過酢酸気相漂白したホロセルロースパルプの 強度特性について*

大久保 克 美**, 沖

妙**, 石 川 久 雄**

On the Characteristic Mechanical Properties of Hollocellulose Pulp Bleached with Peracetic Acid in Vapor Phase.

Katsumi Ōkubo, Tae Oki and Hisao Ishikawa

Chlorite hollocellulose pulps (NUHP and LUHP) prepared from Douglas fir and eucalyptus chips at room temperature or 50°C were treated by peracetic acid (PA) bleaching in vapor phase or by multistage (MS) bleaching under the various conditions.

The mechanical strength, pentosan contents and density of NBHP or LBHP sheet at equal freeness were measured. The viscosity of these pulps in a cupri ethylenediamine solution was also determined. The results obtained are summarized as follows.

1. The sheet strength of PA- or MS-bleached NHP increased proportionally with increasing viscosity of those bleached pulps in the range of 3 to 12 cp, and also the strength increased linearly with increasing pentosan contents of the pulps in the range of 2.5 to 4.5%. The similar proportional relationship was observed for both PA- and MS-bleached LHP (viscosity of pulp : 4 to 8 cp, pentosan contents : 6.0 to 9.0%). On the other hand, a linear relationship between the sheet density and pentosan contents of NBHP or LBHP was found to be observable in the range of 2.4 to 4.0% of pentosan contents in former pulp and in the range of 6.0 to 9.0% of pentosan contents in the latter pulp.

2. From the results of sugar analysis and gel filtration of hemicellulose isolated from NBHP or LBHP with 5% KOH, it was revealed that uronic acid-rich or pectin-rich hemicellulose has no effects on the density and mechanical strength of NBHP or LBHP sheet. A decrease of xylan contents in BHP during PA- and MS-bleaching was more rapid than that of other hemicellulose contents.

1. 結 言

これまでに、著者ら¹⁾²⁾は、リンターパルプ、UKPとUSPを過酢酸(PA)気相漂白して得た晒パルプシートの機械強度に及ぼすパルプ粘度、ペントサン含量、シート密度の影響を調べ、多段(MS)漂白して得た

晒パルプシートの場合と比較検討した。その結果、晒リンターパルプでは、シートの機械強度はパルプ粘度及びシート密度と密接な関係があり、漂白中に起るこれらの変化が機械強度に直接影響を与えた。それに反し、BKPとBSPでは、パルプ粘度の変化よりはペントサン含量の変化によって、晒パルプシートの密度と

* 本報の研究成果は第27回日本木材学会大会で発表した(昭和52年4月、京都)

本報をパルプ漂白に関する研究第8報、パルプの過酢酸気相漂白に関する研究(第5報)とする。

** 愛媛大学農学部

機械強度が著しく変わることが分かった¹⁾²⁾。

晒パルプのヘミセルロース含量と種類の違いが、パルプシートの密度と機械強度に及ぼす効果を一層明らかにする目的で、 NaClO_2 法で反応温度をかえてダグラスファーとユーカリチップから調製したホロセルロースパルプ (HP) を、PA 気相漂白又は MS 漂白し、晒度の異なる晒パルプのヘミセルロース含量とパルプシートの密度及び機械強度を測定した。同時に、晒パルプから 5% KOH 溶液で抽出して得たヘミセルロースの組成と分子量分布を調べた。

2. 実験の部

2.1 HP の調製

風乾したダグラスファー又はユーカリチップ 500 g を、まず水に浸漬し、減圧状態で 12 時間放置したのち、水洗した。 NaClO_2 200 g と水酢酸 40 ml を含む水溶液 3 l にチップを入れ、室温で 1 カ月間、時々搅拌しながら反応させた。その間、 NaClO_2 200 g と水酢酸 40 ml をダグラスファーでは 4 回、ユーカリでは 3 回追加した。ナイヤガラビーター (TAPPI T-200 m) でチップを解繊し、水洗後、アセトンで脱水し、風乾して供試 HP を調製した (反応温度を示さない HP は室温で NaClO_2 処理して得た HP である)。

このようにして調製したダグラスファー HP (NHP) はペントサン含量 6.27%、粘度 23.1 cp (TAPPI STANDARDS T 230 sm-50)；ユーカリ HP (LHP) はペントサン含量 17.26%、粘度 11.6 cp であった。

また、50°C で NaClO_2 処理して得た HP のペントサン含量と粘度は、NHP では 4.42%、18.6 cp；LHP では 11.92%、11.8 cp であった。

2.2 PA 気相漂白

PA 溶液は前報¹⁾で述べたと同じ方法で調製した。パルプ濃度 33%、パルプ当りの PA 添加量 0.1~36%、キレスパール 7 G の添加量 0.47%、90°C、30~60 分間 PA 気相漂白し、パルプ粘度の異なる BHP を得た。

2.3 MS 漂白

漂白条件は、前報¹⁾で述べたと同じ条件で、パルプ当りの薬品添加量を変えて HP を処理し、パルプ粘度の異なる BHP を調製した。

2.4 BHP の分析と晒パルプシートの機械強度

PA 気相漂白又は MS 漂白して得た BHP の粘度とペントサン含量を測定するかたわら、パルプシートの機械強度と密度を測定した¹⁾。この場合、C.S.F. はすべて約 300 ml に揃えてパルプシートを調製した。

2.5 ヘミセルロースの分子量分布の測定

粘度の異なる BHP を窒素気流中、室温で 110 分間、5% KOH 溶液で抽出した溶液に、過剰のアセトンを加えてヘミセルロースを沈殿させ、希アルカリ溶液とアセトンを使って繰り返し精製した¹⁾。精製ヘミセルロース 40 mg は DMSO 5 ml 中で搅拌溶解し、さらに水 5 ml を加えて充分溶解した後、Sephadex G-50 カラム (25.0×2.7 cm) を使ってゲル濾過し、ヘミセルロースの分子量分布を調べた¹⁾。

2.6 ヘミセルロースの糖組成の定量

分子量分布の測定に用いたヘミセルロース試料 300 mg を 72% 硫酸溶液 3 ml 中で、30°C で 1 時間放置したのち、水 84 ml を追加し、100°C で 4 時間加水分解した。加水分解液に myoinositol 100 mg を加え、水酸化バリウムで pH 4.5~5.0 まで中和し、遠心分離した。上澄液の 25 ml を採取し、 NaBH_4 70~80 mg を加えて室温で 1.5~2.0 時間還元した。反応液は 60°C で減圧濃縮し、水分を除いた後、無水酢酸でアセチル化して得られた アルジトールアセテートを GLC 法〔ガスクロム Q 100/120 メッシュに 3% ECNSS-M を吸着させた展開剤を充てんしたステンレスカラム (2m×3mm)〕を使って 195°C で展開し、内部標準法 (面積比) で定量した³⁾。

2.7 ウロン酸の定量

ヘミセルロース 90mg を 2.6 で述べたと同じ方法で加水分解し、水酸化バリウムで pH 4.5~5.0 まで中和、遠心分離し、上澄液を 50°C で減圧濃縮して得た濃縮溶液の一定量を東洋濾紙 No. 50 を使って、*n*-ブタノール：ベンゼン：ピリジン：水 (10:2:5:5 V/V) 溶液で 2 回、酢酸エチル：酢酸：ギ酸：水 (18:3:1:4 V/V) と酢酸エチル：酢酸：水 (9:2:2 V/V) の各溶液でそれぞれ 1 回繰り返し展開した⁴⁾。ガラクトuron酸、4-*o*-メチルグルクロン酸とそのアルドビuron酸に相当する Rf 値のスポットを切り取り (ガラクトuron酸はそのままで、4-*o*-メチルグルクロン酸とそのアルドビuron酸は両者合わせて)、それぞれ一定量の水で抽出し、含まれるuron酸をオルトアミノジフェニルで呈色し⁵⁾、ガラクトuron酸の量はその検量線から、4-*o*-メチルグルクロン酸とそのアルドビuron酸の量はグルクロン酸の検量線から 4-*o*-メチルグルクロン酸の量として求めた。

2.8 ヘミセルロースの粘度測定

ヘミセルロース 30 mg を DMSO 10 ml 中で搅拌後、水 10 ml を追加して完全に溶解した溶液の粘度を、オストワルド粘度計を使って 25°C で測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 Relation between tensile strength and viscosity in cupri ethylenediamine solution or pentosan content of NBHP.

○ : Peracetic acid bleached pulps in vapor phase
● : Multistage bleached pulps
□ : NUHP

Fig. 2 Relation between burst factor and viscosity in cupri ethylenediamine solution or pentosan content of NBHP.

○ : Peracetic acid bleached pulps in vapor phase
● : Multistage bleached pulps
□ : NUHP

3.1 BHPシートの機械強度とパルプ粘度との関係

パルプ当りの薬品添加量を変えて、PA 気相漂白又は MS 漂白を行い、得られた NBHP (パルプ粘度 3.3~26.5 cp, 白色度 65~98%) と LBHP (パルプ粘度 3.8~13.8 cp, 白色度 80~99%) を使ってパルプシートの強度試験を行った。その結果、耐折強さを除いた NBHP シートの裂断長、比破裂強さと比引裂強さは、パルプ粘度が 3~12 cp の間では、漂白法に関係なくパルプ粘度との間に比例関係が成立した (図 1~図 4)。同じことは、LBHP の場合でも認められ、パルプ粘度 4~8 cp の間ではパルプシートの諸強度と粘度の間に比例関係が成立した (図 5~図 8)。この関係は、50℃ で得た HP を PA 気相漂白又は MS 漂白した場合

Fig. 3 Relation between tear factor and viscosity in cupri ethylenediamine solution or pentosan content of NBHP.

○ : Peracetic acid bleached pulps in vapor phase
● : Multistage bleached pulps
□ : NUHP

Fig. 4 Relation between folding end. and viscosity in cupri ethylenediamine solution or pentosan content of NBHP.

○ : Peracetic acid bleached pulps in vapor phase
● : Multistage bleached pulps
□ : NUHP

にも認められた。しかし、より高いパルプ粘度を示す N と LBHP シートの裂断長、比破裂強さと比引裂強さは、パルプ粘度が上昇しても余り変化はなく、ある場合では強度の低下が認められた。

以上述べたことから、BHP の粘度が増加すれば、シートの機械強度がそれに伴って直線的に増加するのではなく、あるパルプ粘度の範囲でパルプ粘度とパルプシートの機械強度の間に比例的な関係が認められた。

3.2 BHP シートの機械強度とペントサン含量の関係

BHP 試料のペントサン含量は、NBHP では 2.6~5.8%, LBHP では 5.5~16.8% であった。ペントサ

Fig. 5 Relation between tensile strength and viscosity in cupri ethylenediamine solution or pentosan content of LBHP.

○ : Peracetic acid bleached pulps in vapor phase
● : Multistage bleached pulps
□ : LUHP

Fig. 6 Relation between burst factor and viscosity in cupri ethylenediamine solution or pentosan content of LBHP.

○ : Peracetic acid bleached pulps in vapor phase
● : Multistage bleached pulps
□ : LUHP

ン含量とパルプのシート強度を比較検討すると、NBHP ではペントサン含量 2.5~4.5% の範囲で、LBHP ではペントサン含量 6.0~9.0% の範囲で、漂白法に関係なく裂断長、比破裂強さ、比引裂強さ及び耐折強さとペントサン含量の間に比例関係が成立した(図1~図8)。チップから 50°C で調製した HP を反応条件をかえて漂白した場合にも、パルプシートの強度とペントサン含量との間に比例関係が認められた。しかし、それ以上ペントサン含量が増加しても、BHP のシート強度に著しい変化はなく、測定強度の種類によってはやや減少した。

HP に含まれるヘミセルロースのうち、比較的低分子量のヘミセルロースが、シート強度に負の効果をもたらすことは、今村によって既に認められている⁶⁾。

上に述べたように、BHP である一定量以上のペン

Fig. 7 Relation between tear factor and viscosity in cupri ethylenediamine solution or pentosan content of LBHP.

○ : Peracetic acid bleached pulps in vapor phase
● : Multistage bleached pulps
□ : LUHP

Fig. 8 Relation between folding end. and viscosity in cupri ethylenediamine solution or pentosan content of LBHP.

○ : Peracetic acid bleached pulps in vapor phase
● : Multistage bleached pulps
□ : LUHP

トサン含量を含むパルプシートの強度が、ペントサン含量の増加によって余り変らないことから、HP の軽度の漂白で溶出するヘミセルロース(溶出量; PA 気相漂白 NHP 2.3%, MS 漂白 NHP 5.0%, PA 気相漂白 LHP 11.6%, MS 漂白 LHP 13.5%) は晒パルプのシート強度に寄与しないといえよう。

3.3 パルプシートの密度とペントサン含量の関係

化学パルプシートの密度と機械強度の間に直線的な相関関係が存在する。例えば、J. V. Hatton ら⁷⁾ は white spruce から調製した叩解度の異なる種々の KP シート (K 価 17.5~23.1, 200~700 C.S.F.) の裂断長、比破裂強さと比引裂強さはシートのかさ(比容積)との間に直線関係が成立すると述べている。また、平林ら⁸⁾ は、アカマツから調製したヘミセルロース含量の異なる HP シート(ヘミセルロース含量 6.3~

Fig. 9 Relation between sheet density and pentosan content of NBHP or LBHP.

- : Peracetic acid bleached pulps in vapor phase
- : Multistage bleached pulps
- : NUHP or LUHP

23.1%, 650~220 C.S.F.) の物理的性質と密度に及ぼすヘミセルロースの影響について報告し、同じシート密度を示すパルプでは、ヘミセルロース含量が減少すると、パルプシートの裂断長、比破裂強さと耐折強さが低下するといっている。しかし、比引裂強さはシート密度 0.5~0.6 g/cm³ の範囲で極大値を与えている。

BKP 又は BSP で、フリーネスを一定にした場合のパルプシートの裂断長と比破裂強さは、シート密度が増すと増加し、2つのパルプシートの強度とペントサン含量の間に直線的な相関関係が存在することを先に報告した²⁾。

薬品添加量を変えて、PA 気相漂白又は MS 漂白した N と LHP のシート密度とペントサン含量の関係を検討したところ、漂白法に関係なく、NBHP ではペントサン含量 2.5~4.0%, LBHP ではペントサン含量 5.0~9.0% の範囲で、シート密度が大きい BHP ではペントサン含量が多く、この間に直線的な関係があることが分かった (図 9)。それ以上のペントサン量を含む BHP では、ペントサン含量が増加するとシート密度はかえって減少した。

3.4 BHP ヘミセルロースの分子量分布状態

PA 気相漂白又は MS 漂白した KP と SP では、過度に漂白したもののほど、ヘミセルロース中の低分子部分の占める割合が多くなった¹⁾²⁾。PA 気相漂白又は MS 漂白して得た N と LBHP のうちから、ペントサン含量の異なる BHP と UHP を選び、5% KOH 溶液で抽出して得られるヘミセルロースの分子量分布を調べた。その結果、激しく漂白した NHP では、パルプ粘度とペントサン含量が減少するに従って、パルプ中に含まれるヘミセルロースの高分子部分の量は減

Fig. 10 Elution pattern of gel filtration of hemi-cellulose isolated from peracetic acid bleached NBHP with 5% KOH.

- : Unbleached pulp, viscosity 23.1 cp, pentosan content 6.28%
- : Peracetic acid bleached pulp, viscosity 19.3 cp, pentosan content 5.05%
- △ : Peracetic acid bleached pulp, viscosity 9.2 cp, pentosan content 3.90%
- : Peracetic acid bleached pulp, viscosity 3.3 cp, pentosan content 2.88%

Fig. 11 Elution pattern of gel filtration of hemi-cellulose isolated from multistage bleached NBHP with 5% KOH.

- : Unbleached pulp, viscosity 23.1 cp, pentosan content 6.28%
- : Multistage bleached pulp, viscosity 25.6 cp, pentosan content 4.90%
- △ : Multistage bleached pulp, viscosity 12.3 cp, pentosan content 3.90%
- : Multistage bleached pulp, viscosity 3.5 cp, pentosan content 2.61%

少し、低分子部分の占める割合が増加した (図 10, 図 11)。

LBHP の場合でも、漂白が過激になるほど、ヘミセルロース中の高分子部分が減少し、低分子部分の量が増すことが分かった (図 12, 図 13)。また、同じ程度のペントサン含量をもつ BHP では、PA 気相漂白の方が MS 漂白の場合よりは、より多くの低分子ヘミセルロースが含まれていた。

ゲル濾過で初めに流出する流出液 20~100 ml に含

Fig. 12 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from peracetic acid bleached LBHP with 5% KOH.

- : Unbleached pulp, viscosity 11.6 cp, pentosan content 17.26%
- : Peracetic acid bleached pulp, viscosity 8.7 cp, pentosan content 13.99%
- △ : Peracetic acid bleached pulp, viscosity 6.9 cp, pentosan content 8.86%
- : Peracetic acid bleached pulp, viscosity 4.7 cp, pentosan content 5.73%

Fig. 13 Elution pattern of gel filtration of hemicellulose isolated from multistage bleached LBHP with 5% KOH.

- : Unbleached pulp, viscosity 11.6 cp, pentosan content 17.26%
- : Multistage bleached pulp, viscosity 13.8 cp, pentosan content 13.83%
- △ : Multistage bleached pulp, viscosity 8.9 cp, pentosan content 8.69%
- : Multistage bleached pulp, viscosity 3.8 cp, pentosan content 6.74%

Table 1 The ratio of low molecular part to high molecular part of hemicellulose.

Pulp	Viscosity (cp)	Pentosan (%)	Elute (A) 20~100 ml (mg)	Elute (B) 100~200 ml (mg)	B/A
NUHP	23.1	6.82	370	146	0.39
PA-bleached NHP	19.3	5.05	431	163	0.37
"	9.2	3.90	395	263	0.66
"	3.3	2.88	306	351	1.14
MS-bleached NHP	25.6	4.90	463	134	0.28
"	12.3	3.93	456	149	0.32
"	3.5	2.61	391	276	0.69
LUHP	11.6	17.26	449	239	0.53
PA-bleached LHP	8.7	13.99	421	207	0.49
"	6.9	8.86	419	205	0.48
"	4.7	5.73	333	169	0.50
MS-bleached LHP	13.8	13.83	452	57	0.12
"	8.9	8.69	428	39	0.09
"	3.8	6.74	398	85	0.21

PA-bleached : Peracetic acid bleached

MS-bleached : Multistage bleached

まれる高分子ヘミセルロース区分(A)と100~200 mlまでの流出液に含まれる低分子ヘミセルロース区分(B)を、各流出液中に含まれる糖量から作図した

分子量分布曲線図上で分け、面積比(表1)から、AとBの量的な比率を求めた。最小のB/A値を持つN又はLBHPはパルプシートの密度と機械強度が最大

Fig. 14 Relation between contents of hemicellulose components or viscosity of hemicellulose extracted with 5% KOH in DMSO aqueous solution (1:1) and pentosan contents of peracetic acid bleached NHP. Gl : Glucose, Man : Mannose, Gal : Galactose, Xy : Xylose, Ara : Arabinose, Gal UA : Galacturonic acid, Me GUA : 4-*o*-Methyl glucuronic acid, Vis : Viscosity

値を示した。軽度の漂白を行った HP と激しく漂白した N 又は LHP は B/A 値が増加した。PA 気相漂白又は MS 漂白した NHP で、同じペントサン量を含む晒パルプのヘミセルロースの B/A 値を比較検討すると、PA 気相漂白した HP の方が MS 漂白したものよりは大きい B/A 値を与えた。

3.5 ヘミセルロースの糖組成

5% KOH 溶液で抽出される NHP のヘミセルロースの構成糖のうち、キシロースが最も多く、42.5%あった。次いでマンノース 21.6%, ガラクトース 10.8%, グルコース 10.1%, アラビノース 4.9%, ガラクチュロン酸 2.7%, 4-*o*-メチルグルクロン酸 1.5% が含まれていた。

漂白を激しくしたときの NBHP のペントサン含量は、漂白法に関係なく、漂白前の HP の量よりは少なく、また、漂白によってヘミセルロースの比粘度も低下した (図 14, 図 15)。ヘミセルロース中に含まれる構成糖のうち、キシロース、ガラクトースとアラビノースの量は漂白によって減少するのに反し、マンノースとグルコースの量は増加した。しかし、NHP のペントサン含量が約 4% 以下になるまで過度に漂白すると、ヘミセルロース中のマンノースの量は減少した。ウロン酸の量は、約 5% のペントサンを含む NBHP から得たヘミセルロースで最小となるが、更に漂白が進むと中性の構成糖が酸化されてウロン酸を生成するためか再びその量が増加した (図 14, 図 15)。また、漂白中、NHP のキシランはマンナンより分解を受け

Fig. 15 Relation between contents of hemicellulose components or viscosity of hemicellulose extracted with 5% KOH in DMSO aqueous solution (1:1) and pentosan contents of multistage bleached NHP. Gl : Glucose, Man : Mannose, Gal : Galactose, Xy : Xylose, Ara : Arabinose, Gal UA : Galacturonic acid, Me GUA : 4-*o*-Methyl glucuronic acid, Vis : Viscosity

溶出しやすかった。ヘミセルロース中のグルカン量の増加は、セルロースの崩壊から生じたものと思われる。

一方、5% KOH で抽出される LHP のヘミセルロースの糖組成は、キシロースが 69.4% で、その他にガラクトース 7.4%, グルコース 3.5%, マンノース 2.6%, アラビノース 1.3%, ガラクチュロン酸 2.2%, と 4-*o*-メチルグルクロン酸 11.7% が含まれていた。

NBHP の場合と同じように、漂白を強化すると、LBHP中のペントサン含量は減少した (図 16, 図 17)。MS 漂白では軽度の処理でヘミセルロースの比粘度は僅か増加するが、激しく漂白すると、次第に比粘度は低下した。PA 気相漂白した方が MS 漂白より比粘度の低下は著しかった。

PA 気相漂白で、LHP を強く漂白すると、ヘミセルロース中のキシロース量が急速に減少した。ヘミセルロース中のガラクトース、マンノースとアラビノースの量は軽度の PA 気相漂白では余り変化はないが、漂白が進むほど、これら構成糖の量は減少した。

軽く MS 漂白した LHP から抽出されるヘミセルロース中のガラクトースの量は、LHP から得たヘミセルロース中のその量よりは僅かに多いが、激しく MS 漂白すると、ガラクトース量は次第に減少した。マンノースとアラビノースの量は漂白中ほとんど変らなかった。LBHP 中のペントサン量が約 14% 付近でヘミセルロース中のガララクチュロン酸量は最小になった。一方、4-*o*-メチルグルクロン酸の量は、漂白によって、次第に減少した (図 16, 図 17)。LBHP のヘミセル

Fig. 16 Relation between contents of hemicellulose components or viscosity of hemicellulose extracted with 5% KOH in DMSO aqueous solution (1:1) and pentosan contents of peracetic acid bleached LHP. Gl: Glucose, Man: Mannose, Gal: Galactose, Xy: Xylose, Ara: Arabinose, Gal UA: Galacturonic acid, Me GUA: 4-*o*-Methyl Glucuronic acid, Vis: Viscosity

ロースのうち、キシランが大半を占めていることから、キシラン以外のヘミセルロースが、LBHPのシート密度と機械強度にさほど大きな影響を与えるとは考えられない。NBHPの場合と同様に、過度に漂白したLHPのヘミセルロース中には、セルロースの崩壊生成物と考えられるグルコース量が増加した。

LEOPOLD⁹⁾は、PA法で調製したloblolly pineの春材と晩材のホロセルロースをアルカリ溶液で抽出し、ヘミセルロース含量の異なるパルプ繊維の強度を測定した結果、パルプシートの強度とキシラン含量との間に密接な相関関係があるが、パルプ繊維の重合度又はグルコマンナン含量の変化と繊維強度との間に相関関係は認められないと報告している。

また、McINTOSH¹⁰⁾は、white spruceの晩材を時間を変えてクラフト蒸解して得られるパルプ(収率64~44%)を、PAで脱リグニンしたのちNaBH₄で処理し、パルプ収率の減少にともなう繊維強度の低下が、マンナン含量又はパルプの重合度の低下と相関関係をもつといっている。

上述のように、ヘミセルロース含量とパルプの繊維強度との間に相関関係が認められる場合と、この含量がシート強度の向上にさほど影響を与えない場合が報告されているが、本実験の結果によると、PA気相漂白又はMS漂白したNとLHPのシート強度と密度は、ヘミセルロース含量の急速な減少と共に低下することが分った。NBHPのマンナン含量はパルプのシート強度の低下と共に一旦増加してから再び減少した。LBHPではマンナン含量は少なく、漂白中、その

Fig. 17 Relation between contents of hemicellulose components or viscosity of hemicellulose extracted with 5% KOH in DMSO aqueous solution (1:1) and pentosan contents of multistage bleached LHP. Gl: Glucose, Man: Mannose, Gal: Galactose, Xy: Xylose, Ara: Arabinose, Gal UA: Galacturonic acid, Me GUA: 4-*o*-Methyl glucuronic acid, Vis: Viscosity

量が余り変らないことと、ヘミセルロースのうちキシランが大部分を占めることから、キシランが他のヘミセルロースよりもパルプシートの機械強度に大きな影響を与えるといえる。温和な条件で得たNとLBHPは、晒パルプのシート密度と機械強度の向上に寄与しなくて、軽度の漂白で除かれやすい低分子区分の多いヘミセルロースが存在する(表1)。このヘミセルロースはキシランとウロン酸を多く含む(図14~図17)。表2に示すように、室温と50°Cで、調製したNとLHPのペントサン含量、0.5%シュウ酸アンモニアで抽出されるヘミセルロースのウロン酸量とパルプシートの機械強度を比較検討すると、ガラクトン酸を多く含むヘミセルロースを除くことによって、パルプシートの比引裂強さを除いた他の機械強度が改善され、シート密度も上昇することが考察される。

4. 結 び

温和な条件で、ダグラスファー又はユーカリチップから調製したNとLHPを、PA気相漂白又はMS漂白し、得られたBHPのシート強度(裂断長、比破裂強さ、比引裂強さ、耐折強さ)、パルプ粘度、ペントサン含量とシート密度を測定した。また、2つのHPの晒度を異にするBHPを5%KOHで抽出して得たヘミセルロースの分子量分布と糖組成を比較検討した結果、次のことが明らかとなった。

1. NBHPのシート強度はパルプ粘度3~12cpの範囲内で、漂白法に関係なく、パルプ粘度との間に比例関係が認められた。また、ペントサン含量2.5~4.5

Table 2 Relation between content of uronic acids and mechanical properties of NUHP or LUHP.

Pulp	Viscosity (cp)	Pentosan (%)	Hemicellulose isolated with 0.5% (COONH ₄)*			Tensile strength (km)	Burst factor	Fording end.	Tear factor	Sheet density (g/cm ³)
			Yield	Galacturonic acid	4-o-Methyl glucuronic acid					
NUHP (RT)	23.1	6.27	3.18	10.0	12.5	8.4	5.33	217	76.1	0.5986
" (50)	18.6	4.42	3.06	0.6	5.2	10.4	6.79	726	71.1	0.8338
LUHP (RT)	11.6	17.26	2.62	18.7	14.1	5.6	2.97	229	71.0	0.4765
" (50)	11.8	11.92	2.86	1.3	12.2	7.3	4.78	837	82.4	0.5532

(RT) : prepared at room temperature (15~20°C) (50) : prepared at 50°C * : extracted at 75°C for 2 hrs

％の範囲内でも、シート強度又はシート密度はペントサン含量との間に比例関係が認められた。

LBHP の場合でも、パルプ粘度 4~8 cp, ペントサン含量 6.0~9.0% の範囲内で、NBHP の場合と同じように、シート強度はパルプ粘度又はペントサン含量との間に、シート密度はペントサン含量との間に比例関係が認められた。

2. N 又は LBHP から 5% KOH で抽出して得たヘミセルロースの低分子区分と高分子区分の比率 (B/A) が最小のときが、パルプシートの密度と機械強度は一番高かった。N 又は LHP に含まれるウロン酸含量の多いヘミセルロース、又は過度の漂白で生成される低分子区分とウロン酸含量の多いヘミセルロースは、パルプのシート密度と機械強度の向上に寄与しないことが分かった。これらのヘミセルロースのうち、N と LHP には 0.5% シュウ酸アンモニア処理で溶出するペクチン質が多く含まれていた。

3. N 又は LBHP のヘミセルロースの構成糖を調べた結果、漂白法とは無関係に HP の漂白が進むと、キシロース含量が最も著しく減少することから、キシラン系ヘミセルロースが他のヘミセルロースより BHP、特に LBHP シートの密度又は強度に大きく影響を与えることが考察される。

謝 辞

実験に使用したチップは大王製紙株式会社の好意によった。また、パルプシートの機械強度の測定に協力して頂いた愛媛県製紙試験場場長 武智秀夫氏に深謝します。
(受理 53.1.19)

文 献

- 1) 大久保克美, 沖 妙, 石川久雄: 紙バ技協誌, **30**, 281 (1976).
- 2) 大久保克美, 沖 妙, 石川久雄: 同上, **31**, 275 (1977).
- 3) L. G. BORCHART and C. V. PIPER: Tappi, **53**, 257 (1970).
- 4) 戸田久昭: 繊維学会誌, **16**, 119, 725 (1960).
- 5) C. T. PIPER and J. BERNADIN: Tappi, **41**, 16 (1958).
- 6) 上野桂助: 紙の強度, 丸善, p. 96~100 (1972).
- 7) J. V. HATTON and M. SAMKOVA: Tappi, **55**, 93 (1972).
- 8) 平林靖彦, 田島俊雄: 木材誌, **19**, 335 (1973).
- 9) B. LEOPOLD and D. C. McINTOSH: Tappi, **44**, 235 (1961).
- 10) D. C. McINTOSH: ibid., **46**, 273 (1963).