

(京都帝國大學工學部纖維化學教室・京都帝國大學化學研究所喜多研究室)

(昭和18年4月第46年會講演)

### (58~59) 南方材パルプに関する研究 (第7~8報)

堀尾正雄・大田永勝

(昭和18年4月12日受理)

#### (第7報) ラワン材の硫酸鹽蒸解, 2

#### I. 緒言

本報を以て喜多研究室パルプに関する研究第44報とする。

前報(本誌, 昭和18, 46, 78)に於てはラワン材の亜硫酸蒸解に関する實驗結果の概要を述べ, 更に硫酸鹽蒸解の研究に關して詳細に報告した。即ちラワン材は, その材質如何に依り亜硫酸蒸解の難易を著しく異にする。重硬材は強烈な條件を以てしても蒸解されないのに反し, 輕軟材は唐楡及び樅と同程度に容易に蒸解される。莫大な南方既存森林が此様に材質を極度に異にする雜多の樹種からなる密林であることを想ふ時, 亜硫酸法を以て此種森林の利用を計る事は不可能の事と思はれる。然るに之に反して硫酸鹽蒸解を試みた所, 亜硫酸法に依ては蒸解困難な樹種が極めて容易に蒸解せられ, 且得られたパルプから意外に強靱な, 唐楡及び樅のクラフト紙に劣らぬ強度を有する紙を製造し得る事を知つた。前報に於ては藥品添加量及び蒸解時間を變化した實驗に就き報告したが, 本報に於ては今一つ重要な條件の一つである蒸解液の硫化度の影響を検討し, 微量の硫化ソーダが蒸解能力を著しく向上せしめるだけでなく得られるパルプの機械的性質を強く改良し, 此意味に於ても亦硫酸鹽法が此重要資源の利用の上に極めて有用である事を述べる。

#### II. 硫化度の影響 1

硫酸鹽蒸解に於て蒸解液の硫化度は最も重要な條件の一つである。

針葉樹の硫酸鹽蒸解に於ける硫化度の影響に就ては既に數多の研究者に依て研究が行はれて居る(詳細は硫酸鹽パルプに関する研究, 第7報, 本誌, 昭和18, 46, 1188に論議した)。有效アルカリ量さへ一定とすれば, 硫化ナトリウム量の多寡は蒸解能力及びパルプの品質の上に影響を及ぼさないと云ふ見解も最近二, 三發表されてゐるが, 之は既に述べた如く, 決して一般の適用性を有しない。矢張り硫酸鹽蒸解には適當な硫化度が存在する様と思はれる。

前報に述べた如く, ラワン材が硫酸鹽法に依て極めて容易に蒸解される事を知つた後に於て, 硫化度の影響を検討する事は重要な事である。前報の實驗に於ては, 硫化度を30に定め藥品添加量は原木に對して20%及び25%となし, 二つの系列に就き觀察した。

本報に於ても藥品添加量は前報と同様原木に對して20%及び25%となし, 一方硫化度を0~100の範圍に變化した。原木としては前報の場合と同様の中硬材を用ひた。之の容積重は0.63である。此原木は普通の亜硫酸法の條件を以てしては蒸解する事は出来ない。

第1表 ラワン材の硫酸鹽蒸解に於ける蒸解液の硫化度の影響  
(共通蒸解條件: 原木ラワン材の比重0.63, チップ300g/蒸解液) 1.2l, 最高溫度に達する迄の時間1時間, 最高溫度160°C)

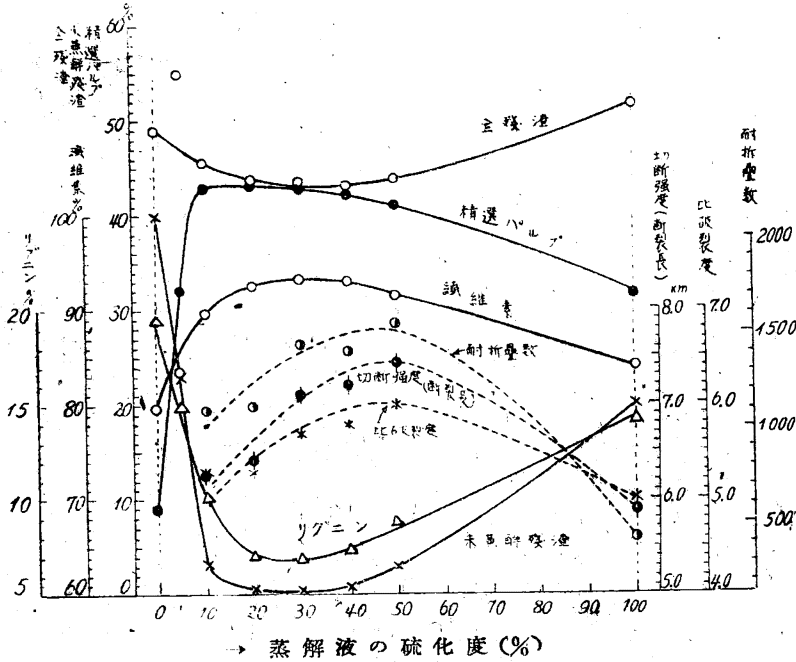
| 實驗系列    | 實驗番號 | 全藥品添加量(原木に對する%) | 蒸解液硫化度(%) | 有效アルカリ(原木に對する%) | 最高溫度持續時間(時) | 精選パルプ收率(%) | 未蒸解物(%) | 未晒パルプの分析 |       |       |                |      |
|---------|------|-----------------|-----------|-----------------|-------------|------------|---------|----------|-------|-------|----------------|------|
|         |      |                 |           |                 |             |            |         | リグニン     | 纖維素   | ペントザン | アルコール・ベンゾール抽出物 | 灰分   |
| I       | 1    | 20              | 0         | 20.0            | 2           | 9.0        | 40.0    | 19.11    | 79.67 | 11.31 | 1.25           | 0.89 |
|         | 2    | "               | 5         | 19.5            | "           | 32.0       | 23.0    | 15.33    | 83.11 | 11.15 | 1.03           | 0.82 |
|         | 3    | "               | 10        | 19.0            | "           | 42.9       | 2.7     | 10.08    | 89.63 | 10.55 | 0.79           | 0.66 |
|         | 4    | "               | 20        | 18.0            | "           | 42.8       | 0.66    | 7.16     | 92.49 | 10.53 | 0.80           | 0.76 |
|         | 5    | "               | 30        | 17.0            | "           | 42.6       | 0.58    | 6.90     | 93.20 | 10.69 | 0.64           | 0.85 |
|         | 6    | "               | 40        | 16.0            | "           | 42.1       | 0.80    | 7.50     | 93.10 | 10.69 | 0.70           | 0.77 |
|         | 7    | "               | 50        | 15.0            | "           | 41.0       | 3.0     | 9.10     | 91.32 | 10.89 | 0.64           | 0.83 |
|         | 8    | "               | 100       | 10.0            | "           | 31.5       | 20.0    | 14.54    | 84.04 | 9.42  | 0.16           | 1.14 |
| II      | I    | 25              | 0         | 25.0            | 1.5         | 33.0       | 15.3    | 17.75    | 82.88 | 10.27 | 1.01           | 0.71 |
|         | II   | "               | 10        | 23.8            | "           | 42.8       | 0.50    | 6.20     | 92.80 | 10.47 | 0.85           | 0.58 |
|         | III  | "               | 20        | 22.5            | "           | 42.7       | 0.33    | 6.32     | 92.70 | 11.25 | 1.03           | 0.73 |
|         | IV   | "               | 30        | 21.2            | "           | 42.8       | 0.18    | 5.01     | 93.55 | 11.50 | 1.26           | 0.96 |
|         | V    | "               | 0         | 25.0            | 3.0         | 42.8       | 0.92    | 13.10    | 90.69 | 11.64 | 1.77           | 0.55 |
|         | VI   | "               | 0         | 25.0            | 4.5         | 42.0       | 0.07    | 8.60     | 90.69 | 11.93 | 1.78           | 0.58 |
| 原木の化學組成 |      |                 |           |                 |             |            |         | 35.15    | 50.97 | 11.83 | 2.95           | 1.09 |

註 (1) 硫化度  $Na_2S \times 100 / (Na_2S + NaOH)$

(3) 8/1000" 刻目平板型スクリーン残留部分

(2) 8/1000" 刻目平板型スクリーン通過部分

第1圖 蒸解液硫化度がパルプの収率、未蒸解物量、パルプの化学分析数値及びパルプの強度に及ぼす影響



硫酸鹽法に依て初めて圓滑に蒸解される。硫酸鹽法の蒸解條件並に得られた未晒パルプの収率及び化学分析の結果は第1表に示した。またパルプ収率と硫化度との関係は第1圖に示した。

先づ実験系列Iを見るに、硫化度0の場合、即ちソーダ法に依ては2時間の蒸解に於て精選パルプの収率は僅か9%に過ぎず、未蒸解物は40%に達する。化学分析の結果(精選及び未蒸解物を混淆す)も亦蒸解不完全な事を示して居る。硫化度の増加と共に未蒸解物は激減し、精選パルプの収率は急激に増加する。而して硫化度10~40に於て収率は最高に達する。未晒パルプの纖維素含量も亦此硫化度に於て最大となり、一方リグニン含量は最小となる。化学分析数値の上から見れば硫化度30前後が最適であると考へられる。好適條件の下に於ては、上記の如く容積重0.63の原木から43%の如き高い収率を以て精選パルプを得る事は洵に注目すべき點である。

次に実験系列IIに於ても亦硫化度の影響は顯著である。硫化度0の時は1.5時間の蒸解に於て未蒸解物15%を残留し、蒸解時間を3及び4.5時間に延長するとき辛じて蒸解される。之に對し硫化度30の場合は僅か1.5時間の蒸解に於て未蒸解物は0.18%となる。精選パルプの収率、未晒パルプ中のリグニン及び纖維素含量を見ると、矢張り硫化度30附近が最適である。

曩に著者等(堀尾・福田・山下, 硫酸鹽パルプに関する研究第10報, 本誌, 昭和18, 46, 1194)は數多の寒濕帶産潤葉樹が硫酸鹽法に依ては何れも皆針葉樹よりも容易に蒸解される事を示した。南方産潤葉樹に於ける結果も略々之と同様であつて、硫酸鹽法に依て特に容易に蒸解される事は大いに注目すべき點である。また本實驗に於て示された如く、極微量の硫化ナトリウムを加へる事に依り(例へば硫化度10%に於て既に)蒸解が激烈に促進される事は興味深い事實である。硫化ナトリウムは潤葉樹リグニンに對して特に顯著な作用を有する様に思はれる。同一薬品量の下では、純苛性ソーダよりも寧ろ純硫化ソーダ溶液の方が

適に強力な蒸解作用を有して居る(第1表, 第1圖参照)。之は針葉樹に就て既に知られて居る事實と正反對である。例へば O. Kress, H. McGregor (*Paper Trade Journal*, 1933, 96, No. 24, 40)及び E. Hägglund, R. Hedlund (*Papierfabrik*, 1932, 30, 49, 61)の唐檜の蒸解に對する研究結果に依れば、薬品量20%に於ては硫化度0~40%の時完全に蒸解されるが、硫化度60%以上となれば蒸解能力減少し、硫化度100%の時は蒸解不能となつてゐる。硫化ナトリウムの特異な、また興味ある作用に就ては未知の點が極めて多い。之等に就ても尙研究を行はねばならぬ。

硫酸鹽法はリグニン溶出力は強く、從て蒸解能力は大きいがベントザン溶解力一般に小さい。硫酸鹽パルプが常に多量のベントザンを含有して居る事が注目される。特にベントザン含有量の高い潤葉樹を原料となすときは、ベントザン含有量30%に近いパルプを得ることは既に報告した(硫酸鹽パルプに関する研究

第2表 蒸解液の硫化度と得られたパルプの強度との關係 (強度測定條件: 關係湿度65%, 温度20°C)

| 実験系列<br>(第1表<br>に同じ) | 実験番號<br>(第1表<br>に同じ) | 蒸解液の硫化度 | 叩解度<br>%SR | 坪量<br>g/m <sup>2</sup> | 厚さ<br>mm | 切断強度<br>(断裂長)<br>km | 切断伸度<br>% | 比破裂度 | 耐折度  | 引裂強度<br>(エルメン<br>ドルフ) |
|----------------------|----------------------|---------|------------|------------------------|----------|---------------------|-----------|------|------|-----------------------|
| I<br>(薬品量: 原木の20%)   | 1                    | 0       |            |                        |          |                     |           |      |      |                       |
|                      | 2                    | 5       |            |                        |          |                     |           |      |      |                       |
|                      | 3                    | 10      | 50         | 72                     | 0.16     | 6.3                 | 4.5       | 5.3  | 1100 | 80                    |
|                      | 4                    | 20      | "          | 72                     | 0.15     | 6.4                 | 4.5       | 5.3  | 1120 | 96                    |
|                      | 5                    | 30      | "          | 71                     | 0.15     | 7.1                 | 4.7       | 5.7  | 1430 | 98                    |
|                      | 6                    | 40      | "          | 72                     | 0.16     | 7.2                 | 5.0       | 5.6  | 1400 | 98                    |
|                      | 7                    | 50      | "          | 72                     | 0.16     | 7.4                 | 4.6       | 6.0  | 1550 | 98                    |
|                      | 8                    | 100     | "          | 64                     | 0.18     | 5.9                 | 4.5       | 5.0  | 420  | 48                    |
| II<br>(薬品量: 原木の25%)  | I                    | 0       | "          | 76                     | 0.16     | 3.0                 | 3.5       | 2.0  | 38   | 42                    |
|                      | II                   | 10      | "          | 76                     | 0.16     | 6.6                 | 6.0       | 5.4  | 1580 | 104                   |
|                      | III                  | 20      | "          | 74                     | 0.15     | 6.8                 | 5.5       | 5.6  | 1610 | 108                   |
|                      | IV                   | 30      | "          | 77                     | 0.16     | 7.2                 | 5.5       | 6.0  | 1790 | 114                   |
|                      | V                    | 0       | "          | 72                     | 0.16     | 4.2                 | 4.0       | 2.1  | 52   | 52                    |
|                      | VI                   | 0       | "          | 70                     | 0.15     | 3.4                 | 4.0       | 1.6  | 31   | 40                    |

第10報, 本誌, 昭和 18, 46, 1194)。即ちパルプ中のペントザン含有率は原木の夫と殆ど等しい値を示してゐる。之と同一の關係が南方材硫酸鹽パルプの場合にも成立する。但し南方材自身のペントザン含量が低いので(第6報, 本誌, 昭和 18, 46, 78 参照)パルプ中のペントザンも亦夫に應じて若干低い。

### III. 硫化度の影響, 2

前節の實驗により蒸解液の硫化度がパルプの收率及び分析數値の上に著大の影響を有することを知つた。本節に於てはパルプの機械的性質も亦蒸解液の硫化度によつて強く影響せられ、前節の實驗と密接な關係のある事を述べる。前節の實驗に依て得られた各々のパルプの強度を第2表に示した。而して藥品添加量 20%の場合に於ける實驗結果は第1圖に圖示した。

此實驗結果を見れば蒸解液の硫化度がパルプの機械的性質の上に極めて大きく影響して居る事が知られる。硫化度 0, 即ち硫化ナトリウムを含有しない苛性ソーダを用ひる所謂ソーダ法蒸解に於ては、蒸解能力が極めて微弱であるだけではなく、實驗系列 II に於ける如く藥品量を増加し、蒸解時間を長くして辛じてパルプを製造し得たとしても其強度は適當な硫化度の蒸解液を以て得られたパルプの夫に較べて遙に劣る。即ち斷裂長は 3~4km で、適當な硫化度の蒸解液を以て得られたパルプの夫の約半分に過ぎず、比破裂度は概して 2 以下の低い値を示す。特に耐折数は著しく劣り 100 に満たない。適當な硫化度の下に得られたパルプの値の約 1/50 である。引裂強度も亦劣小である。

一方硫化度 100, 即ち硫化ソーダ溶液を以て蒸解した場合にも亦紙の性能は最適硫化度の下で得られた場合に劣る。併しソーダ法蒸解の結果と比較すれば幾分良好である。此點は前節に述べた蒸解能力の相違と略々同一の關係にある。

上記の二つの極端な場合を除けば硫化度 10~50 の範囲内では優れた性質の紙を造ることが出来る。硫化度 0 が極めて悪條件で

あるにも拘らず硫化度を僅か 10 に上昇せしむるとき既に優秀な紙を高收率を以て造り得ることは洵に注目すべき事實である。苛性ソーダ中に添加された微量の硫化ナトリウムが蒸解能力を著しく向上せしめるだけではなく得られるパルプの機械的性質を強く改良するに役立つ。而して硫化度 10 以上に於ては硫化ナトリウム量の影響はさほど顯著ではない。強ひて最適條件を求むれば 30~50 の間にあると思はれる(硫化度 50~100 の間は同一試料不足のため検討し得なかつた)。かゝる條件の下では既に述べた様に強力包装紙として充分の強度を有する紙を高收率を以て製造する事が出来る。

(昭和 18 年 4 月 21 日受理)

### (第8報) 材質異なる試料の單獨及び混合硫酸鹽蒸解

#### 要 旨

本報を以て喜多研究室パルプに関する研究第 45 報とする。

南方地方の既存森林は材質異なる雑多の樹種の樹木より構成せられて居る關係上之を化學的に利用する上には混合蒸解を行ひ得ることが重要である。硫酸鹽蒸解に依るときは之が可能であることを述べる。

之迄は主として容積重 0.6 前後の所謂中硬材の硫酸鹽蒸解並に得られたパルプの性質に就て述べた。度々記載し來つた如く南方地方の森林の特徴とする所は種々な樹種の混淆することであつて、パルプ工業並に建築材への利用上實際的に特に重要なのは原木の密度即ち容積重の點である。亞硫酸蒸解の難易の如きは主に容積重に依て支配される(第6報, 本誌, 昭和 18, 46, 78 参照)。南方地方の既存天然森林の化學的利用が可能となる爲には種々な材質の樹種が略々同一に蒸解されることが必要である。此

第1表 材質異なる試料の化學分析, 蒸解及び得られた紙の強度

#### (イ) 原木の化學分析

|   |   |   | 容積重  | 纖維素   | リグニン  | ペントザン | アルコール・ベンゾール抽出物 | 灰分   |
|---|---|---|------|-------|-------|-------|----------------|------|
| 輕 | 軟 | 材 | 0.34 |       | 36.72 | 11.36 | 3.16           | 1.97 |
| 中 | 硬 | 材 | 0.60 | 44.78 | 35.91 | 11.64 | 3.05           | 0.41 |
| 重 | 硬 | 材 | 0.90 | 45.10 | 39.80 | 9.20  | 2.50           | 0.30 |

#### (ロ) 硫酸鹽蒸解 (チップ 300g/蒸解液 1.2%, 最高温度 160°C, 加熱時間 1.5 時間, 160°C 持續 1.5 時間)

|         |   |   | 藥品量 | 硫化度 | 收率 % | 未蒸解物 | 纖維素   | リグニン | ペントザン | アルコール・ベンゾール抽出物 | 灰分   | Roe 價 | lm <sup>2</sup> 當り收量 kg |
|---------|---|---|-----|-----|------|------|-------|------|-------|----------------|------|-------|-------------------------|
| 輕       | 軟 | 材 | 25  | 30  | 45.0 | 0.50 | 94.99 | 3.43 | 11.83 | 0.66           | 0.41 | 4.0   | 153                     |
| 中       | 硬 | 材 | "   | "   | 37.7 | 0.41 | 92.43 | 3.15 | 10.86 | 1.63           | 0.47 | 4.3   | 226                     |
| 重       | 硬 | 材 | "   | "   | 38.0 | 0.62 | 94.65 | 3.99 | 7.98  | 1.61           | 0.44 | 5.1   | 342                     |
| 3 種等量混合 |   |   | "   | "   | 41.2 | 0.30 | 92.29 | 3.39 | 9.91  | 1.01           | 0.29 | 4.5   | 252                     |

#### (ハ) 紙の強度 (測定條件: 關係湿度 65%, 温度 20°C)

|          |   |   | 叩解度 °SR | 坪量 g/m <sup>2</sup> | 厚さ mm | 斷裂長 km | 伸度 % | 比破裂度 | 引裂強度 | 耐折數  |
|----------|---|---|---------|---------------------|-------|--------|------|------|------|------|
| 輕        | 軟 | 材 | 50      | 80.3                | 0.145 | 7.7    | 4.5  | 6.9  | 124  | 2100 |
| 中        | 硬 | 材 | "       | 76.0                | 0.135 | 7.4    | 5.0  | 6.2  | 96   | 1500 |
| 重        | 硬 | 材 | "       | 80.3                | 0.150 | 5.1    | 5.0  | 4.1  | 92   | 460  |
| 3 種混合蒸解  |   |   | "       | 80.1                | 0.150 | 6.0    | 4.8  | 6.0  | 120  | 1410 |
| 市販セメント袋紙 |   |   |         | 68.0                | 0.165 | 6.0    | 4.4  | 5.0  | 145  | 1360 |

問題を検討する爲に容積重を異にする3種の試料を用ひて実験を行つた。各試料の容積重は夫々 0.34, 0.60 及び 0.90 である。また各試料の化學分析の結果は第1表(イ)に示した。容積重が極端に相違するにも拘らず木材の化學組成は著しくは相違しない。但し亞硫酸蒸解の難易は大いに異なる。即ち最も輕軟な試料は唐檜と略々同じ容積重を持つが此様な試料は亞硫酸法に依ては矢張り唐檜と同程度に容易に蒸解される。次に中硬材は普通の亞硫酸法の條件では蒸解され難く、最も重硬な試料に至つては全然蒸解され得ない。

然るに此試料を硫酸鹽法に依て處理するときは第1表(ロ)に示した如く、相互に區別なく殆ど同様に蒸解される。此結果より推定すれば3樹種を混合して同時に蒸解しても均一な蒸解が達成される事が豫想される。第1表(ロ)の最下段に示した如く混合蒸解の結果は各樹種單獨蒸解の場合と殆ど相違しない。南方地方の既存天然森林の利用上に特に考慮を要する異種木材の混合蒸解が何等困難なく圓滑に行ひ得る事が判る。之は實際問題として重要な點である。

次にパルプの收量も亦最も重要な工業的要素の一つである。重量當りの收率は第1表(ロ)に示した如く輕軟材が最も大きく、中硬及び重硬材は若干劣り40%に達しない。併しパルプ工業に於て重要なのは容積當りの收量であつて、之が最も大きい經濟的要素となる。1m<sup>3</sup>當りのパルプ收率を見ると中硬及び重硬材は輕軟材よりも逆に有利となる(第1表ロ参照)。唐檜を原料とした場合のパルプ收量が常に200kg/m<sup>3</sup>以下であることを考へるとき中硬及び重硬材が極めて有利であることが察知される。特に重硬材は唐檜に較べて單位容積當り約2倍量のパルプを製造し得ることは注目すべき點である。また3樹種混合した場合でも唐檜に較べて容積當り尙約40%多量のパルプを製造することが出来る。

次にかくして得られた紙の性能を検討した。第1表(ハ)には各樹種單獨及び混合蒸解に依り得られたパルプの機械的性質を掲げた。之によれば材の容積重が増加すると共に夫から得られるパルプの強度は次第に減少する傾向が認められる。而して輕軟及び中硬材は共に優秀な強度を示すが、唯重硬材より得られたパルプだけ明瞭に劣つて居る。之は別の報文に詳記する如く纖維長及び形態に原因する所が大きい。併し3種の樹種を等量に混合し蒸

解して得られたパルプは市販セメント袋に比較して遜色のない充分大きい強度を示して居る。尙現地の種々な木材に就て検討する必要があるにしても既存森林木材の混合蒸解に依て充分強力な有用な紙を製造し得る事に對して基礎を與へ得た様に思はれる。

### 總括(第7及び8報)

1) 容積重 0.64 の中硬材を種々な硫化度の蒸解液を用ひて蒸解し、硫化度の影響を検討した。即ち藥品添加量原木に對し20及び25%の二系列の實驗に於て硫化度を0~100の範圍に變化し得られるパルプの收率、化學分析及び紙の強度を測定した。

2) 硫化度 0、即ちソーダ蒸解法に於ては蒸解能力が著しく劣小なだけではなく、辛じてパルプを得ても夫の強度は極めて小さい。また硫化度 100、即ち硫化ナトリウム溶液の蒸解能力は同一藥品使用量の下では針葉樹の場合と異り、苛性ソーダ溶液よりも良好な蒸解能力を有し、得られたパルプの機械的性質も亦優つてゐる。

3) 硫化度 10~50 に於ては上記二つの極端の場合に較べて遙に良好な蒸解能力を有するだけではなく、紙の機械的性質も極めて良好である。此範圍内では硫化度の影響は微小であるが強ひて最適硫化度を求むれば30~50の範圍にある。

4) 容積重夫々 0.34, 0.60 及び 0.90 の如く材質を異にする3種の試料を夫々單獨及び混合して蒸解したが、いづれも全く同様に蒸解される事を示した。

5) 輕軟、中硬材から得られたパルプに比して重硬材から得られるパルプは小さい強度を示してゐる。併し之等3種を等量に混合し蒸解して得られた紙の強度はクラフト紙として充分大きい値を示して居る。南方地方の既存天然森林の木材の化學的利用上特に考慮せねばならぬ混合蒸解の實際的の可能性に對して實驗的基礎を與へた。

本研究は日本學術振興會第20特別委員會に於て著者等の擔當してゐる研究の一部である。而して研究費の一部は同委員會、谷口工業獎勵會及び王子製紙株式會社獎學金に仰いだ事を記し謝意を表す。尙本實驗を授助された山下末雄君に感謝する。