力は他の種類の糸に比較して弱く、又曲げにも弱い特殊な短繊維紡績法である外 2, 3 の特質もあるので、この撚糸及び改質試験等を第 2 報以下に発表する。

本実験に當り、試料を提供された岡山縣津山市橋本抄織糸工場に謝意を表する。(27.1.16 受付)

(筆者 岡山縣工業試験場)

文 献

- 1) 荻原清彦の實驗 紡織大系 3 卷又は淺生貞夫「紡織試験」
- 2) 纖維學會：「纖維工學便覽」
メリヤス科學協：「メリヤス用糸」
- 2), 3) 白怪侃：「メリヤス原糸の紡績に關する研究」
纖維學誌 5 卷 3 號
- 4) 齋藤俊吉、内田豐作：「高温度の空氣が人絹に及ぼす影響」織工誌 35 號

陸地棉莖皮に關する研究 第三報(豫報) 陸地棉莖脫皮白棒の硫酸鹽法紙料製造法試験

本多眞一*・故前川文彦・岡部政人

内 容

第 1 章 緒 論

第 2 章 蒸煮試験

第 1 節 緒 言

第 2 節 蒸 解 法

第 3 節 未晒紙料の化學的性質

第 3 章 棉莖白棒硫酸鹽法未晒紙料の漂白

第 1 節 硫酸鹽法未晒紙料の漂白

第 2 節 晒紙料の化學的性質

第 4 章 結 論

第 5 章 文 献

第 1 章 緒 論

著者等は今次大戦前より未利用資源に就て研究し、所謂纖維を纖維資源の給源としての價值探求を企圖し、農作物の一種たる棉作に着眼し、從來の研究を考

慮し、¹⁾ 先づ剥皮歩留試験を施行し、²⁾ 農作廢棄棉莖を利用する場合、資源對照研究とする際には陸地棉莖が在來棉莖より利用價值大なる事實を指摘し、更に其後剥皮せる陸地棉莖韌皮部に就て近似分析の結果よりして、其特異性を確認する。³⁾

蒸煮剥皮せる際に殘存する白棒を紙料原木としての探求試験を著者等の一人前川が擔當し、實驗中なりしが、今次戰爭中に入營後、病を得て病没し、實驗は中斷され豫備試験に終れるものなるが、其後岡部が故人の實驗記録簿を整理して圖表を作製し、本多が原稿を草せるもの。本報告は斯かる經過に依り不完全なるものなるが、青年學徒が今次戰爭の爲めに不幸病没せるを以て、其生前の實驗を遺さんとして執筆せるものなれば、不備の點あるも豫備的實驗に終れる點と戦時早急の實驗なりし爲めに不備の點あるが後日更に再實驗

* 現在の勤先は静岡縣立女子短期大學

を施行し報告せんとす。

第2章 蒸 煮 試 験

第1節 緒 言

蒸解に使用せる白棒及び薬液の條件は次の通り。

白棒 陸地棉莖は剥皮試験の際得られる白棒は直ちに屋外にて太陽光線下に乾燥し、風乾状態に到らしめ、次いで『押し切り』を以て長さ約1cmに細断して蒸解用削片とす。

硫酸鹽法蒸解薬劑 蒸解薬液の組成に就ては K. M. Thorsen 氏の採用せる次記組成の薬液とす。

	Na ₂ CO ₃	NaOH	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄
g/Liter	29.68	66.80	31.98	1.95	9.50

第2節 棉莖白棒の蒸解法

Stainless steel 製の蒸解容器に白棒断片 500 g (風乾) を收め、次で前記蒸解薬液 1.5 立を注加し、耐圧釜中に入れ蒸解容器と耐圧釜との中間には加熱水として 500cc を注加す。其後、電熱加熱により蒸解せるが、其際の蒸解條件は第1表の通りに總括される。

而して、下記4回の蒸解実験に於ける蒸解曲線は第1圖に示す。

蒸解せる試料は煮熱の状態を検し、次で水洗

し、其後に Beater にて離解しつつ水洗す。其詳細の事情は次の通り。

第1回蒸解試験 煮熱後水洗し、未蒸解部を摘出分離せるが、其收量は風乾 58g (絶乾 53g)

第2回蒸解試験 煮熱後水洗し、Beater を以て離解するが、蒸解不充分にて紙料は原木の形態を保持す。Beater による離解は 20 分間づつ 3 回に分ちて叩解し、毎回叩解せる部位を分離し、未叩解部を再叩解す。

第3回蒸解試験 煮熱後の試料の状態は前回と同様、Beater に依る叩解は 30 分間づつ 2 回に分ちて叩解し、最初の30分間の叩解時間に離解せざる部位を更に30分間叩解す。

第4回蒸解試験 煮熱後の紙料の状態を検するに未蒸解にて原形を保持するが、蒸解度は最不良。

上記の如き處置に依り離解後、抄造し分析試料とす。其の歩留り率は第Ⅱ表に掲ぐ。

第3節 未晒紙料の化學的性質

前節に記載せる陸地棉莖木質部の硫酸鹽法未晒紙料を常法により分析し、其の化學的性質を検して、第Ⅲ表に記載せる結果を得。

第3表の結果を作圖する時は第Ⅱ圖となる。此等の圖表の結果に就て吟味するに、先づ未晒紙料の收率は蒸解温度の上昇と共に收率は低下するが、未晒紙料中の定量纖維素量は未晒紙料の收率に逆比例して上昇するを認む。従つて、

Table I. The Sulphate Cooking Conditions of *Gossypium hirsutum* L.

Cooking Number.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Cooking Conditions				
Hours, reached to Cooking temperatures	0.6hrs	3.9hrs	1.75hrs	1.16hrs
Cooked hours	2hrs	2hrs	2hrs	2hrs
Cooking temperatures (Means) (°C)	153°±0.6°	151°±0.5°	162°C±0.1	141°±0.5°

Table II. Yields of Cookings by Sulphate Process (Oven dry base)

Cooking Numbers	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Yields of Pulps.				
Wt. of Chips (g)*	430	430	430	430
Wt. of Unbleached Pulps (g)	180.37	212.57	222.11	259.41
Yields of Unbleached Pulps (※)	41.95	49.43	51.06	60.33
Cooking Temperatures (Means) (C°)	153°	151°	162°	141°

* Air dry weight of chips are correspond to 500gs.

Table III. The Chemical Compositions of Unbleached Sulphate Pulps (Oven dry base%, The Woody parts of *Gossypium hirsutum* L.)

Cooking Numbers	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Chemical Composition				
Moisture	8.33%	8.79%	9.90%	8.53%
Ashes	2.79	2.85	2.43	1.98
Total Cellulose	84.94	82.95	78.40	67.79
α -Cellulose (Ash free)	51.44	57.62	58.93	48.85
α -Cellulose Ash	0.63	0.29	0.24	0.33
β -Cellulose	32.25	22.04	16.64	11.52
γ -Cellulose	1.25	5.39	2.82	7.41
In total cellulose { α -Cellulose	55.51	63.58	67.73	65.91
{ β -Cellulose	34.81	26.57	19.11	15.55
{ γ -Cellulose	8.29	14.39	13.16	18.54
Lignin (Ash free)	7.49	13.87	15.42	24.47
Lignin-Ash	5.93	5.32	3.20	0.61
Lignin's Methoxyl	10.68	15.34	11.07	14.52

Fig. 3 Relation between chemical composition, methods of bleaching and cooking temperatures.

其含有する α -纖維素量は 蒸解温度と共に上昇し、脱木質素量に就ては蒸解温度の上昇に比例し、殘存本質素量は温度上昇に依り低下す。

第3章 棉莖白棒硫酸鹽法未晒紙料の漂白

第1節 硫酸鹽法未晒紙料の漂白

硫酸鹽法未晒紙料の漂白は一般に困難にして純白なる晒紙料を得んとせば近代的階段漂白による以外に方法なし。

著者等が、採用せる漂白工程を詳記すれば次の通り。

鹽素化處理 晒粉 20g 又は 30g の浸出液を調製し、未晒紙料を溶解し 1.5 立の Beaker 中に懸垂し、これに前記晒粉浸出液を加え、次いで 20% H_2SO_4 20cc を加え、全量を 1.5 立とし 5 分毎に攪拌し、30 分間鹽素化し、次いで直ちに水洗す。處理温度約 21°C。

Alkali 處理 水洗せる紙料は Beaker に移し、 $NaOH$ 1g を加え、更に適宜の水を加え、30 分間蒸解し、次いで水洗す。

晒粉晒し 晒粉 10g の浸出液を調製し、1.5 立の Beaker に懸垂せる紙料中に注加し、全量を 1.5 立とし一夜晒しを行い、翌朝水洗す。此の場合の漂白温度は約 21°C。

猶、各蒸解實驗に採用せる漂白方法の詳細は

Table IV. Methods of Pulp-bleachings.

Numbers of Cooking experiments		1st Cooking ^{a)}	2nd Cooking ^{b)}	3rd Cooking ^{b)}	4th Cooking ^{b)}
The Procedures of pulp-bleachings					
1st stage	Chlorination	+	+	+	+
	Alkali washing	+	+	+	+
2nd stage	Chlorination	—	+	+	+
	Alkali washing	—	+	+	+
3rd stage	Chlorination	—	—	+	+
	Alkali washing	—	—	+	+
4th stage	Over night bleaching with hypochlorite liquor. ^{c)}	+	+	+	+

a : The chlorination liquors are made by 20g bleaching powder.

b : The chlorination liquors are made by 30g bleaching powder.

c : 1.5liters of $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ bleach liquor are made by 10gms. of bleaching powder.

Table V. Bleaching tests of *Gossypium hirsutum* L. Sulphate pulps. (Oven dry base)

Cooking Number		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Yields					
Wts. of Unbleached Pulp (g)		61.88	106.5	101.07	95.32
Wts. of Bleached Pulp (g)		43.16	75.28	77.27	69.32
Yields of Bleached Pulp (%)		69.75	70.69	76.45	72.72
Losses in Bleaching (%)		30.25	29.61	23.55	27.28
Yields of Bleached Pulp for Original Wood.		29.36	34.94	46.04	43.87
Cooking Temperatures (°C)		153°	151°	162°	141°

Table VI. The Chemical Compositions of *Gossypium hirsutum* L. Bleached Sulphate Pulps (Oven dry base)

Cooking Number		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Chemical Composition					
Moisture		8.42%	8.38%	8.34%	10.59%
Ashes		1.59	1.13	1.01	1.15
α -Cellulose (Ash free)		67.01	71.52	74.10	75.13
Ash of α -Cellulose		1.24	0.60	0.49	0.40
β -Cellulose		29.27	23.39	21.22	18.42
γ -Cellulose		3.89	4.66	4.35	6.15
Furfural		10.04	13.88	13.90	14.41
Pentosan		17.15	23.68	27.70	24.58
Temperature of Cooking		153°C	151°C	162°C	141°C

第4表の通り。

前記の漂白工程に依り純白の紙料を得たるが
此の場合の収率、其他の關係は第V表に示す。

第2節 晒紙料の化學的性質

前節に記載せる漂白紙料に就て其化學成分を測定し、第Ⅵ表の結果を得。

晒し試験數値及び晒紙料の分析數値を以て作圖すれば第Ⅲ表となる。

未晒紙料より晒紙料の收率に就てのみ考察すれば、蒸解温度と共に收量増大の傾向を示すが原木よりの收量に就て考慮するに一定の化學的合理的管理方法に依り漂白精製せる晒紙料を製造するを得策とす。

Fig. 2 Relation between Cooking temperatures and chemical composition of unbleached pulps.

則ち、前記の比較實驗に於て晒紙料中に含有せられる Furfural の含有率が近似せる状態其他に就て生化學的に吟味するに、脱木質素處理反應液及び晒反應處理液の pH が略々一定せられる場合は漂白處理回数による効果は顯著ならざる事實を認む。換言すれば、Furfural 給源體が反應液に對する pH 感受性も亦限定される。處理回数を増加するも Furfural は溶解離せざる事實を明示する。

而して、斯かる事實を實際晒し處理に就て考察すれば、次の通り。著者等が採用せる塩素化

後の NaOH 處理液の pH は比較的中性 (pH7) に近く、著しく pH が Alkali 側に偏寄せざるが故に纖維素聚合體の一部を構成せる Furfural 給源體は纖維素聚合體より溶解離脱せざる事實を示す。

從つて、既述の如く Semicheical Process により可及的纖維素減成反應の起成を防止しつつ過量の未晒紙料を製造し、該未晒紙料を多次漂白法により合理的漂白法を採用すれば理論的晒紙料を製造し得る事實が推定さる。

唯晒紙料の化學的組織成分よりすれば次の如き關係を認む。

則ち、γ-纖維素は蒸解温度の上昇と共に低下し、Furfural の含有率は 141°C にて蒸解せる紙料は稍々多きも 151°C, 162°C の場合には殆んど變化なし。β-纖維素は蒸解温度の上昇と共に上昇の傾向を有す。又、α-纖維素含有率に就ては蒸解温度と含有率との間に一定の傾向は認め難し。

第4章 結 語

著者等は剥皮陸地棉莖白棒より硫酸鹽法に依り紙料の製造實驗を企劃し、次の事實を知得す。

特に、α-纖維素を高率に含有する高級紙料を製造する目的以外に於ては、蒸解度に就ては不充分なる未蒸解の未晒紙料の製造、即ち Semicheical Process の蒸解法を採用するを有利とし、從つて斯かる蒸解法にては原木中の纖維素聚合體は蒸解藥液に對する反應感受性を低減せしめ、從つて纖維素聚合體には減成反應生起の確率少なく、故に未晒紙料の收率を高上せしむ。

此の一連の關係に加うるに、晒し工程に於ては所謂強力漂白を採用せずして多次漂白法を採用し、合理的管理に依り、特に鹽素化後の Alkali 處理液の pH を適宜に調節し、其 Alkali 度 (pH) を中性の近邊に於て處置すれば晒紙料の收率は又増量すると共に、隨伴多糖類の量は向上するが、却つて斯るが故に α-纖維素の量は低下す。

之を要するに、製造紙料の應用面よりすれば所謂人造纖維其他高級晒紙料製造工程を製紙用晒紙料製造工程とは、其の工程内容に於て起生せしむ可き生化學的反應を異にするものなるを

Table VII. Relation between Chemical Compositions and Pulping Methods.^{a)}

	Semichemical bleached pulp	Normal bleached pulp
Yield	58% of wood	43% of wood
α -Cellulose	50% of wood	36.5% of wood
Hemicellulose	8% of wood	6.5% of wood
α -Cellulose	86% of pulp	85% of pulp
Hemicellulose	14% of pulp	15% of pulp

a) This table is according to Dr. Ritter (III. The Hemicellulose, p. 94)

明確にす。

既に Dr. Ritter (6) は原木より紙料の製造に當り、製法と製造紙料の性質の間に第七表の如き関係ありとするは、此の間の消息を物語るものと解釋せらる。

従つて著者等の考察は正鵠を得たるものと思惟される。

〔追 誌〕

本實驗は京都大學化學研究所所員片桐英郎教授指導の下に施行せるもの。實驗材料は京都大學農學部榎本中衛教授の御配慮による。實驗費は日本學術振興會の研究助成金に據る。此處に誌して感謝の意を捧ぐ。

猶、戦後著者（本多）に文献を御惠興に預つた Louis E. Wise 教授に感謝する。（昭和 26 年 8 月 21 日受付）

（筆者 京都大學化學研究所片桐研究室）

第 5 章 文 献

- 1) C. J. West ; Bibliography of Pulp & Paper Making, 1928—1935 ; 1936—1937 ; 1938 ; 1939.

渡邊 ; 農化, 昭 10, 11, 624.

志方, 赤木 ; 農化, 昭 10, 11, 635

新保 ; 農化, 昭 10, 11, 1075.

妹尾 ; 朝鮮總督府中央研究所報告, 昭 10, 15, 第 1 號

志方, 福渡, 赤木 ; 農化, 昭 11, 12, 622.

久保田 ; 雜纖維と其利用, 昭 16, 106 (紡織雜誌發行)

秋野 ; 酵素化學工業全集, 昭 16, 第 13 卷, 纖維製練, 51 頁

小原龜太郎氏著代用植物纖維, 昭 16.

- 2) 陸地棉莖皮に關する研究 第 1 報

- 3) 陸地棉莖皮に關する研究 第 2 報

- 4) L. E. Wise : III, The Hemicellulose p. 75 (討論會記錄)

- 5) L. E. Wise, E. K. Ratliff : Anal. Chem. 1947, 19, 459.

- 6) Dr. Ritter : III, The Hemicellulose. p. 93 (討論會發言記錄)

五 周 年 記 念 號 豫 告

第 6 卷 第 5 號 9 月 20 日 發 行

目 次

アメリカのバルブ及び紙に關する研究.....	農 博・右 田 伸 彦
本邦産製紙用白土の現況に就て.....	工 博・加 藤 左 織
中性亞硫酸アンモニウム法による麥ワラ蒸解に就て.....	工 博・下 田 功
中性亞硫酸ソーダ・セミケミカルバルブに關する研究.....	田 山 正 雄・外 二 氏
後加水分解處理によるクラフト法人絹バルブの製造（赤松材に就て）.....	理 博・岡 田 元 外 二 名
亞硫酸バルブ廢液を原料とする酒精製造に就て.....	農 博・大 岩 源 吾
化繊用バルブの問題.....	工 博・堀 尾 正 雄

DISTRIBUTION OF FIBER LENGTH OF KOZO

R. Maematsu, T. and Hinohara.

We treated the distributions of fiber length on the stand point of inductive statistics, and found to resemble the normal frequency distribution.

We calculated the rejection limit under definite level of significance, and far we considered the difference between each samples.

ON THE PHENOLIC SUBSTANCES OF THE JAPANESE RED PINE (*Pinus densiflora* s. et Z.) AND THOSE ANTIPULPING EFFECT IN SULPHITE COOK.

K. Hata.

RESUME

- (1) The crystals of pinosylvin and pinosylvin monomethyl ether were isolated from the heart-wood of a Japanese red pine (*Pinus densiflora* S. et Z.) by extracting the ether-extracted wood meal with acetone. The yield of two such substances was about 0.36 per cent in all on the basis of the wood.
- (2) The addition to the sap-wood a small quantity of each of these phenolic substances caused marked retarding of the pulping reaction of the wood.
So, one of the main causes of the difficulty of the sulphite digestion of the pine heart-wood is surely due to the presence of these substances in the wood.
- (3) Pinosylvin dimethyl ether was obtained by methylating the pinosylvin or its monomethyl ether with dimethyl sulphate, and a phenomenon that this phenolic substance also retards the sulphite pulping of wood was recognized.
- (4) It was pointed that the heart-wood was divided into two classes, namely, one which was comparatively easily digested by sulphite method when it had been thoroughly extracted with ether, acetone alcohol, and the other which was not digested even if these pre-treatment had been performed.

ON THE BARKS OF RIKUTIMEN, *GOSSYPIUM HIRUSUTUM*, L.

PART III. PREVIOUS REPORT. ON THE SULPHATE PULPING OF RIKUTIMEN'S WOODY PARTS.

by Sin-iti Honda, late Fumihiko Mackawa, Masando Okabe.

On the barking test of the cotton stalks, authors had suggested that the utilization values of the *Gossypium hirsutum*, L. 's barks for the source of cellulosic fabrics are superior than *Gossypium arboreum*, L. in part I. And in part II, authors reported that the biochemical characteristics of the bast fibers were manifested by the Honda's rational proximate analysis of the *Gossypium hirsutum*, L..

In this report, we digested the barked cotton stalks with kraft cooking liquor. With these cooking experiments, however, could not investigate optimum cooking condition, we gained the pulps, which are similar to semichemical pulps. Although the cookings were insufficient, those unbleached pulps are bleached well by multistage bleaching.

By the purpose of the utilization of pulps, such as rayon pulps or paper pulps, we should select the process of multiple bleaching. Then, if we control the bleaching condition in multistage bleaching, would gain characteristic bleached pulp from the unbleached kraft pulp. And these data of the cookings and the bleaching are showed in figures and tables.