(昭和 30 年 10 月 11 日 受理)

セミケミカルパルプに関する研究

第 2 報 セミケミカルパルプの漂白

群馬大学工学部 下田 功・佐藤 詢一・大淵 陽三

STUDIES ON SEMICHEMICAL PULP (No. 2) BLEACHING OF SEMICHEMICAL PULP

By Isao Shimoda, Junichi Sato and Yozo Ōbuchi

We have bleached the sodiummonosulfite semichemical Japan beech pulp with hydrogen peroxide and by three-stage bleaching (chlorine, sodium hydroxide, calcium hypochlorite).

Taking the bleached semichemical beech pulp and bleached kraft pulp of beech, their mechanical strengthes were compared when bleached semichemical or bleached kraft pulp of beech were mixed with bleached sulfite pulp of red pine.

(1) When hydrogen peroxide is used as a reagent, the bleaching is most effective where 1 % hydrogen peroxide is consumed by pulp. In Japan, on account of high market price of hydrogen peroxide, the elevation of brightness from 40 to 60 seems to be the economical limit.

(2) To elevate the brightness from 40 of the unbleached semichemical pulp to 80, it may be performed economically only by the three-stage bleaching.

(3) In the case of three-stage bleaching; By the first process by chlorine treatment, about 70 % of lignin contained in the unbleached semichemical pulp is dissolved, but the dissolving of pentosan and other carbohydrates are not observed. By the second process with sodium hydroxide treatment, a certain amount of lignin, pentosan and other carbohydrate are dissolved. At the third-process with bleaching powder, the dissolution of lignin and pentosan was observed, but not the dissolution of other carbohydrate.

(4) The mechanical strengthes of the semichemical pulp bleached by the three-stage process are about 20% higher than those of the unbleached semichemical pulp.

(5) In the case of bleached semichemical pulp and the bleached kraft pulp having the same brightness, the mechanical strength of the former is two times stronger than that of the latter.

(6) In the case of mixing the bleached kraft pulp in the bleached sulfite pulp, the larger the content of the bleached kraft pulp is, the more the mechanical strength of the paper from the mixed pulp decreases, but the mixing of the bleached semichemical pulp shows the contrary result.

(Received 11. 10. 1955)

結 言

セミケミカルパルプ (セミケミカルパルプを以後 S CP と略称する) は収率が良いという他に繊維を構成する繊維素の崩壊が少なく、ヘミセルローズの残存多く、しかも KP の如く着色せず、或る程度の実用的強度を有している。一方多量のリグニン及び結束繊維の残存多く、特に桤の如きものにおいては所謂スベックが多量に残存する。その上 KP 程ではないにしても未晒 SP よりも着色程度が大で、又洗滌に際して着色又

は変色するという好ましくない点がある。

著者等は長所を失わないように漂白して、晒 KP または晒 SP と比較して、同一の白色度において収率がより多く、機械的強度がより大であり、しかも経済的に成り立ち得るセミケミカル漂白パルプを得んとすることを目的とした。

本報告の内容は本邦産桤の中性亜硫酸ソーダ SCP の (1) 過酸化水素による漂白, (2) 塩素——苛性ソーダ——晒粉による 3 段階漂白, (3) 3 段階漂白により得られた桤晒 SCP と桤晒 KP の化学的性質及び強度の比較, (4) 赤

松晒 SP に栲晒 KP 或いは栲晒 SCP を混合した場合の強度の変化の比較を行いそれ等の結果を検討したものである。

実験及び考察

1. 実験に用いたパルプについてはそれぞれの項で述べる。

2. パルプの試験法

メトキシル及び硫黄の定量 第1報¹⁾ 参照

塩素の定量 過酸化ソーダと苛性カリとの混合物により溶融した後塩化銀として定量

α -セルローズ 下田の方法²⁾

相 対 粘 度 日本工業規格案 レーヨンパルプ試験方法 (1950)

白 色 度 ハンター白色度試験器による
その他の試験は常法に従った。

3. 過酸化水素による漂白

一般に木質部の漂白例えばマッチの軸木を過酸化水素により漂白する場合、この木質部のリグニンは大部分残存し、しかも相当の白色度を有するものが得られる。一例としてリグニンを29.2%含んでいる赤松木材の薄片 (所謂経木と称するもの) を試料に対し10%の珪酸ソーダ及び10%の過酸化水素を加え 60°C で1時間処理すると、その収率は93.2%でリグニンを27.9%も含んでいるがその白色度は70前後になる。このことはリグニンを相当多量に含有する SCP もリグニンを除去せずに相当の白色度を有するパルプにすることができるであろうということを想起させるものである。

以下実験に用いた中性亜硫酸ソーダ栲 SCP は液比 1:4, 全亜硫酸 2.5%, pH 10 (炭酸ソーダでバッファー) の蒸解液で最高温度 170°C で3時間蒸解したものでその収率は68%である。

(4) 過酸化水素及び珪酸ソーダ添加量と漂白パルプの白色度との関係

漂白条件

過酸化水素 1~10% (パルプに対し)

珪酸ソーダ 2~10% (")

パルプ濃度 10%

温度, 時間 60°C, 5時間

以上の条件により漂白した結果を第1表及び第1図に示す。但し第1図は収率と白色度の関係を示したものである。

第 1 表

パルプに 対する過 酸化水素 量 %	パルプに 対する珪 酸ソーダ 量 %	pH		収 率 %	白色度
		漂 白 開始時	漂 白 終了時		
—	—	—	—	100	42.0
1	10	10.2	9.7	98.3	54.2
2	2	9.8	9.0	97.5	55.6
	6	10.1	9.7	97.9	58.5
	10	10.2	9.8	97.8	57.0
4	2	10.0	9.3	97.9	58.6
	6	10.0	9.7	97.8	58.2
	10	10.2	9.9	94.8	60.8
6	2	9.7	9.0	97.5	59.4
	6	9.8	9.1	95.4	60.4
	10	9.8	9.6	96.4	61.1
8	2	9.3	8.2	97.0	53.0
	6	9.8	9.3	95.8	61.5
	10	9.8	9.3	94.3	64.0
10	2	9.3	8.4	97.6	63.0
	6	9.6	9.0	94.6	65.8
	10	9.9	9.5	94.4	67.0

Fig. 1

漂白の結果当然のことではあるがパルプに対して過酸化水素及び珪酸ソーダの添加量の多い程白色度は上昇する。しかしながら第1図より明らかなる如く白色度42のものが収率が僅か2%減少するところで白色度

は18も上昇しそれ以下の収率では収率の減少に比して白色度の上昇は少なくなることが認められる。しかし多量の過酸化水素を使用して収率が相当下っても白色度は70位までになるだけであろう。

強度の変化は図示してないが漂白するとやや上昇するがそれは薬品の添加量には殆んど関係はない。

(4) 過酸化水素の消費率、パルプの化学的成分及び白色度の漂白時間による変化

漂白条件

過酸化水素 10% (パルプに対し)

珪酸ソーダ 10% (")

パルプ濃度 10%

温度 60°C

以上の条件により漂白開始1時間後それ以後は2時間おきの過酸化水素の消費率、収率、リグニン及びペントザンの除去率を測定し第2 a 図の如き結果を得た。

リグニンの除去率及び白色度を測定し第2 a 図の如き結果を得た。

リグニンは時間の経過に従って除去されるがペントザンは1時間位で一部分除去され以後は余り除去されない。収率は時間の経過に従って減少はするが減少の割合は小さくなる。白色度は1時間位までは急激に上昇するが以後徐々に緩慢になる。過酸化水素の消費率は3時間位まではやや時間に比例して増加するようであるが以後は徐々に緩慢になる。

第2 b 図は消費された過酸化水素をパルプに対する比率で表わしこれと白色度の関係を示したもので、パルプに対して過酸化水素を10%使用したのであるから例えば第2 a 図の過酸化水素消費率50%という点は第2 b 図ではパルプに対して5%消費した点になる。第2 b 図より過酸化水素のパルプに対する消費率が1%位で白色度は15も上昇するが消費率が5%になっても1%の消費率の時より僅か8位しか上昇しないことが認められる。このことは漂白される時は繊維の表面から白くなって行くのであるが内部より表面が白くなることが白色度に非常に影響することから当然のことと考えられる。なお強度は図示してないが1時間位で上昇するがそれ以後の時間では殆んど変化しなかった。

実際的には SCP ではパルプに対し過酸化水素は消費率1%位のところが最も効果的であり、それ以上過酸化水素が消費されても余り能率的でないと言える。現在の過酸化水素の市価から考えると白色度40位のを60位までに上昇させるのが経済的の限界と考えられる。北米では過酸化水素をパルプに対して5~6%使用して白色度75位までにしているが、これは漂白前の白色度60位のアスペンのパルプであってわが国の楠 SCPにこれが適用されるとは考えられない。

4. 塩素3段漂白

多数の実験を行ったが白色度80位のパルプは塩素—苛性ソーダ—晒粉の3段漂白により経済的に得られることを認めた。

実験に用いたパルプは過酸化水素漂白に用いたのと同じパルプで、ローエ価は13.5である。

漂白条件は第2表に示す通りで、最後に亜硫酸洗を行った。

以上の漂白結果は第3表の如くで漂白の各処理段階における収率、機械的強度、白色度及び化学的成分等を示す。

第 2 表

	バルブに對する薬品量 %	バルブ濃度 %	温度 °C	時間 hr
第 1 段 塩素処理	13.5	3	30	1
第 2 段 苛性ソーダ処理	5	10	80	2
第 3 段 晒粉処理	5 (有効塩素として)	10	60	2

第 3 表

	機械的強度		白 色 度	収 率 %	灰 分 %	抽 出 物 %	リ グ ニ ン %	メ ト キ シ ル %	硫 黄 %	塩 素 %	ペ ン ゾ ール %	α セ ル ロ ー ズ %	可 1 % 苛 性 ソー ダ 分 %	相 對 粘 度
	裂 断 長 km	比 破 裂 度												
未晒棉バルブ	6.1	3.04	42.0	100.0	1.40	0.75	7.97	2.64	0.28	0.05	25.73	—	—	—
第 1 段 塩素処理	6.3	2.88	38.0	93.5	1.06	1.86	1.62	0.67 (0.60)	0.14	1.07 (0.57)	27.03	—	—	—
第 2 段 苛性ソーダ処理	8.5	4.67	51.0	81.8	0.93	0.38	1.19	0.49	0.11	0.12	27.07	—	—	—
第 3 段 晒粉処理	7.3	3.50	79.8	78.8	1.10	0.34	0.0	0.38	0.08	0.14	24.52	76.6	3.14	4.65
棉晒 KP ※	4.1	1.90	81.2	—	0.63	0.44	0.0	0.19	0.03	0.10	25.20	80.8	6.64	3.66

()内はアルコール・ベンゾール抽出したバルブに対する分析値

※ 某社製棉 100%晒 KP

(4) 漂白の各処理による機械的強度の変化

機械的強度は第 1 段塩素処理では殆んど変化がなく、第 2 段アルカリ処理では 40% 程度上昇し、第 3 段晒粉処理では約 20% 減少し、結局未晒バルブに比し 20% 程度の強度の上昇が認められる。

(4) 漂白の各処理による化学的成分の変化

(i) 第 1 段塩素処理

原料の未晒バルブ中のリグニンは或る程度スルホン化されているであろうがとにかく 72% 硫酸法によるリグニンは 7.97% 存在し、塩素処理及び水洗いにより 1.62% に減少している。しかしながらアルコール・ベンゾール抽出物を見ると 0.57% より 1.86% に増加している。この抽出物中のメトキシル及び塩素含有量は次のようになる。塩素処理したままのアルコール・ベンゾール抽出をしないバルブのメトキシル含有量は 0.67% で、抽出したバルブでは 0.60% である。抽出したバ

ルブのメトキシル 0.60% は未抽出バルブに対しては $0.60 \times 0.9814 = 0.59\%$ になる。故に抽出物中のメトキシル含有量は未抽出バルブに対し $0.67 - 0.59 = 0.08\%$ になり、結局抽出物中には $0.08 \times 100 / 1.86 = 4.3\%$ のメトキシルが存在することになる。塩素含有量は未抽出バルブで 1.07%、抽出バルブでは 0.57% である。抽出物中の塩素含有量はメトキシルと同様に $0.57 \times 0.9814 = 0.56\%$ 、 $1.07 - 0.56 = 0.51\%$ 、 $0.51 \times 100 / 1.86 = 27.4\%$ になる。これを要するにアルコール・ベンゾール抽

出物はメトキシル 4.3%、塩素 27.4% を含有する。リグニンが塩素化されるとアルコールに可溶になり³⁾ また脱メトキシルが起る⁴⁾ のであるから抽出物のメトキシルが少量であっても、抽出物の増加していることは明らかに塩素化されたリグニンが抽出物中に存在すると認められる。無論この抽出物中には本来のアルコール・ベンゾール抽出物も存在しているであろうから、この抽出物はこれ等の混合物であろう。そして少くとも未晒バルブと比較して抽出物の増加しただけの量を塩素化されたリグニンと考えても余り誤りはないであろう。このように考えると結局アルコール・ベンゾール抽出物の中には、 $1.86 \times 0.935 - 0.75 = 0.99\%$ 、 $0.99 \times 0.935 = 0.93\%$ の塩素化されたリグニンが存在すると考えられる。要するに塩素処理後のバルブには $1.62 + 0.93 = 2.55\%$ の塩素化されたリグニンが存在することになる。大体塩素処理により除去されたリグニンは未晒バ

ルプに存在したリグニンの約70%位になると見てよろしいことになる。

リグニンの除去を硫黄含有量の方から見ると次のようになる。未晒パルプ中に0.28%の硫黄があり、晒粉処理後のリグニンが殆んどないパルプでも0.08%の硫黄がありこれは未晒パルプに対しては $0.08 \times 0.788 = 0.06\%$ になり、リグニンに関連のある硫黄は未晒パルプ中に $0.28 - 0.06 = 0.22\%$ 存在することになる。塩素処理後のパルプのリグニンに関連する硫黄は未晒パルプに対して $0.14 \times 0.935 - 0.06 = 0.07\%$ になる。除去された硫黄即ちリグニンは $(0.22 - 0.07) \times 100 / 0.22 = 68\%$ になる。

次にメトキシルから見ると、晒粉処理後のリグニンの殆んどないパルプにも0.38%のメトキシルが存在し、これは未晒パルプに対しては $0.38 \times 0.788 = 0.30\%$ になる。リグニンに関連するメトキシルは未晒パルプでは $2.64 - 0.30 = 2.34\%$ になり、塩素処理後のパルプ中のリグニンに関連するメトキシルは未晒パルプに対して $0.67 \times 0.935 - 0.30 = 0.33\%$ になる。これより見ると除去されたリグニンは $(2.34 - 0.33) \times 100 / 2.34 = 87\%$ になる。しかしながら前述した如く塩素化によりリグニンは脱メトキシルされるのであるからこの値は過大になっていると考えてよいであろう。

以上要するに塩素処理及び水洗によって未晒パルプ中のリグニンは70%前後溶出してしまったと考えられる。

第1段塩素処理により減少した成分の量は次の如くなる。

$$\begin{aligned} \text{灰 分} & 1.40 - (0.935 \times 1.06) \approx 0.4\% \\ \text{リグニン} & 7.97 \times 0.7 \approx 5.6\% \\ \text{ペントザン} & 25.73 - (0.935 \times 27.03) \approx 0.5\% \end{aligned}$$

合計 6.5%減少したことになり実際の収率と等しくなる。

第1段塩素処理及び水洗によってリグニンの大半は溶出してしまい、灰分も減少し、ペントザンは極く僅か減少するというより寧ろ殆んど減少しないと考えられ、その他の成分即ちペントザン以外の炭水化物の溶出はない。なお溶出現象は塩素処理が低温であること、また単に酸性であるという場合には考えられない。

(ii) 第2段階苛性ソーダ処理

この処理で減少した成分の量は次の如くである。

$$\begin{aligned} \text{灰 分} & 1.40 - (0.818 \times 0.93) \approx 0.6\% \\ \text{アルコール・ベンゾール抽出物} & \end{aligned}$$

$$0.75 - (0.818 \times 0.38) \approx 0.4\%$$

$$\text{リグニン} \quad 7.97 - (0.818 \times 1.19) \approx 7.0\%$$

$$\text{ペントザン} \quad 25.73 - (0.818 \times 27.07) \approx 3.6\%$$

合計未晒パルプに対し11.6%減少したことになる。しかるに実際の収率より見ると18.2%減少したことになりその差は6.6%になり、これだけのペントザン以外の炭水化物が溶出したのであろうと考えられる。

第2段階苛性ソーダ処理では総ての成分は減少し、特にペントザン以外の炭水化物の減少が認められる。

(iii) 第3段階晒粉処理

この処理で減少した成分の量は次の如くである。

Fig. 3

灰 分 $1.40 - (0.788 \times 1.10) = 0.5\%$

アルコールベンゾール抽出物

$0.75 - (0.788 \times 0.34) = 0.5\%$

リグニン $7.97 - 0 = 8.0\%$

ペントザン $25.73 - (0.788 \times 24.52) = 6.4\%$

合計 15.4% 減少したことになる。しかるに第 2 段階苛性ソーダ処理で 6.5 % のペントザン以外の炭水化物が溶出しているのであるから結局 $15.4 + 6.5 = 21.9\%$ だけ減少したことになる。これより収率を求めると 78.1 % になり実際の収率 78.8 % と余り大差ない。

要するに第 3 段階晒粉処理ではペントザンの除去はあるが他の炭水化物の除去は殆んどないと考えられまた灰分、アルコール・ベンゾール抽出物及びリグニンの除去が認められる。

5. 晒晒 SCP と晒晒 KP との比較

塩素 3 段階漂白により得られた晒晒 SCP と某社製晒晒 KP を比較して見ると第 3 表下の 2 段の如くで、ここで意外に考えられるのはペントザンが晒晒 KP で 25.20 %、晒晒 SCP では 24.52 % で殆んど同量存在することである。また晒晒 SCP は晒晒 KP に比較して α -セルロースは少く、1 % 苛性ソーダ可溶分も少くしかも粘度は高いのであるが、以上のことからでは両者の紙の機械的性質の相異を的確に推定するのは困難である。しかるに実際には第 3 図に示す如くこの両者の間には格段の差があり、叩解度により相異はあるが裂断長及び比破裂度において晒晒 SCP の方が晒晒 KP の 2 倍に近く、引裂度は約 20 % 強く、耐折度に至っては 10 ~ 100 倍近くの強さになることが認められる。また透気度は叩解度が進む程晒晒 SCP の方が悪くなると同時に図では示していないが透明度は上り、平滑度

は叩解度が 40 位より上になると晒晒 SCP の方が急激に上昇する。

6. 赤松晒 SP に晒晒 SCP または晒晒 KP を混合した場合の強度の比較

試料に用いた赤松晒 SP は某社製赤松 100 % のものである。

晒晒 KP は赤松晒 KP に入れて上質紙を抄く場合は赤松晒 KP が大きな強度を保有しているので晒晒 KP の混入により強度が低下しても意味があるが、第 4 図に示す如く晒晒 KP を赤松晒 SP に入れることは種々の強度を低下させ過ぎるので意味はなく、一方晒晒 SCP を赤松晒 SP に入れると、入れれば入れる程強度は上昇する。

結 論

桧から同一白色度のパルプを得るのにセミ晒中性亜硫酸法は晒クラフト法に較べ収率は 7 % 前後高く (晒晒 KP 収率約 47 %、晒晒 SCP 収率約 54 %), しかも強度は叩解度により多少の相異はあるがやや 2 倍近いパルプが得られるので、桧から製紙用晒パルプの製造方法としてはクラフト法或いはサルファイト法よりも中性亜硫酸ソーダセミケミカル法が遙かに意味のあることと考えられる。

総 括

本邦産桧の中性亜硫酸ソーダ SCP の過酸化水素による漂白及び塩素 3 段階漂白を行い、それ等の結果を検討し、塩素 3 段階漂白による桧パルプと晒晒 KP を比較し、また赤松晒 SP に晒晒 KP または晒晒 SCP を混入した場合の強度の変化を比較し、次の結果を得た。

1. 過酸化水素漂白ではパルプに対し過酸化水素消費率 1 % 位の所が最も効果的であり、過酸化水素の現在の市価から考えて白色度 40 位の晒 SCP を白色度 60 位までに上昇させるのが経済的の限界である。

2. 白色度 40 位の晒 SCP より白色度 80 位のパルプを得るには塩素—苛性ソーダ—晒粉の 3 段階漂白により経済的に行うことができる。

3. この 3 段階漂白において、

第 1 段階塩素処理では未晒パルプのリグニンの約 70 % が溶出してしまい、ペントザン及びその他の炭水化物の溶出は認められない。

第 2 段階苛性ソーダ処理ではリグニン以外にペントザン及びその他の炭水化物が溶出する。

第3段階処理ではリグニン及びペントザンの溶出はあるが、その他の炭水化物の溶出は殆んどない。

4. パルプの機械的強度はこの3段階漂白により約20%上昇する。

5. 殆んど同一の白色度を有する桤晒KPと桤晒SCPを比較すると桤晒SCPの方が桤晒KPの2倍近い強度を有する。

6. 赤松晒SPに混入する場合、桤晒KPは入れれば入れる程紙の強度は低下するが、桤晒SCPは入れ

れば入れる程強度は上昇する。

文 献

- 1) 下田功, 佐藤詢一, 繊維学会誌 11, 172 (1955)
- 2) 下田功, 繊維素工業, 16, 328 (1940)
- 3) C. F. Cross, E. J. Bevan; "Researches on Cellulose" Vol 2, 137 (1903)
- 4) E. V. White, J. N. Swartz, Q. P. Peniston, H. Schwartz, J. L. McCarthy, H. Hibbert; *Paper Trade J.*, 113, No. 24, 33 (1941)

フランスにおけるレーヨン、アセテートの生産

(単位 1000ポンド)

		フ ィ ラ メ ン ト			ス テ ー プ ル			合 計
		レーヨン	アセテート	計	レーヨン	アセテート	計	
1954	計	103,488	14,106	117,594	110,147	2,186	112,333	229,927
1955	1~3	27,656	3,684	31,340	31,764	401	32,165	63,505
	4~6	28,112	3,545	31,657	33,250	304	33,554	65,211
	7~9	22,573	2,987	25,560	25,291	213	25,504	51,064
	10~12	28,444	4,020	32,464	29,995	420	30,415	62,879
	計	106,785	14,236	121,021	120,300	1,338	121,638	242,659
	月 平 均	8,899	1,186	10,085	10,025	112	10,137	20,222
1956	1	9,211	1,413	10,624	9,740	143	9,883	20,507
	2	9,054	1,276	10,330	9,191	183	9,374	19,704

(出所: Bulletin des Soies et Soieries)

フランスにおける合成繊維生産

(単位 1000ポンド)

		フ ィ ラ メ ン ト	ス テ ー プ ル	計
1954	計	12,538	4,777	17,315
1955	1~3	3,863	1,828	5,691
	4~6	4,173	2,030	6,203
	7~9	3,488	1,946	5,434
	10~12	4,575	2,739	7,314
	計	16,099	8,543	24,642
	月 平 均	1,342	712	2,054

(出所: 同上)