サーモメカニカル繊維の酸素・アルカリ蒸解*

香川大学農学部 十河村男, 幡 克美, 山崎 徹

Oxygen Alkali Cooking of Thermomechanical Fiber

Murao Sogo, Katsumi Hata and Toru Yamasaki

Faculty of Agriculture, Kagawa University

Japanese red pine wood was made into thermomechanical fiber (TF), and then TF was cooked three-times with oxygen and alkali to obtain pulp for paper making, namely TF-OAP (cf. **Fig. 1**). On the other hand, two kinds of pulp, namely, TF-D-OAP and TF-P-OAP were prepared by the single-stage oxygen-alkali cooking, respectively, of the chlorinedioxide-pretreated TF and the peracetic acid-pretreated TF (cf. **Table 1**, **Fig. 2, 3**). The chemical and physical properties of these pulps were examined, and were compared with those of kraft pulp (KP) and holocellulose pulp (HP) from wood chip and those of kraft pulp (TF-KP) from TF (cf. **Table 2**, **Fig. 4-7**, **Photo. 1, 2**).

TF-OAP having brightness of 40 and kappa number of 41 was obtained in yield of 50.3% based on wood. Polymerization-degree of the pulp was approximately half of that of TF-KP. TF-OAP showed the lateral order distribution curve having only one peak in a region of considerably low order. TF-OAP required much less refining energy with PFI mill to reach a given freeness than did the other pulps. Water retention value of the beaten TF-OAP was higher than that of the beaten TF-KP, and much lower than that of the beaten HP. Partial mechanical-damage of fiber of the beaten TF-OAP was observed by the S. E. microphotographs of the hand sheet surface. All of the strengths, especially tear and zero-span breaking, of TF-OAP were lower than those of TF-KP.

TF-D-OAP and TF-P-OAP contained less residual lignin, and the yield, brightness, polymerization-degree, and strengths of them were much higher than those of TF-OAP. These pulps were higher for breaking, burst, and folding strengths and lower for tear and zero-span breaking strengths. These results might be attributed to the selective and uniform delignification of the pretreated TF, as compared with the delignification of TF in the oxygen-alkali cooking stage.

Strength properties of TF-KP were inferior to those of KP, suggesting the thermomechanical treatment in this experiment inflicted considerable physical and chemical damages to the fiber. On the production of TF-OAP, accordingly, it is important to prepare TF of better properties.

HP had superior breaking and burst strengths, although had poorer folding and tear strengths, in comparison with the strength of KP.

* 酸素・アルカリ法によるパルプの製造及び精製に関する研究 (第 11 報)

1. 結 言

酸素・アルカリ法 (OA) 蒸解によって良質のパルプを得ようとする場合、木材チップをあらかじめ細片化ないし粗解繊しておく必要がある。そのために近藤ら¹⁾²⁾ はアスプルンドパルプ, Marton ら³⁾ はサーモメカニカル繊維 (TF) の OA 蒸解について研究し, 著者ら^{4)~6)} はソーダ法 SCP, 中性亜硫酸法 SCP, 通常使用されるものよりも薄い木材チップの OA 蒸解について研究した。また, OA 蒸解の際, 反応系に溶出したリグニンその他の成分は更に酸化分解して有機酸になるため, 蒸解の比較的初期に反応系の pH が低下し, 以後の脱リグニン反応は緩慢になり, 1 段 OA 蒸解での脱リグニン反応にはある限界がみられることを指摘した^{6)~8)}。

ここでは, 反応系の pH 低下を避けながら脱リグニン反応を促進させるために TF の 3 段 OA 蒸解を行ない, 更にリグニン量の少い製紙用パルプの取得を目標として, TF を二酸化塩素 (D), あるいは過酢酸 (P) で処理した後, OA 蒸解を行ない, 得られたパルプの品質, 特に繊維の微細構造と紙葉強度について知見を求め, クラフトパルプやホロパルプと比較した。

2. 実 験

2.1 サーモメカニカル繊維 (TF) の調製

アカマツ風乾チップを 20 時間水に浸漬, 遠心脱水後, 研究用デファイブレーターで 160°C, 3 分間スチーミング, 同温度で 30 秒間解繊, 水洗, 風乾して TF を調製した。排液 pH は 4.4 であった。TF の篩分試験結果は, ~24 mesh (72.5%), ~42 mesh (10.3%), ~80 mesh (4.9%), ~200 mesh (12.3%) であり, 剛直な結束繊維状物が大部分を占めていた。収率 93.5%, リグニン (硫酸法) 24.2%, ペントーザン 12.8%, マンナン 10.0%。

2.2 TF の 3 段 OA 蒸解 (TF-OAP の調製)

TF を 3 段 OA 蒸解して TF-OAP を調製した。TF に対する (NaOH+MgCO₃) 添加率は, 第 1 段 (15+2)%, 第 2 段 (10+1.6)%, 第 3 段 (5+1.3)% で, 1 段, 2 段蒸解後のパルプは水洗, 風乾後, 次段の OA 蒸解に付した。各段ともパルプ濃度 10%, O₂ 初圧 7 kg/cm², 回転釜で 120°C, 1.5 時間蒸解した。なお, 回転釜内容積/(パルプ+アルカリ液)=2(V/W)を保った。

2.3 TF の二酸化塩素 (D) あるいは過酢酸 (P) 処理

二酸化塩素溶液は, 亜塩素酸ソーダ水溶液に酢酸を

加えて調製 (pH 4.0), 処理に供した。過酢酸溶液は, 無水酢酸と過酸化水素液から調製し, NaOH で pH 2.2 あるいは pH 4.0 にして処理に供した。パルプ濃度 10%, 70°C, 1 時間処理後, 水洗, 風乾した。これらの処理の結果は Table 1 に示した。

2.4 D あるいは P 処理した TF の OA 蒸解 (TF-D-OAP, TF-P-OAP の調製)

(NaOH+MgCO₃) 添加率は, D 処理した TF に対し (20+2)%, P 処理した TF に対し (25+2)% とした。回転釜内容積/(パルプ+アルカリ液)=2(V/W), パルプ濃度 7%, O₂ 初圧 7 あるいは 11 kg/cm², 回転釜で 120°C, 1.5 時間蒸解, TF-D-OAP あるいは TF-P-OAP を調製した。

2.5 クラフトパルプ (KP, TF-KP), ホロパルプ (HP) の調製

比較のために, アカマツチップと TF をクラフト蒸解し, KP と TF-KP を調製した。活性アルカリ添加率, 液比は, チップで 20%, 1:6, TF で 18%, 1:8, 共に硫化度 21% であり, 170°C, 1.5 時間蒸解した。

ホロパルプ (HP) は, アカマツチップから F 田らの方法⁹⁾ に準じて調製した。ただし, 脱リグニン後の解繊時に, アルカリは使用しなかった。

2.6 分 析 法

ペントサンは Kullgren-Tyden 法¹⁰⁾, マンナンは Schorger 法¹⁰⁾, Kappa 値は TAPPI 標準法¹¹⁾, パルプシートの白色度は Hunter 反射率計で常法¹¹⁾によって測定した。パルプ中のカルボキシル基は祖父江らの方法¹²⁾, 重合度は 2 段階溶解法によって脱リグニン試料を CED 液に溶解し¹³⁾, 田島の方法¹⁴⁾に従って $[\eta]$ から算出した。結晶領域量は脱リグニン試料を 5 N-硫酸による加水分解法¹⁴⁾によった。ラテラルオーダー分布は西村らの方法¹⁵⁾によって脱リグニン試料をアルコールシス後, 2, 4, 6, (7), 8, 10, 12% NaOH 処理することによって求めた。パルプの叩解には PFI ミルを使用, 保水度は遠心法¹¹⁾, シートの強度試験は先報⁶⁾と同様に行なった。シートの表面及び破断部について, 金蒸着後 MSM-4 S 型走査電顕 (傾斜角 30°, 電子線加速電圧 10 kV) による観察を行なった。

3. 結果と考察

3.1 TF の 3 段 OA 蒸解

OA 蒸解において溶出したリグニンその他の成分は, 二次的に酸化分解して有機酸になる。その際, 酸素の消費は勿論, 有機酸の中和のため蒸解液の pH 低下が起り, 以後の脱リグニン反応は緩慢になる⁶⁾⁷⁾。従

Table 1 D- or P- treatment of TF and then oxygen-alkali cooking

Pulping No.	Specimen	D- or P- treat. *			Oxygen-alkali cooking **	
		Reagent on TF	pH of liquor	Yield on TF	O ₂ at 20°C	Yield on wood
		%		%	kg/cm	%
1	TF-D-OAP ₁	D 10	4.0	96.7	7.0	61.8
2	TF-D-OAP ₂	D 15	4.0	94.1	7.0	57.1
3	TF-D-OAP ₃	D 20	4.0	91.6	7.0	53.6
4	TF-D-OAP ₄	D 20	4.0	91.6	11.0	54.7
5	TF-P-OAP ₁	P 10	2.2	94.4	7.0	59.5
6	TF-P-OAP ₂	P 20	2.2	90.7	7.0	55.3
7	TF-P-OAP ₃	P 30	2.2	86.0	7.0	51.4
8	TF-P-OAP ₄	P 10	4.0	95.4	7.0	60.9
9	TF-P-OAP ₅	P 20	4.0	94.3	7.0	56.9
10	TF-P-OAP ₆	P 30	4.0	91.8	7.0	54.4
11	TF-P-OAP ₇	P 40	4.0	89.8	7.0	52.9
12	TF-P-OAP ₈	P 40	4.0	89.9	11.0	53.6

* TF consistency 10%, 70°C, 1 hr.

** Pulp consistency 7%, 120°C, 1.5 hrs., (NaOH+MgCO₃):(20+2)% on D-treated TF; (25+2)% on P-treated TF, Rotary autoclave capacity/(Pulp+Alkali liquor)=2(v/w)

って、一度溶出したリグニンなどはその都度可及的に反応系外を除き、一方、新アルカリ液と酸素が繊維のリグニン部分に作用しうるように努める必要がある。このような主旨に沿って、全 NaOH 添加率を TF に対して 30% とし、3 段 OA 蒸解して TF-OAP を調製した。3 段 OA 蒸解における収率と Kappa 値は **Fig. 1** の通りであり、収率は同 Kappa 値のソーダ法 SCP の OA 蒸解結果よりも優れるものの、Kappa 値は 3 段 OA 蒸解後でも 41 であって、OA 蒸解による脱リグニンには実際上ある限界が示唆された。この脱リグニンに限界がみられることについては今後詳細に研究する必要があるが、原木繊維細胞中のリグニンの分布に起因し、OA 蒸解では二次膜内のリグニンの溶脱が困難なことも予想される。なお、TF の 3 段 OA 蒸解は、連続 OA 蒸解の基礎資料になりうるもので、今後蒸解温度、時間、アルカリ量、酸素圧について詳細に検討する必要がある。

Fig. 1 Three-times oxygen-alkali cooking of TF

In each cooking, consistency 10%, O₂ 7 kg/cm², 120°C, 1.5 hrs. (NaOH+MgCO₃)/TF = (15+2)% in 1 st, (10+1.6)% in 2 nd, and (5+1.3)% in 3 rd cookings

Fig. 2 Kappa no., brightness and degree of polymerization vs. yield of TF-D-OAP

3.2 TF の D, P 処理——OA 蒸解

リグニンを選択的に攻撃する D, P あるいは中性亜硫酸ソーダでブナ木粉を処理すると, その後の OA 蒸解時の脱リグニン反応が促進されることについて, 先に報告した⁷⁾。ここでは TF を D あるいは P で前処理 (Table 1 参照), その後 OA 蒸解して TF-D-OAP, TF-P-OAP を調製した。その結果は Fig. 2, 3 に示したごとく, D では 20%, P では 30% 添加して前処理, OA 蒸解すれば Kappa 価 20 以下のパルプを比較的収率よく得ることができ, 白色度や重合度の点でも前処理の効果がみられた。なお, P 処理時の pH は, その後の OA 蒸解で得られるパルプの品質に影響し, 白色度や重合度のうえで pH 2.2 よりも pH

Fig. 3 Kappa no., brightness and degree of polymerization vs. yield of TF-P-OAP

pH of P-treating liq. : 4.0 ———
2.2 - - - -

4.0 で好ましい結果がみられた。島田ら¹⁶⁾はチップを P で蒸解する際の最適 pH が 3 前後であることを報告しており, 本実験のような前処理としての P 処理でも近似した結果が示された。また, OA 蒸解時の酸素圧を増加すると, TF-P-OAP では収率, 白色度, 重合度の向上がみられ, Broden がカバ材の OA 蒸解で認めた結果¹⁷⁾と同様であった。しかし, TF-D-OAP では重合度の低下が示された。

Table 2 Yield and properties of pulps

Pulp	Yield on wood	Kappa no.	Bright-ness	D P*	Cryst. region*	Pento-san	Mannan	Carboxyl group**
	%				%	%	%	mM
TF-OAP	50.3	41	40	620	81.7	8.1	5.3	15.5
TF-D-OAP ₃	53.6	16	48	1,210	80.7	8.6	8.4	14.1
TF-P-OAP ₃	51.4	13	55	1,060	79.0	8.9	8.8	13.8
TF-KP	45.8	26	24	1,190	84.2	9.1	9.1	4.7
KP	46.4	20	22	1,620	85.4	8.8	9.0	3.3
HP	64.0	12	77	1,550	77.0	13.2	8.4	28.3

* in holocellulose ** in pulp of 100 g

3.3 パルプの一般的性質

上記の結果得られたパルプの一部について、収率、Kappa 価その他の性質をしらべ、TF-KP, KP, HP と比較し、結果を一括して **Table 2** に示した。

TF-OAP は前述のように Kappa 価 41, 白色度 40 であった。TF-OAP 中のカルボキシル基はウロン酸型よりも非ウロン酸型構造として存在すると考えられ、その量は KP や TF-KP よりもかなり多く、一部がリグニンに由来する¹⁸⁾にしても、OA 蒸解における炭水化物の酸化作用はクラフト蒸解の場合より大きいようである。また、重合度は TF-KP の 1/2 程度であった。従って、炭水化物保護剤とされているマグネシウム塩¹⁹⁾²⁰⁾共存下においても、本実験のような長い OA 蒸解では炭水化物保護効果に限界があるようである。また、残留リグニン量を補正するとペントサン量は TF-KP に近似するが、マンナンは OA 蒸解によってかなり溶脱がみられた。結晶領域量は TF-KP の場合より 2.5% ほど少ないが、本試料にはかなり低重合度区分を包含しているので酸加水分解法による測定値のみから考察することには危惧がある。

TF-D-OAP₃, TF-P-OAP₃ は、前述のように TF-OAP に比し Kappa 価、白色度、重合度のうえで優れ、ことに前者の重合度は TF-KP のそれよりも大であった。この事実、D あるいは P による前処理によって、TF のリグニンがかなり均一に変性、アルカリ易溶性になることを示唆している。TF-D-OAP₃, TF-P-OAP₃ のカルボキシル基は、TF-OAP の場合とほぼ同様であった。

更に、TF-KP の重合度が KP の重合度に比してかなり小さく、TF 調製時の重合度低下も予想され、Marton ら³⁾も指摘したように TF 調製条件を吟味する必要がある。その際、水の存在下におけるリグニンのガラス転移点²¹⁾、解繊時の pH²²⁾なども検討因子になろう。より適切な条件下に調製した TF から TF-D-OAP あるいは TF-P-OAP を製造すれば、重合度などの点でも KP に近似せしめうると考えられる。

なお、HP はヘミセルロースを多量に包含しているので、ウロン酸型カルボキシル基が多く、重合度、結晶領域量は KP に及ばなかった。

3.4 ラテラルオーダー分布

各パルプからホロセルロースを調製後、酸加水分解—アルカリ分別溶解法によってラテラルオーダー分布を求め、**Fig. 4** に示した。なお、12% NaOH 可溶分は HP で 51%, 他の試料では 92~95% であり、HP は他の場合よりも高配列領域にかなりの分布をもつようである。TF-P-OAP₃ の結果は、TF-D-OAP₃

Fig. 4 Lateral order distribution curves
I : TF-OAP, II : TF-D-OAP₃,
IV : TF-KP, V : KP, VI : HP
Solubility in 12% NaOH :
92-95% on I-V, 51% on VI

とほぼ同様であったので図示を省略した。

配列性においては TF-OAP < TF-KP < TF-P-OAP₃ ≡ TF-D-OAP₃ < KP < HP の傾向がみられ、TF-OAP では低配列性領域にややシャープなピークとして示され、一方 TF-D-OAP₃, TF-P-OAP₃ では KP に近似してかなり分布に広がりが見られた。また、TF-KP が KP に比して低配列性区分に富むことから、重合度の場合と同様に、TF 調製条件の重要性が再確認された。更に、後述のように KP に比して TF-KP, TF-OAP の単繊維強度が劣ることを考えあわせると、ラテラルオーダー分布は重合度、ミセルの分布状態と共に繊維強度の重要因子をなすものと推察される。

3.5 パルプの叩解と膨潤性

PFI ミルを使用してパルプを叩解した際の沝水度、保水度を測定し、**Fig. 5, 6** に示した。TF-KP, KP を例外として、HP その他のパルプではウロン酸型あるいは非ウロン酸型の糖残基をかなり含有するようであり、易叩解性であろうことが予想される。事実、TF-OAP, TF-P-OAP₃, TF-D-OAP₃ とくに TF-OAP は KP の場合に比して沝水度低下が著しく速くであった。一方、同一沝水度での保水度は KP に比して TF-OAP, TF-P-OAP₃ が小さかった。従って、TF-OAP における沝水度低下には、繊維の膨潤と共に細胞膜外層の剥離、微小繊維の生成が大きく関与したものと推察される。また、TF-KP は KP よりも叩解による沝水度低下が速く、一方、TF-KP の保水度は KP よりも小さく、TF-KP は叩解時に TF-OAP

Fig. 5 Beating rate of pulps

I : TF-OAP, II : TF-D-OAP₃,
III : TF-P-OAP₃, IV : TF-KP,
V : KP, VI : HP

の場合に類する挙動を示したものと考えられる。HPはウロン酸基をともなうヘミセルロースが多いにも拘らず、KP よりも長時間の叩解を必要とした。このことは、高橋²³⁾が酸化セルロースの叩解に関する実験で、

Fig. 6 Water retention value vs. C.S. Freeness

Pulp no. are the same as those used in **Fig. 5**

ウロン酸基が適量よりも多い場合には叩解による沬水

Fig. 7 Strength of test sheets

Pulp no. are the same as those used in **Fig. 5**

Photo. 1 SEM of surface of test sheet (C. S. Freeness : 400 ± 10 ml)

Photo. 2 SEM of breakdown part of test sheet (C. S. Freeness : 400 ± 10 ml)

度低下に長時間を必要としたことと符合する。一方、HP の保水度は KP に比して著しく大であり、HP は叩解によって著しく内部フィブリル化したものと考えられる。

これらの事実から、細胞膜の形態的変質が少く、ヘミセルロース特にウロン酸基の多いパルプの叩解では、湿度低下に長時間を要し、内部フィブリル化——膨潤による湿潤柔軟性の増大をもたらす、一方、形態的損傷をうけた TF を原料とした TF-KP、TF-OAP では内部フィブリル化と共に外部フィブリル化、短小化作用が比較的短時間に進行したものと考えられる。

3.6 テストシートの強度

叩解後のパルプから坪量 $60 \pm 2 \text{ g/m}^2$ のテストシートをつくり、その諸強度を測定して **Fig. 7** に示した。

裂断長、破裂強さは共に叩解の進行に応じて向上し、 $\text{TF-OAP} < \text{TF-KP} < \text{TF-P-OAP}_3 \leq \text{TF-D-OAP}_3 < \text{KP} < \text{HP}$ の傾向が認められた。この両強度の支配因子として、単繊維の長さ、強さと共に、叩解時の内部フィブリル化——繊維間結合に関与するヘミセルロースの質、量、存在状態が重視されている。HP では叩解による内部フィブリル化が大きいので、テストシートでは **Photo. 1, 2** のごとく、裂断応力が単繊維に集中、単繊維の切断をもたらすほどに繊維間結合が保持され、ゼロスパン裂断長から推定される単繊維強度も大であることから、結果的に高い強度を示した。KP では、単繊維強度が HP とほぼ同様であり、重合度の点で優れたヘミセルロース²⁴⁾による単位面積当たりの大きな繊維間結合力の寄与によって高い強度がえられた。TF-KP では、叩解時に内部フィブリル化よりもむしろ外部フィブリル化、短小化作用をうけ、単繊維強度と繊維間結合力の不足から KP よりも強度が劣ったものと考えられる。TF-OAP では、単繊維の部分的損傷 (**Photo. 1** 参照) に伴う単繊維強度の低下、OA 蒸解で予想される繊維表面のヘミセルロースの質的劣化などによって、強度が劣ったものと推察される。一方、TF-D-OAP₃、TF-P-OAP₃ では、TF-KP に比して単繊維強度が劣るにもかかわらず裂断長、破裂強さは優れていた。この事実と **Fig. 6** の保水度とをあわせ考えると、最低必要値以上の単繊維強度を前提として、内部フィブリル化の進行——繊維間結合力の増加によって裂断長、破裂強さの向上を期待できるようである。

耐折強さは、裂断長の場合に近似した傾向であるが、ただ HP より KP が強い点については繊維間結合状態に基因したものと考えられる。

引裂強さは、叩解の進行につれて若干低下し、TF-

$\text{OAP} < \text{TF-P-OAP}_3 < \text{TF-D-OAP}_3 < \text{HP} < \text{TF-KP} < \text{KP}$ の傾向が示された。引裂強さのような動的強度には、単位面積当たりの繊維間結合強度と共に単繊維の長さ、強さが要求される。従って、KP では上述のように単繊維強度、単位面積当たりの繊維間結合強度が大であるため他のパルプよりも著しく大きな引裂強さを示した。HP では、単繊維強度が KP と同様であるにもかかわらず、**Photo. 1, 2** にみられるごとく繊維間結合面積が過大のため、引裂強さは KP そして TF-KP よりも劣っていた。なお、TF-KP の単繊維強度は KP より劣るが、その差以上に TF-KP の引裂強さが劣ることから、引裂強さにおける単繊維強度の重要性が示唆された。

TF-OAP の引裂強さは、低い単繊維強度に起因して著しく小さい。これは TF の調製とその後の OA 蒸解における繊維の部分的損傷、セルロースの重合度、ミセルの配列状態の劣化などがかなり大きいことを示している。一方、TF-D-OAP₃、TF-P-OAP₃ では単繊維強度、引裂強さともに、かなり TF-KP に近い強さを示し、先述のように D あるいは P による前処理によってリグニンが均一にアルカリ易溶性に変性され、その後の OA 蒸解で容易に溶脱し、その際の単繊維強度の劣下が小さかったことを示唆した。従って、物理化学的損傷の少ない TF を調製し、TF-P-OAP あるいは TF-D-OAP を製造することによって、白色度、強度的性質の優れた製紙用パルプを期待できる。

4. 要 約

アカマツ材からサーモメカニカル繊維 (TF) を調製、TF を酸素・アルカリ法 (OA) による 3 段蒸解に付した。また、より良質の製紙用パルプを得ようとして、TF を二酸化塩素 (D) あるいは過酢酸 (P) で前処理した後、1 段の OA 蒸解を行なった。得られたパルプの諸性質及びテストシートの諸強度を調べ、通常の KP、TF から調製した KP、ホロパルプの場合と比較した。

TF から 3 段 OA 蒸解で得られたパルプは、Kappa 価 41 であり、重合度はかなり低く、テストシートの諸強度は TF から調製した KP よりも劣っていた。

D あるいは P で前処理した TF では、OA 蒸解によって急速な脱リグニンが進み、Kappa 価 20 以下の白色度の優れたパルプを得ることができた。重合度、セルロースの微細構造、更にテストシートの諸強度の上で、TF から調製した KP よりも優れた性状が示された。

TF からの KP において、繊維の部分的損傷、低

い単繊維強度のみられることを併せ考え, TF の OA 蒸解においても, TF 調製条件の重要性が認められた。

なお, ホロパルプは通常の KP よりも叩解に長時間を必要とし, シート強度のうち耐折強さ, 引裂強さは KP より劣ることを明らかにした。

謝 辞

サーモメカニカル繊維は日本紙パルプ研究所中村雅知部長に製造して戴き, テストシートの調製とその強度試験には愛媛県製紙試験場の機器を使用させて戴いた。SEM の撮影には本学部中条利明先生に, 蒸解及びパルプの強度試験には本研究室大賀祥治, 本田光久両君にそれぞれ協力戴いた。以上記して深く感謝致します。
(受理 51.9.16)

文 献

- 1) 城戸順一郎, 坂井克己, 近藤民雄: 紙パ技協誌, **27**, 587 (1973)
- 2) 合屋俊宏, 坂井克己, 近藤民雄: 同誌, **30**, 221 (1976)
- 3) R.Marton, A.Brown and S.Granzow: TAPPI, **58**, 64 (1975)
- 4) 幡 克美, 十河村男: 紙パ技協誌, **26**, 449 (1972)
- 5) 林 忠和, 幡 克美, 十河村男, 山崎 徹: 第 20 回リグニン化学討論会講演要旨, 121 (1975)
- 6) 幡 克美, 十河村男: 紙パ技協誌, **27**, 171 (1973); **28**, 108 (1974); TAPPI, **58**, 72 (1975)
- 7) 十河村男, 幡 克美: 第 19 回リグニン化学討論会講演要旨, 61 (1974)
- 8) 幡 克美, 十河村男, 山崎 徹: 紙パ技協誌, **29**, 38 (1975)
- 9) 白田誠人, 大内基弘, 伊藤俊武, 中野準三, 右田伸彦: 同誌, **23**, 125 (1969)
- 10) 右田伸彦: パルプ及び製紙工業実験法, **92**, 103 (1950)
- 11) 紙パルプ技術協会: 紙パルプの種類とその試験法, 108, 131, 231 (1966)
- 12) 祖父江寛, 大久保正道, 神南晴一: 工化誌, **57**, 247 (1954)
- 13) 田中諒二: 紙パ技協誌, **12**, 174 (1958)
- 14) 田島俊雄: 東京教育大学農学部紀要, **13**, 158 (1967)
- 15) 西村 博, 中尾統一, 右田伸彦: 繊維誌, **18**, 1076 (1962)
- 16) 島田五佐生, 近藤民雄: 紙パ技協誌, **22**, 258 (1968)
- 17) A.Broden: Paperi ja Puu, **57**, 607 (1975)
- 18) 十河村男, 幡 克美: 紙パ技協誌, **27**, 171 (1973)
- 19) A.F.Gilbert, E.Pavlovova and W.H.Rapson: TAPPI, **56**, 95 (1973)
- 20) I.Croon and D.H.Andrews: TAPPI, **54**, 1894 (1971)
- 21) D.A.I.Goring: Pulp and Paper Mag. Canada, **64**, T-517 (1963)
- 22) Y.Sumii: TAPPI, **57**, 146 (1974)
- 23) 高橋史朗: 繊維誌, **23**, 208 (1967)
- 24) 武祐一郎, 小島幸雄: 紙パ技協誌, **19**, 385 (1965)

訂 正

紙パ技協誌 第 31 巻第 3 号

	行目	誤	正
p. 7	左列下から 12	供	共
p. 10	左列下から 4	約 20 名	約 200 名