

パルプ及び製紙に関する研究(1)

製紙用パルプ原料としての濶葉樹蒸解に就て

館 勇・木村 良次・西川 広夫

(製紙研究室)

Isamu TACHI, Yoshitsugu KIMURA and Hiroo NISHIKAWA: Studies on Pulp and Paper-Making(I) On the Cooking of Broad-Leafed Trees for Paper-Making Pulp

緒 言

製紙用パルプとして濶葉樹パルプが従来の副原料としての立場を脱して、主原料として使用されんとする機運にある。それは単に針葉樹資源が乏しくなつたからと云ふ理由からのみでない。パルプ製造法の進歩と抄紙技術の向上が、従来濶葉樹パルプの本質的欠点と思はれて居る繊維形状の短小に由来する紙の強度の弱小を補ひ得たのみならず、従来余り認識せられなかつた濶葉樹パルプの長所が認識されるに到つたためでもある。即ち濶葉樹パルプは繊維短小のため絡合性悪く、紙の強度特に引裂強度が低く、且つ所誦腰の弱い欠点を持つて居つたが、或種の樹脂加工等に依り強度を或程度補充する事に成功し、更にパルプ製造に際する蒸解条件を適当に撰定する事に依つても或程度強度を高める事が出来、普通印刷紙等には何等支障を来さない事が認められるに到つたのみならず、従来欠点と思はれた柔軟性は或種の高級印刷紙には寧ろ好ましき性質である事が判つたためである。尙長所として紙の不透明度を高める事油脂の吸収度が高い事、膨張収縮率を小ならしめる性質等が挙げられ、更にアート原紙、オフセット原紙等の高級印刷紙原料としては、紙の嵩を増大する事、通気性を高める事、圧縮性を良好にする等種々の特性が認められるに到つたからである。

斯く諸外国では既に濶葉樹パルプの特性を活かして種々の紙の原料パルプとして利用されて居り、針葉樹資源に乏しい壕洲では、濶葉樹利用が早くより考慮され、ユーヤリを原料とするクラフトパルプは針葉樹パルプと種々の割合に配合されて凡ゆる種類の紙の原料として利用せられてい⁽¹⁾る。

我国に於ては極く最近一二の工場で濶葉樹パルプを利用されているが、樹種の選定、蒸解条件の決定、抄紙工程に於ける諸条件の決定等、未解決の問題が山積していると言つて過言ではない。

勿論、濶葉樹利用の研究は多く行はれて居り、濶葉樹に対してはクラフト法が、蒸解法として適^{(2) (3) (4) (5) (6) (7)}していると云う結論は諸研究者の一致する所であるが、曹達法と比較してどの点がどの様に優れているか、クラフト法を採用するとして如何なる蒸解条件が最適であるかに就いては未だ十分に解決

されているとは考へられない。

著者等は潤葉樹としてブナを用い、クラフト法とソーダ法を比較し併せて蒸解条件決定の一資料たらしめんとしてこの実験を行つた。その結果に就いて報告せんとするものである。

実 験 の 部

I 試料。ブナ、

伐採場所 京都府北桑田郡平屋村京、
大芦生演習林

伐採年月 1951年5月

採取部分 地上6mより7mまでの部分

樹 高 25m

樹 令 約100年

胸高直径 35cm

試料ブナ材の化学的成分

試料ブナの化学的成分は第一表に表示した。既往報告14種の平均値と比較した。

II 実験方針

ソーダ法とクラフト法の比較試験を行うための一手段として蒸解条件中、蒸解

時間のみを種々変化した場合に得られた各パルプに就いて、化学成分分析、叩解試験、並びに紙葉強度試験を行い、パルプ中のリグニン含有量を等しくした際の、即ち蒸解度を等しくした際の、ソーダ法とクラフト法の利害得失を検討しようとした。

III 蒸 解 条 件

蒸解条件は予備実験の結果並びに既往文献を参照してブナに最適に近いと思われる条件を選定した。尙曹達法は4種、クラフト法は6種のパルプ製造試験を行つた。

蒸解条件は第2表に表示した。

表中蒸解番号のAPはソーダパルプを、KPはクラフトパルプを意味する。又数字は主蒸解時間を表して居る。即ちAPIはソーダ法主蒸解時間1時間の意味である。

IV 蒸 解 結 果

蒸解試験の結果はTable 3 に表示した。

同結果を図示するとFig. 1 a並びにbの如くである。Fig 1 は主蒸解時間に対するパルプ収率、残存炭水化物(パルプ中よりリグニンを取り除いたもの全部の意味。)残存リグニン。%は対原木。蒸

Table 1

試料ブナ材の化学成分 (絶乾百分率)
Chemical Components of the Beech-Wood

	試料材 %	既往報告14種 の平均値%
灰 分 Ash	0.56	0.58
冷水可溶物 Cold water extract	1.28	1.76
温水可溶物 Hot water extract	2.54	2.86
1%曹達可溶物 NaOH extract	21.73	16.71
アルコールベンゼン可溶物 alcohol-benzen extract	1.77	1.61
粗 繊 維 crude cellulose	62.05	56.77
α-繊 維 素 α-cellulose	40.99	41.53
β-繊 維 素 β-cellulose	12.57	7.19
γ-繊 維 素 γ-collulose	8.49	7.54
ペントザン pentosan	23.85	23.29
リグニン Lignin	21.88	22.62
マンナン Mannan	0.00	0.17

解中の木材成分の溶解消失の様相を追究したものである。aはAPの場合、bはKPの場合である。

Table 2

蒸 解 条 件

Cooking Conditions

蒸 解 法	曹 達 法				硫 酸 塩 法					
	A.P.1	A.P.2	A.P.3	A.P.5	K.P.0	K.P.0.5	K.P.1	K.P.2	K.P.3	K.P.5
NaOHとNa ₂ Sの比	100:0 NaOH Na ₂ S				66.7 : 33.3 NaOH Na ₂ S					
薬液濃度 NaOHg/L	50				39.80					
Na ₂ Sg/L	0.00				19.90					
全アルカリ (NaOH+Na ₂ S) g/L	50.00				59.70					
有効アルカリ (NaOHトシテ) g/L	50.00				50.00					
薬品使用量 対チップ										
NaOH%	20.00				19.90					
Na ₂ S %	0.00				9.95					
全アルカリ (NaOH+Na ₂ S) %	25.00				29.85					
有効アルカリ (NaOHトシテ) %	25.00				25.00					
硫 化 度	0.00				33.85					
液 比	5.00				5.00					
最 高 温 度 °C	160				160					
最高温度到達時間 hrs	標 準 2				標 準 2					
最高温度持続時間 hrs	1	2	3	5	0	5.0	1	2	3	5

Table 3

蒸 解 実 験 結 果

Results of Cooking Experiments

蒸 解 方 法	曹 達 法				硫 酸 塩 法					
	A.P.1	A.P.2	A.P.3	A.P.5	K.P.0	K.P.0.5	K.P.1	K.P.2	K.P.3	K.P.5
実 験 符 号	1	2	3	5	0	0.5	1	2	3	5
蒸解時間 hrs (最高温度持続時間)	1	2	3	5	0	0.5	1	2	3	5
収 量 yield %	55.3	53.5	50.9	49.5	53.8	52.4	51.4	49.7	48.0	47.1
リグニン Lignin% (対パルプ)	8.38	5.73	2.81	2.31	4.55	2.29	1.51	1.05	0.90	0.83
炭水化物 Carbohydrate% (対パルプ)	91.62	94.25	97.19	97.69	95.45	97.71	98.49	98.95	99.10	99.17
残存リグニン Residual lignin% (対原木)	4.63	3.08	1.43	1.14	2.45	1.20	0.78	0.52	0.43	0.39
残存炭水化物 Residual carbohydrate% (対原木)	50.7	50.4	49.5	48.2	51.3	51.2	50.6	49.2	47.6	46.7
ウィーリス価 Wiles Value	22.5	20.5	15.4	13.8	18.9	14.7	11.9	9.8	8.9	8.0
塩素価 chlorine Number	11.3	10.9	7.8	6.8	7.9	7.3	5.8	4.7	4.2	3.7

V 蒸解試験結果の考察

(1) a, Fig. 1(a) (b) を比較するに同蒸解時間に対しては何れの場合もソーダ法の場合がクラフト法の場合よりも値が大である。この事実はクラフト法がソーダ法よりも蒸解速度が著しく速い事を示しているのでソーダ法がクラフトよりも収率が大きであると考へる事は間違つてゐる。蒸解度を等しくした場合の比較ではクラフト法が収率に於ても優れてゐる事を立証している (Fig. 3参照)

Fig.1 (a)
(ソーダ法の場合, Soda-mothode)
主蒸解時間と木材成分の崩壊との関係
Relation between the Destruction of Chemical Components and the Cooking Times

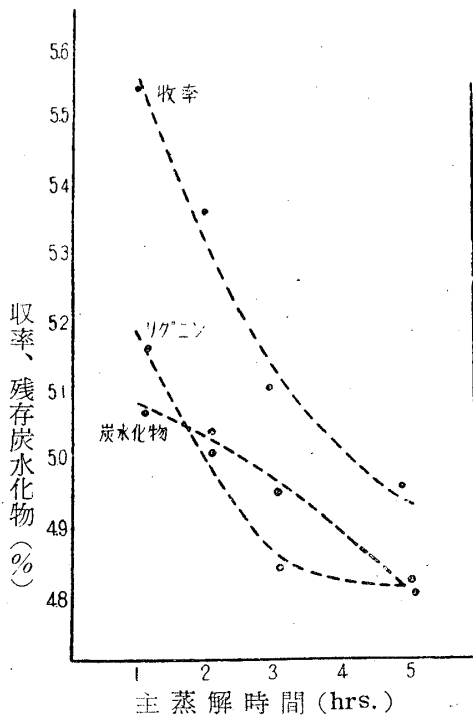


Fig.1 (b)
(クラフト法の場合, Craft-Moihode)
主蒸解時間と木材成分の崩壊との関係
Relation of the Destruction between Chemical Component and the Cooking Times

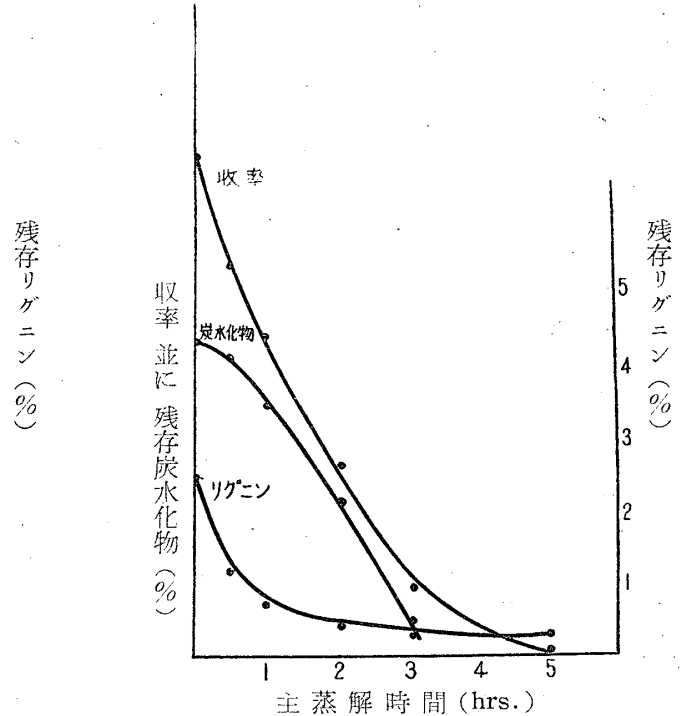
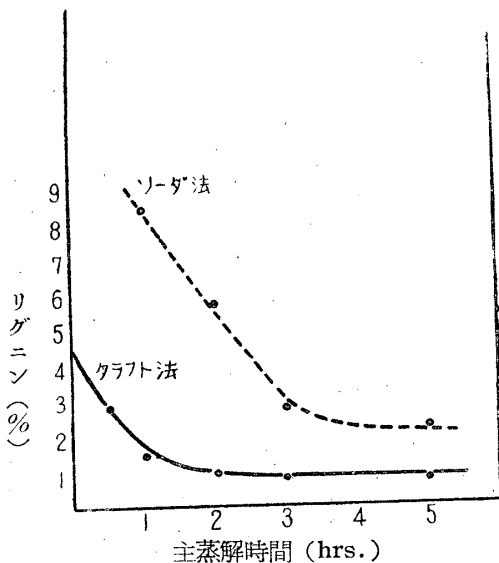


Fig. 2
主蒸解時間とリグニン(パルプ中の)との関係
Lignin Content-Cooking Times



b, ソーダ法と比較してクラフト法では脱リグニンが量的にも時間的にも容易である事を示している。即ちソーダ法では原木に対し残存リグニンが1%内外に到達すると、脱リグニン速度が著しく弱くなるに反し、クラフト法では1%以下まで脱リグニンが容易に進行する事が認められる。

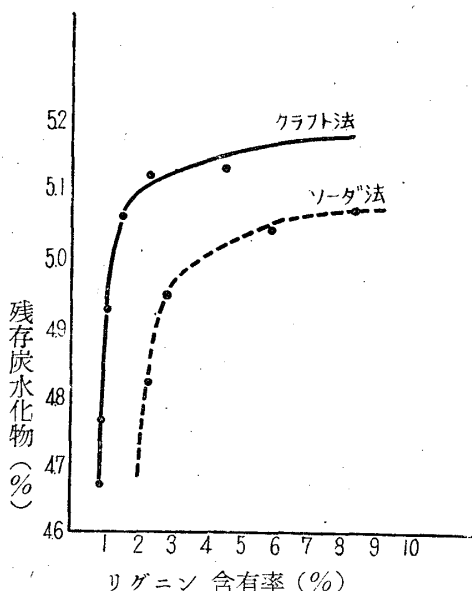
c, 残存炭水化物の崩壊或は溶解は脱リグニンと平行しない。即ち残存リグニンが或程度少くなるまでは炭水化物の急激な崩壊は起らないと考へられる。従つて脱リグニンの程度と炭水化物の溶解程度を併せ考へる事に依り適当な蒸解条件は見出される筈である。

(2) Fig. 2はパルプのリグニン含有量と蒸解時間との関係図である。クラフト法では脱リグニンは、ソーダ法に比較して著しく容易である事が判る。更にクラフト法ではリグニン含有率1%内外(対パルプ)まで容易に脱リグニン出来得るに対し、ソーダ法では2%内外以上の脱リグニンは容易でない事を示している。即ち潤葉樹ブナを原料とした場合、易漂白パルプを得る目的に対してはクラフト法がソーダ法よりも適した蒸解方法である事が判る。

Fig. 3

リグニン含有量(パルプ中の)と残存炭水化物量の関係

Lignin Contents-Residual Carbohydrate



(3) Fig. 3はパルプ中のリグニン含有量と残存炭水化物(パルプ中よりリグニンを取り除いた全部、所謂ホロセルローズに相当する)の関係図である。

リグニン含有率の相等しいパルプを比較すると残存炭水化物はクラフト法がソーダ法の場合よりも常に大である。この事実はクラフト法がソーダ法よりも脱リグニンが容易である事を示している。逆にクラフト法がソーダ法よりも繊維素並びにヘミ繊維素を崩壊しない事を示してゐるものとも言へる。

更に注目すべき点はソーダ法ではリグニン含有率3%内外より残炭水化物は急減少してゐるに反しクラフト法ではリグニン含有率2%内外よりこの現象が現はれている。この点は Fig.5 以下のリグニン含有率と強度との関係図と対照して興味ある事である。

VI 叩解試験

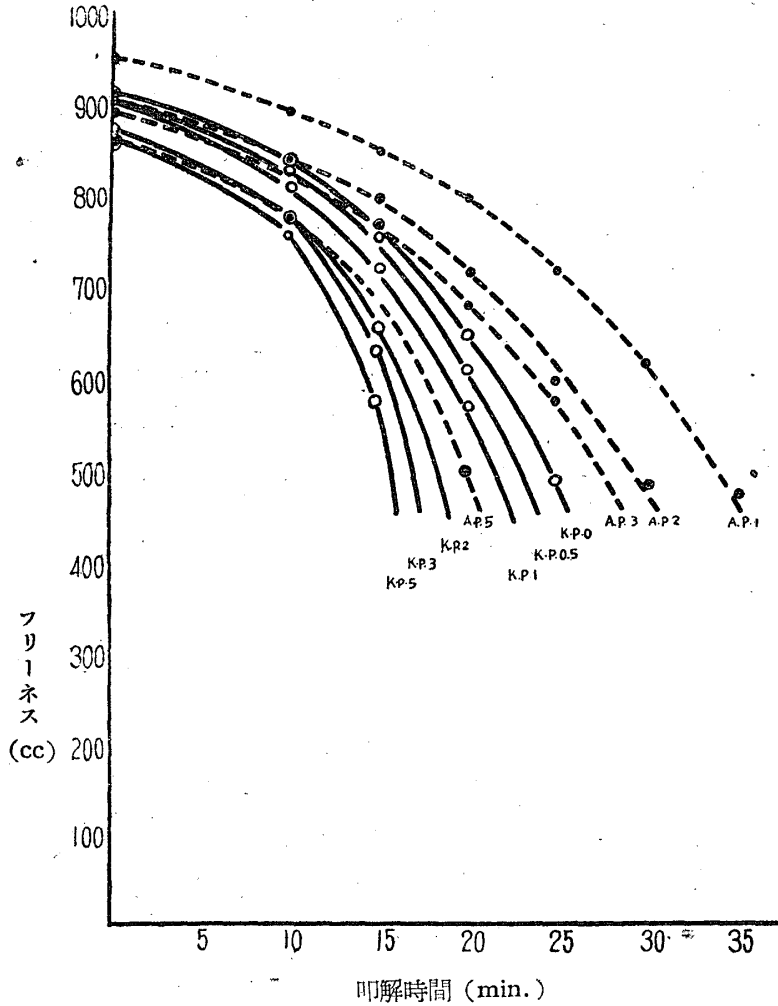
蒸解条件を異にして得られた各種のパルプ(クラフト法6種, ソーダ法4種)に就いて叩解試験を行い、各種のパルプの叩解の難易を比較した。小型試験用ビーターを用ひ、叩解条件を一定にして、叩解時間に対するフリーネスの関係を見ようとした。フリーネス試験にはショツパーリーグラの叩解度試験機を用いた。

Table 4

叩解実験結果
Results of Beating Experiments

	叩解前 (フリーネス)	10分後 (%)	15分後 (%)	20分後 (%)	25分後 (%)	30分後 (%)	35分後 (%)	最終時 (%)
	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
A.P.1	950	890	850	800	720	620	480	480
A.P.2	900	840	800	720	600	490		490
A.P.3	890	820	770	680	580			530
A.P.5	860	780	760	500				500
K.P.0	910	840	700	650	490			490
K.P.0.5	900	830	760	610				490
K.P.1	900	820	740	570				480
K.P.2	870	780	740					470
K.P.3	870	780	640					500
K.P.5	860	760	580					500

Fig. 4
叩解時間とフリーネスの関係図
Beating Times-Freeness



得られた結果はTable 4並びに Fig. 4に示した。

Fig. 4より判る様に蒸解度の進んだパルプ程叩解が容易である事が判る。又何れの叩解曲線も、最初は除々に次に急激に進行し、普通言はれてる如く曲線はS字形の様相を示した。併し乍らA.P.5 (クラフト法5時間のもの)はA.P.1 (ソーダ法1時間のもの)の約1/2の時間で同フリーネスに到達する。従つて同じくS字形を示しても、内容の異なる点を注目すべきである。

Ⅶ 強度試験

蒸解条件を異にして得られた各種パルプを用いて紙とした場合、紙の強度とパルプの性質との間に関係のある事は過去の多くの実験報告の示す所である。併し乍らパルプの如何なる性質が支配的要素であるかは明瞭でない。

何故ならば紙の強度を支配する因子は沢山あり、又紙の種類が数多いためである併し乍らパルプの持つある一つの性質と紙の強度との関係を追究する事と依り、いくらかでも紙の強度とパルプの性質との関係を明らかにしようとする試みは多く見出される。例へばパルプ中のリグニン含有率と紙の強度との関係は Harry.F.Lew's⁹等に依り報告され、又 Edwin.C.Jahn⁽¹⁰⁾等に依つて報告されている。又Jayme and Wettstein等は、アスプルンドパルプより、塩素化に依つて得たリグニン含有率の異つた一連のフラクションを調製する事に依り、リグニン含有率と紙の強度の関係を追究している。それ等の結果は紙の強度はパルプのリグニン含有率とある関係を有する事を示しているが、直接の関係であるか間接の関係であるか明瞭ではない。クラフトパルプではリグニン含有率が或程度の時最大の強度が得られる事を示している。併しその程度は必ずしも常に一定していない様である著者等の実験結果も同様な結果を得た即ちブナを原料とした場合最大値はリグニン含有率2~3%の所にあり、一般針葉樹の場合と相当な差がある。この事実はリグニン含有率と紙の強度と

の間には直接的な関係のない事を示している。勿論関係がないと云うのではなく間接的な関係である事を示している。

一方紙の強度はホロセルローズの含有率と関係ありとされ Harold.H. Hontz 或は R.E.March 等に依り、ヘミセルローズと紙の強度との関係が追求されている。ヘミセルローズが紙の強度を高める一要因であるとし、ヘミセルローズの含有率と紙の強度との間に直接的な関係のある事を暗示している。斯くリグニン含有率、ヘミセルローズ含有率が紙の強度に影響を持つ事は明らかであるが、それ以上の詳細は不明である。

著者等もリグニン含有率と紙の強度の関係を追求してTable 5, 6, 7の如き結果を得た。同図は叩解度 50°SR の時の強度曲線である。

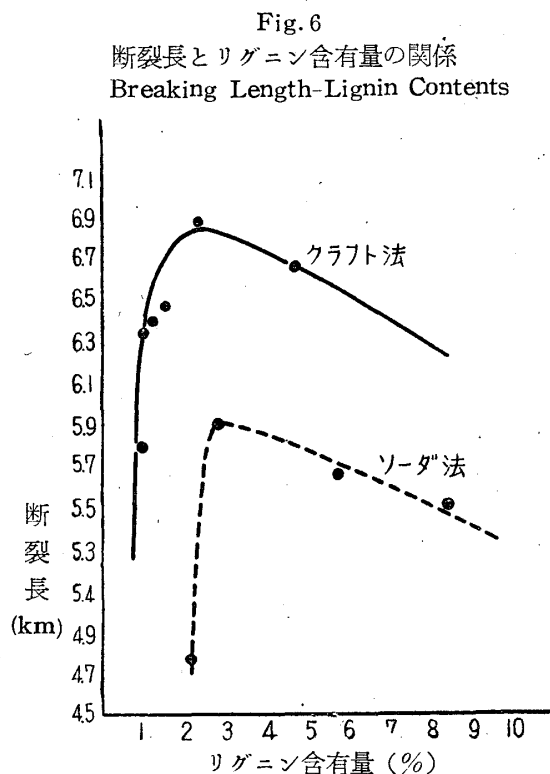
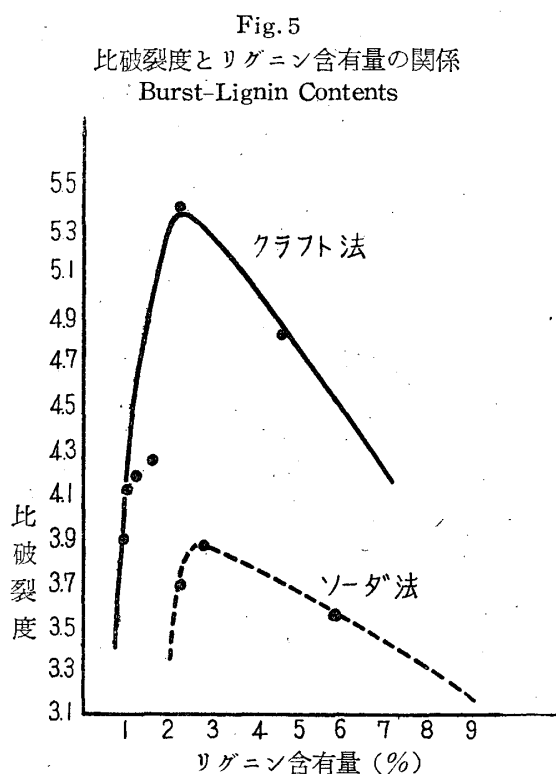
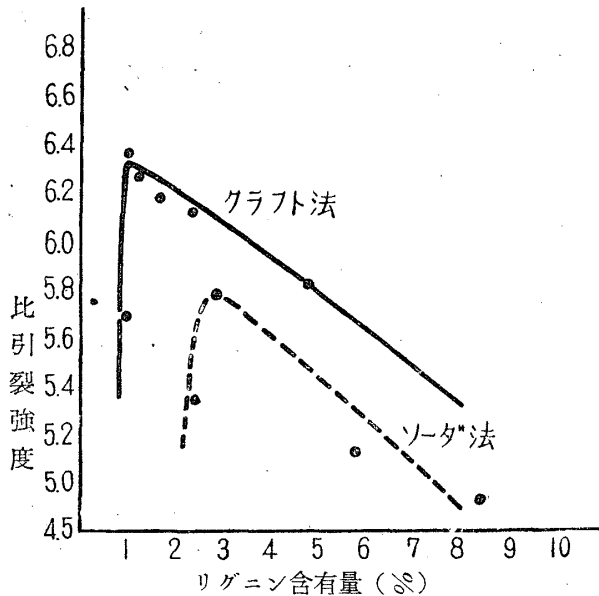


Table 5
紙葉強伸度試験結果
(Strength and Elongation of Test Sheets)

	坪量 g/m ²	厚サ μ	嵩	比破裂度	断裂長 km	比引裂強度	伸度 %
A.P.1	51.3	123	2.31	3.24	5.53	49.4	1.15
A.P.2	57.0	133	2.33	3.54	5.65	51.1	1.18
A.P.3	60.6	141	2.29	3.79	5.90	57.8	1.15
A.P.5	60.9	145	2.38	3.70	4.76	53.4	1.00
K.P.0	57.6	126	2.19	4.81	6.65	58.3	1.14
K.P.0.5	57.2	124	2.17	5.34	6.85	61.1	2.07
K.P.1	59.9	136	2.28	4.28	6.45	61.8	1.21
K.P.2	59.7	136	2.28	4.17	6.38	62.7	1.28
K.P.3	60.7	138	2.27	4.12	6.35	63.6	1.31
K.P.5	60.3	147	2.44	3.90	5.73	56.8	1.21

Fig.7
引裂強度とリグニン含有量の関係
Tear-Lignin Contents



同図より判る様にリグニン含有率2~3%内外の所に最大値を有してゐる。併しリグニン含有率と強度とは平行的でない、従つて両者の関係は直接的なものでなく関的接なものであると考へられる。更にこの値は針葉樹クラフトの一般値と其の位置が随分離れてゐる。この事実もリグニン含有率とは直接的の関係のない事を示している。次に最大値を過ぎると各強度は急激に低下する結果を得た。これはFig. 3リグニン含有率と残炭水化物との関係図とを比較対照する事に依り興味ある推論を下し得る事を示している。

即ち紙の強度の低下は残炭水化物の減少と平行的である事、換言すれば、紙の強度の低下は

繊維素又はヘミ繊維素の崩壊と直接の関係がある事を暗示している。

更にクラフト法の曲線とソーダ法の曲線を比較してリグニン含有率の等しいパルプに於ては常にクラフトパルプの方が強度大である事及びFig. 3の曲線の示す様に同リグニン含有率のパルプではクラフトパルプの方が常に残炭水化物の含有率の高い事実より、紙の強度は残炭水化物の量又は質と直接の関係有すると考へられる

結 論

- 1 紙の強度はパルプ中のリグニン含有率とは一定の関係なく、パルプ中の炭水化物、即ち繊維素並びにヘミ繊維素の量又は質と直接の関係がある事を示す結果を得た。
- 2 濶葉樹ブナを原料とする時パルプ中のリグニン含有率2~3%附近に強度の最大値がある事を認めた。
- 3 濶葉樹ブナを原料とする時、ソーダパルプとクラフトパルプを比較するに蒸解度を等しくした場合にはクラフト法がソーダ法よりも常に収率も強度も大である事を認めた。従つてクラフト法がソーダ法よりも蒸解法として優れていると考へられる。

Résumé

- (1) In the case of Kraft-Cooking of Broad-Leafed tree, the maxium strength of Pulp is exist at about 2~3% Lignin contents.
- (2) As compare with Soda-Process (NaOH only), Kraft-Process is superior to Soda-Process in the yield and the strength of Pulp at the same Cooking degree. (at the same lignin

content.

- (3) The degradation of Residual Carbohydrate (Cellulose+ Hemicellulose) have the influence upon the strength of pulp and paper.
- (4) The lignin content of Pulp does not contribute to The strength of pulp and paper.

文 献

- (1) Cohen ; Unasylya, Vol. 11 No. 6 Nov.-Dec. (1948)
- (2) M. Horio ; J. Soc. Chem. Ind. Japan 46, 509-12 (1943)
- (3) Hirota ; J. Soc. Chem. Ind. Japan 44, 835-8 (1941)
- (4) 奥野 ; 製紙科学 2, 189 (1948)
- (5) 江口 ; パルプ紙工業雑誌 2, 3.30 (1949)
- (6) 館渡辺 ; 日農化 20, 9 (1944)
- (7) 志方・木村 ; 日農化 16, 7 (1940)
- (8) 西田屹二 ; 人絹界 6, (1938)
- (9) H. F. Lewis and C. A. Richardson, ; Paper Trade J., 109, No. 13 30 (1939)
- (10) E. C. Jahn and C. V. Holmberg, ; Paper, Trade J., 109, No. 13 30 (1939)
- (11) Jayme, G. and Wettstein, R. ; Papier-Fabr., 36, 519 (1938)
- (12) H. H. Hontz. and E. F. Kurth ; Paper Trade J. 109, No. 24, 38 (1939)
- (13) R. E. March ; Paper Trade J. 127, No. 17, 51 (1948)