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*

戸田久昭・木島常明・浜田忠平**

Effect of Hemicelluloses on the Difference of Papermaking Properties between Sulfite and Sulfate Pulps.

III. Comparison of Behavior of Hemicelluloses in Sulfite and Sulfate Cooking.

Hisaaki Toda, Tsuneaki Kijima and Tadahira Hamada
(Research Laboratory of the Kokusaku Pulp Industry Co.,)
(Ltd. 1-184, Kamiochiai, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

Several sulfite and sulfate pulps ranging in yield from about 80 to 47% have been prepared from fir and birch wood chips (Table 2 and 3), and their compositions, caustic soda solubilities and degree of polymerization of hemicellulose have been compared.

1. Since considerable amount of cellulose and mannan (or glucomannan) are removed from sulfate pulps at the beginning of cooking (Fig. 3), the pulps are generally lower in yield compared with sulfite pulps at the equal chlorine number (Fig. 2). Only hardwood sulfate pulps at chlorine number below about 6 are, however, higher in yield than sulfite pulp at the equal chlorine number, because a large amount of xylan remains in sulfate pulp, especially that of hardwood, even with much progress of cooking.

2. Sulfite pulps are usually higher in polysaccharide extracted with caustic soda solution at low concentration, compared with sulfate pulps at the equal unbleached pulp yield (Fig. 4).

3. Degree of polymerization of hemicellulose decreases a little during the sulfate cooking, while much during the sulfite cooking, especially at the beginning of cooking. In sulfite cooking, it reaches about a half even in high yield range such as 70% (Table 4, 5 and Fig. 5).

In a mild sulfite cooking of birch bleached sulfate pulp, degree of polymerization of hemicellulose decreases about 20%, and the resulted pulps are greatly reduced in bursting strength, especially tearing strength, than original pulp, in spite of a little change in other properties, such as pulp yield, degree of polymerization of total carbohydrate, solubility in 5% sodium hydroxide solution, fiber strength and fiber length (Table 8 and Fig. 7).

These results show probably that there are remarkable differences in swellability and strength of a bond between sulfite and sulfate pulps even at higher range of pulp yield.

It has been found, moreover, that degrees of polymerization of hemicelluloses decrease little during the usual bleaching processes of both sulfite and sulfate pulps (Table 7).

緒 言

クラフト蒸解中のヘミセルロースの挙動に関しては Saarnio ら¹⁾ および Yllner ら²⁾ によってかなり詳細に研究され、またサルファイト蒸解との比較は福田ら³⁾ および Jørgensen⁴⁾ によって報告されている。しかしこれらはいずれもパルプ中のヘミセルロースの組成を主として研究したもので、前報⁵⁾ で報告したようなパルプの抄紙性に極めて重要なヘミセルロースの重合度の比較、L材パルプの低濃度アルカリ溶解度の比較などに関しては全く報告されていない。また SP

と KP の組成の比較は従来は主として N 材について行なわれ、L 材についての研究は少ない。

著者らはトドマツおよびカバ材から種々の収率の SP および KP を製造し、それぞれのパルプの組成およびアルカリ溶解度などの比較、蒸解および漂白中のヘミセルロースの重合度の変化状況を調べ、ヘミセルロースの重合度が抄紙性におよぼす役割の重要性についてさらに検討を加えた。

実験方法

1. 蒸 解 方 法

トドマツ材およびカバ材を 4/ 容オートクレープに詰め、自動温度調節器付油浴中で蒸解を行なった。蒸

* 原稿受付 36. 1. 19

** 国策パルプ工業KK. 中央研究所
本研究を“製紙用パルプ製造におけるヘミセルロースの研究、第9報”とする

解温度は第1および2図、他の蒸解条件は第2および3表のとおりである。蒸解終了後のチップのうち、蒸解が比較的進んだ試料は Tappi 標準離解器で離解し、脱リグニン度が低く、離解し難いチップは、実験室用 Bauer disk refiner を用いて濾水度 500~600CSF にまで離解した。いずれの場合でもトドマツ材パルプは12カット、カバ材パルプは6カットのプレートスクリーンを通してから精選パルプを分析に用いた。

2. パルプおよびヘミセルロースの分析

組成ならびに重合度の測定は前報と同様である。ただし未晒パルプの重合度とアルカリ溶解度の測定および未晒パルプからのヘミセルロースの抽出は、亜塩素酸ソーダによってあらかじめ脱リグニンした試料について行なった。パルプからのヘミセルロースの抽出方法も前報と同じである。

3. 漂白処理

SP 塩素化—アルカリ洗滌—ハイポクロライトによる3段階漂白、L. KP は主としてハイポクロライト—塩素—アルカリ—ハイポクロライトによる4段階漂白、N. KP は塩素—アルカリ—塩素—アルカリ—ハイポクロライトによる5段階漂白を行なった。なお添加全塩素量は 0°C 塩素吸収率の約 120~130%，アルカリ添加量は残アルカリが約 0.2%以下（対パルプ）となるように添加量を加減した。

また塩素化の際にはパルプ濃度 2.5%で 20°C、40分間、アルカリ洗滌はパルプ濃度 5%で 40°C、60~100分間、1段目のハイポクロライト処理はパルプ濃度 5%、20°C、4分間、最終段のハイポクロライト漂白はパルプ濃度 5%、45°C、3~4時間処理した。

4. 漂白排液中の多糖類の分析

漂白排液中に溶出した多糖類の分析方法は前に報告した方法⁶⁾に準じた。すなわち、排液を硫酸で弱酸性とした後、低温で減圧濃縮し、4%硫酸濃度としてから加水分解し、この加水分解液中の沈澱および陽、陰イオンを除いた後に再び定量的に減圧濃縮して分析に用いた。

5. カバ材 BKP の軽度なサルファイト蒸解

カバ材チップから、クラフト蒸解によって収率 54.3%、0°C 塩素吸収率 5.0 の未晒パルプを製造し、これを4段階漂白（ハイポクロライト漂白）して BKP を得た。次いでこの BKP（絶乾 150g 相当量）を 4l 容オートクレープに入れ、全 SO₂ 3.0%、結合 SO₂ 0.5% のサルファイト蒸解液を 20 倍量加え、温度調節器付油浴中で蒸解した。第1の試料は蒸解 30分間で釜内の温度が 70°C に達したとき取り出し、第2の試料は次の 30分間で 100°C に達したときに蒸解を終了させた。いずれのパルプも水で十分洗滌した後にランベンミルで叩解し、強度の比較を行なった。

結果ならびに考察

本実験に用いたトドマツ材およびカバ材の組成は第1表のとおりで、これらの材から製造した SP と KP の収率および組成は第2および3表に示した。

また、それぞれの試料のアルカリ溶解度および 5% 苛性ソーダ溶液で抽出したヘミセルロースの重合度は第4および5表に示した。

Table 1 Analysis of Fir and Birch wood (% of wood)

Wood species	Lignin	Carbohydrate					
		Xylose residue	Mannose residue	Arabinose residue	Galactose residue	Methyl-glucuronic acid residue	Glucose
Fir	27.9	6.2	12.5	1.4	1.1	2.3	46.3
Birch	19.5	28.2	3.0	0.6	0.6	3.3	43.2

Table 2 Data of Sulfite Cooking.

Wood species	No.	Liquor ^a		Liquor /O.D. chip l/kg	Total cooking time hr	Unbleached pulp							
		Total SO ₂ %	Comb. SO ₂ %			Yield %	Chlorine No. (at 0°C, 1hr)	Degree of polymerization	Carbohydrate %				
									Xylose residue	Mannose residue	Arabinose residue	Galactose residue	Methyl-glucuronic acid residue
Fir	F 221	7.0	1.2	6	4	74.7	25.2	2010	—	—	—	—	—
	F 211	"	"	"	5	71.3	21.1	2180	3.9	9.0	0	0	1.7
	F 212	"	"	"	6½	59.6	13.2	—	3.9	8.2	0	0	1.2
	F 213	"	"	"	8½	53.3	6.1	2350	3.8	8.5	0	0	1.0
	F 214	"	"	"	11	50.4	2.7	1860	3.3	8.6	0	0	0.6
Birch	B 221	7.0	1.2	4.5	4	80.9	19.8	2560	23.0	3.7	0.4	0.4	2.8
	B 211	"	"	"	5	67.6	16.2	2510	15.9	3.9	0	0	2.3
	B 212	"	"	"	6	58.3	10.1	2650	14.0	3.3	0	0	1.5
	B 213	"	"	"	8	51.2	4.4	2580	13.6	3.4	0	0	1.0
	B 214	"	"	"	11	46.9	2.8	2100	11.4	3.1	0	0	0.7

* F221 and B221 were cooked with Na base liquor, others with Ca base liquor.

Table 3 Data of Sulfate Cooking.

Wood species	No.	Liquor		Total cooking time hr	Ubleached pulp									
		Effective alkali % of chip	Sulfidity %		/O.D. chip l/kg	Yield %	Chlorine No. (at 0°C, 1hr)	Degree of polymerization	Carbohydrate %					
									Xylose residue	Man-nose residue	Arabi-nose residue	Galac-tose residue	Methyl-glucuronic acid residue	Glucose residue
Fir	F 243	10	25	6	74.4	26.5	2150	—	—	—	—	—	—	
	F 245	20	"	"	68.1	26.8	2080	5.7	6.0	0.9	0.4	1.2	59.5	
	F 246	"	"	"	60.3	18.7	2030	5.6	6.8	0.7	0.4	0.8	65.8	
	F 247	"	"	"	49.5	50.0	1760	5.7	7.0	0.5	0.4	0.4	77.4	
	F 248	"	"	"	5	47.9	4.3	1500	5.3	5.9	0.4	0.3	80.5	
Birch	B 242	3.75	25	4.5	84.0	23.5	2540	24.9	3.0	0.4	0.4	2.4	44.0	
	B 243	7.5	"	"	72.6	21.6	2460	22.3	2.3	0.4	0.4	2.1	51.1	
	B 245	15	"	"	66.2	19.8	2450	21.2	2.0	0.2	0.2	1.8	53.9	
	B 246	"	"	"	54.7	7.7	—	26.5	2.0	0.3	0.2	1.2	62.5	
	B 247	"	"	"	3	53.4	5.0	2150	—	—	—	—	—	
	B 248	"	"	"	49.5	53.1	3.9	2190	26.5	1.9	0	0.2	0.6	65.0

Fig. 1 Comparison of pulp yield against cooking time.

Fig. 2 Relation between yield and chlorine number of sulfite and sulfate pulps.

1. リグニンおよび多糖類の溶出過程の比較

これらの表からそれぞれの材の SP および同一組成の薬液で蒸解した KP について、蒸解時間と未晒パルプ収率との関係をプロットすると第1図のように、蒸解時間が長くなるにしたがっていずれのパルプでも収率は低下するが、カバ材 (L 材) KP の場合にはある程度まで蒸解が進むと、さらに脱リグニンは進んでも収率はほとんど低下しなくなる。この現象は他の L 材 KP の場合でも認められた。

さらに未晒パルプの 0°C 塩素吸収率⁷⁾ に対してパルプ収率をプロットすると第2図の結果が得られた。なおこの 0°C 塩素吸収率は SP の場合でも KP の場合でもリグニン含量 25% 以下の領域では未晒パルプ中のリグニン含量と極めて近似した値を示すことは別に報告⁸⁾ する。すなわち同一リグニン含量のトドマツ材 (N 材) パルプでは、SP の方が KP よりも収率が高く、このことはいまでも報告された結果^{3) 4)} と同

様である。L 材の場合にも蒸解の比較的初期には N 材と同様の現象が認められるが、L 材のクラフト蒸解では蒸解がある程度まで進むと脱リグニンはさらに進行しても前述のようにパルプの収率は余り低下し難くなるので、KP の収率は、これと塩素価の等しい SP よりもかえって高くなる。

以上の原因をしるるため、パルプ中に残った各多糖類の割合 (木材に対する百分率) をパルプ収率に対してプロットすると第3図のように、サ

ルファイト蒸解では蒸解の全工程を通じて、すべての多糖類がほぼ同じような傾向で漸減するが、クラフト蒸解では蒸解の初期にマンナン（グルコマンナン）とセルロースとがかなり急激に減少する。したがって同一収率または同一リグニン含量の SP と比べると、KP

の中のこれらの多糖類含量は常に少ない。一方キシランはクラフト蒸解の中期からほとんど減少しなくなり、そのため SP に比べて KP 中のキシラン含量は高く、特にこの差はキシラン含量の高い L 材パルプにおいて著しい。したがって L. KP はリグニン含量の等しい

L. SP に比べて、セルロース含量やマンナン含量が少なくても、蒸解の末期には同じリグニン含量の SP よりもパルプ収率はかえって増加する。

なおウロン酸含量は収率 70% 付近のパルプでは SP でも KP でも大差ないが、それ以上蒸解が進むと KP の方が幾分除かれやすいようである。なお、クラフト蒸解でウロン酸の除かれやすいことは最近 Hamilton ら^{9) 10)} も報告している。

2. 脱リグニンパルプのアルカリ溶解度の変化

第 4 図には重塩素酸ソーダで脱リグニンしたパルプのアルカリ溶解度と未晒パルプ収率との関係を示したが、これによれば、同じ収率にまで蒸解した SP と KP とを比較すると、脱リグニンパルプの 5% 苛性ソーダ溶解度は N 材の場合には SP の方が KP よりも常に大きい値を示す。L 材の場合には 5% 苛性ソーダ溶解度は KP の方が高いが、さらに低濃度の、例えば 2% 苛性ソーダ溶解度は SP の方が KP よりもかなり高い。

以上の結果から判断すると、極めて高収率蒸解の場合でも SP と KP との印解性にはかなりの差があるように思われる。

3. 蒸解中のヘミセルロースの重合度の変化

Fig. 3 Removal of polysaccharides with progress of cooking.

Fig. 4 Changes of caustic soda solubilities of pulp with progress of cooking.

Table 4 Caustic Soda Solubility and Degree of Polymerization of Extracted Hemicellulose.

Cooking process	No.	Unbleached pulp		Hemicellulose extracted with 5% NaOH solution	
		Yield %	Chlorine No. (0°C, 1hr)	Yield, % of pulp delignified with NaClO ₂	Degree of polymerization
Fir wood meal	—	100	—	29.2	111
Fir sulfite pulp	F 221	74.7	25.2	18.7	—
	F 211	71.3	21.1	13.2	—
	F 212	59.6	13.2	6.8	—
	F 213	53.3	6.1	6.7	59
Fir sulfate pulp	F 214	50.4	2.7	5.6	—
	F 243	74.4	26.5	11.2	—
	F 245	68.1	26.8	10.1	—
	F 246	60.3	18.7	6.8	—
Fir sulfate pulp	F 247	50.0	7.9	4.8	119
	F 248	47.9	4.3	3.8	—

Table 5 Caustic Soda Solubilities and Degree of Polymerization of Extracted Hemicellulose.

Cooking process	No.	Unbleached pulp		Caustic soda solubility of pulp delignified with NaClO ₂ %		Degree of polymerization of hemicellulose extracted with 5% NaOH solution
		Yield %	Chlorine No. (0°C, 1hr)	2% NaOH	5% NaOH	
Birch wood meal	—	100	—	—	43.0	145
Birch sulfite pulp	B 221	80.9	19.8	12.2	31.3	85
	B 211	67.6	16.2	10.1	20.6	75
	B 212	58.3	10.1	8.2	17.5	67
	B 213	51.2	4.4	6.5	13.4	66
Birch sulfate pulp	B 214	46.9	2.8	4.1	10.7	60
	B 242	84.0	23.5	10.1	34.5	138
	B 243	72.6	21.6	6.3	36.5	138
	B 245	66.2	19.8	6.2	22.4	141
Birch sulfate pulp	B 246	54.7	7.7	4.1	19.5	136
	B 247	53.4	5.0	3.9	18.1	128
	B 248	53.1	3.9	3.3	18.7	128

Fig. 5 Change of degree of polymerization of hemicellulose during sulfite and sulfate cookings: Hemicellulose was extracted from delignified pulp with 5% NaOH solution.

第4および第5表にはトドマツ材およびカバ材の脱リグニンパルプから5%苛性ソーダ溶液で抽出したヘミセルロースの重合度を示した。また第5図にはカバ材をサルファイト蒸解またはクラフト蒸解した際のヘミセルロースの重合度の低下を、それぞれの未晒パルプ収率に対してプロットした。

図から明らかなようにサルファイト蒸解では、蒸解の初期にヘミセルロースの重合度は急激に低下し、未晒パルプ収率70%のときには、ヘミセルロースの重合度は木材中のものと重合度の約 $\frac{1}{2}$ にまでも低下したが、一方クラフト蒸解では、蒸解がかなり進行した後もヘミセルロースの重合度はわずかしこ低下していない。蒸解の進んだトドマツ材パルプについても同様に、第4表のように収率50%にまで蒸解したKPの中のヘミセルロースは、木粉から抽出したヘミセルロースとほぼ等しい重合度を示すが、SP中のヘミセルロースの重合度は約 $\frac{1}{2}$ にまで低下している。

以上の結果はパルプの全炭水化物の平均重合度の変化と対比すると極めて興味がある。すなわち第6図のように、パルプの重合度はSPの方が同じ収率のKPよりも高いが、その中に含まれているヘミセルロースの重合度はKPの方が著しく高い。またクラフト蒸解の末期にはパルプの重合度は比較的急激に低下するが、KP中のヘミセルロースの重合度の低下は極めて僅かで、特にトドマツ材の場合にはもとのヘミセルロースに比べて重合度の低下は認められない。

Whistler ら¹¹⁾ は亜塩素酸ソーダで脱リグニンしたトウモロコシの穂軸から単離したキシランを、無酸素状態で100°Cの1規定苛性ソーダ溶液で処理しても極めて安定であることを認め、その後この原因は脱リグニン処理中にキシランのアルデヒド基が酸化されてカルボキシル基になり、そのためアルカリに対して安定化したのであろうということを報告している。¹²⁾ しかし Nelson ら¹³⁾ は、種々の木材の粉末に直接12%濃度の苛性ソーダ溶液を加えて窒素気流中で80°Cで1時間抽出した場合でも、得られたペントサンがほとんど崩壊していないことを認めた。また Richtzehein ら¹⁴⁾ も熱アルカリ溶液中におけるキシランの崩壊がマンナンに比べて非常に遅いことを認めている。ペントサンが熱アルカリに対して、なぜこのように安定であるのかまだ確証はないが、クラフト蒸解の場合でもこれらと同じ理由によってキシランの重合度は低下し難いであろう。そのため、たとえセルロースやマンナンの重合度が低下した際にも、KPから抽出されたキシランに富むヘミセルロース(前報第3表参照)は木材中のヘミセルロースに近いかなり高い重合度を保

Fig. 6 Change of degree of polymerization of pulp during sulfite and sulfate cookings.

っており、一方サルファイト蒸解のような酸処理によれば、このような低分子のヘミセルロース分子は容易に切断されて速やかに低分子化するであろう。ヘミセルロースの重合度が繊維間結合強度に大きく影響することは前報で述べたが、以上の結果から判断すると、収率70~80%という高収率パルプの場合でも、KPとSPとではシート強度の点でかなり大きな差があるように思われる。

4. 漂白処理によるパルプ中のヘミセルロースの組成および重合度の変化

Table 6 Carbohydrate Compositions of Hydrolyzates of Bleaching Waste Liquors of Birch Sulfate Pulp (B 246)

Bleaching stage	Sugar content in bleaching waste liquor (% unbleached pulp)			
	Xylose	Arabinose	Glucose	Galactose
1st Hypochlorite	0.10	0.08	0.02	0.03
2nd Chlorination				
3rd Caustic extraction	0.13	0.15	0.03	0.07
Total	0.23	0.23	0.05	0.10

Table 7 Change of Degree of Polymerization of Hemicellulose during the Bleaching Process.

Pulp	No.	Unbleached pulp		Delignified pulp with NaClO ₂		Bleached pulp by conventional bleaching process		
		Yield %	Chlorine No.	Degree of polymerization	Degree of polymerization of hemicellulose*	Bleaching process	Degree of polymerization	Degree of polymerization of hemicellulose*
Fir sulfite	F 213	53.3	6.1	2350	59	Cl ₂ -NaOH-NaClO	2090	58
Fir sulfate	F 247	50.0	7.9	1760	119	Cl ₂ -NaOH-Cl ₂ -NaOH-NaClO	1530	120
Birch sulfite	B 213	51.2	4.4	2580	66	Cl ₂ -NaOH-NaClO	1950	62
Birch sulfate	B 247	53.4	5.0	2150	123	Cl ₂ -NaOH-Cl ₂ -NaOH-NaClO	1550	124

* Hemicelluloses were extracted with 5% NaOH solution.

通常の方法でSPを3段漂白すると、この処理によってパルプ中のアセチル基はほぼ完全に除去され、ウロン酸も20~30%が除去されるが、キシランとグルコマンナンとは極めて僅か（パルプに対して0.2%程度）しか除かれないことはすでに報告した。^{6) 15)}

KPについても漂白前後のパルプ中の多糖類含量の差から漂白中に失われたヘミセルロースの量を求めることを試みたが、明瞭な差が認められなかったので、比較的脱リグニン度の低いKPすなわち未晒パルプ収率54.7%のカバ材KP (B 246) について漂白処理排

液中に溶出した多糖類の定量を行なった。結果は第6表のように、SPのときよりも溶出多糖類は幾分多いが、パルプに対してはやはりかなり僅かな量である。ただしカバ材SPの漂白の場合には、溶出多糖類の大部分（約90%）がキシランであったのに対し、カバ材KPの場合には溶出多糖類の加水分解液中にアラビノースやガラクトースが多量に認められ、この2者で溶出物の50~60%を占めた。なおウロン酸に関してはSPのときのような明瞭な傾向は認められなかった。

なお第7表には同一未晒パルプを亜塩素酸ソーダで脱リグニンした試料と、多段漂白した試料の重合度を比較して示した。これによれば通常の漂白処理の際にはパルプの重合度はかなり低下するが、ヘミセルロースの重合度はほとんど低下せず、したがって漂白パルプの場合でもヘミセルロースの重合度は蒸解によってほぼ定まることがわかる。

5. パルプ中のヘミセルロースの重合度の変化が紙力におよぼす影響

前報では一たん抽出したヘミセルロースをパルプに添加する実験によって、ヘミセルロースの重合度の差

Table 8 Declining of Degree of Polymerization of Hemicellulose in Birch Bleached Sulfate Pulp by Mild Cooking with Sulfite Liquor.

Kind of pulp	No.	Yield % of (original BKP)	Pulp			Hemicellulose extracted with 5% NaOH solution	
			Degree of polymerization	Zero-span breaking length (km) pulp	residual pulp by extraction with 5% NaOH	Yield (% of pulp)	Degree of polymerization
Original bleached sulfate pulp (BKP)	0	100	1690	11.9	12.3	19.4	124
BKP cooked with sulfite liquor* for 30 mins from 30 to 70°C**	1	99.6	1620	11.3	12.5	20.4	116
BKP cooked with sulfite liquor** for 60 mins from 30 to 100°C**	2	98.1	1630	10.9	11.9	20.2	100

* Total SO₂ 3.0%, comb. SO₂ 0.5%

** Temperature was elevated straightly from 30 to 70°C and 70 to 100°C respectively.

	No.	DP of hemicellulose
—●—	0	124
- - -○- - -	1	116
- - -△- - -	2	100

Fig. 7 Relation between degree of polymerization of hemicellulose and sheet strength of birch bleached sulfate pulp cooked with sulfite liquor.

が繊維間結合強度におよぼす影響の重要性を証明したが、今回は、パルプ中に含まれているヘミセルロースの重合度だけを主として変化させた場合の強度差について検討した。

すなわち、カバ材 BKP に対して第 8 表のような条件で軽度のサルファイト蒸解を行なわせた結果、パルプ中のヘミセルロースの重合度は 20% も低下したが、パルプの収率、平均重合度、5% 苛性ソーダに可溶のヘミセルロース量はほとんど変化なく、ゼロスパン裂断長もあまり差がないパルプが得られた。しかしこれらのパルプシートの強度をそれぞれの試料の比散乱係数に対してプロットすると第 7 図のように、サルファイト蒸解時間が長くなるにしたがって破裂強度は多少低下し、特に引裂強度は著しく低下して SP と類似した曲線を示すようになった。なおこれらのパルプ繊維を偏光顕微鏡で観察したが、サルファイト蒸解を行なったパルプでもスリップ面に変化は認められず、また同じ程度にまで叩解したパルプの長さ平均繊維長においても 5~6% 程度の差しか認められなかった。また細胞膜中のヘミセルロースの分布に差が生じるとも思えない。したがって上記のパルプ強度差は主としてヘミセルロースの重合度の差によるものと思われる。すなわちセルロースの重合度や細胞膜構造はほとんど影響を受けないようなこの程度の軽度のサルファイト蒸解でも、セルロースの重合度は容易に低下し、そのため繊維間の結合強度ならびに紙の諸強度が低下するものと思われる。

総 括

トドマツ材およびカバ材をサルファイト法とクラフト法とによって蒸解し、蒸解の進行に伴ってパルプの組成、アルカリ溶解度およびヘミセルロースの重合度がどのように変化するかを調べた。

その結果、クラフト蒸解の際にはサルファイト蒸解

に比較して、蒸解の初期にかなりの量のセルロースとマンナン（またはグルコマンナン）とが除去され、一方ある程度蒸解が進んだ後はキシランの減少がほとんど認められなくなる。しかしさらに大きな差異はヘミセルロースの重合度の差であって、クラフト蒸解では全蒸解を通じてヘミセルロースの重合度は僅かしか低下しないが、サルファイト蒸解では、蒸解の初期に著しく低下し、収率約70%の高収率SPでも、ヘミセルロースの重合度は、もとの値の約 $\frac{1}{2}$ にまで低下した。さらにパルプ中の易溶性ヘミセルロース含量はSPの方がKPよりも常に多い。

以上の結果から、SPとKPとでは、蒸解の比較的初期からすべての性質において著しく差があることがわかる。

なお通常の漂白処理の際にはヘミセルロースの重合度はほとんど低下しない。

さらにBKPに対して極めて緩和なサルファイト蒸解を行なった場合でも、ヘミセルロースの重合度はかなり低下し、パルプ組成や繊維強度などは余り変化しなくても、シート強度特に引裂強度が著しく低下し、このことからヘミセルロースの重合度が抄紙性におよぼす影響の重要なことを明らかにした。

本研究を行なうに当たって御懇切な御指導を賜った東京大学の右田伸彦教授、国策パルプ工業株式会社の軒原栄三博士に篤く謝意を表する。

（昭和35年10月、化学関係学協会連合会秋季研究発表会講演）

文 献

- 1) J. Saarnio, C. Gustafsson: Paperi Ja Puu, 35, 65 (1953)
- 2) S. Yllner, B. Enström: Svensk Papperstidn., 59, 229 (1956); 60, 549 (1957)
- 3) 福田祐作, 神庭晃, 畑中勉: 紙パ技協誌, 9, 491 (1955)
- 4) L. Jörgenson: Fundamentals of Papermaking Fibres, p. 107 (1958)
- 5) 戸田久昭, 木島常明; 紙パ技協誌投稿中(前報)
- 6) 戸田久昭, 木島常明; 織学誌投稿中(本研究第3報) (昭和34年10月, 化学関係学協会連合会講演)
- 7) 岡田元, 軒原栄三, 角祐一郎; 高分子実験学講座8, 高分子材料試験法II, p. 196 (1957)
- 8) 戸田久昭, 木島常明; 紙パ技協誌投稿中
- 9) J. K. Hamilton, E. V. Partlow, N. S. Thompson; Tappi 41, 803 (1958)
- 10) J. K. Hamilton, N. S. Thompson; Pulp Paper Mag. Can., 61, T-264 (1960)
- 11) R. L. Whistler, J. Bachrach, D. R. Bowman; Arch. Biochem., 19, 25 (1948)
- 12) R. L. Whistler, W. M. Corbett; J. Amer. Chem. Soc. 78, 1003 (1956)
- 13) R. Nelson, C. Schuerch; Tappi, 40, 419 (1957)
- 14) H. Richtzenhain, B. Abrahamsson, Svensk Papperstidn 57, 538 (1954)
- 15) 戸田久昭, 木島常明, 浜田忠平; 織学誌投稿中(本研究第4報) (昭和34年10月講演)

7 月号 主要目次

(新試験器の二)

- 近代工業における試験機測定器の役割——品質管理について……………遠 藤 将 三
 試験用 Coating m/c 及び Beating m/c について……………(松坂貿易KK)
 特許エー・ビー・グラフの機構性能について……………田 中 久 雄
 クラフトパルプの調成について(第1報)……………藤原宣陽・岡村武文
 種々の方法で測定した未晒パルプの蒸解度測定値間の比較……………戸田久昭・木島常明
 合成繊維の利用化に関する研究(第2報) タイプ8ナイロンによるナイロン紙の
 中間製造実験(その一)……………前松陸郎・井原庫逸・谷静男・元木嘉平・木村敬生
 紙の印刷適性の物理的考察(その二)……………太 田 節 三
 (その他数件、紙面の都合により差繰りの場合は御諒承願いたい)