

内地産落葉松パルプに関する研究

喜 多 研 究 室

工学博士 堀 尾 正 雄
福 田 祐 作

緒 言

松、杉、落葉松等の所謂樹脂材は量的には纖維素資源として甚だ重要であると思はれるにも拘らず、亜硫酸蒸解法に依る時は屢々蒸解困難なるものがある爲現今の處その利用價值が案外に小なる事は周知の事實であるが、著者等は特に内地産落葉松に就てその亜硫酸蒸解が極めて困難であり、又樹幹によつても蒸解難易の差甚しく、中には殆ど全く蒸解不可能に近いものさへある事を知り、且その蒸解困難なる原因は一にその心材部の蒸解困難に歸する事を知つた。然るに之等の亜硫酸法によつて蒸解極めて困難なる樹材も硫酸鹽法に依る時は心材、邊材或は樹幹の相違による蒸解難易の差は極めて少く圓滑迅速に均質のパルプが得られる事を認め、又之より多段漂白法によつて十分な白度を有し且分析的に市販人纖パルプに匹敵し得る優秀な漂白パルプを製造する事が出來た。併し乍ら分析的には極めて優秀な性質を示すにも拘らず之を直接ヴィスコース製造に用ひると夥しい不溶解纖維を生じ濾過困難を起す。之等の原因並に缺點除去に關する成果の1部は既に數次に涉つて報告せる處である。又内地落葉松の硫酸鹽蒸解に關しては嘗て主に蒸解溫度、蒸解時間の影響を検討しその結果を發表したが（工化、43, 824, 昭15）、今回は硫酸鹽法による内地落葉松の蒸解條件につき、更に基礎的且廣範圍なる知見を得る爲に主として木材に對する藥品添加量を種々變化せしめ、又一部硫化ソーダの影響をも併せて觀察した。

實 驗 記 述

試料としては信州産落葉松を用ひた。その樹齡、直徑、化學的成分は第1表に示した如きものである。

第 1 表

内地落葉松原木の分析

年輪 數	直徑	水分	灰分	アルコール ベンゼン 抽 物 出	全纖維素 (脱脂乾燥試料に對する%)	リグニン	ペントザン	マンナン	ガラクトマン
34	25	10.7	0.3	3.33	49.31	30.7	10.74	7.24	0.91

蒸解條件は蒸解溫度は全て 160°C に固定し、絶乾木材に對する全藥品添加量を 15~30%に變化せしめた。加熱は 160° に達するまで 1 時間を費し、160°C にて 2, 4, 6, 8 の各時間について實驗を行つた。硫化ソーダ含量 $[\text{Na}_2\text{S} (\text{NaOH}$ として計算)/ $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} (\text{NaOH}$ として計算) $\times 100]$ は 15%全藥品添加量の場合を除く外は全て 26%となし、25及30%全藥品添加量の場合について更に各々 44, 58%と硫化ソーダ含量を高めその影響を觀察した。

蒸解液藥品濃度は全て 30 g/l (苛性ソーダとして) となし、木材チップに對する液比を變化せしめる事により全藥品量を種々變更した。所定の蒸解時間終了後には直ちに冷水で常溫に冷却した後内容物は十分水洗、軽く叩解の後 8/1000"Cut フラツトスクリーンによつて未蒸解分を選別し、スクリーンを通過したものを精選パルプとした。パルプの分析法は喜多研究室常法に従つて行つたが既に屢々發表した 故此處には省略する。但し白度はプルフリツヒのフォトメーターにより K₆ フィルターを併用して測定した。尙蒸解廢液の分析は C. Kullgren 法 (Schwalbe u. Sieber, Die Betriebskontrolle in der Zellstoffu. Papier-Industrie 3 Aufl. s. 155 (1939) Berlin) に従つて殘溜有效アルカリを滴定した。

實 驗 結 果

實驗結果は第 2 表に一括して示した通りである。

第 2 表

全藥品 量對絶 乾材%	硫化ソ ーダ含 量%	蒸解 時間	液比	有効アル カリ消費 量對絶 乾材%	同右 消費 率%	收率		水分	灰分	Alkohol Benzol 1:1 抽出 物	ペント ザン	リグ ニン	Roe- 價	全纖維 素	未晒バ ルプ白 度
						未蒸 解物	精 選 パルプ								
{ 15	20	4	5.0	12.96	96.2	56.3	—	8.58	1.11	0.57	10.04	20.83	21.3	76.20	—
	20	8	5.0	12.98	96.4	55.8	—	9.55	0.96	0.82	9.84	17.00	15.3	80.81	—
{ 20	26	2	6.8	14.09	80.0	57.0	—	7.68	0.85	0.52	10.88	16.78	15.96	81.11	—
	26	4	6.8	14.73	84.1	0.77	46.4	9.47	0.70	0.45	10.66	10.41	9.51	84.73	16
	26	6	6.8	15.05	85.9	0.47	45.0	8.75	0.58	0.37	9.74	8.38	8.61	90.44	19
	26	8	6.8	14.93	85.2	0.25	43.7	7.20	0.52	0.27	10.17	7.88	6.25	89.83	19
{ 25	26	2	8.3	14.73	67.5	55.2	—	10.25	0.83	0.56	10.27	17.54	16.05	82.85	—
	26	4	8.3	16.57	75.9	0.58	45.9	9.58	0.57	0.48	9.21	9.45	7.9	91.20	21
	26	6	8.3	17.20	78.8	—	44.0	7.82	0.46	0.31	9.12	7.29	5.88	91.83	24
	26	8	8.3	17.16	78.9	—	43.8	7.96	0.45	0.32	9.33	7.68	5.31	94.27	24
{ 30	26	2	10.0	15.11	57.9	5.45	44.8	8.54	0.68	0.54	9.60	13.36	13.65	88.31	20
	26	4	10.0	16.41	62.8	—	45.7	7.65	0.54	0.38	8.87	7.83	7.31	94.72	24
	26	6	10.0	17.11	65.5	—	40.8	7.14	0.41	0.29	7.98	5.15	3.69	94.51	27
	26	8	10.0	17.51	67.1	—	41.5	6.92	0.28	0.35	8.86	4.49	3.35	92.53	29
{ 25	44	2	8.3	14.96	78.9	55.6	—	9.35	0.90	0.38	11.11	13.51	13.15	82.43	—
	44	4	8.3	16.02	80.4	0.1	51.9	10.36	0.78	0.31	10.00	9.11	8.77	88.85	19
	44	6	8.3	16.52	82.8	0.08	47.2	9.88	0.56	0.26	9.61	8.86	9.35	89.88	19
	44	8	8.3	16.77	84.2	—	48.8	8.34	0.44	0.21	9.89	6.36	5.99	92.25	21
{ 30	58	2	10.0	16.00	75.1	56.5	—	10.39	0.76	0.26	10.68	14.87	16.7	85.80	—
	58	4	10.0	16.82	80.0	53.5	—	8.81	0.79	0.39	10.18	13.94	13.02	86.48	—
	58	6	10.0	16.22	76.1	3.6	44.7	9.73	0.64	0.36	9.64	9.22	9.08	88.02	19
	58	8	10.0	16.82	80.0	0.41	45.5	9.88	0.65	0.29	9.61	10.23	7.32	90.74	19

第 3 表

同収率に於けるパルプ品質の比較

未晒 パルプ 収 率	全 薬 品 添 加 量 (對 絶 乾 材 %)	有効アル カリ消費 量 (同右)	蒸解 時間	全纖維 素	全纖維素收 得率 (對 絶 乾 材 %)	Roe- 價	リグ ニン	ペン トザ ン	未晒パ ルプ白 度
46.4	20	14.73	4	84.73	39.2	9.51	10.41	10.66	16
45.0	20	15.05	6	90.44	41.4	8.61	8.38	9.74	19
45.9	25	16.57	4	91.20	41.8	7.9	9.45	9.21	21
44.0	25	17.20	6	91.83	40.4	5.88	7.29	9.12	24
45.7	30	16.41	4	94.72	43.3	7.31	7.83	8.87	24
45.5	30	16.82	8	90.74	41.3	7.32	10.23	9.61	19

第 4 表

同じ全纖維素收得率に於けるパルプ品質の比較

全纖維素 收 得 率 (對 絶 乾 材 %)	全 薬 品 添 加 量 (對 絶 乾 材 %)	有効アル カリ消費 量 (對 絶 乾 材 %)	蒸解 時間	未晒パ ルプ 収 率 (對 絶 乾 材 %)	Roe- 價	未晒パ ルプ中 全纖維 素	ペン トザ ン	未晒パ ルプ白 度
41.4	20	15.05	6	45.0	8.61	90.44	9.74	19
41.8	25	16.57	4	45.9	7.9	91.20	9.21	21
40.4	25	17.20	6	44.0	5.88	91.83	9.12	24
41.3	25	17.16	8	43.8	5.31	94.27	9.33	24
43.3	30	16.41	4	45.7	7.31	94.72	8.87	24
42.42	25	16.52	6	47.2	9.35	89.88	9.61	19
41.29	30	16.82	8	45.5	7.32	90.74	9.61	19

薬品添加量15%の場合には蒸解4時間後に有効アルカリ消費量12.96%, 同消費率96.2%を示し、且生成物は全部未蒸解のまゝ残つた。而して更に蒸解時間を8時間に延長しても何等顯著なる蒸解の進行は認められず、明かに薬品添加量の不足を物語つて居る。即ち内地落葉松は少く共薬品添加量15%以下では完全な蒸解を行ふ事は不可能であると云へる。

薬品添加量を20%とすれば蒸解4時間にして殆んど完全な蒸解の目的が達せられる。更に薬品添加量を増加する程、パルプの品質は向上して、全纖維素、白度は上昇しリグニン Roe.價、ペントザンの値は低下するが、反對にパルプ収率は減少する。

第2表下部の8列は全薬品添加量25%及30%の場合について硫化ソーダ含量を44及58%と各々増大せしめた場合の結果を示す。之等は硫化ソーダ含量26%の場合と比較して蒸解は稍不良である。

今之等の結果を収率とパルプ品質について更に明瞭に判斷し得る様に略々同収率を以て得られたパルプの品質を比較すれば第3表の如くなる。之より明かなる如く、藥品添加量、15%乃至30%と選んだ本實驗條件の範圍内では全藥品添加量を増大する程優秀な分析値を有するパルプが略々同収率で得られる譯であつて、その關係は未晒パルプの収率と全纖維素含量より算出せる全纖維素收得率を比較すれば極めて明瞭である。第3表最下段の數字は30%藥品添加量の場合硫化ソーダ含量を58%に増大せる結果を示し殆んどパルプ収率を同じくするにも拘らず硫化ソーダ含量26%の場合に比べて明かにパルプの品質は劣つてゐる事が判る。即ち全藥品量を1 定に保ちつゝ、或必要量以上硫化ソーダ含量を増大せしめると有效アルカリの減少を來し蒸解作用が減殺されて不利である事が明かに認められた。

藥品添加量の影響を更に異つた角度より検討すべく、第2表より全纖維素收得率の大略等しいパルプについてその他の品質を比較すれば第4表の如くなる。此の場合にも第3表と同様30%藥品添加量の場合生成パルプは全纖維素收得率が最大であると共に未晒パルプ収率、纖維素含量等の分析値は極めて優秀な値を示し且未晒パルプの白度は最高を示してゐる。

以上要するに藥品添加量15%~30%とした我々の實驗條件の範圍内では藥品添加量を増大する程化學分析的に優秀なパルプが好収率を以て得られる事が明瞭となつた。

併し此處に注意すべき事は藥品添加量を増大する程上述の如く有利なる反面に於ては蒸解のより精密な調節が要求せられる事であつて、例へば此實驗に於て最も優秀な蒸解成績を示した藥品添加量30%硫化ソーダ含量26%の場合でも、第2表から明かなる如く更に蒸解時間を4時間以上に延長すれば藥品添加量小なる場合に比べて収率をより急激に低下するのみならず未晒パルプ中の全纖維素含有量もやゝ減少し、明かに纖維素成分の損傷崩解が起る事が想像される。

以上の實驗結果は我々の研究の主目的たる硫酸鹽パルプの化學的利用と云ふ立場から、主として化學分析的な品質に就いて觀察したが、更に製紙用としての硫酸鹽パルプの品質を評價し或は蒸解結果を論じる場合にはその強度的性質が問題となつて來る。本實驗で得られたパルプの強度的性質の測定に關しては目下實驗を續行中であり、その結果の發表は次の機會にゆづる事とする。