



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

カルボキシメチル化によるサーモメカニカルパルプ
の改質：
酸性基の選択的導入とその改質に及ぼす影響

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: Japanese 出版者: 公開日: 2022-06-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 稲葉, 政満, 荻巣, 雅俊, 篠田, 善彦, 田島, 俊雄 メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/20.500.12099/5516 |

カルボキシメチル化によるサーモメカニ
カルパルプの改質

——酸性基の選択的導入とその改質に及ぼす影響——

稲葉政満*・荻巣雅俊・篠田善彦・田島俊雄

木材化学研究室

(1984年7月31日受理)

Improvement of Thermomechanical Pulp by
Carboxymethylation.

——Selective introduction of acidic group
and its effect on the improvement——

Masamitsu INABA*, Masatoshi OGISU
Yoshihiko SHINODA and Toshio TAJIMA

Laboratory of Wood Chemistry

(Received July 31, 1984)

SUMMARY

Selective carboxymethylation of thermomechanical pulp (TMP) has been studied.

Provided sodium carboxide were used instead of sodium hydroxide at the carboxymethylation of TMP, lignin has to be carboxymethylated but cellulose (filter paper) does not.

From the results of tensile strength of carboxymethylated TMP, which have various carboxyl group contents and different ratio of distribution to lignin and carbohydrates, the effect of the introduction of carboxyl group into lignin is not markedly greater than into carbohydrates.

Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. (49) : 133-140, 1984.

要 旨

サーモメカニカルパルプ (TMP) の選択的カルボキシメチル化反応を試み、以下の結果を得た。

1. カルボキシメチル化反応に用いるアルカリとして NaOH の代わりに Na₂CO₃ を用いると、リグニンはカルボキシメチル化されるが、セルロースはカルボキシメチル化されない。

2. リグニンと炭水化物中のカルボキシル基の分布が異なる TMP より調製したシートの引張強度の結果から以下の事が示唆された。すなわち、リグニンへのカルボキシル基の導入が TMP の改質に及ぼす効果は、炭水化物へのカルボキシル基の導入と比べて特に大きいものではない。

*現在：東京芸術大学美術学部

緒 言

高収率パルプの改質法としては、パルプ中へ酸性基を導入することが知られている。この処理は、親水性に乏しいリグニンに親水性を付与することが有効であるという考え方に基づいている¹⁾。しかし、Scallan²⁾が提案したように、パルプの膨潤性の増加が、繊維壁中の酸性基の対イオンによって生じる浸透圧に基因しているとすれば、酸性基を導入する基質に基づくパルプの改質の程度に違いは生じないと考えられる。PatelとDence³⁾ら、NaOHの添加量を変えてカルボキシメチル化反応を行ない、パルプ中へカルボキシ基を種々の割合で導入した。碎木パルプ(GP)およびリファイナーメカニカルパルプ(RMP)のシート強度は、この処理によって増加するが、ある点でレベルオフすると彼らは報告している。しかし、この報告では、カルボキシル基の導入による高収率パルプの改質を証明しているが、その導入基質については考慮されておらず、酸性基の導入基質の違いに基づく高収率パルプの改質の程度については、明らかにしていない。

本研究では、パルプ中のリグニンと炭水化物へ異なる割合でカルボキシル基を導入することを、NaOHのほかにNa₂CO₃も使用して試みた。そして、そのシート強度改善への寄与の違いを測定して、カルボキシル基をリグニンへ導入する方が、炭水化物へ導入するよりも効果があるかどうかについて検討することとした。

材料及び方法

1. 試 料

パルプ：王子製紙(株)製の針葉樹サーモメカニカルパルプ(TMP)より、パルプ篩分試験器を用いて150メッシュ以下の微細繊維を除去して、CSF(Canadian standard of freeness)568mlとしたパルプを使用した。

ろ紙：東洋ろ紙No51を離解して用いた。

2. カルボキシメチル化試料の調製

2.1 カルボキシメチル化条件の検討

絶乾約1g相当の試料を50mlビーカーに秤取し、メタノール30mlを用いて溶剤置換を行った。この試料にイソプロパノール30mlを加えて繊維を分散させた後に、20%アルカリ水溶液(NaOHあるいはNa₂CO₃)

Table 1. Change in the amount of acidic group of carboxymethylated TEP

| Sample No. | 20%aq. alkali | ClCH ₂ COONa | | Reaction temp. & time (°C) (hr) | Acid group (meq/kg) | Yield (%) | Lignin | | | |
|------------|---------------------------------|-------------------------|-----|---------------------------------|---------------------|-----------|------------|---------------|-----------|------|
| | | (ml) | (g) | | | | Klason (%) | Acid sol. (%) | Total (%) | |
| 0 | — | — | — | — | — | 21 | — | 23.9 | 1.1 | 25.0 |
| 1 | NaOH | 5 | 1 | 55 | 3 | 470 | 80.6 | 27.2 | 2.2 | 29.4 |
| 2 | NaOH | 3 | 1 | 55 | 3 | 613 | 72.4 | — | — | — |
| 3 | NaOH | 1 | 1 | 55 | 3 | 622 | 104.3 | 24.5 | 1.3 | 25.8 |
| 4 | NaOH | 0.5 | 1 | 55 | 3 | 271 | 94.2 | 24.8 | 1.1 | 25.9 |
| 5 | Na ₂ CO ₃ | 5 | 1 | 55 | 3 | 147 | 99.6 | 25.2 | 1.2 | 26.4 |
| 6 | Na ₂ CO ₃ | 3 | 1 | 55 | 3 | 136 | 95.8 | 25.4 | 1.1 | 26.5 |
| 7 | Na ₂ CO ₃ | 1 | 1 | 55 | 3 | 72 | 100.1 | 24.9 | 1.0 | 25.9 |
| 8 | NaOH | 5 | — | 55 | 3 | 94 | 95.3 | 25.9 | 1.0 | 26.9 |
| 9 | Na ₂ CO ₃ | 5 | — | 55 | 3 | 87 | 84.4 | 23.4 | 1.0 | 24.4 |
| 10 | NaOH | 0.5 | 0.5 | 55 | 3 | 292 | 89.2 | 24.0 | 1.8 | 25.8 |
| 11 | Na ₂ CO ₃ | 5 | 0.5 | 55 | 3 | 106 | 99.5 | 23.8 | 1.0 | 24.8 |
| 12 | Na ₂ CO ₃ | 5 | 1 | 70 | 3 | 136 | 98.3 | 24.0 | — | — |

TMP 1g, Isopropanol 30ml

Table 2. Change in the amount of acidic group of carboxymethylated cellulose.

| Sample No. | 20% aq. alkali | ClCH ₂ COONa | | Reaction temp. & time | | Acid group (meq/kg) | Yield (%) |
|------------|---------------------------------|-------------------------|-----|-----------------------|------|---------------------|-----------|
| | | (ml) | (g) | (°C) | (hr) | | |
| 20 | — | — | — | — | — | 4 | — |
| 21 | NaOH | 1 | 1 | 55 | 3 | 419 | — |
| 22 | NaOH | 0.7 | 1 | 55 | 3 | 280 | — |
| 23 | NaOH | 0.5 | 1 | 55 | 3 | 85 | — |
| 24 | NaOH | 0.3 | 1 | 55 | 3 | 10 | — |
| 25 | Na ₂ CO ₃ | 5 | 1 | 55 | 3 | 17 | 98.6 |
| 26 | Na ₂ CO ₃ | 3 | 1 | 55 | 3 | 11 | 99.7 |
| 27 | Na ₂ CO ₃ | 1 | 1 | 55 | 3 | 8 | 97.3 |
| 28 | Na ₂ CO ₃ | 0.5 | 1 | 55 | 3 | 6 | 95.3 |
| 29 | NaOH | 1 | 0.5 | 55 | 3 | 292 | 87.5 |
| 30 | — | — | — | 55 | 3 | 6 | 96.5 |
| 31 | NaOH | 5 | — | 55 | 3 | 25 | 100.1 |
| 32 | Na ₂ CO ₃ | 5 | — | 55 | 3 | 7 | 95.1 |
| 33 | Na ₂ CO ₃ | 5 | 1 | 70 | 3 | 13 | 96.5 |

Cellulose 1g, Isopropanol 30ml

Table 3 Carboxymethylation of TMP for Papermaking.

| Sample | Aq. alkali | | ClCH ₂ COONa | | Acidic group (meq/kg) | Yield (%) | Lignin | | |
|----------|------------|---------------------------------|-------------------------|-----|-----------------------|-----------|------------|---------------|-----------|
| | (ml) | (g) | (ml) | (g) | | | Klason (%) | Acid sol. (%) | Total (%) |
| Original | — | — | — | — | 21 | — | 23.9 | 1.1 | 25.0 |
| H1 | 1% | NaOH | 500 | 65 | 68 | 105.3 | 23.6 | 0.2 | 23.8 |
| H2 | 1.5% | NaOH | 500 | 65 | 69 | 102.4 | 24.6 | 0.3 | 24.9 |
| H3 | 2% | NaOH | 500 | 65 | 149 | 97.5 | 24.8 | 0.2 | 25.0 |
| H4 | 4% | NaOH | 500 | 65 | 205 | 117.6 | 23.2 | 0.3 | 23.5 |
| C1 | 20% | Na ₂ CO ₃ | 500 | 65 | 75 | 104.1 | 23.0 | 0.2 | 23.2 |
| C2 | 20% | Na ₂ CO ₃ | 500 | 130 | 98 | 96.8 | 24.5 | 0.4 | 24.9 |
| C3 | 20% | Na ₂ CO ₃ | 600 | 200 | 101 | 98.2 | 24.1 | 0.7 | 24.8 |
| C4 | 20% | Na ₂ CO ₃ | 600 | 120 | 111 | 106.8 | 23.4 | 0.7 | 24.1 |

TMP 130g (C3, C4 : 120g), Isopropanol 2500ml (C3 : 4000ml, C4 : 3600ml)

を0.3～5 ml添加して、室温で60分間よくかくはんした。さらに、モノクロル酢酸ナトリウムを1 g加えて30分間かくはんした。この混合物を55°C、3時間恒温乾燥器中で反応させた。反応終了後、試料は十分水洗して以下の実験に供した。なお、比較のため他の条件下でも実験を行った (Table 1 および 2)。

2.2 抄紙用カルボキシメチル化TMPの調製

絶乾130 g相当のTMPにメタノール2.5 lを加えて一昼夜放置したのち、吸引ろ過した。次にこのパルプにイソプロパノール2.5 lおよびアルカリ水溶液を加え (Table 3), 60分間よくかくはんした。その後に、モノクロル酢酸ナトリウム65 gないし130 gを添加して、さらに30分間かくはんした。この混合物を、5 l容電熱回転式オートクレーブ (栗原製作所製) を用いて、最高温度55°C、昇温時間30分、最高温度保持時間180分で反応させた。反応終了後、試料は十分水洗して以下の実験に供した。

なお、メタノール置換したパルプ60 g、イソプロパノール2 l、20% Na₂CO₃水溶液300mlおよびモノクロル酢酸ナトリウム100 gを上記の方法で処理した (Table 3 のC3)。

さらに、メタノール置換したパルプ10g、イソプロパノール300ml、20% Na_2CO_3 水溶液50mlおよびモノクロル酢酸ナトリウム10gを、500ml容ビーカー中で2.2の方法に従って処理した(C4)。

C3は2回、C4は12回の処理を行い、合計120gのパルプを処理した後に、全体をかくはんしてよく混合し、以下の実験に供した。

3. 酸性基の定量

Cappelen らの方法⁴⁾に従い、試料約1gを0.1 N HCl で処理し、試料中の酸性基を H^+ 型とした。ついで0.5 MKCl を流して遊離する H^+ 量を滴定し、試料中の酸性基を定量した。

4. リグニンの定量

常法によって Klason リグニン⁵⁾および酸可溶性リグニン⁶⁾を定量した。

5. カルボキシメチル化TMPのシート強度⁷⁾

絶乾20g相当のパルプをPFIミル(パルプ濃度10%、クリアランス0.2mm)で叩解し、ろ水度(CSF)を測定した。測定後、このパルプより円型手すき機を用いてシートを調製した。坪量は前報⁸⁾同様100g/m²とした。シートは調湿(24°C, RH65%)したのち、以下の強度試験に供した。引張試験：東洋精機(株)製STROGRAPH M-50、スパン長10cm、幅15mm、引張速度15mm/min。破裂試験：ミューレン型破裂強さ試験器。引裂試験：エレメントルフ引裂強さ試験器、6枚。

結果と考察

1. TMPのカルボキシメチル化条件の検討

TMP中のリグニンと炭水化物に選択的にカルボキシメチル(CM)基を導入するために、CM化処理に用いるアルカリとして通常のNaOHのほかにも Na_2CO_3 も用いた。また、炭水化物のモデルとしてはろ紙を用いた。結果をTable 1, 2およびFig. 1に示す。

Fig. 1 から明らかなように、CM化の際のアルカリとしてNaOHを用いると、TMPにもセルロースにも酸性基が導入され、アルカリとして Na_2CO_3 を用いた場合には、セルロースの酸性基量はほとんど変化せず、TMPのみにCM基が導入される。ここで、NaOHを用いた場合に、アルカリ添加量3および5mlで酸性基量が1mlの場合よりも低下しているのは、両者の収率が著しく低下していることから、酸性基が多く入った部位が可溶化し、失なわれたことが考えられ、残存した部分の酸性基量が両者では低い値を示したためであろう。ついで、モノクロル酢酸ナトリウムを添加せずに、アルカリのみを加えて反応を行った場合には、パルプ中の酸性基量はNaOHで94meq/kg、 Na_2CO_3 で87meq/kgであった。この酸性基量の増加は、パルプ中のヘミセルロースに由来すると思われる⁹⁾。

以上の結果より、モノクロル酢酸ナトリウムは、 Na_2CO_3 を用いた場合には、リグニンのみと反応し、NaOHを用いた場合には、炭水化物とも反応すると考えられよう。一方、 Na_2CO_3 5ml添加の場合に、モノクロル酢酸ナトリウムの有無による未処理パルプからの酸性基量の増加は、それぞれ126meq/kgおよび66meq/kgであった。したがって、この場合、後者のヘミセルロースに由来すると思われる酸性基量の増加を差し引いた60meq/kg、すなわち約半分がリグニンのCM化に由来していると考えられる。一方、NaOHを用いた場合には、酸性基量の増加は主に糖部分に由来し、リグニンのCM化に由来する割合は相対的に少ないものと考えられる。

また、 Na_2CO_3 を用いた場合に、リグニンへのCM基の導入が60meq/kgで頭打ちの傾向を示しているが、リグニン中の遊離なフェノール性水酸基量が0.3個/OMeと考えると、パルプ中にはおよそ300meq/kgの

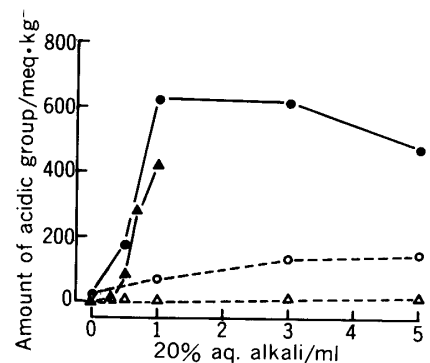


Fig. 1. Change in the amount of acidic group of carboxymethylated TMP and cellulose.

○ ● TMP
 △ ▲ Cellulose
 — Carboxymethylated with NaOH
 - - - Na_2CO_3

遊離のフェノール性水酸基が存在していると考えられるので、遊離のフェノール性水酸基に対する CM 基の反応量は約 1/5 といえる。このことは、ラムらが既に報告していること¹⁰⁾と一致している。

モノクロル酢酸ナトリウム添加量を 1 g から 0.5 g に減量して反応を行った。NaOH を用いた場合には導入される酸性基量に差は認められなかった。しかし、Na₂CO₃ を用いた場合には 147 meq/kg から 106 meq/kg と酸性基量は大きく減少した。そのため、以下の実験には NaOH を用いる場合にのみ、モノクロル酢酸ナトリウムを半量とすることにした。

処理収率については、NaOH を 3 あるいは 5 ml 添加した場合に著しい減少を示したが、他の場合には測定上の誤差と考えられる 2. 3 の例外を除き、おおむね 95% 以上の見かけの収率を示した。55°C, 3 時間の処理に基づく収率減はきわめて小さいと考えられよう。リグニンの含有率も、前記 2 者を除けばほとんど変化していない。

2. 選択的カルボキシメチル化 TMP の性状

2.1 カルボキシメチル化 TMP の調製

上記の結果に基づいて CM 化 TMP を調製した (Table 3)。しかし、少量実験に比べて酸性基の導入量は相対的に少なかった。Na₂CO₃ を用いた場合、C 2 でも 98 meq/kg であったために、CM 化処理を 2 回に分けてモノクロル酢酸ナトリウムの添加量を増やしたが、導入量は変化しなかった (C 3)。そこで、10 g ずつビーカー中で処理した (C 4) が、それでも酸性基量は 111 meq/kg と低かった。この原因は明らかでないが、大量のパルプの処理には、少量実験に比べてかくはんが不十分であったことも考えられる。

2.2 叩 解

CM 化 TMP を PFI ミルを用いて叩解した結果を Fig. 2 に示す。H 4 は未叩解でも他の試料に比べて著しく低い CSF を示した。また、C 3, H 3 および H 2 は、未処理試料と H 4 の中間的な値を示した。なお、図中で右上にある 2 点は、PFI ミルのブレードに試料が多量に付着していたことから、叩解条件が著しく変化して、パルプがあまり叩解作用を受けなかったために生じたと考えられる。実際に、密度と強度の関係は、この考え方と矛盾しなかった。

ついで、酸性基量と叩解性の関係を明らかにする目的で、未叩解および 5000 回叩解した時の酸性基量に

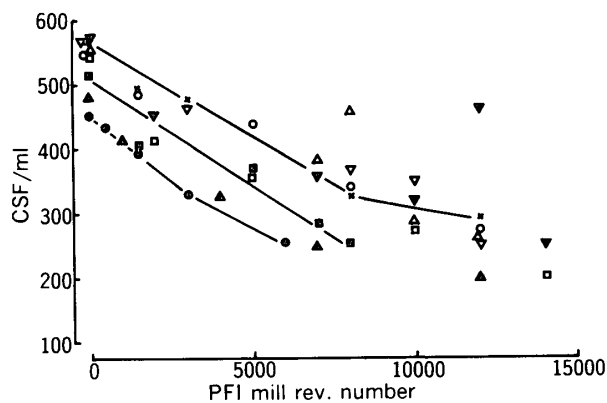


Fig. 2. Beating of carboxymethylated TMP by PFI mill.
 × Original TMP (21 meq/kg)
 ▼ H1 (68 meq/kg)
 ▲ H2 (69 meq/kg)
 ■ H3 (149 meq/kg)
 ● H4 (205 meq/kg)
 ▽ C1 (75 meq/kg)
 △ C2 (98 meq/kg)
 □ C3 (101 meq/kg)
 ○ C4 (111 meq/kg)

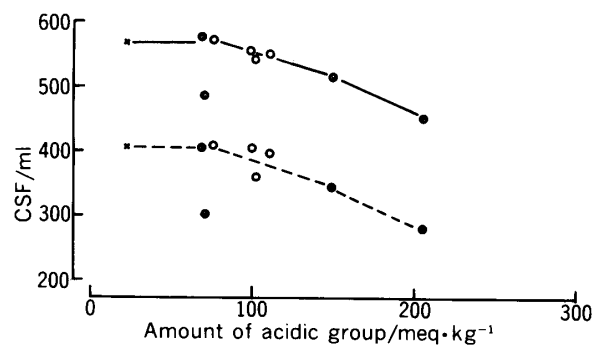


Fig. 3. Relation between amount of acidic group and CSF of carboxymethylated TMP.
 × Original TMP
 Carboxymethylated with
 ● NaOH
 ○ Na₂CO₃
 PFI mill revolution number
 — 0
 - - - 5000

対するCSFをFig. 3に示した。ここで、H2が異常に低い値を示しているが、他の点は酸性基量の増大に伴ってCSFが低下することを示している。しかし、酸性基量100meq/kg程度まではその低下は少なく、用いたアルカリによるCSFの違いは認められなかった。

2.3 シート強度

CM化TMPのシート密度は未処理TMPに比べて同一CSFで高い値を示した(Fig. 4)。このことは、CM化によってパルプ繊維が柔軟になることを示すものであろう。H4のシート密度が比較的低い値を示したことは興味あることであるが、その原因は不明である。

引張強度について同一密度で比較したのがFig. 5である。TMPのCM化処理は、アルカリ処理の場合⁸⁾と同様に、同一密度での引張強度を低下させた。しかし、多くの酸性基が導入されているH3、H4および

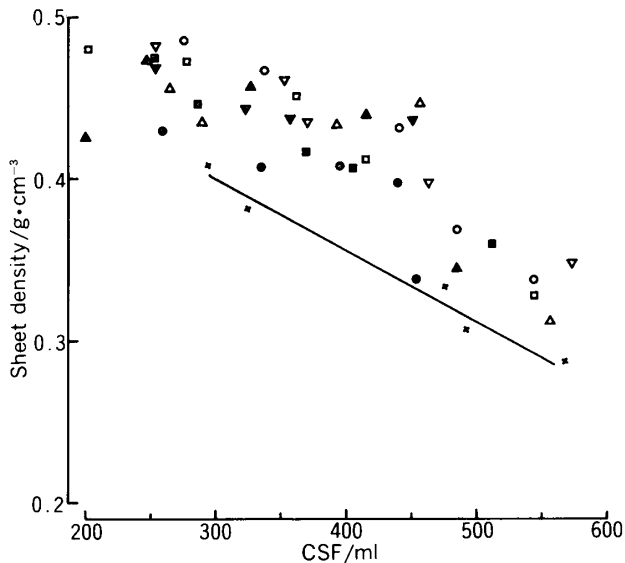


Fig. 4. Relation between CSF and sheet density of carboxymethylated TMP.

- × Original TMP (21 meq/kg)
- ▼ H1 (68 meq/kg)
- ▲ H2 (69 meq/kg)
- H3 (149 meq/kg)
- H4 (205 meq/kg)
- ▽ C1 (75 meq/kg)
- △ C2 (98 meq/kg)
- C3 (101 meq/kg)
- C4 (111 meq/kg)

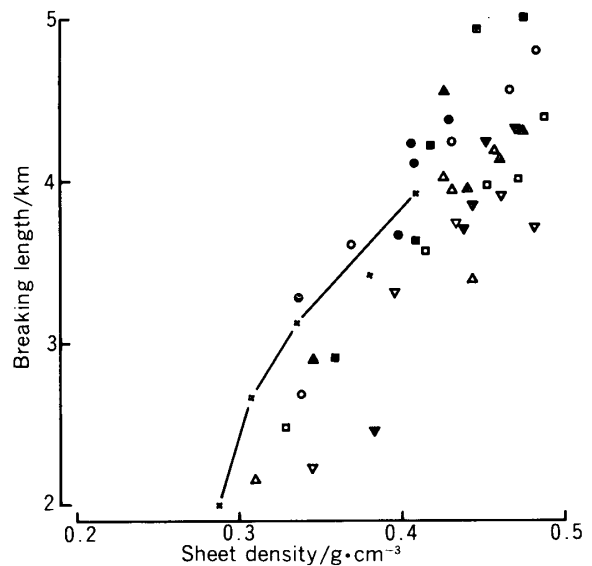


Fig. 5. Relation between sheet density and breaking length of carboxymethylated TMP.

- × Original TMP (21 meq/kg)
- ▼ H1 (68 meq/kg)
- ▲ H2 (69 meq/kg)
- H3 (149 meq/kg)
- H4 (205 meq/kg)
- ▽ C1 (75 meq/kg)
- △ C2 (98 meq/kg)
- C3 (101 meq/kg)
- C4 (111 meq/kg)

びC4では、密度増加と共に引張強度の増加傾向が認められた。このことは、酸性基の増大の効果が高密度化と結びつく繊維の軟化をもたらすだけでなく、繊維間結合力そのものの増加にも寄与していることを示している。

ついて、引張強度と酸性基量の関係を示したのがFig. 6である。未叩解試料では、酸性基量の増加につれて引張強度も増大した。また、CM化に用いたアルカリの違いによる差は顕著ではなかった。一方、5000回叩解した後には、 Na_2CO_3 を用いた場合酸性基の増大とともに引張強度が増加したが、 NaOH を用いた場合少量の酸性基の導入で裂断長は急激に増加し、多量の酸性基の導入では減少ないし頭打ちの傾向を示した。

このように、CM化の方法によって強度の上昇パターンに差が認められた。一般的に、機械パルプの改質にはリグニンの親水性化が有効であるとされている⁹⁾が、上記の結果はこの考えと矛盾している。すなわ

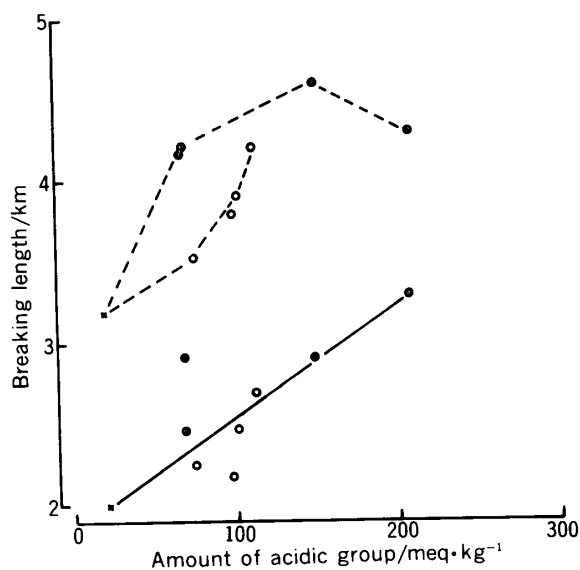


Fig. 6. Relation between amount of acidic group and breaking length of carboxymethylated TMP.

× Original TMP
 Carboxymethylated with
 ● NaOH
 ○ Na₂CO₃
 PFI mill revolution number
 — 0
 - - - 5000

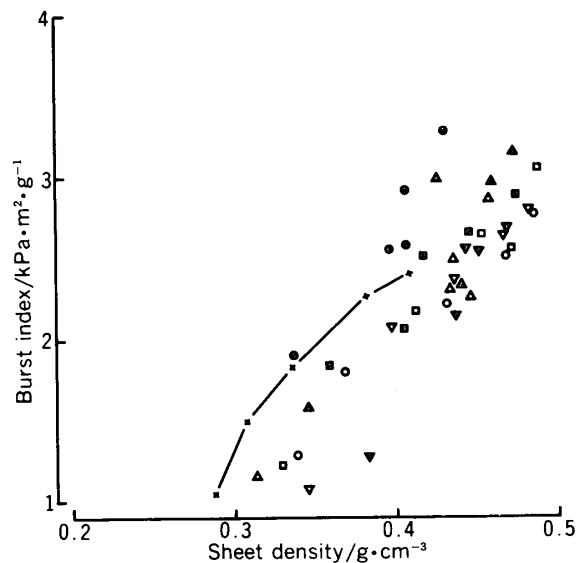


Fig. 7. Relation between sheet density and burst index of carboxymethylated TMP.

× Original TMP (21 meq/kg)
 ▼ H1 (68 meq/kg)
 ▲ H2 (69 meq/kg)
 ■ H3 (149 meq/kg)
 ● H4 (205 meq/kg)
 ▽ C1 (75 meq/kg)
 △ C2 (98 meq/kg)
 □ C3 (101 meq/kg)
 ○ C4 (111 meq/kg)

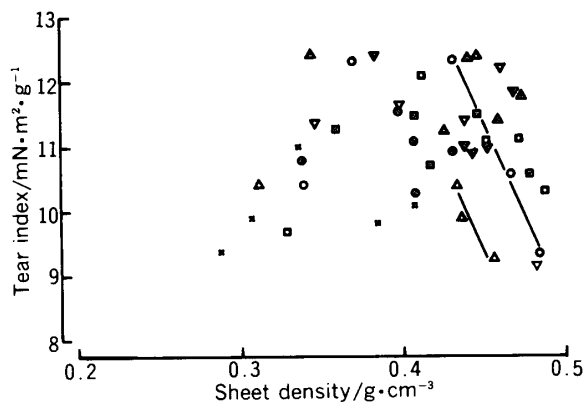


Fig. 8. Relation between sheet density and tear index of carboxymethylated TMP.

× Original TMP (21 meq/kg)
 ▼ H1 (68 meq/kg)
 ▲ H2 (69 meq/kg)
 ■ H3 (149 meq/kg)
 ● H4 (205 meq/kg)
 ▽ C1 (75 meq/kg)
 △ C2 (98 meq/kg)
 □ C3 (101 meq/kg)
 ○ C4 (111 meq/kg)

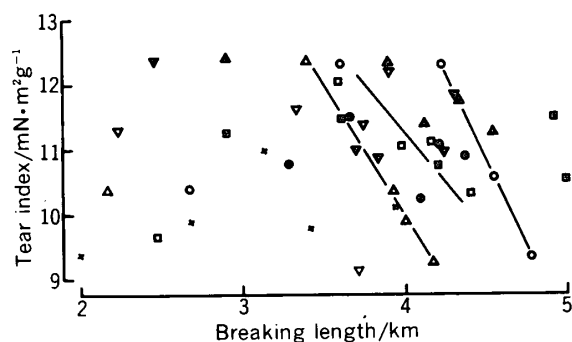


Fig. 9. Relation between breaking length and tear index of carboxymethylated TMP.

× Original TMP (21 meq/kg)
 ▼ H1 (68 meq/kg)
 ▲ H2 (69 meq/kg)
 ■ H3 (149 meq/kg)
 ● H4 (205 meq/kg)
 ▽ C1 (75 meq/kg)
 △ C2 (98 meq/kg)
 □ C3 (101 meq/kg)
 ○ C4 (111 meq/kg)

ち、同一酸性基量で比較すると、よりリグニンに酸性基が導入されている試料 (C : Na_2CO_3 系) の方が、そうでない試料 (H : NaOH 系) よりも引張強度が低いからである。このことは、リグニンの親水性化自体よりも、アルカリによる繊維の膨潤やリグニンの網状構造の破壊などの効果の方が、シート強度の改善に重要であることを示しているのかもしれない。また、緒言で述べた Scallan の考え方とも矛盾しない結果といえよう。

同一密度での破裂強度を Fig. 7 に示す。この図は、引張強度の図と類似の傾向を示したが、引張強度の場合と異なり、H 4 を除く他のプロットがほぼ同じグループに属していた。

引裂強さはバラツキが大きく細かな検討は困難であるが (Fig. 8), 未処理パルプに比べて全体に高密度側にシフトしている。しかし、引裂強度そのものはあまり増加していないようにみえる。

つぎに、引張強度と引裂強度の関係を Fig. 9 に示す。未処理パルプに比べて処理パルプは引張強度が高くなり、同一引張強度での引裂強度も増加している。また、 Na_2CO_3 系では酸性基量の増加とともに、同一引裂強さでの引張強度が増加した。 NaOH 系では H 4 を除いて同様の傾向があるように見られるが、バラツキが大きいはっきりしない。また、この図からでは CM 化の方法に基づく差違について検討することはできなかった。

謝 辞

本実験を行うにあたり、TMP を供試下さった王子製紙 (株) ならびに抄紙実験に御助力下さった名古屋パルプ (株) に対して感謝いたします。

文 献

- 1) 中野準三：高歩留パルプ製造の基本的考え方，第3回パルプ・紙シンポジウム要旨集：1-7，1976.
- 2) Scallan, A. M. : The effect of acidic groups on the swelling of pulps : a review. *Tappi* **66** (11) : 73-75, 1983.
- 3) Patel, N. K. & Dence, C. W. : Effect of chemical modification on the properties of lignin-containing fibers. 2. Carboxylation of groundwood pulp. *ESPRI Research Report* (61) : 25-37, 1974.
- 4) Cappelen, H. & Schöön, N. H. : Determination of sulfonic acid groups in undleached sulfite pulps. *Svensk Papperstidn.* **69** (9) : 322-325, 1966.
- 5) 中野準三：“リグニン”，東京大学林産化学教室編“林産化学実験書”東京：産業図書103-104，1956.
- 6) ラム・チ・バック・チュエット，石津敦，中野準三：リファイナーメカニカルパルプを用いるカルボキシメチルセルロースの調製。紙パ技協誌 **35** (9) : 44-50, 1981.
- 7) 高塚隆治：“製紙用パルプの叩解性と物理的性質の試験法”，紙パルプ技術協会編“紙パルプの種類とその試験法”東京：紙パルプ技術協会116-145，1969.
- 8) 稲葉政満，篠田善彦，田島俊雄：スルホン化によるサーモメカニカルパルプの改質—酸性基の導入と収率低下の影響—。岐阜大農研報 (49) : 127-132, 1984.
- 9) Katz, S., Liebergott, N. & Scallan, A. M. : A mechanism for the alkali strengthening of mechanical pulps. *Tappi* **64** (7) : 97-100, 1981.
- 10) ラム・チ・バック・チュエット，石津敦，中野準三：リファイナーメカニカルパルプを用いるカルボンメチルセルロースの調製 (第2報)。紙パ技協誌 **36** (11) : 52-56, 1982.