

次亜塩素酸ソーダ・過酸化水素による TMP の漂白と晒パルプの性状*

愛媛大学農学部 大久保克美, 石川久雄

Bleaching of Thermomechanical Pulp by NaOCl·H₂O₂ System and Characteristic Properties of Bleached Pulp

*Katumi Ōkubo and Hisao Ishikawa**

Faculty of Agriculture, Ehime University, Matsuyama, Japan

In order to modify thermomechanical pulp (TMP) a study was made of NaOCl·H₂O₂ and NaOCl·O₃ bleaching under mild conditions. The results obtained were as follows.

(1) Under the optimum conditions, TMP prepared from mixed soft woods was soaked in a 4% available chlorine-contained NaOCl solution (pH 11) for 10 min. at room temperature, and then after removing excess NaOCl solution, bleached with H₂O₂ solution (H₂O₂, 15% per pulp) for 1 hour at 50°C.

The brightness of TMP bleached under the above conditions increased from 40% to 70% GE. The yield of bleached pulp was 93%. The water retention value and the sheet density of TMP also increased by bleaching. The tensile strength, burst factor and tear factor of TMP after bleaching were 2.7 km, 1.2 and 81, respectively.

(2) A new bleaching of TMP by NaOCl·H₂O₂ system was clarified to be more effective method than NaOCl·O₃ system for bleaching without decreasing the mechanical properties.

Keywords : NaOCl · H₂O₂ bleaching · TMP · Brightness · Water retention value · Sheet density · Mechanical Properties

1. 緒言

先報¹⁾で、次亜塩素酸ソーダ (NaOCl) ・過酸化水素による高収率パルプの漂白について報告し、NaOCl 処理後、過酸化水素 (H₂O₂) またはオゾン (O₃) で漂白すると、70% GE 以上の高い白色度の晒パルプ (BP) が高収率で得られることを明らかにした。引き続いて調べた最適条件での漂白剤の消費量は、NaOCl·H₂O₂ 漂白では N-GP 当り NaOCl 16%, H₂O₂ 12%, NaOCl·O₃ 漂白では N-TMP 当り NaOCl 20.5%, O₃ 0.33% であることを述べた²⁾³⁾。また、NaOCl·H₂O₂

と NaOCl·O₃ による漂白では、これらの末晒パルプ (UP) からのリグニンとヘミセルロースの溶出量は少なく、BP シートの白色度は NaOCl, H₂O₂ または O₃ で漂白したそれらより高く、機械強度も優れていることがわかった²⁾³⁾。

本報では、NaOCl·H₂O₂ と NaOCl·O₃ による 2 つの漂白法の特徴をさらに明らかにするために、初めて TMP の NaOCl·H₂O₂ 漂白の条件を確立し、続いて BP の組成及び性状とシート強度を、NaOCl·O₃ 漂白した TMP の場合と比較検討した。

本報をパルプ漂白に関する研究 13 報とする。本報で述べた結果は第 32 回日本木材学会大会 (1982, 福岡) で発表した。

2. 実験法

2.1 漂白条件

スプルース・内地北洋材の混合チップ (1:1) から調製した TMP (白色度 40% GE) 30 g は離解したのち、1, 2, 4 と 6% の有効塩素を含む NaOCl 溶液 (pH 11) 185 ml に (パルプ濃度 7.5%) よく攪拌しながら室温で 10 分間浸漬し、3 倍重量になるまで絞って過剰の NaOCl 溶液を除いた。続いて NaOCl 処理したパルプはパルプ当り 5, 15 と 30% の H₂O₂ を含む溶液 (パルプ濃度 3.6%, pH 11) 800 ml 中で 50°C, 60 分間漂白した。

また比較のために、前報³⁾で述べた NaOCl・O₃ 漂白法に従って、2% の有効塩素を含む NaOCl 溶液で室温で 10 分間前処理したのち、3 倍重量まで絞った TMP は、0.028 g/l の O₃ を含む酸素気流 (180 ml/min) 中で 20°C で 10~80 分間漂白した。そのほかに、同じ条件下で 1, 2, 4 と 6% の有効塩素を含む NaOCl 溶液で TMP を処理して BP を得た。BP はいずれもよく水洗し、アセトンで脱水、風乾して分析に供した。

2.2 NaOCl 及び O₃ の消費量の測定

NaOCl 溶液の有効塩素濃度はヨウ素法で測定し、TMP 浸漬前後の NaOCl 溶液の濃度差から有効塩素の消費量を求めた。また O₃ 消費量は、2% ヨウ化カリウム水溶液 (pH 11) 100 ml に O₃ を含む酸素の一定量を通気し、ヨウ素法で測定した漂白前後の酸素気流中の O₃ の濃度差から計算して求めた⁴⁾。H₂O₂ 濃度は過マンガン酸カリウム滴定で定量した。しかし、晒廃液中に残存する H₂O₂ の量は、共存する有機物の影響を受けるため、測定しなかった。

2.3 BP の一般分析とシート強度の測定

上記の方法で漂白した TMP の収率、白色度、リグニン量 (Klason lignin)、ペントサン量 (TAPPI Standard T_{223m}-48 法) と保水値 (遠心法)⁵⁾、及びパルプシートの密度⁶⁾ と機械強度⁷⁾ をそれぞれ測定した。

3. 結果と考察

3.1 漂白条件の決定

2.1 で述べた条件下で有効塩素濃度を異にする NaOCl 溶液中で TMP を前処理した後、O₃ または H₂O₂ で漂白したときの漂白剤の消費量と BP の白色度、収率および組成の変化から、最適漂白条件と漂白に必要な漂白剤の量を求めた。

3.1.1 NaOCl と O₃ の消費量

TMP を 1, 2, 4 と 6% の有効塩素を含む NaOCl 溶液に 10 分間浸漬したときのパルプ当りの有効塩素

消費量は、前報³⁾で述べたと同様に、13.2, 20.5, 32.5 と 49.6% であった。また、パルプ当り 20.5% の有効塩素を消費した TMP を 10, 40, 及び 80 分間 O₃ で気相漂白したときの O₃ 消費量は、パルプ当り 0.33, 1.3 と 2.5% であった³⁾。

3.1.2 白色度の変化

H₂O₂ による保存漂白では、UP の白色度はせいぜい 8~15% GE 程度向上するに過ぎないが、パルプの収率と性状に及ぼす影響が少ないことから、高収率パルプの漂白や化学パルプの多段階漂白の後段の漂白に H₂O₂ が広く使用されている⁸⁾。

NaOCl・H₂O₂ 漂白では、NaOCl 処理に続いて行う H₂O₂ 漂白で、晒液中に残存する NaOCl が H₂O₂ と反応して発生する ¹O₂⁹⁾¹⁰⁾ と H₂O₂ の作用で、NaOCl

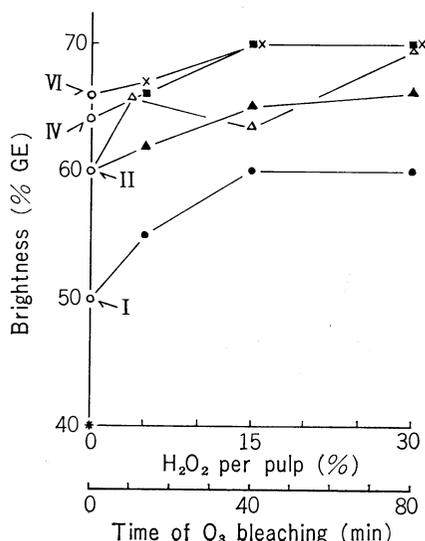


Fig. 1 Brightness of TMP bleached by NaOCl・H₂O₂ and NaOCl・O₃ systems.

- I : TMP pretreated with NaOCl solution containing 1% available chlorine.
- II : TMP pretreated with NaOCl solution containing 2% available chlorine.
- IV : TMP pretreated with NaOCl solution containing 4% available chlorine.
- VI : TMP pretreated with NaOCl solution containing 6% available chlorine.
- * : Unbleached TMP
- : I bleached with H₂O₂
- ▲ : II bleached with H₂O₂
- : IV bleached with H₂O₂
- × : VI bleached with H₂O₂
- △ : II bleached with O₃

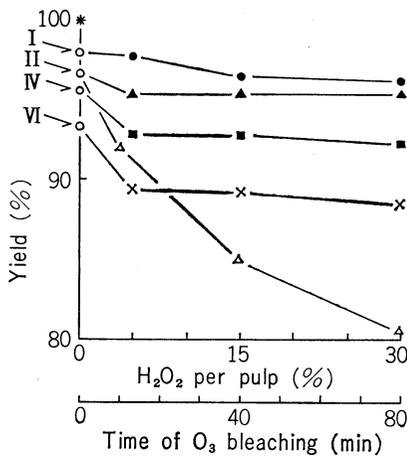


Fig. 2 Yield of TMP bleached by NaOCl·H₂O₂ and NaOCl·O₃ systems. Symbols: shown in Fig. 1.

または H₂O₂ で単独漂白した場合よりも高い白色度の BP が得られる²⁾。

TMP (白色度 40% GE) を 1 から 6% の有効塩素濃度の NaOCl 溶液で処理すると、白色度は 50 から 66% GE まで増加した (図 1)。NaOCl 処理パルプを 50°C で 60 分間 H₂O₂ 漂白したときの TMP の白色度はさらに向上し、パルプ当りの H₂O₂ の添加量が 15% で白色度は最高の 70% GE に達した。この白色度は、2% の有効塩素濃度の NaOCl 溶液を使って最適条件で NaOCl·O₃ 漂白したときの BP のそれ (66% GE) より大きかった³⁾。

3.1.2 BP の収率と組成の変化

TMP の NaOCl·H₂O₂ 漂白では、H₂O₂ 漂白前に行う NaOCl 処理で、有効塩素濃度を 1 から 6% まで増すと、パルプ収率は 98 から 93% まで減少した (図 2)。続いて行う H₂O₂ 漂白では H₂O₂ 濃度を増すと、BP の収率は減少するが、4% 以下の有効塩素を含む NaOCl 溶液で前処理後、パルプ当り 5% の H₂O₂ を含む溶液中で漂白すると 92.8% 以上の収率で BP が得られた。H₂O₂ 漂白にともなうパルプ収率の減少は NaOCl 処理の場合と比べて少なかった。有効塩素 2% を含む NaOCl 溶液で前処理した TMP を、0.028 g/l の O₃ を含む酸素気流中で漂白すると、漂白時間の経過とともに BP の収率は減少し、80 分で 80.2% となった。

NaOCl 処理後の TMP のリグニン量は、有効塩素濃度に応じて 28 から 20% まで減少した (図 3)。しかし、NaOCl 処理パルプを、H₂O₂ の添加量を変えて漂白したときのリグニン量の変化はわずかであった。

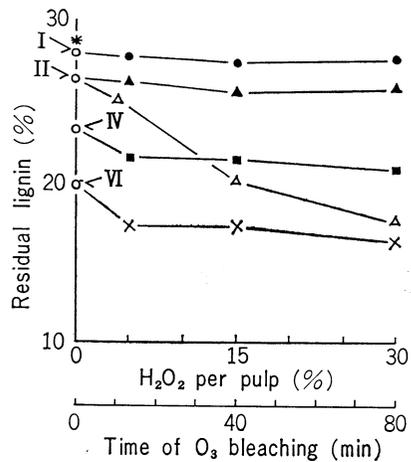


Fig. 3 Residual lignin content of TMP bleached by NaOCl·H₂O₂ and NaOCl·O₃ systems. Symbols: shown in Fig. 1.

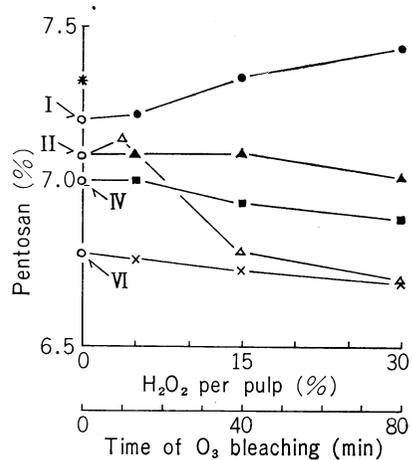


Fig. 4 Pentosan content of TMP bleached by NaOCl·H₂O₂ and NaOCl·O₃ systems. Symbols: shown in Fig. 1.

一方、2% の有効塩素を含む NaOCl 溶液を使って NaOCl·O₃ 漂白したときの TMP のリグニン量の変化は著しく、80 分間の O₃ 処理で 17.6% まで減少した。

NaOCl·H₂O₂ 漂白による TMP のペントサン量の変化は (図 4)、有効塩素濃度を 1 から 6% まで増加して NaOCl 処理したとき、7.2 から 6.8% まで減少した。しかし、NaOCl 処理後の TMP を H₂O₂ 漂白したときのペントサン量の変化は少なく、有効塩素濃度 2% 以上の NaOCl 溶液を使って NaOCl·H₂O₂ 漂白したときの TMP のペントサン量はわずかに減少した。

以上述べた結果から、TMP の NaOCl·H₂O₂ 漂白では、4% の有効塩素を含む NaOCl 溶液中で攪拌し

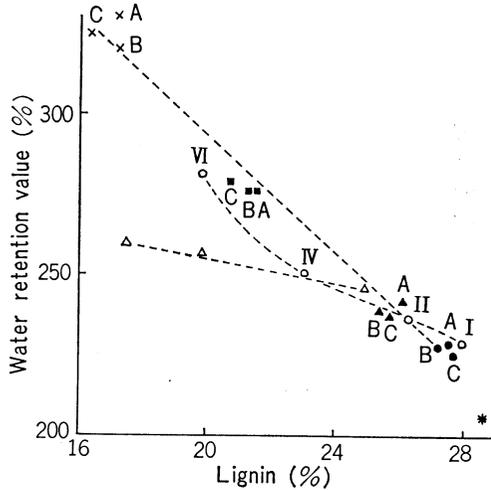


Fig. 5 Relation between water retention value and lignin content of bleached TMP.
Symbols: shown in Fig. 1.
TMP after pretreating with NaOCl soln. was bleached in following H_2O_2 solutions for 1 hr at $50^\circ C$. Changes of H_2O_2 added were 5% (A), 15% (B) and 30% (C).

ながら 10 分間室温で処理後、3 倍重量まで絞って過剰の NaOCl 溶液を除いたパルプを、パルプ当り 15% の H_2O_2 を加えた溶液中で $50^\circ C$ 、1 時間漂白すると、白色度 70% GE の BP が 92.9% 得られ、パルプ中のリグニンとペントサンの溶出が比較的少ないことがわかった。また、最適条件下で NaOCl・ O_3 漂白³⁾して得られるパルプ (収率 92.0%, 白色度 66% GE) と比べて、この方法で漂白した TMP の収率と白色度はともに高いことが明らかになった。

3.2 保水値とリグニン量及びペントサン量との関係

NaOCl・ H_2O_2 漂白で一部脱リグニンした BP の保水値とリグニン量との間に負の相関関係が認められた (図 5)。NaOCl 処理後の TMP の保水値は NaOCl 溶液の有効塩素濃度が高くなるに従って 212 から 282% まで増加した。有効塩素濃度が 4% 以上の NaOCl 溶液で処理した後、 H_2O_2 漂白すると、さらに大きな保水値を示す BP が得られた。それ以下の有効塩素を含む NaOCl 溶液を使った場合は、 H_2O_2 漂白前後のパルプの保水値は余り変らなかった。一方、2% の有効塩素を含む NaOCl 溶液を使って NaOCl・ O_3 漂白した TMP は、同じ濃度の NaOCl 溶液で漂白したものより大きな保水値を示し、 O_3 漂白の時間の経過とともに、この値は増加した。しかし、同じリグニン量では、

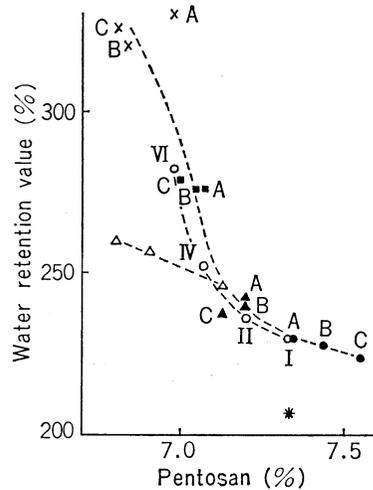


Fig. 6 Relation between water retention value and lignin content of bleached TMP.
Symbols: shown in Fig. 5.

NaOCl・ O_3 漂白よりは NaOCl・ H_2O_2 漂白した TMP の方が大きな保水値を与えた。リグニン含量が 15% 以下になると、NaOCl・ O_3 漂白した TMP の保水値は著しく増し、400% にも達した。このことは前報³⁾で既に報告した。

BP の保水値とペントサン含量の間には、保水値とリグニン量の間にもみられるような相関関係はなく、NaOCl または NaOCl・ H_2O_2 漂白でペントサン量が減少すると、TMP の保水値に著しい変化が認められた (図 6)。そして 4% 以上の有効塩素を含む NaOCl 溶液を使って NaOCl・ H_2O_2 漂白すると、NaOCl 漂白したときよりは大きな保水値を持った BP が得られた。後段の H_2O_2 漂白で H_2O_2 の濃度を変えても、BP のリグニン及びペントサン量の変化が少ないため、保水値は余り変らなかった。NaOCl・ H_2O_2 漂白と比べて、NaOCl・ O_3 漂白では、ペントサン含量の減少に伴う保水値の変化はゆるやかであった。

3.3 シート密度とリグニン量及びペントサン量との関係

BP のリグニン量とシート密度との間には、NaOCl と NaOCl・ H_2O_2 による漂白法の違いに関係なく、一定した負の相関関係が認められた (図 7)。同じ有効塩素濃度の NaOCl 溶液を使って NaOCl と NaOCl・ H_2O_2 で漂白して得られた BP のシート密度を比較検討すると、NaOCl・ H_2O_2 漂白の方が大きなシート密度を与えた。そして NaOCl 溶液の濃度を増すほど、二つの BP のシート密度の差は著しくなり、6% の有効塩素濃度の NaOCl 溶液を使った場合は、BP のシート

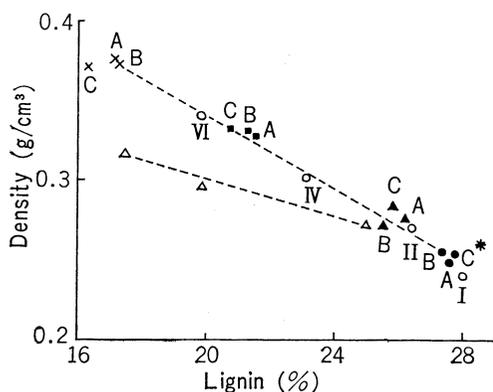


Fig. 7 Relation between density of sheet and lignin content of bleached TMP.
Symbols: shown in Fig. 5.

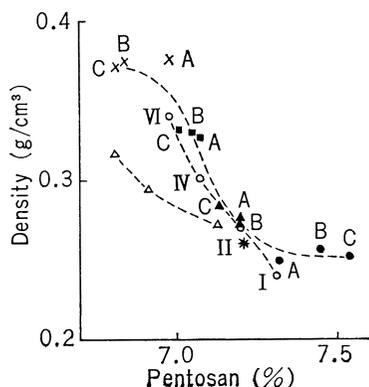


Fig. 8 Relation between density of sheet and pentosan content of bleached TMP.
Symbols: shown in Fig. 5.

密度は、NaOCl 漂白では 0.34 g/cm^3 、 $\text{NaOCl}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白では 0.37 g/cm^3 であった。NaOCl $\cdot\text{O}_3$ 漂白した TMP のシート密度は、同じリグニン量では NaOCl $\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白した TMP のそれよりは小さかった。NaOCl $\cdot\text{O}_3$ 漂白でパルプのリグニン量が 15% 以下になると、シート密度は急増して 0.42 g/cm^3 までに達した³⁾。

BP のペントサン含量とシート密度の間には、一定した相関関係はなく、図 8 に示すように、漂白によってペントサン量が減少すると、シート密度は増加し、NaOCl と $\text{NaOCl}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ による漂白でペントサン量が 7.2% 以下になると、BP のシート密度は 0.37 g/cm^3 まで急増した。この場合も、NaOCl 処理した TMP を H_2O_2 漂白すると、シート密度は一層増加し、NaOCl $\cdot\text{O}_3$ 漂白した TMP のそれよりは大きなシート密度を与えた。

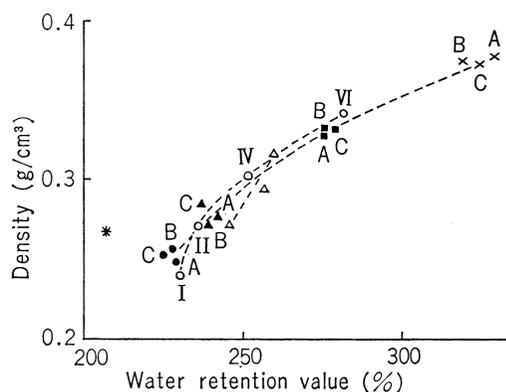


Fig. 9 Relation between density of sheet and water retention value of bleached TMP.
Symbols: shown in Fig. 5.

以上述べた結果から、温和な条件下での $\text{NaOCl}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ O_2 漂白で溶出するペントサンは、シート密度の増加に余り寄与しないことがわかった。このことは、ホロセルロースパルプの溶出し易いウロン酸含量の多いヘミセルロースが、シート密度の増加に関与しないこと¹¹⁾とよく符合している。

3.4 保水値とシート密度の関係

漂白法の異なる種々の BP の保水値とシート密度をプロットすると、緩やかな回帰曲線が得られ、保水値の変化がシート密度に大きな影響を与えていることがわかった (図 9)。しかし、UP の保水値とシート密度の関係はこの曲線からかなり偏っていた。

Kerr ら¹²⁾ の提唱した非連続ラメラモデルから考えると、繊維細胞壁のフィブリル間隙に存在するリグニンの脱離によって、繊維の膨潤抑制作用が失われ、共存する親水性¹³⁾のヘミセルロースの作用で繊維は膨潤し、保水値が増加する¹³⁾。また、脱リグニンや脱ヘミセルロースによって、繊維壁内の空隙率は大きくなる¹⁴⁾。このような状態のパルプは、シート形成のときのプレス効果¹⁵⁾と乾燥過程での campbell 効果¹⁵⁾によって、繊維相互の接触がよくなり、シート密度が増加するといわれている。NaOCl $\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ または NaOCl $\cdot\text{O}_3$ で TMP を漂白した場合でも、同様なことが起こり、パルプ繊維は膨潤して保水性がよくなり、形成されるシートの密度が増加することが考えられる。

3.5 機械強度の変化

NaOCl 処理に使われた有効塩素の濃度範囲では、NaOCl、 $\text{NaOCl}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ または $\text{NaOCl}\cdot\text{O}_3$ で漂白した TMP のシート密度と裂断長の間には、正の相関関係が認められた (図 10)。1% の有効塩素濃度の NaOCl 溶液で処理したパルプとその NaOCl 処理後に H_2O_2

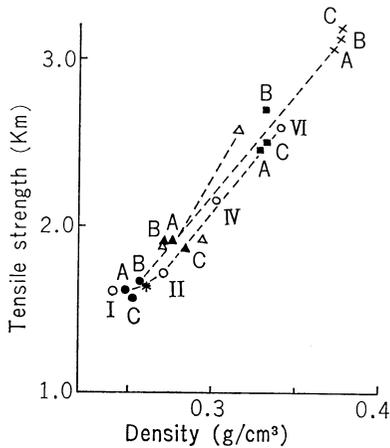


Fig. 10 Relation between tensile strength and density of bleached TMP sheet.
Symbols : shown in Fig. 5.

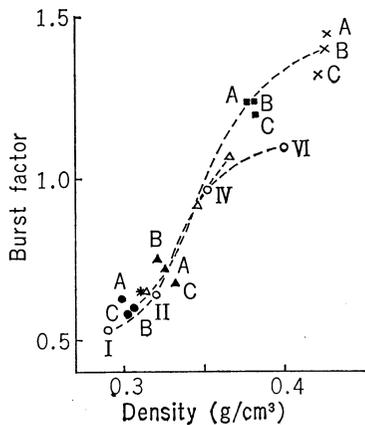


Fig. 11 Relation between burst factor and density of bleached TMP sheet.
Symbols : shown in Fig. 5.

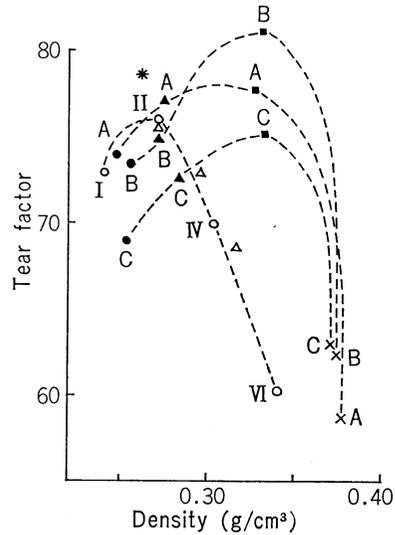


Fig. 12 Relation between tear factor and density of bleached TMP sheet.
Symbols : shown in Fig. 5.

0.30 g/cm³ 以上では、裂断長は 2.6 km でほぼ一定となる。このことは前報³⁾で報告した。

BP シートの密度と比破裂強さの間にも、上に述べた裂断長の場合とほぼ同じ傾向が認められた (図 11)。2% 以下の有効塩素濃度の NaOCl 溶液を使って NaOCl 漂白または NaOCl・H₂O₂ 漂白した TMP は、UP と余り変らないシート密度と比破裂強さを与えた。しかし、それ以上の有効塩素を含む NaOCl 溶液を使って NaOCl 漂白または NaOCl・H₂O₂ 漂白すると、TMP のシート密度と裂断長はともに向上し、有効塩素濃度が 6% のときは、NaOCl 漂白では BP のシート密度は 0.35 g/cm³、比破裂強さ 1.1、NaOCl・H₂O₂ 漂白ではこれらの値は 0.37 g/cm³、1.4 までに達し、ほぼ一定となる傾向を示した。同じシート密度で比較すると、NaOCl・H₂O₂ と NaOCl・O₃ で漂白した TMP シートの比破裂強さはほぼ同じであるが、NaOCl・O₃ 漂白で到達し得る最大の比破裂強さ (1.0~1.1) は³⁾、NaOCl・H₂O₂ 漂白した TMP のこの強さより劣っていた。

BP シートの比引裂強さは、シート密度の増加とともに一旦増加してから再び減少した (図 12)。NaOCl または NaOCl・O₃ で漂白した TMP は、シート密度が 0.27 g/cm³ 付近でこの強度は最大値 76 を示し、UP のこの強度 (78) よりやや劣っていた。NaOCl・H₂O₂ 漂白では、4% の有効塩素を含む NaOCl 溶液で前処理したのち H₂O₂ 漂白すると、BP のシート密度 0.33 g/cm³ で最も比引裂強さ (81) は強く、NaOCl・O₃ 漂白の場合よりこの強さは大きかった。

漂白したパルプのシート密度と裂断長は、UP のこれらの値とほとんど変りなくて、約 0.25 g/cm³、1.6 km であった。しかし、4% 以上の有効塩素を含む NaOCl 溶液で処理した TMP は、シート密度の増加とともに裂断長は強くなり、それぞれ 0.34 g/cm³、2.6 km に達した。NaOCl・H₂O₂ 漂白では、さらに裂断長は強くなり、シート密度 0.33 g/cm³ で裂断長は 2.7 km、0.38 g/cm³ で 3.2 km の BP シートが得られた。また、NaOCl 処理の TMP を H₂O₂ の濃度をかえて漂白しても裂断長は余り変らないことがわかった。

2% の有効塩素を含む NaOCl 溶液を使って NaOCl・O₃ 漂白では、O₃ 漂白の時間が長くなると、シート密度と裂断長はともに増加するが、シート密度が

パルプシートの強度的性質を規制する主な因子は、繊維自体の強度¹⁷⁾、繊維の柔軟性と繊維間の結合（面積）であり、繊維間結合は繊維の膨潤性と密接な関係があるといわれている¹³⁾。漂白した TMP の保水値とシート密度の間に正の相関関係があり、シート密度の増加とともに裂断長と比破裂強さが強くなることから、BP の裂断長と比破裂強さは繊維自体の強度よりはシート形成時の繊維間結合が大きく関係することが考察される。

しかし、BP シートの比引裂強さと密度との間にはこのような関係はなく、密度の増加とともに一旦増加したこの強度は、過度の漂白で再び減少する（図 12）。高収率クラフトパルプの O_3 漂白で、漂白が進むと単繊維強度が低下し、一旦増加した比引裂強さが弱くなること¹⁷⁾を考えると、 $NaOCl \cdot H_2O_2$ または $NaOCl \cdot O_3$ で漂白した TMP の場合でも、繊維間結合のほかに、繊維自体の強度が比引裂強さに大きな影響を与え、この強度の低下が上に述べたような比引裂強さの変化を起こすことが考えられる。

以上述べた漂白後の TMP のシート強度の変化から、 $NaOCl \cdot H_2O_2$ 漂白では最高の比引裂強さを保持しながら裂断長と比破裂強さを向上するには、4% の有効塩素を含む $NaOCl$ 溶液で 10 分間前処理後、パルプ当り 15% の H_2O_2 を含む溶液中で 50°C、1 時間漂白する必要があった。この条件で得られた BP のシート密度は 0.33 g/cm³、裂断長 2.7 km、比破裂強さ 1.2、比引裂強さ 81 であり、最適条件で $NaOCl \cdot O_3$ 漂白した TMP の裂断長 1.8 km、比破裂強さ 0.6、比引裂強さ 76 より強いことがわかった³⁾。

4. 結論

TMP の改質を目的として $NaOCl \cdot H_2O_2$ 漂白を行い、BP の収率、白色度、組成、保水値及びパルプシートの密度と機械強度の測定結果から、 $NaOCl \cdot H_2O_2$ 漂白の最適条件と BP の性質を明らかにした。

その結果、この方法は他の機械パルプの漂白法に比較して薬品消費量は著しく多いが、白色度は予期した以上に向上した。混合針葉樹材 TMP を 4% の有効塩素を含む $NaOCl$ 溶液 (pH 11) に室温で 10 分間浸漬し、過剰の $NaOCl$ 溶液を除いたのち、50°C で 60 分間 H_2O_2 漂白することによって、白色度は 40% GE から 70% GE に達し、リグニン及びヘミセルロースの溶出が少ない BP が 93% の収率で得られた。上記の条

件で得た BP のシート強度は、裂断長 2.7 km、比破裂強さ 1.2、比引裂強さ 81 であり、最適条件で $NaOCl \cdot O_3$ 漂白した TMP (収率 92%、白色度 66% GE) の裂断長 1.8 km、比破裂強さ 0.6、比引裂強さ 76 よりすぐれていることがわかった。

謝 辞

実験に使用した TMP 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て愛媛県製紙試験場々長 武智秀夫氏に深謝します。

文 献

- 1) 石川久雄, 飯田憲永, 大久保克美, 沖 妙: 紙パ技協誌, **35**, 270 (1981)
- 2) 石川久雄, 飯田憲永, 大久保克美, 沖 妙: 同上, **36**, 642 (1982)
- 3) 大久保克美, 沖 妙, 石川久雄: 同上, **36**, 807, (1982)
- 4) 日本化学会編: 新実験化学講座, 酸化と還元, I-2, 丸善 (1976), p. 594
- 5) 紙パルプ技術協会編: 紙パルプの種類とその試験法, 紙パルプ技術協会 (1966), p. 131
- 6) 武祐一郎, 鈴木 豊, 藁科珍郎, 竹下 寛: 紙パ技協誌, **16**, 421 (1962)
- 7) 紙パルプ技術協会編: 紙パルプの種類とその試験法, 紙パルプ技術協会 (1966), p. 143
- 8) R. G. Macdonald and J. N. Franklin: The Pulping of Wood, Vol. I, Mc Grow-Hill (1969), p. 194
- 9) A. M. Held, J. Halko and J. K. Hurst: J. Am. Chem. Soc. **100**, 5732 (1978)
- 10) H. H. Wasserman and R. W. Murray: Singlet Oxygen, Academic Press (1979), p. 60, 78
- 11) 大久保克美, 沖 妙, 石川久雄: 紙パ技協誌, **32**, 660 (1978)
- 12) A. J. Kerr, D. A. Goring: Cellulose Chem. Technol. **9**, 563 (1975)
- 13) 戸田久昭: 紙パ技協誌, **18**, 537 (1964)
- 14) 白田誠人: 同上, **36**, 423 (1982)
- 15) 武祐一郎, 八十島治雄: 同上, **18**, 509 (1964)
- 16) 上野桂助: 紙の強度, 丸善 (1972), p. 215
- 17) A. R. Proctor: Pulp Paper Mag. Can., **57** (6), T 210 (1974)