

人絹パルプ用材の研究 (第二報)

滿洲國產魚鱗松及杉松の研究

農學士 馬 鐘 國
赤 木 一 彦

緒 言

人絹パルプの國産は原料樹材の潤澤なる供給に依つて始めて成立し得る問題で、本邦の如き樺太産エゾマツ、トドマツを唯一の原料源とする國柄に於ては、其選擇範圍の擴張を必要とする。假に樺太エゾマツを人絹パルプ用材に限定し、不斷造林を實施すれば現在の所要高に對しては、永久の供給が可能であるが目下の状態に於て樺太の森林は製紙用パルプ原木給源としても使用しなければならないし、又今後勃興す可き人造短纖維の原料問題をも考へ合せると些か心細い感がする。幸ひ滿洲國が成立されて以來日滿産業の提携が益、緊密になつて行くことは、あらゆる意味に於て慶賀に堪へない次第で、吾人が企圖する人絹パルプ自給問題にも多分の曙光を與へるが如くである。試みに滿洲國の林木蓄積量を一瞥するに、

總蓄積量 150 億萬石 (41.7 億萬立方米)

闊葉樹……………80 億萬石 (22.2 億萬立方米)

針葉樹……………70 億萬石 (19.5 億萬立方米)	マ	ツ……………20 億萬石 (5.57 億萬立方米)
		カラ マ ツ……………20 " (5.57 億萬立方米)
		モミ、タウヒ……………30 " (8.36 億萬立方米)

と推測されてゐる。上記林木は主に長白山麓、鴨綠江、豆滿江、松花江、牡丹江流域及大興安嶺小興安嶺の人跡稀な山地に原始林を成して居り、交通不便な今日に於ては運材困難の爲に顧る價值なきも、滿洲國交通網擴充と共に將來は可なり有望視されるに至るだらう。

以上のタウヒ屬、モミ屬全部がパルプ用材に適すると假定すると合せて 30 億萬石、

樺太エゾマツ、トドマツの總蓄積高に比すると實に6倍の多きに達する。

然らば果して生産地域を異にする此等の滿洲國產樹林が人絹パルプ用材として適當するや否やは頗る興味ある問題で、私共は先づタウヒに屬する魚鱗松(*Picea ajanensis* Fisch.)及び杉松(*Picea koraiensis* Nakai) テウセンハリモミ(時として沙松とも云ふ)に就て研究を進めることにした。

實驗の部

試料は鴨綠江探木公司、咸鏡南道惠山鎮營林署が奉天省長白縣二十道溝奥(咸鏡南道惠山鎮上流三里の對岸)より採取して京都帝國大學演習林事務所へ送付したものと來歴明かなるものを用ひた。

1. 化學分析

分析方法は

Schorger : Chemistry of Cellulose and Woods

第一表 魚鱗松及び杉松の化學分析結果

	魚鱗松 E 絶乾%	魚鱗松 F 絶乾%	杉 松 絶乾%	エゾマツ 絶乾%	トドマツ 絶乾%
1. アルコール・ベンゼン抽出物	1.87	2.90	5.38	1.89	3.20
2. 冷水可溶物	2.57	1.65	4.85	1.20	2.03
3. 温水 "	7.99	5.45	5.95	1.84	3.93
4. 1% NaOH "	14.19	14.82	15.45	15.02	14.50
5. 全纖維素	59.96	61.42	55.51	59.54	57.45
6. α- "	33.94	36.92	32.12	48.83	32.23
7. β- "	16.41	15.30	13.67	} 10.76	} 25.22
8. γ- "	9.61	9.20	9.72		
9. リグニン	27.97	30.40	30.06	26.47	28.76
10. ベントーザン	12.32	12.22	9.97	14.45	9.39
11. マンナン	6.05	8.41	6.99	6.92	7.16
12. ガラクタン	0.71	0.62	0.34	0.35	0.78
13. ヘミセルローズ	19.08	21.25	17.30	21.72	17.33
14. 窒素	0.05	0.07	0.05	0.07	0.12
15. 粗蛋白質	0.31	0.46	0.31	1.45	0.75
16. 灰分	0.57	0.22	0.34	0.29	0.49
17. CH ₃ O	5.96	5.83	5.31	5.12	5.48
18. CH ₃ O/Lignin ×100	21.31	19.18	17.66	19.3	19.0

志方, 石崎: 纖維素工業 9.121(昭7)

厚 木：パルプ及び紙

田中，安藤：最近工業化學試験法

等に記載された方法を適宜應用した。

分析結果は第一表に示せるが如くである。表に魚鱗松 E, F と區別してゐるが、これは全く同一種類のものであつて、たゞ同種異株に於て化學成分上又はその他の化學處理に際して著しい差異を生ずるか否かを觀ようとしたのである。

分析結果を考察すると、

(1) 魚鱗松 E, F 相互間には多少の差異はあるが、大體に於て近似した成分率を與へてゐる。唯全纖維素並に α -纖維素は F の方に 2—3% 多く含有されてゐる。

(2) 杉松は全纖維素、 α -纖維素共魚鱗松に劣り、パルプ用材として魚鱗松に稍、落ちてゐることを示す。

(3) 魚鱗松、杉松を樺太産のエゾマツとトドマツに比較すると全纖維素の含量には大差ないが α -纖維素は魚鱗松、杉松共にエゾマツの 48% に當り、トドマツの 32% には優るか或は同等である。従つて α -纖維素の見地から言へば滿洲タウヒのパルプ用材としての價値は樺太エゾマツとトドマツの略中間に位すると見て差支へない。

リグニン、ヘミセルローズ含量には多少の高低はあるが殊更論する程でない。

樹脂分は魚鱗松、エゾマツ間には大差なく少量含まれてゐるが、トドマツ及杉松には前二者に比し多量含有されてゐる。殊に杉松の場合は 5.38% で樺太落葉松の 4.24% (志方，馬：人絹界第 2 卷第 2 號) に比しても、更に多くある。然し樹脂分含有量の多寡のみではパルプ用材としての可否は論ぜられないと思ふ。

エゾマツは人絹パルプ用材として價値充分にありトドマツは製紙パルプ用材として使用されてゐる現状であるから、エゾマツ及びトドマツの略中間の化學成分を有する魚鱗松、杉松も人絹パルプ或は製紙パルプ用材として充分に實用價値を持つものと思ふ。

II. 蒸解試験

蒸解は亞硫酸鹽法に依り、尙アルカリで後蒸解してパルプの歩留及び品質に及ぼすアルカリの影響をも比較考察した。蒸解試験に於ても魚鱗松は E, F と別々に取扱つた。

(1) 亞硫酸マグネシウム, 亞硫酸マグネシウム・カルシウム混合鹽法による1回蒸解.

a. 蒸解液組成

全 SO_26%

MgO 或は MgO+CaO.....1%

(但し MgO+CaO の場合は MgO:CaO=1:1 とす)

b. 蒸解條件

木材削片 100 g に 1300 c.c. の蒸解液を加へ加壓釜に入れ下記条件下で蒸解を行ふ. 但し, 木材削片への液滲透を充分ならしむるため, 加壓釜の温度 100°C に達するに要する時間を 90 分前後とした.

條件 最高温度..... 155°C

最大壓力..... 64 atm. p.

平均温度..... 145°C

平均壓力..... 5.6 atm. p.

蒸解時間.....8 hrs.

蒸解終了後はそのまま一夜放置して翌朝に至りてパルプを取り出した. 粗パルプは水洗, 漂白(二段漂白), 水洗の諸處理に附した.

(2) 1% NaOH 溶液に依る後蒸解.

後蒸解は 1 回蒸解半漂白パルプに 1% NaOH 溶液をパルプの 15 倍量加へて加壓釜で, 1 時間或は 4 時間 135°C , 4 atm. p. で行つた. 蒸解終了後は直ちに排氣減壓してパルプを取り出し水洗, 漂白等の後處理に附した.

蒸解試験結果は第二表に示すが如し.

先づパルプの歩留に就て觀察すると, 酸性亞硫酸マグネシウム或は酸性亞硫酸マグネシウム・カルシウム混合鹽で 1 回蒸解を行つた場合は原木 1 立方米當り約 220 kg の收量であるが, 同じパルプを 135°C , 4 atm. p. で 1 時間或は 4 時間後蒸解するとパルプの收量は激減し, 夫々 190 kg, 170 kg となる. 依つてパルプの收量より論ずると 1 回蒸解のみで打ち切らす方が經濟的であることが解る.

第二表 魚鱗松、杉松の蒸解試験及紡糸試験結果

pulp no.	樹種	蒸解法	収量 1m ³ 當	パルプ品質					グイスコー ス 糸強度 g/Denier
				水分	α-cell	β-cell	γ-cell	灰分	
1	魚鱗松 E	亞硫酸マグネシア法	220kg	5.68	84.86	6.88	8.26	0.53	0.90
2	"	同上(アルカリ後蒸解1時間)	190	7.24	88.72	8.46	2.82	0.75	1.07
3	"	同上(アルカリ後蒸解4時間)	170	5.32	67.55	24.67	7.78	4.01	1.09
4	"	亞硫酸マグネシウム・カルシウム混合鹽法	220	12.02	87.63	6.88	5.49	0.57	1.36
5	魚鱗松 F	亞硫酸マグネシア法	220	6.62	86.33	9.29	4.38	0.51	0.97
6	"	亞硫酸マグネシウム・カルシウム混合鹽法	220	19.64	86.66	9.58	3.76	0.39	1.14
7	"	同上(アルカリ後蒸解1時間)	190	8.20	89.36	8.40	2.24	0.47	1.32
8	杉松	亞硫酸マグネシア法	190	6.30	73.91	18.76	7.33	2.73	1.18
9	"	同上(アルカリ後蒸解4時間)	165	6.54	86.09	9.21	4.70	1.85	1.11
10	"	亞硫酸マグネシウム・カルシウム混合鹽法	190	7.70	72.21	21.30	6.49	3.92	0.72
	キバワ	(加奈陀産パルプ)	—	7.27	88.08	3.31	8.61	0.68	1.20

次に此等のパルプの品質(化學的品質)を調べて見ると、亞硫酸マグネシア或は亞硫酸マグネシウム・カルシウム混合鹽法に依る1回蒸解の場合は魚鱗松に於ては、E木F木兩方乍ら86—87%の高度α-纖維素含量を示すと共に灰分も少く、何れの蒸解液に依るも市販キバワ・パルプと同様品質のパルプを與へる。ところが杉松のみは同一條件で72—73%のα-纖維素含量の低級パルプを與へる。

亞硫酸鹽法で1回蒸解を行ひたるパルプに更に1% NaOH 溶液をパルプの15倍加へて135°C, 4 atm. p. で1時間或は4時間處理せる場合は、魚鱗松に於ては1時間處理のときはα-纖維素の含量は高まり(pulp no. 1&2 並に no. 6 & 7 を参照せよ)パルプの品質は良化されて來るが、4時間同一條件で處理せるものに於ては、却つてα-纖維素含量は低下し(pulp no. 1&3 を参照せよ)それと同時にβ-纖維素は頗りに増大してパルプの品質は非常に悪化して行くを觀る。灰分もアルカリ處理と共に増加の傾向にあるが、これは洗滌法を變へることに依つて除き得る問題としても、アルカリで長時間處理することは結局α-纖維素に加水分解の機會を與へ、β-纖維素への移行を助成する悪作用なるを知ることが出来る。

杉松の場合はこれと反對でアルカリで長時間處理した方が却つて品質を良化する傾向がある。これは實に興味ある問題で、同じ唐檜でも種を異にするに従つて蒸解法を

も變へて行かねばならぬことを暗示するものである。

要するにヴィスコース用バルブを得ることを目的とすれば、バルブの収量、操作の簡便性及びバルブの品質を考へ合せて、魚鱗松の場合は亞硫酸マグネシウム法でも亞硫酸マグネシウム・カルシウム混合鹽法でも、1回蒸解が適當することになる。尙ほ本實驗に於て、亞硫酸マグネシウム・カルシウム混合鹽法が亞硫酸マグネシウム法に比し、常に良質のバルブを與へることは注目に値する事柄である。

バルブの品質から魚鱗松、杉松を比較すると何れの蒸解法に依るも魚鱗松は杉松に數等優れてゐる。

III. 紡絲試驗

5g のバルブに 17.5%苛性曹達溶液を 50g 注加して一夜マーセル化した後、過剰アルカリを壓搾除去して残量を 14g 前後とし、これを細かく破碎して密閉容器中に入れ2—3日間老成を行はせた。老成済めるものはこれに 2.5g の二硫化炭素を加へて9—14時間密閉状態でザンテート化を行はせ、過剰の二硫化炭素を吸引除去し、稀苛性曹達溶液を加へて纖維素7%、苛性曹達6%を含むか如き、ヴィスコース溶液(紡絲液)をつくつた。纖維素ザンテート酸曹達の溶解完全なりし頃減壓脱泡して熟成處理に附した。但し以上の全操作は 15°C 前後の流水中で行つた。15°C 前後の温度で 4—5日熟成を行はせたるものはこれを 5—8°C の氷冷蔵庫に貯へて置き爾後隨時紡絲することにした。

紡絲方法は富久氏ボビン式に據り、直徑 0.05 mm. の一孔を有するデューゼより紡絲液を射出させ 30—40 cm. 凝固浴を漕らせた後、導絲裝置を経て 40—47 米/分の紡絲速度でボビン上に巻き取らせた。紡絲浴は下記組成のものを用ひ、浴温は 35—40°C に保つた。

紡絲浴組成	{	H ₂ SO ₄8%
		Glucose.....10"
		Na ₂ SO ₄12"
		ZnSO ₄1"
		H ₂ O.....69"

紡糸したヴィスコース絲は順次水洗、乾燥、脱硫、漂白等の諸仕上げ後處理に附した。

ヴィスコース絲の物理的強度試験は未脱硫、未漂白絲に就き行ひ、第二表の如き結果を得た。表に掲げた數値は5回試験の平均値である。

強度試験結果に就て考察すると、

pulp no. 10 の與ふるヴィスコース絲 (0.72 g/Denier) を除いては、概してキバワ・ヴィスコース絲に匹敵する強度を示してゐる。中でも pulp no. 4 及 7 (魚鱗松亞硫酸マグネシウム・カルシウム混合鹽法及同一パルプをアルカリで1時間後蒸解したパルプ) の與ふるヴィスコース絲がキバワ絲以上の強度を示してゐることは非常に興味あることで、今後魚鱗松を人絹パルプ用材に實用化する場合に多分の参考になるだらうと思ふ。尙ほ長時間のアルカリ後蒸解のため α -纖維素の減少と同時に β -纖維素の増加を來した所謂劣質パルプが然らざるものに比し同等の強度絲を與ふる事實は化學的には興味あることであるが、經濟的には全く意味のないことである。

上述の結果を要約すると、滿洲國產魚鱗松 E, F は化學成分上より、又は蒸解試験及び紡糸試験成績より觀るも大同小異で、樹材團體間には殆んど相異なく、魚鱗松は人絹パルプ原本として杉松に優つてゐる。而して魚鱗松より人絹パルプを製造する場合には Mg-亞硫酸鹽或は Mg と Ca の混合亞硫酸鹽法で1回蒸解を行つた方が良く、該法を應用するときはキバワに匹敵する人絹パルプを得ることが出来ると思ふ。

總 括

本研究に於て、私共は滿洲タウヒ、魚鱗松及杉松の材成分を明かにし、亞硫酸鹽法蒸解及びヴィスコース法による紡糸試験を行ひて、滿洲タウヒの人絹パルプ用材としての價値を考究した。

終に臨み、終始御懇篤なる御指導及御鞭撻を賜りたる志方教授に厚く感謝致します。

(第5回京都講演會に於て發表)