

## 褐色碎木パルプの研究(其の2)

### 碎木パルプに関する研究(第10報)

木 村 良 次

(木材化学第1研究所)

Yoshitsugu KIMURA : Study on Brown Pulp (Part 2) Studies on Ground-Wood Pulp (10)

#### I. 緒 言

前報に於いて水蒸気処理の温度が、パルプの品質、生産速度(磨砕速度)、所要エネルギーに及ぼす影響を観察し、150°C 附近に於いてパルプの着色度が急激に大となる事、それと同時にパルプ品質、即ちパルプ強度が著しく増大する事を認め<sup>1)</sup>た。と同時に KILPPER が認め<sup>1)</sup>た如く、150°C 附近に於いて磨砕速度の最低値、並に所要動力エネルギーの最高値の存する事を認め<sup>1)</sup>た。

著者は斯る原因が、木材の加熱処理に依る木材成分の化学変化に依るものと想像し、木材成分が 150°C 附近に於いて惹起する化学成分の変化の一端を知ろうとして、得られたパルプの分析を行い、原木材の成分と比較検討する事に依り、何等かの関係を推知する事が可能であろうとの推測の許に、本実験を行つた。

木材成分の熱変化の研究は古くより多くの人々に依つて行われている。其の主なるものを拾つて見よう。

1911年、ROBINOFF<sup>2)</sup> は純粋な繊維素を水で加熱する時は 200°C に於いても殆んど変化を受けないが、濾紙や晒パルプは銅価の増大を見ると報告している。GREVILLE, WILLIAMS<sup>3)</sup> は木材を水蒸気処理に附するとフルフロールが生成する事を始めて認め<sup>4)</sup>た。又 ZACHARIAS<sup>4)</sup> は碎木パルプを水蒸気処理して蟻酸並に醋酸の生成する事を認め<sup>5)</sup>た。又 BERGSTROM<sup>5)</sup> は木材並に繊維素を圧力下で水で処理するとメタノール、蟻酸、醋酸を得る事を認め<sup>6)</sup>た。

HEUSER<sup>6)</sup> は木材を加圧下で水で処理する時はフルフロールの発生する事を認め<sup>6)</sup>たが、常圧下では蟻酸並に醋酸の存在の許に於いてもフルフロールは発生しない事を報告している。

FRANCK<sup>7)</sup> は木材を水蒸気処理して得た凝結水はメタノール、フルフロール、フユマス、糖類、揮発性有機酸等を含有する事を認め<sup>8)</sup>た。VICKERS<sup>8)</sup> 等は稲藁を 180°C に加熱してフルフロールを製造する特許を得て居る。TAUSS<sup>9)</sup> はスウェーデン製濾紙並に木材を常圧又は加圧下で水蒸気処理した溶液は常に清澄であるが、多少黄色を帯びている。この液を空気に曝らすと直に褐色となり、蒸発すると黒色のレヂン様の物質となる。そしてこの物質はアルカリに可溶性であると言つている。尙水溶液中のドライ・マター (*dry matter*) 並に還元糖の含有量は5気圧(153°C)の場合最大であつたと報告している。GRAFE<sup>10)</sup> は木材を 180°C で熱水処理してコニフェリン、

ヴァニリン、メチル・フルフロール、ピロカテコール等を得た。而して之等の物質はリグニンより生成されたものであつて、繊維素とエーテル結合をしていると言つている。

WICHLHAUS 等は木材を 180°C に於いて過熱蒸気にて処理した溶液をエーテルで抽出したものはフロバグリン、塩酸溶液で木材と同様の呈色反応を示すと言つている。

<sup>12)</sup> ARONVSKY 等は木材の水に依る加圧加熱に際する研究を詳細に行い、溶液中に糖類、ペントース、ペントザンの存在する事、ペントザンは 148°C. 8時間処理の時、糖類は 170°C. 2時間の時最大であつたと報告している。尙又フルフロール、揮発性物の発生を認め、リグニンの全量は實質的には何等減少しないが、其の一部はアルコール可溶性のものに変化したと報告している。尙繊維素は温度、時間と共に崩壊し 186°C. 12時間では原繊維等の 63%迄減少した。又  $\alpha$  繊維等はヒドロセルローズに一部変質し原の  $\alpha$  繊維素の 45.5%が崩壊した事を報告している。

尙又ペントザンの分解は最も速かで 186°C. 12時間では原のペントザン量の 1.3%が残留するだけであつたと報告している。

以上諸研究者の報告に位ると木材を水又は水蒸気処理に附する時は木材の三成分たる繊維等、リグニン、ヘミセルローズは何れも多少化学変化を起すが、ヘミセルローズの分解が最も著しく、繊維素、リグニンは比較的高温に於いて其の崩壊を來たす事が想像出来る。尙 150°C. 附近に於ける注目すべき化学変化はペントザンの分解、フルフロールの発生であり、木材細胞の所謂中間層形成物質がヘミセルローズを多量含有する事実、150°C. に於いて単繊維に離解し易くなる事実等を考え合す時、木材三成分中ヘミセルローズの化学的变化が、最も注目すべき点である事をうかがわしめる。

## II. 実験結果

前報に報告せる如く磨碎に先立つて木材ブロックを圧力釜中に於いて水蒸気に依り、100°C. より 180°C. まで処理温度を変化して得たる 8 種類の褐色パルプを当研究所に於いて採用している標準木材分析法に依り分析せり、分析結果は絶乾率を以つて第 1 表に表示した。尙其の結果を原木に対するパーセントで表わすと第 2 表の如くなる。即ち第 2 表は水蒸気処理と磨碎処理に依る失木材成分の消失の模様を示すものである。（次頁参照）

## III. 実験結果の考察

実験結果を通覧するに各成分の量的差異は余り顯著でない。強いて云うならばアルコール・ベンゾール可溶物が 170°C. 附近より増大の傾向が見える。又 全繊維素が 170°C. 附近より多少減少している。又ペントザンが温度の上昇に伴つて多少減少して居る傾向がある。併しアロノフスキーが認めた如き顯著なる減少の傾向は見られなかつた。これは本実験に於いては相当大きなブロックを使用した為であろうと思われる。リグニンの量的変化は殆んど見られなかつた。

第 1 表 パルプ成分分析結果 (絶乾百分率)

分析項目	パルプ番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
	処理温度	室温 30°C	100°C	120°C	135°C	150°C	160°C	170°C	180°C
灰 分		0.53	0.53	0.59	0.51	0.59	0.55	0.50	0.63
1%苛性曹達可溶物		9.58	10.71	11.20	10.03	10.13	11.15	12.80	12.73
アルコール・バツゾール可溶物		1.47	1.46	2.03	1.46	1.43	1.52	3.36	4.64
全 織 維 素		56.76	58.54	55.31	57.31	57.05	57.64	56.81	60.10
リ グ ニ ン		28.55	28.44	28.54	29.10	30.44	31.59	33.31	36.08
ペ ン ト ザ ン		8.92	7.94	7.26	6.80	7.45	7.13	8.08	7.70
ロ ー エ 價		32.3	30.3	30.7	27.0	32.5	39.2	39.9	40.5
パルプ収率 (対原木)		87	85	85	83	82	81	75	66

第 2 表 パルプ成分の原木に対する割合 (絶乾百分率)

分析項目	パルプ番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	原 木
	処理温度	室温 20°C	100°C	120°C	135°C	150°C	160°C	170°C	180°C	
1%苛性曹達可溶物		8.36	9.10	9.52	8.32	8.30	9.11	9.60	8.40	14.76
アルコール・バツゾール可溶物		1.28	1.24	1.72	1.21	1.16	1.23	2.56	3.06	2.80
全 織 維 素		48.92	49.30	46.75	47.31	46.78	46.58	42.60	29.67	49.30
リ グ ニ ン		24.84	24.17	24.26	24.15	24.96	25.59	24.98	23.81	25.49
ペ ン ト ザ ン		7.76	6.75	6.17	5.64	6.11	5.77	6.06	5.08	9.90

これを要するに分析結果は当初期待したる如き量的差異を認め得なかつた。即ち 150°C. 附近よりパルプ強度が急激に増大する現象、並にパルプの著色の現象、或は又 150°C. 附近に生産速度の最低値、所要動力の最大値の存在する現象等を説明するに足りる様な化学成分の量的変化を認めなかつた。

斯る事實は木材分析法程度の近似分析では明瞭には擱み得ない様な微少な化学変化並に其れに伴つて起る木材の物理的性質の変化が褐色パルプ製造に當つて重大なる役割を演ずるものである事が結論出来る。

何故ならば、150°C. 附近に置いてパルプは著色する事柄は明らかに何等かの化学変化を起している証拠である。又磨砕に際する動力消費量、生産速度、並にパルプ強度に於ける 150°C. 附

近並に其以上の温度に於ける特異性は明らかに木材の物理的性質に大なる変化を起している事を思わせる。然るに得られた各種のパルプの分析結果には著しい量的差異を認め得ないからである。

斯る諸現象に対して推論的な説明を加える事は充分の資料を待たない現在当を得た事でないかも知れない。併し乍ら既往の文献と著者の貧弱な経験より得た二三の事象よりいささかの推論を試みる事を許されたい。

#### (1) パルプの褐色化の説明

この問題は甚だ困難な問題で各研究者の意見もまちまちである。WISLICENUS<sup>13)</sup>は木材の蒸気処理又は煮沸する際の着色はタンニン又は其の類似物質の着色するためか、或は抵抗性の小なる炭水化物の着色に依るものであるとした。又水蒸気又は熱水で処理すると木材成分の一部が所謂フミン質となつて褐色化するものであるとした。又 SCHWALBE<sup>14)</sup>は木材の斯る褐色化は木材中の糖類が褐色を帯びた物質に変質するためであり、又一方高温に於いては木材の炭化の初期に於いても斯る褐色化が起るものであるが、其の主なる原因は空気中の酸素の作用であると云つている。そうして其の証明として煮沸した木材は蒸気処理した木材より明色であると云う事実を指摘している。其他 ENGE を初め多くの研究者に依つて木材褐色化の説明は為されている。

扱て我々は亜硫酸法のパルプの蒸解の場合、或いは亜硫酸曹達で木材を蒸煮する場合、薬液の浸透の充分なる部分は何等着色せず、薬液の浸透不充分的部分は褐色化する事を経験している。即還元剤亜硫酸の存在に於いては重圧高温下に於いても木材は着色しない事を知つている。従つて着色の原因の一つは木材成分の何者かが酸化作用のために着色する事に原因すると考える事も出来る。

又本実験に於いて 135°C. 2 時間蒸煮の際は何等顕著なる褐色化は起らなかつた。然るに 150°C. に到り急激に褐色化の現象が顕著になり、160°C., 170°C. と温度上昇と共に其の度合が増大した。

以上の事象より褐色化の一つの原因は木材成分の或るものが酸化作用を受けて褐色化するためであろうが、其の度合は処理温度に依つて非常に左右されるものである事、並に 150°C. 附近に於いて急激に其の度合が大いなる事は其の温度附近に於いて何等かの微妙な化学変化に原因するものであろう。

尙碎木パルプを過酸化水素で処理しても褐色化は起らない事実より褐色化の原因を酸化のみに歸する事は行き過ぎと思われはしまいか。木材成分の何が其の主因であるかの問題に到つては、何等明確なる証明はないが、褐色パルプの褐色化に関しては其の原因が主として 150°C. 附近に於けるヘミセルローズ、又はリグニンの変質に依ると思われる。特にヘミセルローズの一部は 150°C. 附近の蒸煮に際し、蒸気中にフルラールの存在する事を定性的に認め得た。この事実はフルラールの化学的性質から、フルラール自身の縮合或はリグニンとの結合に依る樹脂化の容易な事より、褐色パルプの着色の主原因となり得る事を想像し得る。

要するに木材の褐色化の原因は複雑で色々な原因に依るものであるが、褐色パルプの着色は其の処理温度に影響される事、並に 150°C. 附近に於いて褐色化顕著となる事実より、150°C. 附近より始まる木材成分の質的变化が大いに關係を存すると云う事が出来る。

(2) パルプ強度が 150°C. 附近より急激に増大する現象の解釈

KILPPER の実験結果に於いても、又著者の実験結果に於いても、パルプ強度は 150°C. 前後を境として飛躍的に増大する結果を得ている。比破裂強度に於いては約 2 倍に、断裂長(抗張力)に於いては約 2 倍に増大している。然るにパルプの分析結果に於いては其の主成分に於いて殆んど変化を認めない。斯る僅少な質的变化がパルプの強度に重大なる影響を持つと云い得る。

勿論パルプ強度とは単繊維の強度ではなく、或規定された条件下でパルプシートを調製し、其のパルプシートの強度である。従つてシートを形成する単繊維の形状並に物理的性質が其の強度を支配する主因である事は言うに及ばない。併し斯る強度を支配すると考え得る単繊維の形状、物理的性質が、どうして斯る僅少な化学変化に依つて起つたかと云う問題が重要な事である。

換言すれば、135°C. 以下に於いて得られたパルプは普通の白色碎木パルプと殆んど異なる所がないに關らず、150°C. 附近に到ると急激に長繊維にして、且繊維の形状が完全(破壊されていない)であり、繊維束を形成する部分が少く、且つ比較的単繊維の分離が良く行われている。

斯る現象が、木材成分の加熱に際する僅少な木材成分の質的变化に依つて惹起される事実は注目し得るものである。

近時アスプルンド法パルプと呼ばれる機械パルプが米国 其他に於いて盛んに使用されているが、これは 160°C. 附近の高温で数分間加熱しこれを加圧下に於いて機械的に破砕するものであるが、この原理は 160°C. 附近に於いて木材成分たるリグニンが熱可塑性の物質に変質する為であると言われている。

併し乍らリグニンが斯る熱可塑性を有する物質に変化すると言う実験的根拠に物足りぬものがある。前述せる如く ARONVSKY 等の加圧加熱下に於ける木材成分の化学変化の詳細なる研究結果より考察すると 150°C. 前後に於いて最も顕著な変化はペントザンの分解、フルフラールの発生である。斯く考える時はリグニンよりも寧ろ中間層形成物質たるヘミセルローズの熱分解に依ると見る方が寧ろ妥当の様に考える事も出来る。

併し乍ら著者の実験結果より考察する時はペントザン含有量に於いては大なる差異を認め得なかつた。従つて著者等の実験に於ける如く比較的大きい木材ブロックを使用する場合は、ペントザン分子の崩壊に當り、ペントーズまでの分解又はフルフラールの発生は其の一部に過ぎない事を思わしめる。

又リグニン含有量の変化は認め得なかつた事実よりリグニン分子の一部崩壊は認め得ても小分子までの分解は起らなかつたと考えられる。

要するに 150°C. 附近に於ける微妙な化学変化の結果木材細胞膜間の膠着物質たるヘミセルローズ又はリグニンが変質し、単繊維間の分離が容易になつたため長繊維のパルプが得られ、ためにそれより得た紙の強度が大となつたと考えられるが、紙の強度はパルプの繊維長のみによつて

決定されるものでなく、繊維間の膠着作用、繊維自身の強度等の他の要素が関係する事は勿論であるが其の他に更に重大なる要素として繊維自身並に繊維層紙層の可塑性の大小を見逃してはならないと思う。繊維の可塑性は繊維の微細構造の変化に原因すると考えられる。

150°C. 附近より木材の可塑性の増大する事は前報の磨砕動力曲線、磨砕速度曲線並にパルプシート（紙）のかさに依つても判断する事が出来る。従つて繊維自体の可塑性も同時に150°C. 附近の加熱に依り増大したと想像しても良いであろう。即ち150°C. 附近に於ける化学変化は木材の物理的性質特に其の可塑性を増大せしめる事が強度に大なる影響を与えたものと解釈する事が出来る。

(3) 150°C. 附近に所要動力の最大値、磨砕速度の最小値の存在する事の説明。

150°C. 附近に磨砕所要動力の最大値、並に磨砕速度の最小値の存在する事は前報に於いて報告した。

斯る特異の現象は KILPPER も之を認めている。この様な現象が何故に起つたかに就いて考えて見るに、其の説明の仕方には色々あるだろうが、次の如き二つの見方が最も有力なものと思われる。其の第一の考え方は最も簡単である。即ち木材の強度が150°C. 附近に於いて最大となるとする見方である。第二の見方は磨砕に消費される動力エネルギーは二つの和、即ち純粹の磨擦と破碎の二つの和で表わし得るとする BRECHT 等の考え方より見て、木材の強度は150°C. 附近より低下し始めるため、破碎に消費される動力エネルギーは其に伴つて減少するが、一方150°C. 附近より木材の硬度が減少し可塑性が増大する結果、純粹磨擦を起すプロバビリテイが増大し、従つて磨砕量に直接関係を有せぬ所の動力エネルギーの消費が増大し、この二つの和の消費動力エネルギーの算術和が150°C. 附近の最高値を示す結果となると考える見方である。

この何れかの原因に依つてこの特異性を説明する事が出来ると思われる。

### Ⅲ. 總 括

1. 褐色パルプの製造に当り、水蒸気処理温度を100°C. より180°C. まで変化せしめた時、得たパルプの化学分析を行つた。化学成分の量的關係に於いては顯著なる差異を認めなかつた。

2. 其の結果より150°C. 附近より顯著となる褐色化の原因並にパルプ強度増大の原因が、木材成分のヘミセルローズ、又はリグニンが加熱加圧に依つて起す微細な化学変化並に分子の一部崩壊を起す事に依つて木材の物理的性質、就中其可塑性を増大せしめる事に原因する事を推論した。

3. 150°C. 附近に磨砕速度の最低値、消費動力の最大値の存する特異現象の説明として二通りの見方の存する事に言及した。

本研究に当り終始御懇切なる御指導を賜つた館教授並に梶田所長に深甚なる謝意を表すると共に、公私多大の御援助に与つた齊藤徳次氏、高田莊五郎氏、岸本六三郎氏に対し衷心より感謝す

る次第である。

尙本研究費の一部は文部省科学研究費に依るものにして併せて謝意を表するものである。

### Summary

- (1) The chemical analysis of a few kinds of Brown Pulp which were gained by steaming wood in a autoclave at from 100°C to 180°C, was carried out.
- (2) From these observations, I have considered that the origin of colouring and increasing the strength of pulp, exist in the qualitative change of wood-components and not in the quantitative change.
- (3) I tried to give some considerations on the abnormal Phenomena about at 150°C.

### 文 献

- 1) W. Kilpper : Technologische Untersuchungen über die Herstellung von sogenanntem Braunschliff aus Fichten- und Kiefernholz (1938)
- 2) Robinoff : Z. angew. chem., **24**, 256 (1911)
- 3) Greville Williams : chem. News, **26**, 231, 293 (1872)
- 4) Zacharias : J. soc. chem. Ind., **31**, 582 (1912)
- 6) Heuser : Z. angew. chem., **27**, 662 (1914), chem-ztg., **38**, 126 (1914)
- 7) Franck : Papier-Fabr., **17**, 1019 (1919)
- 8) Vickers, and Lucas : Britist Patent 298,800. C. A., **23**, 3098 (1929)
- 9) Tauss : Dinglers polytech. J., 273, 276 (1889)
- 10) Grafe, V., : Monatsh., **25**, 987 (1904)
- 11) Wichelhaus und Lange : Ber., **49**, 2001 (1916)
- 12) Aronovsky and Gortner : Ind and Eng. Chem. **22**, 264 (1930)
- 13) A. Wislicenus : Zeitschrift f. ang. chemie., **31**, S. 1441 (1910)
- 14) Schwalbe : Chemie der Zellulose S. 511 (1912)
- 51) W. Brecht : Papier-Fabr., 38, 53, 22, 61, (1940)