(昭和36年4月22日受理)

界面活性剤による亜硫酸パルプ樹脂障害制御の研究

第3報 混合活性剤による広葉樹亜硫酸パルプの脱樹脂

第4報 混合活性剤による広葉樹亜硫酸パルプの脱樹脂
におよぼすビルダーの効果名古屋大学工学部 山 田 博・木村和三郎
応用化学教室

第5報 陽イオン活性剤による亜硫酸パルプの脱樹脂

名古屋大学工学部 山 田 博・松枝弘一・木村和三郎
応用化学教室STUDIES ON PITCH TROUBLE CONTROL OF SULFITE PULP
WITH SURFACTANTS. (III) (IV) (V)

(III) DERESINATION OF HARDWOOD SULFITE PULP WITH SURFACTANT MIXTURES

By Hiroshi Yamada and Wasaburō Kimura

(Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya City, Japan)

Deresination effect of mixtures of anionic with nonionic surfactant was evaluated during the hot alkali refining in a conventional five-stage refining process of sulfite pulp obtained from mixed hardwood species.

Binary surfactant mixtures, such as a mixture of sodium dodecylbenzene sulfonate (I) with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=9$ or 11) in the ratio of 1:1, or mixtures of sodium secondary alkyl sulfate with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=9$) (II) in the ratio ranging from 4:1 to 1:4, have greater deresination effect than either component taken separately, showing synergistic effect for resin removal. The deresination effect of mixtures of other anionic surfactant with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=11$) is found to be poorer as compared to nonionic surfactant alone.

Surfactant mixtures described above are slightly inferior for resin removal to (II) under the addition in amounts of below 0.1%, based on pulp, but above 0.1%, they show excellent effectiveness. It may be concluded that these mixtures are the most suitable agents for deresination of hardwood pulp, when high amounts of nonionics are added in the refining of hardwood sulfite pulp.

(IV) EFFECTS OF BUILDERS ON THE DERESINATION OF HARDWOOD
SULFITE PULP WITH SURFACTANT MIXTURES*By Hiroshi Yamada and Wasaburō Kimura*

(Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya City, Japan)

Builders were mixed with binary surfactant mixtures comprising anionic and nonionic surfactant to find the best mixing ratio for the deresination of hardwood sulfite pulp, and the deresination effect of built agents prepared on the basis of those results was evaluated. The effect of small amounts of solvents mixed with surfactant mixture was also studied.

The best mixing ratio for a mixture of sodium dodecylbenzene sulfonate (I) with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=9$) (II) in the mixing ratio of 1:1 is sodium tripolyphosphate (III) 25% sodium sulfate (IV) 50% or carboxymethyl cellulose (V) 10% based on the amount of surfactant mixture, respectively. In the case of a mixture of secondary alkyl sulfate (VI) with (II), the mixed effect of builders is less as compared to that for a mixture of (I) with (II).

Best deresination effect is obtained with the built agents comprising (I) 1 part, (II) 1 part, (III) 0.5% part and (V) 0.2 part, or (I) 1 part, (II) 1 part, (III) 0.5 part and (IV) 0.5 part. These built agents show excellent effectiveness under the addition in amounts of above 0.1% (dry pulp basis), although they are inferior to (II) below 0.1%.

Improved deresination effect is also observed, when xylene or tetralin is incorporated to a mixture of (VI) with (II) in an amount of 20%, based on surfactant mixture.

(V) DERESINATION OF SULFITE PULP WITH CATIONICS

By Hiroshi Yamada, Hirokazu Matsueda and Wasaburō Kimura

(Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya City, Japan)

Deresination effect of cationics was evaluated in a conventional multistage refining process of sulfite pulp. The best result is obtained by the addition of lauryl trimethyl ammonium chloride (I) during the hot alkali refining of the pulp obtained from freshly-cut softwood; the resin content of refined pulp and resin removal in percentage when added in an amount of 0.1% (dry pulp basis) are 0.19 and 91.4%, respectively, and the deresination effect further increases with increased amount of (I). With other cationics, the effect is poorer than with (I), and in some cases the resin content of refined pulp is higher as compared to that from a blank run. The deresination effect is also observed by stirring softwood pulp with (I) in neutral medium at high temperature after the alkali extraction stage.

When (I) is added during the hot alkali refining of hardwood pulp, the effect is inferior to that for softwood pulp. (Received April 22, 1961).

第3報 混合活性剤による広葉樹亜硫酸パルプの脱樹脂

1. 緒 言

一般に他種界面活性剤を配合する場合には相乗効果などの特殊効果があらわれることがあり、脱樹脂にもつとも有効適切で、単独活性剤よりも効果がすぐれているばかりでなく、経済的にも有利な助剤を見出し得る可能性がある。この観点から著者らは広葉樹亜硫酸パルプの熱アルカリ精製において各種陰イオン、非イオン活性剤の組合わせによる混合活性剤の脱樹脂効果を検討し、興味ある結果を得たのでここに報告する。

2. 実 験

(1) 供試未晒パルプ

供試未晒パルプは山陽パルプ株式会社江津工場より提供を受けたもので、第2報¹⁾に記載したものを使用した。

(2) 供試界面活性剤

陰イオン活性剤のうちドデシルベンゼンスルホン酸ナ

トリウム、イソプロピルナフタリンスルホン酸ナトリウム、オレオイル-N-メチルタウリンナトリウムの3種はそれぞれ工業製品をイソプロパノールで抽出し、無機塩を除去したものを使用した。第2級アルキル硫酸ナトリウム(ティーボール 515)、高度硫酸化油(ホノラリン PL)は工業製品のまま使用した。非イオン活性剤は P. O. E. ノニルフェニルエーテル($n=9, 11$)(ノイゲン EA)を使用した。

(3) 実験方法および脱樹脂効果判定法
すべて第2報と同じである。

3. 実験結果および考察

(1) 陰イオン・非イオン混合活性剤の配合比と脱樹脂効果との関係

陰イオン・非イオン2成分混合活性剤の配合比を4:1~1:4と変えた場合の脱樹脂効果を第1~6図に示した。活性剤添加総量はすべて0.1%(対パルプ)とした。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムと P.O.E. ニルフェニルエーテル ($n=9$) を配合する場合は配合比 1:1 において脱樹脂に相乗効果があらわれ、P.O.E. ノ

ニルフェニルエーテル ($n=9$) 単独の場合の精製パルプ樹脂 0.11%, 脱樹脂率 82.2% に対し、樹脂 0.10%, 脱樹脂率 85.1% を示し、脱樹脂助剤としてきわめてす

Fig. 1. Deresination effect of mixtures of sodium dodecylbenzene sulfonate with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=9$).

Fig. 3. Deresination effect of mixtures of sodium secondary alkyl sulfate with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=9$).

Fig. 2. Deresination effect of mixtures of sodium dodecylbenzene sulfonate with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=11$).

Fig. 4. Deresination effect of mixtures of sodium isopropyl naphthalene sulfonate with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=11$).

ぐれた効果を有することが認められる。P. O. E. ノニルフェニルエーテルの E. O. 付加モル数 11 のものについて

Fig. 5 Deresination effect of mixtures of highly sulfated oil with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=11$).

Fig. 6. Deresination effect of mixtures of sodium oleoyl-N-methyl tauride with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=11$).

ても第2図からわかるように配合比 1:1 で同様相乗効果が認められ、この場合は P. O. E. ノニルフェニルエーテル ($n=11$) 単独添加による精製パルプ樹脂 0.11%, 脱樹脂率 88.0% に対し、樹脂 0.09%, 脱樹脂率 89.3% を示した。

第2級アルキル硫酸ナトリウム・P. O. E. ノニルフェニルエーテル ($n=9$) 2成分混合活性剤の場合は 4:1 ~ 1:4 の配合物はすべて各成分単独よりもすぐれた脱樹脂効果を示し、P. O. E. ノニルフェニルエーテル ($n=9$) 単独の場合の精製パルプ樹脂 0.10%, 脱樹脂率 84.1% に対し、非イオン活性剤の配合率 20~33% では樹脂 0.09%, 脱樹脂率 85.1%, 非イオン活性剤の配合率 80% では樹脂 0.09%, 脱樹脂率 86.2% であった。ただし第2級アルキル硫酸ナトリウム市販品は活性成分 30% であるので、純分を換算し、活性成分添加量が所定の量となるようにした。

イソプロピルナフタリンスルホン酸ナトリウムまたは高度硫酸化油 (有機 SO_3 20%, 全脂肪質 30%) を P. O. E. ノニルフェニルエーテル ($n=11$) と配合した場合は、脱樹脂に相乗効果はなく、非イオン活性剤の配合率 20~33% までは効果は急激に上昇するが、それ以後はほぼ直線的になだらかな上昇をつづけるに過ぎない。これに対し、オレオイル-N-メチルタウリンナトリウムは全く配合効果なく、P. O. E. ノニルフェニルエーテル ($n=11$) の脱樹脂効果をかえって低下させるはたらきをする。

(2) 陰イオン・非イオン混合活性剤の添加量と脱樹脂効果との関係

以上の実験結果より陰イオン・非イオン2成分混合活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム・P. O. E. ノニルフェニルエーテル ($n=9$ または 11) 配合物および第2級アルキル硫酸ナトリウム・P. O. E. ノニルフェニルエーテル ($n=9$) 配合物が広葉樹パルプ脱樹脂助剤として効果的であることが明らかとなつたので、つぎにこれら混合活性剤の添加量と脱樹脂効果との関係を求め、P. O. E. ノニルフェニルエーテル ($n=9$) 単独の場合と比較した。その結果を第7図に示した。

これら2成分混合活性剤は添加量 0.1% 以下の低濃度においてはいずれも P. O. E. ノニルフェニルエーテル ($n=9$) 単独にくらべ脱樹脂効果はやや劣るが、0.1% 以上においては優秀な効果を示している。

非イオン活性剤が一般に低濃度で脱樹脂効果大なるに反し、陰イオン活性剤は低濃度では効果が小さいため、両者の配合による混合活性剤は添加量 0.1% 以下の濃度では主として非イオン活性剤の脱樹脂効果のみがあらわれ、添加量 0.1% 以上となつてはじめて両者の配合によ

Fig. 7 Deresination effect of binary surfactant mixtures A, compared with polyoxyethylene nonylphenyl ether ($n=9$).

る相乗効果が発揮されるものと考えられる。

広葉樹パルプの精製において従来の非イオン活性剤は添加量 0.1% 以下では良好な脱樹脂効果を示さず、0.2% でも充分とはいえない現在の状況にあつては、添加量 0.1% 以上で優秀な効果を示す上記混合活性剤は広葉樹パルプ脱樹脂助剤として適当なものといえる。

第4報 混合活性剤による広葉樹亜硫酸パルプの脱樹脂 におよぼすビルダーの効果

1. 緒 言

界面活性剤に各種ビルダーを配合し、性能、形態を改善するとともにそれぞれの目的にもつとも有効、適切な組成として使用されることは周知のごとくである¹⁾。著者らは第3報²⁾においてある種混合活性剤が広葉樹パルプの脱樹脂に優秀な性能を有することを報告したが、本報においてはもつとも代表的なビルダー数種をえらび、それらを混合活性剤に配合して脱樹脂効果を検討した。また溶剤を配合した場合についても検討を加えた。

2. 実 験

(1) 供試未晒パルプ

る。

4. 総 括

各種広葉樹混合亜硫酸パルプの5段階精製中熱アルカリ精製に陰イオン・非イオン混合活性剤を添加し、脱樹脂効果を検討した結果、つぎの結論が得られた。

(1) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム・P.O.E. ノニルフェニルエーテル ($n=9$ または 11) 1:1 配合物および第2級アルキル硫酸ナトリウム・P.O.E. ノニルフェニルエーテル ($n=9$) 4:1~1:4 配合物は各成分単独よりもすぐれた脱樹脂効果を示し、相乗効果が認められる。その他の陰イオン活性剤と P.O.E. ノニルフェニルエーテル ($n=11$) との組み合わせでは非イオン単独よりも効果は劣る。

(2) 上述の2成分混合活性剤は添加量 0.1% (対パルプ) 以下では P.O.E. ノニルフェニルエーテル ($n=9$) に比し脱樹脂効果は僅かに劣るが、0.1% 以上では優秀な効果を示す。広葉樹パルプの精製に多量の非イオン活性剤が添加されている現況においては、これらの混合活性剤は広葉樹パルプ脱樹脂助剤としてもつとも適切なものと考えられる。

本研究の一部は昭和34年11月、油脂討論会(名古屋)において発表した。また本研究にあたり実験試料の提供その他多大の援助を受けた山陽パルプ株式会社および同社井上親之専務取締役、第一工業製薬株式会社および同社田中豊社長に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 山田 博, 木村和三郎; 織学誌, 18, 137 (1962)

供試未晒パルプは山陽パルプ株式会社江津工場より提供を受けたもので、各種広葉樹混合亜硫酸パルプである。その性状を第1表に示す。

第1表 供試未晒パルプ

	相対粘度	ジーバー価	樹 脂 %
未晒パルプ A	5.7	33.6	0.64
未晒パルプ B	6.8	31.3	0.67

(2) 供試界面活性剤、ビルダーおよび溶剤

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ネオゲンのイソプロパノール抽出物)、第2級アルキル硫酸ナトリウム (ティーポール 515)、P.O.E. ノニルフェニルエー