

人絹用パルプ用材並に人絹パルプの研究（第12報）

滿洲産並に北海道産シラカンバ蒸解試験

志 方 研 究 室

農 學 士 本 多 眞 一
四 方 虎 雄
出 野 文 之 進
萩 原 和 夫

目 録

第 壹 章 序 論

第 壹 節 緒 言	117頁
第 貳 節 樺樹類の植物學的分布状態	//
第 參 節 海外に於ける樺材紙料に關する研究	118
第 四 節 本邦産白樺材の紙料原木としての研究	//
第 五 節 北海道産並びに滿洲國産白樺の化學的組成	119

第 貳 章 曹達法紙料製造實驗

第 壹 節 實 驗 方 法	121
蒸解藥液の調製，蒸解方法，蒸解紙料漂白方法，研究方法	
第 貳 節 蒸解溫度一定なる場合に於ける蒸解時間効果	122
I. 北海道産白樺材紙料 II. 滿洲國産白樺材紙料	
第 參 節 蒸解時間6時間にて蒸解溫度効果	126
I. 北海道産白樺材紙料 II. 滿洲國産白樺材紙料	
第 四 節 蒸解時間1時間にて蒸解溫度効果	128
I. 北海道産白樺材紙料 II. 滿洲國産白樺材紙料	

第 參 章 酸性亞硫酸苦土法紙料の製造試験

第 壹 節 緒 言	131
-----------	-----

第 貳 節 酸性亞硫酸苦土法紙料の製造	131頁
蒸解液の調製, 蒸解實驗, 紙料の漂白	
第 參 節 蒸解時間の製造紙料の品質に及ぼす効果	132
I. 北海道産白樺材紙料 II. 滿洲國産白樺材紙料	
第 四 節 亞硫酸苦土紙料に對する考察	135
第 四 章 酸性亞硫酸石灰法紙料の製造試験	
第 壹 節 緒 言	136
蒸解液の調製, 蒸解方法, 漂白方法	
第 貳 節 蒸解最適温度の測定	137
I. 北海道白樺材紙料 II. 滿洲國産白樺材紙料	
第 參 節 高温に於るけ蒸解時間の効果	140
I. 北海道産白樺材紙料 II. 滿洲國産白樺材紙料	
第 五 章 二段漂白方法の效果に就きて	
第 壹 節 緒 言	142
第 貳 節 蒸解及び階段漂白	〃
I. 北海道産白樺材紙料 II. 滿洲國産白樺材紙料	
第 六 章 亞硫酸紙料製造原料としての白樺材 の價值及白樺材紙料の將來	
第 七 章 硝酸法紙料の製造試験	
第 壹 節 緒 言	147
第 貳 節 硝酸法紙料の製造	148
硝酸處理, アルカリ蒸解及漂白仕上	
I. 北海道産白樺材紙料 II. 滿洲國産白樺材紙料	
第 參 節 漂白工程の製造紙料に對する効果	150
I. 北海道産白樺材紙料 II. 滿洲國産白樺材紙料	
第 四 節 硝酸法に就いての結論	153
第 八 章 總 括	
文 獻	154

補 遺..... 155

α—纖維素中に残存し來るペントーザンに就て

I. 緒 言

II. 一般紙料中のα纖維素中に入り來るペントーザン

III. 結 語

第 壹 章 序 論

第 壹 節 緒 言

植物體の組織中には纖維素を含有し且つ、纖維素は植物體組織構成の重要物質にして、纖維を含有する植物組織は悉く採取して紙料となし得べしと雖も、纖維の分離抽出す方法並びに使用植物體の供給源の狀態に依り、難易の程度を異にす。古來紙料と稱すれば製紙用紙料に限定せられたるが文化の進歩と共に古來使用せられ來れる製紙用原料に不足を告ぐるに到れるに、加へて機械抄紙術の進歩發展は更に原料難に拍車を加ふるに到れり。彼の歐洲大戰時に於ては本邦に於て製紙用紙料の原料難に遭遇せるも、其大戰後に到りて駭々乎として發達躍進せる人絹工業は更に多大の原料を必要とするに至り、殊に人絹用パルプは從來の製紙用紙料よりも純粹化を必要とし、猶紙料の性質につき物理的條件を求むるが故に紙料に關する研究は一層重要化せり。

而して、從來紙料用原料として木材を利用する際には主として針葉樹を研究對照とせるも、最近に到りては針葉樹のみにては不足を告ぐるに至り硬材（闊葉樹）を考慮する必要を主ぜり。然れども硬材は製紙用紙料をして採用する場合は纖維は短小たるが故に之を單用するは困難にして針葉樹パルプに混用して製紙するを常とす。又人絹用紙料としては纖維短きに依り人絹製造用操作上稍困難を伴ふとせられたるも、かかる操作上の困難事も適宜なる處理に依り豫防せらる可く從つて硬材製化學紙料も亦用途に於て廣汎に亘れる前途を有するものと稱し得可し。

第 貳 節 樺樹類の植物學的分布狀態

カバは樺木科カバ屬（Betula）に屬し、其生育圈は溫帶より寒帶に亘りて廣く分布す。從來は用材としての價值は少なく、一般には森林中に栽植せる天然生林木を伐採利用する外滿洲に於ては主として薪炭材として使用せられつつあり而も滿洲に於ては樺樹は闊葉樹中其大の蓄積を有す、今カバ屬の本邦産及外國産のものを掲出せば第壹表、第貳表の如し。

第 参 節 海外に於ける樺材紙料に関する研究

歐米に於ては針葉樹材を以てする紙料製造に關する研究と同時に闊葉樹（又は硬材）の研究行はれ、今より約20年前に開始せられ、文獻的に發表せられ、研究時期を完全に經過し、今や工業化されつゝあり歐洲白樺パルプは既に輸入せらるるに至りぬ。

今、此處に詳細なる記述を略し R. S. Kellog 氏（1923年、大正12年）が其著述 "Pulp wood and Wood Pulp in North America., 1st Ed." に述記せる數値を第参表に表示す。

第参表 米國に於ける樺材紙料製造試験

試験樹材		Paper birch (<i>Betula papyrifera</i> , Marsh)			Yellow birch (<i>Betula lutea</i> Michx. fill)		
樹材の特異性	比重	0.547			0.5457		
	纖維長	1.2 mm			1.5 mm		
	100立方呎の重量	34 封度			34 封度		
紙料の製造方法		亞硫酸法紙料	曹達法紙料	機械的木材紙料	亞硫酸法紙料	曹達法紙料	機械的木材紙料
收 入		1500 封度	1350 封度	300 封度	1590 封度	1360 封度	
製造せる紙料の特異性		漂白困難、纖維の強度小	漂白容易、纖維は柔軟	桃色に着色し、纖維短小、纖維の強度弱小	漂白容易、纖維の強度極弱小	漂白容易、纖維は柔軟	
		紙料は着色					
紙料製造の難易		紙料製造容易			紙料製造容易		
紙 料 の 用 途		僅 少	長纖維材料と混用高級印刷紙に	長纖維材料の充填用に	長纖維材料と混用高級印刷紙に	長纖維材料と混用高級印刷紙に	

1) 100 立方呎の試験材を蒸解して得たる數値を示す。而して紙料の性質も此試験に據る本表に掲出せる數値は下記の書誌に據る。

Royal S. Kellog ; Pulpwood and Wood Pulp in North America. First Edition, 1923, 102頁

本表中、用途の欄を参照すれば明白なる如く、樺樹製紙料は製紙用に使用せらるるも、其纖維長は短小なる缺點を有す。然れ共、製紙用原料たる他の長纖維紙料と混用すれば使用し得らる。又印刷用紙の抄紙等に際しては必需紙料たり。

要するに、科學的に紙料製造法を研究し、合理的に操業し、斯る操業に依り生産原價の低下を計りて始めて工業化の意義並びに價值を有するものなる可し。又斯る處置に依りてこそ他の樹材製紙料と對抗して市場に立ち得るものと思惟す。

第 四 節 本邦産白樺材の紙料原木としての研究

本邦に於て樺材を紙料原料として研究せるは、今より約20年前歐洲大戰に際して、製紙用紙

第貳表 外國産主要樺材一覽表

學 名	<i>Betula lenta</i> , L.	<i>Betula Nigra</i> , L.	<i>Betula alba</i> , L.	<i>Betula Vercosa</i> Ehrh.	<i>Betula papyrifera</i> , Marsh.	<i>Btulae Populifolia</i> , Marsh.	<i>Betula lutea</i> Michx. fill.
和 名	レンタカンバ	ニグラカンバ	アルバカンバ又は 歐洲白樺	フエルコーサカンバ	パピリフエラカンバ	パピリフオリアカンバ	ルーテアカンバ
英 名	Sweet birch, Black birch, Cherry birch, Mahogany birch, Mountain birch.	River birch, Red birch, Water birch.	Common birch, European birch, Silver birch,, White birch.	<i>Betula alba</i> Linnaes に同じ	Canoe birch, Paper birch, White birch.	White birch, Gray birch, Old-field birch, Paper-leaved birch.	Gray birch, Tall birch, Yellow birch.
獨 名	Hainbirke, Zuckerbirke, Kirchebirke	Schwarzbirke, Haarbirke.	Gemeine Birke, Haengebirke, Harzbirke, Raubbirke, Weissbirke.	—	Rachenbirke.	Pappölbirke.	Gelbbirke.
佛 名	Bouleau doux	Bouleau rouge.	Bouleau commun, Bouleau biole.	—	—	—	Bouleau janne
其 他 國 名	Abedul dulce (スペイン語)	—	Berk(蘭語), Birk(丁語), Bjork(典語), Beraza(露語), Bettula(葡語), Abedul(西語).	—	—	—	Abedul amarills (西語)
分 布	北 米 東 部	北 米 東 部	歐洲北部、亞細亞	歐洲及亞細亞	北米並に加奈太	北 米 東 部	北 米 東 部
用 途	家具、轆轤細工、桶船、車輛、椅子板。	木靴、牛軛、工藝品、轆轤等。一般樺材と異り腐蝕に對する抵抗力特に大なり。	家具、木靴、車輛用、桶、轆轤細工、枝條は籠、簍、樹皮、染料、鞣皮用	アルバカンバに同じ	靴型、ボビン、木釘、轆轤細工、張木細工、紙料製造、燃料、アメリカインディアンは獨木舟を造り家具を製作。	桶、簍等の籠、糸巻、靴の木釘、靴型、薪炭材。	家具、車輛用材、小箱、木槌、椅子底板、櫓、籠、床板、模型、柄。

原料の不足より研究を開始せられたるものにして、今見氏は大正六年にサイハダカンバ (*Betula Maximowiczii*, Rgl.) 並びにシラカンバ (*Betula japonica*, Sieb.) を原料として化学分析を行ひ同時に其繊維長を測定し第四表に掲出せる結果を得たり。

第 四 表

樹 名	繊維素含量	繊維 長	繊維 幅	長と幅の比
サイハダカンバ	62.37%	1.000 mm	0.018 mm	56
シラカンバ	58.39%	0.916 mm	0.019 mm	48

（本表は今見氏（札幌農林，大正6，第9巻，397—415）に據る）

其後、森岡、山近兩氏は大正10年に、北海道産及樺太産樹材の製紙原料として研究し、朝鮮産滿洲白樺 (*Betula Mandshuria* Nakai.) の紙料原木としての價值を研究し、第五表に掲出せ

第 五 表

樹 名	繊維素(%)	エーテル抽出分(%)	比 重	繊維 長	繊維 幅	長と幅との比
滿洲白樺	57.95	3.08	0.52	1.12 mm	0.026 mm	43

（本表は森岡、山近兩氏（林學，大正10，第9巻，1—6）に據る）

る結果を得、同時に、針葉樹材を以て實驗せる結果に比較檢し、針葉樹材と何等遜色なく、紙料原木として應用さるゝ可能性を有すと結論せり。

更に其の後、辻氏、其他の分析的研究はあれ共此處に記載するを省略す。（文献欄参照）

最近に於ける本邦繊維工業の急激なる發展、特に人造絹糸及人造纖維工業の發展は從來の如く針葉樹材を給源とする紙料のみにては其需要を満たし得ず、著者等は從來等閑視されたる潤葉樹の利用に着目し、研究對象として白樺材を資料として實驗を施行し、其工業的價值を究明せんと企圖せり。

第 五 節 北海道産並びに滿洲國産白樺の化學的組成

1. 分析試料の調製 分析使用樹材は後述の紙料蒸解用材と同一なれば、可檢樹材の樹齡、生育地等の記載は略す（詳細は後報「白樺材の近似分析に就ての考察」に記す。）

蒸解用材を約 1 cm の厚さに輪切りし、剝皮後帶鋸を以て薄板に鋸斷し、指を以て小片に破碎し、最後に Willey 氏型粉碎機に依り粉末となし、全試料を40篩目を通過せしめ、其の中40篩目——60篩目の間の粒子のものを分析に供せり。分析試料粒子の粗細は分析結果に効果あるが故に詳記す。

2 分析方法 本分析を施行せる當時は未だ研究室に於て一定の分析様式を採用せざりし頃に

して次記の書籍を参考に實驗を施行せり。

厚木氏：パルプ及紙

安藤，田中兩氏：化學工業試驗法，中卷

三浦，西田兩氏：木材化學

Schorger; Chemistry of Cellulose & Wood.

Dorée; The Method of Cellulose Chemistry.

Schwalbe, Sieber; Betriebskontrolle in der Zellstoff-u. Papierindustrie.

3. 分析結果 試料の分析結果は第六表中に記入せる通りなれ共同時に本邦産硬材並びに滿洲國産硬材とを比較對照せしめたり。

第六表 蒸解用樹材の比較分析表

成分	可木材	北海道産 白樺材 (%)	滿洲國産 白樺材 (%)	滿洲國産硬材18種樹材の組成 ¹⁾			本邦産硬材 2) 51種の樹 材の組成 (%)
				最高値%	最低値%	平均値%	
冷水抽出物		0.74	1.23	5.07	0.95	2.18	—
熱水抽出物		2.09	2.04	11.35	2.04	4.43	3.11
苛性曹達抽出物		17.96	16.77	42.53	16.32	26.57	18.97
酒精ヘンゾール (1:1)抽出物		3.21	2.02	6.62	1.50	3.54	—
全纖維素		57.62	58.17	62.23	48.79	55.80	57.70
α-纖維素		40.23	38.22	51.26	20.84	40.04	43.89
β-纖維素	}	17.39	19.94	22.62	3.00	7.32	5.09
γ-纖維素				16.84	4.40	8.34	8.72
ペントーザン		26.09	26.54	26.57	15.30	20.91	22.91
マンナン		—	—	1.47	0.00	0.69	—
ガラクトン		0.64	0.62	2.56	0.05	0.81	0.57
木質		18.84	19.20	36.62	18.55	25.31	23.04
メトオキシル		6.28	7.31	7.31	4.62	5.96	—
粗蛋白質		0.64	0.54	0.66	0.08	0.41	1.15
灰分		0.45	0.41	1.43	0.25	0.60	0.37
CH ₃ O木質		33.33	38.09	38.07	23.34	27.11	—
全纖維素中							
α-纖維素		69.82	65.72	83.13	41.46	71.76	76.07
β-纖維素	}	30.18	34.28	39.70	5.03	13.11	8.83
γ-纖維素				33.49	4.87	14.95	15.11
木質中							
メトオキシル		21.61	20.61	—	—	—	—
灰分		0.54	0.47	—	—	—	—

1) 三浦，西田共著：木材化學（昭和13年版）74頁

2) 同上 63頁

白樺材の近似分析に就て詳細なる検討は他日に譲るとし、單に從來の結果と比較吟味すに纖維含有量は既述の今見氏、森岡、山近兩氏の結果と略一致するを知る。

硬材として、平均分析値より見れば、特に相違の大なるはペントーザンの著大なる事實並びに本質の含有率低き點、更に原木中のメトオキシルの含量多く、其の含量と木質との比は著大なる點等なり。

第 貳 章 曹達法紙料製造實驗

第 壹 節 實 驗 方 法

蒸解用材、切片（チップ）は第壹章に既述せるものを使用せるものなれば再記せず。

蒸解藥液の調製 市販の通常の鱗片狀苛性曹達を蒸溜水に溶解し使用したるも、使用前に豫め NaOH 、 Na_2CO_3 の含有率を滴定法に依り測定したるに、此際調製したる藥液の組成は

NaOH 6.47%

Na_2CO_3 0.16%

なり。

蒸解方法 切片（風乾）100 g を取り、ビーカーに收め、上記苛性曹達蒸解液 400 c.c.（原木に對して Na_2O として25%使用）を注加して耐壓釜内に入るも、釜内の加熱を一樣ならしむる爲めに、加熱水として2立をビーカーの外部に注加せり。然るに初期の實驗に於てはビーカーを重ね合せたる爲めに蒸解結果は思しからざりし故に、考慮の上特別に圓筒狀硝子ビーカーを作製し釜内に併立せしめて好結果を得たり。

煮沸の加熱は電熱に依り、最初は極く緩漫に加温し90分——100分（1.5時間——1時間40分）にして最高温度に到達せしむ。然る後電熱裝置附屬の加熱の調節用抵抗を加減し可及的完全定温に保持して蒸解を施行せり。勿論蒸解曲線を出せば充分なり。

而して、所要煮沸時間を経過せる後に於て、加熱を停止し、釜内の壓力を低下せしめ、釜内の温度を 90°C 前後に低下するを待ちて、釜を開きて蒸解物を搬出し、ブフナー氏漏斗に晒木綿を布きて濾別し、蒸解液を分離し、更に水道水を以て迅速に水洗し、蒸解材に附着せるアルカリ及不純物を洗滌除去す。

蒸解紙料漂白方法 前記水洗離解せる未漂白紙料は10%水溶液として水中に懸垂せしめ、これに豫め調製し置きたる5%漂白粉溶液（有効鹽素5%を含有）を添加し、漂白處理液中に於て有効鹽素0.5% となる様にし、よく攪拌後3時間放置し、直ちに濾別す。本操作をば2回反復して完全に漂白す。斯る漂白紙料は水道水にて水洗を完全に施行し附着せる石灰を可及的完

全に除去す。

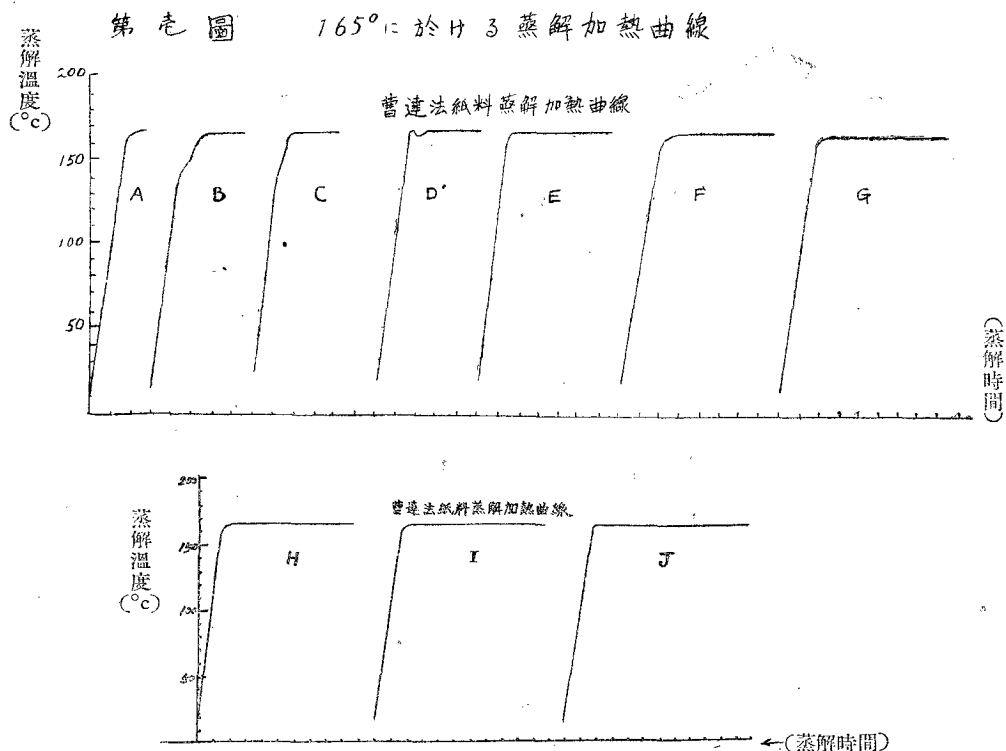
水洗後は、乾燥し、密栓を施し壺中に保存し分析用に供す

研究方法 既述せる蒸解薬液の濃度、蒸解薬液の量は大體に於て、從來潤葉樹の曹達法紙料蒸解方法として一般に認容され來たれる規準なるが故に、次ぎの貳案を作成し、蒸解實驗を施行せり。

第 貳 節 蒸解溫度一定なる場合に於ける蒸解時間効果

從來の文獻に現はれたる硬材曹達法紙料蒸解溫度を參酌して、 165°C を最高蒸解保持溫度として、蒸解時間を変更せる場合の効果を探求せり。

本蒸解實驗に於ける蒸煮曲線は第壹圖に圖示するものにして、其の場合に於ける蒸解紙料の分析結果及其比較圖は夫々第壹表、第貳表及第貳圖、第參圖なり。



蒸解結果を述ぶるに當り、最初に考慮に入る可きは、本報告に於て見らる如く同一樹種材を以て蒸煮し、紙料を調製するに際しても樹材の產地、樹齡、該樹材の立地狀況に依りて相異す。

第壹表 北海道産白樺より製造せる紙料の性質

蒸煮條件		收 入		製 造 せ る 紙 料 の 化 學 的 性 質										
温 度	時 間	收 率 (%)	一立方 米に對 する收 入(kg)	水 分 (%)	α -纖維 素 (%)	β -纖維 素 (%)	γ -纖維 素 (%)	α -纖維 素中の 灰分 (%)	紙料中 の灰分 (%)	メトオル キシルン (%)	リグニ ン (%)	ペン ト ー ザ ン (%)	鋼 質	漂白損 失 (%)
165°C	1	38.63	227.9	22.47	90.69	5.51	3.80	0.42	0.67	0.38	3.09	20.78	0.88	5.20
"	2	45.25	266.9	14.10	88.86	8.42	2.72	0.20	0.57	0.56	3.42	19.64	0.93	4.98
"	3	44.04	259.8	12.61	87.17	10.04	2.79	0.26	0.65	0.49	2.24	18.02	0.89	3.98
"	4	45.07	265.9	12.03	88.10	9.02	2.88	0.51	0.97	0.39	—	18.27	1.10	5.46
"	5	44.71	263.7	7.57	85.82	8.40	5.78	0.63	1.98	0.25	—	24.78	0.67	
"	6	39.61	233.6	7.16	82.61	13.02	4.37	0.68	2.87	0.17	—	20.58	0.60	
"	7	39.32	231.9	7.00	82.86	12.46	4.68	0.99	1.94	0.36	—	19.90	0.68	
"	8	40.42	238.4	9.64	84.42	16.00	0.	1.47	2.09	0.28	—	16.16	0.64	
"	9	41.35	243.9	9.33	84.56	14.70	0.74	1.61	2.22	0.29	—	18.21	0.56	
"	10	37.83	223.1	6.03	86.13	12.84	1.03	2.98	3.25	0.32	—	22.61	0.65	

第貳表 滿洲國産白樺より製造せる紙料の性質

蒸解條件		收 量		紙 料 の 化 學 的 性 質									
温 度	時 間	收 率 (%)	一立方 米に對 する收 量(kg)	水 分 (%)	α -纖維 素 (%)	β -纖維 素 (%)	γ -纖維 素 (%)	α -纖維 素中の 灰分 (%)	紙料中 の灰分 (%)	メトオキ シルン (%)	リグニ ン(木 質) (%)	ペン ト ー ザ ン (%)	漂白損 失 (%)
165°C	1	49.21	290.3	10.59	89.44	7.82	2.74	0.23	0.59	0.65	4.96	0.96	16.60
"	2	50.04	295.2	24.43	88.24	8.93	2.83	0.27	0.69	0.63	4.41	1.01	19.03
"	3	48.29	284.9	12.80	86.66	11.20	2.14	0.54	1.00	0.47	3.32	0.51	17.10
"	4	49.24	290.5	12.78	85.71	11.42	2.87	0.61	1.10	0.45	3.39	1.1	17.98
"	5	43.60	257.2	7.34	83.44	10.26	6.30	1.69	3.35	0.20	3.10	0.67	15.71
"	6	42.84	252.7	7.53	83.34	10.86	5.80	0.60	1.62	0.14	2.67	0.86	14.36
"	7	40.06	236.3	7.39	80.92	10.46	8.62	0.63	1.48	0.13	0.23	0.56	15.62

前記の第壹表，第貳表，第貳圖，第參圖を参照すれば明なるが，今此處に分析結果に於て述べれば次の如し。

I 北海道産白樺材紙料

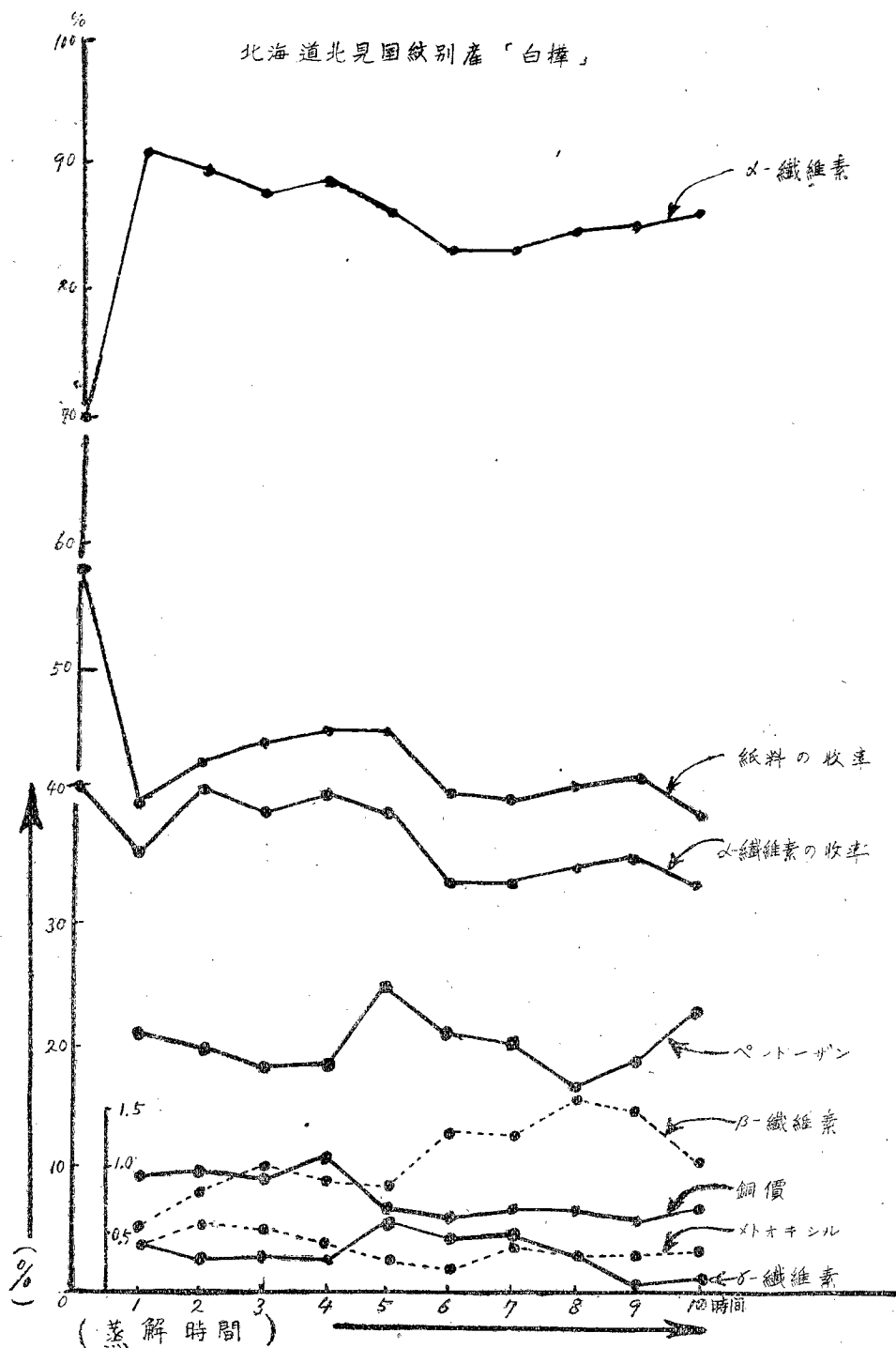
紙料の收率は，蒸解時間5時間迄漸増し，次いで漸減の傾向を見る。更に纖維素は6時間迄は漸減し行き，其後に僅に漸増す。ヘミセルローズのペントーザンは蒸解に依り一定の離脱の傾向も現はれずして，従つて， β -纖維素及 γ -纖維素にも此の關係は見られざりき。其の爲め，メトオキシルンも亦同様にして蒸解効果を見る能はず。

II 滿洲國産白樺材紙料

北海道産白樺とは全く異りて，蒸解効果を見るを得たり，即ち，紙料の收率は蒸解1時間49.21%より蒸解時間7時間の40.06%まで漸減の経過を辿り， α -纖維素の亦89.44%より80.92%まで漸減して α -纖維素の收率と紙料の收率とはよく平行的關係となり減少す。而して，ヘミセ

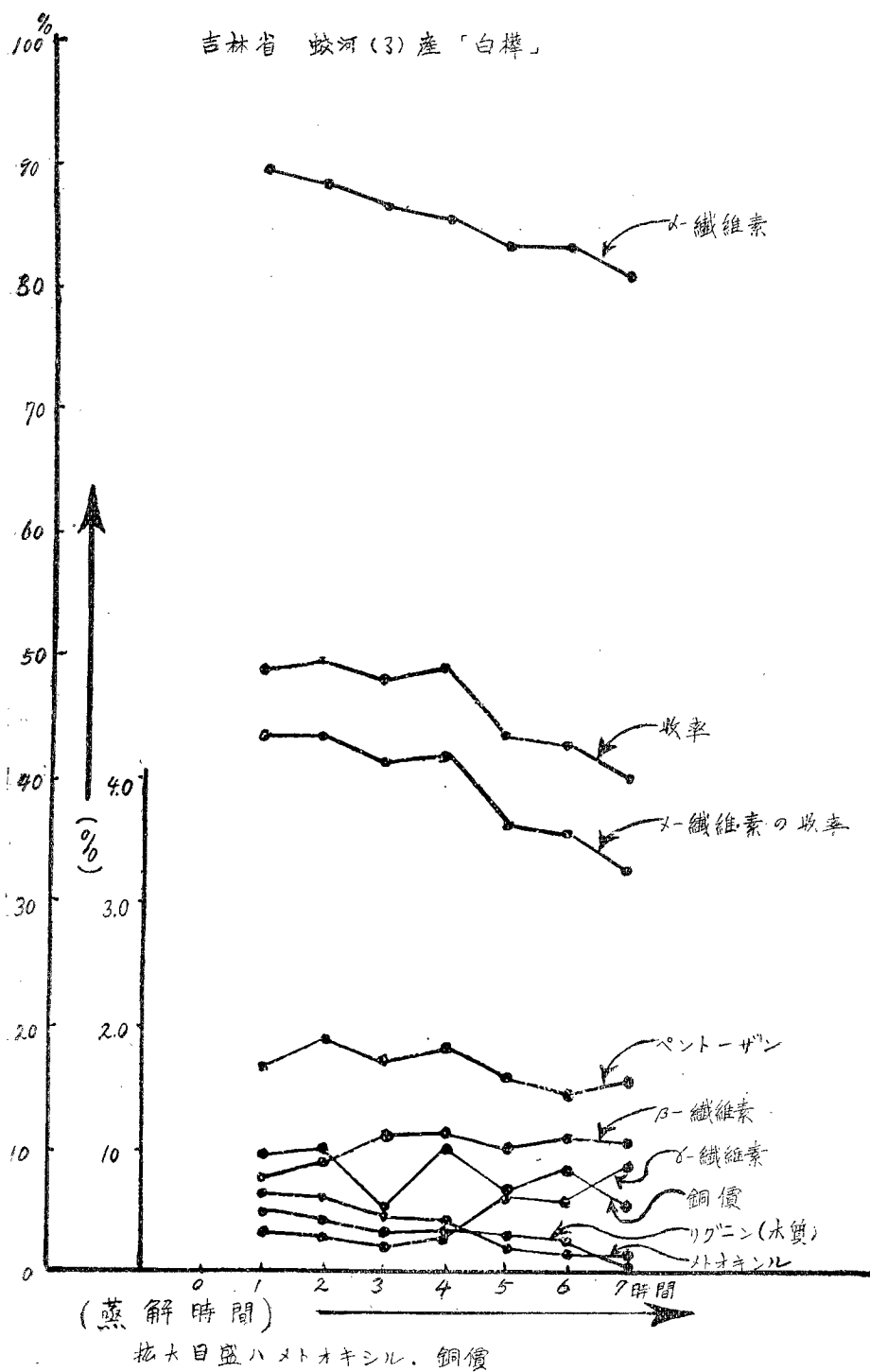
第貳圖 北海道産白樺製紙料の性質變化

北海道北見国紋別産「白樺」



上表中 銅價 メトキシシルハ左下ノ拡大目盛ニ依ル

第 参 圖 満洲國産白樺製紙料の性質変化



ルローズたるペントーザンは蒸解時間と共に漸減すれ共 β -纖維素は逆に漸増し γ -纖維素は蒸解時間と共に著増す。銅價に於ては大體に減少の傾向となり、リグニン、メトオキシルは漸減す。

此等兩種の白樺材に於て、共通的傾向を認め得ざりしが、唯本實驗に於て、從來と相異せる事實は僅に1時間の蒸解に依りて易離解性、易漂白性紙料を製造し得る事實なり。

第參節 蒸煮時間6時間にて蒸煮温度効果

從來、蒸煮時間は硬材に對しては6時間を必要とされ又蒸解温度も 165°C 附近を要するものとされたれ共、其温度効果を知らんとして本實驗を行へり。即ち、 140° 、 160° 、 165° 、 180° 、温度に於て蒸解せり。紙料の分析結果は夫々第參表、第四圖等に掲出す。次に、其分析結果に於て吟味すれば次の如し。

第 三 表 蒸 煮 温 度 の 影 響

(I) 北海道産白樺

蒸煮條件		收 量		製 造 せ る 紙 料 の 化 學 的 性 質											
温度	時 間	收 率 (%)	1立方 米に對 する收 量 (gk)	水 分 (%)	α -纖維 素 (%)	β -纖維 素 (%)	γ -纖維 素 (%)	α -纖維 素中の 灰分 (%)	紙料中 の灰分 (%)	α -纖維 素中の ペント ーザン	メト オキシ ル	リ グ ニ ン	ペント ーザン	銅 價	漂白損 失 (%)
140	6	43.39	256.0	9.36	78.54	12.30	8.83	0.33	1.03	9.09	0.18	0.65	17.36	8.44	16.29
150	6	47.72	281.5	8.07	82.08	7.30	10.63	0.39	1.28	7.11	—	—	21.54	1.16	—
165	6	39.61	233.6	7.16	82.61	13.02	4.37	0.68	2.87	5.72	—	—	20.58	0.60	—
180	6	31.33	184.8	7.06	69.61	18.45	11.94	1.29	2.16	2.70	—	—	12.54	0.61	—

(II) 吉林省産白樺

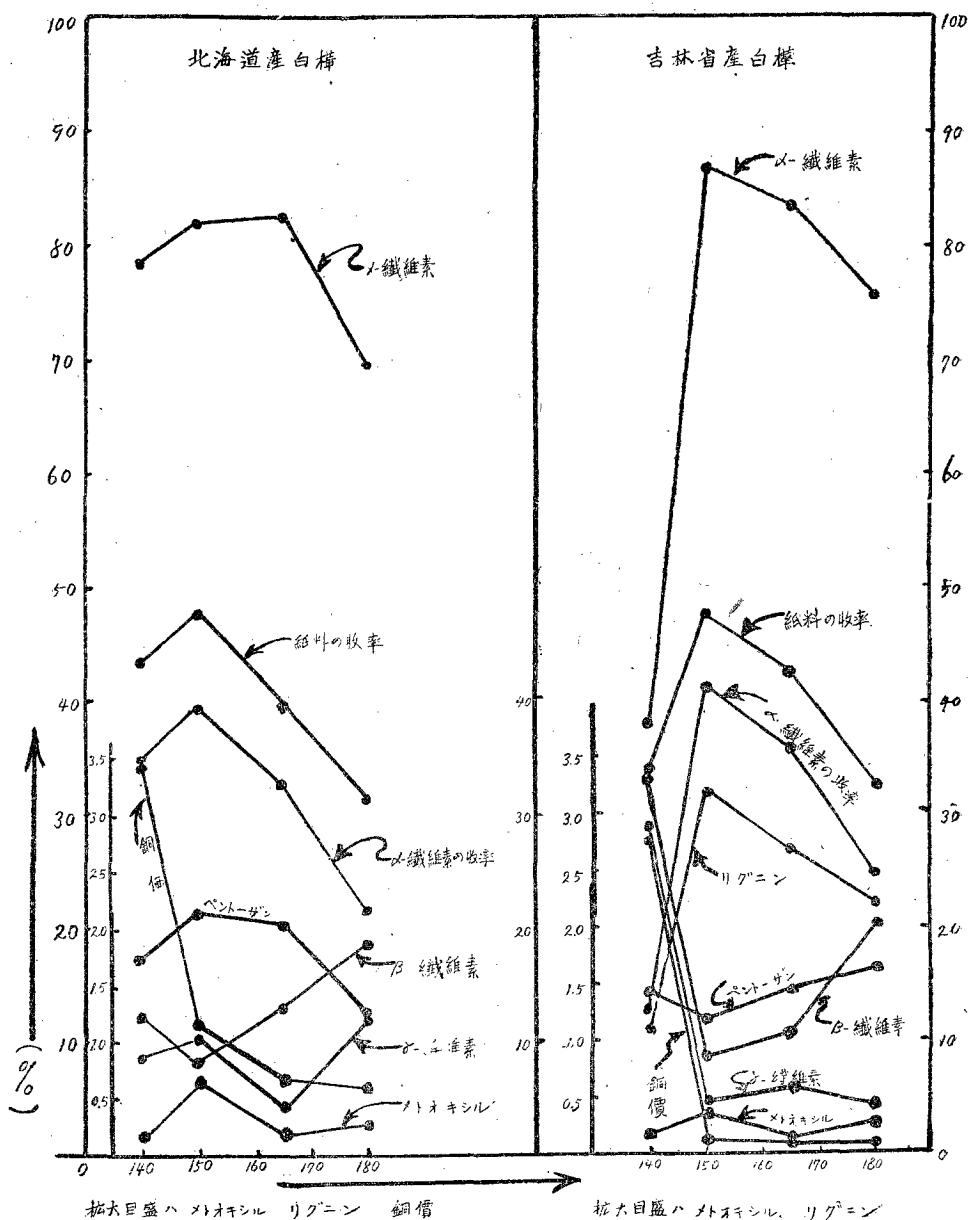
140	6	34.04	200.6	10.29	37.82	33.00	27.75	0.76	1.43	—	0.17	1.11	14.22	28.86	39.72
150	6	47.63	281.0	8.56	86.71	8.63	4.66	0.58	2.60	—	0.36	3.20	11.81	1.00	—
160	6	42.84	252.7	7.53	83.34	10.85	5.80	0.60	1.62	—	0.14	2.67	14.36	0.86	—
170	6	32.77	193.3	7.32	75.54	20.23	4.23	1.25	2.24	—	0.26	2.20	16.44	0.87	—

1 北海道産白樺材紙料

紙料の收率は 140°C に於ては却つて減少し、 150°C に於て最高となり、次いで温度の上昇と共に顯著なる直線的減率を見る。 α -纖維素は 165°C までは 140°C の78.54%より82.61%まで漸昇し、 180°C にては急降して69.61%となる。 β -纖維素は 140°C の12.30%より 150°C の7.30%に一度減少するも、次いで温度の上昇と共に上昇して 180°C に於ては18.45%に増大す。次に γ -纖維素にありては温度に對する効果は明確ならず。メトオキシルも亦同様なり。

銅價は蒸解温度の上昇と共に 140°C の 3.44 より 180°C の 0.61 までに顯著なる低下を見る。
ヘミセルローズのペントーザンは 140°C の 17.36%より 150°C の 21.54%に上昇し、其後は

第四圖 蒸解條件 { 最高温度 6 時間
温度変化の状況



次第に低下の傾向を辿りて 12.54%となる。

全成分よりせば、紙料収率の増減と繊維素の回収率は全く比例するを知り、 α -繊維素の収率の減少と共に β -繊維素は増量し、逆に銅價は減少するを知れり。

Ⅱ 滿洲國產白樺材紙料

紙料の収率は 140°C にては 34.04%なるが、150°C にて最大にして 47.63%、其後は蒸解温度の上昇と共に収率は低下し 32.77%となる。 α -繊維素も亦同様の關係を有し 150°C に於ては最高 86.71%を含有す。 β -繊維素は 140°C に於ては 33.0%なれ共、150° に於ては一度減少し 8.63%となり、次いで温度の上昇と共に増量を來たし 180°C にては 20.23%なり。 γ -繊維素は温度の上昇と共に大體に減少す。銅價は 140°C にて最大 28.86 にして温度と共に減少し、180°C、0.87 となる。木質(リグニン)に就ては 140°C にては 1.11%、150°C にて最高 3.20 となり、温度の上昇と共に減少して 2.20%となる。ヘミセルローズの ペントーザンは 140°C の 14.22%より 150°C に於て最低 11.81%にして、其後にありては蒸解温度の上昇と共に増量す。

以上滿洲材にありては收量と α -繊維素の關係は大體に比例し、 β -繊維素、ペントーザンは温度に比例して増大するも、 γ -繊維素、銅價は逆に低下す

要するに、北海道材、滿洲國材に共通する事實は、温度の上昇と共に收量は減少し來り、其理由は高温に於ては繊維素のアルカリに依りて破壊せらるゝ爲めにして、其破壊作用は製造せる紙料中のペントーザン、銅價、 β -繊維素、 γ -繊維素等の状態よりすれば、蒸解に使用せる藥劑の蒸解中に削片(チップ)に浸透後の加水分解に依るよりも、削片の外部即ち、アルカリ液と接觸する削片の界面部ならんと推定さる。而して、本實驗事實よりすれば、本節に記載せる如き蒸解方法に依りては品質良好なる紙料を得るは困難なるを知る。

第四節 蒸解時間一時間にて蒸解温度の效果

以上記述せる實驗に依りて推知し得られる如くに、最高蒸解時間を 1 時間とせるものが紙料の性質最も優秀なり。故に其最適條件を決定する爲めに、蒸解温度を比較検討せり。此の場合に採用せる蒸解温度は 158°C、165°C、180°C にして、分析結果は夫々第四表、及第五圖に掲出す。

第四表 蒸煮温度の製造紙料への効果 I 北海道白樺

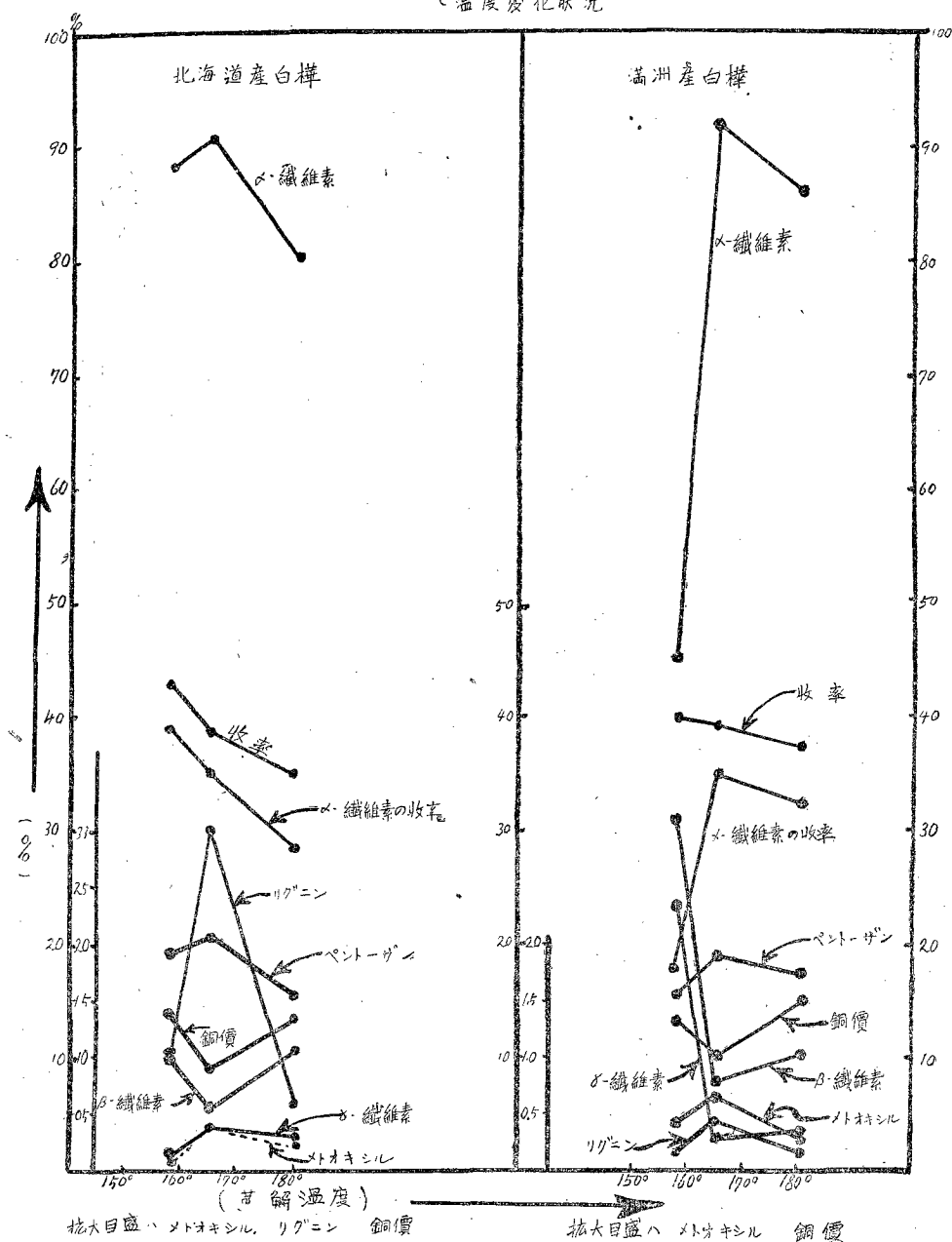
蒸煮條件		收 量		製 造 せ る 紙 料 の 化 學 的 性 質											
温度	時 間	收 率 (%)	1 立方 米に對 する收 量 (kg)	水 分 (%)	α -纖維 素 (%)	β -纖維 素 (%)	γ -纖維 素 (%)	α -纖維 素中の 灰分 (%)	α -纖維 素中の ペント ーザン (%)	メ ト キ ル	リ グ ニ ン	ペント ーザン	銅 價	紙料 中の 灰分 (%)	漂白損 失
158°	1	42.90	206.9	8.92	88.10	10.84	1.39	0.17	9.64	0.18	1.04	19.02	1.36	0.65	—
165°	1	38.63	227.9	22.47	90.67	5.51	3.80	0.42	8.64	0.38	3.09	20.78	0.88	0.67	5.20
180°	1	35.07	253.1	8.97	80.11	16.69	2.86	0.36	16.85	0.22	0.61	15.22	1.33	0.50	—

II 満洲國産白樺

158°	1	39.85	235.1	10.43	44.91	30.97	23.46	0.66	—	0.40	1.15	15.42	1.31	1.06	28.33
165°	1	39.11	229.6	10.59	89.44	7.82	2.74	0.23	—	0.65	4.41	19.03	1.01	0.59	—
180°	1	37.63	222.0	10.27	86.16	10.10	3.24	0.41	—	0.29	1.46	17.45	1.49	0.00	9

第五圖

蒸解條件 { 最高温度 / 時間
温度変化状況



I 北海道産白樺材紙料

紙料の収率は蒸解温度高温となると共に低下し、158°C にありては 42.9% なるに、165°C にては 38.63%，180°C にては 35.07% となる。α-纖維素は 158°C にては 88.10%，165°C にては最高 90.69%，180°C に至れば 80.11% に低下す。α-纖維素の収率は温度に比例して低下す。β-纖維素は 158°C にて 10.34%，165°C にては最低値 5.51% なるも、180°C に於ては 165°C の約 3 倍量たる 16.69% となる、γ-纖維素は 165°C に於て最大値 3.80%，158°C の 1.39% 及び 180°C の 2.86% を見れば温度の上昇と共に漸増する傾向を有す。メトオキシルは 158°C にては 0.18%，165°C にて 0.38%，180°C にて 0.22% なれば、大體に高温程上昇傾向を有す。木質(リグニン)は 158°C にて 1.04%，165°C にて 3.09% と増大すれど、180°C にては 0.61% に減少す。ヘミセルローズのペントーズンは 158°C の 19.02% より 165°C の 20.78% に増加し、180°C では 15.22% に低下す。銅價は 158°C 及 180°C では殆ど同一なるが、165°C は最低値 0.88 を示す。

全成分に對する共通した傾向は高温の處理に依りて、收量は次第に減少する事實にして、銅價、β-纖維素は同一の影響を有し、又メトオキシル、γ-纖維素も同じ効果を有す。

II 滿洲國産白樺材

紙料の収率は温度に比例的に減少し來たり、α-纖維素は異狀的に低値なるも、165°C に於て最高値 89.44% となり、180°C にて再び低下し、斯る關係は α-纖維素の収率に於ても亦同様なり、β-纖維素は 165°C に於て最低値 7.82% なれ共、180°C にては 10.10% と温度上昇に伴ひて減少す。γ-纖維素も β-纖維素と殆ど類似の傾向を有す。メトオキシルは 165°C に於ては最高値 0.65 なるが 180°C に於て 0.29% にて 158°C の 0.40% より少し。木質(リグニン)は 158°C にて 1.15%，165°C は 4.41% にて最高と雖も、180°C の 1.46% を考慮すれば、蒸解温度と共に増量するものと思はる。ヘミセルローズのペントーズンは 165°C に於て最大値 19.03% を有するも、總體的には温度の上昇と共に漸増するものと思はる。

全成分よりすれば、α-纖維素に於ては北海道産白樺とは異なるも、紙料の収率は大體相似し、其他銅價と β-纖維素、メトオキシルと木質(リグニン)は類似的傾向を有す。

要するに、以上の實驗結果よりすれば、165°C に於て 1 時間蒸解する方法を以て最適條件とさる。斯る紙料は勿論其の化學的性質をば第五表に表示せる人絹製造用高級紙料の規格と比較せば好適ならざるは明白なり。

然れ共、斯る曹達法紙料の如何なるものかに就きて、岡田元氏考案の硝酸纖維素を製造し其

第五表 一般人絹製造用紙料規格

成 分	含量 (%)
α -繊維 素	85—90
β -繊維 素	2—5
半 纖維 素	10—14
10%苛性加里抽出分	18
銅 價	1.75—3.00
灰 分	0.1—0.3
エーテル抽出分	0.3—0.7

の粘度を測定せり、其測定結果に就きては次の第六表に掲出す。

第六表に掲出せる結果よりせば市

販人絹用パルプ Solka の粘度よりも過少にして人絹用紙料としては尙考慮の餘地を有す可し。

更に、曹達法に於ける蒸解薬剤の價格より来る生産原價の點を顧慮せんか、後述するが如き他の方法有利ならんと思はる。

第六表 岡田氏法に依る硝化紙料の粘度

I 硝化時間 2 時間 (20° Cにて測定)

材 料	1 % 溶液	0.5% 溶液
棉	—	8分44秒
Solka (市販人絹パルプ)	14分6秒	1分14秒
白樺, 北海道(165°, 1時間)※	2分20秒	21秒
白樺, 満洲國(165°, 1時間)※	11分48秒	51秒

※ 完全含有。一部に溶解せずし。

II 硝化時間 3 時間 (測定温度 20° C)

材 料	0.5 % 溶液
棉	3分27秒
Solka (市販人絹パルプ)	44秒
白樺, 北海道産 (165°, 1 時間)※	38秒
白樺 満洲國産 (165°, 1 時間)※	48秒

第 三 章 酸性亞硫酸苦土法紙料の製造試験

第 一 節 緒 言

一般に亞硫酸紙料と稱せられるものは、酸性亞硫酸石灰又は酸性亞硫酸苦土液を使用して蒸煮し製造せるものなり。然るに亞硫酸基と結合する金屬基に依りて其解離恆數、溶解度等物理化學的に蒸煮反應を異にし、従つて製造せる紙料の品質にも亦影響するは當然なり。依つて亞硫酸法紙料製造に際しては「亞硫酸苦土法」及「亞硫酸石灰法」とに分ちて實驗結果を報告す。

第 二 節 酸性亞硫酸苦土法紙料の製造

蒸解液の製造 煅燒性苦土を水中に懸濁し置き、これに亞硫酸瓦斯を通じ、酸性亞硫酸苦土液を調製し、次いで溶解せる SO_2 瓦斯は滴定法に依り分析す。本實驗に使用せる蒸解液の組成は次の如し。

MgO 1.0%

全 SO_2 6.6%

蒸解實驗 曹達法紙料製造に使用せると同一の切片を使用し、先づ、風乾保存せる切片 100g を秤取し、これを硝子製圓筒に移し、更に蒸解液 1 立を注加し、耐壓釜中に併立し最後に外部に加熱水 400cc. を注ぎ加熱準備を終つて翌朝より蒸解す。

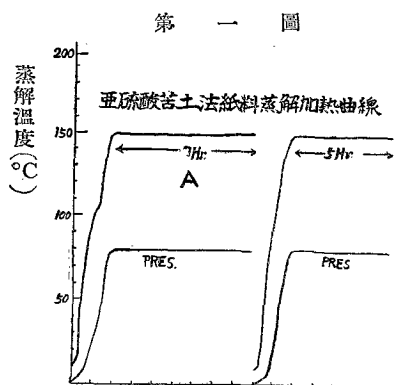
亜硫酸法に於て金屬基として石灰以外のアンモニヤ及苦土を採用せる場合ひは蒸煮は一段蒸煮にて充分なる事は既に一般に認識せられたるものなり。而して如何なる條件の下に蒸解を施行するかは其際に材料として使用する樹材に依りて決定せらる

本報告に於ける實驗にありては最高温度、 150°C に致らしむる時間を1時間55分とし其後所要温度に保持し、所要解時間を経過せる時加熱を中止し、放冷せしめ、放冷後蒸解物は取り出し、水冷し可及的速に可及的完全に蒸解せる紙料中に残存する廢液を溶出せしむ。

紙料の漂白 水洗紙料の漂白は既述の曹達法紙料の漂白法に準據し同一要領を以て施行せり。漂白操作を終り、精製せられたる紙料は迅速に水洗し過剰の漂白劑を水洗除別し、水洗後はよく水を切り室温にて乾燥せしむ。分析に際しては、乾燥後細粉して試料瓶中に保存して分析試料となす。

第參節 蒸解時間の製造紙料の品質に及ぼす効果。

亜硫酸苦土法は亜硫酸石灰法に比して、蒸解の容易なるのみならず、製造紙料は優良なるものにして一般に賞用せらる。此處に於て從來の一般



の文獻に表はれたる結果を顧慮して前記の如き組成の蒸解液を調製せるが、更に蒸解温度 150°C を選定し最高蒸解時間をば5時間及8時間として、比較蒸解試験を施行せり。

其の際の蒸解加熱曲線は第壹圖に圖示するものなり。又、此處に蒸解直後の削片及蒸解液の状態は次の如し。

蒸解状態 蒸解條件	蒸解液の色調	チップの色	蒸解の程度
5 時間 蒸 煮	暗 黒 色	暗黒色ならず	繊維の離解良好
8 時間 蒸 煮	同 上	暗 黒 色	同 上

更に、水洗、漂白、乾燥後の紙料の分析結果第貳表及第貳圖に掲ぐ。

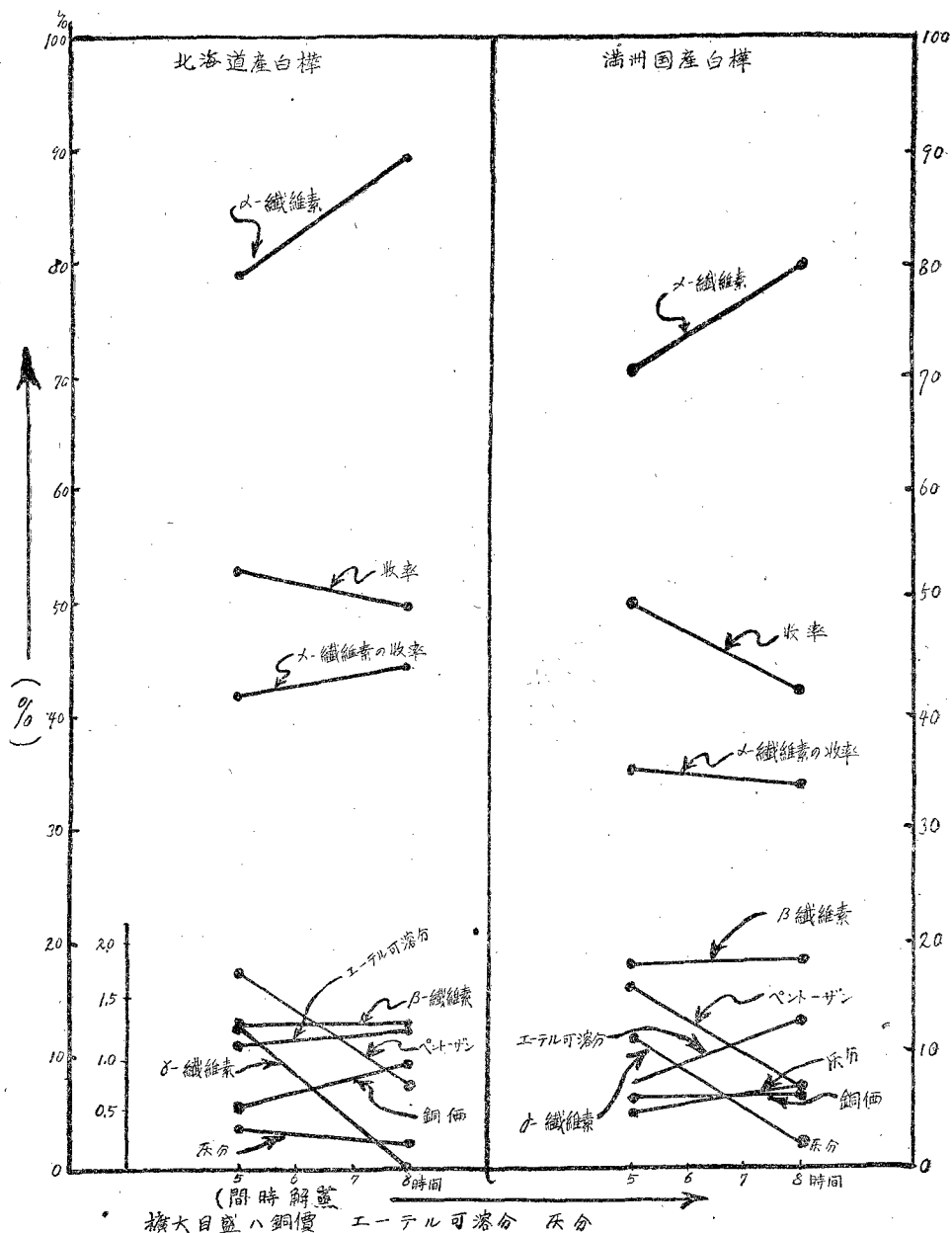
第貳表 亜硫酸苦土法紙料の分析表 (I) 北海道産白樺

蒸 解 條 件												
溫度	時間	收率	漂白損失	水分	α -纖維素	α -纖維素の灰分	β -纖維素	γ -纖維素	ペントーザン	銅價	紙料の灰分	エーテル可溶分
150	5	52.83	—	8.75	78.91	0.14	12.52	7.15	17.23	0.54	0.36	1.10
150	8	49.49	—	18.94	89.37	0.92	12.58	—	7.33	0.90	0.22	1.23

（Ⅱ） 満洲國吉林省産白樺材

150	8	42.25	—	11.94	79.71	0.07	18.14	11.30	16.17	0.62	0.66	0.73
150	5	49.88	—	10.62	70.51	0.14	18.04	2.15	7.00	0.66	0.45	1.29

第貳圖 亜硫酸苦上法紙料の性質比較



I 北海産白樺材紙料

150°C に於て、蒸解せる際に紙料の収率は蒸解時間5時間及8時間にて夫々 52.83%, 49.49%にして後者にありては3時間の蒸解時間の延長により収率は3.34%の低下を來たせり。然るに、當該効果は各々製造せる紙料の性質にも亦影響して各性分の異動は第貳表を参照すれば明白なるが、更に精細に觀察すれば第參表の結果となる。即ち、5時間を標準として考ふれば、 α 纖維素は8時間に延長せば10.46%高率となり89.37%、 β 纖維素は殆ど變化なく、 γ -纖維素の含

第 參 表

成 分	5 時 間	8 時 間	兩者の相違
α -纖維素	78.91	89.37	+ 10.46
β -纖維素	12.52	12.58	+ 0.06
γ -纖維素	7.15	00.00	-
ペントーザン	17.23	7.33	- 9.90
銅 價	0.54	0.90	+ 0.36
紙料の灰分	0.36	0.22	- 0.14
エーテル可溶分	1.10	1.23	+ 0.13

1) 5時間の數字を基礎とし此の數字より大となるを(+)とし低下するを(-)とす。

紙料の収率、灰分、ペントーザン、 γ 纖維素の含有率は逆比例的に低下す。銅價、エーテル可溶分のみ僅に増量の傾向を有す

II 滿洲國産白樺材紙料

既に第三表に表示せる如き性質を有する紙料を製造し得たれ共各個の化學的性質に就て精細に比較検討せん。

第 四 表

成 分	5 時 間	8 時 間	兩者の相違
α -纖維素	70.51	79.71	+ 9.20
β -纖維素	18.04	18.14	+ 0.10
γ -纖維素	11.30	2.15	- 9.15
ペントーザン	16.17	7.06	- 9.11
銅 價	0.62	0.66	+ 0.04
灰 分	0.45	0.66	+ 0.21
エーテル可溶分	0.73	1.29	+ 0.56

1) 本欄の説明は前表に同じ

りては蒸解効果微少、又灰分は時間延長により僅に増量するも、エーテル可溶分は時間延長に

有率は全く異なり8時間にては殆ど含有されざるを指示す。銅價エーテル可溶分は8時間に延長すれば夫々0.36%, 0.13%丈増大す。ヘミセルローズのペントーザンは8時間にて9.90%丈減少す。

上記の關係を總體的に考察するに第貳圖に明白なる如く蒸解時間の延長と共に α 纖維素の含有率は向上し、

蒸解時間5時間を標準とするに、3時間延長して8時間蒸解せる紙料の α -纖維素の含有率は9.20%向上し、 β -纖維素は蒸解時間に影響は殆どなく、 γ -纖維素は時間的効果明白に現はれて8時間に延長すれば9.15%低減し、ヘミセルローズのペントーザンも同様に9.11%低落し、銅價にあ

より増量せるを知る

これを通覧するに、蒸解時間の延長に依り、紙料の収率は7.73%低落すると雖も、製造せる紙料は α -繊維素、 β -繊維素、 γ -繊維素、ペントーザン、銅價、灰分、エーテル可溶分等よりすれば、其品質の向上せる點は首肯し得られ、収率の減少は曹達法に於ける破壊的蒸煮反應による繊維素の分解にあらずして、蒸煮劑の全般的に亘る作用に依るものにして反應は曹達法に比して緩漫にして結論的には良好なり

第四節 亞硫酸苦土紙料に對する考察

上記貳種の植栽地を異にする白樺材紙料に就ての化學分析結果より検討するに次の如し、勿論、此處に記述せる如き僅少なる實驗結果より結論を下すは早計なるは明白なる可し。

上記の結果よりすれば、曹達法亞硫酸石灰法の場合は所謂製紙用材樹木の立木地の氣候、森林土質、樹齡條件の相異は製造紙料の性質に影響する事が類型的に見出さるるも北海道産白樺材と滿洲國産白樺材とは亞硫酸酸苦土法に依り蒸解せる場合に製造したる紙料の化學的性質に就ては稍一致を缺くる結果を得たり。

今、蒸解溫度を150°Cとし蒸解時間を變更してこれに據つて來る製造紙料の品質的結果よりすれば、單に製紙用紙料としてのみ推考すれば、第參節第壹表の結果を参照するに蒸解紙料の離解度よりして、蒸解時間5時間の程度にて勿論充分なる可く、更に其の際製造せる紙料を抄紙し物理的試験を致さば充分なる可し。然れ共、所謂高級紙料として人絹製造用原料に供給せんとする目的にありては、其蒸解方法は第貳表及第壹圖より明白なる如く、蒸解時間は5時間は尙不足なるを實驗し得たり。

又、前記比較實驗に於ける數値を検討するに共通的に、蒸解時間の延長に依り、収率は低落すれ共製造せる紙料の品質は向上し、繊維素以外の主成分として木質(リグニン)、ヘミセルローズの離脱せらるゝに止まらずして同時に繊維素の一部は藥劑に依りて蒸解中に分解せらるゝ事實も亦認めらるるが曹達法に於ける如くならずして、藥劑の浸透よく、曹達法に比し精製せらるるの相異點を有す。

次に、此處に得たる優良紙料を第壹章第四節に出したる所謂人絹製造用高級紙料の規格を適用し比較して見るに、北海道産白樺材にありては大體に規格に合致し得れども、滿洲産白樺材にありては、尙幾多の不充分の點を有す。

然れ共、本實驗は系統的研究にはあらずして、蒸解方法に對しての徹底的研究に依り最良蒸解條件を見出せるものにあらざれば決定的斷言を爲し得ず。且又、紙料の製造は蒸解と共に蒸

解後の紙料の漂白即ち蒸解後の後處理に依つて、製造せる紙料の性質は改良せらる。本實驗に於ては、斯る漂白方法に就ては詳細なる實驗的検討を施行せざるが故に此處に斷言し得ざれ共、最近に於て採用されつゝある、多次漂白 (Multiple bleach 又は Multi-stage bleach) 又は階段漂白 (Stufen Bleiche) を採用すれば、更に紙料は純粹化せらるゝは推論し得、從つて此處に記載せる紙料より高級なる紙料の製造せらるゝ事も亦推論さる可し。

第 四 章 酸性亞硫酸石灰法紙料の製造試驗

第 壹 節 緒 言

亞硫酸蒸解方法に就ては既に前章第貳節の亞硫酸苦土法にて表示せる第壹圖の如き蒸解曲線に依つて蒸解する方法あれ共、亞硫酸法に於て石灰を金屬性基 (Metalic radical) として採用する場合に於ては高溫に於て蒸煮液中の亞硫酸石灰 (Ca SO_3) は溫度と共に溶解度は低減し、從つて亞硫酸の離解恆數は溫度の上昇と共に減少して兩者の效果に依つて蒸解液中の Ca SO_3 は削片の材質面上に沈積し、削片中へ蒸煮液の浸透を不完全ならしめ、引いては蒸解を不完全ならしむる結果を誘出す。以上の事實は丸澤常哉博士が大塚好治氏と共に實驗せる結果なり。而して、其範圍に於ては第壹表に表示する關係を有する。而して、一方に於て、從來の如き亞硫酸石灰に依る蒸解不完全を防止す可く、豫め一定時間亞硫酸石灰析出溫度以下に蒸解釜内の蒸解物の溫度に保持して、浸透を充分ならしめ然る後に所要の最高溫度にて蒸解す可き事を提案せり。

第壹表 亞硫酸石灰析出溫度と液組成の關係

組 成 成 分	100 cc 中 の 含 有 量 (g)									
	0.842	0.855	0.852	0.840	0.825	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
CaO	0.842	0.855	0.852	0.840	0.825	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
化合 SO_2	0.962	0.976	0.972	0.960	0.942	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
遊離 SO_2	2.30	2.99	3.28	3.85	5.00	2.94	3.85	4.51	5.09	5.71
全 SO_2	3.262	3.966	4.252	4.81	5.942	4.36	5.17	5.83	6.41	7.03
遊離 : 化合	2.39	3.06	3.39	4.00	5.30	2.23	2.92	3.42	3.86	4.36
CaSO_3 析出溫度	12.18°	130.5°	13.3°	141.2°	151.2°	117.8°	128.3°	134.6°	139.4°	143.5°

(本表は最新化學工業大系第11卷中パルプ及紙丸澤博士416頁に據る)

依つて、本章に記載する實驗に當りては、上記の丸澤博士等の結果に據りて蒸解を施行したり、

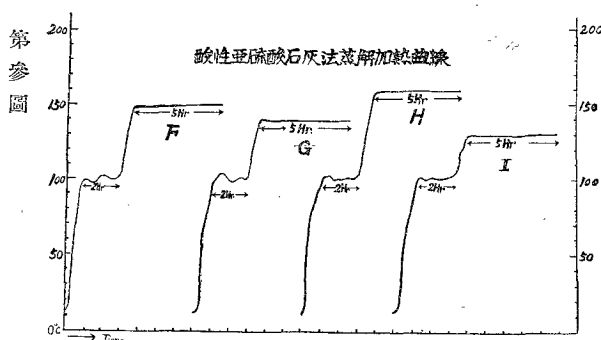
蒸解藥液の調製 蒸解液の調製に當りては先づ消石灰懸濁液中に亞硫酸瓦斯を通じ、次いで全 SO_2 を滴定に依りて定め適宜に稀釋し CaO として1%ならしむ。其の際の全 SO_2 %は6.5%とし蒸解藥液とせり。

蒸解方法 加熱開始後、約1時間にして100°Cに至らしめ、此處に於て加熱を調節し100°Cにて2時間處理して亞硫酸の浸透作用を充分ならしめ、浸透處理を終れば、急速に溫度を上昇せしめて所要の最高蒸解溫度に至らしめ、該溫度に所要時間保持して後、加熱を中止す。但し、蒸解は豫備操作即ち耐壓釜への裝填及後操作たる蒸解後の排出に關する事項は亞硫酸苦土法の場合と同一なり。

漂白方法 亞硫酸苦土法と同一なれば、省略す。

第貳節 蒸解最適溫度の測定

一般に化學反應は最適條件を具有し、其因子の主たるものは、蒸解溫度、蒸解時間、蒸解藥劑の濃度にして、該因子の中貳個を固定し、壹個を變數とせば相對的關係を探究し得。更に、斯る關係より反應の最良の條件も亦決定さる。而して本實驗にありては上記の因子の中蒸解時



第參表 亞硫酸石灰法紙料の分析表

(I) 北海道産白樺材

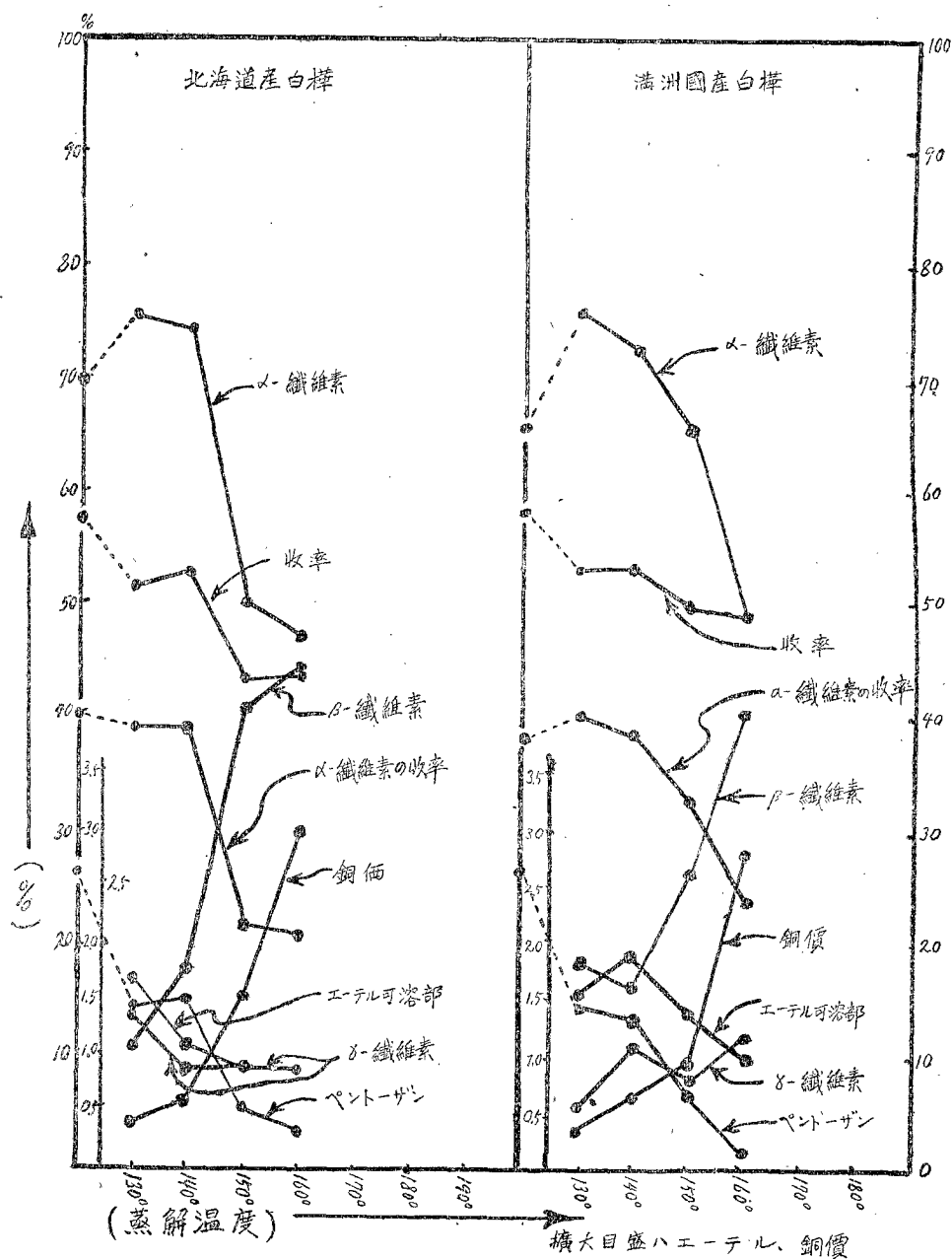
蒸 解 條 件												
溫度 ℃	時間	收率 (%)	水分 (%)	α-纖維素 (%)	α-纖維素の灰分 (%)	β-纖維素 (%)	γ-纖維素 (%)	ペントーザン (%)	銅價	紙料の灰分 (%)	エーテル可溶分 (%)	漂白損失 (%)
130	5	51.60	7.70	75.65	0.14	10.74	13.62	14.37	0.42	0.41	1.68	
140	"	52.69	7.62	74.30	0.64	17.84	7.85	15.11	0.62	0.51	1.10	
150	"	43.15	7.10	50.09	—	40.93	8.98	5.35	1.53	0.80	0.88	
160	"	44.09	9.13	47.00	0.25	44.23	8.76	3.35	3.02	0.48	0.89	

(II) 滿洲國産白樺材

130	5	53.00	7.60	76.02	0.11	18.37	5.60	14.64	0.35	0.38	1.55	
140	"	53.15	8.76	72.63	0.44	16.32	11.05	13.54	0.64	0.61	1.88	
150	"	49.94	6.28	65.54	0.26	26.21	7.99	6.72	0.82	0.37	1.41	
160	"	48.76	9.20	48.72	—	40.28	10.48	1.77	2.80	0.63	0.99	

間及蒸解薬劑の濃度を一定して蒸解温度を 130°C より 160°C の間に變化して最適蒸解温度を追求せり。其際に於ける蒸解加熱曲線は第參圖に圖示す。又、製造せる紙料の状態及廢液の色調は第貳表に表示す。

第 四 圖 酸性亜硫酸石灰紙料の蒸解温度による相異



第 貳 表

蒸解温度 °C	蒸解廢液の狀態	切片（チップ）の狀態
130	赤褐色透明	離解不良なるも離解後は色澤よし
140	"	離解良好
150	暗 黒 色	纖維離解良好
160	"	暗黒炭狀、離解可良

製造紙料の化學的性質は第參表第四圖に掲出す。此等の紙料性質の詳細なる検討は化學的分析結果より記述す。

I 北海道産白樺材紙料

蒸解せる紙料の收率は蒸解温度の上昇と共に低落し 130°C にて 51.60% なるに 160°C にては 44.09%, 此の收率の低落は蒸解中に蒸解劑が高溫用なる爲めに紙料構成成分の蒸解中に過度の作用に依りて紙料の分解を起生せるものにして廢液の狀態及び紙料の狀態に依りて明白なり。α-纖維素は温度上昇と共に 130°C の 75.56% より 160°C の 47.00% まで低落し、β-纖維素は 130°C の 10.74% より 160°C の 44.23% まで著増す。γ-纖維素は 130°C の 13.62% より 160°C の 8.76% まで低落す。ペントーザンは 130°C にては低溫蒸解にて離脱不充分 14.37% より 160°C の 3.35% まで急減す。又、銅價は 130°C の 0.42 ならん共、160°C となれば約 7 倍の 3.02 となり、更にエーテル抽出分は 130°C の 1.68% より 160°C にては漸減して約 1/2 の 0.89%。

II 滿洲國産白樺材紙料

紙料の收率は前項の北海道産白樺の場合と全く同一の傾向を有す。即ち、130°C の 53.00% より 160°C の 48.76%。α-纖維素は 130°C の 76.02% より 160°C の 48.72% まで著減を見せ、從つて β-纖維素は 130°C の 18.37% に對し 160°C では 40.28% と高溫と共に著増す。γ-纖維素は β-纖維素と同様の關係を有し、130°C の 5.60% より 160°C では約 2 倍の 10.48%。銅價は 130°C で 0.35 より 160°C では約 8 倍の 2.80 となる。エーテル可溶分は 130°C の 1.55% より 160°C の 0.99% まで低下す。灰分は一定の關係は見出し得ずして、北海道産白樺にても同様なり。

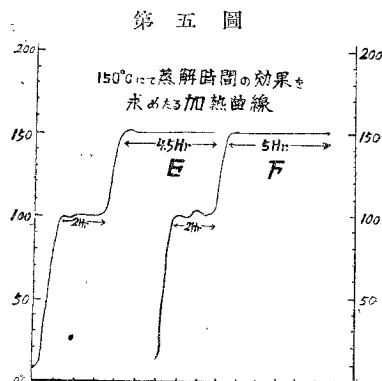
而して、兩者に共通的傾向は、蒸解温度の上昇と共に紙料の收率 α-纖維素ペントーザンの含有率は低下し、これに反して、β-纖維素、銅價は上昇す。斯る關係の生起し來たる原因は蒸解せる際の紙料の外観、蒸解液相の狀態よりするも推知し得らるれど、藥劑の浸透よろしくへミセルローズのペントーザンの離脱は有効なるが、他方に於ては α-纖維素は破壊的作用を受け、β-纖維素、銅價の著増を來たしたり。換言すれば蒸解過度なるを指示す。

要するに以上の蒸解實驗に於ける蒸解後の蒸解切片纖維の離解度を考慮するに、既に表示せる第貳表より明白なる通り、130°C にては不充分なるが、140°C にては充分なれば、一方化學的性質より推論せば 130° の蒸解最良なるを知れり。此の蒸解不足の點に就ては、本節の初

めに記述せる如く、蒸解に關與する因子中の壹個を變化して追求して解決せらる可きものにして、尙言葉を改むれば、蒸解時間を現在の5時間よりも延長する事に依りて到達す可きか、或ひは全 SO_2 の含有量を變化し以て蒸解時間及蒸解藥劑の SO_2 の濃度の間の相互關係は見出さる可く此等の點に就ては後章に於て稿を改めて記する所ある可し。

第 參 節 高温に於ける蒸解時間の効果

前節に於て、蒸解温度の製品即ち、製造紙料に及ぼす効果を強調し、併せて最適蒸解温度に於て蒸解するの緊要性を指摘せり。而して、本節に於ては斯る蒸解時間効果の顯著なる一例を述べんとす。



第四表 亞硫酸石灰法に於ける蒸解時間の効果

(I) 北海道産白樺材

蒸解條件												
溫度	時間	收率	水分	α -纖維素	α -纖維素の灰分 (%)	β -纖維素	γ -纖維素	ペントーザン	銅價	紙料の灰分 (%)	エーテル可溶分	漂白損失
150	4 35	56.44	10.66	66.79	0.12	25.25	7.84	10.24	1.26	0.39	1.23	
150	5	43.15	7.10	50.09	—	40.93	8.98	5.35	1.53	0.80	0.88	

(II) 滿洲國吉林省産白樺材

温度	時間	收率	水分	α -纖維素	α -纖維素の灰分 (%)	β -纖維素	γ -纖維素	ペントーザン	銅價	紙料の灰分 (%)	エーテル可溶分	漂白損失
150	4 35	52.06	9.51	68.36	0.10	19.49	12.05	10.38	0.81	0.39	2.27	
150	5	49.49	6.28	65.54	0.26	26.21	7.99	6.72	0.82	0.37	1.41	

本實驗に於ける蒸解條件は既に前節に記述したる實驗と同一なれ共、蒸解時間を4時間35分及5時間とせり。其の際の蒸解加熱曲線は第五圖に掲出せるものにして、製造紙料の漂白も亦同一なり。要するに最後の25分間の蒸解時間の短縮による効果を見んとす。其製造せる紙料の化學的性質は第四表、第六圖に掲出す。生成紙料の化學的性質を詳細に比較すれば次の如し。

I 北海道産白樺材紙料

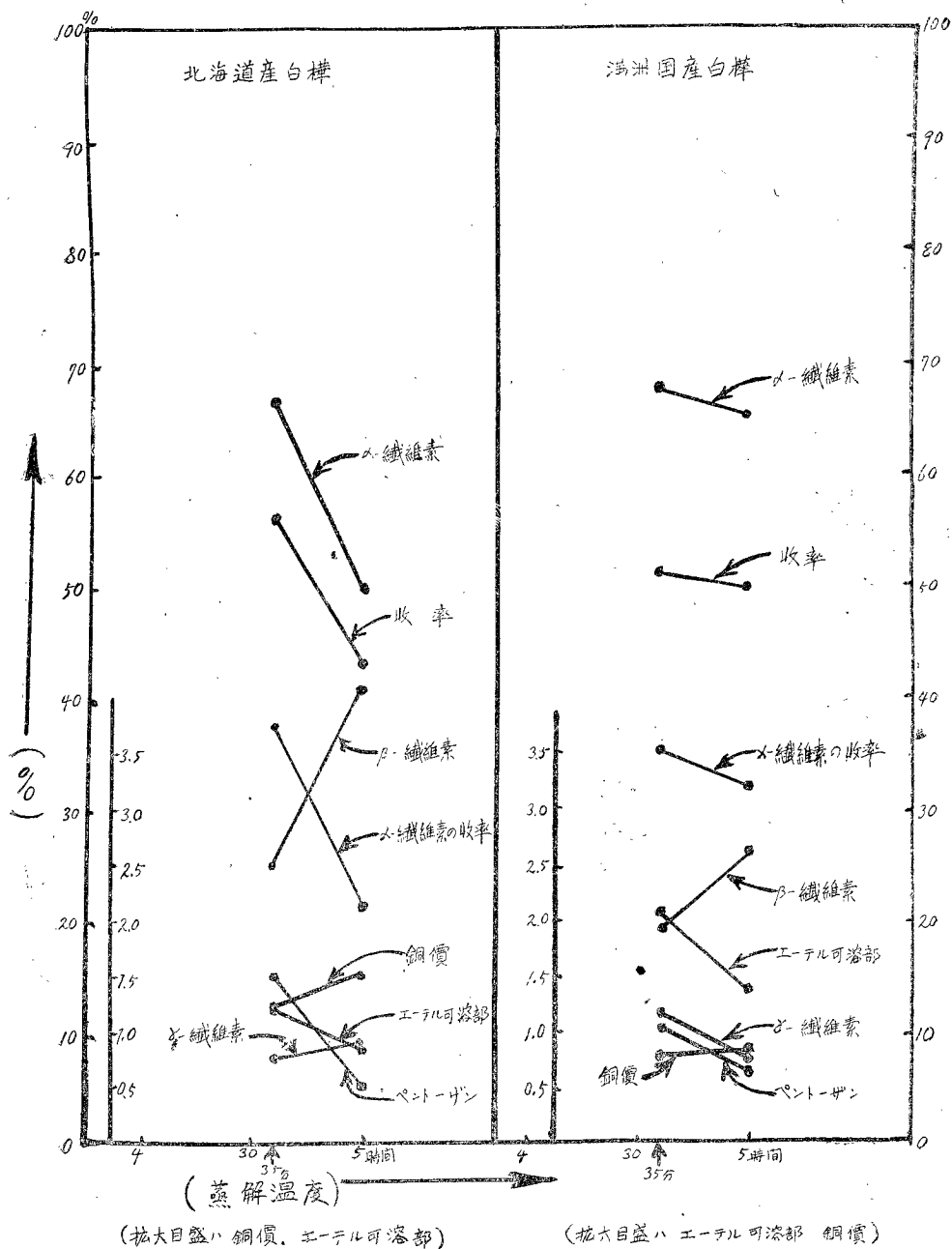
蒸解時間を25分延長して5時間蒸解すれば、收率は3.29%、 α -纖維素は16.70%、ペントーザンには4.91%、エーテル可溶分は0.35%低落し、 γ -纖維素は1.14%、銅價は0.27上昇せり。

II 滿洲國産白樺材紙料

蒸解時間を25分延長し、5時間に至れば、收率は2.12%、 α -纖維素は2.82%、 γ -纖維素は4.06%、ペントーザンは3.66%、エーテル可溶分は0.86%低減し、銅價は殆ど變化なきも β -纖維素は6.72%増加す。

要するに、兩種の白樺材に就て蒸解時間延長による効果は收率を減少するのみならず、且つ製造せる紙料の品位を劣等化する結果を來たす 其の最大事實は α -纖維素の低下及 β -纖維素の含有率増大なり。

第六圖 製造紙料に對する蒸解時間の効果
(蒸解時間と生成紙料の品質との比較)



斯るが故に、唯に高温に於ける蒸解は單に蒸解過度なりと斷定す可きのみならず、同時に製造紙料の品位の惡質化を招來するものなるが故に特に留意するを要す。

第 五 章 二段漂白方法の効果に就きて

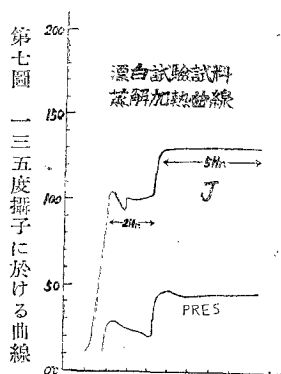
第 壹 節 緒 言

以上の記述に依りて、酸性亞硫酸石灰液を以てする蒸解に於ける蒸解藥液の濃度及蒸解時間の効果を差し控へ蒸解反應に於ける温度効果の傾向は窺知するを得たり。然れ共、紙料製造に當りては蒸解反應の重要因子たるは勿論なるが、蒸解後の漂白方法に依りては該製品の品質の向上又は劣等化が招來せらるゝものにして、最近に於ける、高級紙料の製造には所る多次漂白 (Mutiple bleach 又は Multi-stage bleach) 又は 階段漂白 (Stufen Bleiche) を應用し純粹化を企圖されつゝあり。斯るが故に、上記の蒸解實驗を基礎にし、更に漂白効果試験を試みたれば此處に報告す。

第 二 節 蒸 解 及 階 段 漂 白

既に第四章第貳節に記述せる蒸解試験の結果よりすれば、蒸解條件 5 時間、CaO として 1 %、 SO_2 6.5 % とすれば蒸解せる纖維離解の容易性及化學的性質の優位性よりすれば最適蒸解條件は 130—140°C の中間にあるものと推定さる。本實驗にありては斯るが故に最高蒸解

温度 135°C とし、最高蒸解温度保持時間を 5 時間とす。蒸解加熱曲線は第七圖示す。



蒸解を終了せる切片は蒸解液を濾別後充分水洗し蒸解廢液を洗除するに同時に蒸解物面に附着せる藥液及不純物を洗滌離脱せしめたれど、本蒸解にて得たる紙料は既に述べたる如く 130°C に於て蒸解せる場合の如くに蒸解切片は離解容易にして纖維状態にならざるが故に、乳鉢中に移し叩解して離解せしめ水洗を完全ならしめたり。斯る水洗紙料は濕潤状態の儘秤量し其收

率を測定し次いで漂白工程に移せり。

現在多次漂白に於ける工程は次ぎに解説せる如き方法が考慮されつゝあるも、其の詳細なる操作法は洋の東西を問

	所謂多次漂白方法	本實驗採用漂白法
第一工程	鹽素化處理	鹽素化處理
第二工程	水 洗	水 洗
第三工程	アルカリ洗滌	アルカリ處理
第四工程	次亞鹽素酸鹽漂白	次亞鹽素酸鹽漂白
第五工程	水 洗	水 洗
第六工程	次亞鹽素酸鹽漂白	—
第七工程	稀薄酸洗滌	—

はず多くは特許に係り未だ明確とは言ひ得ざるが故に此處に於て、本實驗には解説せる工程に従ひて、先づ5立のビーカーに2立の飽和鹽素水を取りこれに前記水洗紙料を添加し、懸垂しつゝさらに水を加へて5立とし21°Cに於て1時間放置し、直ちに水洗し過剩鹽素及反應生成物を洗滌除別す。此處に處理せる鹽素化紙料は再び1.5立のビーカーに移し1%苛性曹達溶液1.5立中に懸垂し1時間煮沸水浴中に浸漬處理し鹽素化反應物及不純物を溶解離脱せしむ。次いで再び濾別水洗し可及的アルカリを除別し、然る後再び5立のビーカーに移し、室温(30°C)に於て0.05%の有効鹽素含有の漂白粉液5立中に懸垂し1時間漂白す。漂白を終らば直ちに水洗し室温に於て乾燥し分析に供す。尙、本工程中の鹽素化工程の處理時間永きに失する様に思はるも、前記せる通り、蒸解後の紙料は離解不完全なる爲めに、叩解せるも尙纖維狀への離解不完全の部分認めたる爲めに、斯る長時間の處理を採用して鹽素化反應を完全ならしめんとせり。以上の漂白工程を経たる漂白紙料は純白の纖維狀に離解せり。

第五表 亞硫酸石灰法紙料但シ二段漂白法ニ據ル（二段漂白紙料の化學的性質）

(I) 北海道産白樺材

蒸解條件													
温度 °C	時 間	收 率 (%)	漂白損失 (%)	水分 (%)	α-纖維素 (%)	α-纖維素の灰分 (%)	β-纖維素 (%)	γ-纖維素 (%)	ペント ーザン (%)	銅價	紙料の 灰分 (%)	エーテ ル可溶 分 (%)	粘度 ²⁾
135	5	{57.51 40.67 (未)	29.29	6.04	83.83	0.17	7.14	9.02	9.74	1.28	0.40	1.22	26.69

(II) 滿洲國産林省産白樺材

135	5	{61.98 44.60 (未)	28.03	6.07	84.50	0.29	3.79	11.71	9.82	0.79	0.53	1.51	19.15
-----	---	---------------------	-------	------	-------	------	------	-------	------	------	------	------	-------

1) (未)とあるは未漂白パルプを示す 2) 獨逸公定法に依る銅アンモニア溶液の粘度

斯る紙料の化學分析結果は第五表に表示す。漂白効果として未漂白紙料と比較すれば收率は著しく減少を見るも従つてα-纖維素含有率の向上を知る。此の漂白損失の著大なる事實に就ては文獻上には外國に於て硬材の亞硫酸紙料に就て報告あり。該報文の事實を參照せば本結果の妥當なる事も亦推論せらる可し

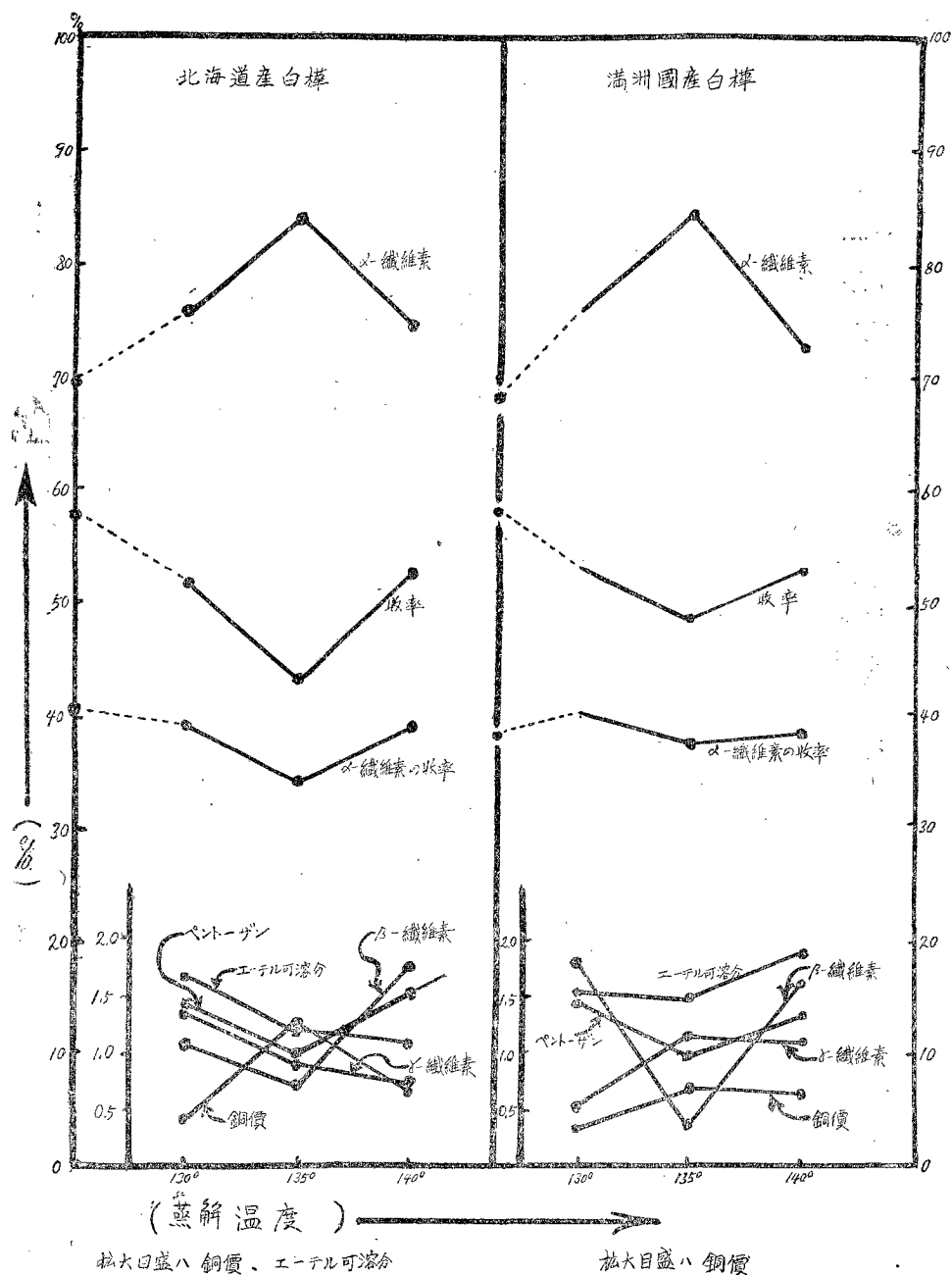
次ぎに、漂白効果を比較す可く第四章第貳節に報告せる蒸解試驗に於ける130°C、140°Cに於ける蒸解結果との比較は第六表、第八圖に掲出す。

I 北海道産白樺材紙料

階段漂白紙料を130°C、140°Cにて蒸解せる紙料と比較せば收率は著しく減少し、ヘミセルローズの離脱に依りα-纖維素の含有率は高度化し、83.83%に、ペントーザン、β-纖維素は低

下し夫々 9.74%, 7.14%に, 銅價は逆に 3—5 倍に上昇す總體的には階段漂白方法に依り製造せる紙料は高級化し來るも, 同時に銅價の上昇よりせば漂白操業中に纖維の一部毀損せらる。

第 八 圖 漂 白 効 果 比 較



第六表 亜硫酸石灰法パルプ式段漂白効果比較表

(I) 北海道産白樺材

蒸解条件												
温度	時間	収率 ²⁾	漂白損失	水分	α -繊維素	α -繊維素の灰分	β -繊維素	γ -繊維素	ペントーザン	銅價	灰分	エーテル可溶分
130	5	51.60	—	7.70	75.65	0.14	10.74	13.62	14.37	0.42	0.41	1.68
135 ¹⁾	5	$\begin{cases} 57.51 \\ 40.67 \end{cases}$ (未)	29.29	6.04	83.83	0.17	7.14	9.02	9.74	1.28	0.40	1.22
140	5	52.69	—	7.62	74.30	0.46	17.84	7.85	15.11	0.62	0.51	1.10

(II) 満洲國産白樺材

130	5	53.00	—	7.60	76.02	0.11	18.87	5.60	14.64	0.35	0.38	1.55
135 ¹⁾	5	$\begin{cases} 61.98 \\ 44.60 \end{cases}$ (未)	28.03	6.07	84.50	0.29	3.79	11.71	9.82	0.79	0.53	1.51
140	5	53.15	—	8.76	72.63	0.44	16.32	11.05	13.54	0.94	0.61	1.88

II 満洲國産白樺材紙料

北海道産白樺と同様に、第六表、第八圖を参照せば明白なる如く階段漂白に依り紙料の収率は低下し、同時に漂白中に繊維素以外の不純分の溶解離脱に依り α -繊維素の含有率は上昇し84.50%、従つてペントーザン、 β -繊維素も同様に低減し夫々 3.79%、9.82%。銅價は僅に増加するも、 γ -繊維素は140°Cより僅に多し。全般に亘りて α -繊維素の含有率は向上し紙料の品位は優秀化せり。

要するに、本實驗に使用せる産地を異にする貳種の樹材は樹齡の相異以外の點には何等の變化なきも、同一蒸解液を使用して同時に蒸解するも尙製造紙料の性質は相異し従つて漂白の効果も影響を見る。

然れ共、從來の漂白方法を排して此處に採用せる貳段漂白を採用する場合は從來製造したる紙料よりも高級なる紙料を製造し得、而して貳段漂白に依りて得らるる紙料を第貳章第參節第五表に掲出せる人絹製造用高級紙料の規格と比較せば未だ規格に合致せざる點なきにあらざれ共製造紙料の比粘度は現在市販の高級紙料と匹敵するものと思はる。

されど、本節に採用せる漂白方法は未だ完備せるものにあらずして其の操作工程中に於て實驗的研究に依り改良す可きものにして（此の點に對して更に報告を改めて致す可し）斯る考慮を致さんか、亜硫酸石灰法に依りて所謂人絹製造用高級紙料を製造し得らる可し。

第 六 章 亞硫酸紙料製造原料としての白樺材の 價值及白樺材紙料の將來

以上章を重ねて、所謂酸性亞硫酸鹽液を以て蒸解する方法に依りて紙料を製造し、其品質を測定検査し且つ批判検討せり。而して全般に亘りたる結果を綜合し、亞硫酸法の結論とせん。

蒸解に於ける經濟的因子、即ち蒸解に要する經費にして、これにより生産原價の切り下げを來たすものなるが、從來の一般的見解よりせば、單位量の紙料の生産原價は曹達法よりも亞硫酸法が低價なりとされ、又實際の計算よりしても然り。されば硬材たる白樺材よりの製造に際して亞硫酸法の採用は勿論なり。此の點に於ては既述の曹達法による蒸解實驗及亞硫酸法による蒸解實驗の結果を總括し推考すれば明白なり、

第參章に記述せる亞硫酸苦土法に依る蒸解紙料の性質は一般に非常なる良結果を收め、單純漂白に依り高度に純淨化せられたるを見たり。又酸性亞硫酸石灰法に於ても蒸解後に於ける漂白方法に依りて、生成紙料の性質の高級化の可能なるを指摘せり。されど石灰を使用する時は、第四章第壹節に述べたる如き、缺點を有するも、本缺點は蒸解液中の主なる金屬性基 (Metalic base) を石灰のみを以てせずして其の一部を苦土を以て代用すれば二段蒸解を要するの缺點、即ち蒸解中に亞硫酸石灰 (CaSO_3) の蒸解中の削片面上に析出するを防止し得るのみならず、製造紙料の性質は石灰のみにて蒸解せるものより改良向上す (石灰苦土混合蒸解試驗結果に就ては此處に記述を省略せり)。斯る事實よりすれば、將來に於ける操業に對しては此の點に特に注意を要す

第七表 滿洲國產マグネサイト (菱苦土鐵) 及ドロマイト鐵の組成

	鹽酸可 溶性物 質 (%)	酸化鐵 (%)	礬 土 (%)	石 灰 (%)	苦 土 (%)	硅 酸 (%)	灼熱減量 (%)	備 考
青 山 杯 鐵	—	0.8~1.5	微 量	0.0~0.3	46.0~47.5	0.2~0.1	50.5~52.0	南滿工業株 式會社發表 に據る
小 聖 水 寺 鐵	—	0.5~1.2	微 量	0.0~0.5	45.5~46.5	0.5~1.5	50.0~51.5	
宮 馬 山 鐵	—	0.2~0.6	0.2~0.6	0.0~0.5	45.5~47.0	0.5~1.5	50.3~51.8	
南滿輕燒マグネシア (輕燒マグネシア鐵)	—	0.2~0.7	0.5~1.2	0.0~0.8	88.0~92.0	1.5~4.5	2.5~ 5.0	
白 色, 結 晶 中	0.28	1.14	0.09	4.13	44.65	—	51.60	滿洲中央試 驗所松浦氏 の發表 (工 業化學雜誌 昭和2年, 第 30卷190-19 4頁)に據る
青 白 色, 結 晶 中	5.50	0.33	0.23	0.7	45.83	—	49.04	
微淡紅色, 結晶大	1.52	0.44	0.19	0.43	47.95	—	51.15	
微黃紅色, 結晶大 (輕燒マグネシア)	4.25	1.00	痕 跡	痕 跡	91.32	—	3.20	
ド ロ マ イ ト	—	0.5~1.0	0.3~0.8	30.0~32.0	20.0~22.0	0.3~1.5	44.0~47.0	南滿鐵業株 式會社發表 に據る
聖水寺產ドロマイト 53個の平均數個	—	1.16	0.50	30.40	20.85	0.97	45.45	

將來滿洲國に於て亞硫酸紙料の製造を考慮する際に於ては其際使用す可き石灰及苦土の原鑛に就ては第七表に表示する如き菱苦土鑛及ドロマイト鑛を採用す可く、現在にありては、菱苦土鑛は一部本邦の紙料製造工場に於て「輕燒マグネシア」型態のもの使用されつゝあり。實際蒸解に於て石灰の缺陷を更改す可き苦土の効果は顯著なるが故に、本表に掲出せる如き組成を有するドロマイト鑛を以て蒸解液の製造に採用せば更に有利にして、翻つて、菱苦土鑛は苦土原鑛としての現今に於ける特異の用途を顧慮するに於ては、寧ろドロマイトは蒸解用原料としての菱苦土鑛の代用を爲す可きならん。

次に、蒸解工程を経たる紙料の後處理に依り、蒸解反應に依り離脱不充分なる纖維素以外の不純分の離脱を完全ならしむるものにして、既述せる通り、從來に於ける漂白方法と漂白操業を異にし蒸解後殘存せる木質（リグニン）は塩素化反應に依りて、鹽化木質（lignone chloride）に化成し、これをアルカリにて處理し、紙料より溶解離脱せしめ、同時に一部の可溶性ヘミセルローズを溶出せしめ、更に其後に於て所謂「漂し」の漂白工程を採用するも、其の際の漂白處理中の處理液の PH を適當に加減する事に依りて漂白と同時に纖維素以外の不純分を尙容易に溶解離脱せしめ且つ純白色の紙料を得んとするものなり。斯るが故に蒸解紙料の品質と同時に漂白處理は些少と雖も忽るにす可きものにあらずして慎重に研究實驗す可きなり。而して、眞摯なる研究實驗の結果得たる操業方法に依りて初めて優秀なる紙料を製造し得。

要するに、優秀なる紙料の製造せんに、製造工程の初期操作たる削片の蒸解條件は重要な因子として挿入さるゝは勿論なれ共、同時に其後に於ける蒸解紙料の後處理即ち、漂白工程に於ける各工程の處理條件の如何は製造後の紙料に顯著なる効果を招來するものにして、蒸解條件及漂白處理條件の共に好適なる場合に於てのみ完成し得るものにして此處に初めて優秀なる高級紙料を製造さる。以上の實驗に依りて、此等兩種の問題に對し見通しは得られたりとは言へさらに此等の問題に就きて實地的研究を要するは言ふまでもなす。

第七章 硝酸法紙料の製造試験

第壹節 緒言

硝酸法紙料製造方法と稱せらるゝ製造方法は次の二段の蒸解方法より成るものにして、其の最も長所とする處は

第一次處理方法 稀薄硝酸液による煮沸處理

第二次處理方法 稀薄アルカリ液による蒸煮處理

にして、從來の方法とは全く異り、稀薄硝酸は纖維素以外の成分特に、木質（リグニン）に酸

化作用及硝化作用を生成し、第二次のアルカリ處理を容易ならしめ、結果として曹達法に比してアルカリ反應量を少量たらしめ、又製造せる紙料の純度は他の製造方法に比し高度化するも、曹達法を以てすれば其紙料の收率を減少するの缺點を有す。而して、本法は從來の他の製造方法即ち、曹達法、硫酸法、亜硫酸法にては良好なる結果を與へざる材料に應用して成功しつゝあり。

第 貳 節 硝酸法紙料の製造

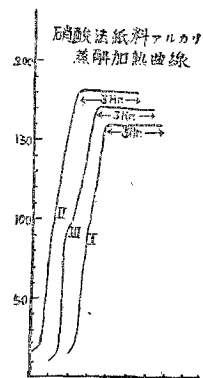
・**硝酸處理** 硝酸に依る第一次蒸煮に於ける硝酸の使用量並びに第二次蒸解に於ける苛性曹達の使用量及最後の成品の品質と密接なる相關關係を有して、決して簡単に決定し得らるゝものにはあらずして廣範圍に亘りたる系統的實驗の結果の後に於て始めて最適條件の決定せらる可きものなり。

斯るが故に、今便宜上次ぎに示すが如き條件に従ふて實驗を遂行して結果を求めたり。勿論、硝酸を以てする煮沸の時間も亦當然の因子たり。

・既述の實驗に使用せると同一の切片 100 瓦（風乾）を秤取し、内容 2 立の三角フラスコに收め、これに 60%濃硝酸 33 c.c. を加へこれを 1 立に稀釋し、逆流冷却器を附して 6 時間煮沸す。煮沸後は熱水にて充分洗滌し硝酸を可及的離脱す。

アルカリ蒸解及漂白仕上 前記の硝酸處理を終りたるものは水洗し、切片に吸着したる水分を可及的小量ならしむる爲めに壓搾して水分を除去し、1.5%苛性曹達 1 立中に懸垂し耐壓釜中に併立し外部には加熱水 400 c.c. を加ふ。加熱方法は從前の蒸解と同一にして本實驗に於ては蒸解溫度効果を知らんとし最高蒸解時間を 3 時間とし、160°C、170°C、180°C にて行ひ、其の後蒸解物搬出後の水洗漂白等は從前と同一方法を採用せり。本實驗に於ける加熱曲線は第壹圖に掲出す。

第壹圖 硝酸紙法



第壹表 硝酸法パルプ分析表（硝酸法に依る白樺材紙料）

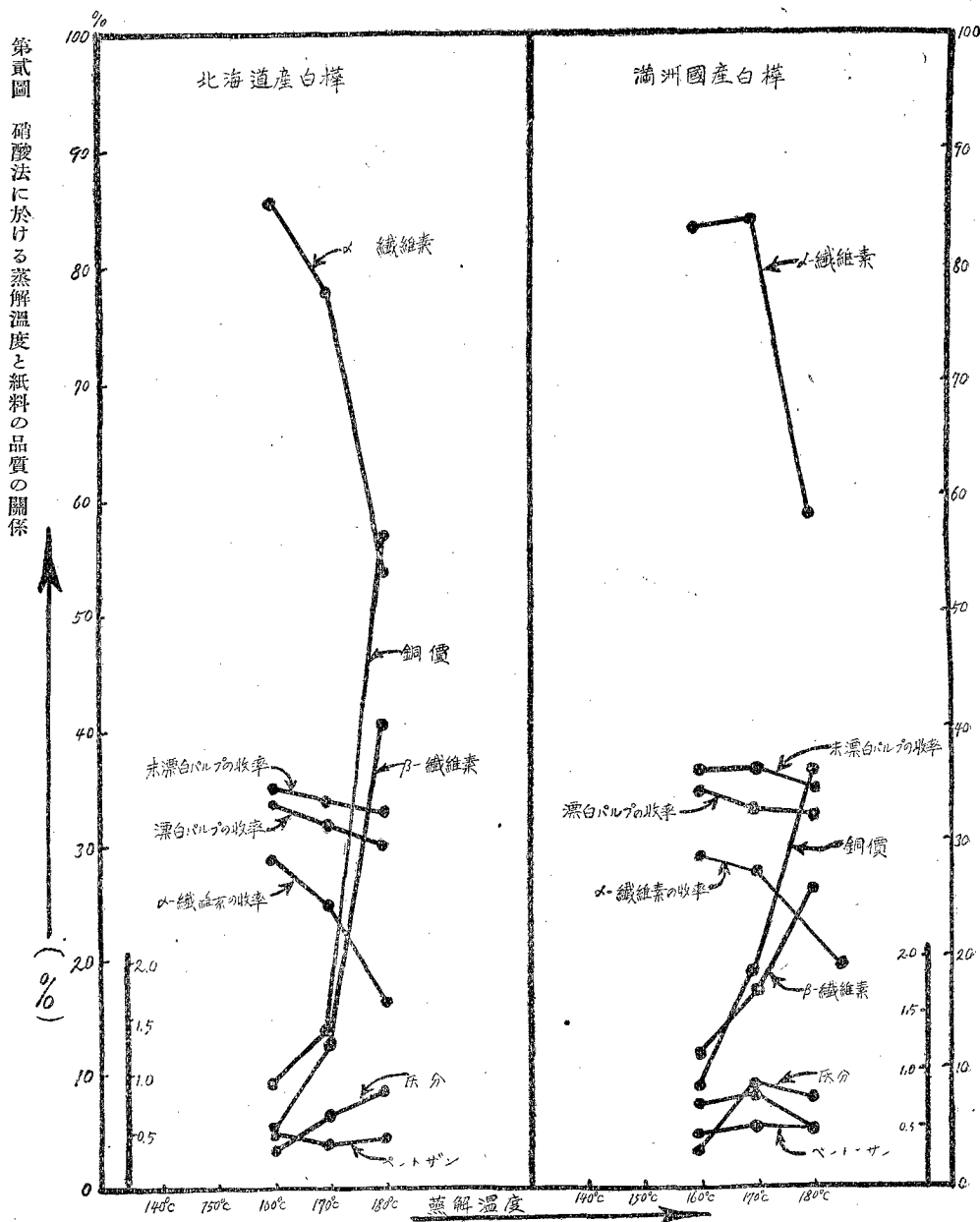
（I）北海道産白樺材

蒸解條件		收 量	製造せる紙料の化學的性質								
溫度 (°C)	時間		水分 (%)	α-纖維素 (%)	β-纖維素 (%)	γ-纖維素 (%)	α-纖維素の灰分 (%)	ペントザン (%)	銅價	灰分 (%)	漂白損失 (%)
160	3	{34.99 (未)	7.39	85.74	5.04	9.22	0.23	5.50	0.94	0.35	3.98
		{33.60									
170	3	{34.11 (未)	6.97	78.22	12.55	9.22	0.29	3.92	1.36	0.67	6.03
		{31.82									
180	3	{33.48 (未)	6.75	53.82	40.88	5.29	0.46	4.68	5.99	0.85	9.57
		{30.27									

（Ⅱ） 満洲國産白樺材

160	3	36.41 (未)	7.32	83.33	11.80	4.86	0.08	4.46	0.90	0.31	4.79
170	3	36.24 (未)	8.40	83.69	17.27	—	0.46	5.22	1.89	0.89	9.38
180	3	34.80 (未)	5.01	58.68	25.95	5.37	0.28	4.81	3.15	0.78	6.50
		32.54									

※表中(未)とあるは未漂白パルプの収率，なきは漂白パルプの収率



上表中 銅價 灰分ハ左下ノ拡大目盛ニヨル

此處に製造せる紙料の性質に就ては第壹表及第貳圖に表示せるも其の詳細に亘れる検討を試みん。

I 北海道産白樺材紙料

未漂白紙料及漂白紙料は蒸解温度の上昇と共に、低減す、 α -纖維素は 160°C の 85.74%より高温と共に急落して 180°C では 53.82%, これに反し β -纖維素及銅價は増大し 160°C にて夫々 5.04%, 0.94% なるに 180°C に至れば 40.88%, 5.69% となる。 γ 纖維素は 160° , 170° は變化なきも 180°C に至りて少しく低落す。ペントーゼンは高温と共に減少の傾向を有し 160°C の 5.50%より 180°C の 4.68%。

II 滿洲國産白樺材紙料

未漂白紙料及漂白紙料の收率は何れも蒸解温度の上昇と共に減少すれ共、 α -纖維素は 160°C にては 83.39%なるに 170°C になりて 83.69% と最高値を示し、 180°C となれば急減して 58.68%。 β -纖維素、銅價は高温と共に急昇し、夫々 160°C の 11.80%, 0.90% より 180°C の 25.65%, 3.15% に増大す。 γ -纖維素は 160°C に 4.86%なるも 170°C にはなく、 180°C にて 5.37% を含有す。ペントーゼンは 160°C の 4.46% より 170° にては増大して 5.22 となり 180°C にては 4.81 に低下す。

第貳圖を参照すれば、明白なる如く、兩種の紙料は高温となると共に收率は除々に低減し、これに隨伴して α -纖維素は急激に低落し、同時に反對に β -纖維素、銅價は急激に増大す。而して一様にペントーゼンの含有率は低下し、 160°C にて蒸解せる紙料にありては硝酸法の特異的反應に依り製造紙料は純粹化せられたるも、其の級の高温に於ける製造物の性質を精細に亘りて検討するに、曹達法及亞硫酸法紙料と比して、收率及ペントーゼンは顯著に低減し、 α -纖維素の含有率は向上したれ共、其の際に注目す可きは硝酸處理は木材構成成分の中纖維素以外の物質にのみ作用せるものにあらずして過度に纖維素にも反應するものにして其の効果は高温に於ては殊に著しく、其結果として β -纖維素、銅價の著増を來たすものにて、單なる過蒸解と見るを得ざるものにして、硝酸の反應の如何に強烈なるかを記憶するを要す。

されど、本試験に於ける蒸解條件にありては 160°C の蒸解温度最良なりとは言へ、尙經濟的蒸解條件の概念よりし、硝酸及アルカリの節約紙料の收率等より顧慮すれば、向後引續き系統的實驗を緊要とす。

第 參 節 漂白工程の製造紙料に對する効果

蒸解後の漂白工程が製造仕上せる紙料の品質に効果を及ぼし、漂白工程の紙料精製に對し如

何に有意義なるかに就きては第五章第壹節に於て詳述し且實驗報告せる處なるが、硝酸法紙料に就きては亦同一なる傾向の存するや否やを検せんとし、前節に記載せると同一方法に依りて蒸解し、次いで第四章第壹節に於て亜硫酸法紙料に採用せると同一階段漂白法を以て漂白し前節に記載せる紙料と比較せり。又、本實驗に於ける蒸解曲線は第參圖に示し、製造せる紙料の比較分析表は第貳表なり。

第二表 硝酸パルプ貳段漂白効果比較表

(I) 北海道産白樺材

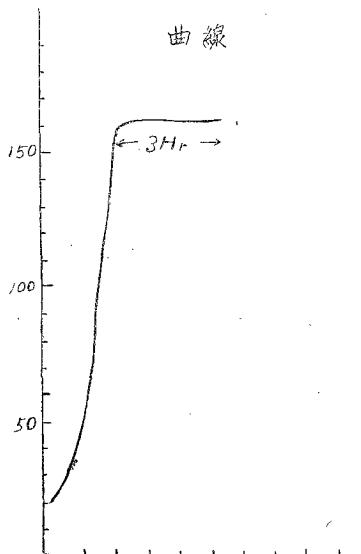
蒸解條件		收 量										
温度	時間	收 率 ²⁾ (%)	水分 (%)	α -纖維素 (%)	α -纖維素の灰分 (%)	β -纖維素 (%)	γ -纖維素 (%)	ペントーザン (%)	銅價	灰分 (%)	漂白損失 (%)	粘度 ³⁾ (秒)
160	3	{34.99 (未) 33.60}	7.39	85.74	0.23	5.04	9.22	5.50	0.94	0.35	3.98	—
160 ¹⁾	3	27.14	8.44	87.85	0.33	11.05	1.11	4.49	0.92	0.31	—	12.10

(II) 滿洲國産白樺材

160	3	{36.41 (未) 34.67}	7.32	83.33	0.08	11.80	4.86	4.46	0.90	0.31	4.79	—
160 ¹⁾	3	28.07	9.37	87.93	0.29	12.46	0.32	5.05	0.84	0.72	—	6.04

1) 二段漂白パルプ 2) (未)は未漂白パルプ 3) 獨逸公定法による銅アンモニヤ溶液の比粘度

第參圖 漂白効果試験
紙料蒸解加熱
曲線



今、階段漂白に依り精製せる紙料と常法による漂白紙料とに就て精細に比較検討を行ふ。

I 北海道産白樺材紙料

收率は前實驗を基礎とすれば階段漂白に依りて約19%の減少を來たし27.14%， α -纖維素， β -纖維素は夫々2.11%，6.01%増大し，ペントーザンは約1.0%減少す。

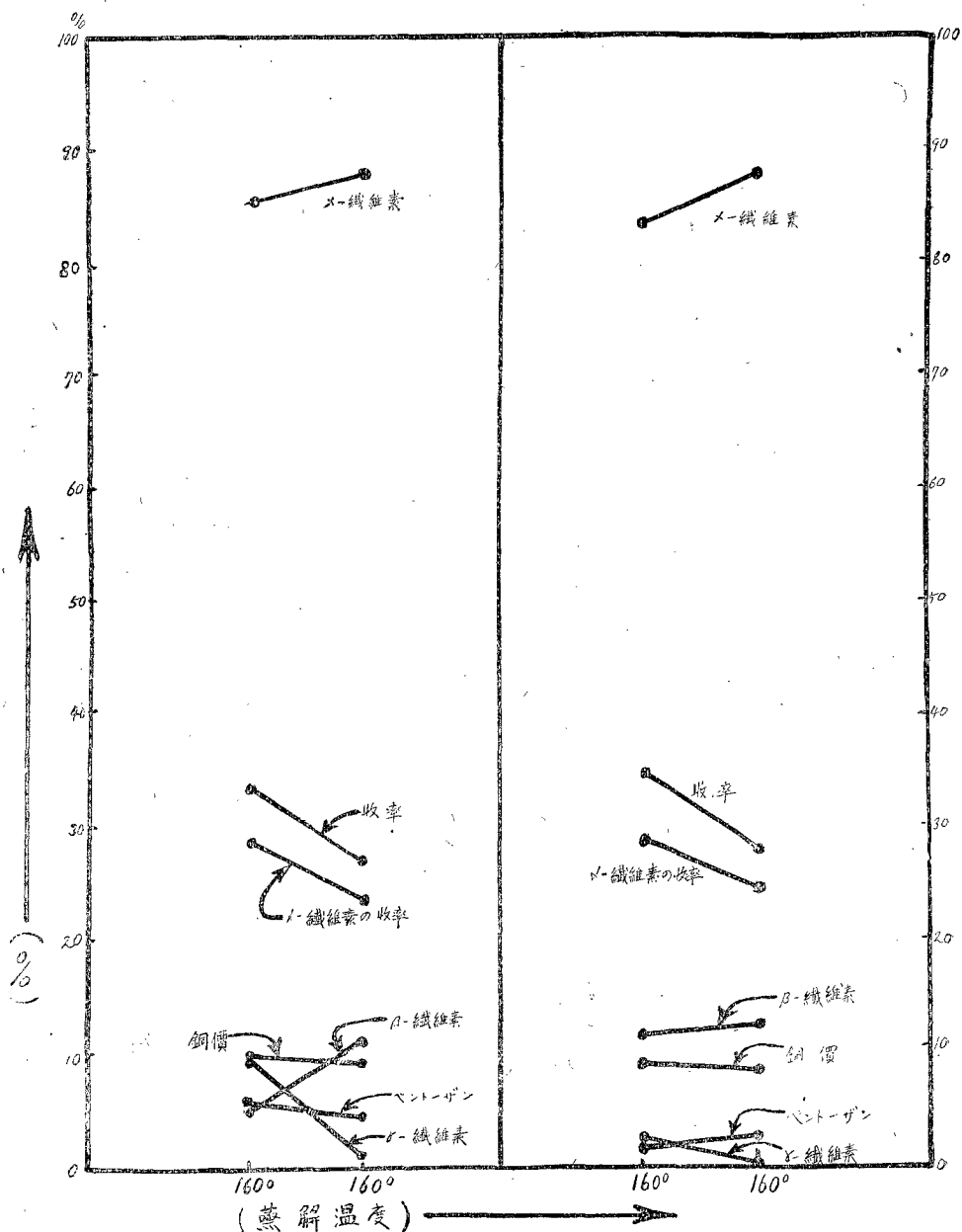
II 滿洲國産白樺材紙料

前實驗を基準とし收率を見れば約18.5%減少し， α -纖維素， β -纖維素，ペントーザンは夫々4.6%，0.66%，0.59%増収するも， γ -纖維素，銅價は僅に僅少す。

要するに、貳段漂白の効果により曹達法に比較して、紙料の收率は激減したるも、曹達法に比すれば紙料の

品質は著るしく向上し、又、硝酸法の通常の漂白に依れるものに比すれば更に紙料の向上は認めらる。次ぎに紙料の銅アムモニア溶液粘度に就て見れば、亜硫酸法紙料の粘度（第四章第貳節記載）に比して北海道材は約 $\frac{1}{2}$ に、満洲國材は $\frac{1}{3}$ に低減す。硝酸法に依り製造せる紙料の粘度

四 第 圖 漂 白 効 果 の 比 較



は文献に依れば亜硫酸法に比して低くして、此處に掲出せる數字は特別に小なる數値ととは言ひ難し。

然し乍ら、硝酸法に依る時はヘミセルローズの離脱は特によく行はれたるも收率の低減の缺點を有す。

第 四 節 硝酸法に就ての結論

硝酸法に依り紙料を製造せば、紙料の收率は著るしく低落すれ共製造紙料の性質の高級なるは本章に掲出せる分析表の結果より明白なり。而して、斯る紙料を人絹製造用紙料としての用途を考ふべく第貳章第參節に掲出せる人絹製造用紙料規格と比較すれば大體合致し得られるも、更に階段漂白をせばさらに優良なり。

然れ共、硝酸法に依る時は紙料の收率の著減を來たしたるも、此の點に對しては尙研究の餘地を有し硝酸の最小有効濃度及後處理たる苛性曹達の最低濃度に依る有効蒸解條件の決定を見れば、現在の實驗より經濟的となり且收率も増大せん。

さは言へ、現在實際工業化の點を顧慮せんか、生産原價の方面より検討すれば亜硫酸に比して安價は期し得られず、斯る白樺材の如き硬材を以て高級紙料を製造せんとせば、亜硫酸法に依り蒸解し、後處理即ち、漂白法により精製し高級紙料を製造するを至當とす。硝酸法は唯、纖維素抽出方法として研究方法として學問的興味は存在す。而して、硝酸法を實現せんとせば現在の所謂人絹用材料以外により高級なる用途を研究する要あらん。

第 八 章 總 括

以上の實驗結果よりして次ぎの結論に到達せり。

1. 曹達法紙料製造にありては從來硬材に對して考慮されたる如き蒸解條件よりも容易に白樺材より紙料を製造し得。
2. 酸性亜硫酸鹽法に於ては、苦土性蒸解液は勿論良好なれ共、苦土節約の立場より一部を石灰にて置換すれば又良好なり。石灰を採用する際にありては、蒸解方法に對する留意と漂白方法の更改によりて優秀なる紙料を製造し得。
3. 硝酸法に據れば製造紙料の性質は優秀なれ共紙料の收率は低下す。又、硝酸及苛性曹達等の蒸解藥劑の價格を考慮せば、さらに實驗的研究を要す可し。
4. 白樺を原料とする紙料製造に對しては亜硫酸法が最適にして、其の際の蒸解に當りて石灰のみを以てせずして苦土性又は石灰苦土性蒸解液を以てするの有利なるを指摘し同時に漂白方法に就て考慮するの要を記述せり。

5. 北海道産材と滿洲國産とは樹齡を異にするのみにて健全材なるが兩者の間には其製造せる紙料の間に相異あるを見出せり。

文 獻

(I) 本邦に於ける白樺材の化學的研究

今見昇氏：札幌農林會誌，大正6年，第9卷，397頁—415頁。

「白葉樹材の纖維素に關する研究」

森岡勇氏，山近進氏：林學會誌，大正10年，第9卷，1頁—6頁。

「朝鮮，滿洲及樺太產製紙用木材の纖維素」

上村雄氏：林學會誌，昭和2年，第9卷，第1號，6頁。

同 昭和3年，第10卷，第8號，26頁。

「木材の成分と強度の關係」

志方益三氏，大西秀雄氏：日本農藝化學會誌，昭和10年，第11卷，836—838頁

「人絹用パルプ用材並に人絹用パルプの研究 第七報シラカンバ，サウシカ
ンバの化學成分」

(II) 外國に於ける白樺材の紙料化學的研究

(此處に掲出せるものは，學名として *Betula* に屬するもののみを記せり。而して
出所は C. J. West 氏著 Bibliography of Paper Making, 1900—1928, 1928—
1935, 1937 の參照に據る)

Bullock, Warren B; Hardwood for paper. Paper Ind. 1920, 2, 851, 890, 892.

Bullock, Warren B; Yellow birch for paper. Paper Ind. 1920, 2, 138, 140.

Dana S. T. ; Paper birch in Northeast. U. S. Forest. Service Circ. 163, 371.

Ebbinghaus P. ; Birchwood papers of high quality. Wochbl. Papierfabrt. 1914,
45, 2310.

Croud Ch. ; Birch as a paper making wood. Papier. 1920, 25, 11.

Paper Trade J. 1922, 74, No. 23, p94.

Maxwell H. ; Uses of commercial woods of the United States beech, birch
and maples. U. S. Dept Agr., Department Bulltin. 1913, No. 12, 56p.

Craig, Roland D. ; Occurence of birch and poplar on pulp wood lands. Pulp
Paper Magazine Canada, 1937, 33, No. 2, 137.

（Ⅲ）植物學方面に於けるもの

本多静六氏：造林學各論，第二編 潤葉林本篇ノ一（大14，東京，三浦書店）

牧野，根本兩氏共著：訂正増補日本植物總誌

渡邊全氏編：世界草木字彙（昭11，東京，三浦書店）

中井猛之進：東亞植物（昭10，東京，岩波書店）

南滿洲鐵道株式會社編纂：東亞經濟調查叢書滿洲の森林（昭4，大毎，東日）

補 遺

α -纖維素中に殘存し來るペントーザンに就て。

I 緒 言

本報告に記載せる曹達法紙料製造試験に於ける分析結果に於ては α -纖維素の含有率相當高きにも係はらず，ペントーザンの含有率大にして，分析結果の數値に對して少しく疑義を有し，先づ文献に就て調査せるに，一般に常法に依る α -纖維素定量法に依りて定量せる α -纖維素中には 17.5% の Na OH 液にては尙溶解離脱せざる ヘミセルローズ殘存してペントーザンとして數パーセント含有せらるゝ事實明白となれり（文献略）。此處に於て豫備實驗として次の如き實驗を試みたり。

II 一般紙料中の α -纖維素中に入り來るペントーザン。

Jentogen 氏法に依りて α -纖維素を定量し，次いでペントーザン定量には此の定量し得たる α -纖維素を比重 1.60 の鹽酸を以て蒸餾し，留分はフロ、グルシン鹽酸液に依りフロ、グルシツドの沈澱を生成せしめ，フロ、グルシツドを定量してペントーザンの數値を求めたるに，第壹表に掲出せる通りの數字を得。

第壹表 市販高級人絹パルプ及自家製パルプの α -纖維素中のペントーザン含有量

材 料	ペントーザン (%)	材 料	ペントーザン (%)
人絹用パルプ	Bengtssfors 1.97	陸地棉花	2.15
	Solka 1.76	棉莖紙料（硝酸法） ¹⁾	3.31
	Resticose 1.95	ブナ紙料（曹達法） ²⁾	15.40(?)
	Olympia 3.01	白樺紙料（亞硫酸苦土法） ³⁾	4.07
	Domsjo 2.14	白樺紙料（亞硫酸苦土，石灰法） ³⁾	4.20
	D. S. K. 2.86		
	Kaukas 2.71		
	Rayonsulphite 3.15		

1) 研究室員赤木君の製造せるもの 2) 當研究室員土山君の製造せるもの

3) 本研究中に製造せるもの

本表の最初には市販の人絹用パルプを，其の後には研究室内に於て製造せる紙料に就て實行せり。本表中に記入されたる人絹パルプの α -纖維素中のペントーザンに就ては大體貳種の傾向を有し凡そ 2% を含有するものと及び凡そ 3% のものにして，分類すれば

2% 近似物 Bengtssfors, Solka, Resticose, Domsjo.

3% 近似物 Olympia, D. S. K., Kaukas, Rayonsulphite.

第貳表 α -纖維素中のペントーザン定量表 (但し材は北海道産白樺)

(一) 蒸解時間の變化とペントーザン定量

蒸 解 條 件		α -纖 維 素 (%)	α -纖維素中 のペントー ザン (%)	ペントーザ ンを控除せ る α -纖維素 (%)
温 度	時 間			
165°	1	90.66	8.62	82.85
"	2	88.86	8.92	80.93
"	3	87.17	7.81	80.36
"	4	88.10	8.32	80.77
"	5	85.82	8.89	78.19
"	6	82.61	5.72	77.88
"	7	82.86	5.46	78.09
"	8	84.42	4.95	80.24
"	9	84.56	7.06	78.59
"	10	86.13	6.11	80.87

(二) 長時間蒸解に於ける蒸解温度相違とペントーザン含量

蒸 解 條 件		α -纖 維 素 (%)	α -纖維素中 のペントー ザン (%)	ペントーザ ンを控除せ る α -纖維素 (%)
温 度	時 間			
140°	6	78.54	9.09	71.40
150	6	82.08	7.11	76.24
165	6	82.61	5.72	77.73
180	6	69.61	2.70	67.73

(三) 短時間蒸解に於ける蒸解温度相違とペントーザン含量

158°	1	88.10	9.64	79.61
165°	1	90.69	8.46	82.85
180°	1	80.11	16.85	63.61

となり、パルプ製造用材及製造方法に依る相異より來れるものならん。次ぎに研究室にある材料に就きて行へる場合には前記の結果とは相異を見る、即ち、陸地棉花にありても、尙 2.15%を含有し、綿莖紙料にありては3%以上に昇り、硬材ブナ材紙料にありては特に大數を示すも、亜硫酸法に依り製造せる白樺材紙料にては殘存含有量少なし、

此處に於て、從來文献に表はれたる數値に基きて検討すれば約4%以下の數値は觀測され來たれる含有率なるも、ブナ材紙料の如き數値は全く異例に屬し、再考の餘地を與ふ、

Ⅱ 北海道産白樺材紙料の α -纖維素中のペントーザン、

既述のペントーザン定量法を應用し、曹達法の白樺材紙料の定量 α -纖維素中に殘存し來るペントーザンの定量を試みたり、

最初に、殘存ペントーザンと蒸煮時間との關係を調査せるに第貳表中の(一)表に掲出せる數字を得、定量 α -纖維素、殘存ペントーザン、控除補正せる α -纖維素の三者の間には明確なる關係を認め得ざり

しも、最低約5%より最高約9%を含有するを知れり。

次いで蒸解温度効果を知らんとし、第貳表中(二)に初出せる實驗を施行し、前記と同様に三者の關係を調べたるが、本實驗に於ては其の關係は明白にして、蒸解温度の上昇と共に、殘存ペントーザンの含有率は減衰し、最高は140°Cの9.09%より最低180°Cの2.70%まで低減し、 α -纖維素の含有率は控除補正率と大體比例し來る。換言すれば、高温となると共にペントーザン溶解離脱性の良好なるを指示す。

最後に、蒸解時間を短縮せる場合の効果を探求せり。其結果は第貳表の(三)なるが、本數値に於ては165°Cにては、最低180°Cにては約165°Cの約倍値を示し、ペントーザンに就ては一定の傾向は認め得ざりしが、 α -纖維素のみに就きては一定の傾向は存す。

VI 結 論

以上より検討せる結果よりせば、白樺材曹達紙料中の定量 α -纖維素中にはペントーザンを殘存す。而して殘存し來る含有率は165°Cに於て蒸解せる場合には蒸解時間とは一定の關係を見出し得ざれ共、蒸解時間を6時間とし蒸解温度を變化せる場合には一定の關係を現出せり。又、蒸解時間を1時間に限定し、蒸解温度を變化せる際には現はれず。

要するに、定量 α -纖維素中に殘存するペントーザンは蒸解條件に依りて廣範圍なる變數を爲すものにして明言し得ざれ共、唯々控除補正に依りて所謂の近似分析にして100%の數値をばらには有意義なり。又斯る原因に就きての討究は寧ろ α -纖維素の定量方法不備に據つて來たれるものと斷定するよりも、最近に於ても懸されつゝある如く、原直物體中に存在するヘミセルローズの生化學的型態の相違に因するものなる可し。斯るが故に、其の所因を究明せんとせば、更に改めての實驗的研究必要なるは勿論なり。

(追 誌)

本實驗は植松、佐野、石川、井上獎學資金並びに滿洲國大陸科學院の研究費に依り行ひたるものにして、本報告を爲すに當りて謹みて感謝す。

又、蒸解用削片の製造に當りては京大農學部梶田教授、岐阜高等農林學校加藤正育教授の御援助に依り、文獻精査に就て大阪帝大工學部應用化學教室大塚助教授、南滿鐵製紙株式會社大阪出張所より御便宜を與へられたり。

此處に本報告を爲すに當り深甚なる謝意を表す。

本實驗は志方所員の指導の下に於て、施行せるものにして實驗施行中終始御指導下されし事に對し厚く感謝す。