(4) レターデーシ ョン乃至複屈折度は人絹パルプの品質と関係する如くである。高 α パルプに於て複屈折度は高い値を示す。

(5) 実験に供した Rayonier, Rayocord の原料木材は孔紋の形態、樹脂細胞の様子からしてマツの類ではなく、エゾマツ又はトドマツの方に近い樹種に由来するものと考える。

附記 実験に供した化学パルプは各社の製品であるが、比較材料としてのマソナイト・パルプ及びアスプルンド・パルプは夫々西山篤徳氏及び奥村春人氏の試作のものである。偏光観察に関しては前田弘邦博士及び村瀬良一氏の御好意を煩した。記して感謝の意を表する。

(筆者・財団法人農林科学研究所)

文 献

- (1) 長友貞雄：林産科学，第4巻2号，同5・4号，1949。
(2) TAPPI : Paper Testing Methods, 1929.

- (3) B. Schulze : Pap. Fabr., 35, 4, 1937.
(4) T. F. Hanausk : The Microscopy of Technical Products, 1919.
(5) H. Morisch : Mikrochemie der Pflanze, 1923.
(6) 右田伸彦：パルプ及製紙工業実験法，1950。
(7) Chamberlain : Methods in Plant Histology, 1924.
(8) 關谷文彦：木材の解剖的性質，1947。
(9) I. W. Bailey : J. Arnold Arb., 15, 1934.
(10) J. H. Graff : Pap. Tr. Jour. 109, 11, 1939.
(11) J. H. Graff : Pap. Tr. Jour. 109, 6, 1939.
(12) J. H. Graff : Pap. Tr. Jour. 111, 9, 1940.
(13) H. P. Brown & A. J. Panshin : Commercial Timbers, 1940.
(14) 小原龜太郎：顕微鏡による纖維研究法，1938。
(15) J. M. Preston : Modern Textile Microscopy, 1933.

潤葉樹中性亞硫酸法セミケミカルパルプの研究

(第 3 報)

煮 蒸 に 就 て

大 門 徹・網野好幸

潤葉樹 NSSC 法パルプから作つた紙の性質についての概念¹⁾を得たので、薬品の使用量及亜硫酸ソーダと重曹の添加比を変えた時蒸煮に如何なる影響を及ぼすかを検討する爲次の実験を行つた。R. S. Aries²⁾によれば薬品使用量(Na_2CO_3 に換算して)を夫々 14.0%, 21.0% として板紙用及製紙用易漂白パルプを夫々 76.0%, 64.2% の收率で得ている。又 H. J. Perry³⁾によると板紙用、晒パルプ用として夫々 12.0%, 16.7% 使用し 80%, 69.3% のパルプ收率を見ている。

1. 実験方法

実験は次に示した様な方法で行つた。

a) チップ：北海道産白樺を大型オートクレープで蒸煮する場合は通常チップ大に又小型オートクレープ蒸煮用としては厚み 2~3mm 巾 5mm 程度に鉋で割り、水分量を測定してブ

リキ罐に貯えておく。

b) 蒸煮液：化学用 Na_2SO_3 及 NaHCO_3 を夫々溶液となし濃度を分析し所要量を混合し蒸煮に際しチップに添加した。

c) 蒸煮釜：内容 200c.c. のステンレススチール製オートクレープ及 4 立ステンレススチール製オートクレープは静置式で、200c.c. のものは油浴又 4 立のものは電熱で直接加熱した。又回転式鐵製オートクレープは内容約 10 立で内部に突起板が取付けてあり横型圓筒形で 10R. P.M. で回転して内容の約 40% を占めるチップ及薬液は攪拌される様になつている。

d) 蒸煮及パルプ化：オートクレープにチップを詰め所要量の薬液を添加し液比を一定にする爲水を加え加熱し、約 110°C に達した時ガス抜きを行い釜内の空気を追い出す。次に所定温度迄上昇せしめ、一定時間保持後オートクレープ

ブを冷水で冷却し蒸煮チップ（未だチップの原形を保ち固い）を取出し石臼で搗碎し或は次に小型ビーターにかけてパルプ化した。

e) 収率：パルプが少量のときは全部を風乾しその一部を絶乾し収率を出し又パルプ量が多い時はパルプ濃度を 3~4% となしその 1 立を取り抄紙，絶乾して収率を算出した。

f) 鹽素吸収率：岡田法⁴⁾により 0°C に於てパルプに鹽素水の適當量を作用せしめ，1 時間處理後の殘鹽素量を沃度カリ，チオ硫酸ソーダで定量し吸収率を測定した。

g) α-セルローズ：L. E. Wise⁵⁾の NaClO₂

處理によるホロセルローズ單離法により脱リグニンしたパルプを試料として標準分析法⁶⁾により α-セルローズの定量を行つた。NaClO₂ 處理にあたつてはパルプ 1gr を水 30c.c. でよくほごし之に NaClO₂ 0.3gr を加え醋酸 2 滴を添加し 80°C で 60 分處理後濾過水洗しよくほごし風乾後デシケーターで乾燥し試料とした。

2. 實驗結果

Na₂SO₃ と NaHCO₃ との比を 4:1 及び 8:3 として藥品使用量を變えて同一條件で蒸煮した結果は第 1 表の如くである。

第 1 表

Na ₂ SO ₃ : NaHCO ₃		4 : 1				8 : 3			
實驗番號		a-4	a-1	a-2	a-3	b-1	b-2	b-3	b-4
チップ(絶乾)	gr	30	30	30	30	30	30	30	30
Na ₂ SO ₃	gr	4.80	4.08	3.12	2.40	3.78	2.95	2.24	1.65
" (Na ₂ CO ₃ として)	gr	3.94	3.35	2.55	1.86	3.18	2.41	1.84	1.35
NaHCO ₃	gr	1.18	1.04	0.77	0.59	1.31	1.09	0.84	0.62
" (Na ₂ CO ₃ として)	gr	0.75	0.65	0.49	0.37	0.73	0.69	0.53	0.39
全藥品量(Na ₂ CO ₃ として)	gr	4.69	4.00	3.04	2.23	3.91	3.1	2.37	1.74
藥品使用量(對チップ)	%	15.6	13.3	10.1	7.5	13.0	10.3	7.9	5.8
藥液量	c.c.	120	120	120	120	120	120	120	120
液比		4	4	4	4	4	4	4	4
最高溫度	C°	165	165	165	165	165	165	165	165
最高溫度時の壓力	kg/cm ²	9.5	8.5	8.5	8.5	9.5	9.5	9.0	8.0
最高溫度保持時間	分	60	60	60	60	60	60	60	60
溫度上昇時間	分	60	60	60	60	60	60	60	60
全蒸煮時間	分	120	120	120	120	120	120	120	120
生成パルプ	gr	22.0	24.2	25.0	22.5	24.4	23.2	24.0	22.6
パルプ収率(對絶乾材)	%	73.3	80.5	83.4	75.0	78.0	77.3	80.0	75.6
鹽素吸収率	%	16.0	16.5	13.6	16.3	16.4	17.2	15.5	16.5
α-セルローズ	%	64.0	64.8	65.5	63.6	64.1	63.8	63.6	69.8
パルプ化の難易		容易	容易	容易	稍容易	稍容易	稍容易	稍難	難

4:1 に於ては藥品使用量が少くなるとパルプ収率が大となり又鹽素吸収率も大きくなる様に思われ，10% 以下の藥品使用量ではパルプ化が困難となつてくる。α-セルローズの量には大差がない。a-3 に於て収率が低いのは實驗上の誤差によるものと思われる。8:3 に於ても藥品使用量が 10% 迄はパルプ化が可能であるがそれ以下ではパルプ化困難となつて居り，パルプ収率及鹽素吸収率には大差ない。又 α-セルローズについても b-1, b-2, b-3 に於ては大差なく，b-4 に於て α-セルローズが多く出ているのはパルプ化が不十分な爲測定の際の NaOH 處理に於て纖維束等の存在により溶出

さるべき物質が充分溶出されない等の理由によるものと考えられる。藥品比 4:1 及び 8:3 何れの場合に於ても第 1 表に示した様な蒸煮條件では藥品使用量 10% 以上ならば充分パルプ化し得る事を示している。パルプ化難易の判定は石臼で搗碎する時のつぶれる状態により行つた。

第 2 表に稍多量のチップを蒸煮した時の結果を示した。

S-8 に於て藥品使用量 34% の如く多くなつてもパルプ収率が低下する事なく藥品の量には蒸煮が餘り影響されない様に見え 10% 以上に使用すればパルプ化が可能である。S-10 は回

第 2 表

Na ₂ SO ₃ : NaHCO ₃		8 : 3			4 : 1
實 験 番 號		S—6	S—8	S—10 ※	S—11
チ ッ プ(絶乾)	gr	500	500	1,000	500
Na ₂ SO ₃	gr	54.4	160	109	52.0
〃 (Na ₂ CO ₃ として)	gr	45.8	134	92	43.6
NaHCO ₃	gr	20.4	60	40.8	13
〃 (Na ₂ CO ₃ として)	gr	12.9	37.8	25.8	8.2
全薬品量(Na ₂ CO ₃ として)	gr	58.7	171.8	117.8	51.8
薬品使用量(対チップ)	%	11.7	34.4	11.8	10.4
薬 液 量	c.c.	680	2,000	1,360	2,000
液 比		1.36	4	1.36	4
最 高 温 度	C°	160	165	155	165
最高温度時の壓力	kg/cm ²	9.5	9.5	8.0	6.5
最高温度保持時間	分	60	60	60	90
温度上昇時間	分	150	150	90	60
全 蒸 煮 時 間	分	210	210	150	150
生 成 バ ル プ	gr	330	342	773	355
パルプ収率(対絶乾材)	%	66.0	68.1	77.3	71.0
鹽 素 吸 收 率	%	—	—	17	13
α-セルロース		—	—	62.7	62.3
パルプ化の難易		容 易	容 易	容 易	容 易

※ 回轉式オートクレーブにて蒸煮

轉式オートクレーブを使用したもので此場合は薬液量はチップに吸収されて僅かに残る程度に少いが回轉されるのでチップと薬液の作用が均一に行われたものと見られ収率は S—6 よりも大きくなっている。回轉釜の様な適當なものを用いれば液量を相當減じても必要薬品量があれば蒸煮可能で加熱に要する熱量を減じ得る。S—6 は S—10 と薬液量は同量だが靜置式なので下部は薬液に浸漬されているが上部は浸漬されず不均一な蒸煮が行われ一部黒變したものも見られた。此場合はチップを初めに過剰の薬液に浸漬し 1 夜放置後過剰分を除いて蒸煮したので釜の上部にあるものもチップ中に薬液は吸収されているが、温度上昇初期にオートクレーブ内で蒸気がコンデンスし薬品を下部へ洗い去る様な現象が起るのではないかと考えられる。収率が低く出たことはこの不均一蒸煮によるものと思われる。S—11 は Na₂SO₃ : NaHCO₃ = 4 : 1 で最高温度に 90 分保持したので鹽素吸収率は低くなり蒸煮が進んだ事を示している。第 3 表に白樺以外の材種を用いた場合の蒸煮状態を見る爲、ブナ、シナ材を同一條件で蒸煮した結果を示した。

収率の點では相違は認められず生成パルプの色相のみが相違していて白樺の場合と大差ない

第 3 表

試 料	ブ ナ	シ ナ
チ ッ プ(絶乾)	gr 500	500
Na ₂ SO ₃	gr 54.4	54.4
〃 (Na ₂ CO ₃ として)	gr 45.8	45.8
NaHCO ₃	gr 20.4	20.4
〃 (Na ₂ CO ₃ として)	gr 12.9	12.9
全薬品量(Na ₂ CO ₃ として)	gr 58.7	58.7
薬品使用量(対チップ)	% 11.7	11.7
薬 液 量	c.c. 2,000	2,000
液 比	4	4
最 高 温 度	C° 160	160
最高温度時の壓力	kg/cm ² 8	8
最高温度保持時間	分 60	60
温度上昇時間	分 140	150
全 蒸 煮 時 間	分 200	210
生 成 バ ル プ	gr 342	340
パルプ収率(対絶乾材)	% 68.3	68.0
パルプ化の難易	容 易	容 易
パルプの色相	褐	淡 褐

事を示している。

3. 總 括

白樺材を Na₂SO₃ と NaHCO₃ の混合蒸煮液で蒸煮する時、最高温度約 160°C で 1 時間蒸煮した場合、次の如き事を知つた。

a) Na₂SO₃ と NaHCO₃ の比 : Na₂CO₃ として換算した薬品使用量が等しい場合は Na₂SO₃

と NaHCO_3 の比が大きい方が蒸煮が進む、即ち Na_2SO_3 の量に蒸煮が影響される。それ故 NaHCO_3 の量は蒸煮の終點に於ても酸性化されない程度の添加量でよいと考えられる。

b) Na_2CO_3 に換算しての藥品使用量：チップに對し 10% 以上ならば蒸煮可能であり、蒸煮温度、時間が同様ならば藥品量が多くなつても蒸煮は大して進まない様に思われる。

c) パルプ收率：藥品使用量には大して影響されることなく大體 70~80% である。

d) 鹽素吸收率：パルプ收率と同様に藥品使用量には大して影響されず約 16% である。

e) α -セルローズ：未晒パルプは 63~65% の α -セルローズを含む故原料チップに對し 45

~50% のセルローズを残存せしめている。

又ブナ、シナ材についても白樺と大體同様な蒸煮が行えることも知つた。

文 献

- 1) 大門, 山路: 林産科學 第4巻 第2號 昭和24年
- 2) R. S. Aries: P. T. J., 128 No. 2 1949
- 3) H. J. Perry: The Paper and Paper World, May 1949
- 4) 岡田: 人絹界, 3 No. 19, 20 昭和10年
- 5) L. E. Wise: Ind. Eng. Chem. Anal., 17 63 1945
- 6) 右田: パルプ及製紙工業實驗法 (財団法人 農林科學研究所)

パルプの重合度測定について

浅岡宏・鈴木彰・工藤耕一

目 次

- § 1. 緒 言
- § 2. Staudinger の粘度則の成立條件について
 - 1) 濃度條件
 - 2) 速度勾配
 - 3) 溶媒として銅安液を用うる場合
 - 4) 總括(重合度測定について)
- § 3. 實 験
 - 1) 銅安液に空氣中で溶解して粘度低下をおこさぬ方法
 - 2) 王研式粘度計と連絡して用うるパルプ溶解裝置
- § 4. 結 語
- 引用文献

§ 1. 緒 言

我々は今まで原料纖維素の崩壊度をふくめて一般的な内部的状態をあらわすのに粘度なる尺度を用いて來た。即ちパルプ纖維をシュバイッセル液にとかしてその相對粘度を測定し、それにより纖維素の品位を決定する一つの目安として來たのである。その後高分子化學の發達と共に漸く粘度の意義がはつきりとして來たが就中、Staudinger 學派の業績により我々は粘度が平均重合度と比例關係にあり粘度を測定する事に

より平均重合度を容易に知り得る事を知つた。即ち

$$\eta_{sp}/c = KmP$$

なる式をもつて代表される關係である。周知の如く

η_{sp} は比粘度であつて相對粘度より 1 を減じたもの。

c は纖維素の濃度 g/l。

Km は恒數で物質により溶媒により異なる。例えば纖維素に於ては溶媒がシュバイツェル試薬の時は $Km = 5.0 \times 10^{-4}$, ニトロセルローズ溶媒アセトンの際は $Km = 11.0 \times 10^{-4}$ である。

この關係式の妥當性其他の論議はここではのべないが⁽¹⁾實際にこの式によりパルプの重合度を計算する際の二、三の前提條件と、その條件を満足する爲筆者等のとつた方策について報告する。

§ 2. Staudinger の粘度則の成立條件について

1) 濃度條件

粘度則 $\eta_{sp}/c = KmP$ はいかなる纖維素濃度に於ても成立するわけではない。これはゾル溶

Conclusion

- (1) In this meter, reluctance only relate to paper thickness so the eccentricity of roll center has no relation on thickness indication.
- (2) Sensibility of this meter is very high, so we need no-amplifier.
- (3) This meter can be used to measure the thickness of all kinds of paper, which has any water content.
- (4) Without cutting sample paper, this meter can measure its thickness.

COMPARATIVE MICROSCOPIC OBSERVATIONS OF RAYON PULPS. H.

Okada; S. Nagatomo—Microscopic observations were carried out in order to ascertain if the qualities of commercial rayon pulps can be related to the microscopically observable morphological characteristics, and whether can we estimate the qualities of commercial pulps by a morphological observation.

In the past staining of the fiber was used as a most serviceable method in the comparing of pulp characteristics, and the detailed morphological observations rather neglected.

In our observations on some Japanese and American rayon pulps, morphological differences were easily detected either by the ordinary microscope or by the polarization microscope. The most important characteristics in morphological aspects which we emphasize are the pits of the pulp fibers; for example, the pit annules were rather easily seen by staining methods on the Japanese rayon pulps, but they were not found on high α rayon pulps such as Rayonier and Rayocord. Width of pulp fibers is also one of the valuable characteristics. High α pulps have smaller width, and Japanese ordinary rayon pulps have larger width.

From the results observed under polarized light, Rayonier and Rayocord pulps were found to have larger "Retardation" value, while one of the Japanese rayon pulps was found to have lower value, and unbleached pulp to have the smallest retardation value. From these observations we can conclude that the refining and purifying procedures of pulps presumably affect the fine structure of pulp fibers.

NEUTRAL SULPHITE SEMICHEMICAL PULP FROM HARD WOOD (3) STUDY ON COOKING. Toru Daimon and Yoshiyuki Amino—We have obtained the following results by the neutral sulphite semichemical process for birch wood; the time of cooking, the maximum cooking temperature and the ratio of chemicals Na_2SO_3 and NaHCO_3 were 60 min., 160°C and 8:3~4:1 respectively.

10% chemicals (calculated as Na_2CO_3) against the chip quantity was sufficient for the cooking. Better results were not obtained by using the larger quantity of chemicals with the same temperature and cooking time. When the total quantity of chemicals (calculated as Na_2CO_3) was equal, better cooking results were obtained as the quantity of Na_2SO_3 increased.

From this fact, it can be reduced as far as possible, if the cooking liquor does not become acidic at the end of cooking. The yield of pulp was not much influenced by the quantity of chemicals, and was 70~80% of chip.

The chlorine absorption number was also not much influenced by the quantity of chemicals and was about 16% of the pulp. α -cellulose content of the pulp was 63-65%,

and it means that 45-50% of chip remained intact as resistant cellulose in the pulp.

Similar results were obtained with beech wood and bass wood.

RESEARCH FOR THE DETERMINATION OF THE DEGREE OF POLYMERIZATION OF WOOD PULP. H. Asaoka, A. Suzuki & R. Kudo—We studied the conditions to meet Staudinger's law of viscosity in cuprammonium solution and got some knowledges: cuprous chloride prevents the oxidation and decomposition of cellulose. But for wood pulp it must be added more than 25gr/l having no connection with the sorts of pulps and composition of cuprammonium solution. We can measure the degree of polymerization of wood pulp simply and accurately with the apparatus we have devised.

ON THE TROUBLES BY ROSIN SIZE (1) THE DIFFICULTY OF SAPONIFICATION. T. Ogino—The rosin size mainly causes three troubles in paper mills. The three troubles are given as under: 1) the difficulty of saponification, 2) the pitch trouble, 3) the paper colouring by the rosin size.

As the Japanese pinegum rosin (from *Pinus densiflora* or *Pinus Thumbergii*) often contain the crystals of resin acid, the size solution from these rosins contain unsaponifiable crystal masses. These crystal masses adhere to the smoothing roll of the fourdrinier machine, and injure the smoothness of the paper. As the melting points of rosin crystals show 128~147°C, it is difficult to saponify completely, and they remain as masses of unsaponified rosin in the size. The capillary tube method is advised to determine the melting points of these crystal rosins. To avoid the trouble, the melting points of rosins should be 65~75°C.