文 献

- 1) M. W. Bray & T.M. Andrews ; *Ind. Eng. Chem.*, 15, 377 (1923)
- 2) G. Porrvik ; *Papierfabrikant*, 26, 120 (1928)
- 3) H. F. Launer ; *Paper Trade J.*, 104, No. 21, 37 (1937)
- 4) F. A. K. ; *Papierfabrikant*, 32, 521 (1934)
- 5) A. Jäger ; *Chem. Zeit.* 56, 570 (1932)
- 6) C C A 8 ; *Svensk Papperstidn.* No. 4, 119 (1954)
- 7) H. F. Launer & Y. Tomimatsu ; *Anal. Chem.*, 25, 1769 (1953)
- 8) W. J. Youden ; *Anal. Chem.*, 19, 946 (1947)

(昭和 30 年 6 月 27 日 受 理)

湿潤強力紙に関する研究

第 13 報 紙の加熱処理に關与するヘミセルロースの影響

国策パルプ工業附屬農林科学研究所 吉野 勇・仙田 正三
隅川 吉章

STUDIES ON THE WET STRENGTH PAPER. (XIII) THE INFLUENCES OF HEMICELLULOSE ON THE HEAT TREATMENT OF PAPER

By Isamu Yoshino, Shozo Senda and Yoshiaki Sumikawa

We found that wet strength of paper is increased by the heat treatment. In the present paper the influence of hemi-cellulose on the heat treatment of paper is examined.

Paper was coated with raw xylan obtained from beech sawdust or with the mannan-rich hemicellulose extracted from unbleached spruce kraft pulp. When these coated papers are subjected to the heat treatment, no increase of wet strength was observed in comparison to the uncoated paper. On the other hand, when the papers made from the bleached kraft pulp which was preextracted by sodium hydroxide solution of different concentrations, are heated, the more the hemicellulose content in them, the more wet strength developed. Especially, the maximum values of the wet strength obtained by the heat treatments of comparatively low temperature, ca. 130°C, were found to be proportional to the hemicellulose content of the papers. From these facts it may be assumed that a part of the increase of wet strength by heat treatment, which is especially more sensitive to heat than the remaining part, owes to the hemicellulose contained in the original fiber. This assumption is also supported by the results of the treatment in the boiling water, buffered to the neutral pH. As a conclusion, the hemicellulose contained in the original fiber is effective, but it is quite ineffective when once it is extracted by alkali. The explanation may be given as follows: The hemicellulose contained in the fiber is in strong restriction in the fine structure of the cellulose fiber. This restriction is relaxed by heating, and the dipole-dipole bonding is developed between the cellulose and the hemicellulose chain. Thus, the hydrogen bond is formed at last between fiber and fiber. Between cellulose fiber and hemicellulose once it is extracted by alkali no such strong bindings will be formed.

(Received 27. 6. 1955)

1. 緒 言

著者等は紙を高温度に加熱処理すると著しく湿潤強

度の高くなることを認めて以来これ等の機構を明らかにするため、間接には紙及びパルプの製造に關係する

諸種の知見を得るために実験を重ねて来た。前報²⁾ではリグニン及び繊維の形態学的因子の影響をしらべたが、その際加熱処理にともなう湿潤強度増加部分のうち加熱の影響を極めて受け易い部分（我々はX反応と名づけた）は繊維中に含まれるヘミセルローズによって起ると推論した。紙の乾燥強度に関係するヘミセルローズの挙動についての報文は多く見受けるが、我々の場合の如きヘミセルローズと湿潤強度増加との関係を取扱ったものは見当たらない。そこで本報においてはそれらに関して検討した結果を述べる。なおヘミセルローズの加熱に際しての挙動は繊維の微細構造変化変質繊維素の挙動と共にパルプの角質化現象と関係があると思われる興味深い。

2. 抽出ヘミセルローズの挙動

先ず予め木粉及びパルプよりアルカリ抽出して得たヘミセルローズを紙に塗被し、その後加熱処理したときの湿潤強度増加を測定して抽出ヘミセルローズの挙動をしらべた。はじめはブナ材木粉より抽出した粗キシランについて実験した。粗キシランは今村氏³⁾の用いた方法により（0.5% NaClO₂による漂白操作は行わない）採取した。同氏によれば得られた粗キシランは88%のキシランを含み、重合度は120である。実験結果は第1, 2表に示す。

第1表 未晒クラフト紙に塗被した場合

粗キシラン 塗被量	未加熱処理紙 断裂長 km		130°C 加熱処理紙 湿潤断裂長 km	
	乾燥	湿潤	1hr加熱	3hr加熱
未塗被	11.8	1.02	1.32	1.60
2 %	13.0	0.92	1.38	1.39

第2表 手抄き未晒クラフト紙の乾燥前に塗被した場合

粗キシラン 塗被量	130°C 3hr 加熱 処理紙 湿潤断裂長 km	180°C 30min 加熱 処理紙 湿潤断裂長 km
	乾燥	湿潤
未塗被	1.23	2.35
2 %	0.87	1.95
4 %	0.47	1.32
6 %	0.28	1.27

第1表の値は乾燥未晒クラフト紙（中性水にて機械抄造）に刷毛で直接粗キシラン1%水溶液を塗被した場合で、第2表の値は未晒クラフトパルプ（S. R 30）を Tappi 標準法で手抄きしプレスした直後の湿紙葉に刷毛で所定量の粗キシラン1%水溶液を塗被した場

合のものである。第1表の結果は粗キシラン塗被紙の乾燥強度は増すが、これを加熱処理しても湿潤強度は増さないことを示しており、第2表の結果からは粗キシランを多く塗被したものの程湿潤強度の減少する傾向のあることが認められる。従って抽出ペントザンは湿潤強度増加に有効な成分ではないことになる。

そこで次にヘキソザン中のマンナンの影響を知るため針葉樹（エゾ、トド松）からマンナン分に富むヘミセルローズをアルカリ抽出して上記と同様の実験を行った。先ず国策パルプ製未晒クラフトパルプ（エゾ、トド松を主とす）を NaClO₂ で脱リグニンし（パルプ濃度8%, NaClO₂ 使用量パルプに対し30%, 80°Cで30分間、pH 4.5 酢酸）風乾後8% NaOH で抽出を行い上記実験と同様に精製して得たヘミセルローズを熱水に溶解し、1%の濃度で塗被を行った。塗被原紙は予めリグニン及びヘミセルローズを除去しておき塗被ヘミセルローズのみの影響がかわるようにした。そのため本実験で得たアルカリ抽出残渣パルプを S. R 39 で手抄きしてからプレスし、湿潤のまま塗被原紙とした。抽出物を原紙に対して4%塗被した後の風乾時の強度及び加熱処理後の湿潤強度は第3表に示す通りである。塗被したヘミセルローズは140°C, 1N H₂SO₄ で加水分解⁴⁾ 後ペーパークロマトグラフに附した後比色法で定量⁵⁾ した結果キシロース19%, マンノース

第3表 手抄き晒アルカリ処理紙の乾燥前に塗被した場合

ヘミセル ローズ 塗被量	未加熱処理紙 乾燥断裂長 km	130°C 3hr 加熱 処理紙 湿潤断裂長 km	180°C 30 min 加熱処理紙 湿潤断裂長 km
	乾燥	湿潤	湿潤
未塗被	4.44	0.13	0.54
4 %	5.18	0.16	0.60

但し塗被ヘミセルローズはマンナン分に富むものである

32%なる値を得た。残りの成分はグルコースその他である。このように本実験に用いたヘミセルローズはマンナン分に富むとはいえ他の成分が多いので決定的な結果とはいいい難いが、第1, 2表の結果と同様に加熱処理で増加する湿潤強度は塗被紙でも未塗被紙でも殆んど変らないからアルカリ抽出したマンナンも抽出ペントザンと同様に加熱処理紙の湿潤強度増加に特に関与するとは考えられない。

結局本実験から抽出したヘミセルローズはそれ自身加熱処理を受けても耐水的な性質は変わらず、これを紙に塗被して加熱処理しても紙の湿潤強度は増加しない

ことが認められ、用いたヘミセルローズが予め抽出したものであればベントザン、ヘキソゲンの如何にかかわらないものであることを知った。

3. 含有ヘミセルローズの挙動

次に繊維中に含有されたままのヘミセルローズの挙動をしらべるため、ヘミセルローズを順次に除去した数種のパルプより紙を作ってこれを加熱処理し、増加した湿潤強度を測定した。試料紙は国策パルプ製未晒クラフトパルプを NaClO_2 で脱リグニン（前実験と同様）してから、パルプ濃度10%でそれぞれ2, 5, 8%の冷 NaOH 溶液を用い、 20°C で1時間処理してヘミセルローズ含量の異なるパルプを得、ランペンミルで S. R 30迄叩解した後 Tappi 標準法で抄紙して作った。なお比較のために用いた市販脱脂綿よりの紙は叩解度が低いと地合が悪いので S. R 58 としたものを用いた。かくして得た紙葉は15mm幅に細断してから 190°C 及び 130°C に加熱処理した後湿潤強度を測定した。 190°C 処理の結果は第1図に示す。第2図には未加熱処理紙の乾燥強度、 190°C 及び 130°C 加熱処理紙湿潤強度飽和値を α -セルローズ含量に対して画いたものを示した。第1図の結果はアルカリ抽出ヘミセルローズ塗被

Fig. 1

Fig. 2

紙の場合と異なりヘミセルローズ含量が順次大となるに従い湿潤強度増加量も明かに増すことを示している。更に第2図では未加熱紙の乾燥強度、 190°C 、 130°C 加熱処理紙の湿潤強度はともにヘミセルローズ含量の大なる程大きくなることを示している。特に 130°C 加熱処理紙の湿潤強度飽和値は木綿紙をも含めて直接ヘミセルローズ含量と比例としていることが認められる。

4. 加熱処理紙の煮沸水に対する抵抗性

次に加熱処理によって増加した湿潤強度の煮沸水に対する抵抗性をしらべた結果について述べる。はじめに 160°C に所定時間加熱処理した未晒クラフト紙の湿潤強度を測り、その試料のそれぞれを酢酸-酢酸ソーダ緩衝液で pH 7.0 とした水中に投じて1-4時間煮沸した。すると始めの1時間の煮沸で低下すべき強度は低下してしまつて2時間以上の煮沸を続けても湿潤強度は落ちないことがわかった。そこで更に 190°C 、 130°C 処理したものについても同様に3時間煮沸水処理を行った。その結果を第3図に示す。

Fig. 3

190°C 、 160°C 処理の場合は煮沸水処理で飽和値に達した湿潤強度のそれぞれ86%、83%を失うのみであるが 130°C 処理では75%が失われることが認められた。 190°C 、 160°C の如き高温での処理では元の湿潤強度の1/3程度が失われるのみで、あとの強度は非常に耐水的であることが認められ、 130°C の如き比較的低温度の処理により獲得される湿潤強度（我々は既報でX反応による部分とした）は殆んど耐水的でないことが判明した。

5. 結果の考察

実験結果に基づいて考察を加えてみる。アルカリ抽出によって得たヘミセルローズと、元から含有されて

いるヘミセルローズとは加熱処理に際して異なった挙動を示すが、その原因は主としてヘミセルローズの存在部位が相違するからであると考える。

即ち、パルプ中に元から存在するヘミセルローズは繊維素の構成する微細構造によって強い拘束を受けているため水中では膨潤するが容易に溶出せず、アルカリ液により繊維内部組織を弛緩させたときにはじめて溶出が可能となる。特にアルカリパルプは濃厚アルカリでも抽出できない抵抗性キシランを多く含有していることが報告されている⁵⁾。このような強い拘束を受け溶出の制約されているヘミセルローズが加熱処理を受けると、繊維の微細構造中の安定な位置に落ちつき、ヘミセルローズと繊維素相互間に強い双極子結合が生じ究局的には繊維間に水素結合が作られて耐水的な結合を完成すると推察する。一方一度アルカリ抽出を経たヘミセルローズはこのような強い拘束がないので加熱しても容易に耐水的になり得ないものと思われる。事実我々の用いた抽出キシラン及びマンナン分に富むヘミセルローズは105°Cに数時間加熱処理しても水に対する膨潤性は失われず、溶解はしないがかなりよく膨潤した。このように存在部位の異なるためにヘミセルローズの挙動が相違してくるほか、アルカリ抽出によりヘミセルローズが変質することも考慮に入れる必要がある。例えばヘミセルローズは比較的薄いアルカリによって崩壊されることはないが⁷⁾、濃度の高いアルカリ抽出処理では重合度低下が起る⁸⁾。酸化繊維素の或型のもは抽出に際して容易に酸化を受けるであろうし、木材中に存在するキシランは僅量のアセチル基を持っているがアルカリ抽出したキシランはそれを含まないことが知られている⁹⁾。このようにアルカリ抽出操作がヘミセルローズを変質させる事は明らかであるから、抽出させて得たものも、繊維中に残存するものも、共に変質を受けていると思われるが、変質の程度は当然抽出されてしまったもののほうが著しいにちがいない。

何れにしてもパルプに含有されるヘミセルローズは加熱処理紙の湿潤強度増加と直接関係があると解され、含有ヘミセルローズの多い程湿潤強度増加も多く、特に130°Cの如き比較的低温度の加熱処理の場合は含有ヘミセルローズ量と湿潤強度増加量とが直接比例するので、加熱処理にともなう湿潤強度増加部分のうち加熱の影響を受け易い部分(X反応と名づけたもの)は含有ヘミセルローズによって作られると考える。

更に130°Cの如き比較的低温度の加熱で増加した湿潤強度(高温処理増加強度の約1/3)は煮沸水に対して弱い抵抗性を示し、その殆んどが失われるが、高温処理で増した湿潤強度の約2/3の強度は著しく耐水的な性質を有している。(第3図)又第9報⁹⁾第6図で既に示したように、高温処理による強度の約2/3は濃いアルカリ液にも耐えるが約1/3は抵抗性のないことがわかっている。それ故加熱の影響を受け易い湿潤強度増加部分(X反応による)は水煮沸、アルカリ処理によって離解され易いと解釈されるが、一方ヘミセルローズは水煮沸により加水分解され¹¹⁾、アルカリで膨潤溶解されることも事実であるから我々の名づけたX反応による湿潤強度増加部分は総じてヘミセルローズが営むと考えるのは妥当と思われる。なおヘミセルローズをあまり含まない木綿紙が130°Cの加熱処理では殆んど湿潤強度増加を起さない事実(第2図)は上記の考察を支持するものである。

本報はヘミセルローズ成分の個々の挙動を明らかにするまでには至っていないが、繊維素低重合度部分の挙動については前報¹⁾に於て人絹紙の加熱処理結果の吟味から知見を得ており、第9報⁹⁾、10報¹⁰⁾に於ては酸化繊維素の挙動をしらべ、或型の酸化繊維素は風乾されるのみでも湿潤強度増加が顕著に起ることを認めた。酸化繊維素の湿潤強度増加機構の詳細は既報では不十分なのでその後検討を重ね種々の知見を得ているので後報で報告する予定である。ペントザン、ヘキソザンの挙動についてはL. E. Wise等の報文があり¹¹⁾、紙の乾燥強度に対してはキシランよりマンナンのほうが有効であることを指摘しているから当然我々の場合にもペントザン、ヘキソザンによる作用の相違もあろうかと思われるが、恐らくは両者の相違よりそれらの存在部位の相違や変質程度の差異が支配的な影響を与えらると思われる。

6. 総 括

(1) ブナ木粉より得た粗キシラン又はエゾ、トド松末晒クラフトパルプより得たマンナン分に富むヘミセルローズを紙に塗被して加熱処理した場合は共に塗被しない紙と同程度の湿潤強度増加があるので、抽出ヘミセルローズは湿潤強度増加を促進しないことを認めた。

(2) ヘミセルローズを順次に除去した数種の晒クラフトパルプより紙を作り、これを加熱処理すればヘミ

セルローズ含量の多いもの程湿潤強度増加の多いこと、特に130°C加熱処理した場合の湿潤強度飽和値とヘミセルローズ含量とは直接比例することが認められた。

(3) 従ってパルプ繊維に元から含まれているヘミセルローズは繊維素の構成する微細構造によって強い拘束を受けているが、加熱処理を受けて拘束が弛緩されると安定な位置に落ちつくことができ、繊維素との間に強い双極子結合が生れるため、究局的には繊維間に水素結合が作られて湿潤強度増加が起ると考えた。抽出ヘミセルローズはこのような拘束がないので加熱処理しても膨潤性を失うには至らないであろう。このほか抽出に際してヘミセルローズが変質することも考慮に入れる必要がある。

(4) 結局加熱処理による湿潤強度増加部分のうち、加熱処理の影響を受け易い部分(X反応による部分)はヘミセルローズが営むと解釈した。

(5) 上記推論は水煮処理に対する湿潤強度の抵抗性の検討結果その他からも妥当と認めた。

本報の要旨は昭和28年11月29日日本学会秋期研究発表会において講演したものである。なお本研究に際し御指導賜わった東京工大金丸競博士、当所長岡田元

博士、有益な示唆と御助言を戴いた京都大学今村力造博士ならびに御鞭撻戴いた国策パルプ重役志村文三氏及び末弘杉枝女史に深謝する。

文 献

- 1) 吉野, 仙田, 隅川; 本誌, 11, 330 (昭30)
- 2) 今村; 本誌, 8, 445 (昭27)
- 3) E. Waldmann, V. Prey und W. Krzanda-lsky; *Das Papier*, 8, 5/6 84 (März 1954)
- 4) H. Somogyi; *J. Biol. Chem.*, 195, 19(1952); N. Nelson; *J. Biol. Chem.*, 153, 375 (1944)
- 5) J. R. Schoettlen; *Tappi.*, 37, 686 (1954)
- 6) E. Schmidt, K. Meinel und W. Jandeheur; *Cellulosechem.*, 13, 129 (1932)
J. K. N. Jones, L. E. Wise; *J. Chem. Soc.*, (1952) London 2750
- 7) J. O. Thompson, L. E. Wise; *Tappi.*, 35, 267 (1952)
- 8) J. P. Wethern; *Tappi*, 35, 117 (1952)
- 9) 吉野, 仙田, 隅川; 本誌, 10, 8 (昭29)
- 10) 吉野; 本誌, 10, 97 (昭29)
- 11) J. O. Thompson, J. W. Swanson and L. E. Wise; *Tappi.*, 36, 534 (1953)

(昭和30年6月25日受理)

木材パルプのアルカリ精製及び乾燥による 内部構造の変化

繊維工業試験所 万 木 正

CHANGES IN FIBRE STRUCTURE OF WOOD PULP DURING COLD-PURIFICATION WITH CAUSTIC SODA SOLUTION AND SUBSEQUENT DRYING.

By Tadashi Yurugi

(The Textile Research Institute of Japan, 4 Sawatari, Kanagawa, Yokohama, Japan.)

Changes in fibre structure of cellulosic materials such as degree of crystallinity and lateral order and system of cavities during cold-extraction with caustic solutions of various concentrations and during subsequent drying under various conditions have been investigated experimentally.

It has been found that if cellulosic materials are treated with caustic soda solutions of over certain concentrations, the amount of amorphous region increases at the expense of highly ordered region. These limiting concentrations at 20°C., are 10-12% for cotton linter, and 8-10% for wood pulp. The increased amorphous region, if dried under below 80% RH, becomes "horny" and losses capability of reaction that is completely recovered by wetting with water.