

内地落葉松に關する研究

堀 尾 研 究 室

工學博士 堀 尾 正 雄
福 田 祐 作

落葉松は内地、滿洲、樺太等に莫大なる蓄積を有し且多く未利用のまゝ放置されて居り、之が纖維素資源としての利用の途を講ずる事は極めて重要且喫緊の問題である。然るに先に我々は各地産の落葉松或は其他針葉樹材について亞硫酸法による蒸解難易の比較實驗を行つた所、一般に落葉松は普通の亞硫酸法による蒸解が困難であり、中でも内地產落葉松は特に蒸解困難であつた¹⁾。この點に鑑み、之等落葉松樹材の有效適切なる利用に關して特に亞硫酸蒸解の最も困難であつた内地落葉松を用ひて系統的な研究を行つて來た。然るに其後落葉松の亞硫酸蒸解の困難なる原因は一にその心材部の蒸解困難にある事を初めて見出し²⁾、又落葉松樹材はその立地條件、樹齡其他生育條件によつて亞硫酸蒸解の難易の差が非常に大であつて中には殆んど蒸解不可能と思はれるものさへあつたので、之から工業的に普通の亞硫酸蒸解法によつて未蒸解物を残す事なく有用なパルプを製造する上に可成の困難が豫想せられた。そこで我々は亞硫酸法よりもより強烈な蒸解法であると考へられる硫酸鹽法による落葉松の蒸解を試みた。その結果硫酸鹽法によるときは亞硫酸法に依る場合と全然異り、樹材の生育條件或は心材邊材による蒸解難易の差は極めて少く亞硫酸法によつて如何に蒸解困難なる樹材も圓滑に蒸解せられ均質なるパルプが得られる事を知り、又鹽素ガスを用ひる五段漂白法によつて市販人絹パルプに優る優秀な化學分析的品質並に白度を有するパルプが好收率で得られる事を見出した³⁾。然るに之からヴィスコースの製造を試みた所、分析的には極めて優秀であるにも拘らず意外にも多量の不溶解纖維を生じ人纖工場に於て最も嫌はれるヴィスコースの濾過困難を起す事を認めた。そこでこの缺點の除去に關して種々實驗を重ねた結果、常溫で漂白パルプを5%苛性ソーダ溶液によつて處理を行ふ事によつて、之から不溶解纖維を殆んど含まないヴィスコースを製造する事が出來た。之等に關しては本講演會其他に於て度々報告した處である。併し乍ら其後5%苛性ソーダ處理による上述の効果は未晒パルプの製造條件によつて著しく左右される事が判つたので、硫酸鹽パルプの精製法を中間規模によるヴィスコースの製造と相關聯して一貫的に觀察研究すると共に、更に硫酸鹽法蒸解條件に關しても種々研究を行つて居る次第である。

先に昭和16年6月の春期講演會に於ては、内地落葉松硫酸鹽蒸解の基礎的條件を求むるため

に、原木に對する藥品添加量を 15~30 % に變化して蒸解を行ひ、又硫化ソーダ含量をも若干變化して、得られた未晒パルプの收率及化學分析的品質に及ぼす夫等の影響について報告した⁴⁾。その結果、内地產落葉松は藥品添加量 15 % に於ては蒸解時間を如何に延長しても完全な纖維の離解を行ふ事は困難であつて少く共 15 % 以上の藥品添加量を必要とする事並に、我々の選んだ藥品添加量の範圍に於ては、得られた未晒パルプの化學分析的品質並に收率の點からみて藥品添加量大なる程有利であるが、藥品量大なる場合には最適蒸解時間を僅に過ぎることによつてパルプの收率が激しく低下し、より嚴密なる蒸解時間の controll が要求せられる事等を明にした。

硫酸鹽パルプは元來強靱なるクラフト紙原料として製造方面に對しても極めて重要な位置を占むるものであり、その化學的な利用の研究と共に此方面の利用に關する研究も又重大な意義を有する事は周知の如くである。

製紙原料特にクラフト紙製造原料としてのパルプの使用價値を論ずる場合には自ら觀察の立場を異にしパルプの收率並にその強度的數値にその重點を置くべしである。そこで前實驗で得られた未晒パルプに就て二三の強度的試験を行つた結果について簡単に報告する。更に之等のパルプを漂白して得られた晒パルプの化學分析的な品質についても併せて報告し様と思ふ。

未晒パルプ製造條件は前回の講演會で既に述べたので重複するが、今一度簡単に述べる。

蒸解溫度は 160 °C、蒸解液藥品濃度は 3 % に夫々固定し藥品量を 15~30 % に變化せしめ、各藥品添加量に就て蒸解時間を 2, 4, 6 及び 8 時間を選んだ。蒸解液の硫化ソーダ含量は凡て 26 % としたが、更に藥品添加量 25 % 及 30 % の場合についても夫々 44 及 58 % と硫化ソーダ含量を増大せしめその効果を併せて觀察した。

此の實驗は前の蒸解で得られた未晒パルプの中、未蒸解物を残す事なく完全に蒸解し得たもののみについて強度測定を行つた。

未晒パルプの強度測定

前實驗で得られた未晒パルプを實驗用ビーターで 35 °SR に至るまで叩解した物を試験用抄紙器で抄紙し、之を毛布間に挟んで 40 kg/cm² の壓力で壓搾脱水し乾燥して二日間、關係濕度 65 %、溫度 20 °C の恒温恒濕室に放置した後、同室内にて種々の強度測定を行つた。

斷裂長及伸度は Schopper 迅速強度試験機を用ひ、破裂度は Müllen tester、裂張度は Elmendorf 引裂強度試験機を用ひて測定した。何れも多數の測定値の平均を採つた。結果は第 1 表の如くである。

第 1 表

内地落葉松硫酸塩未晒パルプの强度的諸性質

薬品添加量 對絶乾材%	硫化ソーダ 含量 %	蒸解 時間	坪 量 $w = g/m^2$	厚 さ $d = \mu$	かさ $\frac{d}{w}$	斷裂長 km	比 破 裂 度 $\frac{kg/cm^2 \times 100}{w}$	引裂度 $r \times 100$	伸度 %
20	26	4	65.3	138	2.11	7.61	6.7	163.6	3.97
20	26	6	71.6	145	2.03	7.96	7.5	182.8	4.60
20	26	8	60.5	128	2.12	7.65	7.4	201.5	4.40
25	26	4	72.9	140	1.92	8.61	8.2	178.6	4.80
25	26	6	71.1	139	1.96	7.61	8.3	173.8	4.90
25	26	8	71.8	140	1.95	7.80	8.0	187.6	5.13
30	26	2	67.1	144	2.15	8.12	8.2	165.2	4.70
30	26	4	68.3	139	2.04	7.06	7.1	171.2	4.64
30	26	6	74.5	154	2.07	6.41	6.9	183.6	4.97
30	26	8	71.4	159	2.23	5.11	6.1	158.9	7.80
25	44	4	70.1	141	2.01	8.85	8.3	180.2	4.00
25	44	6	71.8	139	1.94	8.51	8.4	175.4	4.40
25	44	8	69.8	141	2.03	8.51	9.2	191.2	4.40
30	58	6	71.4	141	1.98	8.47	8.7	154.0	4.90
30	58	8	69.14	138	1.99	8.79	9.2	185.0	5.20

先づ斷裂長に就て見ると、薬品添加量 20 %, 硫化ソーダ含量 26 % に於ては何れも薬品添加量 25 及 30 % の場合の最高強度値に比べてやゝ低い値を示し、薬品添加量を増加すれば最高強度値は高くなる傾向が認められる。併し乍ら薬品量を増大するにつれて蒸解時間の延長による強度の低下がより鋭敏に現れ、特に 30 % 薬品添加量に於ては蒸解時間の延長による斷裂長の低下は極めて顯著に起る。

所が同じ 25 %, 30 % の薬品添加量に於ても硫化ソーダ含量を増大せしめると得られる未晒パルプの斷裂長は良好となり、且蒸解時間の延長によるその低下は極めて小となる。即ち同じ薬品添加量に於て硫化ソーダ含量を増大する事に関しては前に述べた化學分析的品質に重點を置いてその結果を観察した場合と全く相異し、未晒パルプの強度品質に關しは硫化ソーダ含量の増大は有利であると云ふ事が出来る。

上述の如く强度的品質の觀點よりしても、又化學分析的品質について確められたと同様に 20 % 薬品添加量の如き低い薬品添加量による蒸解は必ずしも有利でない點は注目すべき事で、假に化學分析數値を問題とせず出来る丈強度大なる未晒パルプと高收率を以て製造し様と意圖する場合に於ても蒸解による纖維相互の離解に必要な最低限度の薬品量より以上に或程度大な

る薬品添加量を必要とする事が認められる。

比破裂度に関しては断裂長と全く同様の傾向を示し、又引裂度については大なる差異は認め難いが、断裂長、比破裂度とは逆の傾向がある様に思はれる。尙之等の强度的數値は單に比較の爲に叩解度を揃へる目的で 35 °SR 程度の軽い叩解度に於て測定したものであるが、一般にパルプの叩解を進めるとその断裂長、破裂度等は著しく増大するから、之等の數値も更に叩解を進める事によつてより以上に向上せしめ得る可能性は十分ある。

未晒パルプのリグニン或はペントザン含有量とパルプの强度的數値の間には何等一定の相互關係は見出されなかつた。第 2 表にはリグニン及ペントザン含量の略々近似せるパルプの强度的性質を比較對照したが、略々同一のリグニン、ペントザン含量のパルプについて見ても、硫化ソーダ含量大なる場合には强度大なるパルプが容易に高收率を以て得られる事が更に明瞭に看取される以外にリグニン、ペントザン含量との間に何等一定の關係がない事が判る。

第 2 表

薬品添加量 對木材 %	硫化ソーダ 含量 %	蒸解 時間	未晒パルプ 收率 %	ペントザン %	リグニン %	断裂長 Km	比 破 裂 度 $\frac{\text{Kg/cm}^2 \times 100}{w}$	引裂度 $\frac{t \times 100}{w}$
20	26	6	45.0	9.74	8.83	7.96	7.5	182.8
20	26	8	43.7	10.17	7.88	7.65	7.4	201.5
25	26	4	45.9	9.21	9.45	8.61	8.2	178.6
25	26	6	43.8	9.33	7.68	7.80	8.2	173.8
30	26	4	45.7	8.87	7.83	7.06	7.1	171.2
25	44	4	51.9	10.00	9.11	8.85	8.3	180.2
25	44	6	47.2	9.61	8.83	8.51	8.4	175.4
25	44	8	48.8	9.89	6.36	8.51	9.2	191.2
30	58	6	44.7	9.22	9.22	8.49	8.7	154.0

次に之等の未晒パルプを五段漂白法によつて漂白した結果について述べる。漂白の條件は第 3 表の如くである。

第 3 表

	漂 白 條 件			
	原質濃度 %	薬品量對パルプ %	溫度 °C	時間 Min.
鹽 素 化	3.5	Reo-Z	25	30
アルカリ處理	5.0	3.0 (NaOH)	70	40
晒 粉 漂 白	3.5	2.0 (act Cl)	40	40
アルカリ處理	5.0	1.0 (NaOH)	70	20
晒 粉 漂 白	3.0	1.0 (act Cl)	40	60

漂白パルプの収率並にその分析結果は第4表に示す。

第 4 表										
薬品添加量 對木材 %	硫化ソーダ 含量%	蒸解 時間	漂白収率 對未晒パ ルプ %	晒パルプ 収率 對原木%	灰分 %	ペント ゼン %	ニゲニン %	α -纖維素 %	重合度	白度 %
20	26	4	83.3	38.7	0.56	9.60	0.30	84.97	—	42
20	26	6	86.7	39.0	0.78	9.51	0.73	88.14	962	64
20	26	8	89.0	38.9	0.34	9.45	0.38	88.72	1030	64
25	26	4	90.0	41.3	0.33	10.22	0.01	89.82	1082	73
25	26	6	92.0	40.5	0.30	8.91	0.71	87.27	852	77
25	26	8	94.0	41.5	0.34	9.32	0.52	91.13	815	77
30	26	4	89.7	41.0	0.32	7.91	0.45	88.99	965	75
30	26	6	94.3	38.5	0.33	7.89	0.56	90.04	783	80
30	26	8	91.6	38.0	0.28	7.99	0.40	90.39	719	83
25	44	4	89.7	46.6	0.61	8.86	0.50	87.23	1446	60
25	44	6	91.3	43.1	0.54	8.97	0.40	88.42	1063	79
25	44	8	91.0	44.4	0.36	8.52	0.43	89.97	734	77
30	58	6	90.6	40.5	0.47	9.90	0.76	89.51	1426	62
30	58	8	92.6	41.99	0.49	10.14	0.18	90.84	1400	55

第4表について先づ原木に對する漂白パルプの収率を見るに、20%薬品量の場合には何れも38%程度の低い値を示し、且その化學分析數値並に白度は薬品添加量のより多い場合に比べて劣つて居る。薬品添加量を25~30%と増大するにつれ晒パルプ化學分析數値並に白度は明かに増大し、しかもその収率はより高くなつて来る。

薬品添加量30%の場合には蒸解時間の延長による収率の減少がやゝ顯著に見られるが、それでも尙20%薬品添加量の場合と同程度の値を示し、しかも尙その化學分析數値並に白度は20%薬品添加量に於ける場合に比べて遙かに良好となる。唯重合度は薬品添加量の増大により低下するが、最低700~800程度では實用上十分許容し得べき値である。

硫化ソーダ含量を増大すれば、未晒パルプの場合と同様漂白パルプの収率は増大せしめ得るが、化學分析數値はやゝ低下し特に白度の減少は顯著である。併し蒸解時間の延長によつて晒パルプの収率が低下する事がより少く、平均重合度も高く纖維素の崩解に對して硫化ソーダが保護作用を有する事は從來の諸説と一致して極めて明瞭である。

漂白パルプの白度、即未晒パルプの漂白性は、主として薬品添加量の多寡によつて決まる様であり、蒸解時間の延長による漂白性の向上は薬品添加量30%の場合を除いては僅かである。

總 括

以上今回の報告を總括すれば次の様である。

1. 未晒パルプの強度的品質並に晒パルプの化學分析的品質の何れの立場から觀ても我々の實驗した條件の下では 20 %以下の如き低い藥品添加量を用ひる事は不利な結果を齎し、木材纖維の離解に必要な最低限度の藥品添加量以上に或程度多量の藥品を用ひる事が必要である。

2. 15~30 %藥品添加量に於ては藥品量高き程その蒸解時間を適切に調節するなれば未晒パルプの強度、晒パルプの分析數値並に收率は向上するが、30 %藥品添加量に於ては蒸解時間の不必要なる延長により未晒パルプの收率、強度的性質、晒パルプの收率等の低下が著しく現れ、より嚴密なる蒸解時間の調節を必要とする。

3. 一定の藥品添加量に對し硫化ソーダ含量を大とすれば晒パルプの分析數値並に白度は低下するが、未晒パルプの強度的數値は大となり、又その收率を増加せしめる事が出來、製紙用特にクラフトパルプ製造の目的に對し望ましい効果を齎し、且蒸解時間の延長による未晒パルプの收率強度、並に晒パルプの收率等の低下は顯著に抑制され従つて蒸解時間の調節をより容易ならしむる事が出来る。

以上今回は主に製紙用としての内地落葉松硫酸鹽法蒸解の研究について述べたが、更に其他の樹材についても人造纖維製造並びに製紙の兩方面について硫酸鹽パルプの利用に關する研究を續行中である。

文 獻

- 1) 福田, 道堯, 山口 織工, **13**, 447, (昭 12).
- 2) 福田 化研講演集, 第 10 輯, 162, (昭 14). 織工, **15**, 154, (昭 14).
- 3) 福田, 堀尾 工化, **42**, 778, (昭 14).
- 4) 堀尾, 福田 化研講演集, 第 12 輯, 27, (昭 16).