晒パルプの透水特性に関与する諸因子について*

大久保克美**, 石川 久雄**, 沖 妙**

On the Factors Depressed the Permeability of Bleached Pulp Beds

Katsumi Okubo**, Hisao Ishikawa** and Tae Oki**

The fluent flow of water passing through bleached eucalyptus pulp beds was proved to be unexplainable with Darcy's law. The experimental results indicated that the characteristic permeability of the bleached pulp beds is promoted by the presence, of hemicellulose, especially low molecular hemicellulose, and carboxyl group in the pulp. The permeability remarkably changed by the content of hemicellulose and by the dissociation of carboxyl group to carboxylate. It was also found that the permeability of bleached pulp beds prepared after heating treatment significantly increases.

Mechanochemical interaction between cellulose and hemicellulose was also studied. The complex of methyl cellulose and xylan in an aqueous solution formed the coagulated precipitate by heating above the cloud point, while a dilute methyl cellulose solution became only cloudy. Filter paper cellulose · iodine complex in conc. $ZnCl_2$ solution gave a stronger blue colour than the complex of hemicellulose-rich bleached pulp and iodine. The blue colour disappeared by mild stirring. But, the colour of cellulose · iodine complex was more stable in the presence of hemicellulose.

From the facts described above, it is assumed that the conformational transition of an ordered complex of cellulose and hemicellulose present in bleached pulps increases the permeability of the pulp beds.

1. 緒 言

前報¹⁾で、ヘミセルロース含量が多い晒ホロセルロースパルプ (BLHP) 層は、その含量が比較的少ない BLKP 層と比べると、顕著な透水特性を示し、これら2つの晒パルプのけん濁液を加熱して作ったパルプ層は、透水特性を消失し、層中での水の流動は Darcy 則に従うことを報告した。また、透水特性が失われる温度範囲が、キシランのヘリックス構造がランダムコイル構造に転移する温度範囲と一致することから、2つの晒パルプ中のヘミセルロースは、おそらくヘリックス構造をとって繊維に吸着され、繊維の膨潤を促して繊維毛細管壁での水の流動を抑制する作用があるこ

とを考察した。

本報では、晒度の異なるユーカリパルプ (LP); LKP, LSP と LHP (ホロセルロースパルプ) の各パルプ層の透水性に及ぼすヘミセルロースの効果を、晒パルプのヘミセルロースとカルボキシル基の含量、ヘミセルロースの分子量分布、晒パルプけん濁液の pH、及びセルロースとヘミセルロースの相互作用から検討し、透水特性に関与する諸因子について考察した。以下、実験結果について報告する。

2. 実験の部

2.1 供試晒パルプの種類と分析

先報²⁾で述べた過酢酸気相漂白 (PA 漂白) 又は、

* 本報の研究成果は第 26 回日本木材学会大会で発表した (昭和 51 年 4 月、静岡)。本報をパルプ漂白に関する研究第 5 報とする。 ** 愛媛大学農学部, Faculty of Agriculture, Ehime University, Matsuyama

Table 1 Bleached pulp preparations

Kind of pulps	Multistage bleached pulps		Peracetic acid-bleached pulps in vapor-phase	
	Viscosity (cp)	Pentosan (%)	Viscosity (cp)	Pentosan (%)
LKP	11.0	16.4	12.1	17.0
	4.0	14.9	10.0	16.8
	2.6	12.1	8.3	16.6
			4.2	17.7
			2.7	13.5
LSP	11.9	5.29	11.8	5.08
	6.7	4.82	7.3	4.84
	3.6	4.71	6.7	4.70
	2.6	4.00	2.4	3.41
LHP	6.8	20.51	7.0	23.6
			4.0	21.4
			2.9	19.5

The content of carboxyl group in BLP was as follows;

LKP (8.3 cp), 0.016 mol/C₆ LSP (7.3 cp), 0.008 mol/C₆

LHP (7.0 cp), 0.031 mol/C₆ LKP (4.0 cp), 0.013 mol/C₆

LKP (4.2 cp), 0.018 mol/C₆

C₆ indicates hexose unit

Xylose/uronic acid of hemicellulose isolated from peracetic acid-bleached pulps with 5% KOH solution was as follows;

LKP (8.3 cp), 10.5 LSP (7.3 cp), 13.8 LHP (7.0 cp), 8.7

LHP : holocellulose pulp isolated from LCGP

Table 2 Conditions of multistage bleaching

	C	E ₁	H	D ₁	E ₂	D ₂
Temperature (C)	20	61	48	70	37	72
Consistency (%)	30	10~12	10~12	10~12	10~12	10~12
Time (min.)	60	120	180	240	120	240
pH*	2.9	11.2	10.7	10.5	10.0	9.9
Chemical addition (%)	3.5	3.5	1.4**	0.33***	0.5	0.13***
Brightness (%)	—	—	70.7	80.6	—	87.2

* : pH after bleaching

** : Available chlorine

*** : ClO₂

3 段漂白で、漂白剤の添加量を変えて粘度の異なる BLHP³⁾、BLKP 及び BLSP を作り、水、アセトン、エーテルの順で洗浄し、風乾したものを供試パルプ (白色度 80~92%) とした (Table 1)。酸化の程度を知るために、0.5% 晒パルプを含む Cupri ethylenediamine 溶液の粘度を 25°C で測定し、測定値の大小で晒度を表した。そのほかに、綿と沱紙 (東洋沱紙 No. 2)、又は 5% KOH 溶液抽出及び diborane 還元⁴⁾を行なった BLKP を供試した。また、Table 2 に示す条件で、 $\text{CE}_1\text{HE}_2\text{D}_1\text{E}_3\text{D}_2$ の多段漂白と仕上げ工程を行なった工場生産の BLKP も本実験に供した。晒パルプのヘミセルロース含量はペンタサン量で示し、カルボオキシ基は $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)$ 法⁵⁾で定量した。

2.2 晒パルプの分散性と透水性

水にけん濁した晒パルプ溶液は、ホモジナイザーで軽く解繊し、HCl で pH 2.0 とした。次いで、NaOH で任意の pH に調節し、同じ pH を示す水で洗浄したのち、pH を調節した水 2 l に晒パルプ 10 g が含まれるけん濁溶液を調製した。分散性は、上記の晒パルプけん濁液 50 ml を目盛を入れた大型の試験管にとり、同じ回数上下に振って 20°C で 24 時間静置し、沈降容積の多少から判断した。また、前報¹⁾で述べた透水性測定装置に晒パルプけん濁液 250 ml をとり、20°C で流速を一定にして透水し、パルプ層の容積の多少から透水性の良否を調べた。

2.3 ヘミセルロースの調製

晒パルプは窒素気流中で室温で 6 時間、2 回繰り返し 5% KOH 溶液で抽出し、全アルカリ抽出液を HCl 酸性とし、過剰のアルコールを加えて粗製のヘミセルロースを沈降させた。次いで、熱水に溶し、アセトンを加えて析出させる方法を繰り返して得た精製ヘミセルロースは、アセトン、エーテルで洗浄し、減圧乾燥した。

ヘミセルロースは、5% H_2SO_4 溶液を使って 15 時間煮沸水槽中で加水分解した。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で中和し、沱過後、Amberlite IR-120 樹脂カラムを通じ、減圧濃縮した加水分解濃縮液は、PPC 法〔ブタノール・酢酸・水 (4:1:5 V/V) 混液で 3 回繰り返し展開〕で展開し、“aniline hydrogen phthalate で検索し、フェノール・硫酸法で生成糖を定量した。

2.4 ヘミセルロースのゲル沱過

1% ヘミセルロース溶液、又は 1% キシランと 0.2% メチルセルロース (林純薬工業 K. K 製メチルセルロース 400) の混液 4 ml は、Sephadex G100 (4.5 × 29.5 cm 又は 3 × 28.5 cm) カラムを使って水でゲル沱過し、10 ml ごとに分画した。各流出液中に含ま

- A : BLHP (7.0 cp)
 B : BLHP (7.0 cp) treated with 5% KOH
 C : BLHP (7.0 cp) treated with 12.5% peracetic acid at 90° for 3 hrs
 D : BLKP (12.1 cp)
 E : BLKP (8.3 cp)
 F : BLKP (2.7 cp)

Fig. 1 Changes of sedimentation volume of suspended pulps by pH

れる多糖類はフェノール・硫酸法で比色定量して、多糖類の分子量分布曲線を求めた。

2.5 メチルセルロース溶液の曇点

0.2% メチルセルロース溶液と 0.2% キシラン溶液の割合を変えた混液の粘度を 20°C で測定する傍ら、任意の温度で加熱したときの混液の粘度と濁度 (470 nm での吸光度) から曇天付近における溶液の状態変化を調べた。

2.6 綿繊維、沱紙及び晒パルプの ZnCl_2 濃厚溶液の沃素による呈色

80% ZnCl_2 溶液 5 ml に沱紙又は晒パルプ 25 mg を溶した溶液に、0.5% I_2 と 5% KI を溶した ZnCl_2 (80%) 溶液の一定量を加えて呈色させ、620 nm における吸収の吸光度を測定した⁶⁾。同時に、スターラーでゆっくり攪拌して経時的に変化する呈色溶液の吸光度を測定した。

晒パルプ、又は沱紙とキシランを溶解した ZnCl_2 (80%) 溶液に、大量の水を加えて析出する再生繊維は、水洗して ZnCl_2 を除去し、透析後、アセトン、エーテルの順で脱水、洗浄した。また、再生繊維を 5% KOH 溶液で抽出し、アルカリ抽出前後の繊維を 72% 硫酸法で加水分解し、生成糖を 2, 3 で述べた方

- A : LHP (2.9 cp)
 B : LHP (2.9 cp) treated at 95°C for 2 hrs.
 C : peracetic acid-bleached LKP (2.7 cp)
 D : multistage bleached LKP (2.6 cp)
 E : peracetic acid-bleached LKP (2.7 cp) treated at 95°C for 2 hrs
 I : multistage bleached LSP (3.6 cp)
 II : peracetic acid-bleached LSP (2.4 cp)
 III : multistage bleached LSP (3.6 cp) treated at 95°C for 2 hrs

Fig. 2 Relationship between volume of bleached LP beds and permeation velocity

- A : multistage bleached LP
 B : peracetic acid-bleached LP
 * : BLP treated with 5% KOH

Fig. 3 Relationship between volume of bleached LP beds and permeation velocity

法で定量した。

3. 結 果

3.1 晒パルプの分散性

晒パルプの分散性は、けん濁液の pH によって著しく変化した。24 時間静置後の BLHP と BLKP の沈降容積は、中性付近で最少となり、酸性側で最も大きな沈降容積を与えた (Fig. 1)。BLHP を 5% KOH 溶液で抽出してヘミセルロースの一部を除去するか、又は BLHP けん濁液を加熱すると、晒パルプの沈降容積は著しく増加した。BLHP は BLKP よりは分散しやすく、沈降容積は少なかった。BLKP の沈降容積は、晒度が進むと、僅かではあるが増加し、分散性が低下する傾向が認められた。

3.2 晒パルプ層の透水性

流速を変えて透水したときの晒パルプ層の容積から透水性を調べた結果、晒パルプの種類に関係なく、流水速度とパルプ層の容積の間に直線関係は認められなかった (Fig. 2)。パルプ層の透水性は、漂白法及び晒度の違いよりは、パルプの種類によって著しく変化

した (Fig. 2, Fig. 3)。一定量をけん濁した BLHP (1.25 g/250 ml) が最少のパルプ層容積を与え、BLKP, BLSP の順に流水中に形成されるパルプ層の容積は増加した。晒パルプけん濁液を 95°C で加熱するか、又は晒パルプを 5% KOH 溶液で抽出処理すると、パルプ層の透水性は向上し、より多いパルプ層の容積を示した (Fig. 2, Fig. 3)。アルカリ抽出前後の晒パルプ層の容積変化は、BLHP, BLKP, BLSP の順に減少した。また、pH の変化による晒パルプ層の容積変化は、晒度の違いによるその容積変化よりは顕著であった (Fig. 3, Fig. 4)。しかし、diborane で BLHP に含まれるカルボキシル基を $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基に還元すると、晒パルプ層は良い透水性を示し、流水の pH を変えてもほぼ一定の値を与えた (Fig. 4)。

3.3 晒パルプの分析結果

ペントサン含量で表した晒パルプ中のヘミセルロースの量は、BLHP > BLKP > BLSP の順に減少した (Table 1)。LSP を除く 2 つの晒パルプでは、パルプ粘度が同じ場合、3 段漂白よりは PA 漂白した晒パルプの方がヘミセルロース含量はやや多かった。また、各パルプのこの量は晒度が進むと減少した。

Permeation velocity : 250 ml/hr

A : LHP (2.9 cp)

B : LHP (2.9 cp) treated with 5% KOH

C : LHP (2.9 cp) reduced with borane

D : peracetic acid-bleached LKP (2.7 cp)

E : multistage bleached LKP (2.6 cp)

F : multistage bleached LSP (2.6 cp)

G : peracetic acid-bleached LSP (2.4 cp)

Fig. 4 Relationship between volume of BLP and pH

晒度がほぼ同じ晒パルプ中のカルボキシル基含量は BLHP > BLKP > BLSP の順に少なく、パルプ多糖類を全部ヘキソサンとして求めた晒パルプのヘキソス単位当りのこの量は、0.008~0.031 モルの範囲内にあった。

晒パルプを 5% KOH 溶液で抽出して得たヘミセルロースの分子量分布は、パルプの種類、漂白法及び晒度によって変化した (Fig. 5~Fig. 8)。低分子区分のヘミセルロースは BLHP > BLSP > BLKP の順に多く含まれており、同じ方法で漂白した場合には、晒度が進むほど、低分子区分の量が増加する傾向が認められた。また、ヘミセルロースの構成糖中、キシロース：ウロン酸（主にガラクトウロン酸）は、粘度がほぼ同じ晒パルプでは 8.7~13.8 であって、BLHP がウロン酸が最も多く含まれていた (Table 1)。

3.4 メチルセルロース・キシラン混合溶液の粘度と曇点

0.2% メチルセルロース 溶液と 1% キシラン溶液の混合割合を変えて作った溶液の粘度は、個々の多糖溶液の粘度から算術平均して求めた値より高い粘度を与えた (Fig. 9)。

Fig. 5 Elution patterns of gel filtration of hemicellulose isolated from BLKP (Sephadex G-100 column 3×28.5 cm)

Fig. 6 Elution patterns of gel filtration of hemicellulose isolated from BLKP (Sephadex G-100 column 3×28.5 cm)

Fig. 7 Elution patterns of gel filtration of hemicellulose isolated from BLSP (Sephadex G-100 column 3×28.5 cm)

Fig. 8 Elution patterns of gel filtration of hemicellulose isolated from BLSP (Sephadex G-100 column 3×28.5 cm)

Fig. 9 Viscosity of the mixtures of methyl cellulose (MC) and xylan solutions at 20°C

混合溶液を加熱すると、メチルセルロース単独溶液の場合と同じく曇点現象を起こし、溶液の濁度は急上昇するのに対し、粘度は曇点より少し低い温度範囲から著しく低下し、曇点以上では粘度降下は緩慢となった (Fig. 10)。しかし、メチルセルロース溶液と違って、曇点以上でコロイド状の沈殿が析出する混合溶液の濁度は急速に減少した。2つの多糖類の混液を Sephadex G 100 カラムを使って水でゲル濾過した結果、メチルセルロース及びキシランの場合では認められなかった位置に新しいピークをもつ分子量分布曲線を与え、

混合割合を変えると、ピークの高さが変化することがわかった (Fig. 11)。

3.5 沱紙及び晒パルプの 80% ZnCl_2 溶液の沃素による呈色とその安定性

綿繊維、沱紙及び晒パルプを溶解した ZnCl_2 濃厚溶液は沃素によって青色に呈色し、470 nm と 620 nm に吸収が認められた。このうち、470 nm は沃素の吸収であった。620 nm における青色吸収の吸光度は、沱紙及び綿繊維では晒パルプを使ったときよりは大きかった (Table 3)。また、ヘミセルロース含量の多い晒パルプほど、沃素による呈色は弱かった (Table 1, Table 3)。

A : 0.2% methyl cellulose solution

B : mixture (1 : 1) of 0.2% methyl cellulose and 1% xylan solutions

C : 1% xylan solution

Fig. 10 Changes of viscosity and transmittance of polysaccharide solutions by heating

ZnCl_2 濃厚溶液中ではヘミセルロース (キシラン) は沃素によって呈色しなかった。スターラー上で軽く攪拌すると、沱紙及び晒パルプ溶液の沃素による呈色は次第に腿色し、腿色速度は、沱紙の ZnCl_2 濃厚溶液では沱紙、キシラン又は BLHP の ZnCl_2 溶液の場合より早かった (Table 4)。沱紙とキシランを溶

- A : methyl cellulose
 B : hemicellulose isolated from LHP (7.0 cp) with 5% KOH
 C : mixture of methyl cellulose and hemicellulose solutions (1 : 2)
 D : mixture of methyl cellulose and hemicellulose solutions (2 : 1)

Fig. 11 Elution patterns of gel filtration of polysaccharides (Sephadex G-100 column 3×28.5 cm)

した ZnCl_2 溶液に水を加えて析出させた再生繊維には、キシランが約5% 吸着されていた。これを室温で5% KOH 溶液で6 時間2 回繰り返し抽出した繊維残査中には、キシランはほとんど検出されなかった。しかし、BLHP の ZnCl_2 濃厚溶液から分離した再生繊維をアルカリ処理した場合には、処理前の晒パルプ中のヘミセルロース含量 (23.6%) の約 1/2 が残存して

いた。

3.6 多段漂白した工場生産 BLKP の分析結果

$\text{CE}_1\text{HD}_1\text{E}_2\text{D}_2$ の6 段漂白と仕上げの工程を経て工場生産された C, H, D_2 と、仕上げの各工程の BLKP を使って 透水試験した結果、漂白工程が進むほど、パルプ層の容積は減少し、パルプ層の透水性は次第に Darcy 則に反するようになった (Fig. 12)。また、5% KOH 溶液処理でパルプ層の透水性は向上した。アルカリ処理前後のパルプ層の容積の差は、漂白の後段ほど著しかった。パルプの粘度とヘミセルロース含量は、H 工程を除けば漂白が進むほど減少した。それに反し、カルボキシル基の量は増加した (Table. 5)。

Table 3 Absorbancy of cellulose-iodine complex in zinc chloride solution at 620 nm

Cotton fiber	0.88~0.92
Filter paper	0.92
BLHP (7.0 cp)	0.38
BLKP (8.3 cp)	0.64
BLSP (7.3 cp)	0.80

BLP : peracetic acid-bleached LP in vapor-phase.

The absorbancy was measured by adding a definite amount of iodine solution into 0.5% cellulose in 80% zinc chloride solution.

Table 4 Changes of absorbancy of cellulose-iodine complex in zinc chloride solution (620 nm) by mild stirring

	Time of stirring (hr)					
	0	1	2	3	0*	3*
0.5% Filter paper solution	0.90	0.65	0.13	0.07	0.76	0.03
Mixture of 0.5% filter paper cellulose and 2% xylan (5 : 2)	0.99	0.90	0.75	0.56	0.80	0.42
0.5% LHP (7.0 cp) solution	0.40	0.36	0.32	0.29	0.35	0.20

*: After stirring for 3 hr, a definite amount of iodine solution was added into decolorized cellulose-iodine complex solutions, and the mixture was stirred for 3 hr.

- I : BLKP in chlorine stage
 II : I treated with 5% KOH
 III : BLKP in hypochlorite stage
 IV : III treated with 5% KOH
 V : BLKP in Cl_2O stage (D_2 stage)
 VI : V treated with 5% KOH
 VII : BLKP in washing stage after bleaching
 VIII : VII treated with 5% KOH

Fig. 12 Relationship between volume of BLKP beds and permeation velocity

80% ZnCl_2 溶液に溶解した晒パルプの沃素による呈色の吸光度は余り差はなく、攪拌による退色速度は、後段の工程で得た晒パルプほど緩慢であった。また、ヘミセルロース中の低分子区分の量は、後段の工程で得た晒パルプほど、増加する傾向が認められた (Fig. 13)。

4. 考 察

4.1 晒パルプの透水性に及ぼすヘミセルロースの影響

粘剤として的高分子溶液の抄紙工程での役割は、すき網上での繊維けん濁液の汙水速度と繊維の分散性を調節することによって良好な地合を形成させ、紙力を増すことにあるといえる⁷⁾。晒パルプの分散性と透水

- I : BLKP in chlorine stage
 II : BLKP in hypochlorite stage
 III : BLKP in Cl_2O stage (D_2)
 IV : BLKP in washing after bleaching

Fig. 13 Elution patterns of gel filtration of hemicellulose isolated from BLKP with 5% KOH (Sephadex G-100 column $4.5 \times 29.5\text{cm}$)

性は、パルプ化及び漂白の各工程と処理条件によって変化し、パルプシートの地合と強度に大きな影響を与える。この場合、パルプ中のヘミセルロースが粘剤としての役割をはたすといわれているが、その機構についてはなお不明の点が多い。

前報¹⁾で、ヘミセルロースはパルプ繊維の膨潤を助け、パルプ層の密度を増し、繊維間の毛細管壁付近の水の流動を拘束するために、パルプ層は透水特性を示すことを明らかにした。また、一定量のパルプけん濁液から作った、パルプ層の容積と流速との間に相関関係がある場合には、パルプ層における水の流速は、Darcy 則に従うことを述べた。

種類を異にする晒パルプの分散性と透水性を調べた結果、これらの性質は、晒パルプのヘミセルロース含量によって大きな影響をうけることが、BLHP, BLKP 及び BLSP のけん濁液を静置したときの沈降容積と透水時のパルプ層の容積の違いからわかる (Fig. 1, Fig. 2)。このことは、5% KOH 溶液処理で晒パルプのヘミセルロースの一部分を除去すると透水性が向上し、パルプ層の容積が増すことから裏付けられる (Fig. 3)。流水の pH の変化によって、各晒パルプ層の透水性が著しく変化することと diborane で BL-HP 中のカルボキシル基を $-\text{CH}_2\text{OH}$ に還元すると、パルプ層の透水性が良くなり、pH の影響をほとんど受けなくて、パルプ層が一定した容積を与えることか

Table 5 Analytical results of multistage bleached LKP

	C	H	D ₂	Washing after bleaching
Pentosan in BKLP (%)	14.07	12.66	13.57	12.14
Pentosan in BLKP after treating with 5% KOH solution	9.07	8.13	8.46	8.24
Viscosity of BLKP (cp)	7.5	4.9	5.5	5.2
Carboxyl content in BLKP (mmole/hexose unit)	10.2	12.0	14.0	8.7
Lignin in BLKP (%)	1.30	0.52	0.0	0.0
Brightness of BLKP (%)	—	70.7	80.6	87.2
Absorbancy of pulp-iodine complex in zinc chloride sol.	0.64	0.66	0.65	0.64

The absorbancy at 470 nm was measured by adding a definite amount of iodine solution into 0.5% pulp in 80% zinc chloride solution.

ら、ヘミセルロース含量のほかに、カルボキシル基の量とその基の解離が、晒パルプ層の透水性に大きく関与していることがいえる (Fig. 4)。そのほか、漂白法の違いと晒度も寄与の程度は少ないが、透水性に影響を与えた (Fig. 3)。この場合、上に述べた透水特性に関与する因子以外に、ヘミセルロース中の低分子区分の量も透水性に影響を与えることが考察される (Fig. 5~Fig. 8)。しかし、この効果は弱く、同じ種類の晒パルプで晒度を異にした場合、他の因子による影響が大きく関与するためか、低分子区分のヘミセルロース量とパルプ層の透水性との間には必ずしも一定した関係を見出し得なかった (Fig. 3, Fig. 5~Fig. 8)。

4.2 セルロースとヘミセルロースの協同的相互作用

ポリメタクリル酸及びポリエチレングリコールの各水溶液を混合すると、2つの高分子からなる複合体を形成し⁹⁾、高分子間で相互作用すると、結合に伴って激しい conformation 変化を起こす⁹⁾。この conformation をマクロなスケールで観察出来れば、高分子間の conformation 形成が溶液の物性変化に与える効果をメカノケミカル的に考察することが可能となる。生成複合体が均一系でなくても、特有な物性変化が認められれば、複合体形成の効果を知ること出来る。晒パルプけん濁液を加熱すると、晒パルプ層の透水性が著しく変化する¹⁾ (Fig. 2)。この現象を解釈する一つの手法として、水溶液中におけるメチルセルロース

とキシランの相互作用を調べた結果、2つの多糖類の混合溶液は単独溶液よりは高い粘性を示し、ゲル透過で複合体に相当する新しいピークをもつ分子量分布曲線を与えた (Fig. 9, Fig. 11)。また、混合溶液は、曇点付近でメチルセルロース単独溶液ではみられなかった凝集、沈殿を起こしたことは、メチルヘミセルロースとキシランの複合体が加熱によって集合して疎水性が増すため、析出したものと考えられる。

セルロースが ZnCl₂ 濃厚溶液中でヘリックス構造をとり、アミロースと同じように、沃素によって青色に呈色し、加熱によって呈色が可逆的に変化することは、安部⁶⁾によって報告されている。綿及び沱紙の場合と同じく、晒パルプは ZnCl₂ 濃厚溶液中で沃素によって青色に呈色し、ヘミセルロース含量の多い晒パルプほど呈色は弱く、ヘミセルロースは呈色しなかった (Table. 3)。このことは、ヘミセルロース含量が多い晒パルプほど、ZnCl₂ 溶液中でパルプセルロースはヘリックス構造をとり難いことを示唆している。また、沱紙と比べて晒パルプの沃素による呈色が攪拌によって退色されにくいことから、ZnCl₂ 濃厚溶液中で一度とられるセルロースのヘリックス構造は、ヘミセルロースの存在で安定化されることを示す (Table. 4)。沱紙とキシランを溶した ZnCl₂ 濃厚溶液から単離した再生繊維は、キシランを吸着し、熱水抽出してもキシランはほとんど溶出されないが、5% KOH 溶液で完全に抽出されることから、セルロースとキシ

ランは弱い結合をとる複合体を形成するものと考えられる。同じ方法で BLHP の ZnCl_2 濃厚溶液から単離, 5% KOH 溶液で抽出処理した再生繊維残査には, 晒パルプ中の約半分のヘミセルロースが含まれていたことから, BLHP 中にはセルロースとより強く結合したヘミセルロースが存在することがわかる。

以上述べた2つの結果から, 均一系ではセルロースとヘミセルロースは協同的相互作用によって複合体を形成することが考えられる。戸田ら¹⁰⁾が BSP 及び BKP の抄紙性を比較検討した結果, パルプ中のアルカリ易溶性ヘミセルロース含量, 特にウロン酸含量がパルプの膨潤性と密接な関係をもつことを認められている。おそらく, 繊維の表面又は非結晶領域に存在するヘミセルロースの一部分は, セルロース分子と何等かの複合体を形成し, 加熱によって起こるヘミセルロースとセルロースの複合体の conformation の変化が, 晒パルプの物性, 例えば膨潤性に大きな変化をもたらすことが考えられる。

4.3 多段漂白した工場生産 BLKP の透水性

工場生産された BLKP の透水性を, 漂白各工程の晒パルプを使って調べた結果, C, H, D_2 と漂白が進むほど, パルプ層の透水性は低下し, Darcy 則に従わない水の流動が起こることがわかる (Fig. 12)。Table 5 と Fig. 12 に示す結果から, パルプ層の透水性を抑制する因子には, 各工程の晒パルプのヘミセルロース及びカルボキシル基の量の違いによるよりは, C と H の工程では, パルプのリグニン含量, D_2 と仕上げる工程ではヘミセルロースの低分子区分の量が大きく関与するとみるのが妥当であろう。

5. 結 論

晒度を異にするユーカリの BLHP, BLKP 及び BLSP の各パルプ層における透水性を調べ, ヘミセルロースの含量及び性状が透水性に及ぼす効果について検討した結果, 各晒パルプ層の透水性は, ヘミセルロース

含量及びカルボキシル基の量と解離によって大きな影響を受けることがわかった。また, 同じ粘度を示す晒パルプでは, ヘミセルロースの低分子区分の量が多いものほど, パルプ層の透水特性が認められた。

加熱して起こるメチルセルロースとヘミセルロースの混合溶液の曇点現象, ZnCl_2 濃厚溶液に溶した晒パルプの沃素による呈色とその安定性に関する実験の結果, 溶液中でセルロースとヘミセルロースは協同的相互作用で複合体を形成し, この conformation の変化が溶液の物性に著しい変化をもたらすことがわかった。おそらく, 晒パルプ中の一部のヘミセルロースもセルロースと相互協同作用して, 複合体を作り, 加熱によるパルプ層の透水性の向上にこの conformation の変化が関与するであろうことが考察された。

(受付 51-3-19)

文 献

- 1) 大久保克美, 石川久雄, 沖 妙: 紙パ技協誌, 29, 445 (1975)
- 2) 大久保克美, 石川久雄: 木材誌, 20, 127 (1974)
- 3) B. Leopold: Tappi, 44, 230 (1961)
- 4) B. L. Browning: Methods of Wood Chemistry, Vol. 2, Interscience Publishers (New York), 1967, p. 686
- 5) ibld., p. 458
- 6) T. Abe: Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 661 (1958)
- 7) S. Inokawa: Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1473, 1476 (1960)
- 8) I. M. Papisov, A. D. Antipina, V. A. Kabanov: Dokl. Acad. Nauk USSR, 191, 399 (1971), cf. 長田 義仁, 化学の領域, 25, 625 (1971)
- 9) 長田 義仁, 齊勝 裕, 日化, 171, 175 (1976)
- 10) 戸田久昭, 木島常明, 浜田忠平: 紙パ技協誌, 15, 109, 255, 322 (1961)