和紙製造に関する研究 (第6報)*

楮黒皮の曹達法蒸煮における過硼酸曹達塩 複合体の応用について

前 松 陸 郎・元 木 嘉 平**

Studies on the Preparation of Wagami (Part 6)

On Sodium Perborate Polycompounds (Selbex, Surface Active Agent, P. C. B) Applied in Caustic Soda Cooking Assistant of "Kozo Kurokawa"—Rokuro Maematsu

We report on the experiment that sodium perborate polycompounds (surface active agent P. C. B) is used 0, 1, 2 % for assistant in 15 % caustic soda cooking to "Kozo Kurokawa" of Yaguchi Prefecture growth.

As the results of the experiments, we recognized that the addition of 1 % P. C. B was especially fine and, yield of bleaching pulp and paper was each increased by 5.5 % and 3 %, respectively. From the result of chemical analysis, the increase of yield consists in pentosan and wax.

In the addition of P. C. B 2 %, strength, quality, stiffness of paper and yield were decreased.

I 緒 言

最近ある種の界面活性剤を助剤として使用する製造法は、その適切な応用により効果を挙げ得るとされているが、未だその効果は不充分で満足に実際工業的に利用されるに至っていない現状であり、今後の研究が大いに期待される所以である⁽¹⁾。

吾々は伊予手漉和紙商工業協同組合の理事者から「最近協組のマニラ麻共同施設においてセルベックス(大東薬品工業製)なる薬品を使用して見たが、マニラ麻パルプの白色度、晒液の使用量から見て効果があるように思うから系統的に試験して見て欲しい」との要請に接した。

そこで吾々はマニラ麻 O_3 を使用して圧力 45 lbs/in² (約 127°C) に 3 時間保持して、(1) NaOH 12.5 %, セルベックス 0 %, (2) NaOH 10 %, セルベックス 2.5 % の条件で漂白は夫々塩素量 10 % 常温 10 時間にて試験した結果、原料からの晒パルプ歩留(1)は 52 % (2)は 54 %, 抄紙歩留(1)は 47 % (2)は 49 % となりセルベックスの使用によって歩留 2 % の向上を見た。セルベックス P. C. B は過硼酸曹達を主体としこれに脂肪属不飽和炭化水素の硫酸エステル塩を結合せしめ精製したもので、白色粉末、多少吸湿性があり純度 99 % 高温アルカリに安定という⁽²⁾。過硼酸曹達は漂白剤の他殺菌剤及び医療上の用途がある。結晶状粉末、35°C の水

40 分に溶解し水溶液はアルカリ性を呈し酸素発生量は 10.4 % で過酸化水素 22.1 % 溶液に相当する⁽³⁾。

それで過硼酸曹達を主体としたこの界面活性剤(以下 P. C. B と略称する)に特別の興味を抱くに至り歩留試験の再現性を確認するため楮黒皮の常圧煮について体系的に試験したので報告する。

II 試験方法

(1) 使用原料

山口県産楮黒皮を使用した。

(2) 蒸煮方法

常圧により 95~98°C にて 2~3 時間、液比 1:32, 未晒パルプ、晒パルプ、抄紙歩留試験のために別々に金網に封入して同時に蒸煮した。

(3) 漂白条件

パルプ濃度 6 %, 風乾原料に対し有効塩素 5~7 % 量使用し 8 時間常温漂白した。

(4) 叩解条件

ビーター紙料濃度 2.5 % にして上歯と下歯がすれ合う程度から 5 回程ハンドルを上昇せしめた処で紙料を離解し叩解度 8° S.R にした。

(5) 抄造条件

使用ネリは北海道産タズ糊を使用した。

漉槽 1.98 尺×1.48 尺×0.6 尺 簀 1.4 尺×1.2 尺
障子紙一締 2,000 枚(寸法 3.1 尺×9 寸 3 分) 2 貫 500
匁抄に可及的に相当するよう流漉法によって抄造を行った。

*原稿受付 82. 8. 12

**愛媛県製紙試験場

(6) 圧搾乾燥条件

圧搾は紙床の上に床板を乗せて24時間自然圧搾を行なった後、水圧プレスで最後のしめ上げ 1,500 lbs/in² で完了した。乾燥は板干日光乾燥を行った。

(7) 化学的分析

愛媛紙試常法⁽³⁾により行った。

III 実験結果

1 蒸煮工程

薬品添加条件を第1表に示す。

第1表

実験番号	NaOH %	P.C.B %	有効塩素量%
K-1	15	0	7
K-2	15	1	6
K-3	15	2	5

K-1 平釜に水を溜め苛性曹達 15% 仕込み沸騰後原料を仕込み 95~98°C にて2時間30分煮沸後30分間そのまま放置した。一般に楮黒皮を 18~20% の苛性曹達で蒸煮すると表皮を指頭で強くつまむと亀の甲の表面の如く菱形になる。

黒皮は1時間30分頃に少し軟くなったが、指にはさみ強くつまむも割合「亀の甲」にならず、3時間後も変らなかった。蒸煮完了後水洗「アク抜き」を行うも原料のみ軟かく表皮の除去が困難で繊維のとけ過ぎをみた。原料の肌は濃いグリーン色を呈していた。蒸煮時間、薬品量が不足のように観察された。

K-2 苛性曹達 15%, P.C.B 1% を混合して仕込み、沸騰後原料を仕込み、95~98°C にて1時30分間煮沸後30分間そのまま放置した。黒皮は40分頃には軟くなり、強く指にはさむと容易に「亀の甲」となり蒸煮良好であった。アク抜き水洗を行うも、表皮の除去は容易で繊維のとけ過ぎはなく原料の肌も K-1 と K-3 の中間位で一番理想的であった。

K-3 苛性曹達 15%, P.C.B 2% を混合して仕込み、K-2 と同様に行った。蒸煮は K-2 と変りなく表皮の除去は容易であったが、この場合も多少繊維のとけ過ぎを見たり原料の肌は薄いグリーンに薄褐色を呈したりするので P.C.B の使用が多いように観察された。

2 漂白工程

K-1 塩素量 7% の晒液に常温8時間浸漬した。この日は室温 18°C 水温 11.8°C で漂白完了後水洗すると繊維のとけ過ぎが多かった。漂白状態は良好であった。

K-2 塩素量の 6% 晒液を加え K-1 と同様に行った。漂白状態は殆んど同様で繊維のとけ過ぎは少な

かった。

K-3 塩素量 5% の晒液を加え K-1 と同様に行った。漂白状態は殆んど K-1 と同様であった。

3 叩解工程

原料の離解は格別変った点を見受けなかった。

4 抄造工程

抄造は流漉法により漉槽の紙料濃度 0.25% にしてネリを絞り込み充分攪拌後抄造した。なお漉終りには歩留を確実にするため、留漉で簀上に汲みとれなくなるまで抄いた。抄造圧搾乾燥は格別変った点を見受けなかった。

5 歩留、物理試験、化学的分析

蒸煮漂白抄紙後々々歩留を測定した。絶乾重量は、電熱乾燥機にて 100~105°C で 6~8 時間恒量となるまで乾燥したので、その結果を第2表、第1図に示す。物理的試験結果を第3表、第2図に示す。

原料楮、未晒楮パルプ、晒パルプ及び楮紙の化学的分析結果を第4表、第5表、第6表、第7表に示す。

第2表 歩 留

実験番号	薬品添加量 %	K-1	K-2	K-3
		NaOH 15 P.C.B 0	NaOH 15 P.C.B 1	NaOH 15 P.C.B 2
原料	水分含有量 %	14.33	14.93	15.37
	風乾 ① g	300	300	300
	絶乾 ② g	256.9	255.1	252.9
パ ル プ	絶乾未晒パルプ量 ③ g	119.4	120.3	115.8
	絶乾歩留 ③/②×100%	43.5	47.1	45.8
晒 パ ル プ	絶乾晒パルプ量 ④ g	100.6	114	110
	絶乾歩留 ④/②×100	39.2	44.7	43.5
表 皮 ・ 選 別 ・ 水 洗 除 去 量	皮 皮 量 ⑤ g	10.2	12	18
	選別傷量 ⑥ g	0.3	1.4	1.3
	水洗繊維とろけ量 ⑦ g	3.8	3.4	3.8
	表皮絶乾歩留 ③/②×100	4	5	7
	選別傷絶乾歩留 ⑥/②×100	0.23	0.55	0.62
	水洗繊維とろけ歩留 ⑦/②×100	1.47	1.3	1.5
抄 紙 歩 留 (対 原 料)	製品風乾重量 ⑧ g	100.2	111.0	102.5
	水分含有量 %	7.91	9.20	8.45
	絶乾重量 ⑨ g	92.27	99.8	94.1
	風乾歩留 ⑧/⑨×100	33.1	33.6	34.2
	絶乾歩留 ③/⑨×100	33	39	37

IV 考 察

山口県産楮黒皮に対して、苛性曹達 15% 蒸煮において P.C.B を夫々 0, 1, 2% 助剤として使用した試験結果は 1% の場合が適切と認められた。

第3表 物理試験結果

実 験 号	厚さ mm	重さ g/mm ²	緊度 g	裂断長 (km)		伸 度 %		破裂度 kg/cm ²	引 裂 度 g		クラーク度 剛 LA/100	白 色 度 ブル ッ 度 フ ヒ
				縦	横	縦	横		縦	横		
K-1	0.143	42.22	0.29	8.07	5.50	2.9	3.5	1.97	221	192	111	73
K-2	0.148	44.87	0.30	8.34	4.80	3.2	3.4	2.02	272	285	110.8	78
K-3	0.189	49.24	0.26	5.85	5.01	2.5	2.5	1.34	176	205	80.7	76

第 1 図

第4表 原料楮の化学的分析結果

楮 (山口県産)	灰 含有量%	アルコール・ベン ゼン抽出物 含有量%	リグニン 含有量%	ペントザン 含有量%	ペクチン 含有量%
格	4.58	7.29	5.00	9.45	13.22

歩留の試験結果は原料の産地、種類、各人の処理方法、注意力によって多少相違するが、第3表に示す如く P.C.B 1% の場合、未晒パルプ、晒パルプ、抄紙の

第 2 図

歩留は夫々 0.6%, 5.5%, 3% の向上を認め、先に行ったマニラ麻 O₃ の歩留試験の再現性を認めた。

苛性曹達単独蒸煮3時間では、表皮甘皮、傷などの不純物が除去され難く、水洗アク拔を行っても甘肌が

第5表 未晒楮パルプの化学的分析結果

	取得率	灰 分		アルコール・ベンゼン		リグニン		ペントザン		ペクチン	
		含有量%	除去率%	含有量%	除去率%	含有量%	除去率%	含有量%	除去率%	含有量%	除去率%
K-1	46.5	3.47	64.84	2.58	83.5	4.40	59	5.43	73.3	0.62	97.88
K-2	47.1	2.64	72.9	2.57	83.4	2.88	72.8	6.34	68.4	0.27	99.00
K-3	45.8	2.93	70.7	1.88	88.2	2.50	77	6.92	66.5	0.29	99.00

第6表 晒楮パルプの化学的分析結果

	P.C.B 使用量	取得率	灰 分		アルコール・ベンゼン 抽 出 量		リグニン		ペントザン		ペクチン 含有量%
			含有量%	除去率%	含有量%	除去率%	含有量%	除去率%	含有量%	除去率%	
K-1	0	39.2	3.02	74.23	2.48	83.69	0.34	97.4	6.36	73.65	痕 跡
K-2	1	44.7	2.40	76.63	3.32	76.69	0.30	97.4	5.84	72.38	痕 跡
K-3	2	43.5	2.61	75.1	3.38	79.83	0.90	93.2	6.15	71.64	痕 跡

第7表 楮紙の化学的分析結果

	P. C. B 使用量	収得率	灰 分		アルコール・ベンゼン 抽出量		リグニン		ペントザン	
			含有量%	除去率%	含有量%	除去率%	含有量%	除去率%	含有量%	除去率%
K-1	0	36	2.38	81.22	2.66	83.83	0.30	98.0	4.95	81.16
K-2	1	39	1.91	83.62	2.95	84.22	0.42	96.8	5.67	73.61
K-3	2	37	2.07	83.18	2.12	89.16	0.45	96.6	6.23	75.44

容易にとれず濃いグリーン色を呈する。P. C. B 1%の場合は不純物の除去が容易となり、苛性曹達単独の場合よりも原料が硬く仕上るし、水洗中も繊維のとけ過ぎをあまり見なかった。原料の肌は多少薄褐色になる。P. C. B 2%の場合は、蒸煮時間も1時間短縮出来るし、不純物の除去も容易となり原料の肌も薄グリーン色に褐色を呈したが、物理試験の結果もあまり良好と思われない。このことから一般に楮黒皮やマニラ麻の曹達法蒸煮には、蒸煮完了後直ちに水洗滌することなく1～2週間堆積しておくことが慣行となっているが、過硼酸曹達は強酸化剤であるから、蒸煮終了後直ちに水洗アク抜しなければ強度品質光沢硬さを低下すると思われる。

漂白はP. C. Bを助剤として使用することによって第3表から白色度が向上するし、晒液の節約量はP. C. Bの使用量だけ節約出来る。

強度試験結果からP. C. B 2%の場合は強度低下著しかったが、1%の場合は苛性曹達単独に比らべ力比、比引裂度大差なく、裂断長が縦が少し強く横は少し弱い結果になったが、この程度の差はネリの使用、汲込回数、簀上の水の動揺具合によって多少異なるものと考えられる。

紙の光沢、硬さは、P. C. B 2%の場合が肉眼的観察から極めて悪かった。1%の場合はBlankと殆んど変わらず良好であった。

歩留向上について第4・5・6・7表の化学的分析結果から吟味すると次のことがいえると思う。和紙の光沢に關係のあるアルコール・ベンゼン抽出物の除去はP. C. B 2, 0, 1%の順序となっており、蠟分の残留は1%の場合が最高で肉眼的観察とよく一致している。紙の硬さ強度はペントザンに支配されるといわれているが、

総体的に見てペントザンはP. C. Bを使用しない場合がよく除去され、P. C. Bを使用した場合がよく残留している。紙の硬さは第3表からクラーク剛度でBlankの場合111.1%の場合110.8で殆んど変わらないが、2%使用すると60.7となり障子紙として柔軟過ぎるようであった。灰分はP. C. Bの使用によりよく精製されている。P. C. Bの如き界面活性剤を使用して歩留が向上する事実は、ペントザン及びアルコール・ベンゼン抽出物の除去に何等かの体系的な関連性があるものと思われる。

V 結 論

山口県産楮黒皮の常圧曹達法15%蒸煮においてP. C. Bを夫々0, 1, 2%助剤として使用した結果は、

(1) 1%使用の場合が適切と認められ、晒歩留抄紙歩留夫々5.5%, 3%の向上を認めた。

(2) 化学的分析の結果から歩留の向上は、蠟分とペントザンに在ることを知り、これらの間に何等かの関連性があるものと思われる。

(3) P. C. B 2%使用することは、紙の強度品質剛度を害し歩留の低下を認めた。

終りに臨み分析を担当された井川数一氏、三好澄子嬢に対し深甚なる感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 木村和太郎、山田博：「界面活性剤」(第一工業製薬版) 昭30, P 266
- (2) 元木嘉平：愛媛県製紙試験場試験成績集(昭31)
- (3) 前松陸郎：紙パ工誌, 5, 589 (1951)
- (4) 田中、安藤：最新化学工業試験法下巻(丸善版) 昭17 P 117
- (5) 大東薬品工業株式会社カタログ