水硫化カルシウム法パルプの製造法 (I)

水硫化法パルプの性質に就て

上 野 桂 助

緒 論

同法は芒硝其の他を使用せずに、クラフト紙を作る目的で硫黄と生石灰で作った蒸解液で蒸煮する方法である。(昭和21年特許申請し昭和23年許可となる。)

尙水硫化法とは、此の蒸解液の成分中の一部を以て便宜上、命名せるもので、之が蒸解の主成分と云ふ意味ではない。

水硫化法パルプの製造に就ては、昭和23年5月繊維學會春期研究發表講演會に於て報告せり。然し目下中間工業試験を、東京工業試験所及び林業試験場御援助により準備中であるから、改めて斯誌上に其の結果を合せ報告す。(第一報)

次に、同法により得られたリグニンは、種々の點から從來のリグニン誘導體とは異つて居り、興味深きものと思ひ、別に第三報に於て報告し、今回は同法により得られた針葉樹パルプの性質に付て報告す。

要 旨

1. 形 状 蒸解後のパルプは黒褐色にして、從來のものに比し手觸は硬い、然し兩指間で容易にほぐれるので、ブロー時の心配はない。
2. リグニン リグニン含有量は多く、72%硫酸に依る直接定量法によると18~20%位認められる、然し其の残留リグニンは、既に一部反應して居るのであるが、蒸解液が終期に於ては、P. H. 低下して來るため溶解する能力を失つた爲である。故に、パルプをアルカリ性溶液に浸漬すれば、残留リグニンの内、既反應分は直ちに溶出す。
3. 纖維素 蒸解中に受ける崩壊度は、極めて低い。
4. 強 度 パルプの強度は、硫酸鹽法に比し、劣らない強度を得る。

第一表 パルプ分析表

項 目	未 晒 未 解 叩 解	未 晒 未 解 ⁽²⁾ 叩 解
水 分	8.91	10.31
灰 分	9.80	6.77
Cellulose	65.25	72.38
Cellulose 灰 分	0.26	0.37
Lignin (72% H ₂ SO ₄)	21.80	18.26
同 Lignin 中 灰 分	2.05	2.00
Pentose	5.07	6.27
S (1)	11.70	6.60

(1) Sは洗滌パルプを硝酸及鹽素酸カリにより酸化し、SO₄として算出しSに換算す。

(2) 叩解は小型にて約 30min 軽く叩解せるもの強度用試料としては叩解度低し。

着 色 機 構

黒褐色に着色して居り、それは晒白に簡単に除去されるが、その着色原因に付ての究明は容易ならざる問題である。

然し次の諸實驗より次の如く結論した。

A 人絹パルプの着色

敷香工場(王子)のパルプを良くほぐして、水硫化法蒸煮液と共に封管硝子に入れ140°Cで6時間蒸解し、パルプを取出してから、熱湯で完全に着色水が出なくなるまで洗滌した、その後乾燥してから黒褐色化した人絹パルプの鹽素消費量を求めた。

第 2 表

鹽素消費量%

1. 人絹パルプ其の儘	7.32
2. 人絹パルプを水硫化蒸解せるもの	14.38

以上の如く人絹パルプが水硫化パルプと同一に着色する事より「リグニン」との関係は考へられない。

B 水硫化パルプの漂白程度に依る 関係因子の變化

このパルプを漂白すると漸次白色化して行くが、この場合「リグニンと着色度」「灰分と着色度」「硫黄分と着色度」に付て、これ等の間の関係を求めた結果、第一圖の如きものとなつた。

即ち第一のリグニンとの関係に付ては、人絹パルプの着色、又このパルプをアルカリ處理した場合リグニン流出するにも關らず、着色程度に變化ない等の事實より關係あるとは思はれない。

第二灰分との關係は若し、硫黄等の無機化合物の附着又は吸着を豫想したが、圖に於て明かに關係ない事を知らしめた。

第三の「Sとの着色度」との關係は廢液中に含れそれ等の着色原因となつて居る硫黄の有機化合物の吸着(硫化染料)に依るものと考へ、求めた處こゝに其の原因がある様に思はれる。この事は色々の意味で重要であるから更に究明する。

C.P.パルプの漂白程度に依る
關係因子の变化

第 1 圖

リグニン

此のパルプ特有の色である黒褐色とリグニン量とは、關係ない事は前述の通りであるが、漂白すれば、普通のクラフト紙と同様なる茶褐色のパルプとなるが、此のパルプの手觸は、黒褐色の時とは異り、硫酸鹽法パルプのリグニン7%程度の含有量のものと變らない。

次に蒸解後のチップ(針葉樹)は、兩指間で

もめば簡単に解れる程度のものであるが、其のリグニン含有量を調べるために、72%硫酸による直接定量法によると18~20%位のリグニン含有量となる事が認められる。

然し之は次の如き事由から、直ちに之を以てリグニン量とは斷定する事が出来ない。

其れは

- 1) 既反應リグニンが蒸解終了時液の P. H. が低下して、其のため既反應リグニンは溶出困難となつて、單に物理的に纖維間に殘留して居るのであるから、之を殘留リグニンとして考へる事は、從來のパルプのリグニン含有量とは比較にならない。
- 2) 木材中の多糖類の一部は蒸解により、72% H_2SO_4 に不溶解性物質を生成するため、之等もリグニンとして定量されるため、以上の如き事由から直接定量法は困難である。

(1) 既反應リグニン

之等リグニンの各 P. H. に於ける溶解度を求めるために、次の如く試験した。

水洗、乾燥したパルプ 3gr を 30cc の各 P. H. のクラーク及びブラスの標準緩衝液を作り、20°C の恒温水槽に30分間放置、濾過し、濾液を HCL にて酸性となし、沈澱物を定量し、之を以てリグニン量とす。

其の結果は第三表の如し。

第 三 表

第三表の如く P. H. の上昇と共に、既反應リグニンは溶出量を増加する。

尙蒸解終了時の溶液の P. H. は 7.8 (北大、本多助教測定) である。

之に依つても蒸解終了時の既反應リグニンは、

溶出困難となる事が判る。

次に、良く水洗したパルプを叩解処理すると、透明なる水が漸次黒褐色の水になって来る。依つて含水其の儘のパルプを、60メツシュの金網にて濾過すると、黒褐色液とパルプに分離される。

更に黒褐色液を濾過すると、濾液は殆んど透明になり、濾紙上には黒褐色の泥状のものが残される。そのものを乾燥し、72%硫酸にてリグニンを定量した際、66%リグニンとして求められた。(尙前述の如くこのリグニン量は正確ならざるも)

又この黒褐色のものの MeO 基を測定した處、3%と算出され、多少低い様であるが、とにかく50~60%位はリグニンなる事を確認した。

斯くの如く残留リグニン中には、既反應リグニンが存在し、然して之等は單に物理的に纖維間に存在して居るに過ぎないので、之等は叩解中分離される結果、終局のリグニン含有量とは異なる事が判明した。

(2) 木材多糖類の生成物

木材中にある多糖類の影響に付き研究せる處、次の如く判明した。

先づ、キシロース(武田化學最純)マルトース(武田化學最純)の等量混合物を10倍量の蒸解液と共に、封管硝子に入れ、高壓釜中で針葉樹蒸解と同一條件で蒸解試験せり。

尙前記糖類は、蒸解液と混入したときは直ちに完全溶解したが、蒸解終了後取出して調べた處、極めて粘着性の強い濃茶色沈澱を認めた。其の量は、初め入れた量の27~35%であつた。

次に第四表の如く沈澱物の各試薬に對する溶解度を試験した。(第五表参照)

第 四 表

試 薬	温 度	溶 解 状 態
72% H ₂ SO ₄	室温(18°C)	一夜放置するも微かにH ₂ SO ₄ は着色する程度で殆んど溶解する様子なし
72% H ₂ SO ₄	80°C	四時間放置するもH ₂ SO ₄ は着色する様子なし
3% NaOH	室 温	液は着色し微力に溶ける
"	80°C	80~90%溶解(残の不溶解分は無機質)
5% 晒粉液	80°C	二時間で白色化するも殆んど溶解せず

放 置……約30分位置きに振盪。

5%晒粉液……濾過して使用。

以上の如く木材中の多糖類は、蒸解の當初一旦溶解したとしても、蒸解末期は再度不溶解物を生成する。

しかも其の不溶解物は、リグニンの直接定量法である72%H₂SO₄には不溶解性なる點より、直接定量法に誤差を生ずる原因となる。

尙それ等糖類は、如何なる反應により斯る生成物を生ずるかは、糖類のアルデヒド基と、蒸解中生成するH₂Sの反應により、合成樹脂を生成する結果であると思はれる。

然かも、斯る樹脂は極めて粘着性のあるものとされてゐる事よりも、この反應は一應認め得る。

第 五 表

リグニンの種類	CH ₃	OH	Hg	S
チオリグニン	14.1	—	10.6	3.2
水硫化リグニン	7.2	—	46.7	40.5
アルカリリグニン	13.4	—	—	—

チオリグニン…Edward Ahlm. Paper Trade J. 1941. Vol. 113. No. 13.

水硫化リグニン…實驗操作は第三報に詳細報告豫定に付き参照されし。

アルカリリグニン…當研究課分離精製試料。

Hg……メルカプタンの定量法としてCH₃COOHgにより常法により求めた。(第三報参照)

(3) リグニン間接定量法

リグニンの定量法としては、前述の如く直接定量法は不正確なるため、間接定量法に依るならば如何と思ひ、パルプより分離精製した既反應リグニンのOCH₃基に付て試験せる處、從來針葉樹のアルカリリグニン、チオリグニンは少く、半分に過ぎない事が判明した。從來から知れて居るリグニンのMeO基は、“リグニンの化學”八濱、上代兩氏著等に依り、從來色々と報告された様に、大體14.5%程度含まれて居るが、水硫化リグニンは第五表に示されて居る様にMeO基は勿論其の他の基も、從來知られて居るリグニン誘導體とは相違して居る。特にMeO基は7%前後であるからMeO基より求める間接法も一寸困難である。

尙同リグニンの分離工程を明記せばパルプを湯及水で着色しなくなるまで良く洗滌した後、1%のNaOH溶液中に常温にて懸濁せしむ。約30min放置した後、濾紙にて濾液とパルプを分離し、濾過はHCl酸性とし、リグニンを沈澱分離す。其れを再び1%NaOHにて溶解した後濾過す。

此の操作を3回繰返した後、最後にCS₂にて洗滌して精製し水硫化リグニンとす。

其の他此のリグニンに付ては、色々異つて居る點を見出されるが前述の如く第三報「水硫化法リグニンに就て」に於て詳述する豫定であるから、今回は省略する。

第五表は、他の方法のリグニンとの相異點に就て記す。

纖 維 素

全纖維素としては、70%位であるから、やや少い感があるが、叩解後の全纖維素は既反應リグニンの離脱に反比例して上昇す。

次に纖維素の蒸解中に受ける崩壊度は、通常のパルプに比し少い。然しパルプの精製工程中、激しい酸化處理を行ふときは、前述せる黒褐色の原因である微細硫酸分子が、SO₄に酸化され、其の硫酸に依り纖維素を酸化する恐れあるため、精製操作は注意を要する。

叩 解 及 強 度

此の種、比較的リグニン含有量の多いパルプは、叩解操作の適否に關つて居り、之を如何にして最も合理的に叩解するかが問題である。此の方法として勿論粘狀叩解につとめる事は、強度を最大にする最も重要條件である。

其の極端なる例として

	Wet Beating			Free Beating		
	重量	力比	耐 折	重量	力比	耐 折
1	77.0	4.8	3808	87.0	2.3	243
2	73.0	5.0	3221	66.0	2.9	172
3	78.0	4.7	2465	71.0	2.2	260

斯くの如く力比、耐折、共に問題にならない數字になる。

尙叩解した潤葉樹パルプの力比は、針葉樹以上なるものがあるが、其の原因は、假導管の破片に依り、各假導管を接着する様な状態の結果であると云はれてゐるが、水硫化パルプの叩解中分離浮遊して來る既反應リグニンも亦斯る作用ある様に思考される。

次に第七表は、昭和22年12月、強度試験機の誤差と、試験者の操作上の點から、東京工業試験所の岡田所長及大昭和鈴川工場研究課に同一試料に付き御試験を願つた結果を報告す。

第七表 水硫化法パルプと硫酸鹽法パルプの強度試験比較表（以下29頁につづく）

試 料	水 分 %	重 量 gm/m ²	緊 度 mm.m ² gr	破 裂 度 Kg/cm ²	力 比	引 裂 度	耐 折 度	試 験 所
硫ク	6.3	70.4	0.52	2.4	3.4	185	3,571	當 研 究 室
酸ラ	6.35	69.3	0.51	2.7	3.9	136	—	某 工 場
鹽フ	—	70.4	0.52	2.5	3.6	—	3,200	東京工業試験所
法ト	—	70.4	—	2.3	3.3	—	1,920	大昭和鈴川工場
水ボ處 硫 ₁ ル 化 ₁ ミ 法 ₁ 理	6.2	76.5	0.59	3.3	4.3	112	5,130	當 研 究 室
	—	76.5	—	3.7	4.8	—	1,095	東京工業試験所
	—	76.0	—	2.6	3.4	—	3,320	大昭和鈴川工場
水ビ處 硫 ₁ ル 化 ₁ タ 法 ₁ 理	7.5	71.5	0.60	3.6	5.0	109	3,352	當 研 究 室
	—	71.5	—	3.55	5.0	—	3,714	東京工業試験所
	—	71.5	—	3.1	4.3	—	4,450	大昭和鈴川工場
水ビ處 硫 ₁ ル 化 ₁ タ 法 ₁ 理	7.7	75.1	0.62	3.3	4.3	123	3,661	當 研 究 室
	—	75.1	—	3.4	4.5	—	5,593	東京工業試験所

第 5 圖 (E)
常壓 3 時間 電導度滴定曲線 (HCl)

第 5 圖 (F)
常壓, 電導度滴定曲線 (NaOH)

〔結 論〕

1) 廢液の電氣滴定によりアルカリの消費状況を詳しく調べた。常壓に於ては 6~7%, 高壓に於ては 10% 使用上では廢液中に遊離アルカリを生ずる。

2) 廢液中に遊離苛性曹達の残存量の有無大小のパルプの性質に及す關係は本報の結果から直ぐに判斷出來ないが、とにかく有無の境界を一應の目やすとすればその點は原液の PH 測定から分り約 11 附近である。

3) 結合アルカリと溶出有機物との間には略一定の化學量論的關係がある。

4) A/Na の比は高壓 6.5, 常壓 7.5 附近で A の平均分子量は概ね 150~160 程度とみられる。

5) 滴定の結果液中に 2 種の有機酸あることを見出し $KA_1=10^{-4} \sim 10^{-5}$, $KA_2=10^{-11}$ の桁である A_1/A_2 の mol 比は概ね 5~10 倍 A_1 の方が多い。

終りに本實驗に當り楮白皮の寄贈をうけた小田原製紙會社西健男氏に深謝する。

(1948. 6)

(筆者、岡田元氏は東京工業試驗所所長)

(10頁よりつづく)

パルプの用途

この方法に依るパルプは既に述べた如く、極めて高歩留なる事、強度はクラフト紙にて充分なる事、等の特徴を有するが、このパルプは黒褐色に着色して居るため用途に制限を受ける事は止むを得ない。

然し外のパルプに比し硬さを有するので、これを約 0.5m/m 位にシートしたものは丁度「パルカナイズファイバ」の如き手觸を受ける。

従つてこれ等の代用としてこの儘、硬さと強靱さを要求する様な紙器として適當かと思はれる。尙この場合黒褐色を嫌む場合は、抄き合せを行ひ、芯をこのパルプとし、表面は外の適當なるパルプで化粧せば、この用途は擴大される。

次に建築用紙 (ルーヒング)、其の他包裝紙、袋等着色に依る制限なき限り適當と思はれる。

終に望み當研究に従事した、當研究課研究係第一係大久保以下 (蒸解、強度試験) 及第二係後藤以下 (分析、リグニン關係) の協力を謝し、次に此の研究に御援助を賜りたる、東京工業試験所、岡田所長、林業試験所、又絶えず熱心なる御指導御激勵を賜りたる、北大、堀内教授、半澤助教授、當社、齋藤副社長、稻生工場長、土棚次長殿に深謝の意を表する次第である。

(筆者、北日本製紙産業會社研究課)

JOURNAL OF THE JAPANESE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY

Vol. 3

July 1949

No. 4

(English Abstracts)

ON THE DETERMINATION OF LIGNIN IN HARDWOODS. Kazuo Hoshino—Determination of lignin in hardwoods, especially beech, has been carried out under various conditions. It is discussed that the method of lignin determination should differ somewhat according to hardwoods or conifers. It is pointed out that in making this test, the time required to decompose wood constituents other than lignin should be kept minimum and that the formation of fuming which often causes error by prolongating the reacting time, should be prevented as much as possible. The best conditions for the determination of lignin in beech, according to the present study, are as follows. Concentration of H_2SO_4 70% Reacting time 2 Hours Temperature $16^\circ\text{--}20^\circ\text{C}$

THE MANUFACTURE OF PULP BY CALCIUM HYDRO SULPHIDE PROCESS-Part II. ON THE CHARACTERISTICS OF HYDROSULPHIDE PULP Keisuke. Ueno—The pulp prepared from conifers by the process shows the following characteristics. 1) Dark, brownish color and comparatively hard. 2) High lignin content, being 18–20%, according to the direct determination of 72% H_2SO_4 method. 3) Extremely slight destruction of cellulose during cooking. 4) Strength compares well with Sulphate Process.

It is observed that the comparatively high lignin content as detected by the 70% H_2SO_4 method, is due to the following reasons. The percentage indicated as light content in the above contains some of the reacted lignin which failed to dissolve owing to the lowering of PH as towards the end of cooking which should have been dissolved otherwise. The other is presence in that so-called lignin content of some insoluble matter other than lignin formed during the treatment with 73% H_2SO_4 .

ON THE PREPARATION OF RICE STRAW PULP FOR PAPER MAKING. HIROSHI YEGUCHI AND Masanari Suzuki—Special studies and experiments have been carried out on the preparation of paper pulp from rice straw by using alkali agents such as NaOH , Na_2CO_3 , Na_2NO_3 and CaO .

It is observed that the reaction is most acting with NaOH , slightly less active with Na_2CO_3 , almost no reaction with Na_2SO_3 alone but it becomes quite active with the addition of Na_2CO_3 and no reaction with CaO . It is also further observed that the most suitable cooking agent for the preparation of rice straw pulp is Na_2O or mixed agent of Na_2SO_3 and Na_2CO_3 . The concentration of 8% in case of NaOH (against bone dry straw) or a mixed agent of 12% Na_2SO_3 and 2% Na_2CO_3 would produce sufficiently good color pulp of over 55% in whiteness.

ON THE COOKING OF KOZU (BROVSSONETIA KAJINOKI) BARK WITH CAUSTIC SODA (REPORT NO. 2)-Hajime Okada and Tei Seigenji—This is a continued study on the same subject as appeared in Vol. No. No. 1 and carries the result of electric titration on the waste liquor under ordinary and high pressure. The essential points are as follows. 1) The condition of alkali consumption on was carefully checked by means of electric titration of waste liquor. It shows free alkalideing produced in waste liquor when the concentration gets over 6–7% under ordinary pressure and over 10% under high pressure; 2) The result