Osaka Prefecture University

Bull. Univ. Osaka Pref., Ser. B
大阪府立大学紀要，農学・生物学 Vol. 14, 1963

パルプ原料としての竹繊維の化学的研究

東　野　哲　三

Chemical studies on bamboo fiber as a raw material for pulp.

by

Tetsuzo TŌNO

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture

(Received August 10, 1962)

Summary

The coniferous and deciduous woods as pulp materials having been exhausted, instead the attention has been turned to the bamboo. Few fundamental chemical studies of bamboo as a raw material for pulp have been hitherto found among foreign scientists ; one of the reasons for that may be because it is a special product in the orient. The present paper deals with the fundamental studies on the cooking process, the morphorogical structure, and the chemical and physical properties of bamboo fiber for paper making industry.

I. The period for felling of bamboo culm as pulp materials.

It has been found that the content of cellulose and its degree of polymerization in young bamboo (4 to 6 months old) are equal to those in matured bamboo (3 years old). For the pulp material, therefore, it may be recommended to improve the bamboo culture, so as to utilize the young bamboo culm in such a short growth period as 4 to 6 months.

II. The pulping of bamboo

The high hemicellulose content of bamboo and the difficulty of liquor penetration in bamboo chips cause inevitably "black cooking" in the usual sulfite process. Consequently the neutral sulfite process may be suitable for pulping of bamboo. Whereas, in the kraft process, the bamboo can be cooked in the more dilute alkaline solution and at the lower temperature (Ca. 130°C), compared with the pulping of pine wood. Although the two-stage process (NaOH-Kraft or H_2SO_4-Kraft) were attempted to save the chemicals in kraft cooking, no positive effect of these processes has been found on the consumption of chemicals.

III. The chainlength distribution of bamboo cellulose.

The bamboo native cellulose was measured to be Ca. 1700 in the average degree of polymerization. There are two peaks on its chainlength distribution curve in the

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

same region as in the case of pine wood cellulose, though the peak at the higher DP region of bamboo cellulose is slightly sharper than that of pine wood cellulose. Thus, the feature of chainlength distribution of bamboo cellulose is similar to that of pine wood cellulose. Therefore, it is supposed that the effect of degree of polymerization on the physical properties of a cellulose product may be equal for both bamboo and pine wood.

IV. The morphological structure of bamboo fiber.

According to microscopical survey by the aid of swelling, silvering and birefringence tests, the number of the layers in bamboo fiber wall is counted to be 7 to 9 and the thin layers ($S1_0$, $S2_0$, $S3_0$, $S4_0$ and T) and the thick layers (S1, S2, S3 and S4) are formed one above another. The fibrils of thin layers run at right or obtuse angle against the axis of fiber, while those of thick layers run parallel or at an acute angle.

V. The physical properties of bamboo pulp.

Due to the multi-layered structure and high hemicellulose (xylan) content, the wall of bamboo fiber is easy to peel, fibrillate, swell and gelatinize during beating period. So the time required for beating of bamboo pulp is considerably shorter than that for wood pulps.

Since the bamboo fiber is largely strong against the force induced to the right angle of fiber axis due to the multiple layers, the remarkably high tearing strength of bamboo paper can be understood. But other strengths (tensile, burst and double fold) of bamboo paper are considered to be slightly lower than those of the paper of pine wood.

目　次

緒　論…… 128
第1章　原料竹材について…… 129
　I　竹材の伐採時期
　II　竹材の化学成分
第2章　竹材のパルプ化…… 132
　I　薬液の浸透性
　II　竹材の二段蒸煮
　III　竹材のクラフト法
第3章　竹繊維素の重合度分布…… 141
　I　繊維素試料の調製
　II　重合度分布の測定法
　III　測定結果
第4章　竹繊維の微細構造…… 147
　I　竹繊維の膨潤機構
　II　竹繊維膜の層状構造
　III　酸処理による微細構造の変化
　IV　叩解による微細構造の変化
第5章　竹パルプの物理的性質…… 153
　I　竹パルプの叩解性
　II　竹パルプの強度
要　約…… 158
文　献…… 160

緒　論

竹を利用して紙を作ることは古く中国で始められ[28]，後に印度で発展したが，近年に至ってようやく竹の化学パルプ及び紙が製造されるようになった[23]．我が国にあっては戦前台湾で工業的規模に行われたが，十分の成果を挙げずに終った[22]．戦後大野[29]が竹の培養資源的見地から，竹パルプ工業の育成とその技術確立の必要性を説いて以来，我が国竹パルプ及び製紙工業も本格化して来た．一方最近ビルマ，インドネシヤその他南方後進国から，我が国竹パルプ工業技術の導入が期待されるようになったので，我が国におい

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

てその理論と技術の確立が急がれる次第である．かくのごとく竹繊維資源の利用化は，国内では木材資源の不足を補い，海外においては未利用資源開発という意義がある．

しかしながら竹パルプ工業は現在の段階では，未だ試験期を脱したとは言えない．すなわちその技術の殆んどは従来の木材パルプ工業技術の踏襲にして，今なお幾多の難問題をかゝえている．パルプ原料としての竹の性質，形状については，従来報告されている文献も少なくないが，今日なお満足すべきもの少なく，追究すべき問題が多く残されている．竹材のパルプ化の条件，生産費，竹パルプ及び紙の品質を決定する要因は，竹材及び竹繊維の形態，微細構造，並びに理化学的性質そのもののうちに存するから，それら諸性状の一層徹底的な究明が必要となる．元来竹は分類学的に稲，麦等の禾本科植物に近く，従って形態学的にも化学成分的にも，常用パルプ原木の針葉樹並びに広葉樹と相違する．従って例えば竹と木材との生長の早さの差はパルプ原料としての伐採適期に，形態的構造上の相違は蒸煮液の浸透性その他に，また化学成分の性質及び含量の相違は蒸煮液の反応性，薬品の使用量，蒸煮温度等において，木材蒸煮の場合と差異を生ずるであろう．

一方生成パルプの主要部分である竹繊維の量，大きさ，形態及び微細構造は，パルプの収率並びに品質と密接な関係を有し，それより調製した紙の性質，強度に影響を与える．またその化学成分的な面においては例えばヘミセルロース成分は，パルプの叩解その他物理的性質に関与し，繊維素の重合度は単繊維の強さ従って紙の強さに関係があると考えられる．

従ってこのように竹と木材との相違点，すなわち竹材及び竹繊維の形態的並びに理化学的特異性を追究して行くことによって，これに適用すべき製造法が自ら明らかとなり，またパルプ及び紙の品質，用途等を予測することが出来，さらには溶解用パルプ原料としての適性，並びにその品質をも伺い知ることが出来るのである．

しかしながら竹パルプに関する限り，現在このような基礎的研究から製造並びに応用面を究明した例はなく，もっぱら経験的に行われて来た場合が多いので，その方面からも基礎的研究が望まれる次第である．著者はかゝる意味において先ずパルプ原料としての竹材の伐採時期，竹材の化学成分組成，薬液浸透性，並びに竹パルプの蒸煮条件等を検討し，次に竹繊維素の重合度分布並びに竹繊維の微細構造を調べこれらについて新知見を得，さらに竹パルプの叩解性，紙力等の物理的性質を追究して，その間の関係を明らかにした．これら著者の行った一連の基礎研究の結果を以下に記する次第である．

なお本研究を行うに当り終始御懇篤なる御指導並びに御鞭撻を賜った本学教授大野一月先生，本論文の御高閲及び御教導を賜った九州大学教授千手諒一先生並びに近藤民雄先生，絶えず激励下さった恩師九州大学教授山藤一雄先生に対し夫々深甚なる謝意を表する次第である．また実験の遂行に当り御協力頂いた方々特に井上義也，近藤潔，三木潤，河村俊，仲田俊之の各氏及び研究室の各位に心から感謝の意を表するものである．

第1章　原料竹材について

I　竹材の伐採時期

竹の生長は木材のそれに比べすこぶる迅速であり，発筍後4～6ケ月において大体成竹の形態をとるに至る．従ってパルプ原料としての竹稈の伐採時期については，このような生長の速い事実を考慮して決める必要がある．竹の生長過程における化学成分の変化については多数の研究があるが，残念ながらそれらの研究においては伐採時期の検討は全く行われていない．従って竹稈の伐採時期については依然として竹林経営上から3～5年が適期とされている．しかしこれには理化学的な意味は乏しい．従って本実験はパルプ原料として理化学的な面から考えた時，伐採時期はいつがよいかを検討するために行った．すなわち竹の生長過程における成分変化並びに繊維の形態的変化を追究し，それと蒸解性，パルプの歩留との関係を吟味し，それより竹材の伐採適期を検討した．

実験試料としてはマダケ(*Phyllostachys reticulata* C. Koch)の発筍直後の筍（地上高約 10 cm)，発筍後2週間を経過せるもの（約 80 cm)，発筍後1～2ケ月にて伸長生長を終り枝を出し始めたもの，4～6ケ月を経て完全に成竹の形態をとった幼竹，生育3ケ年の成竹並びに生育15年以上の老竹を使用した．筍，幼竹は夫々 Slice 状に割裂後70%，95%，99%アルコールにて順次脱水，また成竹及び老竹はチップにして風乾後粉砕し何れも40～60メッシュ粉末とした．粉末はアルコール・ベンゼン（1：1）及び冷水により抽出を行い風乾後使用した．こゝに筍，幼竹，成竹（老

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

竹を含む）の抽出後の各粉末の収量は夫々平均60, 85, 89%であった．なお硫酸リグニン，ペントザン，α-繊維素の定量は標準木材分析法[17]に，また繊維素の平均重合度の測定，ホロセルロースの定量は第3章の方法に従って行った．何れも分析値は無水原竹当り換算した．また繊維長の測定は Slice 状試料を Schulze 氏液にて処理し繊維を離解後測定した．

（1） 化学成分含量の変化

ホロセルロース及びα-繊維素含量は発筍後1～2ケ月において夫々成竹の含量の約90%に達し，またペントザン含量は同時期においてすでに成竹と同一含量になっている．すなわちこれらの主要成分は発筍後1～2ケ月にして成竹の含量とほゞ等しくなるのである（図1及び2）．一方リグニン含量は発筍直後より1～2ケ月を経過せるものは成竹の含量の50%以下である

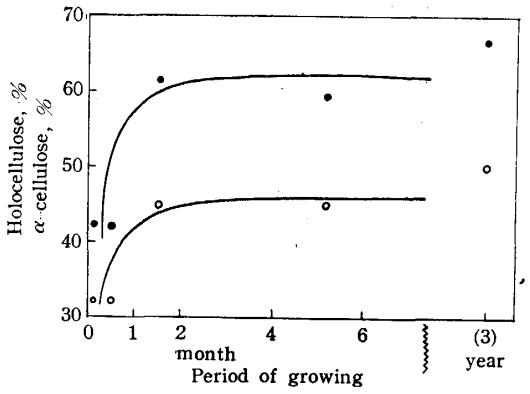


Fig. 1 Change in the content of cellulose during growth of bamboo.

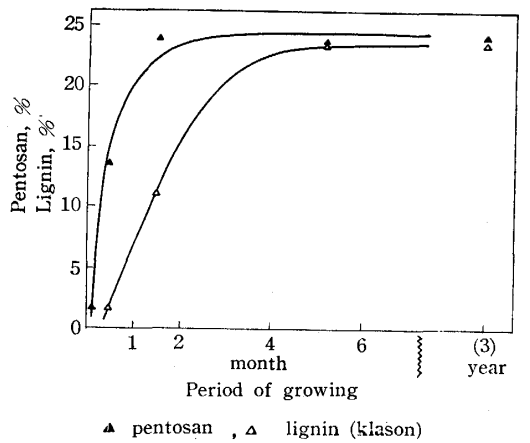


Fig. 2 Change in the content of pentosan and lignin during growth of bamboo.

が，4～6ケ月経過せるものは成竹とほゞ同一含量となっている．すなわち4～6ケ月ですでに lignification は完了しているのである（図2）．

（2） 繊維素重合度の変化

表1に示すように発筍後1～2ケ月のものと成竹とで平均重合度の差はない．すなわち竹繊維素の重合度の生長過程における変化は，少なくとも1～2ケ月経過後は全く認められない．

Table 1 Change of D.P. of cellulose.

	Average degree of polymerization
Bamboo shoot (1~2 months)	1720 ± 10
Matured bamboo (3 years)	1700 ± 10

Table 2 Change of the moisture in raw culm.

	Moisture %
Bamboo shoot (2 weeks)	90
Bamboo shoot (1~2 months)	80
Young bamboo (4~6 months)	50
Matured bamboo (3 years)	40~50

（3） 竹稈絶乾物収量の変化

表2のように発筍直後より2ケ月までの生筍は水分含量が極めて高く，伸長生長も十分でないので実際の竹稈の収量は少ない．しかし4～6ケ月以後の生竹は水分含量も一定するに至り，形態的にも成竹の大きさに達しているので竹稈絶乾物収量も成竹とほゞ等しい．

（4） 繊維形態の変化

発筍後2週間のものは繊維長が小であるが，1～2ケ月以後のものは成竹のそれと等しい．たゞし繊維巾は1～2ケ月のものまではやゝ小である．これはその繊維細胞膜が薄く，繊維の分離に際し膜が収縮したためと考えられる（表3）．しかし4～6ケ月のものはかなり膜も肥厚し，第4章に記するような膜の層状構造が観察されるに至る．

以上の竹の生育過程の研究から，化学成分の中リグニンは発筍後4～6ケ月以後では殆んど成竹と含量が変らないので，その時期以後の幼竹と成竹とでは蒸解性に差が見られない．しかし発筍初期より1～2ケ月の筍はリグニンが少ないので蒸解は極めて容易である．

一方α-繊維素，ペントザン含量等は1～2ケ月以後は成竹に至るまで殆んど大差がなく，また繊維素の平均重合度も同時期以後は全く等しい．従ってそれらより製造したパルプの性質も大体変らぬ筈である．し

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

Table 3 Change of the fiber form.

Period of growth	Fiber length (mm)			Fiber width (μ)		
	maximum	minimum	avarage	maximum	minimum	average
2 weeks	2.65	0.53	1.31	25.4	2.5	10.4
1~2 months	3.39	0.58	1.56	18.4	3.3	10.1
4~6 months	3.24	0.48	1.55	30.4	3.4	12.8
3 years	3.00	0.21	1.56	34.6	5.7	13.4

かし1～2ケ月までの筍は繊維の形態すなわち長さ，巾が小で，また竹稈絶乾量も少ないのでパルプ原料としては不利である．しかし4～6ケ月以後のものは老竹に至るまで化学成分上にも，繊維の形態並に微細構造上にも殆んど差異がないので，竹材は4～6ケ月乃至遅くとも1年にてパルプ原料として使用しうるのである．この点は木材とは比較にならない．これはパルプ原料としての竹材の著るしい特色であろう．すなわち恰かも一年生作物のように収獲が早いので，竹材の伐採時期は従来考えられていた3～5年より早めて，4ケ月～1年にて使用するよう栽培面で改良を加えるのが望ましい．

II 竹材の化学成分

（1） 化学成分組成

竹材は成分の種類，含量その他化学的性質において，他のパルプ原料とかなり相違している．例えば松材に比べ水溶性成分，ヘミセルロース等の含量が高い．一方リグニン含量は松材より少ないが，稲藁等他の禾木科植物に比べてかなり高い．またその表皮系には葉緑素を有している．これらの事実は各種成竹について共通の性質であるが，しかし上記の成分含量は竹の種類によって相違するのは勿論，同一竹種についても生育の環境，竹令，伐期及び伐採後の保存状態等により相違し，従って比較的個体差が大きい．さらに同一竹稈についてもその部位差によってかなりの相違がある．

竹材化学成分の組成に関する報告はかなり多いが，上記のように個体差が大きいので，同一竹種でも研究者によって分析値はかなり相違している．1例として著者等[20]が行った日本産マダケ及びビルマ産 *Melocanna bambusoides* の分析結果を示すと表4のようである．表4に見られるように竹材中には希アルカリ抽出物が著るしく多い（1% NaOH 抽出物として28%）．この抽出物の主要成分は可溶性のヘミセルロースと考えられる．なお同表中リグニン含量は72%硫酸法により求めたので，可溶性ヘミセルロースのフミン化の影響によりやゝ高い値を示している．しかし後記のコロイド滴定法により定量すれば，大体20～21%であり，松材より遙かに少ないことがわかる．

Table 4 Chemical analysis of bamboo.

	Phyllostachys reticurata	*Melocanna bambusoides*
ash	1.2	2.2
cold water extract	4.1	7.3
hot water extract	6.6	9.7
1% NaOH extract	28.4	28.4
alcohol-benzen extract	4.12	4.0
lignin (Klason)	26.6	24.7
pentosan	23.6	21.5
cellulose (Cross-Bevan)	52.7	56.1
α-cellulose	39.9	42.4
β-cellulose	8.2	7.6
pentosan in α-cellulose	3.0	3.2

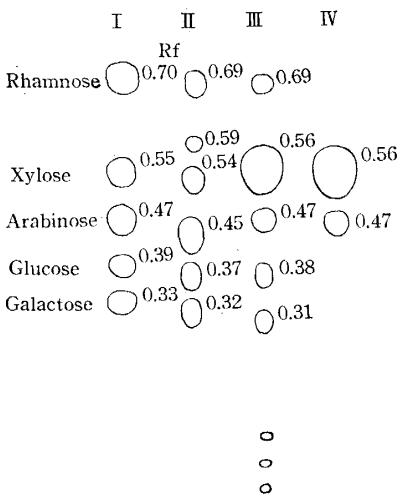
（2） 竹ヘミセルロースの糖組成

次にこれら可溶性ヘミセルロースがどのような糖組成を有するかを知るため，これらの成分を抽出採取し，加水分解後ペーパー・クロマトグラフィーにかけて糖類を検索した．先ず水溶性糖類についてはマダケのエーテル抽出粉末を水中に室温2日間浸漬後沪過し，その沪液を活性炭で脱色後定性及び定量沪紙にて2回沪過し，沪液を集め 50°C にて減圧濃縮した．またヘミセルロースはマダケのホロセルロースを窒素気流下に1% NaOH 並びに 17.5% NaOH にて室温各1時間段階的に抽出し，各抽出液を硫酸にて中和し倍量のアルコールの添加により分離調製した．これらヘミセルロース試料は72%硫酸にて室温1時間処理後，3%濃度に稀釈して3時間煮沸し加水分解を行った．加水分解液は沪過し透明液を得る．これを Amberlite IR 45 にて pH 5 に中和後減圧濃縮した．展開剤には酢酸エチル：酢酸：水（9：2：2）またはブタノール：ピリジン：水（10：3：3）を使用し，上昇法により4段展開を行い，aniline hydrogenphthalate にて発色した．クロマトグラムの一つを図3に示した．

a）． 竹の水溶性糖類の組成はかなり複雑で，沪紙上にはラムノース，キシロース，アラビノース，グルコース，ガラクトースの位置に，またキシロースのや

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University



I : Standard sugar
II : Water extract
III : 1%NaOH extract
IV : 17.5%NaOH extract
(butanol : pyridin : water 10 : 3 : 3)

Fig. 3 Paperchromatogram of bamboo hemicellulose

ゝ上方に微量の一スポットが観察された．

b)． 1% NaOH 抽出ヘミセルロースの沪紙上のスポットはキシロース，アラビノースのもの以外はやゝ不鮮明であった．このような糖類の存在は最近の祖父江等[13]の報告と一致するが，キシロース，アラビノース以外の糖は極く微量である．また 17.5% NaOH 抽出のものはキシロースの発色濃く，その下位に微量のアラビノースのスポットが見られるが，その他の糖類は検出されない．

このように竹材のアルカリ抽出物の大部分を占める多糖類の主要成分はキシランである．製紙用パルプにあってはキシランの存在は歩留を高め，叩解性，強度等を改善する役目をなすのでなるべく残すようにするがよい．かゝる意味からパルプ化には中性の蒸解が好適であろう．アルカリまたは酸性蒸解によるときは溶解用パルプの製造と結びつけ，キシランをフルフラールとして利用するのが合理的な一方法であろう．

第2章 竹材のパルプ化

I 薬液浸透性

パルプ化すなわち蒸解とは脱リグニン反応であるから，この反応が均一に進行するためには，薬液が十分チップ中に浸透していなければならない．従って蒸解には薬液の浸透の問題を切り離して考えることは出来ない．従来竹材は薬液の浸透悪く酸性蒸解では黒煮を起し易いと言われながら，実際海外の竹パルプ工場ではチップの大きさについてあまり考慮が払われていず，かなり大型のチップが使用されていると言うことである．著者は竹チップの薬液浸透性は竹材組織並びに繊維の構造を調べれば容易に推察出来ると考えて，顕微鏡観察により追究した．次にそれをさらに確かめるため実際に木材チップとの比較浸透試験を行い，また竹チップの各種薬液による浸透性の相違を調べた．

浸透試験にはマダケ，エゾマツ及びアカマツの工場チップ(長さ：巾：厚さ＝約3：1：0.5 (cm) に選別したもの) を使用した．浸透測定器は A，B の 2 部分よりなる．すなわち風乾チップ (50 g 絶乾量) を下部B (250 ml 広口瓶) 内にとり上部A(目盛ガラス管をつけた栓) を挿入し，Aの上方より被検薬液を注加する．Bの口にはステンレス網を附しているので，チップはこの口に止まり浮上しない．チップ表面の空気が浮上し終ってから目盛により液の減量を読む．この減量はチップ中の空気と溶液との置換量に相当する．チップ絶乾量 100 g 当り置換量 ml にて浸透量を表わす．被検薬液としてはカセイソーダ，亜硫酸ソーダ，クラフト薬液，同廃液，水及び塩酸を使用した．浸透試験は室温にて行い一定時間毎に振盪し泡を浮上せしめる．

1 竹材の組織構造と薬液浸透性との関係

竹稈の組織構造に関する顕微鏡的研究はこれまで多数の研究者によって行われているが，薬液の浸透との関係について追究した研究報告は見ない．著者等[36]が撮影した竹材組織の顕微鏡写真の一部は Photo. 1～3 のようである．次にこれらの顕微鏡写真によって竹材における薬液の浸透状態を考察する．

(1) 竹稈軸方向の浸透

横断面の写真 (Photo. 1) に見られるように，竹の導管は直径がかなり大でこれが上下に通じているので，薬液は第一にこの通路によって浸入する．次に柔組織の部分は内腔が大きく細胞膜が薄いので，この部分の浸透も導管に続いて速いであろう．しかし繊維組織は極めて緻密であり繊維内腔が狭小であるため，この部分の浸透は極めて遅いと解される．すなわち初期の浸透の大部分は導管続いて柔組織で行われ，速やかに進行する．しかして後には繊維組織内の浸透のみが残るのである．

(2) 半径並びに切線方向の浸透

縦断面の写真 (Photo. 2) に見られるように，竹稈の外側は繊維組織が密であるが内側は粗であり，従って内側ほど柔組織が多くなる．この場合導管は繊維組織で蔽われているので，先ず最初に薬液の浸透通路となるのは柔組織であろう．従って半径方向では竹稈の

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

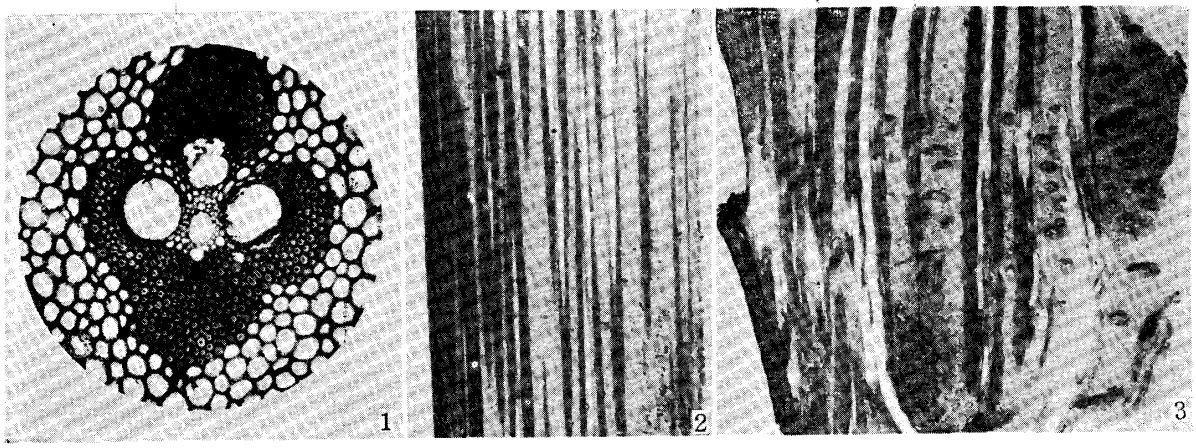


Photo. 1 Vascular bundle (*Phyllostachys edulis*), ×150
Photo. 2 Radial section of culm (*Phyllostachys reticulata*), ×10
Photo. 3 Radial section of node (*melocanna bambusoides*), ×10

内側から浸透が進み易い．外側はろう質にとむ特殊な表皮組織よりなるので浸透はさらに困難であろう．また切線方向では竹稈の内側ほど浸透が早い筈である．

（3） 節部に於ける浸透

節部では維管束の一部が竹稈軸に垂直に配列しているので (Photo. 3)，この部分の薬液の浸透は複雑である．太田等[24]によれば稈軸方向の維管束は節部で直角に曲り円周方向に走って，再び始めと同一稈軸方向に折れて伸びていると言う．従って軸方向に浸入した薬液はこの部分で停滞し易い．このように節部は浸透し難いと考えられるが，実際蒸煮試験においても節部は蒸解が遅い．

K. SINGH[32] は竹稈ブロックについて各方向における浸透速度を実際に測定しているが，その結果も著者の考察と同様で明らかに稈軸方向の浸透が早く，半径方向の表皮側並びに節部における浸透は遅い．以上の点から竹チップは浸透をよくするためには出来るだけ短かく切断するか，細く割裂乃至クラッシュするのが有効である．

2 各種薬液の浸透速度比較

竹チップをカセイソーダ，塩酸，，亜硫酸ソーダ，水，クラフト薬液及びその廃液中に室温浸漬し，その浸透量の変化を時間（日数）に対しプロットした（図4）．

図4によると使用濃度範囲ではアルカリ溶液が最も浸透が速やかで浸透量が多い．今カセイソーダ及びクラフト薬液の浸透速度（浸透量 40 ml/100 g に達するに要する時間の逆数にて示す）を1とすれば他は次のようになる．すなわち

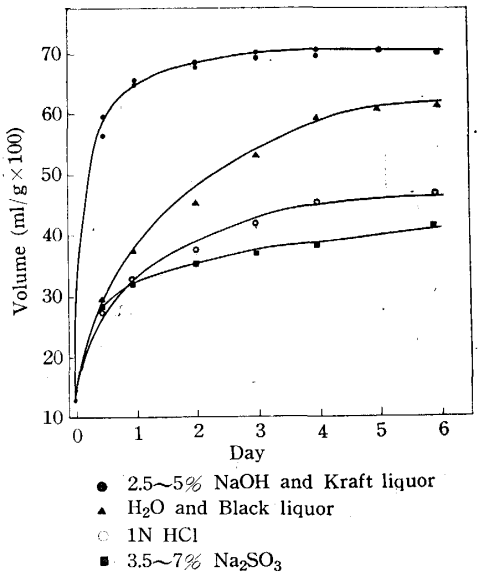


Fig. 4 Comparison of the penetrated volume of various solutions into bamboo chip.

5% NaOH 及びクラフト薬液	1
水及びクラフト廃液	0.14
1 NHCl	0.07
3.5～7% Na_2SO_3	0.04

でありアルカリ溶液以外は極めて浸透が遅い．これら溶液に対する浸透性の相違は竹材の化学成分と関係が深く，またその結果はパルプ蒸煮とも直接関係がある．中性亜硫酸ソーダ蒸解では浸透が遅いからチップサイズを小にするとか，蒸煮に際し十分薬液の浸透期間を与えるとか注意を要する．

3 木材との浸透性の比較

マダケ，エゾマツ及びアカマツ（辺材部）の各工場チップについて 5% NaOH 溶液による浸透性の比較

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

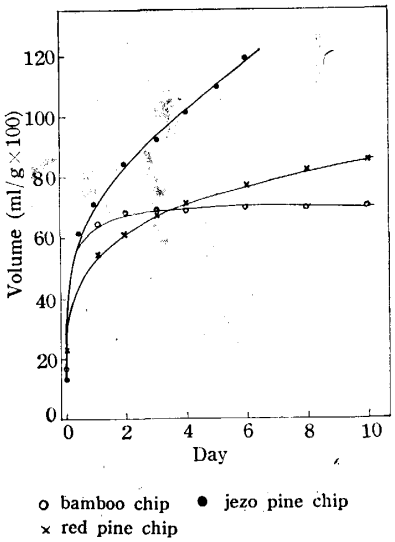


Fig. 5 Comparison between the penetration curve of bamboo and that of pine wood.

を行った（図5）.

竹チップは浸漬3日間にて一定値に達し，それ以後は殆んど変化しない．すなわちこの点において初期の組織間の浸透の平衡状態に達したと考えられる．これに対しアカマツチップは3～4日まではマダケと浸透量は等しいが，4日以後も増加の傾向を示している．エゾマツも傾向としてはアカマツと同様であるが，さらに浸透は早く従って同一時間における浸透量は著るしく多い．このような竹と木材との浸透性の相違は，これらの間の形態的構造と化学成分の差によるものと考えられるが，特に竹が容易に平衡状態に達するのは，竹の個々の導管内腔が極めて大なるため速やかに薬液が浸入するからであろう．P. R. DESHPANDE[6] は竹，広葉樹，針葉樹の数種につき導管，篩管或いは仮導管等いわゆる通導器管の各材横断面単位面積当りの内腔面積を計算している．それによると竹の面積1に対して木材は6～20の比率になっている．しかし竹の場合柔細胞内腔を考慮に入れると，実際にはその比率はそれ程低くはないであろうが，やはりこゝに竹と松材との浸透性の差の大きな原因があると考えられる．このように竹は速かに初期の組織間の浸透の平衡に達するが，その後の繊維組織内への浸透は遅い．その原因は著者等[37]が観察したように竹繊維の紋孔が極めて微細であるためであろう．これに対し松材は紋孔が大きく連続的に細胞内部に浸透して行く．元来蒸解は繊維組織の化学作用による離解を目的としたものであるから，かゝる意味での薬液の浸透性は竹は松材に比べてやゝ劣ると言わねばならない．

II 竹材の二段蒸煮

前節までの実験結果から明らかなように竹材にはヘミセルロースが多く，一方繊維組織内での薬液の浸透は極めて遅いので酸性の蒸解では黒煮を起し易いが，松材に比べリグニンが少なくその分子量も小であると考えられるので，酸性以外の蒸解は容易であろう．もかしながらアルカリ蒸解では蒸解中ヘミセルロースが溶出してパルプ収量低下の原因となり，一方溶出したヘミセルロースは蒸解中に分解され，その際蒸煮薬品を消費する恐れがあると言う．従って竹材には広葉樹と同様中性の蒸解が最も好適なることが当然予想される．しかしアルカリ蒸解においても，竹材の希アルカリ可溶成分を抽出除去するいわゆる二段蒸煮法に効果が期待される．これに関して W. RAITT[26] 等は竹材にソーダ法による二段蒸煮を適用し，その結果高収率の易漂白性パルプを得たと報告している．しかるに著者等[20]がかって RAITT の行った二段蒸煮法を忠実に追試したところでは，かゝる好結果は認められなかった．それ故本実験では果たして竹材のアルカリ蒸煮においてこのような二段処理が有効であるのかどうか，少なくともヘミセルロースの除去により蒸煮薬品の一部が節約可能かどうかを，さらに詳細に検討するために二段処理蒸煮を試みた．たゞし第1段のヘミセルロース除去にはカセイソーダ及び硫酸を使用し，その後に第2段のクラフト蒸解を行った．

○試料にはインドネシヤ産 *Bambusa vulgaris* を使用し，粉砕して60～80メッシュに調製した．その化学成分組成は次のようである．

アルコール・ベンゼン抽出物 5.2%，リグニン 20.9%
熱水抽出物 9.2%，ペントザン 20.4%
1% NaOH 抽出物 29.8%，灰分 3.1%

○ヘミセルロースの抽出処理は竹粉 1～2 g を 250 ml のマイエルまたはステンレス製オートクレーブにとり，アルカリまたは酸を加えて水または油浴中で所定の温度に加熱して行った．抽出後残竹粉の収量を求めこれより抽出除去量を計算した．

○蒸解は前処理後の竹粉 2 g をステンレス製オートクレーブ（内容 28 ml）にとり，クラフト薬液 20 ml を添加し油浴中で加熱して行った．オートクレーブの内温が目的温度に到達した時刻（油浴中に投入後約10分）をもって反応開始時間とした．所定時間後オートクレーブを取出し，冷水中で急冷し開封後残竹粉の収量及びリグニン含量を求め，それより脱リグニン度を

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

計算した．残存リグニンの定量はコロイド滴定法[31]によった．

1 カセイソーダ—クラフト二段蒸煮[35]

（1） カセイソーダ抽出

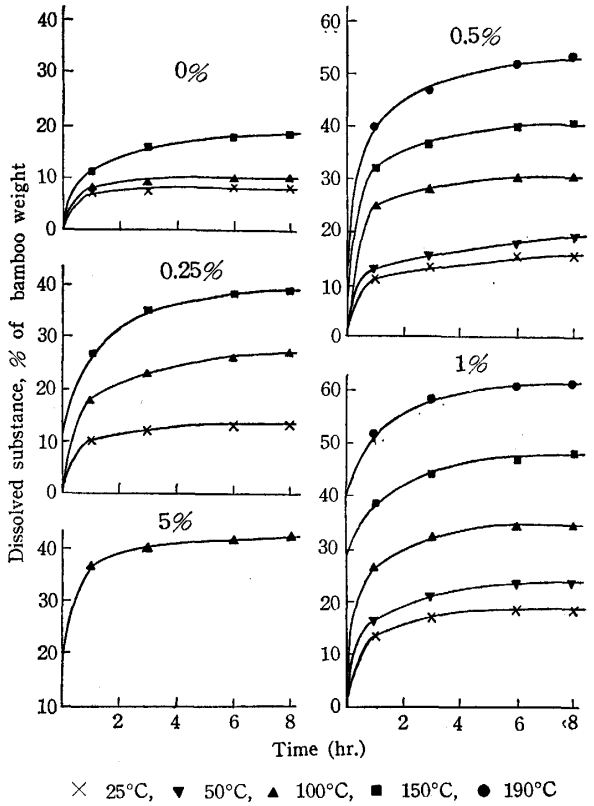
竹粉に液比1：50（試料：液）にて水，0.25, 0.5, 1及び5％のカセイソーダ液を加え，反応温度を25°より190°C，また反応時間を0より8時間の範囲で変化して抽出した．各条件における絶乾竹粉に対する抽出量すなわちアルカリ可溶成分の除去率を一括して図6に示した．なお図6より抽出温度と除去率，カセイソーダ濃度と除去率との関係を導き夫々図7及び図8に示した．

a）． 抽出温度の影響

図7のように除去率は温度の上昇に従ってほゞ直線的に増加する．すなわち温度は高いほど抽出量が多い．しかし竹のアルカリ可溶成分の含量（前記1% NaOH 抽出物として約30%）から考えて大体 100°C 程度で抽出を行うのが適当であろう．

b）． カセイソーダ濃度の影響

図8から明らかなように抽出温度 100°C では，濃度の影響は0より0.5%の間に著るしく表われるが，



× 25°C, ▼ 50°C, ▲ 100°C, ■ 150°C, ● 190°C

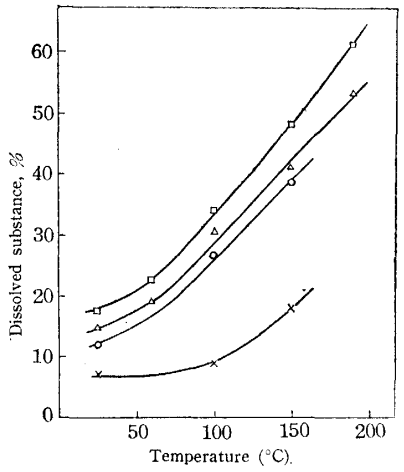
Fig. 6 Relation between the rate of dissolution and the time in various concentration of NaOH.

0.5% より高濃度では除去率の増加の割合は僅少である．すなわち抽出には0.5%前後のカセイソーダ液を使用すれば最も効果的である．その時の除去率は30.5%で上記の 1% NaOH 抽出物量とほゞ等しい．

（2） カセイソーダの添加量

絶乾竹粉に対しカセイソーダを5, 7.5, 10%添加し，反応温度を 100°C に保持して1, 3, 8時間抽出した．なお液量は竹粉を十分浸漬せしむるに足る量（この場合液比1：10）を用いた．各反応時間におけるカセイソーダ添加量と除去率との関係は図9に示すようである．

上記カセイソーダ添加量の範囲においては図9のように添加量と除去率とが正比例している．すなわちアルカリ可溶成分を抽出除去するには，その除去量に比



NaOH ,× 0% ,○ 0.25% ,△ 0.5% ,□ 1%

Fig. 7 Relation between the rate of dissolution and the temperature.

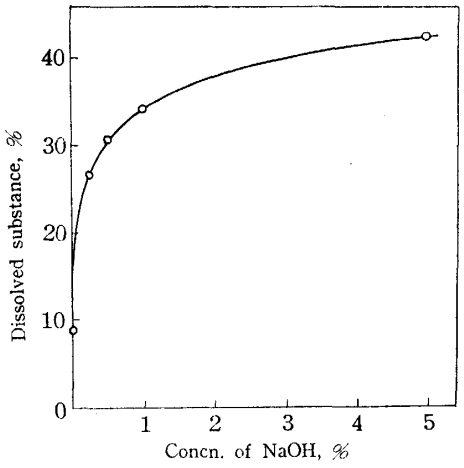


Fig. 8 Relation between the rate of dissolution and the concentration of NaOH at 100°C.

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

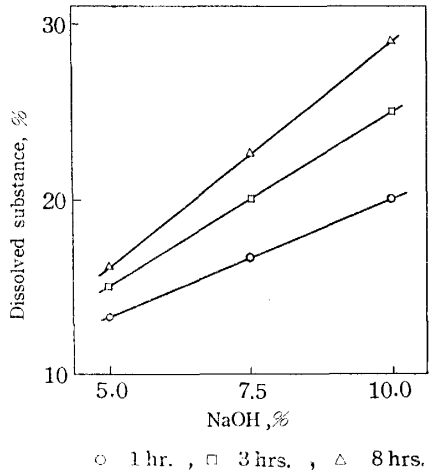


Fig. 9 Relation between the rate of dissolution and the amount of added NaOH.

例してアルカリが必要となる．従って100°Cにおいて1～3時間の抽出により除去比率（前記竹材のアルカリ可溶成分含量に対する比率）を少なくとも60～70%程度に抑えるためには，カセイソーダ添加量は約7.5%を要することになる．

（3） 第2段クラフト蒸解

カセイソーダ抽出後の蒸解すなわち第2段のクラフト蒸解では，通常のクラフト一段法で必要なアルカリ量と抽出時のカセイソーダ量（例えば上記の7.5%）との差以下のアルカリ量で蒸解出来ねば意味がない．なぜなら第2段の蒸解では，第1段で溶出した可溶成分の分解に消費されるアルカリの量だけ不要となる筈であるからである．しからば果たして第2段の蒸解において，可溶成分の除去による薬品の節約が可能であるかどうかを知るために次のような実験を行った．

a）． 竹材可溶成分のアルカリの消費

カセイソーダ並びに水抽出癈液にアルカリを添加して蒸煮し，癈液中の竹材溶出成分の蒸解時における薬品消費量を調べた．抽出癈液は次のような条件で調製したものを使用した．

抽出条件	カセイソーダ抽出癈液	水抽出癈液
温度/時間 (°C/hr)	100°/2	150°/2
NaOH 使用量 (%)	7.5	—
NaOH 消費量 (%)	5.4	—
癈液中の溶出成分濃度 (g/l)	19.8	11.1

なお液比は何れも1：10で行った．癈液中の残存アルカリはその 0.5 ml を pH 8.5 まで酸滴定することにより求め，それよりアルカリ消費量を計算した．

Table 5 Consumption of the chemicals during cooking (i) by extract (in spent liquor).

		Alkaline spent liquor		Water spent liquor
NaOH	concentration	0.47%	0.97%	0.99%
	added *1	5.5	11.7	12.9
	remained *1	4.5	10.4	11.8
	consumed *1	1.1	1.3	1.1*2

*1 %, based on oven dry bamboo
*2 NaOH consumption by 1g water soluble matter = 0.1g

各抽出癈液 10 ml に適当量のカセイソーダを添加して，その濃度がほゞ 0.5 または 1 %となるように調製し，160°C，1時間蒸煮した．その結果は表5に示すようである．

抽出癈液中の溶出成分は第2段の蒸解において，絶乾竹粉に対し平均1.2%のカセイソーダを消費する．すなわち二段蒸煮により少なくとも竹粉当り 1.2%はアルカリ薬品が節約出来る計算になる．しかしながら抽出癈液すなわち竹材溶出成分のみを蒸解する場合は，他に分解されるものがないので，それがさらに分解されアルカリを消費するのは当然である．それ故に竹粉と溶出成分とが混在する場合について調べる必要がある．

今前記カセイソーダ抽出癈液 10 ml（1 g 竹粉の癈液相当量）に約2.5%カセイソーダ 3 ml を添加した液を処理竹粉 1 g に注加し，また比較としてその溶液とほゞ同濃度のカセイソーダ溶液を調製し，これの 13 ml を同様処理竹粉 1 g に注加して各々 160°C，1時間蒸煮した．蒸煮試験の結果は表6のようである．

Table 6 Consumption of the chemicals during cooking (ii) by mixture (extract +bamboo).

		Extracted bamboo + Spent liquor	Extracted bamboo + NaOH solution
NaOH	concentration	0.86%	0.82%
	added*	8.7	8.3
	remained*	3.5	3.2
	consumed*	5.2	5.1
Yield* of cooked bamboo		60.9	60.8

* %, based on oven dry bamboo

表6から明らかなようにアルカリの消費量並びに残竹粉の収量とも抽出癈液添加による影響は全く見られない．すなわち第2段の蒸解においてはアルカリ抽出により一旦溶出したものゝ分解よりも，残った未反応の竹材成分の分解の方が速やかに進行するものと考え

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

られる．何れにしても第2段では第1段の溶出成分は殆んどアルカリを消費しない．すなわちアルカリ可溶成分のうち分解し易い成分は抽出時分解を受け，その時必要なアルカリはすでに十分消費しているのであろう．

b)． クラフト一段法蒸煮との比較

上記の結果よりすればアルカリ抽出前処理の効果はあまり期待出来ないように思われるが，これをさらに実験的に確かめるために通常のクラフト一段法との比較蒸煮試験を行った．すなわち液比1：10にて二段蒸煮の場合は抽出処理竹粉（カセイソーダ添加量7.5%，100°C，3時間抽出）に0.2，0.6，1.0，2.0% クラフト薬液，一段法蒸煮の場合は原竹粉に1.0，1.5，2.0，3.5 %クラフト薬液を添加し，何れも蒸煮温度を 160°C に保持して0～3時間蒸煮した．たゞしクラフト薬液の硫化度は25%で，有効アルカリは $NaOH+\frac{1}{2}Na_2S$ を NaOH で表わしている．これらの蒸煮結果を表7に一括した．表7より有効アルカリ添加量と脱リグニン度との関係を図示すれば図10のようである．

図10において竹材のクラフト一段法蒸煮では，脱リグニンの傾向から見て有効アルカリ添加量は14～15% が適当である．一方二段蒸煮の第2段では7～8 %を要することがわかる．従って二段蒸煮の全段階を通じては，アルカリ抽出時に必要なカセイソーダ量（7.5 %）との和 14.5～15.5% を要することになる．これは上記一段法における有効アルカリの量と大差がない．

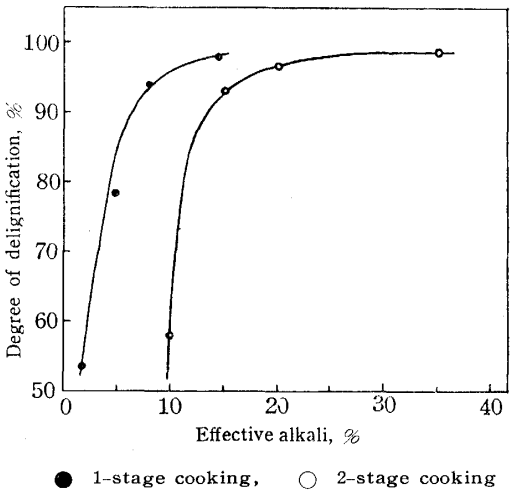


Fig. 10 Relation between the delignification and the amount of added effective alkali.

また表7から明らかなように同一有効アルカリ消費量における残竹粉の収量においても，両蒸煮法間で全く差が認められない．つまりアルカリ法による二段蒸解では第1段のアルカリ抽出時にかなりの薬品量を要するため，可溶成分の除去により第2段で使用薬品量が減じても全体としては薬品の節約にはならない．結局この場合は蒸解を単に2回に分けただけに過ぎないことになる．従ってカセイソーダークラフト二段処理の効果は認められない．

2 酸—クラフト二段蒸煮

前項で明らかなようにヘミセルロースの除去に対し

Table 7 Comparison between the cooking results by 1-stage method and those by 2-stage method.

Method of cooking	Effective alkali			Time of cooking (at 160°C) min.	Cooked bamboo			Total *3 consumption of effective alkali %
	concentration *2 %	used amount *2 %	total amount *3 %		lignin content %	degree of delignification %	yield %	
2-stage*1 method (2nd step)	0.2	1.6	9.1	0	9.68	53.6		
	0.6	4.8	12.3	180	4.46	78.6		
	1.0	8.0	15.5	0	7.20	65.5	61.9	9.6
				60	2.48	88.1	57.6	10.5
				180	1.28	93.9	55.7	11.1
	1.8	14.5	22.0	120	0.49	97.7		
1-stage method	1.0		10	0	8.79	57.9		
	1.5		15	0	6.36	69.5	61.8	9.6
				60	1.82	91.3	56.2	11.0*4
				180	1.49	92.9	54.2	11.6
	2.0		20	120	0.75	96.4		
	3.5		35	120	0.30	98.6		

*1 Employed, extracted bamboo (NaOH 7.5%, 100°, 3hr), lignin 9.9%, yield 80.2%
*2 2nd step (kraft cooking) in the case of 2-stage method.
*3 Sum of 1st step and 2nd step.
*4 Alkali consumption by 1g alkali-soluble matter=0.25g

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

てアルカリを使用することは，蒸煮薬品の節約上では有利でないので，本項ではアルカリ抽出の代りに水または酸加水分解前処理により脱ヘミセルロースを行い，それによって第2段のクラフト蒸解における薬品量を節減しようと考えた．元来酸加水分解—クラフト蒸解二段処理法は広葉樹等ヘミセルロース含量の高い原料の溶解用パルプ製造法の一つとして施行されて来たが，本実験はこれを製紙用パルプの製造にも適用せんとするものである．

（1） 酸加水分解前処理

竹粉に液比1：50にて水，0.2，0.5，2％の硫酸を加え，反応温度25°より 175°C，反応時間0より8時間の範囲で処理した．各条件における絶乾竹粉に対するヘミセルロース分の除去率を一括して図11に示した．図11より抽出温度と除去率，酸濃度と除去率との関係を求め夫々図12及び図13に示した．

a）． 酸濃度の影響

図13に示すように脱ヘミセルロースに及ぼす硫酸濃度の影響は 0.2% 附近において著るしく表われ，それ以上の濃度による除去率の増加は僅少である．従って硫酸濃度としては 0.2%が適当である．

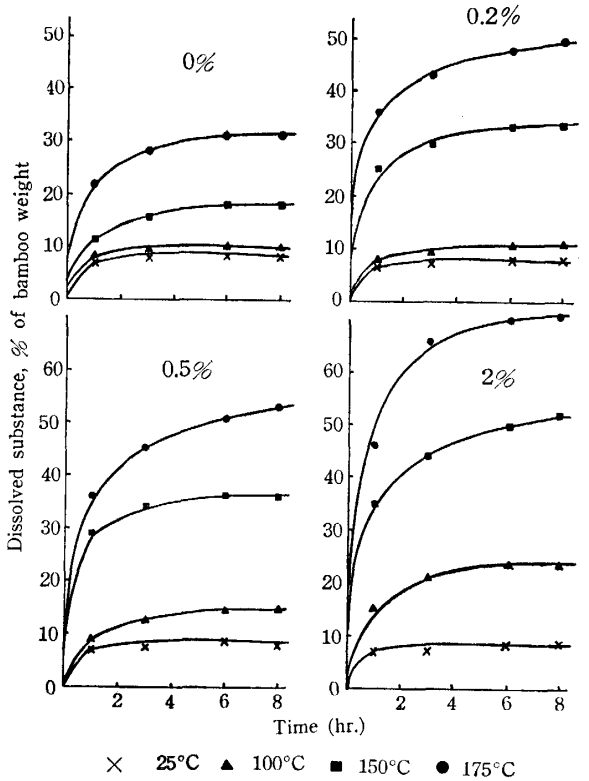


Fig. 11 Relation between the rate of dissolution and the time in various concentration of H_2SO_4.

b）． 温度の影響

ヘミセルロースの除去率は室温より温度が高くなるに従って徐々に増加するが，100°C 以上ではさらに著るしく増大する．従って温度は 100°C より高温の方が効果がある．しかし除去率から考えて酸処理の場合は150°より高温では処理は過剰であろう．従って前処理温度は 100°～150°C 間に選ぶべきである．

c）． 液比の影響

以上の実験は高液比で行なったが，実際的に低液比

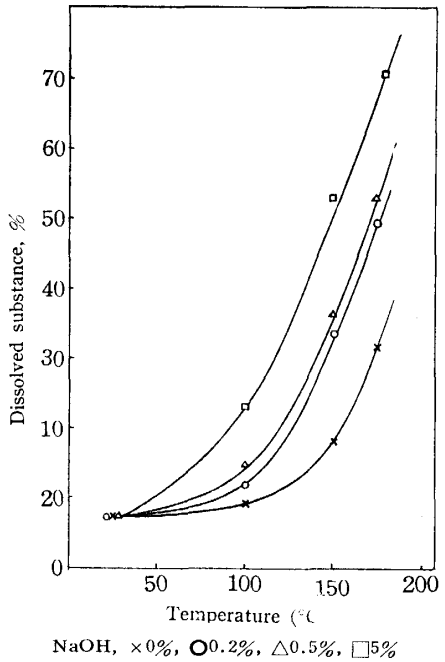


Fig. 12 Relation between the rate of dissolution and the temperature.

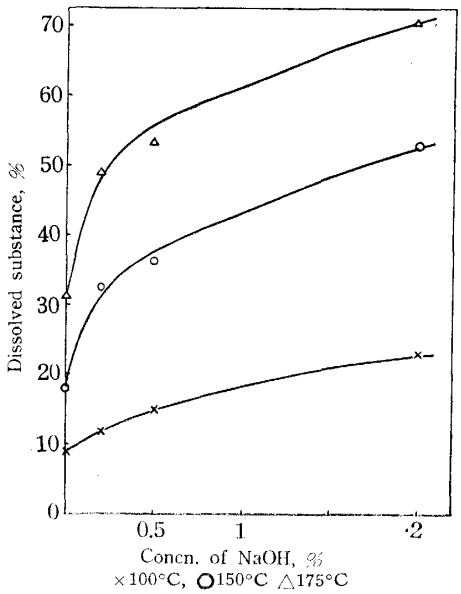
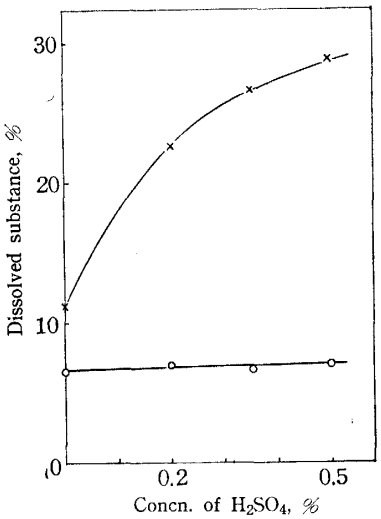


Fig. 13 Relation between the rate of dissolution and the concentration of H_2SO_4.

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University



○ 100°C, 3 hrs, × 150°C, 3 hrs.

Fig. 14 Relation between the rate of dissolution and the initial concentration of H_2SO_4 in low liquor ratio (1 : 10).

の場合はどうであるかを知るため，前項と同様1：10にて処理した．100°C 及び 150°C における硫酸濃度と除去率（3時間処理）との関係を図示すれば図14のようである．

150°C, 0.2%硫酸処理で除去率は20%以上となる．原竹のペントザン含量は20%であるからこれ以上脱ヘミセルロースすることは有利ではない．

（2） 第2段クラフト蒸解

今ヘミセルロース除去率20%及びそれ以下の処理竹粉として，上記 150°C, 0.2%硫酸処理のもの，150°C, 水処理及び 100°C, 0.2% 硫酸処理のものを選んでクラフト蒸解にふし，加水分解による脱ヘミセルロースのクラフト蒸解に及ぼす影響を調べた．すなわち各処理竹粉に 1.0～4.0% のクラフト薬液を添加し，160°C に保持して0～3時間蒸煮した．それらの結果を一括表示すれば表8のようである．表8より有効アルカリ使用量と脱リグニン度との関係を図示すれば図15のようになる．

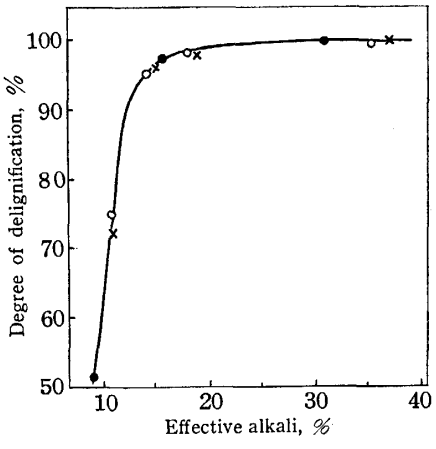
図15から明らかなように酸処理竹粉の場合は，前処理の如何に拘らず蒸解薬品は約15%を要することがわかる．これは前項における未処理竹粉の薬品所要量と何等変りはない．また表8よりほゞ同一アルカリ使用量における各々の蒸解後の残竹粉収量を比較するに，前処理の条件が激しくなるにつれて残竹粉の収量は低下している．処理条件が緩和な場合例えば 100°C 前処理の竹粉では未処理竹粉（表7）と収量は等しい．従って酸加水分解前処理もアルカリ抽出前処理の場合と同様効果は認められない．

（3） カセイソーダ抽出前処理との比較

前項カセイソーダ抽出の場合は，第2段のクラフト蒸解における薬品量が半減しているのに対して，本項の酸加水分解処理の場合は，それと同程度脱ヘミセルロースされているにも拘らずクラフト蒸解薬品の所要量は減じていない．このような両前処理間の差異の原因を追究するため，両前処理竹粉のリグニン含量を求

Table 8 Cooking results by Acid-Kraft 2-stage method.

Condition of pretreatment	Effective alkali: concentration %	Effective alkali: used amount %	Time of cooking (at 160°C) min.	Lignin in cooked bamboo %	Degree of delignification %	Yield of cooked bamboo %
0.2% H_2SO_4, 150°C, 3 hrs	1.2	9.2	60	10.1	51.6	
	2.0	15.5	0	4.1	80.2	48.7
			60	0.6	97.2	35.5
			180	0.5	97.8	34.3
	4.0	30.9	60	0	100	
0% H_2SO_4, 150°C, 3 hrs	1.2	10.7	60	5.3	74.8	
	1.6	14.2	0	5.0	76.0	59.2
			60	2.0	90.5	53.2
			180	1.0	95.2	51.3
	2.0	17.8	60	1.1	94.8	
	4.0	35.5	60	0.1	99.4	
0.2% H_2SO_4, 100°C, 3 hrs	1.2	11.1	60	5.9	71.7	
	1.6	14.8	0	4.8	77.1	61.1
			60	0.8	96.3	55.5
			180	0.4	97.9	53.8
	2.0	18.5	60	0.6	97.3	
	4.0	37.0	60	0	100	



Pretreatment ● 150°C, 3 hrs, 0.2% H_2SO_4
○ 150°C 3 hrs, H_2O
× 100°C, 3 hrs, 0.2% H_2SO_4

Fig. 15 Relation between the delignification and the amount of added effective alkali.

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

Table 9 Lignin content and yield of various pretreated bamboo.

Condition of pretreatment	Based on oven dry bamboo	
	lignin* %	yield %
100°C, 3 h, 0.2% H_2SO_4	20.2	92.4
150°C, 3 h, water	21.3	88.9
150°C, 3 h, 0.2% H_2SO_4	21.2	77.3
100°C, 3 h, 0.75% NaOH	9.9	80.2

* lignin of raw bamboo 20.9%

め脱リグニンの状態を比較した（表9）.

アルカリ抽出の場合残竹粉のリグニン含量は10%で，脱リグニン度としては約50%である．これに対して酸処理の場合は未処理竹粉のリグニン含量と変らず全く脱リグニンは行われていない．つまりアルカリ処理竹粉のリグニン含量は，酸処理または未処理竹粉のそれの約半量であるので，アルカリ処理竹粉の蒸解薬品添加量が半量で済んだと言う結果になっている．すなわちリグニン含量と蒸解薬品量とが比例するということになる．従ってアルカリ法による蒸解すなわち脱リグニンでは，竹材のリグニン量に比例して薬品量が必要となるのである．要するに竹材の蒸解においては，脱ヘミセルロースの効果従って薬品の節約に対する二段処理の効果は認められず，二段処理は通常のクラフト一段法と比べて操作の繁雑さだけむしろ不利となる．

III 竹材のクラフト法

前節のように竹材のアルカリ蒸解においては，二段処理法は有効でないことがわかった．従ってやはり竹材には中性の蒸解例えば亜硫酸ソーダ蒸解が好適であるが，現在なお木材パルプ工業において盛んであるクラフト法を竹材に適用した場合その蒸解速度はどの程度で，また蒸解条件はどのように選べばよいか等を知るため本実験を行った．すなわち先ずクラフト法における竹材の蒸解速度を松材のそれと比較し，次に竹チップの蒸煮における蒸煮温度，薬品添加量等の条件を調べた．

実験試料にはマダケ及びアカマツのアルコール・ベンゼン抽出せる60～80メッシュ粉末及びマダケチップを使用した．蒸煮試験の方法は粉末の場合はその10 gをステンレス製オートクレーブ（250 ml）にとり，液比1：20にて蒸煮液を添加し油浴中で加熱した．チップの場合は絶乾 300 g を蒸煮釜にとり液比1：3.5で蒸煮した．その最高温度到達までの時間は1時間程度に抑えた．蒸煮終了後は蒸煮チップを指頭にて圧潰し，フラットスクリーンにかけて繊維の離解と未蒸解物の除去とを行う．リグニンの定量は72%硫酸法によった．マダケ及びアカマツのリグニン含量は夫々23.9%，29.9%であった．

（1） 蒸解速度

竹粉に有効アルカリ濃度1%のクラフト薬液（硫化度25%）を添加し，蒸煮温度 95°, 135°, 165°C にて蒸煮時間を変化して蒸煮した．各条件における蒸煮結果を表10に，また脱リグニン度と蒸煮時間との関係を図16に示した．

竹は松材に比べて脱リグニン従ってクラフト蒸解が容易である．今50%脱リグニン度に達するに要する時間の逆数を蒸解速度とし，図17より蒸解速度を算出し，アカマツの蒸解速度を1として両者を比較すれば次のようである．

Table 10 Results of the kraft cooking in bamboo (powder).

Cooking		Cooked bamboo			Degree of delignification %	Removed degree of pentosan %
temperature °C	time min.	yield %	lignin %	pentosan %		
95	60	76.2	15.8	13.4	34.1	42.0
	300	70.1	12.1	11.7	49.6	49.3
	600	64.9	10.7	10.8	55.3	53.3
135	30	69.3	10.2	11.7	57.6	49.2
	120	63.1	7.0	11.9	70.6	48.5
	240	56.9	3.6	11.0	85.0	52.3
165	20	61.9	6.4	12.6	73.1	45.5
	40	58.3	4.2	12.5	82.5	46.0
	120	53.7	1.6	10.8	93.2	53.3

bamboo (*Phyllostachys reticulata*) lignin 23.9%, pentosan 23.1%

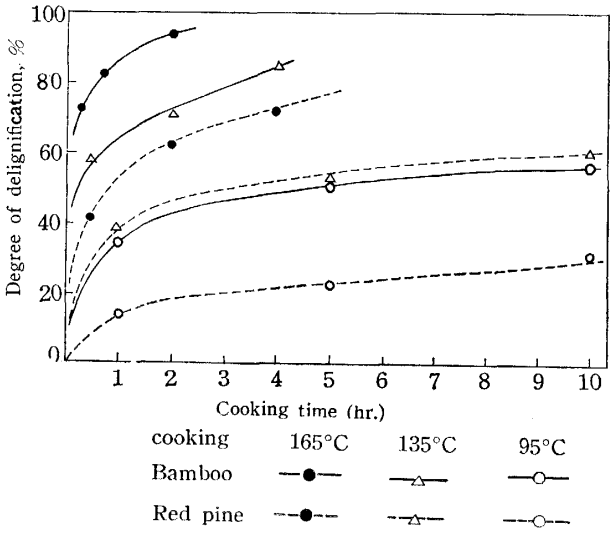


Fig. 16 Comparison between the rate of delignification in bamboo and that in pine wood.

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

	マダケ	アカマツ
蒸解速度比	12	1

このように竹は松材に対し10倍以上も蒸解が早いので，クラフト蒸解では竹は松材に比べ薬品量は少量でよく，また比較的低温度例えば 130°C 前後で十分蒸解出来ることがわかる．しかしながら竹材のペントザンは蒸煮温度の如何に拘らずその40～50%が短時間で溶出する．すなわち前項に記したようにヘミセルロースがアルカリに溶け易いので，蒸煮初期にその大半が溶出するのであろう．従ってクラフトパルプの収量はそれだけ低下する．

（2） 蒸煮条件

前記のように竹はクラフト蒸解が極めて容易で，例えば有効アルカリの添加量は14～15%でよく，松材の場合（通常20%以上を要する）に比べかなり少ない．蒸煮温度についても130°前後の低温蒸解でも脱リグニン度は80%以上に達するのである（木材クラフト法では通常 160°～180°C で蒸煮するを要す）．しかしチップの蒸煮の場合は前述のように薬液の浸透が遅いので幾分条件を異にするが，著者等が行った竹材の蒸煮試験の結果では大体上記と近い結果を得ている[21]．これらの蒸煮試験の中マダケチップについて行った結果を表11に示した．その蒸煮条件は次のようである．

Table 11 Results of the kraft cooking in bamboo (chip).

Cooking			Unbleached pulp			
temperature °C	time hr.	effective alkali %	yield %	screenings %	lignin %	permanganate number
125	4	18	45.0	6.7	8.4	28.5
135	2	18	45.2	4.8	8.1	27.0
135	4	14	40.4	13.3	6.7	24.5
135	4	16	48.2	3.5	5.1	22.5
135	4	18	48.2	2.8	4.9	20.6
135	4	20	46.1	0	3.3	16.5
135	6	18	47.5	2.9	4.5	19.6
145	2	18	44.7	1.5	4.9	21.5
155	2	18	41.4	1.2	3.5	17.1
165	2	14	26.6	15.3	6.1	32.0
165	2	16	39.5	1.8	3.6	16.9
165	2	18	40.3	1.5	3.3	15.4
165	2	20	40.1	0	2.9	13.5
175	2	18	38.4	0.7	2.4	12.2

有効アルカリ添加量をチップ当り18%とし，蒸煮温度を 125°～175°C の範囲で変化して2または4時間蒸煮した．この中135°及び 165°C 蒸煮については有効アルカリ添加量を14～20%の間に変化して行った．なおクラフト薬液の硫化度は20%とした．著者等の実験結果[21]によれば，竹の場合硫化度は20%以下で十分である．

a）． 125°C 蒸煮においてもパルプ化するが，未蒸解物多く脱リグニンは十分ではない．しかし 135 °C，4時間或はそれ以上の高温度の蒸煮では，未蒸解物少なく脱リグニンもかなり進んでいる．

b）． 有効アルカリ14%の蒸煮では薬品量不足のため，未蒸解物がかなり多くパルプのリグニン含量も高い．しかし有効アルカリ16%以上の蒸煮では蒸解は均一に進み，リグニン含量 3～5 %のパルプが得られる．すなわちマダケチップの場合有効アルカリ添加量は16%にて十分である．

c）． パルプの収量は低温度蒸煮の方が高温度蒸煮より約20%も高く，竹材に対し50%近い好収量で得られる．これは木材パルプの歩留に比べ遜色がない．すなわち竹材は低温度（例えば 130°C 前後）の蒸煮により出来るだけ可溶成分の消失を少なくするように努むべきである．

第3章 竹繊維素の重合度分布

繊維素の重合度分布は繊維素製品の物理的性質に重要な関係を有するので，繊維を製紙用原料として用いる場合にも，また繊維素誘導体の原料として使用する場合にも，予め知っておくべき重要な性質の一つである．しかるに竹繊維の場合繊維素の重合度についてはこれまで全くその文献を見ない．

天然繊維素の研究においては繊維素を分解を起さずに分離することが必要である．分離の方法としてはこれまで多数研究されて来たが，その中で代表的な二つの方法について記する．それは（i）塩素又は亜塩素酸ソーダ（二酸化塩素）によって脱リグニンし，ホロセルロースとして分離する方法と（ii）試料の直接硝化によって生成した硝酸繊維素を抽出する方法とである．しかし（i）の方法は最近の Timell[38] の研究により繊維素が多少分解されることが明らかとなった．しかし著者はホロセルロースの調製法にも問題があると考え，従来の亜塩素酸ソーダ法を一部修正して，高ペントザン含量のホロセルロースを調製しこれを試料として検討した．（ii）の方法は最初に Jahn・Coppick[5][10] によって取上げられたが，後に Mitchell[14], Jörgensen[9], Timell[39][40] 等によって改良が加えられた．この方法により彼等は殆んど分解を起さずに繊維素を取り出すことが可能であると言い，分離した繊維素を Native Cellulose と呼んだ．本実験においても同法

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

により竹の硝酸繊維素を調製した．最近 COPPICK[3]，HEUSER・JÖRGENSEN[9]，SCHULZ・MARX[27]，TIMELL等[33)38)39)]は綿種毛，靱皮繊維，各種針葉樹及び広葉樹，二，三の禾木科植物について Native Cellulose の重合度分布を測定している．これらの研究により綿，広葉樹の Native Cellulose の重合度分布曲線には1個の Peak を有し，一方禾木科及び針葉樹のそれには2個の Peak を有することが明らかとなった[2]．従って竹の場合 Peak が何個あるか興味がある．

このように著者は竹の天然繊維素として Native Cellulose（硝酸繊維素）並びにホロセルロースを用い，一方化学処理を受けた繊維素の例として α-繊維素をとり，これらを試料として重合度分布の測定を行った．すなわち従来の文献における木材の重合度分布と竹のそれとを比較して，両者間にどのような相違があるか，また繊維素は一般に化学処理によって解重合を起すが，竹の場合はどうであるかを検討するため本実験を行った．

I 繊維素試料の調製

マダケの成竹（3年生）及び老竹（15年以上）の各粉末（40～60メッシュ）をアルコール・ベンゼン（1：1）及び冷水にて抽出したものを試料竹粉として使用した．

1 硝化竹粉の調製

調製法を記する前に二，三の問題点について論ずる．

（1） 硝化混酸並びにその組成

木材の直接硝化の際の混酸については，MITCHELL[1]，及び JÖRGENSEN[9] 等の研究がある．彼等は硝酸，燐酸，無水燐酸よりなる混酸を用いれば，殆んど分解を起さずに硝酸繊維素を分離出来ることを認めた．ALEXANDER 及び MITCHELL[1] は硝酸：燐酸：無水燐酸の組成を研究し，64：26：10（W/W）の時最も分解が少ないことを確認しているので，この組成の混酸を使用した．

（2） 硝化時間

MITCHELL[14] は木材の種類によって硝化時間を変えねばならぬと報告している．また TIMELL[33)39)40)] は硝化時間を適当に調節することによって，Native Cellulose を定量的に且つ最高の重合度で分離出来ることを認め，その結果として木材の種類には無関係に，リグニン含量と最適硝化時間との間には比例関係が成立することを認めた．例えば TIMELL によれば Spruce 材のようにリグニン含量の高いものは硝化に長時間（約20時間）を要すると言う．著者は成竹粉末について硝化時間を調べた．すなわち硝化時間5～30時間範囲における繊維素の平均重合度を測定し，それより硝化時間を検討した．

Table 12 Relation between the time of nitration and the degree of polymerization.

Time (hr)	Average D.P.
5	1600
10	1750
15	1770
20	1710
30	1620

その結果（表12）によると硝化開始後5時間までは，繊維表面の accessible な部分すなわち低分子量の繊維素が比較的多く硝化され，従って平均重合度はやゝ低い．その後10～15時間において硝化は完了し平均重合度は最高値を示す．しかし20時間後は徐々に分解が進んで重合度は低下する．このように竹材の硝化は木材の場合よりやゝ短い時間にて完了する．これは前記の TIMELL が認めたリグニン含量と最適硝化時間との関係とも一致している．従って直接硝化法では硝化時間としては10～15時間が最適と考えられるので，以後の実験においてはこの硝化時間で行った．

（3） 硝酸繊維素の抽出

硝化竹粉は硝酸繊維素以外の炭水化物すなわち主としてキシランの硝酸誘導体を含有しているので，これをこのまゝ硝酸繊維素として取扱うことは出来ない．従って粘度測定前にキシランを除去しなければならない．特に重合度分布を目的とする本実験にあっては，この点を解決出来ねば意味がない．しかしこの問題については硝酸法によるとき極めて簡単明瞭に解決される．すなわち木材の硝酸繊維素はアセトン，酢酸エチル等の溶媒に可溶であるが，ニトロキシランは極めて難溶で膨潤するに過ぎないことが TIMELL[39] により報告されているからである．実際著者はアセトンにより抽出した竹の硝酸繊維素とその残渣の糖組成を，定性的にペーパークロマトグラフィーにより検索したところ，前者には主にグルコース，後者にはキシロースのみを認めた．従って重合度の測定に際しては硝化物をアセトンに溶解しキシランを除去後，アセトン溶液の粘度を測定すれば十分である．なおデバルダ法によって求めた硝酸繊維素の窒素合量は 13.6～13.9% であった．たゞしトリニトロ繊維素の窒素含有量（理論

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

値）は14.4%である．

（4） 硝化物の調製法

次に著者が行った方法の概略を以下に記する．試料竹粉 1g を秤量後減圧下に乾燥する．絶乾試料を 100 ml 容広口瓶に移し，100 g の混酸を攪拌しながら徐々に添加した後，時々攪拌して硝化を行う．10時間の硝化を行った広口瓶の内容物を 11G1 ガラスフィルターに移し，過剰の混酸を吸引除去する．硝化物を直ちに大量の氷冷蒸溜水中に移し攪拌後洗液を吸引沪過する．その後さらに水洗，50%酢酸，飽和重炭酸ソーダ液並びに希酢酸処理を経て中性になるまで水洗する．最後に硝化物をビーカーに移し，200 ml の蒸溜水を加えて10分間煮沸する．この硝化物の安定化を3回繰返した後，硝化物をガラスフィルターに移し水洗する．その後無水メタノールを加えてニトロリグニンの抽出を行なう．抽出後硝化物は 50°C で乾燥しその収量を求める．粘度測定時にはこの硝化物をアセトンに溶解して使用する．

2 ホロセルロースの調製

ホロセルロースの分離調製法としては，従来より多数の方法があるが，著者は操作が簡単で最近ようやく定量法としても採用されるに至った亜塩素酸ソーダ法[17]について検討した．こゝでヘミセルロースの多い竹の場合，亜塩素酸ソーダ処理すなわちそれより生ずる二酸化塩素による酸化を，どの程度に止めるかに問題がある．処理が過剰となると炭水化物の一部も損傷をうけるからである．これは Tappi 法（塩素化法）によるホロセルロース及び Cross-Bevan の全繊維素の定量時にも経験されることである．特に繊維素の重合度分布測定には重要な問題であるので，この点について二，三検討した．

調製方法は粉末 2.5g を 300 ml 容マイエルにとり，第1回処理には蒸溜水 150 ml，亜塩素酸ソーダ 1g，氷酢酸 2 ml を加えて，75°C の温浴中で断えず攪拌しながら1時間加温する．次回後は冷却することなく，これに氷酢酸 2ml と亜塩素酸ソーダ 1g を添加し同様の条件で処理する．以後はこの操作を1時間毎に繰返し行う．処理後は残渣を十分水洗し重量既知のガラスフィルター（1G1）中に沪取し，乾燥標量してホロセルロース値を計算する．

実験試料としてはマダケのアルコール・ベンゼン並びに温水抽出粉末(60～80メッシュ)を使用した．その灰分，ペントザン及び硫酸リグニン含量は夫々1.6%，25.0% 及び 25.5%である．なお温水抽出物及びアルコール・ベンゼン抽出物は夫々 7.0，4.0%であった．

Table 13 Treatment by chlorite ($NaClO_2$).

$NaClO_2$ treatment, times	yield (a) %	Klason lignin (b) %	Holocellulose-A (a−b) %
1	93.84	9.37	84.47
2	82.40	3.30	79.10
3	76.38	2.52	73.86
4	73.57	1.10	72.47
10	62.21	0	62.21

（1） 亜塩素酸ソーダ処理回数とホロセルロース値

上記の方法により1～10回の処理を行ない，亜塩素酸ソーダ処理残渣量と残渣の硫酸リグニン含量を求め，それよりホロセルロース値を計算した（表13）．

表13の結果によればホロセルロース値は，処理回数により84%から62%に亘って低下している．L.E. Wise[42] は木材のホロセルロース値としては，リグニンを2～4%残す程度が最もよいと言っているが，本実験の場合竹のホロセルロースはリグニン含量 2.5%，3.3% にて夫々 74%，79% を示し，両者間にかなりの差が見られる．従って何れをホロセルロース値としてとるべきかに問題がある．このような差の生ずる原因は，残渣中の残存リグニンが処理中に変化をうけており，このような試料残渣のリグニン定量に際して，72%硫酸処理によりその変質リグニンの一部が溶解消失するためと考えられる．

（2） モノエタノールアミン・アルコール後処理とホロセルロース値

このようなホロセルロース値に対する変質リグニンの影響を除くため，次に亜塩素酸ソーダ処理残渣を3%モノエタノールアミン・アルコール溶液（MEA）にて抽出し，これに可溶のリグニンを除いたホロセルロースを調製し，その硫酸リグニンを定量して真のホロセルロース値を計算する方法を考えた．MEA 抽出条件としては亜塩素酸ソーダ処理後，残渣を沪取し十分水洗してこれを MEA 150 ml にて 300 ml 容フラスコに流し込み，逆流冷却器を附して 85°C，2時間抽出する．MEA 抽出後は残渣をガラスフィルターに沪取し，温アルコール 150 ml で洗滌後水洗，乾燥秤量する．表14にその結果を示した．

表14から明らかなように10回処理を除いては，MEA 抽出の影響はかなり大である．すなわち MEA 抽出によって亜塩素酸ソーダ処理残渣の10～20%が抽出除去される．除去物は MEA 可溶のリグニンと考えられるが，その抽出後にもなおリグニンが残存している．亜塩酸ソーダ1回処理残渣には 4.6%，2～3回

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

Table 14 Extraction by monoethanolamine-alcohol (MEA) after $NaClO_2$ treatment.

$NaClO_2$ treatment, times	yield (c) %	Klason lignin (d) %	Holocellulose-B (c−d) %
1	79.97	4.63	75.34
2	75.15	0.82	74.33
3	66.91	0.50	66.41
4	64.80	0	64.80
10	61.51	0	61.51

処理のものには0.5～0.8%の硫酸リグニンが残っている．亜塩素酸ソーダ処理1～4回（後 MEA 抽出）の範囲では，ホロセルロース値は75%より65%に亘って変化する．10回処理では原竹粉当り61.5%に低下する．このようにリグニンを完全に除去するまで脱リグニンすれば，ホロセルロース値は低下し Cross-Bevan 全繊維素の値に接近して来る．このような低ホロセルロース値のものは，かなり炭水化物の損傷を受けているであろう．

（3） 処理各段階におけるホロセルロース試料中のペントザン含量

亜塩素酸ソーダ処理中にホロセルロースの低重合度部分であるペントザンが，どのような変化を受けるかを知るため，亜塩素酸ソーダ処理並びに MEA 抽出後の各段階における試料残渣のペントザン含量を定量した（表15）．

Table 15 Pentosan content of each holocellulose (A and B).

$NaClO_2$ treatment				MEA extraction		
times	holocellulose-A %	pentosan, % based on		holocellulose-B %	pentosan, % based on	
		holo-A	bamboo		holo-B	bamboo
1	—	—	—	75.3	30.8	24.6
2	79.1	30.0	24.7	74.3	32.6	24.5
3	73.9	25.3	19.3	66.4	24.5	16.4
4	72.5	23.6	17.4	—	—	—

その結果によると亜塩素酸ソーダ3～4回処理残渣のペントザン含量は，アルコール・ベンゼン及び温水抽出竹粉（ペントザン含量25.0%）当り夫々16～19%であり，その残存率を計算すると66～77%でかなりその含量は低下している．このように二酸化塩素の作用は単にリグニンに対してのみ撰択的に作用するのではなく，試料の炭水化物中特にヘミセルロース部分をもかなり分解することがわかる．亜塩素酸ソーダ処理1～2回のものは，ペントザン含量が竹粉当り24.5～24.7%にて残存率が高い（98～99%）．一方ホロセルロース中のセルロース分（ホロセルロースBよりペントザン量を減じた値）を計算すると，処理回数1～3回のものは大体50～51%となり，この程度の処理では繊維素はヘミセルロースに比べて殆んど損傷を受けないことがわかる．従ってホロセルロースの調製には竹材の亜塩素酸ソーダ処理を2回に止め，後に MEA 抽出を行うがよい．このようにして調製した竹のホロセルロース試料を次の実験に使用した．

3 α-繊維素の調製及び硝化

α-繊維素は常法に従いホロセルロースを 17.5% NaOH にて抽出し調製した．α-繊維素中のペントザン含量は 13.4%であった．なおホロセルロース及び繊維素の硝化時間は何れも1時間とした．その他の方法は前記と同様に行った．

II 重合度分布の測定法

1 分別沈澱法

重合度分布を測定するためには抽出した硝酸繊維素を各 DP-fraction に分別し，各々の fraction の粘度を測定すればよい．本実験では分別沈澱法に従って分別を行った．分別沈澱法についてはこれまでに多くの研究が行われているが，MITCHELL[15] はそれらの研究を総括し，A.C.S. Suggested Standard としてその方法を標準化している．本実験においてはこれと TIMELL[41] の方法とを組合わせて行った．次に著者が行った方法を記する．

絶乾硝化物 1 g を 250 ml の遠心沈澱管により，攪拌しながらアセトン 200 ml を加え一夜冷蔵庫に放置する．放置後 3000 rpm で遠心分離し，上澄液の硝酸繊維素溶液をとる．不溶残渣はさらに数時間 100 ml のアセトンで抽出し，第2回目の上澄液として採取する．これら上澄液を沈澱管に移し，室温にて攪拌を行ないつゝビューレットより沈澱剤を徐々に滴下する．沈澱剤には60%アセトン及び蒸溜水を使用した．液の白濁を認めたとき直ちに沈澱剤の添加を中止し，3000 rpm にて5分間遠心分離した後最初の fraction を得る．上澄液は再び沈澱管にとり，沈澱剤の添加，後には吸引による溶媒の蒸発を行って沈澱を生成せしめ以下の fraction の沈澱を得る．合計10～20の fraction を得た．沈澱は 50°C で乾燥し秤量した．

2 粘度の測定

粘度計には前記 A.C.S. Suggested Standard に指定されている Cannon-Fenske 型を使用した．

（1） 流下時間

25±0.1°C における純アセトン並びに硝酸繊維素ア

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

セトン溶液の使用粘度計による流下時間は次のようである．

	流下時間(秒)
純アセトン	116
硝酸繊維素溶液	126～193

たゞし各 fraction（成竹 Native Cellulose）の最低～最高値を示す．

（2） 運動エネルギー誤差

この粘度計にアセトンを流す時の運動エネルギーの100分率誤差は次式により求めうる．

$$\text{誤差}(\%) \fallingdotseq \frac{M \cdot D^4 \cdot H \cdot g}{1024 L^2} \cdot \frac{\rho^2}{\eta^2} \times 100$$

こゝに $L=7.5$ cm （粘度計毛細管の長さ）
$H=9$ cm （上球と下球との水位差）
$D=0.024$ cm （毛細管の直径）
$\rho=0.79$ （アセトンの密度）
$\eta=0.003$ （アセトンの粘度）
$g=780$ （重力の加速度）
$M=1$ [19]

これらを上式に入れて誤差を計算すれば

誤差≒0.4(%)

となる．なお粘度計の毛細管の直径は次式により計算した．

$$Q=\frac{\pi \cdot P \cdot R^4}{8 L \eta}, \quad P=H\rho g$$

こゝに Q は上球容積を 3 ml とするときの毛細管の毎秒流出量を示す．前記の諸数値を入れて半径 R を計算すれば

$R=0.012$ (cm)

従って $D=0.024$ (cm)

（3） 比粘度の誤差

今上記運動エネルギーの誤差より硝酸繊維素アセトン溶液の場合の比粘度の100分率誤差を岡田[19]に従って近似的に計算すれば次のようになる．

流下時間(秒) 溶液	193
流下時間(秒) アセトン	116
補正しない相対粘度	193/116=1.66
溶剤の正しい流下時間	116×(100−0.4)=115.5
試料流下時の運動エネルギー誤差	0.4/(1.66)²=0.15
補正した相対粘度	193/115.5×(100−0.15)/100=1.667
補正しない比粘度	0.66
補正した比粘度	0.667
比粘度の誤差	(0.667−0.66)/0.66×100 ≒1(%)

すなわち本粘度計使用の場合は比粘度（η_{sp}）の誤差は1%に過ぎない．

3 重合度の計算

重合度は得られた相対粘度（η_{rel}）を SCHULZE-BLASCHKE の式に代入して極限粘度 $[\eta]$ を求め，これを STAUDINGER の式に代入して得る．重合度 DP 換算のための Staudinger 常数は R.L. MITCHELL[15]による数値を使用した．以下に関係一連の式を示す．

Staudinger の式 $DP=K[\eta]$

Schulze-Blaschke の式 $\eta_{sp}/C=[\eta](1+k'\eta_{sp})$

たゞし $\eta_{sp}=\eta_{rel}-1$

$\eta_{rel}=t/t_0$

こゝに C（濃度，g/100 ml），t_0（溶媒の流下時間，秒），t（溶液の流下時間，秒），また K, k' はそれぞれ100，0.35である．

なお前記成竹 Native Cellulose の重合度の誤差を，粘度の誤差より計算すれば夫々次のようである．

流下時間126秒のとき 4……DP (320±2)

193秒のとき24……DP (2160±12)

重合度分布曲線：分別 fraction の収率%より累計及び積分分布係数 $C(p), I(p)$ を求め，DP に対しこれをプロットして積分分布曲線を得，さらにこの曲線を微分して微分分布曲線を作製，これをもって該当せる Native Cellulose の重合度分布を表わした．

III 測定結果

1 天然繊維素の重合度分布について

前記のように硝酸繊維素の調製法として（i）竹粉の直接硝化による方法（ii）ホロセルロースとなした後硝化調製する方法の2法があるので，この両法により調製した硝酸繊維素について重合度分布の測定を行い，その結果を比較し何れの調製法が適当であるかを検討し，それより竹繊維素の重合度分布を追究した．（i）法により求めた重合度分布曲線を図17（成竹），図18（老竹），（ii）法により求めた曲線を図19に示した．なお Native Cellulose，ホロセルロース及び後記の α-繊維素の平均重合度を表16に示した．

Table 16 Average degree of polymerization of bamboo cellulose (3 years old bamboo).

	Average D.P.
Native Cellulose	1700±10
Holocellulose	1750±10
α-cellulose	970±10

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

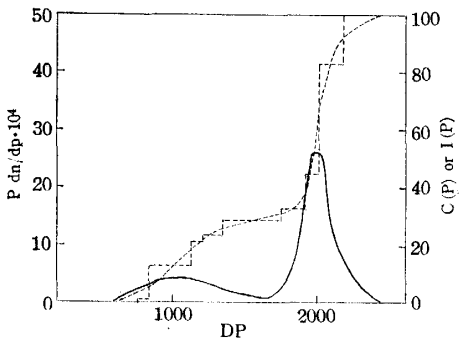


Fig. 17 Chainlength distribution curve of native cellulose, (3 years old bamboo).

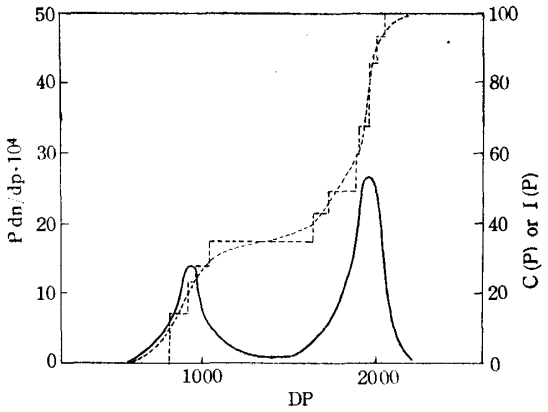


Fig. 18 Chainlength distribution curve of native cellulose, (15 years old bamboo).

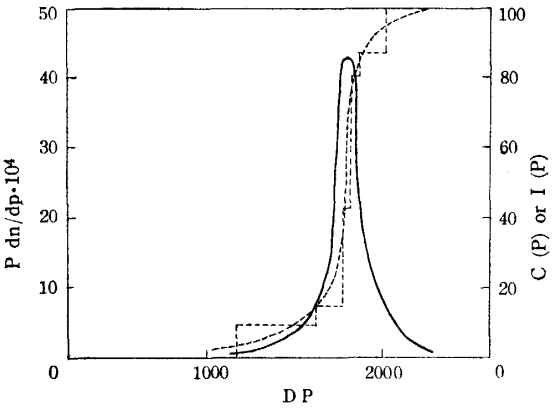


Fig. 19 Chainlength distribution curve of bamboo holocellulose.

（i）の直接硝化による場合は2個の Peak が認められる．すなわち低重合度部分（*DP* 1000 附近）と高重合度部分（*DP* 2000 附近）とに Peak が存する．しかるに（ii）のホロセルロースの硝化による場合は低重合度部分の Peak はなく，高重合度側に1個の Peak（*DP* 1800）が存する．この結果について（i）の場合は硝化に長時間を要したため，その際或は繊維素が一部分解して Peak が2個生じたとも考えられ，また（ii）の場合はホロセルロース調製時に繊維素が全く分解しなかったとは言えないので何れが正しいとも言い難い．たゞ平均重合度は何れの場合も約1700で等しく，両法による差は認められない．

生育15年以上の老竹の繊維素（直接硝化による）の重合度分布の状態は，生育3年の成竹のそれと殆んど差は認められない．すなわち *DP* 1000 と 2000 に Peak を有するが，両 Peak は成竹の場合よりも明瞭に分離している．これらの結果によれば繊維素の重合度分布は竹令によって変化がないこと，またこゝに適用した分別沈澱法の再現性がかなりよいことが認められる．

2 他の植物の繊維素との比較

Timell[39] が直接硝化法により求めた Native Cellulose の重合度分布の結果を引用して，竹のそれと比較すると図20のようである．

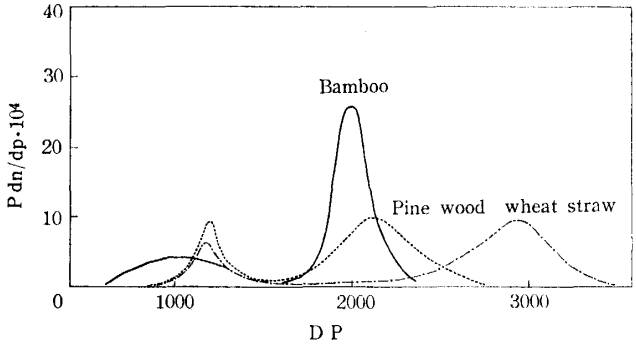


Fig. 20 Comparison between the chainlength distribution curve of bamboo and those of other plants (which were quoted from the Timell's report).

竹の Native Cellulose が重合度分布曲線に2個の Peak を有することは，小麦藁並びに松材等の場合と似ている．しかし高重合度側 Peak の *DP* は藁より小で，松材のそれと同程度であるが，その *DP* の均一性は松材に比べ極めて高い．このように竹の繊維素の重合度分布はかなり特異的であるが，これと繊維並びに繊維素製品の強度との関係は直ちに見出し難い．分布の状態が松材のそれに近い点から考えて，繊維素の重合度の影響については松材の場合と同様に考えて差支えないであろう．

3 化学処理による繊維素の重合度分布の変化

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

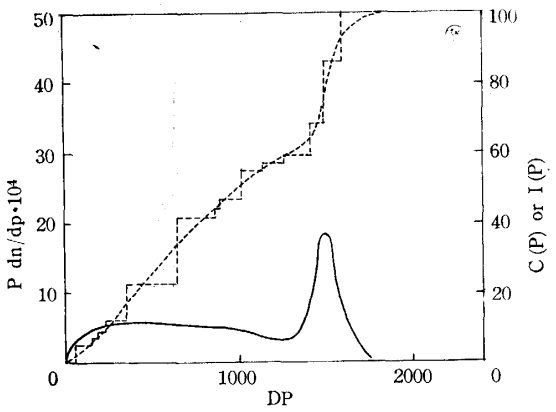


Fig. 21 Chainlength distribution curve of bamboo α-cellulose.

ホロセルロースより α-繊維素を調製する時の 17.5 %NaOH 抽出処理を，化学処理の1例としてあげ，それが繊維素の重合度分布に及ぼす影響について検討した．α-繊維素の重合度分布曲線を図21に示した．

アルカリ処理によって著るしく繊維素の解重合が起り，ホロセルロースの重合度分布曲線に見られた *DP* 1800 における Peak は *DP* 1500 附近に移動し，これに伴って *DP* 1000 以下に極めて不均一な Peak が出現して来る．これらアルカリ処理による重合度分布変化の状態は，White Spruce について TIMELL が行った研究結果[38]とよく一致している．アルカリ蒸解によるときも繊維素の重合度低下がかなり起るので，過蒸解にならぬように低温度で蒸解し残リグニンを多段漂白によって除去するか，或はセミケミカル・パルプ化法を適用することによって重合度の低下を防ぐようにすべきである．なぜなら重合度の著るしい低下は繊維及び繊維素製品の物理的性質にかなり影響を与えるからである．

第4章　竹繊維の微細構造

竹の厚膜繊維は篩分析の結果[37]によれば，竹パルプの70%以上を占めその主要部分であるから，竹パルプ及びそれより抄造した紙の性質は，厚膜繊維（以後竹繊維と呼ぶ）の理化学的性状によって決まると言ってよい．元来紙は叩解によって造られると言うが，それは叩解により繊維が膜の剝離，割裂，フィブリル化，切断等により接着，絡み合いがよくなるためである．しかしその叩解の受け方は細胞膜の微細構造の違いによって変ってくる．また抄造された紙はもともと1本1本の繊維の集合であるから，その物理的性質も直接繊維の微細構造と関係が深い．一方繊維素誘導体はそれより製造した製品に繊維の微細構造を残さぬが，溶解用パルプから誘導体を調製またはそれを溶解する際，繊維の微細構造の影響は大である．従って竹パルプ製品の性質を知るためにも，またその性質改善のため加えらるべき機械的並びに化学的処理法を明らかにするためにも，先ず竹繊維の微細構造を究めておかなければならない．繊維の微細構造において問題となるのは膜の層状構造と，フィブリルの走向すなわち巻き方であろう．よって本章ではこの二点に重点をおいて竹繊維の微細構造を追究した．しかる後その微細構造が化学的或は機械的作用により如何に変化するかを調べた．

I　竹繊維の膨潤機構

竹繊維は比較的明瞭な膜状構造[36]を有するため，古くから繊維の膨潤現象の研究対象とされて来た．歴史的には1931年に発表された M. LÜDTKE[12] の竹繊維構造に関するいわゆる皮膜説が有名である．LÜDTKE は酸化銅アンモニア液による竹繊維の膨潤状態を調べ，球状の膨潤の起る原因は竹繊維に節様のいわゆる Quer-element（横層とも言い非繊維素皮膜物質からなると言う）が存在し，これがくびれ部となって作用しそれ等の間に膨潤を起すためであると考えた．しかしこの説には FREY・WYSSLING 等の反対説[18]があり，球状膨潤は LÜDTKE の言うような特別の層によるのではなく，繊維表皮の膨潤による収縮集合による皺曲によって起るとした．同じ頃中野[16]も膨潤試験の結果から竹繊維には内，外層にらせん状皮膜がありこれが球状膨潤の原因になるとした．これに対して宍戸[30]はこのような特定の皮膜を考える必要はないと言っている．このように竹繊維の膨潤機構の説明には皮膜を仮定する説とそれを否定する説とがあるが，現在の植物繊維細胞膜の概念からすれば，竹繊維だけに上記のような特別の皮膜が存するとは考えられない．この他最近 A. HERZOG[8] 等の観察はあるが，竹繊維の膨潤機構と微細構造とに関しては今なお未解決の問題が少なくない．かゝる意味から本節においては竹繊維の酸化銅アンセニア液による膨潤機構を解明し，それより竹繊維の微細構造について追究した．

繊維試料としてはマダケの未晒並びに晒クラフト・パルプを使用した．パルプはそのまゝまたは叩解後膨潤試験にふした．膨潤液には酸化銅アンモニア液（1 l 中の銅含量約 10 g）を使用し，スライドガラス上の繊維を膨潤せしめて後直ちに光学顕微鏡下に撮影した．

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

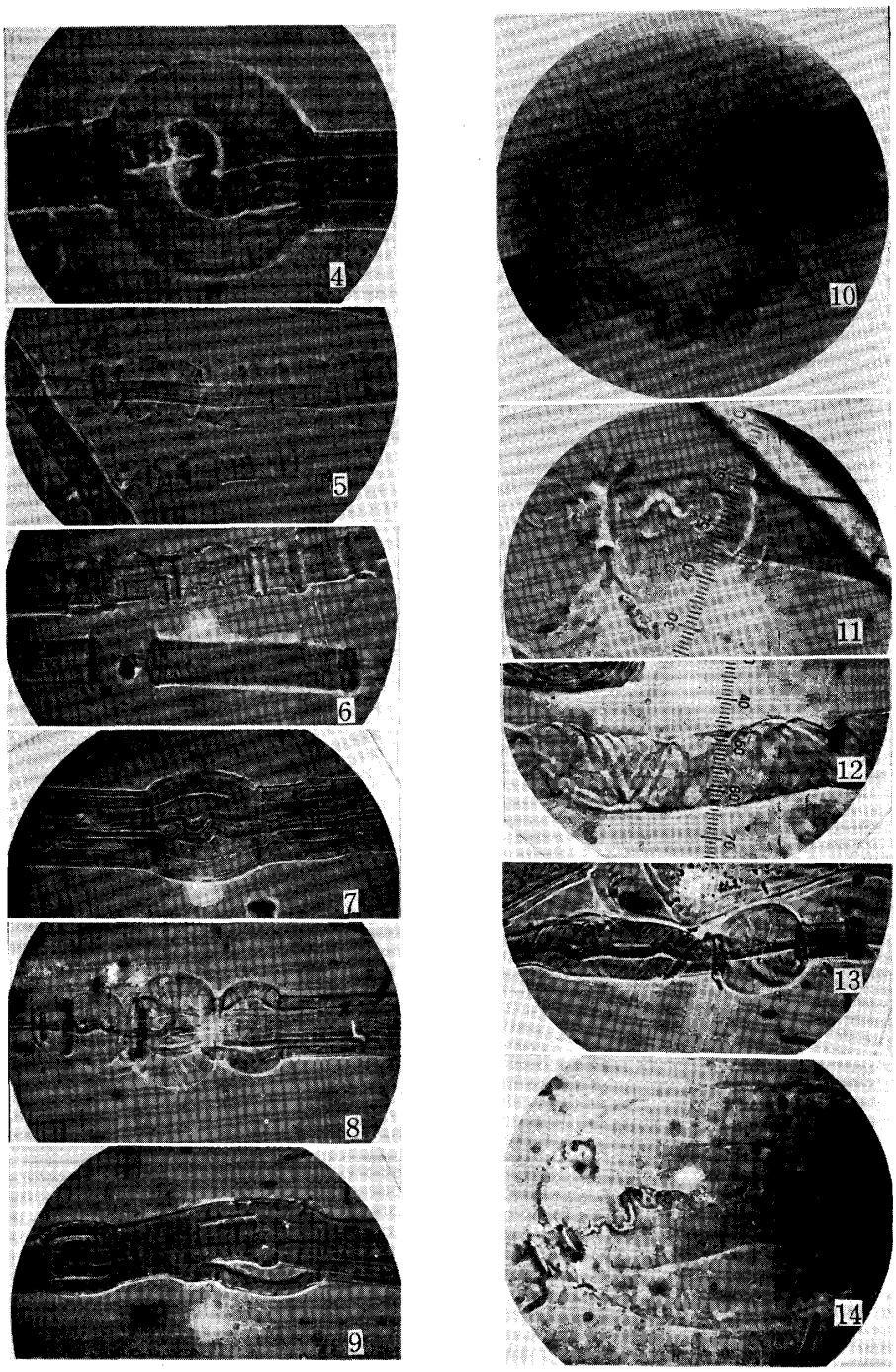


Photo. 4～14 The various swelling forms of bamboo fiber. (×900)

（1） 竹繊維の各種膨潤型

酸化銅アンモニア（銅安）液処理により出現する各種膨潤型を表17に示した．表中には相応する写真の番号を附記している．

これら各膨潤型にはまた夫々多くの変形があるが，何れも固有のものでなく，これ等のあるものについては次の図22のような相関々係が存する．

（a） 独立した球状膨潤Aが連鎖状に生ずれば念珠状膨潤Bとなる．（b） Bのくびれ部も膨潤すればCに変化する．（c） さらにこれはらせん構造Dを示すに至る．（d） Aの第2層が膨潤すれば二重膨潤Eとなり，さらに第3層も膨潤すれば三重膨潤となる．（e） 楕円形F或は長楕円形のものに何らかの作用を与えると，軸方向に短縮して球状膨潤Aに戻る．著者等はプレパラートのデッキグラスに圧力を加えることによりFが短縮してAとなる現象を観察した．（f）E

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

Table 17 Various types of swelling of bamboo fiber.

1.	Balloon swelling	(Photo. 4)
2.	Spiral structure	(Photo. 5)
3.	Bead-like structure	(Photo. 5)
4.	Swelling of outer layer	(Photo. 6)
5.	Swelling which shows pits	(Photo. 6)
6.	Swelling which shows layers	(Photo. 7, 8)
7.	Double swelling	(Photo. 9, 10)
8.	Triple swelling	(Photo. 11)
9.	Net-like structure	(Photo. 12, 13)
10.	Oval swelling	(Photo. 14)

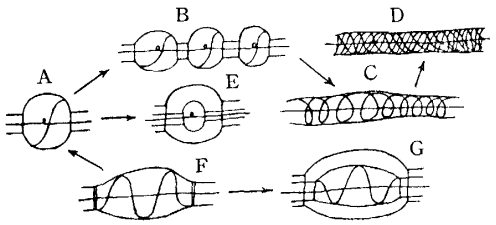


Fig. 22 Schematic representation of the relation among the various forms of swelled bamboo fiber.

と同様に第2層が2次的に膨潤してGとなる．

以上のように各膨潤型間の相互関係が推定されるが，以下にその代表的膨潤の機構について考察する．

（2） 膨潤の機構

銅安液による膨潤は極めて短時間に起るため動的な観察は困難であるが，二，三の膨潤写真からその膨潤機構を推定することが出来る．次に代表的な球状膨潤の場合について記する．

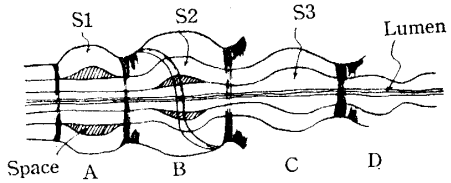


Fig. 23 Behavior of the balloon swelling of bamboo fiber. (sketch of photo. 8)

（i） Photo. 8：これは層の分化を伴う膨潤の例である．模式図にて示せば図23のようであり，A, B, C, D 4個の膨潤球が見られるが，竹繊維の膨潤開始より溶解に至る過程を推察するのに便利である．この試料は竹晒クラフトパルプの叩解せるものであるから，図の右端D部が予め損傷乃至切断されていたものと考えられる．従って特に矢の方向（D→A）に銅安液が強く浸透し，順次にその方向に膨潤が進行したものと推察される．従って逆に A→D は一連の膨潤経過を示すことになる．

（A）最初膨潤剤の浸入により繊維外側から第1層と第2層との分離が起り，第1層は外側に膨出して球状膨潤の形態を整える．（B）第1層は完全に膨潤し同時に第2層と第3層の分離が起り第2層が膨潤し始める．（C）第1層は破裂溶解しくびれ部にその痕跡を残す．第3層も膨潤してBにあった層間の間隙が満たされる．（D）第2層も破裂溶解しくびれ部にその痕跡を止める．内腔を含む第4層だけが多少ゆるんだ状態となって残っている．

(ii) Photo. 9：これは二重球状膨潤の過程を示している．すなわち第1層はすでに膨潤剝離し，第2層の部分の1個所で球状膨潤を起している．これは二重膨潤の初期の段階と考えられる．同様な解釈を進めることにより三重膨潤の機構も説明出来る．このような膨潤機構に準じて各膨潤は生起するものと考えられる．

（3） 膨潤機構と微細構造との関係

Photo. 7, 8, 9 から竹繊維膜には明瞭なる3～4層が観察される．また Photo. 7 には最内層にさらに一層が観察され，一方 Photo. 10, 11 のように二重乃至三重膨潤が出現することから，竹繊維の膜構造は木材繊維のそれに比べてかなり複雑である．例えば図24 (Photo. 11 の模式図) は三重膨潤の例であるが，図のようにくびれ部が3個存在する．従って松材仮導管の第二次膜構造の解釈からすれば，くびれ部に3層，膨潤部に3層合計最少6層が存在せねばならぬことになる．このような竹繊維膜構造の各層に対して，著者等は図24に記したようにくびれ部のものを $S1_0$, $S2_0$, $S3_0$，膨潤球の部分を S1, S2, S3 等と呼称することにした．

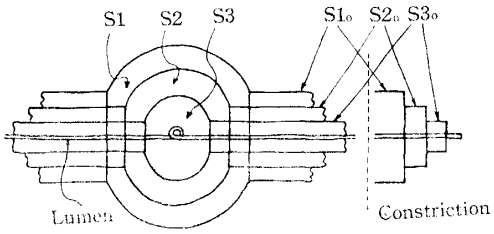


Fig. 24 Schematic representation of the triple swelling.

Photo. 4 は代表的な球状膨潤の1例であるが，そのくびれ部には繊維軸に対しほゞ直角に巻くフィブリル束のらせん配列が観察される．このくびれ部は木材繊維の第2次膜外層，従って竹繊維では $S1_0$ 層に相

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

当し，球状部ではフィブリル帯となっている．Photo. 5, 12, 13 のらせん及び網状構造はこのくびれ部 $S1_0$ 層の変型と考えられる．このように $S1_0$ 層等は傾斜角が大なる層であり，S1 層等は傾斜角が小で松材仮導管の第2次膜中層に相当し膨潤球の部分となると考えられる．

II 竹繊維膜の層状構造

上記の膨潤試験の結果から竹繊維膜は最低6層よりなることが推定されるが，本項ではこのような層状構造をさらに直接観察により確かめるために，竹繊維の横断面を偏光下に或は銀化した後光学顕微鏡観察により追究した．

竹繊維横断面の偏光顕微鏡的研究については，インド産竹 *Dendrocalamus strictus* についての R. D. PRESTON 等[25]のものがある．彼等は繊維軸に対する各層のフィブリル傾斜角から，著者等の膨潤試験の結果と同じく6層を認めた．しかし著者はこの他にもさらに一，二の層が存在するのではないかと考えて偏光顕微鏡的観察を行った．

一方普通の光学顕微鏡観察においても著者等[36]は竹繊維横断面に層状構造を認めたが，写真の像が不鮮明で正確な層数は数えられなかった．本実験では像の鮮明化のため S. COPPIK 等[4]が行った方法に従い，切片の表面を銀化後層状構造を観察した．

繊維横断面の試料にはマダケの横断切片(厚さ 10 μ)を使用した．偏光顕微鏡観察は直交ニコル下に行った．銀化の方法は次のようである．先づ切片を飽和塩素水中で塩素化（室温2分間）後，3％モノエタノールアミン・アルコールで抽出（4分間）する．この処理を数回繰返し脱リグニン後，引続き切片を5％硝酸銀溶液中で処理（2分間）し，切片の表面に還元銀を附着せしめスライド上に固定後検鏡した．

（1） 偏光顕微鏡による観察

Photo. 15 のように竹繊維横断面には直交ニコル下に暗い層3～4層，明るい層3～4層合計6～8層が数えられる．これは前項膨潤試験の結果を裏付けるとともに，それよりさらに内層（$S4_0$, S4 とす）の存在をも暗示している．暗い層はフィブリルが繊維軸に鋭角に，明るい層は鈍角に走ると考えられる．このようにフィブリル走行の異る数層が交互に重なり合っている状態が推察される．

（2） 銀化した横断面の観察

銀化処理により切片の表面のコントラストがついて，竹繊維の層状構造が極めて明瞭に表われる．(Photo. 16) これは前記のようなフィブリルの走向の異る層間で，銀化処理による還元銀の沈着の状態が異るためである．巾広い3～4層間に薄い2～3層が介在し，最内層にも薄い1層（T）が見られ，合計7～9層の存在が認められる．これは偏光顕微鏡観察の結果とほゞ一致している．すなわち Photo. 16 の薄層部は前節におけるフィブリル傾斜角の大なるくびれ部の $S1_0$, $S2_0$, $S3_0$ 等に相当し，厚層部は傾斜角の小なる膨潤球の部分の S1, S2, S3 等に相当すると考えられる．

（3） 竹繊維膜の構造模型

前節より引続いての顕微鏡的研究の結果から，図25のような竹繊維膜の構造模型が推定される．すなわち竹繊維膜は多層（7～9層）からなり，厚層はフィブリルが繊維軸に平行乃至鋭角に，薄層は直角乃至鈍角に走行しており，これらが交互に重なり合っているこ

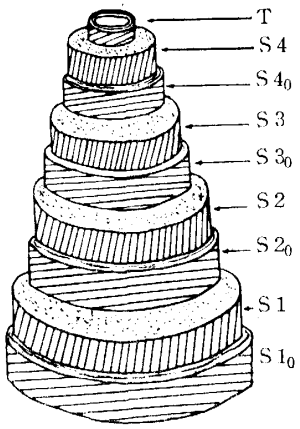


Fig. 25 Schematic representation of the multi-layered structure in bomboo fiber.

とが推察される．なおこのような多層構造はアテ材繊維，綿毛等にも時々見られるが，竹繊維のようなフィブリル配列の明瞭に異る薄層と厚層とが交互に重なり合った層状構造はない．これはあたかも松材仮導管の第2次膜構造（外，中及び内層）が3乃至4回繰返し構成されているかのようである．このような竹繊維の層状構造からその単繊維強度が極めて大であり，叩解等により膜状に剝離し易いことが考えられる．事実叩解時における竹繊維の切断が比較的少ないこと，竹パルプの引裂強度が高いこと（後記する）等からもこれらのことが証明される．従ってこのような繊維膜構造の特徴を十分生かすことによって，竹繊維を勝れたパ

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

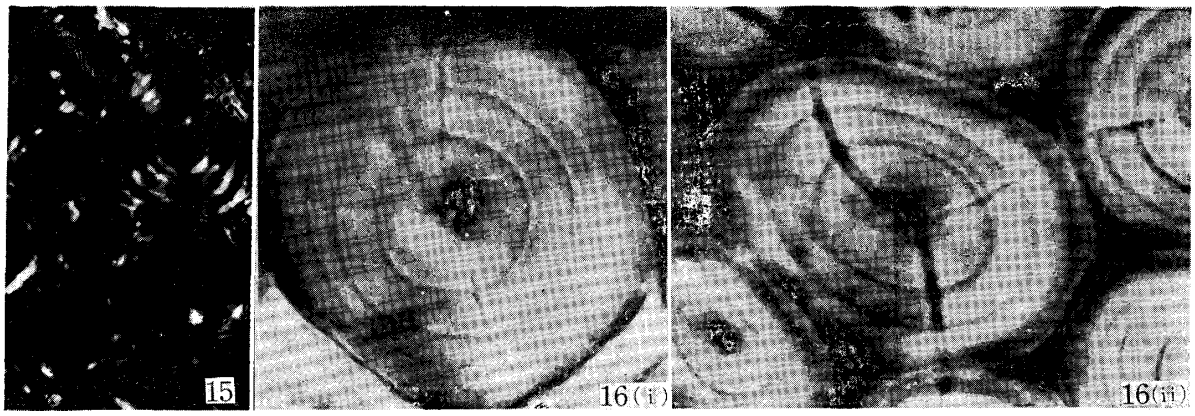


Photo. 15 Cross section of bamboo fiber photographed between crossed nicols. ×690
Photo. 16 Concentric layered structure of bamboo fiber photographed after treating by $AgNO_3$. ×2000

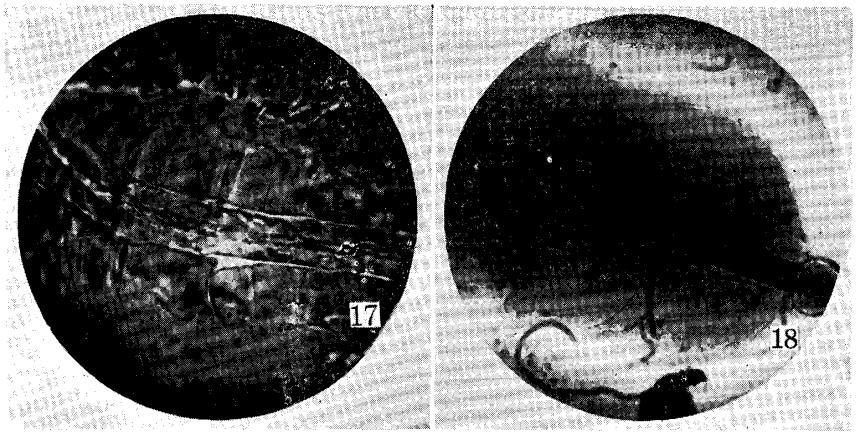


Photo. 17 Swelling of prehydrolized bamboo fiber. ×900
Photo. 18 Swelling of bamboo fiber treated by $AgNO_3$. ×900

Photo. 21
Layered structure of beaten fiber. (beating 3 hrs.) ×900

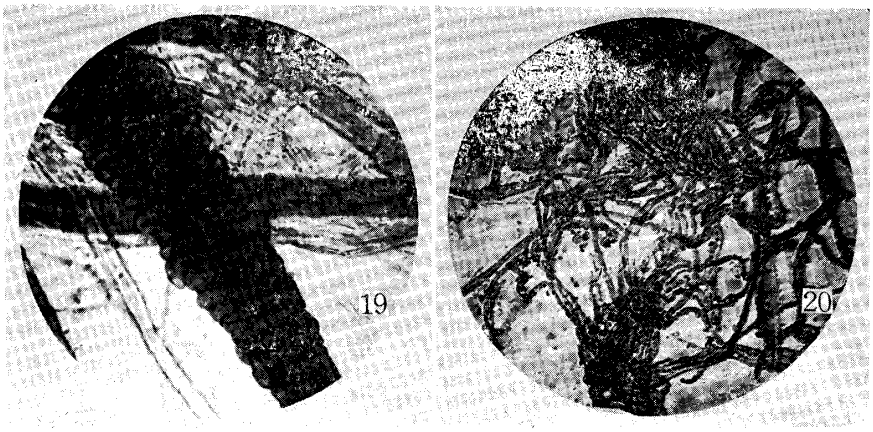


Photo. 19 Accordion-like loosening of outer layer. (beating 1 hr.) ×900
Photo. 20 Fibrilation of peeled outer layer. (beating 1 hr.) ×900

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

ルプ原料として利用し得る筈である．

III 酸処理による微細構造の変化

次にこのような特異な竹繊維の微細構造が，化学処理特に酸処理によりどのような変化をうけるか，これは特に酸加水分解—クラフト蒸解による溶解用竹パルプの溶解性その他の性質と関連して極めて重要な問題である．かゝる意味において酸処理をうけた竹繊維の微細構造を膨潤試験により追究した．

繊維試料としては酸処理をクラフト蒸解前に行なった晒パルプと，蒸解後に行った晒パルプとを使用した．酸処理は2％硫酸にて100°C，約2時間行ない，酸処理後はいずれもアルカリ抽出を行った．これらパルプのペントザン含量は約5％であった．これらを銅安液にて膨潤後検鏡し，微細構造に及ぼす酸処理の影響を調べた．

（1） 酸処理をうけた繊維の膨潤経過

酸加水分解をうけた竹繊維を銅安液により膨潤せしめるとき，観察される主な膨潤形態を模式図にて示したのが図26である．先づ（I）連珠状膨潤が連続的に出現し，（II）これが長楕円状膨潤に変化し，（III）さらにくびれ部が全く消失して最内層と次の層とからなる

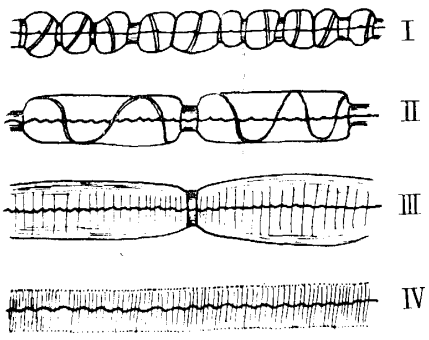


Fig. 26 Schematic representation of the acid-treated bamboo fiber, swollen by cupram-monium solution.

モール状膨潤体となる（IV）．これは酸処理を受けた繊維膨潤体の特徴である．図のI，II，III及びIVはその受けた加水分解の程度を示し，一方銅安液による膨潤経過をも示している．すなわち外層部は酸加水分解をうけて脆弱となって内層をしばる力を失ない，しかも化学的には繊維素重合度が低下しているので，銅安液に溶解し易くなっていると考えられる．特に酸処理を蒸解後に行った場合は，繊維が直接加水分解を受けるのでその影響は著るしい．Photo. 17 は蒸解後酸処

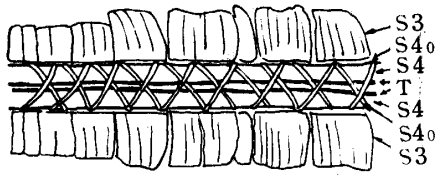


Fig. 27 Swelling of the bamboo fiber treated by acid. (Sketch of photo. 17)

理せる竹繊維の膨潤状態を示している．これを模式化したものが図27である．この場合最内層 T，S4，$S4_0$ はそのまゝ残っているが，S3 は著るしく影響を受けており，$S3_0$ より外側の部分はすでに溶解消失している．これらのことより膨潤液は主として最外層より内腔へ向って浸入することがわかる．なお $S4_0$ は $S1_0$，$S2_0$，$S3_0$ と同様網状構造をとっており，繊維軸に鈍角のフィブリルのらせん配列をとることが理解される．

（2） 繊維軸に直角方向の亀裂化

また Photo. 27 の外層部には繊維軸に対し直角方向の亀裂が多数見られる．この層はもともと S3 または S4 であるので，フィブリルは繊維軸に平行又は鋭角に配列しているに拘らず，膨潤繊維にこのような繊維軸に直角の亀裂を生ずるのは興味ある現象である．酸処理を受けない繊維でもあらかじめ表面を銀化処理後膨潤せしめるときは，このような亀裂様の条痕が観察される（Photo. 18）が，酸処理した繊維の場合は明瞭に観察される．かゝる亀裂化の現象は木材繊維の場合にも同様に生起するといわれる．H. DOLMETSCH 等[7]は木材繊維の細胞膜構造においては，2次膜中層（竹繊維の S1～S4 に相当）のミセルは繊維軸に鋭角に配列しているが，それらを横断するような繊維軸に直角に近い傾角の今一つのらせん構造を考える必要があると言っている．しかし著者はこのような亀裂の起る原因は繊維の組織の不均一性によるものと考えている．例えば先ず繊維表面の非晶領域の多い部分（ヘミセルロースが多い），或は紋孔部等が直接加水分解または膨潤をうけ，そこが起点となって酸や膨潤液がさらに繊維内層に向って浸入して行き，このような繊維軸に直角方向の亀裂を生じ，かくして次第に繊維が崩壊して行くのであろう．

IV 叩解による微細構造の変化

竹繊維は特異な層状構造を有するが，その叩解による膜構造の変化を直接観察により調べることは，竹繊

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

維の構造研究上にもまた実際の竹パルプ叩解作業上にも極めて重要である．実験試料としては晒パルプに比べて比較的に繊維の形態的損傷の程度の少ないマダケの未晒クラフトパルプ（リグニン含量2.4%）を使用した．叩解は次章と同様の条件で行った．叩解度の測定と同時に観察用叩解試料を採取し，銀化後顕微鏡写真の撮影にふした．それらの結果[34]の大要を記する．

未叩解竹繊維の表面には多数の毛羽立ちと，繊維軸方向の線条並びに結節が見られる．それら線条並びに結節は麻繊維のものと似ている．

叩解初期（30°SR）にて先ず最外層膜が剝離し，膨潤と衝撃とによって次の層と内層部が分離する（Photo. 19）．分離した層膜はある個所で割裂する．またすでに剝離した最外層膜のフィブリル化が起る．叩解中期（50°SR）以後では繊維の外層膜は完全に剝離するか，特徴ある形態変化，蛇腹状の"たるみ"となって表われる（Photo. 19）．さらに叩解が進んだものは次の層も同様にたるみ，遂にその部分が破砕するに至る．このたるみは最外層 $S1_0$ が剝離不十分のため，内層 S1 が裂けずに捲くれて生じたのであろう．またこの時期には内層の分離及び弛緩が明瞭となり，剝離した膜のフィブリル化もかなり進行し，一定の直径のフィブリル束が顕微鏡的に観察されるようになる（Photo. 20）．写真よりその直径を概算すると約 500 mμ であるが，勿論実際はこれより小であろう．今叩解をうけた竹繊維の内部構造を Photo. 21 により観察するに，最外層の皮膜部はすでに剝離しており，外層部と内層部との差が明瞭となっている．この層の分離は叩解による外層部の水和，膨潤が内層部より早く進行するためである．また内層部も多少膨潤しており，そのため内腔は塞がっている．要するに竹繊維は層状構造が顕著なため叩解によって，木材その他の繊維のように切断されることは少なく，先ず各層が分離し外層から順次剝離して行くのである．これは叩解時における竹繊維長の変化が少ない事実[34]と一致している．

第5章　竹パルプの物理的性質

I　竹パルプの叩解性

パルプより紙を抄造する際に行われる叩解工程において，繊維は叩解作用を受けて水和，膨潤，剝離，割裂，切断，フィブリル化或は粘状化される．この叩解作用は叩解機の取扱いによってある程度は調節しうるが，しかし実際その作用の受け方は根本的には繊維の形態，微細構造並びに化学的性質により決まるものである．前章の叩解時における竹繊維の形態変化についての顕微鏡的観察の結果によると，竹繊維はその特異的な層状構造から叩解により膜層の剝離，割裂，フィブリル化が起り易く，切断は比較的少ないことが明らかとなった．竹繊維は膜構造のみならず大きさ，形状においても木材繊維とはかなり相違する．すなわち繊維長は 1.5～2.0 mm で針葉樹繊維と広葉樹繊維の中間であるが，巾が狭い（平均 15 μ）ので繊維比（長さ/巾）は木材に比べてかなり大である（約 100）．従って全体として細長い針状の外観を呈する[34]．そのため実際竹繊維を叩解するとき，その叩解作用の受け方は木材繊維と比べてかなり相違するものと考えられる．本実験においては木材パルプとの比較叩解試験を行い，叩解時におけるフリーネス，沪水時間及び比表面積の変化を測定して，竹パルプの叩解性の特徴を調べた．

○実験試料としてはマダケ及びブナの晒クラフトパルプ，アカマツの晒クラフト及びサルファイトパルプ（何れも工場製品）を使用した．それら各パルプの化学成分組成は表18のようである．

Table 18　Chemical analysis of bleached pulps.

	α-cellulose %	Pentosan %	17.5% NaOH extract, %
Bamboo-BKP	87.8	19.8	12.2
Beech-BKP	82.8	23.2	17.2
Red Pine-BKP	87.9	11.5	12.1
Red Pine-BSP	86.3	6.9	13.7

叩解に際して化学成分上ではヘミセルロース成分の影響が最も大であるが，この成分について例えばペントザンの含量は，竹パルプは約20%で赤松パルプの2～3倍であり，ブナパルプの含量と殆んど変らない．従って竹パルプは水和並びに粘状化され易いことが予想される．

○叩解試験：叩解機としてはラバス型ビーター（容量 10 l）を使用した．パルプ濃度は 4 %とし，1回のパルプ使用量は 400 g（絶乾量），何れも wet pulp となして後用いた．叩解各段階にて試料を採取し叩解度の測定を行った．竹繊維は松材繊維に比べ形状が短小なため，ビーター叩解では承刃とロール刃との間隔（クリアランス）について特別の注意を払う必要がある．すなわち使用ビーターによる遅い叩解をねらいとして，クリアランスを大（約 0.5～1 mm）に選んだ場合（これを本実験における遅速叩解とす）と，迅速

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

な叩解を目的としてクリアランスを小（0.5 mm 以下）に選んだ場合（これを迅速叩解とす）とに大別して叩解を行った．

○フリーネスの測定：フリーネス（freeness）すなわち紙料の沪水の難易を計る測定器として，本実験においてはショッパー・リグラー型のものを使用した．叩解紙料はそれを基準の測定濃度（2 g/l）に調製するのが困難であるので，予め補正曲線[11]すなわち紙料の basis weight と測定値との関係曲線を作製しておき，これによって測定値を補正した．

○沪水時間の測定：沪水時間（drainage time）すなわちパルプ紙料液の水切れに要する時間の測定を行う．測定には Tappi 標準法（T. 221 m-51）に従い，試験紙葉調製用の Tappi 標準抄紙機を使用して行った．この場合も予め補正曲線（basis weight—測定時間曲線）を作製しておきこれによって求めた．

○比表面積の測定：比表面積（specific external surface）の測定は銀化法（silvering method）により行った．この測定法の原理は次のようである．パルプ紙料液にアンモニア性硝酸銀を添加し，繊維素の還元能を用いて繊維表面に還元銀のコロイド状膜（厚さ約 2 mμ）を沈着せしめ，それに標準条件下で過酸化水素を作用させその消費量を測定し，それより銀粒子の量を求めて繊維比表面積を計算する．本実験では Tappi 標準法（T 226 sm-52）に従って行った．

（1） 叩解によるフリーネスの変化

竹パルプ及び木材パルプの叩解によるフリーネス変化曲線を図28及び29に示した．たゞし晒クラフトパルプ及び晒サルファイトパルプを夫々 BKP 及び BSP と略記した．

遅速叩解すなわちビーターのクリアランスの大なる場合の叩解（図28）では，小型繊維の竹 BKP はブナ BKP と同様，ロール刃と承刃との間を素通りする傾向があり，従って初期においては叩解は遅い．しかし叩解が後期（約2時間後）に至ると，竹 BKP はブナ BKP 或は松材 BSP より叩解速度が大となり松材 BKP のそれに接近する．しかしクリアランスの大なる場合は，松材パルプのような大型繊維以外は叩解作用が十分に行われたとは言えないので，次にはクリアランスを小にして迅速叩解を行った．

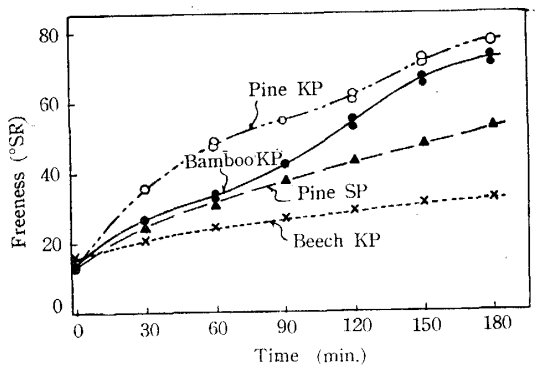


Fig. 28 Relation between freeness and beating time. (low speed beating).

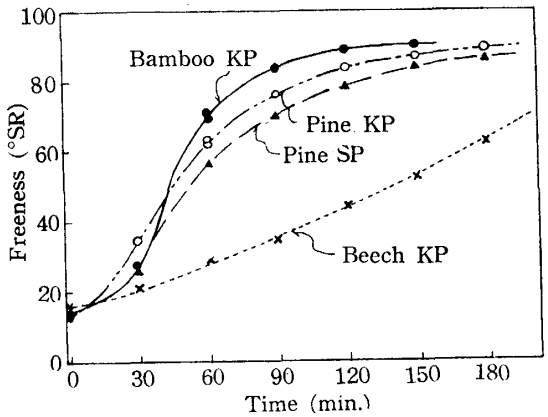


Fig. 29 Relation between freeness and beating time. (high speed beating).

迅速叩解（図29）では竹 BKP においても両刃間における圧力が大となり，その結果叩解速度が向上する．今フリーネスで表わした叩解速度（70°SR に達するに要する時間の逆数にて示す）はブナ BKP を1とするとき夫々

	叩解速度（フリーネス）
マダケ BKP	3.3
アカマツ BKP	2.7
アカマツ BSP	2.2
ブナ BKP	1

となる．すなわち層状膜構造を有する竹繊維は膜が剝離し，フィブリル化し易いため最も叩解が速い．従って工場実施においては竹繊維はビーターのクリアランスを小にして行うのが能率的である．

（2） 叩解による沪水時間の変化

迅速叩解における各 BKP の叩解時間—沪水時間の関係は図30のようである．

沪水時間はその測定の方法から考えて，パルプ紙料の表面専ら繊維形態特にその大小に支配される因子であるから，繊維の形状からすれば，これで表わした叩解速度は松，竹，ブナパルプの順になるべきであろう．しかるに沪水時間による叩解速度（沪水時間6秒に達するに要する時間の逆数にて示す）を計算すれば

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

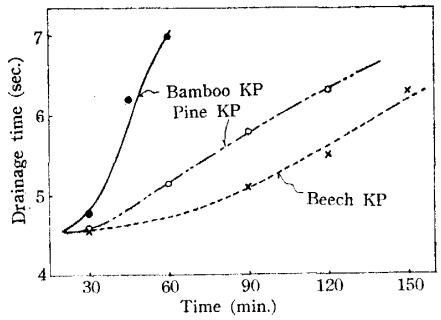


Fig. 30 Relation between drainage time and beating time.

ブナ BKP を1とするとき夫々

	叩解速度（沪水時間）
マダケ BKP	2.8
アカマツ BKP	1.3
ブナ BKP	1

となる．このことは竹パルプがヘミセルロース含量高く，叩解により極めて水和し粘状化し易いことを意味している．

このように竹パルプはビーターによる時はやゝ粘状化し過ぎる傾向があり，従って抄造した紙は透明となり，また腰の強過ぎる "rattle" な紙となるおそれがある．その対策としては粘状化しないようにして叩解度を仕上げることの出来る叩解機を使用すべきである．

（3） 叩解による比表面積の変化

各パルプの未叩解のものと60分叩解せるものとの比表面積を表19に，また叩解の進行による比表面積の変化を図31に示した．

Table 19 Specific external surface of pulps.

	Unbeaten (cm^2/g)	Beaten for 60 min. (cm^2/g)
Bamboo-BKP	13.100	20.300
Beech-BKP	12.300	15.500
Red pine-BKP	10.200	19.600
Red pine-BSP	11.300	—

竹繊維膜は多層構造を有し非結晶領域の部分が多いため比表面積は大である．すなわち未叩解のものは 1.3 m^2/g, 叩解せるものは 2.0 m^2/g で，ブナ，松材繊維に比べ大である．

今図31によって叩解による比表面積の増大速度（1.9 m^2/g に達するに要する時間の逆数にて示す）を計算すれば次のようである．たゞしブナ BKP のそれを1とする，

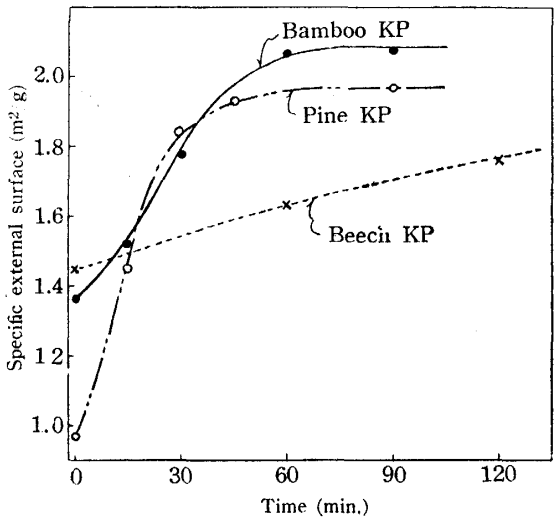


Fig. 31 Relation between specific external surface and beating time.

	比表面積増大速度
マダケ BKP	5.6
アカマツ BKP	5.0
ブナ BKP	1

竹 BKP が最もその増大速度が大である．すなわち竹繊維がその特異な層状構造から膜層が最も剝離，割裂，フィブリル化し易いことを意味している．

II 竹パルプの強度

前節において竹繊維はその膜の多層構造とヘミセルロース高含量とのため，叩解が極めて容易なることが明らかとなった．本実験はこのように易叩解性の竹パルプを製紙原料として実際に利用するときに，紙としてはどの程度の品質のものが得られるか，その紙は如何なる長短を有するか，さらに最初の竹パルプの蒸煮条件或は後のパルプの叩解，抄造条件等は各種強度から見て如何に選ぶべきか等々，これらの諸点を明らかにするために行った．すなわち各叩解段階における未晒及び晒竹パルプの各種強度を測定し，これを木材の場合と比較した．実験試料並びに方法は次のようである．

○未晒パルプ：マダケ及びアカマツチップよりクラフト法により実験室において調製した．マダケからはその蒸煮条件を変化して性質の異る二，三のクラフトパルプ（KP）を調製した．すなわち高温蒸煮（165 °C），低温蒸煮（135°C）及びクラフト法二段蒸煮[26] KP である．比較としてのアカマツ KP は 175°C にて蒸煮して調製した．各蒸煮とも一回に 5 kg の絶乾チップ量を使用した．蒸煮条件並びに結果を表20に示す，

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

Table 20 Preparation of unbleached pulps.

Method of cooking	Cooking condition				Yield of unbleached pulp, %	Lignin in pulp, %	Pentosan in pulp, %
	Temparature (°C)	Time (hr.)	Effective alkali, (as NaOH) %	Sulfidity, %			
Low temp. cooking	135	4	17	20	52	5.4	19.7
High temp. cooking	165	2	17	20	42	2.5	17.0
Two-stage cooking	115 150	2 3	17	20	40	2.7	13.2
Cooking of pine	175	2	22	25	44	3.1	—

○晒パルプ：前節と同一のマダケ，アカマツ，ブナ BKP 及びアカマツ BSP を使用した．

○強度試験法：調製した未晒パルプは乾燥させることなく wet pulp のまゝ，また工場製の晒パルプはあらかじめ1日間水中に浸漬後，よくもみほぐして使用した．これの絶乾 400 g 相当量をとり前節同様試験用ビーターで叩解し紙料を調製した．叩解度が大約 30°, 50°, 70° SR に達したとき各叩解紙料を一定量（約 1 l）づゝ採取する．これを Tappi 標準手漉抄紙機にて大体 60 g/m² (basis weight) の試験紙葉に抄き上げる．この各紙葉につき常法に従って抗張力（シヨッパー），破裂度（ミューレン），引裂度（エルメンドルフ）及び耐折度（シヨッパー）の測定を行った．（括弧内は紙試験器を示す）．なお試験紙葉を便宜上例えば竹の場合は竹紙と呼ぶことにする．

（1） 抗張力及び破裂度

これら両強度は類似する点が多いのでこゝに一括して考察する．実験結果を図32，33及び34に示した．

竹パルプはヘミセルロース特にキシランを多く含有するため，松材パルプより強度に及ぼすそれの影響は大なる筈である．しかるに未晒パルプの場合はその表面がリグニンで蔽われているため，ヘミセルロースの影響は多く表われないので，小型繊維からなる竹紙（未晒）は大型繊維の松のそれよりこれらの強度は劣る．フリーネス 50°SR における竹及び松材未晒パルプの紙の抗張力（裂断長 km として）は夫々 6～6.5 及び10，比破裂度は 6.5～7.5 及び 10.5で，竹紙は松材の紙より遙かに弱い（図32，33）．なお蒸煮条件を異にする三種の竹紙間では多少の強度の相違は見られるが，その強弱の順序は各叩解度によって異なり何れが強いとも言えない．たゞ叩解の進行により何れも強度は増大する．

晒パルプの場合はヘミセルロースの影響が表われて，竹パルプは叩解により水和，膨潤し，さらに層の剝離，フィブリル化が活潑となる．従ってこれを抄造した場合繊維間の接着及び絡合がよくなるので，竹紙

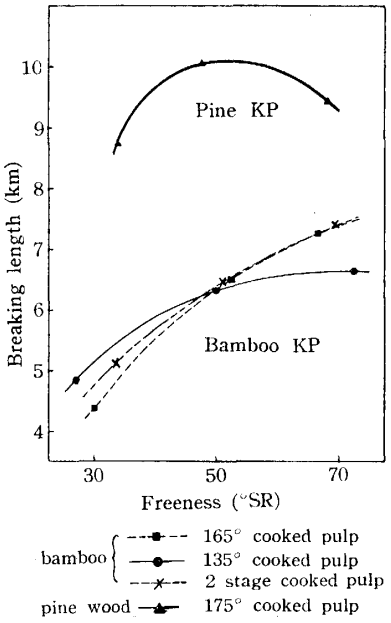


Fig. 32 Tensile strength of unbleached kraft pulps.

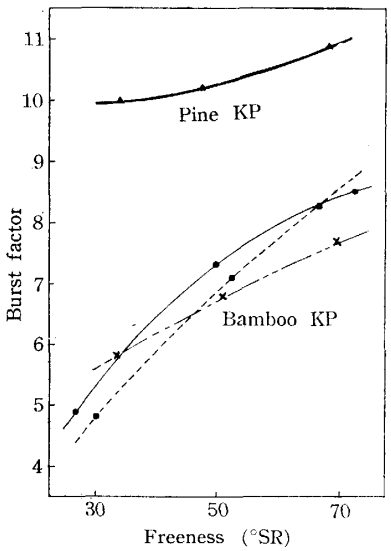


Fig. 33 Bursting strength of unbleached kraft pulps.

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

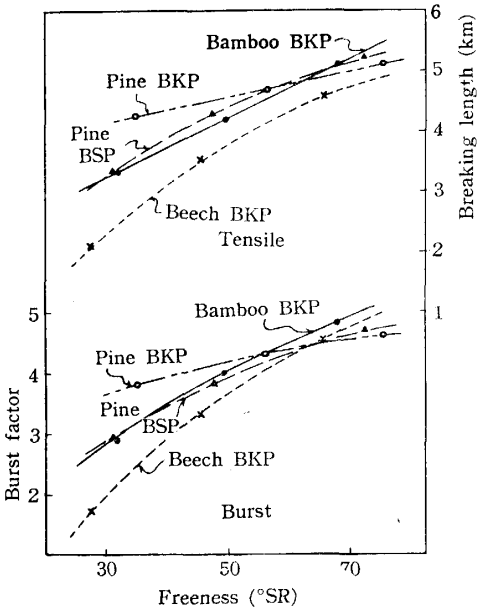


Fig. 34 Tensile and bursting strengths of bleached kraft pulps.

の抗張力，破裂度は松材のそれのように漂白により甚だしく低下することはない．従って未晒パルプの場合に見られていた両者間のこれらの強度差は殆んどなくなる（図34）．

（2） 引 裂 度

この強度は紙の引裂きに対する抵抗を示すものであるが，特に個々の単繊維の強さの影響が大きい．竹繊維は繊維軸に対し鈍角にまくフィブリル配列と鋭角にまくフィブリル配列とが交互に重なり合って出来た多層構造からなっており，あたかも"たが"をかけた樽のように横からの圧力に対し極めて強靱であるため，引裂きに対し木材繊維より遙かに抵抗性を示す．従って竹紙の引裂度はかなり高いものと考えられる．これは竹紙の強度における著るしい特徴と言える．

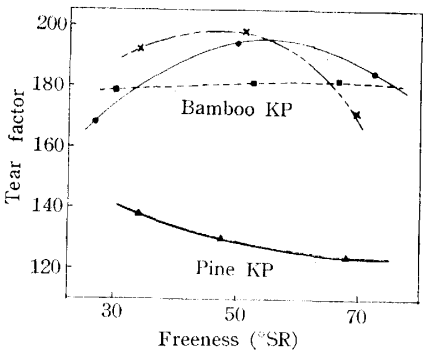


Fig. 35 Tearing strength of unbleached kraft pulps.

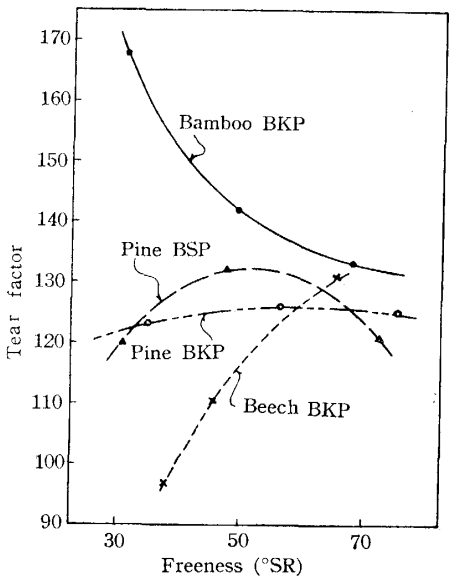


Fig. 36 Tearing strength of bleached kraft pulps.

未晒パルプの場合竹紙の引裂度は図35のように松材のそれに比べて遙かに高い．この場合も蒸煮条件による差は認められない．また他の強度のように叩解の進行によって大きな変化はない．

しかし晒パルプの場合（図36）は叩解の進行とともに逆に竹紙の引裂度は低下する．これは叩解度の低い竹パルプより抄造した紙の引裂度が極めて高いため，叩解による繊維の僅かの割裂や切断の影響が大きく表われ強度が低下するのであろう．例えば竹，松，ブナの紙の比引裂度は低叩解度（30°SR）では夫々 170, 120, 70で竹紙が最も強いが，高叩解度（70° SR）では三者とも125～135程度で変らない．

（3） 耐 折 度

この強度は抗張力，破裂度の性質をかねているが，特に繊維の形態すなわち長短，大小に著るしく影響されるので，竹パルプのような小型繊維からなる紙の耐折度は極めて低い．例えば晒パルプの場合（図37），竹紙は松材のそれより遙かに弱い．しかし竹パルプは叩解による膜層の剝離並びにフィブリル化が顕著で，それによって接着力を増大するため，叩解の進行により耐折度は著るしく改善される．

特に未晒パルプの場合（図38），叩解初期（30°SR）では竹紙の耐折度は僅か20回に過ぎず，松材のそれ（1700回）とは比較にならないが，叩解後期（70°SR）では著るしく耐折度は向上し700回に達する．一方松材は叩解により強度が低下するので，竹紙との耐折度の差は小となる．

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

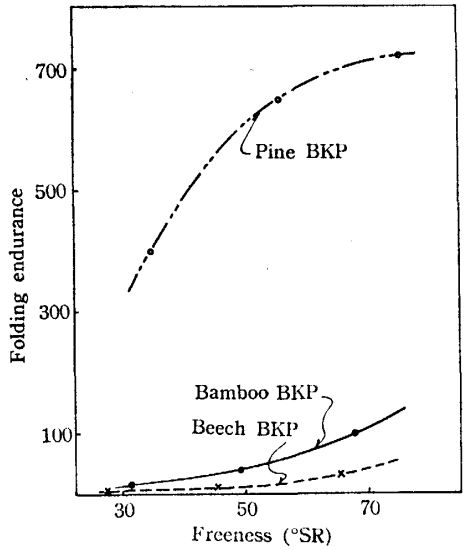


Fig. 37 Folding endurance of bleached kraft pulps.

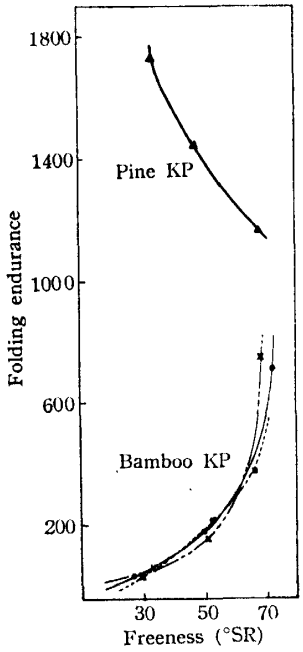


Fig. 38 Folding endurance of unbleached pulps.

蒸煮条件の相違による竹紙間の耐折度の差は他の強度の場合と同様殆んどない．表20に示すようにこれら竹KPはヘミセルロース含量がかなり異なるにも拘らず，このように何れの強度においても差異は見られないのである．すなわちクラフトパルプにおいては，このような蒸煮条件差によって紙力に大きな相違が起らぬことがわかる．

以上から竹の未晒パルプは晒パルプに比べ耐折度が高く，さらに叩解により著るしく強度が向上するので，軽包装紙用パルプとしてその使途を考えることが出来る．一方竹の晒パルプは木材のそれに比べ引裂度が高く，抗張力，破裂度も殆んど大差がないので，耐折度をそれほど必要としない普通の筆記，印刷用紙用パルプとして好適であろう．このように竹パルプは単独でも十分使用出来るが，松材パルプ或は合成繊維などと混抄し相互の長所を生かすようにすれば，さらに勝れた紙を製造出来るであろう．

要　　約

繊維素原料としての竹パルプの利用面を開拓するために，また竹パルプより抄造された紙の性質を改善するために，パルプの主要部分である竹繊維の理化学的性質並びにその微細構造を十分理解しておく必要がある．一方パルプ原料としての竹材の伐採時期は化学的にはいつがよいか，或はまた竹材の化学成分から見てパルプ化の方法としては，如何なる蒸煮法が適当であるか等も明らかにすべき重要な問題である．これら竹繊維の利用を中心とする化学的な諸問題を，追究した結果を要約すれば次のようである．

1　竹材の伐採時期について

発筍後1～2ケ月の筍はリグニン含量が成竹の約50%であり，そのホロセルロース含量並びに繊維素の平均重合度は成竹と殆んど変らない．従って化学成分上では成竹に比べて遜色がないが，絶乾物の収量が低いのでパルプ原料としては難点がある．しかし発筍4～6ケ月以後は生育15年以上に至っても，リグニンの含量は殆んど差がない．すなわちすでに4～6ケ月で木質化は完了しているのである．従って4～6ケ月後の幼竹は成竹と蒸解性に大きな差はない．またこの幼竹は，竹稈の形態並びに絶乾物収量上にも，或は繊維膜構造上においても成竹と全く変らず，従って竹材は4～6ケ月乃至遅くとも1年にしてパルプ原料として使用可能である．これは木材の伐採時期とは比較にはならぬほど早い．それ故竹の伐採時期は従来考えられていた3～5年よりさらに早めて，4ケ月～1年にて使用するよう栽培面で改良を加えることが望ましい．

2　竹材の化学成分

竹材の化学成分組成を見るに，リグニンは約20%で松材より少ないが，ペントザンは20～25%でかなり多い．そのためアルカリ抽出物が極めて多い．例えば1%NaOH 抽出物として竹材の30%近くが溶出する．この抽出物中の主要構成糖はキシロースでその他にアラビノース等の微量の糖を伴う．従ってアルカリ蒸解

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

では脱リグニンは容易であるが，ヘミセルロースが溶出し易いので，その蒸煮法については注意を要する．

3 竹材の薬液浸透性

竹の導管は直径が大きく上下に通じているので，これを通路とする竹稈軸方向の浸透が最も速やかであり，次に膜が薄い柔細胞を通じての切線方向並びに内側からの半径方向の浸透が速く，外側並びに節部はその特殊な構造のため浸透が極めて遅い．また繊維組織は緻密で，細胞内腔及び紋孔が極めて狭少なため浸透性が最も悪い．従って竹材は初期の組織間浸透は松材と同程度に進み，速やかにその平衡点に達するが，その後の繊維組織内の浸透は著るしく遅い．元来蒸解とは脱リグニンによる繊維組織の離解であるから，問題となるのは内部の浸透である．かゝる意味では竹材の薬液の浸透は容易とは言えない．次に竹チップに対する各種溶液の浸透状態を比較するに，化学成分の影響によってアルカリ溶液が最も浸透速やかであり，水，黒液，酸及び塩類の順に浸透は遅くなる．

4 竹材の蒸解

竹材はヘミセルロースが多く，組織内の薬液浸透が遅いので，亜硫酸（石灰）法では黒煮を起し易い．従って同法は適当でない．しかし中性亜硫酸塩法ではこのような危険はなく竹材には好適である．一方クラフト法は薬液の浸透がよく蒸解は容易であるが，ヘミセルロースが溶解し易くパルプ収量が低下する恐れがあるので，竹材には必ずしも好適とは言えない．従ってクラフト法を適用するときは，出来るだけヘミセルロースの溶出の少ない条件を選ぶか，薬品使用量を節減することを考えて同法の欠点を補うようにすべきであろう．

（a） 二段蒸煮：希アルカリによりあらかじめ可溶成分を抽出除去することにより，クラフト蒸解における薬品量が一部節減出来るのではないかと考えて実験を行ったが，結果はカセイソーダ抽出時に竹材がその抽出量に比例してアルカリをかなり消費するので，二段蒸煮の効果は表われず，この方法では蒸解薬品の節約は出来ないことがわかった．アルカリ抽出の代りに酸加水分解前処理を行っても同様効果は認められなかった．

（b） クラフト一段法：竹材の蒸解速度は松材の10倍も早く，130°C 前後の比較的低温度の蒸煮でもパルプ化が可能である（松材は 170°C）．従って1段法では低温蒸煮により蒸解を早目に止め，残存リグニンを多段漂白により除去するようにするがよい．蒸煮薬品の添加量については収率，脱リグニンの状態等から考えて有効 NaOH はチップ当り16～18%使用するのが適当であろう．

5 竹繊維素の重合度分布

竹の天然繊維素の平均重合度は約1700で，直接硝化法による場合は分布曲線上に2個の Peak（D.P. 1000及び2000）が認められ，その分布の状態は松材のそれに類似しているが，均一性においてこれより高い．しかし竹のホロセルロース中の繊維素の重合度分布曲線には Peak が1個見られるのみである．また竹の α-繊維素の場合は，それがうけたアルカリ処理の影響が著るしく，重合度はかなり低下している．このように重合度及びその分布状態において，竹の繊維素は松材のそれに比べて大差が見られず，従って繊維素製品の物理的性質に対する繊維素重合度の影響については，松材繊維の場合と同様に考えてよい．

6 竹繊維の微細構造

（a） 層状構造：竹繊維は膨潤に際して極めて多種多様の膨潤形態を表わすが，その膨潤形態における特徴は，二重乃至三重膨潤が起ることである．この三重膨潤の観察並びに膨潤により分化した層の計算から，竹繊維膜の層数は最少6層（くびれ部の3層，膨潤部の3層）からなることが認められる．また偏光顕微鏡直交ニコル下における竹繊維横断面の明暗層を合計すると，同じく6～8層が存することが伺われる．さらに銀化処理せる横断面の顕微鏡観察により，竹繊維の膜壁には7～9層が存在し，薄層（$S1_0$, $S2_0$, $S3_0$, $S4_0$ 及びT）と厚層（S1, S2, S3 及び S4）とが交互に重なり合って出来ていることがわかった．

（b） フィブリル走向：偏光顕微鏡並びに膨潤等顕微化学的研究結果より，薄層はフィブリルが繊維軸に鈍角に，厚層は鋭角に配列していることが推察出来る．

（c） 理化学的処理による微細構造の変化

竹繊維は上記のように層状構造が明瞭で，フィブリル走向の異る層が交互に配列しているため，理化学的処理に対してはかなり特異的な態度を示す．例えば叩解処理により竹繊維は切断よりも層の剝離，割裂，フィブリル化の方が起り易い．また叩解の進行により繊維膜は外側から分離するが，場合によっては $S1_0$, $S2_0$ 等の層の影響によって特異な蛇腹状のたるみを生ずる．さらに叩解が進めばその部分が割裂し層の剝離並びに破砕が起る．剝離膜は微細にフィブリル化する．

一方化学的処理例えば酸処理により，$S1_0$～S3 各

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

層は変化を受け，細かくフィブリル束に横断され，一部は溶解消失する．しかし $S4_0$ より内層にはその作用が達せず，従って銅安液処理により，S3 層までのものと $S4_0$ 層より内層のものとからなる特異な膨潤体となって表われる．

7 竹パルプの叩解性

（a） 沪水性：ビーターのクリアランスの大なる場合の叩解では，小型繊維の竹 BKP はブナ BKP と同様，ロール刃と承刃との間を素通りする傾向があり叩解は遅い．ビーターのクリアランスの小なる場合は，竹 BKP においても両刃間における圧力が大となり，その結果叩解速度は増大する．今フリーネスで表わした叩解速度を比較すれば，竹，松，ブナ各 BKP は夫々3.3，2.7，1となり，竹 BKP が最も大であり従って叩解が容易である．

一方沪水時間（これはパルプ紙料の表面，専ら繊維形態特にその大小に支配される因子であるが）で叩解度を測れば，繊維の形状からしてこれは当然松，竹，ブナ BKP の順序になることが予想される．しかるに沪水時間による叩解速度を比較すれば，竹，松，ブナ各 BKP は夫々 2.8，1.3，1となり竹パルプが極めて大である．これらのことは竹繊維がその特異な膜構造とヘミセルロース高含量のため，如何に叩解によりフィブリル化し，粘状化し易いかを示している．

（b） 比表面積：竹繊維は多層構造を有し，非結晶領域の部分がかなり多いため，未叩解竹パルプの比表面積はブナ，松材パルプよりかなり大である．前記のように竹パルプは叩解が早いので，比表面積もかなり変化すると考えられる．今叩解による比表面積の増大速度を比較すれば，竹，松，ブナ各 BKP のそれは夫々 5.6，5.0，1である．すなわち叩解により多層構造の竹繊維は，主として層の剝離，割裂を受けて膨潤，フィブリル化し比表面積が著るしく増大する．

8 竹紙の強度

（a） 抗張力及び破裂度：竹パルプはヘミセルロースを多く含有するため，松材パルプより抗張力，破裂度に及ぼすヘミセルロースの影響は大なる筈である．しかし未晒パルプの場合はその表面がリグニンで蔽われているため，ヘミセルロースの影響は表われないので，小型繊維の竹紙の抗張力，破裂度は松材のそれより遙かに弱い．しかし漂白すればヘミセルロースの影響が表われ，竹パルプは叩解による膨潤，層の剝離並びにフィブリル化が活潑となり，繊維間の接着及び絡合がよくなる．結果として竹紙の抗張力，破裂度は漂白により松材のそれのように低下することがないので，松材との強度差が殆んどなくなる．しかも叩解によりこれら強度は著るしく増大する．

（b） 引裂度：竹繊維はその多層構造から極めて強靱なるため，引裂きに対し松材繊維より抵抗性を示し，従って竹紙の引裂度は松材のそれより遙かに高い．しかし叩解の進行とともに竹紙の引裂度は低下する．

（c） 耐折度：この強度は抗張力，破裂度の性質をかねているが，特に繊維の形態すなわち長短，大小に著るしく影響されるので，竹パルプのような小型繊維からなる紙の耐折度は極めて弱い．しかし竹パルプは叩解による層の剝離，並びにフィブリル化が顕著で接着力を増大するため，叩解の進行により耐折度は著るしく改善され松材のそれに接近する．しかしながらパルプを漂白すると耐折度は著るしく低下する．従って晒竹パルプは筆記・印刷紙用に，また未晒竹パルプは耐折度が高いので軽包装紙用パルプとしてその使途が考えられる．

文 献

1) Alexander, W. J. and Mitchell, R. L.: *Anal. Chem.*, **21**, 1497 (1949)
2) Bryde, Ö., Ellefsen, Ö. and Smith, T. H.: *Tappi*, **36**, 353(1953)
3) Coppick, S.: *Paper Trade J.*, **117**, *Tappi Section*, 77 (1943)
4) Coppick, S. and Fowler, W. F.: *Paper Trade J.*, **109**, *Tappi section*, 135 (1939)
5) Coppick, S. and Jahn, E. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 890 (1943)
6) Deshpande, P.R.: *Indian Pulp Paper*, **8**, 167 (1953)
7) Dolmetsch, H., Franz, E. and Correns, E.: *J. Makromol. Chem.*, **1**, 167 (1943)
8) Herzog, A.: Mikrophotographischer Atlas d. Technisch Wichtigen Pflanzenfassern. (1955)
9) Heuser, E. and Jörgensen, L.: *Tappi*, **34**, 57, 443 (1951) etc.
10) Jahn, E.C. and Coppick, S.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 678 (1941)
11) Korn: *Papierfabrikant*, **27**, 123 (1928)
12) Lüdtke, M.: *Biochem. Z.*, **233**, 1 (1931)
13) 松崎啓・守屋正夫・祖父江寛：工化，**63**，638 (1960).
14) Mitchell, R.L.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 843 (1946)

NII-Electronic Library Service

Osaka Prefecture University

15) MITCHELL, R.L.: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2526 (1953)
16) 中野美知麿：繊維素工業，**5**，202 (1927)
17) 中野順三：林産化学実験書(東大編)102,(1956)
18) 小原亀太郎：人絹界 **4**，681 (1936)，**5**，144，202 (1937)
19) 岡田元：基礎繊維素化学，600～603 (1944)
20) 大野一月・東野哲三：農化，**31**，207 (1957)
21) 大野一月・東野哲三：農化，**32**，430 (1958)，その他未発表
22) 大野一月：木材工業，**4**，468 (1949)
23) 大野一月：パルプ・紙工業誌，**7**，189 (1953)
24) 太田基・杉修吉：九大演習林集報 **1**，79(1953)
25) PRESTON, R.D. and SINGH, K.: *J. Exp. Bot.* **1**, 214 (1950)
26) RAITT, W.: The Digestion of Grasses and Bamboo for Papermaking. (1931)
27) SCHULZE, G. V. and MARX, M.: *Makromol. Chem.*, **14**, 52 (1954)
28) 重松義則：繊維素工業 **9**，219 (1933)
29) 資源調査会勧告8号：草本性パルプ資源活用に関する勧告 (1950)
30) 宍戸圭一：繊維素工業，**6**，148 (1930)
31) 千手諒一・清水基弘：紙パ技協誌，**7**, 170(1955)
32) SINGH, K.: *J. Appl. Chem.*, **2**, 669 (1952)
33) SNYDER, J.L. and TIMELL, T.E.: *Svensk Papperstidn.*, **58**, 851, 889 (1955)
34) 東野哲三：*Bull. Univ. Osaka Pref.* **11**, 156 (1961)
35) 東野哲三：未発表。
36) 東野哲三・大野一月：*Bull. Univ. Osaka Pref.* **10**, 25 (1960)
37) 東野哲三・大野一月：木材誌 **8**，238 (1962)
38) TIMELL, T.E.: *Svensk Papperstidn.*, **59**, 1 (1956)
39) TIMELL, T. E.: *Tappi* **40**, 25, 30, 568, 749 (1957)
40) TIMELL, T.E: *Pulp, Paper Mag. Can.*, **56**, 104 (1955)
41) TIMELL, T. E.: *Svensk Papperstidn.*, **58**, 1 (1955)
42) WISE, L.E., MURPHY, M. and D'ADDIECO, A. A.: *Paper Trade J.* **122**, 35 (1946)

NII-Electronic Library Service