

シラカシセミケミカルパルプの蒸解法の 相異によるパルプの性質について

越 島 哲 夫・北 尾 弘 一 郎

(木材化学第1研究室)

Tetsuo KOSHIIJIMA and Koichirō KITAO : On the Properties of the Semi-chemical Pulps of *Quercus myrsinaefolia* Blume prepared by the different Pulping Processes.

現在広葉樹パルプ用材として使用されているカバ、ブナ類が本邦中部以北に主として産するのに対して中南部にかけてはカンシイ類が豊富である。カン類はカバ等に較べてパルプ強度が乏しくタンニン類によつてパルプが着色し、又蒸解の進行が比較的遅い事等が嫌われて、例えば充填用パルプとして、その用途が考えられているに過ぎない。他方セミケミカル蒸解法として、高収率パルプ製造法が最近邦国でも実用化されつつあつて多量に残留する炭水化物の為に或種の強度的性質も改善されると云う。之等の炭水化物の個々が蒸解法の相違及び漂白を通じて如何なる挙動を示すかと云う問題はパルプ収量、パルプ強度と関連し又パルプの化学的性質を特徴づけるものとして興味がある。

セミケミカル法としては主として用いられる中性亜硫酸法の外にクラフト法及び酸性亜硫酸法がある。米国で広く行われている中性亜硫酸法については多くの研究がある。緩衝剤として加える NaHCO_3 の量はハードボードの場合、 Na_2SO_3 に対して Na_2CO_3 として 1:7 位で十分⁴⁾ であるが晒パルプ製造の為には 1:4, ^{4) 6) 9)} 又は 1:3⁵⁾ が必要であると云う。 Na_2CO_3 , NaOH 又は Na_2S でも代用し得るが特に Na_2S を用いた場合蒸解の進行が硫化物の為に促進されるけれどもパルプの着色が著しい。⁴⁾ しかし緩衝剤の種類又は量の変化はパルプの炭水化物の含有率に大きい影響は与えないが液の pH がアルカリ側に傾く程同収量でリグニン多くホロセルローズが少くなる傾向がある。^{4) 7)} NaOH , 又は Na_2S を用いた場合、パルプ強度の中、引裂度は幾分高くなるがその他の強度性質は稍低くなる。⁴⁾ Na_2SO_3 のみで蒸解を行うと炭水化物の分解によつて蒸解中に CO_2 の圧力が次第に高まり、且有機酸の生成は釜の腐蝕の原因となる外セルローズの損失も大きい⁴⁾ ことは予想される。他方クラフトセミケミカル法では通常のクラフト法の薬液の半量を用い他の条件は同一として行う場合が多い。^{8) 10)} アルカリ量が少いからパルプの着色が強く特に pH 9.5 以下迄蒸解を行うとこの傾向が著しく⁸⁾ 従つて漂白は極めて困難である。¹¹⁾ 中性亜硫酸法と比較すると同一収率でリグニン含量高くヘミセルローズ並に抽出物は少い⁸⁾ けれども現存設備をそのまま使

用出来る利点がある。中性亜硫酸法が主として米国で行われるのに対して S.E.HAGGLUND¹²⁾ 等は通常の亜硫酸蒸解の最高温度を 115°~125°C に下げ結合亜硫酸0.8~1.0%, 全亜硫酸6.5%位の条件下で収率60~70%の酸性亜硫酸セミケルカル法を推賞している。Mc Govern¹³⁾ はスプルースとアスペンを用いて収率50~75%の範囲に亜硫酸蒸解を行つた結果、収率50~55%に於て強度最大であつた。又パルプの化学的組成と紙の強度とは無関係であるとしている。

我々は以上三種の方法によつて調製した製紙用高収率パルプの性質の差異を知る為カシの一例としてシラカシを用いて実験を行つた。最初にシラカシを用いた場合の蒸解条件を選定して脱リグニン率を比較し、次いで夫々の条件下で木材より50%脱リグニンを行つて調製したパルプにつき漂白性及び蒸解、漂白を通じた化学成分の量的変化を知り同時にパルプ強度の相違を比較検討した。

1. 蒸解条件の検討並びにパルプ収量とリグニン量の関係

供試材は前報¹⁾ と同一の屋久島産シラカシを用いた。之を 1/2~5/8 inch. のチップに剪断してスチーミングその他前処理を行わずに直ちに蒸解した。蒸解には実験室用オートクレーブを使用し蒸解終了後尚チップの原形を保持するパルプを少量の廃液と共に実験室用ランペンミル中に投入して繊維束が離れる迄解繊し之を洗滌乾燥して全収量とした。

Table 1. Pulping Conditions and Yields for Neutral Sulphite Semichemical Digestions.

Cooking No.	Na ₂ SO ₃ , g./100 g. wood	NaHO ₃ , (as Na ₂ CO ₃) g./100 g. wood	Liquor : wood ratio	Time to 170°C. hr.	Time at 170°C. hr.	pH value of cooking liquor
1	20.1	5.0	4.2	3½	1½	8.9
2	20.1	5.0	4.2	2½	1½	8.9
3	20.1	3.2	4.2	2½	1½	8.7
4	20.1	0	4.3	2¾	1½	9.8
5	19.6	3.2	4.3	2¾	1½	8.7
6	19.6	3.2	4.3	2½	2¾	8.7
7 ^{a)}	14.9	2.3	4.3	2½	1½	8.6
8 ^{b)}	14.9	2.3	4.2	2½	1½	8.6
9 ^{c)}	14.9	2.3	4.2	2¾	1½	8.6
10	14.9	2.3	4.2	2¾	1½	8.6

pH value of spent liquor	Na ₂ SO ₃ in spent liquor, g/L.	Total yield, %	Lignin, %	Color of pulp
7.8	12.9	64.0	—	dark brown
7.8	12.9	63.2	10.0	dark brown
7.4	12.9	65.5	10.9	light brown
6.4	18.2	70.0	12.8	light brown
7.3	23.5	77.3	15.0	light brown
7.2	12.0	66.1	10.1	light brown
7.3	7.8	70.0	17.6	dark brown
7.2	2.6	69.0	20.1	dark brown
6.1	4.5	70.8	15.0	dark brown
5.2	0	71.1	20.2	dark brown

a : Itazii (*Shiia siebold* Makino) extracted with hot water.

b : Itazii.

c : Shirakashi (*Quercus myrsinaefolia* Blume) extracted with hot water.

All others are Shirakashi wood.

a 中性亜硫酸セミケミカル蒸解

通常の方法と異り浸透期間を特に設けず、薬液の回収を行わず直線的に温度を上昇せしめた。蒸解条件並びに結果を第1表に示す。

蒸解番号(1), (2), (3), (6)が示す如く、シラカシの場合、 Na_2SO_3 は絶乾木材に対して 14.4% が消費され、消費量は最高温度 170°C 1.5 時間で既にこの値に達する。 $2\frac{3}{4}$ 時間後 14.5% であるからこれ以上の蒸解時間を用いても蒸解の進行は極めて緩慢であると考えられる。蒸解終了時の pH は蒸解度には大きい影響を与えないがパルプの着色度を鋭敏に変化せしめる。即ち(1), (2)が示す様に、 $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{NaHCO}_3$ が 4:1 で廃液の pH が 7.8 となつて既に着色度の強いパルプを与え更にオートクレーブの圧力を著しく高める。一方(4)の如く、 Na_2SO_3 のみで蒸解を行つたときパルプは明色となるが液は微酸性 (pH 6.4) を呈する。この比が 6:1 の時液の pH は 7.2~7.4 となつて良好な明色のパルプが得られた。

カン及びビシ類の熱水抽出処理が蒸解に及ぼす影響を知る為に(7)~(10)の蒸解実験を行つた。チップの状態熱水抽出を行つたもの(7), (9)は然らざるもの(8), (10)に較べて Na_2SO_3 の残存量が多く同一収量でリグニン量が少い。この事実は恐らくタンニン系物質である抽出物が蒸解を阻害するのではなくて抽出物の Na_2SO_3 消費によつて残存量が過少となつた為に脱リグニンが停止したと解釈される。熱水抽出物による Na_2SO_3 の消費量は約 4g/L であるから約 20% の Na_2SO_3 を使用した(1)~(6)の場合ではその影響が顕はれないと考えられる。

抽出物による影響の外に Na_2SO_3 の不足はパルプの色をチョコレート色に変化せしめる。この現象は蒸解終了時の液の pH に無関係である。その故シラカシを都合よく蒸解する為には原木に対し 20% の Na_2SO_3 とその $\frac{1}{6}$ の NaHCO_3 (Na_2CO_3 として) が必要で全蒸解時間は 4 時間で十分であつた。

(b) クラフトセミケミカル蒸解

Table 2A. Pulping Conditions and Yields for Kraft Semichemical Digestions

Cooking No.	Active alkali, (as Na_2O) %	Sulphidity, %	Liquor : wood ratio	Max. temperature, $^\circ\text{C}$.	Time to max. temp., min.	Time at max. temp., min.
1	10	25	4.3	165	70	0
2	10	25	4.3	165	60	30
3	10	25	4.3	165	60	60
4	10	25	4.3	165	60	90

PH value of spent liquor	Total yield, %	Lignin content, %	Color of pulp
11.3	70.8	15.1	brown
10.3	68.6	13.4	brwn
9.5	65.2	13.1	chocolate color
9.5	66.4	13.1	chocolate color

Table 2B. Pulping Conditions and Yields for Low-Temperature-Kraft
Semicheical Digestions

Cooking No.	Active alkali (as Na ₂ O)	Sulphidity, %	Liquor ; wood ratio	Max. temp. erature, °C.	Time to max. temp., min.	Time at max. temp., min.	Total yield, %	Lignin content, %	Color of pulp
1	20.4	23.5	4.3	125	40	10	70.2	—	light brown
2	20.4	23.5	4.3	125	40	20	70.6	14.7	light brown
3	20.4	23.5	4.3	125	40	30	68.0	—	light brown
4	20.4	23.5	4.3	125	40	40	66.5	13.1	light brown
5	20.4	23.5	4.3	125	45	60	63.5	11.9	light brown
6	20.4	23.5	4.3	125	35	80	60.4	10.9	light brown

第2表(A)は最高温度 165°C 有効アルカリ10%, 硫化度25%で行った蒸解結果を, 第2表(B)は硫化度23.5%, 有効アルカリを20%に増して最高温度を 125°C に下げたものである。A条件下では前処理を行わずに均一な蒸解を行う事は困難で特に収量70%近くに蒸解したものは殆んどランペンミルで完全な解繊は出来なかつた。収量65%前後に至つて始めて正常のパルプを得られたが液の pH が9.5まで下つてパルプはチョコレート色に着色した。之は明らかにアルカリ量の不足によると推測されるが上の欠点を補つて更に均一な蒸解を行う為にB条件を用いた。この条件下では最高温度が低いけれどもアルカリ濃度が高い為液の浸透が均一であるので蒸解は円滑に進行し何れも通常のクラフトパルプに勝る明色のパルプを得ることが出来た。三種の未晒パルプの白色度(ブルフリット)は中性亜硫酸パルプ, クラフトセミケミカルパルプ, 酸性亜硫酸パルプが夫々31.8%, 31.7%, 32.8%であつた。従つてクラフトセミケミカル法としては低温蒸解法が秀れていると考えられる。

(c) 酸性亜硫酸セミケミカル蒸解

S.E.HÄGGLUND の方法¹²⁾ に依つた。即ち全亜硫酸約6.5%, 結合亜硫酸0.8%, 最高温度は115°C に下げ最高温度到達時間を4時間とした。

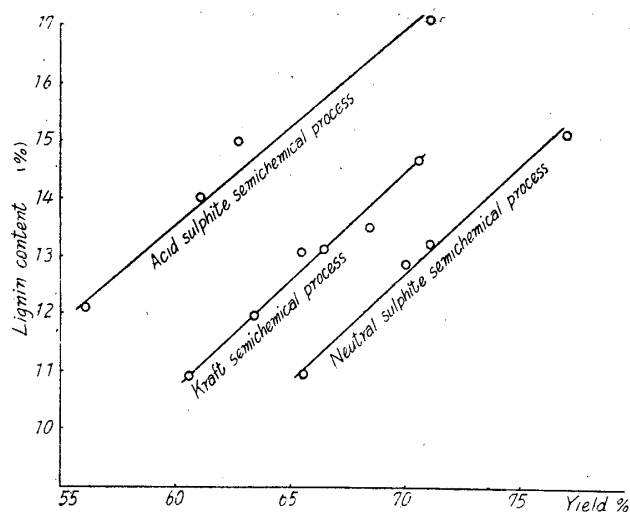
Table 3. Pulping Conditions and Yields for Acid Sulphite Semicheical
Digestions

Cooking No.	Total SO ₂ , %	Combined SO ₂ , %	Max. temp. erature, °C.	Time to max. temp. min.	Time at max. temp. min.	Total yield, %	Lignin content, %
1	7.5	0.8	115	240	0	62.5	14.9
2	6.6	0.8	115	230	45	56.0	12.1
3	6.6	0.8	115	240	0	71.0	17.1
4	6.3	0.8	115	240	30	61.0	14.0

第3表に見られる様に蒸解は極めて急速に進んで収量の低下が著しいのに反しリグニン量の高い点が注目される。尚ランペンミルで解繊中泡立ちが著しく廃液及び洗液は特にこの傾向が強かつた。

第1表, 第2表A, B, 第3表のパルプ収量とリグニン量の関係を第1図に図示した。収量55~75%の間に於て何れも直線的な関係をもつ。図より同一収率に於てクラフト法は中性亜硫酸法に較

Fig. 1. Relations between Pulp yields and Lignin contents



べて約2%リグニン量多く酸性亜硫酸法より約3%低い。同一リグニン含量では前者より約5%低く、後者より約8%高い。

2. 漂白性の比較

漂白性を比較する為三種の蒸解法を用いてシラカンを次の条件で蒸解した。この条件は原木リグニン(17.4%)の半量を除去するものである。

蒸解を完了したチップは前述の如くランペンミル中で解繊後フラットスクリーンを通し之を漂白した。

Table 4. Cooking Conditions for Pulps Retaining 50% of their Original Lignin

	Neutral sulphite semichemical digestion	Kraft semichemical digestion	Acid sulphite semichemical digestion
Liquor composition	(a) 19.6% Na_2SO_3 , 3.2% NaHCO_3 (as Na_2CO_3)	(a) 20.0% active alkali (as Na_2O), 23.5% Sulphidity	6.3% total SO_2 , 0.8% combined SO_2
Liquor; wood ratio	4	4	4
Maximum temperature, °C.	170	125	115
Time to max. temp., min.	165	50	240
Time at max. temp., min.	90	45	40
PH value of liquor	8.7	—	—
PH value of spent liquor	7.4	—	—
Unscreened yields, %	70.0	66.5	61.0
Lignin contents of pulps, %	12.4	13.1	14.0

(a) On the basis of wood

漂白にはリグニン含量の1.4倍量の全塩素量を用いその80%を塩素ガスの形で20%を次亜塩素酸塩の形で配分した。塩素化と酸化の間にアルカリ抽出を挿入した三段漂白の後0.1%亜硫酸で洗滌してから過酸化剤漂白¹⁾によつて残留リグニンを分解除去した。漂白条件並びに結果を第5表に示す。クラフトセミケミカルパルプでは次亜塩素酸塩の塩素量3.6%を更に二分した。白色度はブルフリック光度計でK₆フィルターを使用し標準板の百分率で示した。第5表の白色度の値は漂白後3ヶ月に測定したものである。

白色度は中性亜硫酸セミケミカルパルプ(N.S.Pと略称する) 酸性亜硫酸セミケミカルパルプ(A.S.Pと略称する), クラフトセミケミカルパルプ(K.S.Pと略称する)の順に低くなるが漂白困難とされているK.S.P.でも低温蒸解と過酸化剤漂白によつて可成りの白色度迄漂白可能である

と云う事は知られた。

Table 5. Bleaching Conditions and the Results of the Semicheical Pulp

Bleaching Conditions					Bleached Pulps		
Chemicals		Consist- ency, %	Temper- ature, °C	Time, min.	yield		whiteness ^(c) (Pulfrich)
Kind by stage	Amount, %				based on unbleached pulp, %	based on wood, %	
Neutral Sulphite Semicheical Pulp							
Chlorine	13.9	2.0	R. T.	90	—	—	—
Sodium hydroxide	2.0	8.0	70	60	—	—	—
Hypochlorite ^(a)	3.5	8.0	35	240	75.0	52.5	75.3
Peroxide ^(b)							
H ₂ O ₂	0.75	25	R. T.	3 days	72.5	50.8 ^(d)	91.1
Na ₂ SiO ₃	6.0						
NaOH	0.5						
Kraft Semicheical Pulp							
Chlorine	14.7	2.0	R. T.	90	—	—	—
Sodium hydroxide	2.0	8.0	70	60	—	—	—
Hypochlorite ^(a)	2.3	8.0	35	240	80.0	53.2	48.0
Sodium hydroxide	1.0	8.0	70	60	—	—	—
Hypochlorite ^(a)	1.3	8.0	35	240	—	—	—
Peroxide ^(b)							
H ₂ O ₂	0.75	25	R. T.	3 days	77.5	51.5 ^(e)	87.0
Na ₂ SiO ₃	6.0						
NaOH	0.5						
Acid Sulphite Semicheical Pulp							
Chlorine	15.7	2.0	R. T.	90	—	—	—
Sodium hydroxide	2.0	8.0	70	60	—	—	—
Hypochlorite ^(a)	3.9	8.0	35	240	73.3	44.8	69.0
Peroxide ^(b)							
H ₂ O ₂	0.75	25	R. T.	3 days	70.0	42.7 ^(f)	88.8
Na ₂ SiO ₃	6.0						
NaOH	0.5						

(a) pH 11.2

(b) pH 10.4

(c) Measured after three months.

(d) av. D.P. 1300

(e) av. D.P. 1250

(f) av. D.P. 1250

過酸化漂白は他のパルプについても白色度の向上に著しく寄与するものがありパルプの強度性質に与える影響も少いからセミケミカルパルプの仕上晒に有用であると思われる。

漂白収量は K.S.P が最大で A.S.P が最も小であつた。何れの場合も 塩素一次亜塩素酸塩系に於て未晒パルプの20~25%が消失し、過酸化漂白により2.5~3.0%が更に除去された。対原木当

り収量に換算すると N.S.P と K.S.P は等しく約50%となつて未晒パルプ間に存在していた差は消失し、A.S.P の場合はそれ等より10%低くなる。

3. 脱リグニンに伴う化学成分の変化

試料として漂白実験に用いた未晒並に晒パルプを使用した。このパルプは前述の如く夫々の蒸解法によつて原木リグニンの50%を除去して得たパルプであるから、リグニン以外の物質の量の消長はそれ等蒸解法の性格を特徴づける。収量は第4表の如く N.S.P. 70.0%, K.S.P 66.5%, A.S.P 61.0% と順に下る。即ち中性亜硫酸法が脱リグニンに伴う炭水化物の損失を最も少なくすると考え得る。化学成分の分析値は第6表の如くである。

Table 6. Chemical Compositions of Pulps

Components	Wood	Neutral sulphite semichemical pulp	Kreft semi-chemical pulp	Acid sulphite semichemical pulp
Lignin, % ^(f)	17.4	12.4	13.1	14.0
Alpha-cellulose, % in unbleached pulp, ^(a) %	49.3	74.0	75.0	66.0
Pentosan in the alphacellulose, ^(a) %		11.9 ^(g)	11.7 ^(g)	2.9 ^(g)
Corrected alpha-cellulose in unbleached pulp, %		65.2	66.3	64.1
Alpha-cellulose in A-bleached pulp, ^(a) % B-bleached pulp, ^(b) %		— 88.2	— 91.3	— 88.2
Pentosan, ^(a) % in	17.6			
Unbleached pulp, %		18.8	17.3	10.2
A-bleached pulp, ^(a) %		20.3	20.4	11.4
B-bleached pulp, ^(b) %		21.0	20.0	11.8
Uronic acid, ^(e) % in	4.16			
Unbleached pulp, %		1.98	2.04	2.45
A-bleached pulp, ^(a) %		2.15	2.21	1.83
B-bleached pulp, ^(b) %		2.04	1.84	1.27
Uronic acid Pentosan $\times 100$	23.6			
Unbleached pulp,		10.5	11.8	24.0
A-bleached pulp, ^(a)		10.6	10.8	16.1
B-bleached pulp, ^(b)		9.7	9.2	10.8
Alc.-benz. extractive, % in	6.10			
Unbleached pulp, %		1.81	0.74	0.98

(a) Bleached by chlorine-hypochlorite system.

(b) Bleached by chlorine-hypochlorite-peroxide system.

(c) Determined on Wise's holocellulose.

(d) TAPPI Standards T 223 m.

(e) B. L. Browning's method.

(f) Corrected TAPPI Tentative Standard T 222 m-50.

(g) Based on alpha-cellulose.

Table 7. Recovery of Wood Components

Components	Neutral sulphite semichemical pulp		Kraft semichemical pulp		Acid sulphite semichemical pulp	
	On wood, %	Recovery, %	On wood, %	Recovery, %	On wood, %	Recovery, %
Lignin	8.68	49.9	8.70	50.0	8.55	49.2
Alpha-cellulose in						
Unbleached pulp	45.6	92.5	45.2	89.6	40.2	81.5
A-bleached pulp ^(a)	—	—	—	—	—	—
B-bleached pulp ^(b)	44.8	91.0	47.1 ?	95.5 ?	37.7	76.5
Pentosan in						
Unbleached pulp	13.2	75.0	11.5	65.3	6.22	35.3
A-bleached pulp ^(a)	10.7	60.7	10.9	62.0	5.12	29.1
B-bleached pulp ^(b)	10.7	60.7	10.3	58.5	5.04	28.6
Uronic acid in						
Unbleached pulp	1.38	33.2	1.36	32.7	1.50	36.1
A-bleached pulp ^(a)	1.13	27.2	1.18	30.8	0.82	19.7
B-bleached pulp ^(b)	1.04	25.0	0.95	22.8	0.54	13.0

(a) Bleached by chlorine-hypochlorite system.

(b) Bleached by chlorine-hypochlorite-peroxide system.

α -セルロースは未晒パルプの場合、N.S.P., K.S.P.A.S.P. は夫々74.0, 75.0, 66.0% であるがペントザンに対して補正するとその順に65.2, 66.3, 65.1% となり晒パルプでは88.2, 91.3, 88.2% を示して三種のパルプの間に殆んど差がない。銅安液を用いて測定した平均重合度も共に 約1,300 を示すから、原木リグニンの約50%を除く程度の蒸解条件下では蒸解法の如何に拘わらずパルプ中に残されたセルロースが受けている化学的変化は略々等しいと考えてもよいと思われる。

之に反してペントザンは酸性蒸解において著しく加水分解を受け中性及びアルカリ性蒸解ではパルプ中に約20%保有されるのに対して酸性蒸解では約13%含有されるに過ぎない。原木ペントザン量と比較すると前二者が60~75%を留めるのに対し後者は約30%となる。しかし本実験に用いた程度の条件下では漂白によるペントザンの除去量がリグニンの除去量に較べて少い為に漂白パルプではペントザン量が増加する事実は注目される。

一方ウロン酸は何れの場合も2%前後を保有するがその量が少い為に量の変化は顕著ではない。ペントザンに対する百分率で示すとN.S.P. と K.S.P. では略々10%前後の比になつていているのに対して未晒 A.S.P. では24%となつて著しくウロン酸が多い。HÄGGLUND は亜硫酸によるヘキソースのアルドン酸への酸化が起ると唱える¹⁵⁾が単糖類と多糖類とでは酸化の機構は異なる¹⁶⁾と考えられるからセルロース分子内でのかような変化が生じ得るか否かは疑問である。第7表の様に原木のウロン酸のペントザンに対する百分率23.6%とよく一致する事実から酸性亜硫酸蒸解ではウロン酸を含むヘミセルロースの加水分解が両者に均等に作用し中性亜硫酸蒸解とクラフト蒸解ではウロン酸に富む易溶性ヘミセルロース部分のみが除去されるものと推察される。

アルコール、ベンゼール(1:1)抽出物は中性蒸解で最も多くアルカリ蒸解では少い。

蒸解法の相違によつて生ずる収量差と各成分の除去量の間の定量的な関係を求める事は出来ないが各々のパルプを調製する時、原木から除かれた部分はアルファセルローズで代表されるセルローズ部分とペントザン部分の略々等量より成る事が第7表から計算される。即ちセルローズとして N.S.P の場合、3.7%、K.S.P 5.2% A.S.P 9.1% ペントザンは夫々4.4%、6.2%、11.4%となる。

4 脱リグニンに伴うパルプ強度の変化

第4表に示した未晒パルプと之を第5表の条件で漂白した晒パルプを常法¹⁷⁾によつて抄紙しパルプ強度を比較した。

Table 8. Strength Properties of Pulps

	Neutral sulphite semichemical pulp	Kraft semichemical pulp	Acid sulphite semichemical pulp	Kraft pulp
Bleaking length (km.)				
Unbleached pulp	4.87	4.97	4.34	4.14
A-bleached pulp ^(a)	6.76	7.54	6.81	
B-bleached pulp ^(b)	6.12	6.20	7.06	
Tear factor (%)				
Unbleached pulp	96.6	108	84.3	132
A-bleached pulp ^(a)	130	125	106	
B-bleached pulp ^(b)	135	135	109	
Burst factor (%)				
Unbleached pulp	4.3	3.6	2.8	4.6
A-bleached pulp ^(a)	6.4	7.2	6.1	
B-bleached pulp ^(b)	5.3	6.0	6.2	
Folding endurance (Schopper)				
Unbleached pulp	60	60	25	weak
A-bleached pulp ^(a)	600	750	600	
B-bleached pulp ^(b)	240	320	480	
Basis weight (g. /m ² .)				
Unbleached pulp	74.5	70.0	71.2	79.0
A-bleached pulp ^(a)	76.9	76.9	64.5	
B-bleached pulp ^(b)	76.9	74.0	62.7	
Freeness (ml.)				
Unbleached pulp	650	680	660	550
A-bleached pulp ^(a)	670	630	620	
B-bleached pulp ^(b)	680	680	650	
Beating time to the freeness (min.)				
Unbleached pulp	18	35	28	
A-bleached pulp ^(a)	—	15	13	
B-bleached pulp ^(b)	4	8	7	

(a) Bleached by chlorine-hypochlorite system.

(b) Bleached by chlorine-hypochlorite-peroxide system.

濾水度約 650 ml. に到る叩解時間は、N.S.P が最も少く K.S.P の $\frac{1}{2}$ となる。漂白によつて、何れも叩解し易くなつて、夫々未晒パルプの $\frac{1}{2}$ の時間しか要しない。過酸化物漂白により更に叩解抵抗が少くなつた。

未晒パルプ強度は、K.SP. が比較的優れ、A.S.P は比引裂度と耐折度に稍劣る。しかし之等を

漂白する事によつて何れのパルプも20~60%の強度増加を示し特に耐折度に著しい。その結果晒パルプは比引裂度の外何れのパルプも略々等しい値となつて未晒パルプ間に存在した強度の差を消失せしめる。特にペントザン含量が他に較べて少い A.S.P に於ても、その影響が認められない事実から高収率高リグニン含有パルプ間ではペントザンがパルプ強度に及ぼす影響より、むしろリグニン量による影響がより大であると考えられる。前報¹⁾に報告したシラカシの未晒クラフトパルプ(KMnO₄ No. 12.5)を N.S.P. 及び K.S.P. と比較するとセミケミカルパルプは何れも比引裂度に劣るがこの値は漂白によつて略々同値まで上り、他の強度性質は何れも40~50%高い値となる。従つて中性亜硫酸法或はクラフトセミケミカル法を用いて未晒又は晒パルプを調製するならばシラカシから秀れた強度性質をもつパルプを製造出来る事を知り得た。

要 旨

屋久島産シラカシから中性亜硫酸法(Ⅰ), クラフト法(Ⅱ), 酸性亜硫酸法(Ⅲ)を用いてセミケミカルパルプを調製し、蒸解法の相異がパルプの性質に与える影響を検討した。

- (1) パルプ収量60~75%の間で(Ⅰ)は同一収量に於て(Ⅲ)よりリグニン含量約2%低いパルプを、(Ⅲ)より約5%低いパルプを与える。即ち(Ⅰ)は他の何れの方法より炭水化物を多く残す。
- (2) 原木リグニンの50%を(Ⅰ)(Ⅱ)(Ⅲ)の方法によつて除去し、残留リグニンを漂白により除いた場合、パルプ収量は夫々(Ⅰ)70.0%, (Ⅱ)66.5%, (Ⅲ)61.0%及び(Ⅰ)0.8%, (Ⅱ)51.5%, (Ⅲ)42.7%であつた。この時パルプ(Ⅰ), (Ⅱ)のアルファセルローズは、原木のその約90%が回収されたがパルプ(Ⅲ)は約80%であつた。ペントザンはパルプ(Ⅰ)60~75%, パルプ(Ⅱ)60~65%, パルプ(Ⅲ)30~35%でウロン酸はパルプ(Ⅰ), (Ⅱ)では25~33%, パルプ(Ⅲ)は13~36%が残留した。
- (3) パルプ(Ⅰ)(Ⅱ)(Ⅲ)を夫々のリグニン含量の1.4倍量の塩素で漂白した場合、白色度(ブルフリット)はその順に91.1%, 87.0% 88.8% であつた。低温蒸解法と過酸化漂白によつて、クラフトセミケミカルパルプも可成りの白色度迄漂白可能である事を知つた。
- (4) パルプ強度は漂白によつて20~60%高くなり、比引裂度の外、蒸解法による相異は認められなかつた。未晒シラカシクラフトパルプと比較すると晒パルプ(Ⅰ), (Ⅱ)は比引裂度に於て等しく、他の強度性質は何れも40~50%大であつた。
- (5) パルプ(Ⅰ), (Ⅱ), (Ⅲ)のペントザン含量がパルプ強度に及ぼす影響は脱リグニンによる影響に較べ無視し得た。
- (6) 未晒及び晒パルプ中に残存するアルファセルローズ量及び晒アルファパルプの平均重合度は、パルプ(Ⅰ), (Ⅱ), (Ⅲ)の間に差を認められなかつた。
- (7), (Ⅱ), (Ⅲ)の蒸解中に除去されたヘミセルローズ部分は、ウロン酸に富む易溶性部分であろうと推察した。

Résumé

It was studied that the influences of the modes of digestions on the properties of the semichemical pulps prepared from Shirakashi (*Quercus myrsinaefolia* Blume) grown in Yakushima. Pulps retaining 50 % of their original lignin were prepared by the neutral sulphite semichemical process (I), the kraft semichemical process (II), and the acid sulphite semichemical process (III). The bleachabilities, the amounts of carbohydrates and the pulp strengths were compared respectively.

In the range of pulp yields 60-75 %, (I) produced the pulp containing lignin 2 % lower than (II) and 5 % lower than (III) at the same pulp yield and hence the pulp by (I) appeared to retain carbohydrates most of all.

When Shirakashi woods were 50 %-delignified by (I), (II) and (III)— The unbleached pulp yields: (I) 70.0 %, (II) 66.5 %, and (III) 61.0 %—and then fully delignified by the bleaching — the bleached pulp yields: (I) 50.8 %, (II) 51.5 %, and (III) 42.7 % —, alpha-celluloses were recovered about 90 % of that of original wood in both the pulp by (I) and (II) and about 80 % in that by (III). Pentosans were recovered 75-60 % in the pulp by (I) and 65-60 % in that by (II), but 35-30 % in that by (III), and uronic acids were recovered 33-25 % in the pulp by (I) and (II) and 36-13 % in that by (III).

The bleachings were carried out with total chlorine of 1.4 times as large amount as lignin contents in the pulps. The whiteness (Pulfrich) of the pulp by (I), (II) and (III) were 91.1 %, 87.0 %, and 88.8 % respectively. Combination of low-temperature-cooking with peroxide bleaching was found to be useful for the bleaching of kraft semichemical pulps.

Strengths of the bleached pulps except tear factors were found to be 20-60 % higher than those of the unbleached pulps. The differences of pulp strengths existing in the unbleached pulps were indistinguishable after bleaching. Breaking lengths, burst factors and folding endurances of all bleached pulps were found to be 40-50 % higher than those of unbleached Shirakashi kraft pulp. The tear factors of the bleached pulp by (I) and (II) were equal to the unbleached Shirakashi kraft pulp, but the unbleached pulps by (I), (II) and (III) were inferior to this pulp in all strength properties.

The effects of amounts of pentosans in these pulps on the strength properties were negligible as compared with the effects of lignin contents in them.

The amounts of alpha-cellulose remaining in the unbleached and bleached pulps, and

the average D.P. values of the bleached pulps by (I), (II) and (III) were equal.

Hemicelluloses removed in the semichemical pulping appeared to be uronic acid-rich parts of wood hemicelluloses, but it is not so in (III).

文 献

- (1) K. Kitao and T. Koshijima; "Wood Research" **13**, 139 (1954).
- (2) R. L. Harvin, G. B. Hills, Jr. C. W. Rothrock, JR. and W. J. Nolan; Tappi **33**, No. 7 338 (1950).
- (3) G. W. Rothrock, JR., and W. J. Nolan; Tappi **35**, 29 (1952).
- (4) E. L. Keller and J. N. McGovern; Tappi **32**, 400 (1949).
- (5) J. N. McGovern and F. A. Simonds; Tappi **36**, No. 9 385 (1953).
- (6) Karl, J. Biörkgvist, Sune Gastafsson and Leif Jörgensen; Svensk Papperstidn. **19**, 734 (1953).
- (7) Mark, W. Bray and Paul R. Eastwood; Paper Trade J. **19**, 57 (1930).
- (8) Semichemical Pulping Symposium; Tappi **35**, No. 6 40A (1952).
- (9) R. V. Bhat; Tappi **35**, 183 (1952).
- (10) Frederick C. Keeney; Tappi **35**, 555 (1952).
- (11) J. McK. Limerick; Tappi **35**, 297 (1952).
- (12) S. E. Hägglund; Svensk Papperstidn. **17**, 651 (1953).
- (13) J. N. McGovern; Tappi **33**, No. 10 487 (1950).
- (14) R. L. McEwen, F. R. Sheldon and D. H. Nelson; Tappi **34**, No. 5 193 (1951).
- (15) E. Hägglund; Chemistry of Wood p. 430 (1951).
- (16) H. Okada; 基礎纖維素化学 p. 832 (1947).
- (17) T. Koshijima and K. Kitao; "Wood Research" **13**, 150 (1954).