.3	5.7	6.2
			KP	4.3	5.0	5.4	6.5	7.0	7.1
			NSC	1.3	1.8	2.3	2.3	2.4	2.4
		Betula	DKP	2.1	2.6	2.9	3.2	3.4	3.8
			KP	3.0	4.6	5.5	6.7	7.2	7.3
			NSC	1.7	2.8	2.8	3.3	3.5	3.6
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	2.0	2.1	2.2	2.6	3.0	3.5
			KP	4.8	5.1	5.6	6.7	6.7	7.2
			NSC	2.0	2.1	2.2	2.6	3.0	3.5
		Betula	DKP	3.3	—	—	—	—	—
			KP	5.4	5.8	6.1	7.2	7.1	7.3
			NSC	2.7	3.3	3.6	4.2	4.5	5.3
Bleached		*Larix*	DKP	3.8	—	6.0	6.2	—	6.0
			KP	4.3	—	5.9	6.6	—	8.3
			NSC	4.3	—	6.8	7.8	—	8.4
		Betula	DKP	2.1	—	3.1	3.1	—	3.4
			KP	3.0	—	4.4	5.1	—	5.5
			NSC	4.4	—	5.4	6.3	—	6.3

る。しかしながらカラマツ NSC 紙では，前とは異なり，叩解の進行によりパルプ中の水酸基が多く露出され，DAS との接触の機会がふえたためか，添加率の増加とともに比破裂度は増加している。一方漂白紙でも DAS の添加効果は著しく，カラマツ KP, NSC 紙は，5% の添加により最高の 8.3 および 8.4 の値を与えている。

f. 比引裂度： DAS 添加紙の比引裂度を有効数字2桁で表示すると 表-8 のとおりである。引裂度は裂断長，破裂度とは異なり，単繊維の長さあるいはその強さが大きな因子となっているので，DAS による効果はほとんど認められない。未さらしの KP 紙の場合にはむしろ強度の低下をもたらし，未さらしの NSC 紙でわずかに上昇傾向がみられる。

g. 耐折度： DAS 添加紙の耐折度 (MIT) はバラツキやすく，極端な値をすて，平均値をとって有効数字2桁にして示すと 表-9 のとおりである。全般的にいって，耐折度はこの増強剤の添加により，他の乾燥強度に比して最も高い向上率を示した。まずフリーネス 400 mℓ の未さらし紙では，DAS による効果が，極めて大きくあらわれた KP とカラマツ DKP，効果の比較的低い NSC とシラカンバ DKP の紙の2つのタイプに分れる。前者のタイプでは DAS 添加率の増加に比例して，耐折度は顕著に上昇し，たとえばシラカンバの KP 紙では，添加率

表—8 DAS 添加紙の比引裂度

Table 8. Tear factor of DAS-added papers

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	150	190	180	170	150	160
			KP	190	180	180	160	160	150
			NSC	83	83	120	120	120	120
		Betula	DKP	97	59	57	59	59	65
			KP	100	100	98	95	94	86
			NSC	66	70	69	73	73	76
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	130	130	160	170	140	140
			KP	150	150	140	140	140	140
			NSC	85	89	94	110	110	110
		Betula	DKP	59	—	—	—	—	—
			KP	82	92	88	73	73	73
			NSC	54	58	61	64	61	58
Bleached		*Larix*	DKP	210	—	160	170	—	170
			KP	180	—	170	180	—	190
			NSC	120	—	120	110	—	110
		Betula	DKP	69	—	72	70	—	76
			KP	84	—	110	110	—	120
			NSC	94	—	88	81	—	83

表—9 DAS 添加紙の耐折度

Table 9. Folding endurance (MIT) of DAS-added papers (回)

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	28	68	81	230	350	410
			KP	71	140	260	580	690	790
			NSC	5	13	19	24	41	31
		Betula	DKP	12	14	17	34	47	55
			KP	21	88	120	260	430	620
			NSC	18	30	40	41	94	74
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	190	180	240	360	470	650
			KP	270	320	380	610	730	790
			NSC	18	24	26	48	79	69
		Betula	DKP	57	—	—	—	—	—
			KP	290	360	560	740	800	840
			NSC	90	75	92	190	520	470
Bleached		*Larix*	DKP	48	—	250	500	—	620
			KP	77	—	260	490	—	600
			NSC	250	—	570	860	—	1,020
		Betula	DKP	9	—	20	40	—	36
			KP	16	—	50	140	—	100
			NSC	40	—	72	290	—	240

5% の場合，未添加紙の30倍にも達している。NSC 紙の添加効果のあがらないのは，やはり前述の理由によるものと考えられる。つぎにフリーネス 200 mℓ の場合は，カラマツ NSC 紙を除いて，いずれも高い。しかし DAS の効果は 400 mℓ の紙ほどではなく，これは未添加紙でもかなり強度が高いためであり，いずれも添加率5% で最初の4～5倍の耐折度となっている。一方漂白紙でも，その効果は同時に認められるが，シラカンバ紙では，耐折度の上昇が予想より低かったのは理解できない。カラマツの NSC 紙が最高の 1,020 を示し，これは DAS による紙の地合の改善と，パルプ繊維の損傷度合が，最も少なかったことによるものと考えられる。

h. 湿潤裂断長： 23±2°C の水に10分間浸漬し，その引張り試験をおこなった結果を裂断長で表示すると，表-10 のとおりである。さらにその値を TAPPI 法[2] にしたがって，次式により湿潤強度比で示すと，表-11 のようになる。

$$\text{湿潤強度比} = \frac{\text{DAS 添加紙の湿潤裂断長}}{\text{未添加紙の裂断長}} \times 100$$

未添加紙の場合は湿潤裂断長は 0.1～0.3 k m の範囲内でいずれもきわめて弱く，DAS の添

表—10 DAS 添加紙の湿潤裂断長

Table 10. Wet breaking length of DAS-added papers (km)

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	0.2	0.7	1.0	1.6	1.7	1.7
			KP	0.2	0.7	0.9	1.4	1.8	1.8
			NSC	0.1	0.6	0.8	1.1	1.1	1.1
		Betula	DKP	0.1	0.6	0.7	1.2	1.3	1.4
			KP	0.1	0.6	0.8	1.2	1.6	1.7
			NSC	0.2	0.4	0.6	0.9	1.0	1.1
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	0.3	0.7	0.9	1.6	1.8	2.0
			KP	0.2	0.9	1.2	1.6	1.9	2.3
			NSC	0.2	0.5	0.7	1.0	1.2	1.5
		Betula	DKP	0.2	—	—	—	—	—
			KP	0.2	0.6	1.1	1.6	1.7	1.9
			NSC	0.3	0.8	1.0	1.2	1.4	1.8
Bleached		*Larix*	DKP	0.2	—	0.9	1.4	—	1.3
			KP	0.1	—	1.0	1.4	—	1.6
			NSC	0.2	—	1.3	1.9	—	1.9
		Betula	DKP	0.1	—	0.6	0.9	—	1.0
			KP	0.1	—	0.8	1.0	—	1.1
			NSC	0.2	—	0.7	1.2	—	1.3

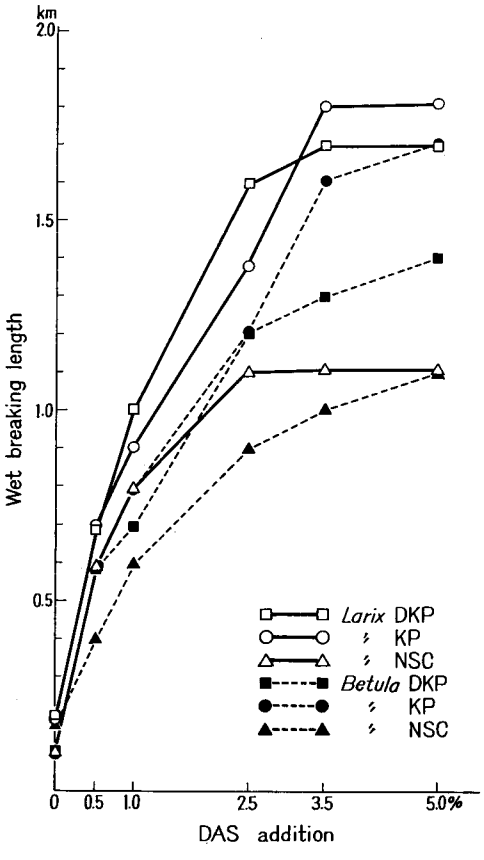
表—11 DAS 添加紙の湿潤強度比

Table 11. Ratio of wet to dry strength of DAS-added papers* (%)

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	5	19	27	43	46	46
			KP	4	14	18	28	36	36
			NSC	5	27	36	50	50	50
		Betula	DKP	2	14	16	27	30	32
			KP	2	14	18	27	36	39
			NSC	5	11	16	24	26	29
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	5	12	16	28	32	35
			KP	3	15	20	26	31	38
			NSC	8	20	28	40	48	60
		Betula	DKP	4	—	—	—	—	—
			KP	4	11	20	30	31	35
			NSC	6	15	19	23	26	34
Bleached		*Larix*	DKP	5	—	20	32	—	30
			KP	2	—	22	30	—	35
			NSC	3	—	22	33	—	33
		Betula	DKP	3	—	18	27	—	30
			KP	2	—	19	23	—	26
			NSC	4	—	14	24	—	27

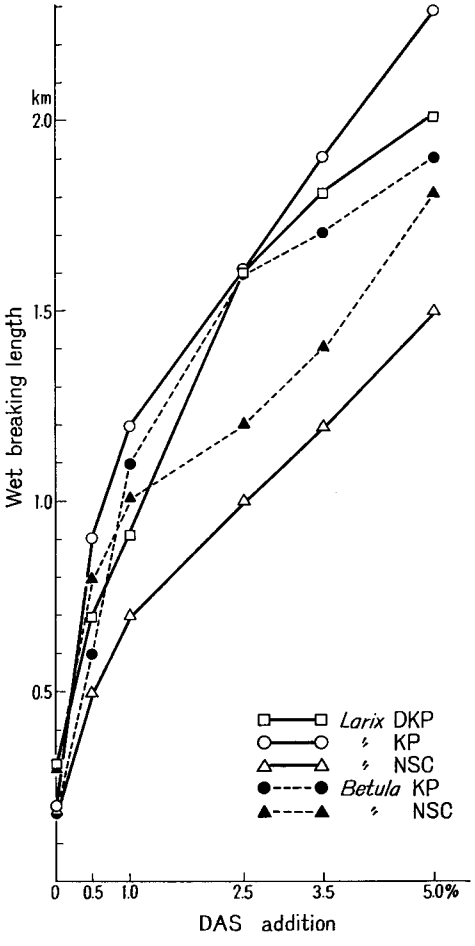
* $\frac{\text{Wet breaking length of DAS addition}}{\text{Dry breaking length of non addition}} \times 100$

加により著しく改善されている。まず未さらし紙では，添加率 0.5% で 2～6 倍程度強度が向上しているが，湿潤強度比が 15% 以上のものを湿潤強力紙[2] と呼ぶならば，0.5% では不充分で，いずれも 1.0% 以上の添加を必要とすることがわかる。湿潤強度の最高はカラマツ KP の 2.3 km であるが，強度比の高いのは NSC の紙であり，これはもともと燥燥強度が弱いためにその比が 50～60% にも達したものである。図-9 および 10 にも示されるとおり，湿潤裂断長は DAS の添加率の増加とともに向上し，燥燥強度の場合のような，横軸に平行になることはないが，フリーネス 400 mℓ の NSC 紙の上昇カーブは，2.5% を境にしてにぶくなり，やはり添加量に対するパルプの保持量が関係してくると考えられる。フリーネス 200 mℓ では，DAS 添加率に比例して強度は直線的に急上昇しているのが，特徴的である。一方漂白紙では，同様に DAS により大幅な湿潤強度の増加は期待できるが，図-11 にも示されるとおり，2.5% 以降はほとんど向上は望めず，DAS 添加率の限界がみられる。そのため湿潤強度比も 30% 前後に留っている。



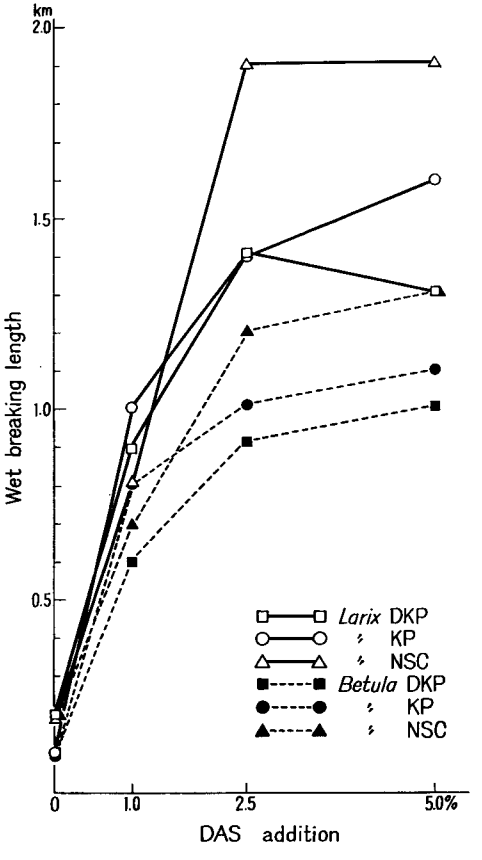
図—9 DAS 添加紙 (未晒, フリーネス 400 mℓ) の湿潤裂断長

Fig. 9. Wet breaking length of papers prepared from DAS-added unbleached pulps at 400 mℓ CSf.



図—10 DAS 添加紙 (未晒, フリーネス 200 mℓ) の湿潤裂断長

Fig. 10. Wet breaking length of papers prepared from DAS-added unbleached pulps at 200 mℓ CSf.



図—11 DAS 添加紙 (晒, フリーネス 400 mℓ) の湿潤裂断長

Fig. 11. Wet breaking length of papers prepared from DAS-added bleached pulps at 400 mℓ CSf.

表—12 DAS 添加紙の湿潤比破裂度

Table 12. Wet burst factor of DAS-added papers

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	0.3	0.5	0.7	1.1	1.4	1.5
			KP	0.3	0.5	0.8	1.2	1.5	1.8
			NSC	0.3	0.4	0.6	0.8	0.8	1.0
		Betula	DKP	0.2	0.2	0.3	0.6	0.7	0.8
			KP	0.2	0.3	0.4	0.9	1.3	1.3
			NSC	0.2	0.4	0.4	0.6	0.8	0.8
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	0.4	0.6	0.9	1.5	1.5	2.0
			KP	0.4	0.8	1.0	2.0	2.0	2.2
			NSC	0.3	0.3	0.4	0.7	0.7	1.3
		Betula	DKP	0.3	—	—	—	—	—
			KP	0.2	0.3	0.8	1.3	1.5	1.6
			NSC	0.2	0.5	0.6	0.8	1.2	1.4
Bleached		*Larix*	DKP	0.3	—	0.8	1.5	—	1.4
			KP	0.3	—	1.0	1.8	—	2.2
			NSC	0.3	—	1.5	2.3	—	2.6
		Betula	DKP	0.2	—	0.4	0.7	—	0.8
			KP	0.3	—	0.6	0.9	—	1.0
			NSC	0.2	—	0.5	1.2	—	1.2

i. 湿潤比破裂度： DAS 添加紙の湿潤比破裂度は表-12 のとおりである。未添加の場合は乾燥強度の 8～11% と裂断長より，低下の程度は小さいが，やはり著しく強度は減ずる。しかし DAS の添加により湿潤比破裂度はかなり向上し，漂白カラマツ NSC 紙の 2.6 を最高に，最終添加の段階で，いずれも 40% 以上の湿潤強度比を与えている。また裂断長と同様，添加率 1% で強度比が 15% 以上に達し，DAS は有効な湿潤強度増強剤ということができる。つぎに各パルプ別にみると，まずフリーネス 400 mℓ の未さらし紙では，KP および カラマツ DKP 紙は，DAS による向上率が大であり，NSC の紙は低いが，フリーネス 200 mℓ ではいずれも添加率の増加とともに向上している。一方漂白紙では，カラマツの場合に強度の向上が顕著であるが，シラカンバでは，2.5% 添加で横ばいの傾向を示している。

j. 湿潤比引裂度： DAS 添加紙の湿潤比引裂度は表-13 のとおりである。未添加の場合の低下は，裂断長や比破裂度にくらべて小さく，乾燥強度の 20～30% であった。これは引裂きという作用の性質によるものと考えられる。DAS 添加による湿潤強度の向上はきわめて顕著であり，ほとんど乾燥状態の強度近くまで回復し，5% 添加カラマツ KP 紙のように 210 にも達し，乾燥強度を越えているものもある。これは DAS が繊維に結合されることにより，

表—13 DAS 添加紙の湿潤比引裂度

Table 13. Wet tear factor of DAS-added papers

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	29	100	100	100	120	110
			KP	28	65	87	110	150	210
			NSC	18	69	73	110	120	110
		Betula	DKP	26	36	36	44	44	46
			KP	25	49	55	74	79	94
			NSC	20	26	52	56	56	57
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	21	42	52	88	110	100
			KP	23	44	53	100	140	130
			NSC	26	65	71	85	84	90
		Betula	DKP	20	—	—	—	—	—
			KP	19	45	62	93	110	100
			NSC	20	44	61	61	74	68
Bleached		*Larix*	DKP	20	—	83	100	—	100
			KP	20	—	88	120	—	120
			NSC	26	—	120	160	—	160
		Betula	DKP	20	—	39	50	—	56
			KP	19	—	55	73	—	82
			NSC	25	—	63	100	—	85

湿潤状態での引裂き作用に対する抵抗性が増加したためであろう。乾燥比引裂度の場合は，ほとんど効果がみられなかったのと著しく対照的である。一般にカラマツ紙の方が DAS の効果が大であり，未さらしシラカンバ紙と漂白紙では，添加率 2.5% 以降は強度の向上はみられない。

3. DAS 添加紙の性質におよぼす浸漬時間の影響

これまでの湿潤強度はすべて浸漬時間を 10 分間と任意に設定しておこなったものであり，時間の経過による DAS 添加紙力の変化は重要である。そこで 24 時間浸漬したものについても引張り試験をおこない，10 分間浸漬の場合と比較してみた。24 時間浸漬した DAS 添加紙の湿潤裂断長は表-14 のとおりである。大部分が 1 km 以下であるため，ここでは小数以下 2 位であらわしてあるが，表-10 の 10 分間浸漬の場合とくらべて，著しい低下をみせている。10 分間に対する 24 時間浸漬の強度比を求めてみると表-15 のようである。2，3 の例外はあるが，低添加率の紙は，その強度比がそれ程低下していないが，添加率 5% になると，その比は著しく下がり，たとえばフリーネス 200 mℓ の未さらしカラマツ DKP 紙の場合のように 49% にも下がり，10 分間浸漬の半分以下になっている。このことから湿潤強度の高いものは，24

表—14 24時間浸漬後の DAS 添加紙の湿潤裂断長

Table 14. Wet breaking length of DAS-added papers of 24-hr immersion (km)

				DAS-addition (%)					
				0	0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	0.20	0.46	0.63	0.91	0.95	0.99
			KP	0.15	0.41	0.53	0.76	0.90	1.07
		Betula	DKP	0.11	0.31	0.52	0.62	0.65	0.86
			KP	0.11	0.45	0.60	0.84	0.94	095
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	0.11	0.54	0.72	0.86	0.99	0.97
			KP	0.19	0.69	0.76	0.91	1.04	1.29
			NSC	0.16	0.45	0.50	0.66	0.70	0.99
		Betula	DKP	0.11	—	—	—	—	—
			KP	0.11	0.42	0.77	0.92	1.00	1.04
			NSC	0.24	0.54	0.57	0.81	0.81	1.10
Bleached		*Larix*	DKP	0.17	—	0.52	0.81	—	0.71
			KP	0.13	—	0.62	0.88	—	0.94
			NSC	0.12	—	0.88	1.23	—	1.24
		Betula	DKP	0.12	—	0.54	0.55	—	0.76
			KP	0.11	—	0.50	0.71	—	0.72
			NSC	0.15	—	0.38	0.84	—	0.81

表—15 10分間と24時間浸漬の湿潤裂断長比

Table 15. Ratio of 10-min immersion wet breaking length to 24-hr immersion (%)

				DAS-addition (%)				
				0.5	1.0	2.5	3.5	5.0
Unbleached	400 mℓ CSf	*Larix*	DKP	66	63	57	56	58
			KP	59	59	54	50	59
		Betula	DKP	52	74	52	50	61
			KP	75	75	70	59	56
	200 mℓ CSf	*Larix*	DKP	77	80	54	55	49
			KP	77	63	57	55	56
			NSC	90	71	66	58	66
		Betula	KP	70	70	54	58	55
			NSC	68	57	68	58	61
Bleached		*Larix*	DKP	—	58	58	—	55
			KP	—	62	63	—	59
			NSC	—	68	65	—	65
		Betula	DKP	—	90	61	—	76
			KP	—	63	71	—	65
			NSC	—	54	70	—	62

時間浸漬後の低下の著しいことがわかる。水に浸漬する時間の経過とともに強度が低下するのは，添加したDASとパルプ繊維との結合がとかれ，紙の中に水が浸透し，膨潤をおこすためと考えられる。これは熱硬化性樹脂処理紙や，グラフト共重合紙などではみられない現象であり，DASの大きな欠点といえよう。しかしながら，DAS未添加乾燥裂断長と，添加紙の24時間浸漬後の湿潤裂断長の比，つまり湿潤強度比は，添加率2.5%では，フリーネス400 mℓのシラカンバDKP紙の14%の一例を除き，15%以上となり，2.5%以上DASを添加した場合は，24時間経過したのちでも，湿潤強力紙ということができる。

4. トウモロコシDAS添加紙との比較

これまで文献で報告されているDASはいずれもトウモロコシデンプンより調製されているので，今回のジャガイモデンプンからのDASと比較するため，トウモロコシDASを同一条件で調製し，フリーネス400 mℓのシラカンバKPに添加し，その紙の物理的性質をしらべた。結果をまとめて示すと表-16のとおりである。膨潤率は，未さらし紙の場合ジャガイモDASの方が低く，寸度安定性は良好であるが，漂白紙では逆にトウモロコシDASの方がよい結果を与えている。保水率では両者とも似た傾向を示し，大きな差はみられない。つぎに，乾燥強度はとくに相違はないが，トウモロコシDASの方が添加率の低いところでも，裂断長は急に上昇しており，たとえば2.5および3.5%添加で8.3 kmの強度を示しているのに対し，ジャガイモDASでは7.3～7.5 kmである。同様のことが耐折度についてもいえる。湿潤強度でも大差はないといえるが，比破裂度のみはトウモロコシDAS添加紙が，わずかに良好な値

表-16　トウモロコシDAS添加シラカンバKP（フリーネス400 mℓ）紙の物理的性質

Table 16.　Physical properties of papers prepared from corn DAS-added *Betula* KP at 400 mℓ CSf

	DAS addition (%)	Thickness swelling (%)	Water absorption (%)	Dry strength				Wet strength			
				breaking length (km)	burst factor	tear factor	folding endurance	breaking length (km)	breaking length* (km)	burst factor	tear factor
Unbleached	0	64	315	4.4	3.0	100	21	0.1	0.1	0.2	25
	0.5	58	269	5.7	5.1	104	81	0.7	0.5	0.5	42
	1.0	57	250	6.5	5.5	95	210	1.1	0.8	1.0	85
	2.5	55	247	7.3	7.2	95	370	1.3	1.0	1.6	85
	3.5	50	233	8.3	7.3	92	540	1.4	1.0	1.6	90
	5.0	50	233	8.3	7.2	98	700	1.8	1.1	2.1	111
Bleached	0	80	314	4.3	3.0	84	16	0.1	0.1	0.3	19
	1.0	50	286	5.5	4.5	107	81	0.8	0.6	0.7	63
	2.5	44	267	6.0	5.1	104	180	1.0	0.6	1.1	89
	5.0	42	253	6.9	5.9	103	230	1.1	0.8	1.2	96

*　24時間浸漬試験　test after 24-hr immersion

を与えている。全体を通してみると，トウモロコシデンプンからの DAS の方がわずかに優れているといえよう。この原因はよくわからないが，形態，分子構造および分子量の違い，あるいはそれらに起因するパルプへの保持量によるものかもしれない。

5. デンプン添加紙との比較

デンプンは現在ひろく乾燥強度増強剤として用いられているので，DAS との比較のため DAS を分散化した条件で，ジャガイモデンプンを処理して，フリーネス 200 mℓ の未さらしカラマツ DKP に添加し，その紙の物理試験をおこなった。結果は表-17 のとおりである。膨潤率，保水率はほとんど DAS と変わりがない。つぎに乾燥強度では，デンプン添加紙もかなりの向上を示し，添加率の増加とともに，裂断長，比破裂度，耐折度は上昇している。しかし比引裂度は DAS の場合と同様，大きな差はみられない。また耐折度の向上は DAS 添加紙には及ばなかった。一方湿潤強度は DAS とデンプンでは顕著な相違があった。デンプンの場合，添加率が増加しても，ほとんど強度は向上せず，未添加紙と変わりがなかった。結局デンプンは乾燥強度増強剤としては，かなり有効であるが，湿潤増強剤としての働きは有していない。

表—17 ジャガイモデンプン添加カラマツ DKP (フリーネス 200 mℓ) 紙の物理的性質

Table 17. Physical properties of papers prepared from potato starch-added *Larix* DKP at 200 mℓ CSf

DAS Addition (%)	Thick-ness swelling (%)	Water absorp-tion (%)	Dry strength				Wet strength		
			breaking length (km)	burst factor	tear factor	folding endur-ance	breaking length	burst factor	tear factor
0	35	233	4.9	2.0	130	190	0.3	0.4	21
0.5	43	258	4.6	2.9	139	73	0.3	0.4	27
1.0	41	246	5.1	3.5	143	93	0.3	0.4	26
2.5	42	253	5.4	4.3	136	133	0.3	0.4	29
3.5	41	247	6.1	4.6	138	165	0.3	0.4	40
5.0	38	240	6.0	4.7	136	168	0.3	0.4	42

6. 硫酸アルミニウム添加の影響

パルプ繊維も DAS もともに水中では電気的に陰性であるため，DAS をカチオン化するか，パルプ繊維の電荷を正にかえねばならない。本研究ではパルプ繊維中に硫酸アルミニウムを添加して両者の吸着をはかったが，この薬剤は繊維をいため，強度に悪影響を及ぼすといわれている。そこでそれがどの程度であるかを知るため，フリーネス 200 mℓ のシラカンバ NSC に硫酸アルミニウムの 0.02 M 水溶液を絶乾パルプに対し，5% と 11% の2段階の添加をおこない，その白色度と乾燥強度をしらべた。その結果は表-18 のとおりである。このデータが示す限り，硫酸アルミニウムの添加は白色度にわずかに好影響を与えるが，強度を低下させ，比破裂度で未添加の場合の約7割，耐折度では 1/5 にも下がっている。本研究ではすべてパルプに

表—18　硫酸アルミニウム添加シラカンバ未晒 NSC (フリーネス 200 mℓ) 紙の物理的性質

Table 18. Physical properties of papers prepared from alminum sulfate added *Betula* unbleached NSC pulp at 200 mℓ CSf

$Al_2(SO_4)_3$	Brightness (%)	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor	Folding endurance
non-addition	13.7	5.3	2.7	54	90
5%	14.8	5.4	3.2	56	67
11%	16.1	4.6	1.9	51	19

対し11% の硫酸アルミニウムを加えたが，このような結果から，DAS をパルプに吸着させるには，硫酸アルミニウム等の薬品を使用せず，DAS のカチオン化を考えるべきであり，それによって一層の強度の向上が期待できる。最近米国では，ベタインあるいはジルコニウム塩による DAS のカチオン化[1,5]，あるいはカチオン性デンプンとの共添加[4,25] などが研究されており，興味ある問題である。

結　　論

以上の結果と考察から，つぎの結論がえられた。DAS をパルプに添加することにより，繊維との間に水素結合，あるいはヘミアセタール結合を生じ，パルプ繊維間の結合を強固にするため，湿潤強度増強剤としてすぐれた効果を示す。それに基づいて，本研究でジャガイモデンプンと過ヨウ素酸ナトリウムから調製した DAS を加えた紙は，いずれも紙としての特徴である保水性を保ちながら，湿潤強度はもとより，寸度安定性，乾燥強度をかなり改善した。

まず厚さ膨潤率は，未添加紙の 30～50% 程度低下し，DAS は紙の寸度安定性を向上することが示された。とくに漂白 DKP 紙のようにリグニンとヘミセルロース含有率の低いもの程有効であった。保水率は未添加紙の中には 300% を超えるものもあり，この処理により，いずれも 200% 前後まで低下はしたが，このことから DAS 添加紙はなお充分な保水性を保ち，特色ある湿潤強力紙といえよう。

乾燥強度は，裂断長，比破裂度において未添加紙の 2 倍程度まで向上しており，耐折度では，シラカンバ KP 紙のように 30 倍近くに達するものもあって，その効果はとくに顕著であった。しかし比引裂度では DAS 添加の有効性はほとんどみられなかった。一方 10 分間水浸漬による湿潤強度の場合，裂断長をはじめ，比破裂度，耐折度さらには比引裂度も著しく向上し，湿潤強度比は，1% の添加率で 15% 以上に達し，満足すべき結果を与えた。しかしながら，24 時間という長時間の浸漬では，その強度は激減し，2.5% 以上の DAS 添加を必要とすることがわかった。また現在おこなわれているトウモロコシデンプンからの DAS との比較では，両者とも大して差はなかったが，わずかにジャガイモ DAS の方が劣る傾向にあった。さらに，DAS とデンプン分散液との相違は，乾燥強度ではそれ程著しくはないが，湿潤状態で

は明確な差があらわれ，DASの有効性が顕著に示された。しかし本研究でおこなったDASの添加法は，硫酸アルミニウムによってパルプへの吸着をはかったため，この薬品による紙力への悪影響，またフリーネス200 mℓのシラカンバDKPにあらわれた網の目づまりによる抄紙むら等に若干の問題が示された。その他DASのパルプへの実際の吸着量は，正しい結果は求められなかったが，DAS添加濾液よりえられた*p*-ニトロフェニルヒドラゾンの赤色沈澱が割合多かったことから，パルプへの保持量は比較的少ないと推察される。これらの点から，今後はDAS分散液への紙の浸漬（タブサイズ法），塗布，あるいはDASのカチオン化による吸着量の増大など，これまで示された欠陥の解決法を検討する必要があるが，全体としてDASは調製が比較的簡単であり，特徴のある有効な強度向上剤といえよう。

文　献

1) BORCHERT, P. J. and MIRZA, J.: Tappi, **47**, 525 (1964).
2) BRITT, K. A.: Tappi Monog. **29**, 1 (1965).
3) DANIEL, J. H. Jr., MOOR, S. T. and SEGRO, N. R.: Tappi, **45**, 53 (1962).
4) HAMERSTRAND, G. E., HOFREITER, B. T., MEHLTRETTER, C. L. SCHULZE, W. E. and KAY, D. J.: ibid., **44**, 430 (1961).
5) HAMERSTRAND, G. E., HOFREITER, B. T., KAY, D. J. and RIST, C. E.: ibid., **46**, 400 (1963).
6) HOFREITER, B. T., HAMERSTRAND, G. E., MEHLTRETTER, C. L., SCHULZE, W. E. and ERNST, A. J.: ibid., **43**, 639 (1960).
7) HOFREITER, B. T.: Tappi Monog. **29**, 50 (1965).
8) 井手文雄：高分子，**12**, 697 (1963).
9) JONES, E. J. WABERS, B., SWANSON, J. W., MEHLTRETTER, C. L. and SENT, J. W.: Tappi, **42**, 862 (1959).
10) KASER, W. L., MIRZA, J., CURTIS, J. H. and BORCHERT, P. J.: ibid., **48**, 583 (1965).
11) 小竹無二雄監修：大有機化学，20巻（朝倉書店），81 (1965).
12) MELLER, A.: Tappi, **41**, 684 (1958).
13) MIRZA, J., BORCHERT, P. J., KASER, W. L. and CURTIS, J. H.: ibid., **47**, 583 (1964).
14) 二国二郎編：デンプンハンドブック（朝倉書店），524 (1966).
15) 李　祥奉・藤井光雄：紙パ技協誌，**18**, 413 485 (1964), **19**, 18, 139, 431 (1965), **20**, 561 (1966).
16) ROGOVIN, Z. A.: Svensk Papperstidn., **23**, 70 (1967).
17) SCHWAR, E., STANNERT, V. and HERMANS, J. J.: Tappi, **44**, 251 (1961).
18) SLOAN, J. W., HOFREITER, B. T., MELLIES, R. L. and WOLFF, I. A.: I.E.C., **48**, 1165 (1956).
19) 東京大学農学部林産化学教室編：林産化学実験書（産業図書），136 (1965).
20) 氏家雅男・半沢道郎・野村克洋：18回木材学会大会発表要旨，35 (1968).
21) 氏家雅男・佐々木健人：北大演研報，**26**, 203 (1968).
22) 氏家雅男・半沢道郎・望月　豊・石田茂雄・大谷　諄：木材学会北海道支部講演集，**1**, 75 (1968).
23) 氏家雅男・半沢道郎・望月　豊・石田茂雄・大谷　諄：19回木材学会大会発表要旨，199 (1969).
24) WISE, C. S. and MEHLTRETTER, C. L.: Anal. Chem., **30**, 174 (1958).
25) YEATES, T.E. and MEHLTRETTER, C. L.: Tappi, **48**, 655 (1965).
26) 吉野　勇：繊維誌，**8**, 281, 381, 384 (1952), **10**, 97 (1954), **11**, 330, 732 (1955), **14**, 8 (1958).

Summary

The importance of wet strength of paper has been recognized and the agents such as thermosetting synthetic resins have been developed by the pulp and paper industry. In present work the effect of dialdehyde starch (DAS) addition on physical properties of different papers prepared in a laboratory scale was investigated.

Firstly, chips of a birchwood (*Betula platyphylla* var. *japonica*) and a larchwood (*Larix leptolepis*) were digested according to conventional sulfate (KP), prehydrolysis sulfate (DKP) and neutral semichemical (NSC) processes. The pulps were beaten in a refiner to 400 mℓ and 200 mℓ C.S. freeness. A portion of the pulps at 400 mℓ CSf was bleached by standard method. Secondly, DAS was prepared from potato starch with sodium periodate. The DAS dispersed with sodium bisulfite, was added at levels of 0.5, 1.0, 2.5, 3.5 and 5.0% concentration to the unbleached pulps and of 1.0, 2.5 and 5.0% to the bleached pulps with 11% of aluminum sulfate. The papers formed on a TAPPI sheet machine, were tested on brightness and dry strength, moreover, on wet strength, water absorption and thickness swelling after soaked into water at 23±2°C for 10 min. Further, wet tensile strength of the specimen soaked for 24 hours was measured.

For the comparison purposes, DAS from corn starch and unmodified potato starch dispersions were also added to the pulps and the paper properties were tested.

The results are as follows:

1. The DAS quantitatively obtained from potato starch, was white powder similar to the native starch in its gross appearance. However, DAS showed no iodine reaction, a little swelling under microscope, and complete loss of birefringence on observation in polarized light. Furthermore, infrared absorption spectrum of dried DAS-KBr disk revealed characteristic carbonyl group in 1,720 cm^{-1}.

2. Brightness of papers was not changed by DAS-addition.

3. Thickness swelling of papers soaked into water was in general reduced by 30 to 50%. The NSC paper of originally low swelling did not show the effect with more than 1% DAS addition, while the control made from *Larix* DKP of 64% swelling was sharply lowered to 26% by 2.5 or 5.0% DAS addition. It was ascertained by this result that DAS improves the dimensional stability of paper.

4. Water absorption shown as a characteristic of paper was a little reduced by DAS addition. But the DAS-added paper had likewise high water absorptivity.

5. Breaking length of DAS-added papers was raised 1.5 to 1.6 times as high as that of unadded ones. Among the sort of pulps, the papers from *Betula* KP and bleached NSC were greatly improved, while those from *Larix* unbleached NSC were hardly changed in the strength with over 1% addition. It means that the retention of DAS added is related to the composition of the pulp.

6. Burst factor was considerably improved similarly to the breaking length. However, the effict of DAS addition on tear factor was not recognized.

7. The effect on folding endurance property was divided into two types by the pulps; namely, increasing tendency on this strength with DAS addition was almost equal to and greater than that of breaking length. For instance, folding enduraunce of the papers

from 5% DAS-added NSC pulp and *Betula* KP showed 5 times and 30 times as high as the strength of the controls, respectively.

8. Wet breaking length was greatly improved, the maximum of which was 2.3 km, obtained from 5% DAS-added *Larix* KP. The ratio of wet to dry breaking length (percentage wet strength based on dry strength of the control) could be attained to 15% by 1% DAS addition.

9. Wet burst factor showed almost the same tendency. Wet tear factor was also improved, which was quite different from dry one.

10. However, the breaking length was dropped by 24-hr immersion of paper, i.e. the strength was about half as low as that of 10-min immersion. That means the wet strength produced by DAS is temporary with respect to time of immersion, with hydrogen and hemiacetal bonding between DAS and pulp fiber which is destructed by water penetration. This is one of the defects of the DAS, but the ratio of wet (24 hr-immersion) to dry strength could be attained to 15% by 2.5% addition.

11. Comparison of the properties of paper containing potato DAS with those containg corn DAS showed the latter is a little superior to the former.

12. The paper containing potato starch gave the improvement of dry stregth but the starch did not reveal the effect to wet strength.

13. The paper strength was reduced by the addition of alminum sulfate only, which was used to adsorb DAS to the pulps. Cationization of DAS seems to be needed to impart the more wet strength to the paper.

14. The conclusion reached from above mentioned results, can be expressed: DAS is an excellent paper additive agent for wet as well as dry strength improvement retaining high water absorptivity of paper though reduction of wet strength is remarkable in case of long immersion time.