

カラマツのクラフトパルプに関する研究

菊池文彦⁽¹⁾

目次

1. ま え が き	115
2. クラフトパルプ製造試験	117
2.1. 試料	118
2.2. 蒸解試験	119
2.3. 漂白試験	122
2.4. パルプの強度試験	125
3. カラマツクラフトパルプの化学的性質	130
3.1. 試料	130
3.2. 蒸解試験	130
3.3. 漂白試験	130
3.4. 試験結果と考察	130
4. パルプの漂白性向上に関する試験	135
4.1. 漂白過程中塩素量増加による効果	135
4.2. 仕上段階を異にする漂白試験	139
4.3. 心材スティックの前処理による効果	141
4.4. 心材フレークの熱水抽出による効果	144
5. 要約	148
6. むすび	149
文 献	149
Résumé	153

1. ま え が き

第2次世界大戦前のわが国におけるパルプ原木としては、もっぱらエゾマツ、トドマツが使用されていた。

しかし、エゾマツ、トドマツの生産地域を失った戦後においては、マツ材がパルプ原木の主流を占めるにいたったが、亜硫酸パルプが化学パルプの大部分を生産していた時代は、はじめマツ材をパルプ原木として使用するのに相当の難色があった。すなわち、マツの心材成分ピノシルビンに由来する蒸解阻害、その他樹脂による影響等の問題があったが、研究の進展にともなってこれらの問題は解決され、すぐれたパルプ原木となり貴重な存在となった。しかし、現在のパルプ工業の進展にともない原木の使用量は飛躍的に増大し、マツ材も年々少なくなりつつある。

このようなときにあたり、最近とみに蓄積量が増加の傾向にあるカラマツ (*Larix leptolepis* GORDON) のパルプ原木としての価値を検討することは意義があると思われる。

カラマツは坑木としてかなり古くから使われてきたが、パルプ材としてもかなり古くから注目され、す

1968年5月20日受理

(1) 林産化学部第三科パルプ研究室・主任研究官

で50年前にパルプ化に関する研究が手がけられていた⁴⁵⁾。長期間の研究にもかかわらず、画期的な成果は認められず今なおカラマツがパルプ原木として歓迎されないのは、材そのものの欠点に負うところが多いが、その欠点を克服して、パルプ原木としてのカラマツ材の有効な使い方を考えることは重要である。

従来行なわれてきた研究の概要はつぎのとおりである。

木材の組成成分を検討し、パルプ材としての適否をしらべた研究は かなり多く²⁴⁾²⁶⁾³⁰⁾³²⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾⁵⁵⁾⁵⁶⁾⁶⁹⁾⁷³⁾⁷⁴⁾、カラマツは他の針葉樹に比べ水抽出分が多く、ガラクトンも多いが、他の成分にはそれほどの差がないとしているが、辺心材を比べると明らかに心材の方が両成分が多く、不利な点を指摘している。さらに特殊成分とパルプ化の関係を追究しているものもある。

形態的な研究においては針葉樹としてアメリカマツよりやや劣るが、それほどの差は認められず、パルプ強度も針葉樹としては中位ではないかとしている。もちろん、生育年数・部位等により変動があることも認められている¹²⁾⁴⁴⁾⁶⁰⁾⁶²⁾。

パルプ蒸解の研究は従来亜硫酸法が化学パルプの主体であったため、とくにこの方法については数多くの研究がなされた⁵⁾⁸⁾¹¹⁾¹⁴⁾¹⁶⁾¹⁷⁾³³⁾³⁸⁾⁴⁰⁾⁴³⁾⁴⁷⁾⁵²⁾⁵⁴⁾⁵⁷⁾⁵⁹⁾⁶³⁾⁶⁴⁾⁶⁶⁾⁶⁹⁾⁷¹⁾⁷⁷⁾⁸⁸⁾。この研究に用いられたカラマツは内地産、北海道産、樺太産、朝鮮産、満洲産の試料が用いられ、産地別の試料によってわずかな差異はあるが、蒸解阻害、漂白困難等の傾向は同じようである。すなわち、この原因について追究した結果、いずれも心材に起因することは一致した見解であり、心材成分の活性フェノールについて⁵⁾³⁰⁾³⁷⁾⁴¹⁾⁴²⁾⁴⁷⁾⁵⁴⁾⁵⁵⁾⁵⁹⁾⁷⁶⁾⁸⁶⁾、抽出成分中とくにガラクトンについて³³⁾³⁴⁾³⁸⁾⁴²⁾⁷⁶⁾⁷⁸⁾⁸⁰⁾⁸²⁾⁸⁴⁾⁸⁶⁾、蒸解阻害機構を研究し、また浸透と蒸解阻害の関係についても検討されているが¹⁴⁾²¹⁾³⁴⁾³⁷⁾⁴⁹⁾⁵⁷⁾⁵⁹⁾、浸透が悪いのは心材の形態的性質によるものか、活性フェノールが影響するのか論議されている。しかし、心材の蒸解阻害の原因は単一なものではなく、これらの要因が関係し合っているものと考えられるが、まだ結論を下すには至っていない。

また、蒸解をよくする方法としてはチップの前処理すなわち熱水処理、スチーミング、減圧処理、気乾処理等の方法が講ぜられている⁵⁸⁾⁷⁾⁹⁾⁸²⁾⁸³⁾⁸⁶⁾⁸⁸⁾。高濃度薬液による蒸解⁵²⁾⁷¹⁾、溶解ベースすなわちアンモニア、ソーダベース蒸解⁵⁷⁾⁵⁸⁾により蒸解が促進された。

クラフトパルプについては、研究の行なわれた当時は、現在のようなサラシクラフトの技術が進んでいないので、いわゆる未漂白クラフトパルプの利用が対象になるので、サラシクラフトパルプの研究はあまり多くなく、未漂白パルプを用いる場合は、アカマツとわずかな量を混煮して強度を幾分弱めているという認識が多く、亜硫酸法に比べ蒸解については問題はないとされていた。しかしクラフトパルプについても、しだいにかなり多くの人により検討されている⁸⁾¹⁸⁾²¹⁾²⁷⁾²⁹⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾⁶⁸⁾⁷¹⁾⁷²⁾。

これらのクラフトパルプの研究から集約される問題について考えて見ると、まず内地産のカラマツは他のカラマツより蒸解し難く、また収率も少ないということが一致した結果のようである。同一樹種においても樹齢の高い材は低い材より蒸解困難であるとされ、その原因は心材が多くなるためであると考えられているが、心材の特殊成分が影響するのか、その形態的性質により薬液の浸透が不十分であることが原因になるのか、クラフトパルプの場合はあまり検討されていない。顕微鏡下で観察すると亜硫酸パルプと異なり、クラフトパルプの場合は細胞組織内に、完全に薬液が浸透していることを蒸解の初期に確認している。また早材は晩材よりも蒸解しやすく、パルプの性質もよいことが証明されている。

蒸解は全活性アルカリを多く要し、アカマツより蒸解は困難で収率も低いことを報じている。粕量を少なくし、収率を多くするためには硫化度を普通蒸解より高くし、蒸解時間を長くすれば目的を達すること

ができるが、パルプの色が黒くなり、漂白困難になるという問題を残している。

漂白はカルシウムハイポを主とした多段漂白が行なわれたが、高白色度のパルプはえられなかった。用いられた有効塩素の量もかなり高い数値を示した。蒸解条件を高めて収率40%以下の場合には86以上の白色度を示した例もあるが、溶解用パルプとして精製しても濾過性、その他で研究の余地があるように見受けられる。

パルプの強度についてはクラフトパルプとしてはやや不満足であるが、それほど問題にすることではなく、とくに蒸解が進んでも強度の低下が少ないという特徴を持っている。

外国におけるカラマツのパルプの研究はとくにソビエト連邦に多く、種々のパルプ化について検討がなされている²⁻⁴⁾²²⁾²³⁾²⁸⁾³⁹⁾⁷⁰⁾⁷⁵⁾⁸⁹⁻⁹²⁾。わが国と同じように、亜硫酸パルプの蒸解阻害についても研究されているが、とくに目立った傾向は、クラフト法において前処理後に蒸解する方法に着目し、抽出物の利用には相当の努力を払っている。水抽出前処理により溶解用パルプをめざしている。さらに他の樹種との混煮についても実施している。全般的に見てカラマツは、クラフトパルプとして利用する方向にあると見てさしつかえない。

また、わが国においては亜硫酸法・クラフト法以外のパルプ化法の研究が進められ¹⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾⁷¹⁾、最近用途開発のため行なわれた研究のうち、碎木パルプについては着色が強く、所要動力も多く、強度もよくないのであまり期待できない。RGPについても白色度、強度の点で問題も多いが、実用化の段階になっており、将来必ずしも悲観的ではない。2段蒸解法では1段に Na_2SO_3 処理、2段に SO_2 処理をすることにより易漂白性でしかも高収率、高強度のパルプをカラマツ単独蒸解でえられることを報じている。

ひるがえって、最近のわが国における木材の需給とパルプの生産量を見ると、昭和41年1～12月までの集計で（パルプ紙連合会調）、針葉樹の使用は広葉樹に完全に追い越されるに至った。すなわち、丸太で針葉樹は351万 m^3 、広葉樹は516万 m^3 、チップで針葉樹は458万 m^3 、広葉樹は518万 m^3 で針葉樹は昭和30年より減少の傾向を示し、今後もこの状態はつづくと思われ、この結果は当然不足の分を外材等で補わなければならない。

またパルプの生産量を種類別に見ると、クラフトパルプが増加の一途をたどり、パルプ全生産量の約50%の285万tonにおよんでいる。

この現状からカラマツ材のクラフトパルプへの利用は、大いに意義があるものと考えられる。このような考え方から、カラマツのよりよい使い方に導くためにこの方法を取り上げ、パルプ化を行ない、蒸解性、漂白性およびパルプの物理性について検討を加えた。

この研究を進めるにあたり、米沢林産化学部長、香山パルプ研究室長および研究室員、横田第1科長（現京都大学教授）、本田第2科長、今村抽出成分研究室長その他の方々のご指導とご助言を賜りましたことを深謝する。

2. クラフトパルプ製造試験

カラマツのクラフトパルプの化学的、物理的性質を知るため、他の2樹種、すなわち針葉樹の代表と考えられるアカマツと、造林上最も重要な樹種でかつ蓄積の多いスギをとりあげ、同一条件により蒸解、漂白および強度試験を行ない、比較を試みた。とくに辺材と心材との相違を見るため、試料を辺材と心材とに分けて試験を実施した。

第1表 試料の概要

Table 1. Wood samples

樹種 Wood sample	心材率 Rate of heartwood (%)	年輪数 Annual ring		直径 Diameter(cm)		容積重 Specific gravity (g/cc)	
		辺材 Sapwood	心材 He- artwood	辺材 Sapwood	心材 He- artwood	辺材 Sapwood	心材 He- artwood
カラマツ Larch	47.5	10	18	4.3	9.3	0.379	0.432
アカマツ Red pine	28.6	46	10	9.0	10.0	0.416	0.485
スギ Sugi	26.5	16	13	9.1	9.7	0.318	0.311

2.1. 試料

2.1.1. 試料の概要

供試材について、それぞれ蒸解に関係のあるものと思われる材質について測定した。その結果は第1表のとおりである。

産地は、カラマツは富士山麓産、アカマツは林業試験場内産、スギは山形県釜淵産であった。心材率は次式で計算した。

$$(\text{心材}D^2 \div \text{全材}D^2) \times 100 = \text{心材率}$$

D : 直径

容積重(容積密度数)はJISにより測定した。

この試料中アカマツは成長が悪く、容積重が大で標準とはいえなかったが、カラマツ、スギは幼齢木で比較のためには適当と思われる。

2.1.2. 木材組成

前項の試料について辺材と心材を明確に区別し、これから木粉をつくり、JISによりそれぞれの試料について木材分析を行なった。ホロセルロースはWISEの方法によった。分析の結果は第2表に示す。

カラマツ材の木材組成成分の研究は、相当古くから行なわれ検討されており、それぞれの研究結果は(分析法も多少変わっているので分析結果に少しの差は認められるが)類似した結果を示している。まえがきでも述べたように、抽出分とくに水抽出分の多いことが明らかにされているが、第2表の分析項目中にははいていない。これについての検討は3.1.の試料について行ない、第11表に示しているのでくわしくは後で述べるが、水抽出分の多いことについては一致した結果を与えている。

カラマツ材の組成成分の特徴は、他の針葉樹に比べ灰分が少なく、セルロースがやや少ない以外にはそれほど差がないことは一致した見解である。しかし、従来の研究においては辺材、心材別の分析結果は少ない。

第2表によってカラマツとアカマツ、スギの分析結果を比較して見ると、灰分は明らかにカラマツは少ない。とくに心材は最低を示している。抽出分はアカマツと近似した結果を示し、スギよりやや多い。ホロセルロース、 α -セルロースは他の両者より劣っている。リグニン含有量もスギより低く、アカマツと大差はない。この結果から、化学組成の点でパルプ原木としては、カラマツはアカマツより不利であることは予測されるが、スギとは同等かまたやや有利かという見方ができる。しかし、心材率が高いことがこれ

第2表 木材分析結果 (%)

Table 2. Chemical components of wood samples (All results are based on O.D. wood)

樹種 Wood sample	カ ラ マ ツ Larch		ア カ マ ツ Red pine		ス ギ Sugi	
	辺 材 Sapwood	心 材 Heartwood	辺 材 Sapwood	心 材 Heartwood	辺 材 Sapwood	心 材 Heartwood
灰 分 Ash	0.26	0.12	0.27	0.28	0.33	0.44
アルコールベンゼン抽出分 Solubility in Et. OH-Bengen	1.55	5.28	0.29	5.29	0.56	4.62
1% NaOH抽出分 Solubility in 1% NaOH	9.71	17.69	12.07	16.61	8.80	12.89
ホロセルロース Holocellulose	68.63	62.89	73.00	67.66	69.46	67.28
α-セルロース α-cellulose	44.00	37.41	46.13	42.26	42.68	39.47
ヘミセルロース Hemicellulose	24.63	25.48	26.87	25.40	26.78	27.81
ペントサン Pentosan	11.44	11.82	10.98	11.62	12.28	12.06
リグニン Lignin	30.10	28.68	26.79	27.00	33.22	32.51

を助長し、老齢木になれば—そうこの欠点が多くなることは、すでに研究された結果により裏書きされている。

2.2. 蒸解試験

各樹種とも辺材、心材別に分け、手割りにより約 25×20×2.5mm 大のチップをつくり、風乾とした。

オートクレーブは 4 l 容電熱加熱式ステンレススチール製 (対時温度自動調節装置付属) のものを用い、試料絶乾 400 g 相当量を用いて蒸解した。蒸解したパルプの収率、ローエ価、未漂白パルプの白色度 (Hunter) 等を測定した。

2.2.1. 蒸解条件

この試験は漂白パルプを目的としているため、あらかじめ予備試験を行ない、ローエ価約 5 を中心とするようなパルプのえられる条件を確認し、蒸解時間だけを変え、他の条件を一定にして蒸解を行なうようつぎの条件を選定した。

全活性アルカリ (Na₂Oとして) : 18%

硫化度 : 25%, 液化 : 5 l / kg

最高温度 : 170°C

到達時間 : 1.5 hrs

持続時間 : 1.5 hrs, 2 hrs, 2.5 hrs

2.2.2. 試験結果と考察

蒸解の試験結果は第3表のとおりである。

まず、パルプの収率を比較して見ると、カラマツは他の2樹種と比べ精選収率がとくに低く、また心材は辺材よりも低い。これは木材組成分より考えて当然の結果であり、他の樹種においても心材は辺材より

第3表 クラフト蒸解試験結果

Table 3. Properties of sulfate pulps

蒸 解 番 号 Cook No.	収 率 (%) Pulp yield			ローエ価 Roe number	未漂白白色度 Brightness (unbleached)
	全 収 率 Total	粕 率 Screenings	精 選 収 率 Screened		
Ms — 1	49.33	0	49.33	6.39	23.0
2	47.81	0	47.81	3.79	28.0
3	45.29	0	45.29	3.30	24.0
Mh — 1	46.15	0.45	45.70	6.37	26.5
2	45.39	0.03	45.16	4.52	23.0
3	44.33	0.13	44.20	3.93	25.0
Ks — 1	47.07	0.96	46.11	6.85	21.5
2	45.61	0.25	45.36	4.93	21.0
3	43.61	0.12	43.49	4.22	24.0
Kh — 1	44.79	0.93	43.86	7.38	17.0
2	42.79	0.73	42.04	6.72	18.5
3	40.33	0.07	40.26	3.76	18.0
Ss — 1	46.36	0.18	46.18	5.71	28.5
2	45.76	0.13	45.63	5.63	25.5
3	45.15	0	45.45	5.24	24.0
Sh — 1	44.86	0.20	44.66	6.86	25.5
2	43.66	0.25	43.41	6.08	24.0
3	41.15	0	40.88	5.39	25.0

〔注 Note〕 1) チップの含水率 Moisture content of chips (%).

	辺材 Sapwood	心材 Heartwood
カラマツ Larch	11.8	11.8
アカマツ Red pine	12.4	15.0
スギ Sugi	11.3	12.4

2) K : カラマツ Larch M : アカマツ Red pine S : スギ Sugi
 s : 辺材 Sapwood h : 心材 Heartwood
 1 : 最高温度持続時間 1.5 hr at max. temperature (170°C).
 2 : // 2.0 hr //
 3 : // 2.5 hr //

収率が低い傾向が認められた。蒸解時間の経過とともに蒸解もすみやかとなり、3の場合はとくにローエ価。収率の低下が大きかった。

ローエ価はカラマツは中間を示し、アカマツは低く、スギは高く、蒸解時間を延長しても収率は低下するが、ローエ価はわずかに低下しているに過ぎなかった。これは一応脱リグニンがほとんど停止し、炭水化物の崩壊のみが進行するのではないと思われる特殊な挙動を示している。パルプ収率とローエ価の関係を第1図に示す。

未漂白パルプの白色度はカラマツが最低で、アカマツが最高、スギが中間を示した。各樹種とも辺材パルプの方が心材パルプより高かった。蒸解時間による白色度の関係は、時間が長いほど白色度が低い傾向はあるが、その差はわずかであった。ローエ価と白色度の関係は、樹種間には何の関連性もないことがわかった。これを第2図に示す。

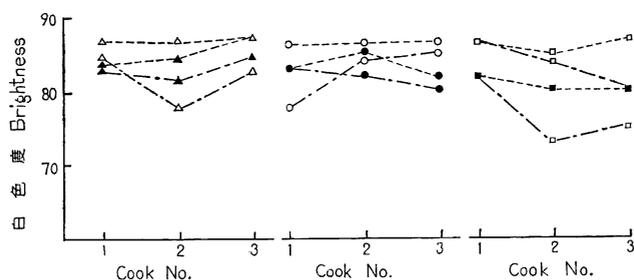
以上のことから、カラマツは他の樹種と比較して、収率および白色度において明らかに劣っており、ことに心材は、すべての点においてパルプ原木として不利な性質をもっていることが認められた。

第5表 漂白条件
Table 5. Bleaching conditions

系列 Series	処 理 Treatments	パルプ濃度 Pulp con- sistency (%)	薬品使用量 Chemicals (%)	温 度 Temperature (°C)	時 間 Reaction time(hr)
I	1. 塩素化 Chlorination	4	対ローエ価 of Roe number 110.0	室 温 Room temperature	1
	2. アルカリ抽出 NaOH-extraction	6	対パルプ O.D. pulp basis 2.5	70	1
	3. 塩素化 Chlorination	4	対ローエ価 of Roe number 20.0	室 温 Room temperature	1
	4. アルカリ抽出 NaOH-extraction	6	対パルプ O.D. pulp basis 1.0	70	1
	5. ハイポ漂白 Ca(OCl) ₂ bleaching	4	//	45	2
	6. ハイポ漂白 Ca(OCl) ₂ bleaching	4	//	45	2
	7. 亜硫酸処理 SO ₂ treatment	3	//	室 温 Room temperature	0.5
II	1. 塩素化 Chlorination	4	対ローエ価 of Roe number 110.0	室 温 Room temperature	1
	2. アルカリ抽出 NaOH-extraction	6	対パルプ O.D. pulp basis 2.5	70	1
	3. 塩素化 Chlorination	4	対ローエ価 of Roe number 20.0	室 温 Room temperature	1
	4. アルカリ抽出 NaOH-extraction	6	対パルプ O.D. pulp basis 1.0	70	1
	5. 二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	6	// 1.0	70	2
	6. 二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	6	// 1.0	70	2
	7. 亜硫酸処理 SO ₂ treatment	3	// 0.5	室 温 Room temperature	0.5

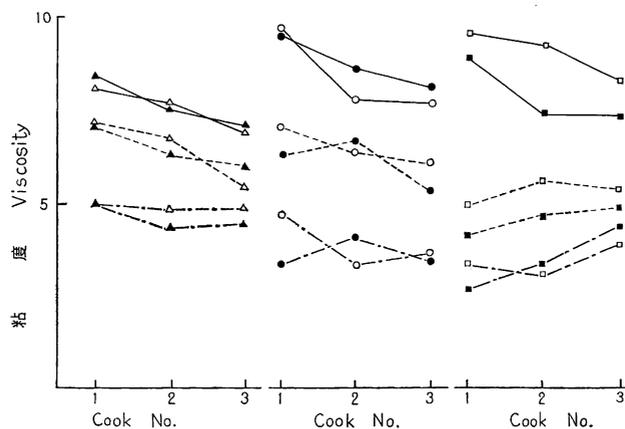
第6表 漂白試験結果
Table 6. Properties of bleached sulfate pulps

蒸 解 番 号 Cook No.	漂 白 収 率 (%) Yield (unbleached pulp basis)		白 色 度 Brightness	
	系 列 I Series I	系 列 II Series II	系 列 I Series I	系 列 II Series II
Ms — 1	94.20	94.25	85.0	87.0
2	97.13	94.86	78.0	87.0
3	97.15	96.66	83.0	88.0
Mh — 1	91.92	91.16	82.0	84.0
2	94.34	94.80	85.0	85.0
3	95.15	93.52	84.0	88.0
Ks — 1	98.13	95.93	75.0	86.0
2	98.33	97.74	84.0	86.5
3	93.34	95.20	85.0	86.5
Kh — 1	95.15	91.53	83.0	83.0
2	94.88	90.34	82.0	85.0
3	96.60	93.87	80.0	82.0
Ss — 1	91.68	97.00	86.0	86.5
2	97.30	97.74	84.0	85.0
3	94.79	94.18	80.C	87.0
Sh — 1	94.64	98.56	82.0	82.0
2	94.50	96.30	73.0	80.0
3	92.88	92.76	75.0	80.0



第 3 図 パルプ白色度と漂白法の関係

Fig. 3 Brightness of bleached sulfate pulps after different bleaching procedures.



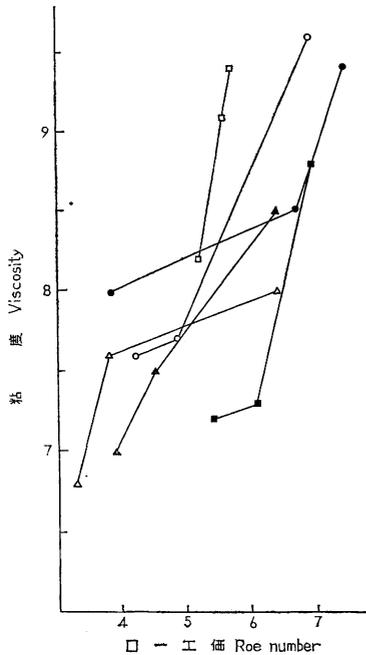
第 4 図 パルプ粘度の比較

Fig. 4 Comparison of viscosity of sulfate pulps from various soft woods.

第 7 表 パ ル プ の 粘 度

Table 7. Viscosity of the bleached and unbleached sulfate pulps

蒸 解 番 号 Cook No.	未 漂 白 パ ル プ Unbleached pulps	系 列 I Series I	系 列 II Series II
Ms — 1	8.02	4.86	7.06
2	7.62	4.80	6.72
3	6.77	4.78	5.42
Mh — 1	8.46	4.75	7.00
2	7.46	4.30	6.28
3	7.03	4.35	5.98
Ks — 1	9.61	4.57	6.22
2	7.70	3.32	6.58
3	7.62	3.57	5.31
Kh — 1	9.38	3.48	5.28
2	8.47	4.03	6.02
3	8.01	3.43	4.47
Ss — 1	9.38	3.32	4.89
2	9.09	2.97	5.46
3	8.15	3.77	5.31
Sh — 1	8.80	2.59	4.05
2	7.30	3.33	4.57
3	7.23	4.33	5.75



第5図 パルプのローエ価と粘度の関係
Fig. 5 Relation between Roe number and viscosity of unbleached sulfate pulps from various soft woods.

2.4. パルプの強度試験

前の試験によりえられた未漂白パルプおよび漂白パルプのおのの絶乾24g相当量を取り、ランペンミルによりパルプ濃度3%で処理し、C.S.

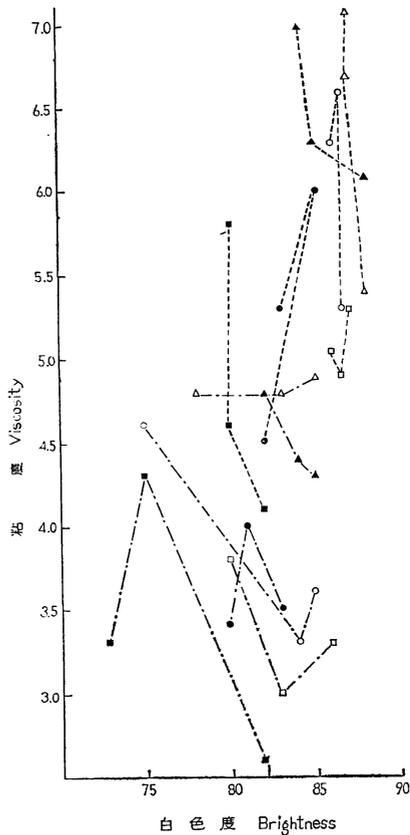
F (カナデアン・スタンダード・フリーネス) $220 \pm 20\text{ml}$ を基準として叩解し、シートマシンにより坪量 $60 \pm 3\text{g/m}^2$ の手すきシートをつくり、温度 20°C 、関係湿度60%の恒温恒湿室においてシートの水分を調整し、JISにより破裂強さ、引裂強さ、引張り強さ、耐折強さについて試験した。

2.4.1. 未漂白パルプの強度

未漂白パルプの強度試験結果は第8表のとおりである。

はじめに、ランペンミルによる叩解性の難易について、樹種別に見るとカラマツは叩解しやすく、また辺心材の差もあまりない。スギは例外であるが他の樹種はローエ価が高いほど叩解し難い。

ローエ価とパルプの強度の関係は、例外はあるが各樹種とも2の条件がよく、3の条件が最も劣っている。蒸解時間による強度の低下はスギが最もはなはだしく、アカマツは少なく、カラマツは中間である。スギの場合は蒸解の際、蒸解時間を延長しても脱リグニンはあまり進まず、収量の低下のみ起こることからセルロースの崩壊により急激に強度も低下するものと思われ、パルプの粘度からもこのことは推測できる。他の樹種は心材より辺材の方が大きい傾向にあるが、カラマツはほとんど変わりなくむしろ心材パルプの破裂強さと裂断長等はすぐれた結果を示した。樹種別のパルプ強度の比較を第7図に示した。



第6図 晒パルプ白色度と粘度の関係
Fig. 6 Relation between brightness and viscosity of bleached sulfate pulps from various soft woods.

第8表 未漂白パルプの強度

Table 8. The strength of unbleached sulfate pulps

蒸解番号 Cook No.	叩解時間 Beating time (min)	フリー ネス Freeness (ml)	坪量 Basis weight (g/m ²)	厚さ Thickness (mm)	密度 Density (g/cm ³)	比破裂 強さ Burst factor	裂断長 Breaking length (km)	比引裂 強さ Tear factor	耐折強さ Folding endur- ance (MIT)
Ms-1	120	200	57.51	0.080	0.719	7.1	9.2	150.6	1,900
2	110	210	60.97	0.085	0.717	7.0	9.6	148.5	1,200
3	96	240	58.03	0.083	0.699	6.4	9.4	162.3	2,200
Mh-1	103	240	56.70	0.075	0.756	7.7	9.5	136.7	1,100
2	85	215	95.85	0.078	0.767	8.2	10.6	123.1	2,400
3	77	215	60.79	0.080	0.760	7.8	10.5	125.5	1,800
Ks-1	80	235	59.97	0.080	0.750	7.6	10.1	131.1	1,200
2	80	240	63.34	0.085	0.745	7.6	10.4	124.4	1,900
3	90	220	58.33	0.078	0.748	6.2	8.7	124.4	1,300
Kh-1	100	235	60.09	0.080	0.751	8.2	11.2	110.1	1,000
2	90	225	58.63	0.075	0.782	8.1	11.1	111.4	2,500
3	85	240	60.30	0.075	0.804	7.0	9.6	104.9	2,600
Ss-1	100	240	58.04	0.075	0.774	9.0	11.7	117.2	1,500
2	110	235	59.90	0.080	0.749	9.8	12.5	124.6	2,600
3	130	215	59.18	0.072	0.822	8.3	11.1	111.0	1,500
Sh-1	102	235	57.40	0.073	0.786	6.5	9.4	104.5	360
2	100	240	60.00	0.080	0.550	5.9	8.4	100.4	190
3	118	225	58.79	0.072	0.817	5.3	7.9	98.7	90

2.4.2. 漂白パルプの強度

漂白試験によってえられた二系列の漂白パルプについて未漂白パルプと同じ方法により、強度を測定し、パルプ強度におよぼす漂白の影響について検討を行なった。この結果は第9表、第8図に示すとおりである。

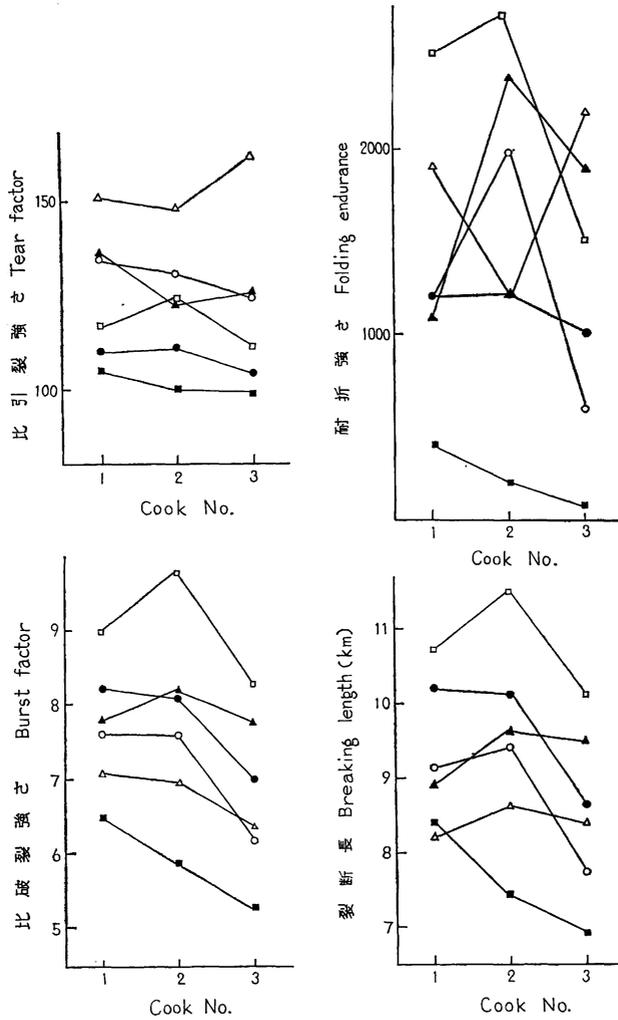
漂白パルプの強度測定については試料の少ない関係で、叩解の際のフリーネスの許容範囲外でシートを作製したものがあつた。

ランベンミルで叩解後のパルプのフリーネスが所定の数値に達するのに要する叩解時間はIの漂白系列では未漂白パルプより少ないが、IIの漂白系列では未漂白パルプより多くの時間を要した。カラマツの叩解性はアカマツとほとんど変わりなくスギよりも叩解しやすい。辺心材を比べるとやや心材の方が叩解し難いとその差はわずかである。

シートの密度は、繊維の形態的性質によって影響を受けると思われる。カラマツパルプのシートの密度は中間で、アカマツが小で、スギが大である。

各樹種のパルプ強度は当然漂白パルプは未漂白パルプより低下しているが、I系列ではとくに差が大きい。これは粘度の測定値を参照することにより理解できる。また、カラマツは漂白による強度低下が大きいが、辺心材の差はあまりなかった。スギのみは特異の現象を示し、漂白による強度の上昇が見られ、とくに心材に多い。また強度のバラッキも多く、問題の多い樹種である。

しかし、カラマツの漂白パルプの強度的性質は、アカマツのように平均した強度を示さないが、針葉樹としては耐折強さ、破裂強さ、引張強さ等は他の樹種にそれほど劣っているとは考えられなかった。



第7図 未晒パルプ強度の比較

Fig. 7 Comparison properties of strength of unbleached sulfate pulps from various soft woods.

2.4.3. 総括

カラマツのクラフト法による辺, 心材別の蒸解, 漂白, 強度試験を通してつぎの知見をえた。

カラマツのクラフトパルプはやや低収率で, 漂白困難であるが, 強度的性質はアカマツより劣るが針葉樹としては十分利用価値のあるものと判断された。

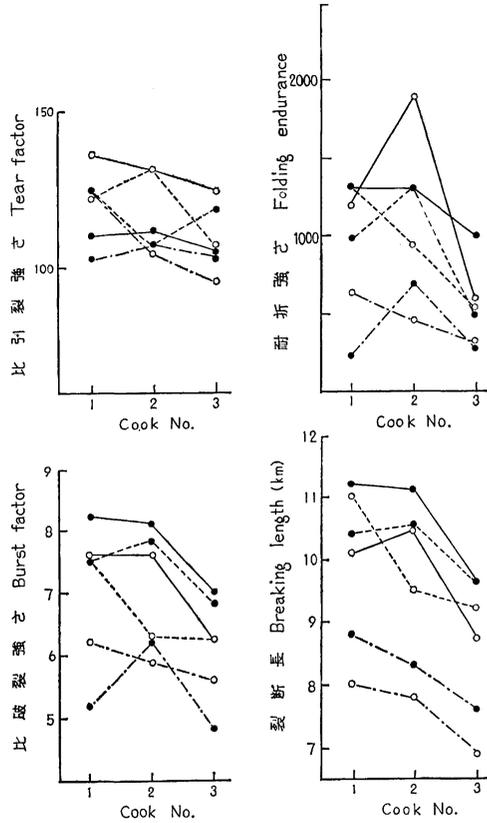
しかし, 木材組成成分から予想され, かつ実験的にも明らかのように, 普通のクラフト蒸解ではどうしても低収率はまぬかれないこと, および相当に強い条件で蒸解しないと, 二酸化塩素による多段漂白によっても満足する高白色度のパルプがえられないことがわかった。とくにその原因が心材にあり, カラマツは他の針葉樹に比べ心材率がよく, 高齢木になるほどその率が上昇することから蒸解および漂白の困難を助長している。この試験では比較的幼齢木を用いて試験したので心材樹脂 (活性フェノール) は少ないが,

第 9 表 漂白パルプの強度

Table 9. Strength properties of bleached sulfate pulps

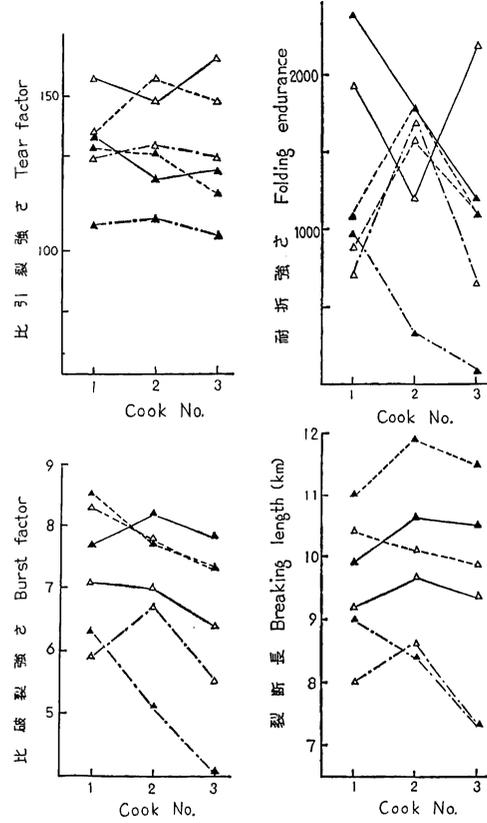
蒸解番号 Cook No.	系 列 Series	叩 解 時 間 Beating time (min)	フ リ ー ネ ス Freeness (m ^l)	坪 量 Basis weight (g/m ²)	厚 さ Thick- ness (mm)	密 度 Density (g/cm ³)	比 破 裂 強 さ Burst factor	裂 断 長 Break- ing length (km)	比 引 裂 強 さ Tear factor	耐 折 強 さ Folding endur- ance (MI ₁)
Ms — 1	I	70	190	57.19	0.075	0.763	5.9	8.0	129.8	710
1	II	70	190	57.10	0.075	0.761	8.3	10.4	137.7	1,900
2	I	70	220	58.38	0.080	0.739	6.7	8.6	133.9	1,700
2	II	65	220	61.70	0.085	0.726	7.8	10.1	154.7	1,600
3	I	70	210	57.71	0.080	0.721	5.5	7.3	130.3	650
3	II	65	235	60.24	0.082	0.735	7.3	9.8	147.7	1,100
Mh — 1	I	70	220	60.64	0.083	0.731	6.3	9.0	108.3	990
1	II	80	200	60.32	0.075	0.804	8.5	11.0	133.0	1,100
2	I	75	210	56.30	0.070	0.804	5.1	8.4	110.1	330
2	II	75	230	60.24	0.076	0.793	7.7	11.9	132.4	1,500
3	I	75	215	58.56	0.074	0.791	4.0	7.3	105.3	100
3	II	80	185	61.62	0.078	0.790	7.3	11.5	117.8	1,000
Ks — 1	I	75	240	57.60	0.073	0.789	6.2	8.0	123.9	630
1	II	80	210	57.53	0.075	0.767	7.5	11.0	121.9	1,300
2	I	70	205	60.41	0.075	0.806	5.9	7.8	104.5	460
2	II	70	220	59.92	0.078	0.768	6.3	9.5	131.7	930
3	I	70	150	60.35	0.078	0.774	5.6	6.9	96.4	310
3	II	70	170	57.57	0.072	0.804	6.2	9.2	106.8	540
Kh — 1	I	85	240	56.20	0.072	0.781	5.2	8.8	102.9	220
1	II	80	230	61.65	0.080	0.771	7.5	10.4	122.7	980
2	I	90	225	60.56	0.076	0.797	6.7	8.3	110.1	690
2	II	80	235	61.31	0.080	0.776	7.8	10.5	124.4	1,300
3	I	70	235	57.38	0.072	0.798	4.8	7.6	102.6	280
3	II	70	220	64.33	0.082	0.785	6.8	9.6	106.5	500
Ss — 1	I	85	230	62.96	0.080	0.787	6.9	9.6	106.4	610
1	II	80	220	62.36	0.078	0.800	9.7	11.4	118.4	2,200
2	I	70	220	61.75	0.077	0.802	6.3	9.5	91.6	440
2	II	95	210	56.61	0.070	0.809	11.3	13.1	123.7	2,400
3	I	80	240	58.55	0.076	0.770	9.0	11.5	106.0	1,800
3	II	85	210	61.15	0.075	0.815	10.2	12.6	133.3	2,200
Sh — 1	I	70	210	59.55	0.072	0.827	4.8	7.3	63.4	50
1	II	90	240	64.03	0.075	0.854	8.8	11.3	102.2	1,400
2	I	87	240	59.15	0.075	0.789	7.7	10.5	80.7	750
2	II	90	250	61.13	0.072	0.849	8.8	11.6	111.7	2,200
3	I	95	240	55.16	0.070	0.788	7.5	9.7	93.0	1,000
3	II	100	235	61.07	0.073	0.837	9.0	11.6	117.1	2,100

水抽出分が多い結果があらわれたものと思われるが、今後さらに心材の蒸解および漂白性について検討することの必要性を認めた。



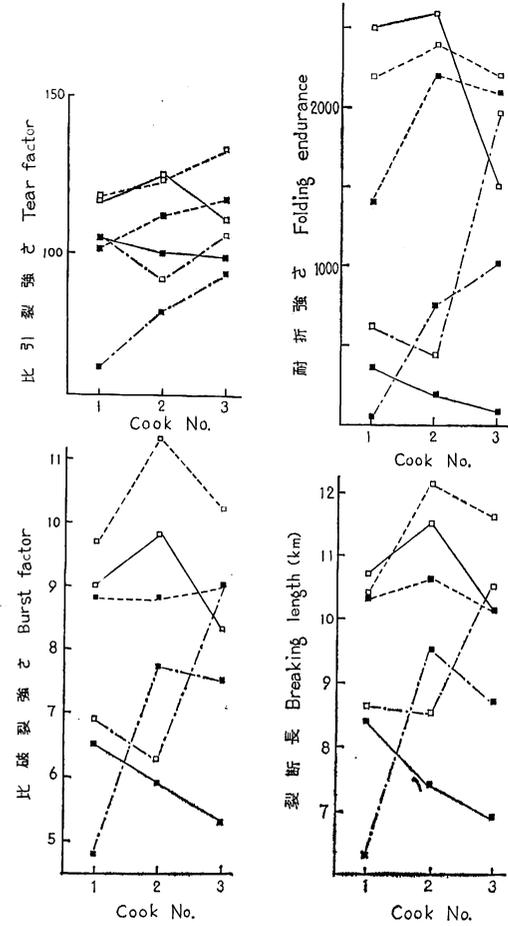
第8図—1 パルプの粘度と漂白の関係

Fig. 8—1 Comparison of strength and bleaching of sulfate pulp from Larch.



第8図—2 パルプ強度と漂白の関係

Fig. 8—2 Comparison of strength and bleaching of sulfate pulp from Red pine.



第8図—3 パルプの強度と漂白の関係

Fig. 8—3 Comparison of strength properties of bleached sulfate pulps from Sugi woods.

3. カラマツクラフトパルプの化学的性質

前項の一連の試験および過去の文献により、カラマツの蒸解および漂白性におよぼす影響は心材によるものであることを再確認し、クラフトパルプといえどもさらに検討することの必要を認めた。

そこで、引きつづきカラマツの心材についてクラフト蒸解および漂白を行ない、これにより原料木材組成成分がどのようにして除かれていくか、その挙動をしらべ、化学的性質を追究した。比較のためアカマツについても同じような試験を行なった。

3.1. 試料

カラマツ：浅間山麓間伐試験地に生育したもので地上 20cm で伐採し、はじめ 120cm、他は 2 cm ごとに玉切りしたものから厚さ 20mm の円盤を各丸太からとり（円盤採取位置不明）、手割りによりチップをつくった。樹齢 70 年、心材率は 70%、容積重 0.496 であった。

アカマツ：大阪営林局管内福山産、樹齢 67 年前後、樹高約 24m のもの 3 本、地上 20cm で伐採し、はじめ 120cm、他は 2 m ごとに玉切りし、これを厚さ 20mm の円板とし各丸太からとり（円盤採取位置不明）、手割りによりチップをつくった。その他については不明であった。

この材について JIS により木材組成成分を分析した。

3.2. 蒸解試験

試料はアカマツ、カラマツ心材チップをそれぞれ絶乾重量 150 g 相当をとり、1 l 容ステンレススチール製電熱加熱式オートクレーブを用い、トランスにより電圧を調整し、温度、時間を一定にし蒸解を行なった。蒸解条件はつぎのとおりである。

全活性アルカリ：18% (Na₂O として)

硫化度：25%、液比：5 l / kg

最高温度：170°C

到達時間：1hr 40min

持続時間：1hr, 2hrs, 3hrs

すなわち蒸解は、最高温度持続時間のみを変え、他は同じ条件とし、その蒸解中に起こる化学組成の変化を見た。未漂白パルプの分析は、すべて JIS により実施した。

3.3. 漂白試験

えられた未漂白パルプについて二酸化塩素による漂白試験を行ない、組成成分およびパルプの粘度をいずれも JIS により測定した。漂白試験の条件は 2.3. の試験と異なり第 10 表の条件により実施した。

試料は絶乾 20 g 相当量を取り、各段階の洗浄は純水を用い、1 回約 3 l を用いた。

3.4. 試験結果と考察

カラマツ心材の木材組成成分が蒸解、漂白の過程を通してどのような挙動を示すかを、アカマツと比較しながらそれぞれの分析値から考察した。結果は第 11 表のとおりである。

カラマツおよびアカマツの木材分析およびこれらの材を一定条件によるクラフト蒸解し、さらに蒸解時間を延長した場合にえられるパルプについて、それぞれ化学組成の分析を行ない蒸解による木材組成成分の変化の挙動を検討した。また、漂白後のパルプの組成成分の移動についても考察した。しかし、木材チップから蒸解、漂白等の処理を経て起こる変化は単に反応生成物の溶出のみではなく、一たん溶出したものの

第10表 漂白条件
Table 10. Bleaching conditions

処 理 Treatments	薬 品 使 用 率 Chemicals (%)	パルプ濃度 Pulp consistency (%)	温 度 Temperature (°C)	時 間 Reaction time (hr)
1. 塩 素 化 Chlorination	対ローエ価 120.0 of Roe number	4	室 温 Room temperature	1
2. アルカリ抽出 NaOH extraction	対パルプ 2.5 O.D. pulp basis	6	70	1
3. 二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	// 1.0	6	70	2
4. アルカリ抽出 NaOH extraction	// 1.5	6	70	1
5. 二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	// 1.0	6	70	2
6. 亜硫酸水処理 SO ₂ treatment	// 0.5	3	室 温 Room temperature	0.5

吸着等も考えられ複雑であるが、一応反応前後の組成成分の変化に基づいて考察した。

1) 心材の組成成分

組成成分の分析結果は2.1.2.の第2表と比較してあまり変化は認められないが、2の試験で行なわなかった抽出分中、とくに冷水抽出分がカラマツの心材に多く、アカマツのそれより3倍以上を示している。これは従来の文献でも証明されるところで、アラボガラクトランを主とするヘミセルロース、および活性フェノールがおもなものとされている³⁸⁾⁵¹⁾⁵²⁾⁵⁴⁾⁶⁷⁾⁷³⁾⁷⁴⁾。このことについては後の試験(4.3.1.および4.4.1.)で確認している。これが低収率の一因となっていることは疑いない。

ホロセルロースと α -セルロース含有量は第2表と多少の相違があるが、これは試料が老齢木であることと、分析法がJISによるためであると思われる。すなわち、ホロセルロースの分析はWISE法の方が条件が少し苛酷で、JIS法よりヘミセルロースの溶出が多いと思われる。しかし、カラマツ材のホロセルロース、 α -セルロースの含有量は、アカマツのそれに比べ低い数値を示していることは第2表の結果と同じである。

リグニン、ペントサン含有量も第2表の結果より少なく、アカマツ心材に比べカラマツ心材は両者とも少ない。灰分はそれほどの差はなく、1%アルカリ、およびアルコール・ベンゼン抽出分がやや第2表に比べ多くなり、とくにアカマツははなはだしい。これは試料間の相違によるものと思われる。しかし、各木材組成成分間の比率、傾向等については近似している。

2) 蒸解、漂白による組成成分の変化

蒸解中の木材組成成分の溶出状態を検討して見ると、第9図に示すような過程をたどっている。なお漂白による組成成分の変化も第9図に示した。

まず、脱リグニンの経過については、通常のクラフト蒸解と同じように一次反応の形式により進行するが、カラマツとアカマツの間にわずかな差がある。すなわち、蒸解の場合は1, 2, 3と蒸解時間によりアカマツとカラマツの脱リグニン率に一定した傾向は認められないが、漂白の場合は明らかにカラマツの方が脱リグニンがよく、リグニン含有率も低い。

第11表 カラマツおよびアカマツ心材のクラフト

Table 11. Chemical changes of wood

実験番号 Expt. No.	パルプ収率 Pulp yield	ローエ価 Roe number	抽出分 Solubility in				灰分 Ash
			冷水 Cold water	熱水 Hot water	1% NaOH	アルコール・ベンゼン Et. OH-Benzen	
Kh —0	100.00		10.25	10.84	13.92	3.88	0.14
Kh —1	45.10	7.68	0.53 (1.18)			0.32 (0.70)	0.29 (0.62)
BKh—1	41.04 (90.00)						
Kh —2	43.08	4.34	0.39 (0.90)			0.21 (0.49)	0.18 (0.41)
BKh—2	40.06 (93.00)						
Kh —3	40.80	3.62	0.33 (0.80)			0.11 (0.30)	0.14 (0.35)
BKh—3	39.00 (95.60)						
Mh —0	100.00		2.88	3.91	15.93	10.53	0.21
Mh —1	46.67	6.34	1.00 (2.15)			0.58 (1.24)	0.26 (0.57)
BMh—1	42.47 (91.00)						
Mh —2	43.83	4.22	0.97 (2.23)			0.54 (1.03)	0.29 (0.66)
BMh—2	41.30 (93.80)						
Mh —3	42.63	3.02	0.75 (1.75)			0.30 (0.71)	0.22 (0.52)
BMh—3	40.75 (95.60)						

[注 Note] 1) K:カラマツ, Larch M:アカマツ, Red pine h:心材, Heartwood
 2) 表中の数字は対絶乾材, All results are based on O.D. wood.

ペントサンの溶出はすでに知られているとおり、クラフト法では少なく、蒸解時間の延長により溶出量は増加し、最高約60%であった。蒸解による差はあまりないが、漂白後のペントサン溶出量はアカマツの方が高い。

ホロセルロース、 α -セルロースの溶出は、前者はアカマツとカラマツではあまり変わりなく、後者はアカマツがはるかに多かった。漂白パルプについては測定しなかった。

その他の成分については解析がむずかしいが、灰分は蒸解により無機物が吸着するためかえって増加するが、蒸解時間の延長によって灰分も減少している。抽出分については予想されたように、冷水およびアルコール・ベンゼン抽出分とも減少し、とくにカラマツの冷水抽出分は蒸解によりいちじるしく減少している。抽出分は蒸解時間の延長により少なくなっている。これらの現象は第9図に示すとおり明らかである。

蒸解および漂白による木材成分の変化

components during cooking and bleaching

(%)

セ ル ロ ー ス Cellulose				リグニン Lignin	ペントサン Pentosan	比 粘 度 Viscosity	白 色 度 Brightness
ホロセル ロース Holo- cellulose	α-セルロ ース α- cellulose	β-セルロ ース β- cellulose	γ-セルロ ース γ- cellulose				
63.60	44.75	0.33	18.52	28.07	6.87		
42.43 (94.09)	35.91 (79.63)	1.73 (3.84)	4.79 (10.62)	3.18 (7.06)	3.42 (7.59)	14.42	
	35.47 (86.43)	1.53 (3.73)	4.04 (9.84)	0.26 (0.64)	3.08 (7.50)	8.16	72.5
41.31 (95.88)	34.78 (30.73)	2.52 (5.84)	4.01 (9.31)	1.63 (3.78)	3.12 (7.25)	11.68	
	34.46 (86.01)	1.61 (4.03)	3.99 (9.96)	0.21 (0.52)	2.94 (7.34)	6.64	81.1
39.73 (97.39)	34.60 (84.82)	2.15 (5.27)	2.98 (7.30)	1.33 (3.27)	2.87 (7.04)	10.82	
	33.35 (85.52)	0.95 (2.43)	4.70 (12.05)	0.18 (0.45)	2.85 (7.30)	6.62	83.5
64.58	47.20	0.41	16.97	23.25	9.00		
43.24 (92.66)	35.58 (76.24)	2.08 (4.46)	5.58 (11.96)	2.50 (5.35)	4.76 (10.20)	14.44	
	35.39 (83.34)	1.13 (2.66)	5.95 (14.00)	0.36 (0.85)	3.55 (8.37)	6.28	89.0
41.88 (95.54)	34.95 (79.74)	1.74 (3.96)	5.19 (11.84)	1.58 (3.61)	4.08 (9.31)	11.38	
	34.70 (84.01)	2.66 (6.45)	3.94 (9.54)	0.34 (0.83)	3.70 (8.96)	5.24	89.5
40.84 (95.80)	34.60 (81.17)	3.46 (8.11)	2.78 (6.52)	1.10 (2.59)	3.86 (9.05)	7.14	
	34.76 (83.31)	2.75 (6.76)	3.23 (7.93)	0.20 (0.50)	3.58 (8.78)	4.97	90.2

B: 漂白パルプ, Bleached pulp 1,2,3: 蒸解時間, Cooking time

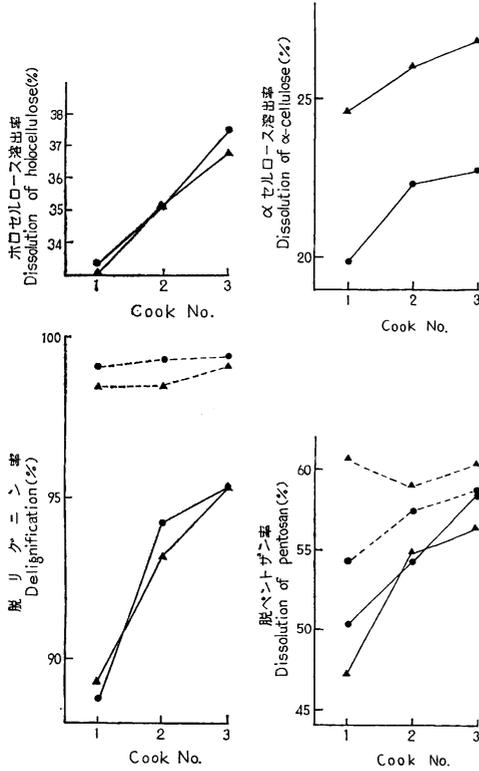
(): 対絶対乾燥パルプ, O.D. pulp basis

3) 漂白処理の影響

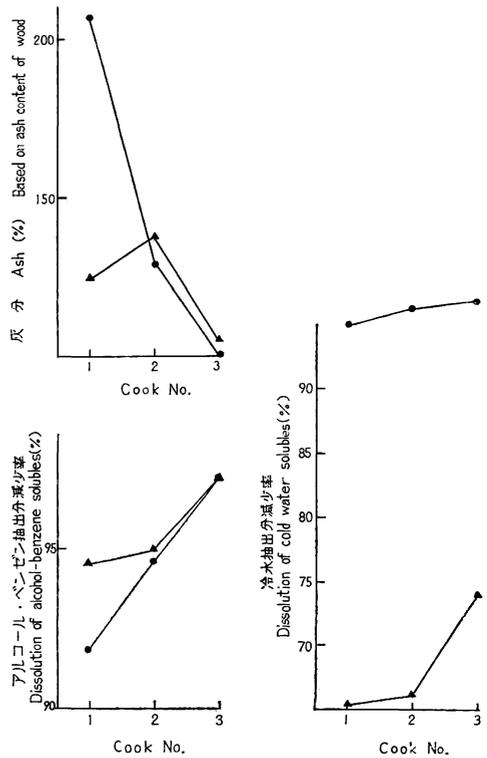
パルプの漂白収率と未漂白パルプのホロセルロース含有率を比べると、カラマツ、アカマツとも蒸解時間の延長により低くなるがカラマツの方が少し低い。これを第 10, 11 図に示す。

リグニン含有率と白色度の関係は同一樹種の場合は反比例するが、樹種の異なる場合は必ずしも一致しない。すなわち、カラマツの漂白パルプのリグニン含有率はアカマツの漂白パルプのそれよりも低いにもかかわらず白色度は低い値を示した。上記の事実からリグニン以外の着色物質の影響を受けていることも考えられる。

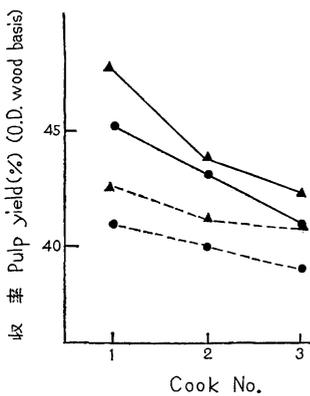
未漂白パルプの粘度は、蒸解時間のすすむにつれて低下するが、アカマツはとくにはなほだしい。漂白パルプにおいてもカラマツの方が粘度が高く、No. 2, 3 の条件のときは両者ともあまり低下しなかった。この関係を第 12 図に示す。漂白パルプの白色度はアカマツはカラマツよりかなり高いが、蒸解時間



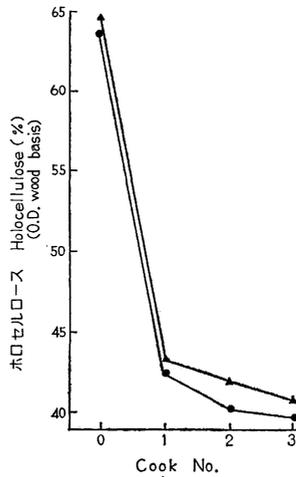
第9図-1 クラフト蒸解および漂白における成分の変化
Fig. 9-1 Quantitative changes of chemical components of wood during pulping processes.



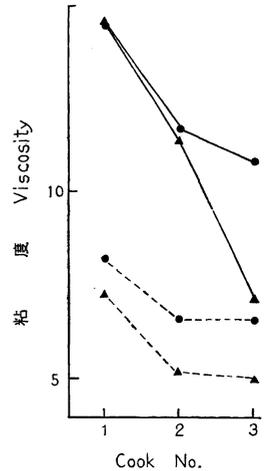
第9図-2 クラフト蒸解における成分の変化
Fig. 9-2 Quantitative changes of chemical components of wood during pulping processes.



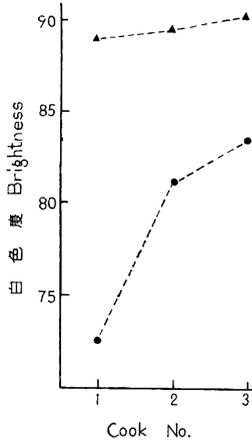
第10図 パルプ収率
Fig. 10 Yield of sulfate pulps.



第11図 未漂白パルプのホロセルロース含有率
Fig. 11 Holocellulose content of unbleached sulfate pulps.

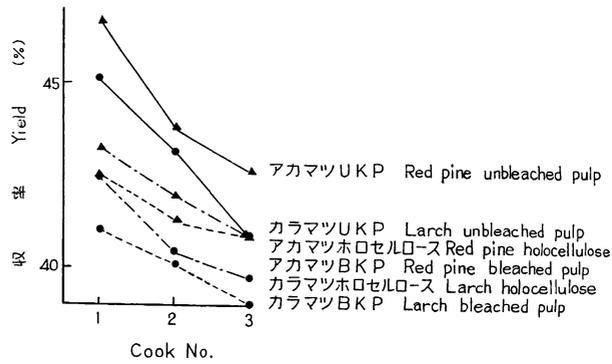


第12図 パルプ粘度
Fig. 12 Viscosity of sulfate pulps.



第13図 漂白パルプの白色度

Fig. 13 Brightness of bleached sulfate pulps.



第14図 収率の比較

Fig. 14 Comparison of the yield of various pulps.

のすすんだリグニン含有率の少ない未漂白パルプの方が白色度の上昇が急である。これを第13図に示す。このことから蒸解時間が延長されるほど着色物質が除去されるのではないと思われる。

第14図におおのこの処理別の収率を示した。

これによるとカラマツはすべての点において低収率であり、蒸解のNo. 3においてはカラマツ未漂白パルプ収率とアカマツ未漂白パルプホロセルローズ含有量、アカマツ漂白パルプ収率がほとんど同一数値を示した。未漂白パルプの二酸化塩素6段漂白による収率と、ホロセルローズ含有量を比較すると両樹種とも後者が大で、アカマツはカラマツよりホロセルローズ含有量は大である。また蒸解時間の経過による漂白収率、ホロセルローズ含有量の低下の傾向は類似しているが、No. 3になると、アカマツは両者がほとんど同じになるが、カラマツの漂白収率はホロセルローズ含有量と離れる傾向があり、ますます低下していく、これはホロセルローズ定量(JIS)の処理条件が温和なので、溶出する物質は少ないが、二酸化塩素処理に溶出する物質がアカマツより多いことを示し、収率が低くなる原因となっていることがわかった。

4. パルプの漂白性向上に関する試験

いままで行なった試験において、カラマツ心材クラフトパルプを希望の白色度にするためには、蒸解度を高めること、すなわちローエ価を2~3のような低い値のパルプを用いることが必要であることがわかった。この程度のパルプをうるには相当にはげしい条件で蒸解されるので、着色の原因と思われる物質が変質、あるいは溶出することが漂白性を向上させるのか、またリグニンそのものが多く溶出されるので、リグニンによる着色が少なくなるという見方もある。

また、心材抽出物中の着色物質が蒸解、漂白過程にも除かれず、強固な結びつきにより漂白性を低下させているという考えもある。

このような漂白性を悪くするような原因を探り、どうすれば漂白性が向上できるかということについて、いろいろの角度から検討してみた。

4.1. 漂白過程中塩素量の増加による効果

カラマツ心材クラフトパルプを3つの条件により調製し、それぞれ二酸化塩素による多段漂白を行な

い、その工程中添加塩素量の増加による影響をみた。すなわち、白色度の変化、薬品の消費、pH の変化について測定し、その効果を検討した。比較のためスギについても同じような試験を行なった。

4.1.1. 試 料

試料のカラマツは富士山麓産、スギは山形県釜淵産のもので 2. 1. に示した試料で木材組成成分も明らかである。

4.1.2. 蒸解試験の結果と考察

予備試験において適当と思われる条件をきめ、それぞれ蒸解を行ない、収率、ローエ価等を測定した。蒸解は理研式ステンレススチール製オートクレーブ 1 l 容のものを用いた。温度はスライダックにより調節した。試料は 100 g 絶乾相当量を用いた。2. 2. でえられた結果と蒸解条件が異なるが、パルプのローエ価は希望の数値のえられる条件を選んだ。この結果は第 12 表に示すとおりである。

第 12 表の結果は、カラマツ、スギともに収率が低く、カラマツの精選収率は蒸解の 3 条件ともスギより約 2 % 低い数値を示した。また、蒸解の進行にともなうローエ価の低下の傾向は、カラマツよりスギの方が緩やかであった。

第 12 表 蒸解条件および結果

Table 12. Cooking conditions and results

蒸 解 番 号 Cook No.	蒸 解 条 件 Cooking conditions					収 率 Pulp yeild %			ローエ価 Roe number
	* 薬品使用率 Chemicals (%)	硫化度 Sulfidity (%)	最高温度 Max. temp. (°C)	持続時間 Time at max. temp. (hr)	液化 Liquor ratio (l/kg)	精 選 Screened	粕 率 Screenings	全収率 Total	
Kh-1	18	25	170	1.5	5	42.52	1.58	44.10	7.57
2	18	//	//	2.5	//	41.71	0.36	42.07	5.10
3	20	//	//	2.0	//	38.67	0.05	38.72	3.64
Sh-1	18	//	//	1.5	//	44.22	0	44.22	6.57
2	18	//	//	2.5	//	43.31	0	43.31	5.11
3	20	//	//	2.0	//	40.95	0	40.95	4.68

* Total active alkali (as Na₂O).

第 13 表 漂 白 条 件

Table 13. Bleaching conditions

処 理 Treatments	薬 品 使 用 率 Chemicals (%)	パルプ濃度 Pulp consistency (%)	温 度 Temperature (°C)	時 間 Reaction time (hr)
I 塩 素 化 Chlorination	ローエ価に対し 120.0 of Roe number	4	室 温 Room temperature	1
II アルカリ抽出 NaOH extraction	パルプに対し 2.5 O.D. pulp basis	6	70	1
III 塩 素 化 Chlorination	// 5.0	4	室 温 Room temperature	1
IV アルカリ抽出	// 2.0	6	70	1
V 二酸化塩素漂白	// 1.0	6	70	2
VI 二酸化塩素漂白	// 1.0	6	70	2
VII 亜硫酸処理	// 0.5	3	室 温 Room temperature	0.5

カラマツは3条件とも粕はあったが、スギはなかった。カラマツ心材は蒸解条件を強くすると、脱リグニンがスギよりもよく行なわれることがわかり、両樹種の蒸解性に特異性のあることを認めた。

4.1.3. 漂白試験の結果と考察

前の試験でえられた未晒クラフトパルプ絶乾 20g 相当量を取り、離解機で解繊し、活栓付の三角フラスコに入れ、自動温度調節による電熱式重湯煎を用い処理した。漂白は二酸化塩素多段漂白を採用し、各段階の水洗は純水約 1,500 倍を使用した。漂白試験の条件は第 13 表のとおりである。

第 13 表の条件によりパルプの漂白試験を行なったが、木材組成成分中、リグニン、 α -セルロース、ペントサンの変化については第 14 表のとおりである。

蒸解、漂白に対する木材組成成分の挙動についてとくに重要と思われる α -セルロース、リグニン、ペントサンについて考察した。

第 14 表 カラマツおよびスギ心材の蒸解、漂白による化学組成成分の変化
Table 14. Chemical changes of wood components of Larch and Sugi heartwood during cooking and bleaching

蒸 解 番 号 Cook No.	カ ラ マ ツ Larch			ス ギ Sugi		
	Kh-1	Kh-2	Kh-3	Sh-1	Sh-2	Sh-3
原木組成 Components of woods (%)						
α -セルロース α -Cellulose	37.41	//	//	39.47	//	//
リグニン Lignin	28.68	//	//	32.51	//	//
ペントサン Pentosan	11.82	//	//	12.06	//	//
未漂白パルプ組成 Components of unbleached pulps (%)						
α -セルロース α -Cellulose	36.32 (85.47)	36.22 (86.86)	33.81 (87.58)	36.59 (82.79)	36.38 (84.02)	34.81 (84.91)
リグニン Lignin	2.75 (6.48)	1.90 (4.56)	1.30 (3.36)	2.58 (5.83)	2.04 (4.71)	1.69 (4.11)
ペントサン Pentosan	3.93 (9.25)	3.84 (9.22)	3.54 (9.16)	4.90 (11.08)	4.49 (10.95)	4.33 (10.57)
漂白パルプ組成 Components of bleached pulps (%)						
α -セルロース α -Cellulose	33.30 (88.34)	34.76 (87.13)	32.08 (86.94)	35.67 (86.78)	34.00 (85.22)	33.77 (86.59)
リグニン Lignin	0.16 (0.26)	0.06 (0.15)	0.08 (0.22)	0.17 (0.42)	0.16 (0.39)	0.16 (0.40)
ペントサン Pentosan	3.65 (9.68)	3.89 (9.75)	3.44 (9.31)	4.68 (11.39)	4.32 (10.83)	3.99 (10.23)
未漂白パルプ収率 (%) Yields of unbleached pulps	42.5	41.7	38.6	44.2	43.3	41.0
漂白パルプ収率 (%) Yields of bleached pulps	37.7 (88.8)	39.9 (95.6)	36.9 (95.6)	41.1 (93.0)	39.9 (92.2)	39.0 (95.2)
未漂白パルプローエ価 Roe number of unbleached pulps	7.58	5.10	3.64	6.57	5.11	4.68

[注] 組成成分 : 対絶乾木材 () : 対絶乾パルプ

[Note] Components : O.D. wood basis. () : O.D. pulp basis.

第15表 漂白による薬品の消費

Table 15. Consumption of chemicals with bleaching (%)

処 理 Treatments	樹 種 Wood sample	薬 品*1 Chemicals	蒸解*2 Cook No.	カ ラ マ ツ Larch			ス ギ Sugi		
				Kh-1	Kh-2	Kh-3	Sh-1	Sh-2	Sh-3
塩 素 化 Chlorination	第 1 次 First	消 費 率 Consumed	99.6	99.5	99.2	96.1	99.5	99.4	
		残 留 率 Residual	0.4	0.5	0.8	3.9	0.5	0.6	
	第 2 次 Second	消 費 率 Consumed	94.9	89.2	86.2	94.9	86.9	90.5	
		残 留 率 Residual	5.1	10.8	13.8	5.1	13.1	9.5	
アルカリ抽出 NaOH extraction	第 1 次 First	消 費 率 Consumed	98.4	95.0	95.1	95.0	96.5	93.8	
		残 留 率 Residual	1.6	5.0	4.9	5.0	3.5	6.2	
	第 2 次 Second	消 費 率 Consumed	90.2	92.1	93.1	82.8	85.2	92.0	
		残 留 率 Residual	9.8	7.9	6.9	17.2	14.8	7.8	
二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	第 1 次 First	消 費 率 Consumed	97.3	94.7	93.4	97.3	92.1	93.4	
		残 留 率 Residual	2.7	5.3	6.6	2.7	7.9	6.6	
	第 2 次 Second	消 費 率 Consumed	80.4	80.4	80.4	84.1	84.1	80.6	
		残 留 率 Residual	19.6	19.6	19.6	15.9	15.9	19.4	

*1 Chemicals *2 蒸解番号 Cook No.

この3つの成分は、いずれもカラマツ心材はスギのそれよりも低く、蒸解、漂白の処理を通じても低い数値を示した。すなわち、結果としてはカラマツパルプのα-セルロース含有割合はスギパルプより高く、スギ心材のそれよりも純度の高いパルプがえられる。しかし、木材からの歩止りは低くなる。

このことは単に木材組成分の含有量のみによるとは考えられず、脱リグニンの難易、ヘミセルロースの溶出と再吸着にも関係があると考えられる。

漂白による薬品の消費については第15表に示した。

有効塩素の消費は、ローエ価の大きいほど多い傾向はあるが、その差はわずかであった。カラマツの差は少なく、第2次の方が消費率は低い。

NaOHの消費は一般にカラマツが高く、スギは低かった。このことは塩素と反応したリグニン、その他の物質がNaOHと結合しやすく、スギより着色物質を除くのによい条件にあると考えられる。この結果は、漂白パルプのリグニン含有率にもあらわれている。

二酸化塩素の消費も塩素の場合と同じような傾向を示していた。第2次では塩素の場合より残留率が大きく二酸化塩素の使用量が多過ぎたと思われる。カラマツに比べスギの方がやや消費率が大きい。

塩素化、二酸化塩素処理は実験室ではどうしても散逸を免れられないため過剰に加えてあるので、この実験においても残留率は高い結果を示したが、薬品の量を増加しても、白色度の上昇にはあまり影響がないように考えられるので、処理時間の延長による影響を試験すべきであったが今回は行なわなかった。

第16表 漂白試験結果

Table 16. Bleaching results

処 理 Treatments	樹種Wood sample 蒸解番号 Cook No.		カ ラ マ ツ Larch			ス ギ Sugi		
			Kh-1	Kh-2	Kh-3	Sh-1	Sh-2	Sh-3
塩 素 化 Chlorination	第 1 次 First	pH	1.7	1.9	1.7	1.7	1.7	1.7
		白 色 度 Brightness	22	22	22	25	25	26
アルカリ抽出 NaOH extraction	第 1 次 First	pH	11.3	11.3	11.3	11.0	11.5	11.6
塩 素 化 Chlorination	第 2 次 Second	pH	1.9	1.9	1.8	1.9	2.0	1.9
		白 色 度 Brightness	40	39	40	39	40	39
アルカリ抽出 NaOH extraction	第 2 次 Second	pH	11.6	11.4	11.7	11.6	11.6	11.8
二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	第 1 次 First	pH	2.8	2.4	2.4	2.4	2.6	2.4
		白 色 度 Brightness	80.0	83.0	83.0	77.0	78.0	82.0
二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	第 2 次 Second	pH	2.9	2.6	2.6	2.6	2.7	2.7
		白 色 度 Brightness	86.0	86.0	87.0	84.0	84.0	87.5
未晒パルプ白色度 Brightness unbleached pulps			18	18	20	22	22	25

漂白試験の結果を第16表に示した。

漂白による白色度の変化を塩素化と二酸化塩素漂白段階について検討した。まず未漂白パルプの白色度を比較すると、カラマツはスギに劣り、両者とも蒸解のすすんだ3が最高を示し、1,2は同じであった。このパルプが第2次塩素化では、両者ほとんど同じ白色度で、二酸化塩素漂白では逆にカラマツがスギを追い越し、仕上げの第2次二酸化塩素漂白でもすぐれた結果を与えた。ただし、スギのSh-3は例外であった。蒸解、漂白を通してこのようなげい条件で処理したカラマツの漂白パルプは、やや満足すべき結果がえられた。収率の低いことは免れなかった。

pHは両者ともそれほどの差は見られなかったが、塩素化、アルカリ抽出、二酸化塩素漂白でも第1次より第2次の方がわずかに高かった。二酸化塩素漂白の場合、通常は工場においてpH5前後に緩衝して行っているが、予備実験の結果、白色度にそれほどの差を認めなかったため、緩衝剤によるpHの調整は行なわなかった。

この試験により未漂白パルプのリグニン含有量の低いものを漂白した場合、高い白色度がえられたが、これにより難漂白の原因はリグニンにあると即断することはむずかしいのでさらに検討の必要を認めた。

4.2. 仕上段階を異にする漂白試験

難漂白性であることが認められたカラマツ心材クラフトパルプについて、仕上漂白の異なる処理法により白色度にどの程度の差ができるかを知るため、最もすぐれた漂白法と思われる二酸化塩素漂白を基本とし、仕上剤として種々の酸化および還元剤を用いて試験した。漂白に用いたパルプはローエ価の低いもの

第 17 表 漂 白
Table 17. Bleaching

処 理 Treatments	基 本 型 Standard				
	1	2	3	4	5
	塩 素 化 Chlorination	アルカリ抽出 NaOH extraction	塩 素 化 Chlorination	アルカリ抽出 NaOH extraction	二酸化塩素 漂白 ClO ₂ bleaching
パ ル プ 濃 度 (%) Pulp consistency	4	6	4	6	6
薬 品 使 用 率 (%) Chemicals O.D. pulp basis	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0
温 度 (°C) Temperature	室温 Room temperature	70	室温 Room temperature	70	70
時 間 (hr) Reaction time	1	1	1	1	2

安定剤の添加 Addition of stabilizer.

- 1) 1-6, V-6: Na₂SiO₃ 3%, NaOH 0.3%, MgSO₄ 0.05% 2) III-6: Na₂SiO₃ 2%,

を用いた。

4.2.1. 試 料

試料は 4. 1. で用いたものと同じで、心材をわけて手割りでチップをつくり、つぎの条件で蒸解した。

蒸解条件

全活性アルカリ：19% (Na₂O として)

硫化度：25%，液化：5l/kg 最高温度：170°C

到達時間：40min 持続時間：2 hrs

この条件でえられたパルプの収率は 36.56 %，ローエ値は 3.2 であった。

4.2.2. 漂白試験の結果と考察

漂白条件は第 17 表のとおりである。

試料は絶乾 20g 相当量の未漂白パルプをとり、漂白は前と同じ方法 (4.1.3.) により実施した。

その結果は第 18 表のとおりである。

この漂白試験の結果は回数も少なく、条件のとり方も固定してしまったので、決定的な結論はえられなかったが、予備試験で検討してこの条件を選んでいるので一応の傾向は推察できるものと思われる。

第 18 表 漂 白 試 験 結 果

Table 18. Bleaching results

晒 系 列 番 号 Series No.	漂 白 収 率 (%) 対 絶 乾 パ ル プ Bleached yield O.D. pulp basis	漂 白 収 率 (%) 対 絶 乾 木 材 Bleached yield O.D. wood basis	白 色 度 Hunter brightness
I	94.56	34.57	88.8
II	95.71	34.99	90.4
III	93.21	34.08	84.6
IV	97.05	35.48	84.4
V	94.33	34.49	88.6

条 件
conditions

I	II		III	IV	V	
6	5	6	6	6	6	7
過酸化水素 漂白 H ₂ O ₂ bleaching	過酸化水素 漂白 H ₂ O ₂ bleaching	二酸化塩素 漂白 ClO ₂ bleaching	過酸化ソーダ 漂白 Na ₂ O ₂ bleaching	水素化硼素ナ トリウム漂白 NaBH ₄ bleaching	過酸化水素漂白 H ₂ O ₂ bleaching	二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching
6	6	6	6	6	6	6
0.25	0.25	1.0	2.0	0.1	0.5	1.0
80	80	70	80	40	80	70
2	2	2	4	2	4	4

NaOH 1.5%, MgSO₄ 0.1%

この結果によると、過酸化水素を仕上げ漂白に用いる場合が最もすぐれ、白色度は90に達しているものもあり、満足すべき結果が与えられた。他の水素化硼素ナトリウム、過酸化ソーダの場合、漂白収率は前者はよいが白色度が低く、後者は両方とも低い数値を示している。

この試験について考えると、一般に薬品使用率の増加、漂白時間の延長も白色度の向上にはあまり影響しないようである。

4.3. 心材スティックの前処理による効果

カラマツのパルプ蒸解において、クラフト法のような薬液の浸透のよいと思われる方法でも浸透促進、水抽出物の除去等を目的としたチップの前処理後蒸解することは、従来も行なわれてきた。したがって、前処理しやすいように心材をスティック状にし、これを前処理し、後蒸解、漂白を試み、前処理の効果を検討した。

4.3.1. 試 料

試料は浅間山麓産のカラマツを用いた。丸太より辺、心材にわけ、心材をチップ化し、さらにクラッシャーにかけ10meshスクリーンをとおし、残ったスティック状のものを実験に供した。

4.3.2. 蒸解試験の結果と考察

心材スティックの前処理として水およびエーテル抽出を行なったのち種々の条件で蒸解を行ない、その効果を検討した。蒸解試験の結果は第19表のとおりである。

スティックの蒸解はチップより液比が大となり予備試験により7l/kgと決定し、すべての蒸解は同じ液比で行なった。

収率を比べると無処理の場合はほとんどチップ蒸解の場合と変わりがなかった。全活性アルカリ使用率を多くしても蒸解温度が低い場合は収率が高く、蒸解温度が高く全活性アルカリ使用率が少ない場合、すなわちNo.2とNo.5のローエ価は同じでも、収率を比べるとNo.5の方が高かった。

水抽出の場合、いずれも収率は同一条件の無処理の場合よりもわずかに低い。ローエ価も同じく低かつ

第19表 前処理による蒸解結果

Table 19. Effects of pretreatments on sulfate cooking

蒸解番号 Cook No.	前処理 Pretreatments	抽出分 Extracts (%)	蒸解条件 Cooking conditions	収率 Pulp yield	ローエ価 Roe number
1	0	0	全活性アルカリ18%, 硫化度25% Total active alkali sulfidity 170°C, 1.5hrs	43.20	6.2
2	0	0	〃 2.5hrs	42.26	3.8
3	0	0	全活性アルカリ20%, 硫化度25% 170°C, 2hrs	39.20	3.1
4	0	0	〃 160°C, 2hrs	46.97	4.6
5	0	0	〃 160°C, 4hrs	44.01	3.8
6	水抽出 Water extraction 100°C 1hr	6.8	No.1と同じ The same with No.1	42.28	4.4
7	〃	7.7	No.2と同じ The same with No.2	41.76	3.3
8	〃	7.6	No.3と同じ The same with No.3	39.00	3.1
9	〃 150°C 1hr	13.1	No.4と同じ The same with No.4	37.46	2.5
10	〃	12.9	No.5と同じ The same with No.5	36.40	1.7
11	〃	17.5	No.3と同じ The same with No.3	33.54	1.6
12	エーテル抽出 Ether extraction 10days	6.0	No.1と同じ The same with No.1	43.20	5.3
13	〃	6.0	No.2と同じ The same with No.2	39.80	3.8
14	〃	6.0	No.3と同じ The same with No.3	38.88	3.5

第20表 漂白条件

Table 20. Bleaching conditions

処 理 Treatments	薬品使用率 Chemicals (%)	パルプ濃度 Pulp consistency (%)	温 度 Temperature (°C)	時 間 Reaction time (hr)
1 塩素化 Chlorination	対ローエ価 120.0 of Roe number	4	室 温 Room temperature	1
2 アルカリ抽出 NaOH extraction	対絶乾パルプ 2.5 O.D. pulp basis	6	70	1
3 塩素化 Chlorination	〃 3.0	4	室 温 Room temperature	1
4 アルカリ抽出 NaOH extraction	〃 2.0	6	70	1
5 二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	〃 1.0	6	70	2
6 二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	〃 1.0	6	70	2
7 亜硫酸処理 SO ₂ treatment	〃 0.5	3	室 温 Room temperature	0.5

第21表 漂白試験結果

Table 21. Bleaching results

蒸解番号 Cook No.	漂白収率 対絶乾パルプ Bleached yield O.D. pulp basis (%)	漂白収率 対絶乾木材 Bleached yield O.D. wood basis (%)	未漂白パルプ白色度 Brightness of unbleached pulps (Hunter)	漂白パルプ白色度 Brightness of bleached pulps (Hunter)
1	91.2	39.4	18.4	79.8
2	94.9	40.1	18.0	80.0
3	97.0	37.0	18.3	83.2
4	92.6	43.5	17.1	76.5
5	96.6	42.5	17.6	80.2
6	94.0	39.7	19.1	82.0
7	97.2	40.8	19.2	82.5
8	98.2	38.3	22.7	83.5
9	94.4	35.4	19.1	86.6
10	94.1	34.3	19.2	86.7
11	95.7	32.2	21.1	87.0
12	94.8	41.0	20.2	80.4
13	98.7	39.3	20.8	82.5
14	98.5	38.3	21.1	84.4

た。しかし、No.3とNo.8では同じ値を示し、強い蒸解条件では、水抽出前処理しても脱リグニンはそれほど進行しないことがわかった。

高温水抽出の場合の蒸解は、収率およびローエ価はいちじるしく低下する。これは高温のため材中の有機酸のため加水分解をおこし、セルロースの崩壊、ヘミセルロースの分解、溶出等が起こるものと推察できる。したがって、パルプの粘度も低下し、当然強度にも影響を与えることが予想され、この前処理条件は適当とは思われない。

エーテル抽出前処理蒸解の収率は熱水抽出前処理蒸解の場合とそれほど変わらないが、ローエ価はやや高い値を示し、脱リグニンについては効果が認められなかった。

ちなみに林業試験場抽出成分研究室の分析によると、富士山麓産カラマツ心材のエーテル抽出分は約3.1%で、そのうち taxifolin 83.5%, katuranin 10.7%, quercetin 0.16%で、その他微量の kanpferol, sirinic acid, vanilic acid 等を確認した。同じ試料で冷水抽出分約3.1%のうち arabogaractan 3%で、その他 arabinose, garactose, ribose, rhamnase, fucose, xylan 等の微量が認められた。

4.3.3. 漂白試験の結果と考察

前の試験でえられた未漂白パルプを用い、常法により漂白試験を行なった。漂白条件は第20表のとおりである。

この条件によってえられた漂白試験結果は、第21表のとおりである。

この結果から前処理蒸解の漂白におよぼす影響を見ると、明らかに前抽出蒸解の効果が認められるが、とくに高温水抽出前処理が満足すべき結果を与えた。未処理すなわち前処理を行なわないものも、前処理蒸解も、パルプのローエ価の低いほど漂白収率が高く、白色度も高いという明らかな傾向を示している。100°C, 1 hrの水抽出とエーテル抽出の効果はそれほどでなく、差もないので、実際的には水抽出についてさらに検討することが妥当であると思われる。

4.4. カラマツ心材フレークの水抽出による効果

前の試験により水抽出前処理蒸解の効果を確認したので今回はさらに薄い心材試料のフレークを作製し、浸透、抽出の効果を一層よくするよう考慮した。なお抽出物をフレークに混合し、抽出物添加の影響を検討した。

4.4.1. 試料

北海道産カラマツ材を約 3 cm の厚さの板状とし、辺材部を除き、心材部のみを用いシェービングマシンにより 0.25~0.6mm の厚さのフレークをつくり、さらにクラッシャーにかけ細片とした後熱水抽出処理を行なった。すなわち、風乾 1,010 g を約 5 倍の純水を用いて、約 20 時間煮沸抽出処理した。抽出固形分は約 10.6% で、液の pH は 3.9 であった。

抽出液を約 30°C で減圧、濃縮し、これをエーテル可溶分と不溶分に分離した。そのうち不溶分はフレークに対し約 0.55% に相当した。エーテル可溶分については、ペーパークロマトグラフィーにより著量の taxifolin と aromadendrin、少量の quercetin が認められた。不溶分についての検索は行なわなかった。

4.4.2. 蒸解試験の結果と考察

予備試験として無処理フレークの蒸解を行ない、パルプのローエ価が約 5 くらいになるような条件を選定したが、フレークによる蒸解は液比が大でアルカリ濃度が低下するので全活性アルカリ使用率はチップの場合より多量でなければ希望のローエ価のパルプはえられなかった。比較のため無処理と蒸解薬液の減圧浸透処理の蒸解も行なった。蒸解は 1 l 容ステンレス製電熱加熱式オートクレーブにより行ない、パル

第 22 表 心材フレークの蒸解試験結果
Table 22. Results of sulfate cooking of Larch heartwood flakes

		収 率 Pulp yield (%)	リグニン含有率 Lignin content (%)		脱リグニン率 Delignifi- cation (%)	アルカリ残留率 Residual active alkali (%)
			対木材 O.D. wood basis	対パルプ O. D.pulp basis		
無 処 理 Untreatment	a	84.1	25.3	30.1	10.0	78.6
	b	52.6	9.6	18.3	65.8	41.1
	c	45.0	4.0	8.8	85.8	38.0
	d	41.7	2.3	5.6	91.8	34.9
	e	40.8	1.8	4.3	93.6	33.6
水 抽 出 処 理 Hot water extraction	a	79.0	24.4	30.9	13.2	77.3
	b	44.7	7.2	16.2	74.4	38.8
	c	38.8	3.0	7.7	89.3	35.3
	d	37.1	1.9	5.2	93.2	33.6
	e	36.3	1.0	2.8	96.4	32.7
減 圧 処 理 Impregnation by vacuum treatment	a	85.4	25.6	30.0	8.9	73.3
	b	54.6	9.8	17.9	65.1	40.6
	c	44.4	3.4	7.7	87.9	35.3
	d	41.0	2.1	5.2	92.5	34.4
	e	39.6	1.2	3.0	95.7	31.3

[注] 心材フレークリグニン含有率 Lignin content of Larch heartwood : 28.1%.

プ収率, リグニン含有率, アルカリ消費率等をしらべた。蒸解条件はつぎのとおりである。

試料: 50 g

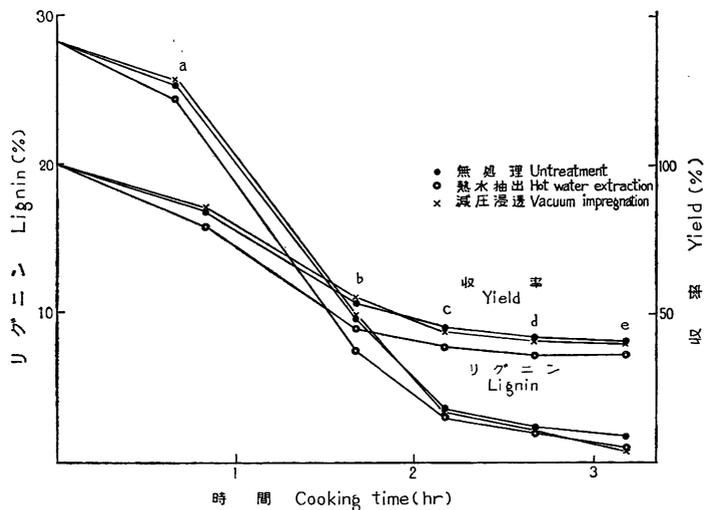
全活性アルカリ使用率: 21% (Na_2O として),

硫化度: 25%, 液比: 7.5 l/kg, 蒸解温度: 最高 170°C

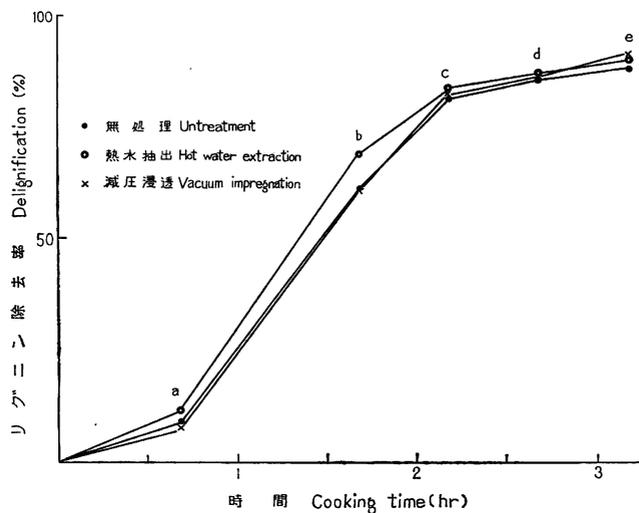
蒸解過程での種々の測定はつぎに示す時間ごとに行なった。

a : 40min 100°C b : 100min 170°C c : 130min 170°C

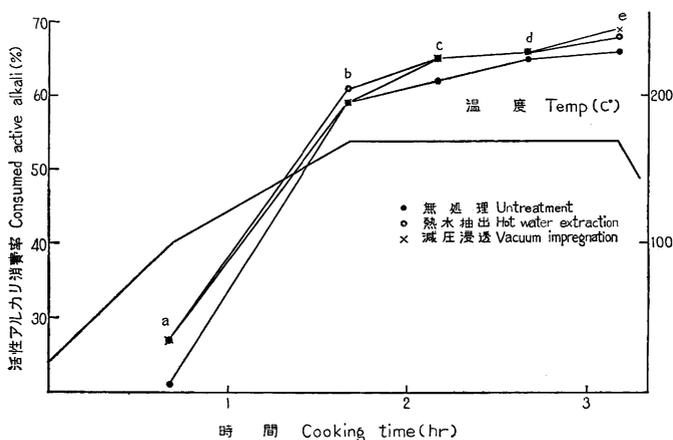
d : 160min 170°C e : 190min 170°C



第 15 図 クラフト蒸解における収率およびリグニン含有率の関係
Fig. 15 Relation between yield and lignin content of sulfate pulps.



第 16 図 前処理クラフト蒸解における脱リグニン
Fig. 16 Delignification during sulfate cooking of pretreated chips.



第 17 図 クラフト蒸解における活性アルカリの消費

Fig. 17 Consumption of active alkali during sulfate cooking.

なお、減圧、浸透処理は、ピーカーに入れたフレークを、デシケーター内で水流ポンプにより約 12 mm の減圧により 1 時間吸引し、空気を追い出し、蒸解液を加えて 30 分間同じように吸引し浸透を行ない、これを蒸解した。その結果は第 22 表のとおりである。

パルプ収率は熱水抽出処理が低く、他はあまり差が認められなかった。

リグニン含有率は熱水抽出処理を行なったものが最低で、減圧処理、無処理の順で高くなっているが、減圧処理と熱水抽出処理の差は少ない。脱リグニンの速度も熱水抽出したものは早くなっている。これを第 15, 16 図に示した。

アルカリ残留率は熱水抽出処理と減圧処理試料は少なく、無処理試料はやや多い。このことは無処理の場合はアルカリのリグニンに対する反応が遅く、アルカリ残留率も多く、したがってリグニン含有率も高いのではないかと考えられる。この理由は熱水抽出処理によりリグニンと薬液との反応を阻害する物質を除いたためか、あるいは薬液の試料に浸透する速度が早くなり、脱リグニン反応を促進したのか明らかでないが、前処理とくに熱水抽出処理によって蒸解が促進される事実を認めた。これは第 15~17 図により明らかである。

そこで、さらに熱水抽出物を心材フレークに添加し蒸解試験を行ない、その影響を検討した。

蒸解は未処理、熱水抽出分をさらにエーテル抽出したものの可溶分と不溶分の添加（原木の含有率と同量）等を種々組み合わせ、蒸解試験を行ない、パルプ収率、ローエ価、アルカリ消費率、廃液の比重等を測定し、それら相互の比較検討を行なった。その結果は第 23 表のとおりである。

この結果によると、パルプ収率は無処理の系統のものが予想されたように大で、ローエ価も高い。抽出処理したフレークに熱水抽出物を添加してもそれほどの影響は認められず、無処理フレークからのパルプのローエ価より低い。抽出物の添加方法はメタノールで溶解したものをフレークにスプレーしたものであるが、この方法ではそれほど大きな影響は見られないが、抽出処理のものよりほとんどローエ価が高くなっていることから、蒸解に影響をおよぼしていることは確かであると考えられる。

活性アルカリの残留率は例外なく無処理の系列が高いことは、4.4.2.の結果と同じような傾向を示し

第23表 熱水抽出による蒸解の効果

Table 23. Effects of pretreatments with water extraction on sulfate cooking

蒸解番号 Cook No.	試料* Sample	収率 Pulp yield (%)	ローエ価 Roe number	アルカリ残留率 Residual active alkali (%)	廃液比重 Specific gravity of waste liquor
1	U	42.58	5.80	37.07	1.060
2	E	42.68	4.36	31.04	1.057
3	U+I	43.42	6.39	35.23	1.058
4	E+I	41.50	5.46	34.76	1.058
5	U+D	41.94	5.61	38.90	1.058
6	E+D	43.58	4.70	34.82	1.057
7	U+I+E	43.20	6.64	37.05	1.062
8	E+I+D	42.72	4.84	30.76	1.062

* U: 無処理フレーク Untreated flake. E: 熱水抽出フレーク Hot water extracted flake.
 I: 熱水抽出分中のエーテル不溶分 Ether insoluble matter in hot water extracts.
 D: 熱水抽出分中のエーテル可溶分 Ether soluble matter in hot water extracts.

第24表 漂白条件

Table 24. Bleaching conditions

処 理 Treatments	薬品使用率 Chemicals (%)	パルプ濃度 Pulp consistency (%)	温 度 Temperature (°C)	時 間 Reaction time (hr)
1 塩素化 Chlorination	対ローエ価 120.0 of Roe number	4	室 温 Room temperature	1
2 アルカリ抽出 NaOH extraction	対パルプ 2.5 O.D. pulp basis	6	70	1
3 二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	// 1.0	6	70	2
4 アルカリ抽出 NaOH extraction	// 1.5	6	70	1
5 二酸化塩素漂白 ClO ₂ bleaching	// 1.0	6	70	2
6 亜硫酸処理 SO ₂ treatment	// 0.5	3	室 温 Room temperature	0.5

第25表 漂白試験結果

Table 25. Bleaching results

蒸 解 番 号 Cook No.	パ ル プ 試 料 Pulp samples	白 色 度 Brightness	備 考 Note
1	U	84.7	試料の記号は第24表と同じ Marks of samples are the same as Table 24.
2	E	87.2	
3	U+I	82.8	
4	E+I	87.0	
5	U+D	82.1	
6	E+D	86.2	
7	U+I+D	84.5	
8	E+I+D	87.1	

- ラマツの硫酸塩法による混合蒸解, 大陸科学研究所彙報, **6**, pp. 70~71, (1942)
- 11) 羽島秀雄・米沢保正: アカマツ, スギ, ヒノキ, カラマツの間伐材及びブナ材の亜硫酸法蒸解試験, 林業試験場彙報, **49**, 55~62, (1940)
 - 12) 平井信二: パルプ資材としての北海道産樹種の研究並びに其の育林的考察 (III), 主要樹種の繊維長, 繊維幅, 北海道林業試験場時報, **38**, pp. 1~14, (1941)
 - 13) 堀尾正雄・福田祐作: 内地産落葉松パルプの種々なる蒸解条件の影響, 工業化学雑誌, **43**, pp. 824~825, (1940)
 - 14) 堀尾正雄・近土 隆: 木材蒸解の顕微鏡的研究 (I), 内地落葉松心材の亜硫酸及び硫酸塩蒸解過程の比較, 工業化学雑誌, **45**, pp. 50~54, (1942)
 - 15) 堀尾正雄・福田祐作: 喜田研究室, パルプに関する研究 (XXIV), 内地産カラマツより人織用硫酸塩パルプの製造, 日本学術協会報告, **17**, pp. 247~253, (1943)
 - 16) 堀尾正雄・近土 隆: 木材蒸解の顕微鏡的研究 (II), 内地落葉松辺材の蒸解, 工業化学雑誌, **46**, pp. 514~517, (1943)
 - 17) 堀尾正雄・近土 隆: 木材蒸解の顕微鏡的研究 (III), 正常及び異常蒸解過程について工業化学雑誌, **46**, pp. 517~519, (1943)
 - 18) 堀尾正雄・福田祐作・山下末雄: 硫酸塩パルプに関する研究 (VII), 蒸解薬品量のパルプ収率及び分析値との関係, 工業化学雑誌, **46**, pp. 1188~1191, (1943)
 - 19) 堀尾正雄・福田祐作・山下末雄: 硫酸塩パルプに関する研究 (VIII), 内地落葉松硫酸塩パルプの機械的性質, 工業化学雑誌, **46**, pp. 1190~1191, (1943)
 - 20) 堀尾正雄・福田祐作・山下末雄: 硫酸塩パルプに関する研究 (XI), 澗葉樹および針葉樹混合硫酸塩パルプ, 工業化学雑誌, **46**, pp. 1196~1198, (1943)
 - 21) 今村力造: 春材及び秋材に関する研究 (I), 春材及び秋材が紙の強度的性質に及ぼす影響, 繊維学会誌, **9**, pp. 11~14, (1953)
 - 22) ILIM, N.A.: Kraft pulp from larch. Bumazh. Prom., **30**, p. 24 (1955)
 - 23) ILIM, N.A.: Sulfate cellulose from the larch (*Lalix decidua*). Bumazh. Prom., **31**, 3, pp. 25, (1956)
 - 24) 石原供三・鷲見四郎: 北海道主要樹種の化学的組成について (I), 日本林学会誌, **18**, pp. 537~541, (1936)
 - 25) 伊藤友義: Pulpの研究, (II), 内地, 北朝鮮, 北海道, 各地方産落葉松の分析, 繊維素工業, **13**, pp. 4~5, (1937)
 - 26) 川瀬 清・氏家雅男・戸坂圀夫: 北海道の造林対称樹種10種の化学的性質と硫酸塩パルプ, 北海道大学演習林報告, **20**, pp. 239~255, (1959)
 - 27) 菊池文彦: カラマツのパルプ化, 山林, **913**, pp. 43~51, (1960)
 - 28) 菊池文彦: 北海道のカラマツのパルプ材としての価値, 北方林業, **12**, pp. 377~379, **12**, pp. 412~418, (1960)
 - 29) 菊池文彦: カラマツのクラフトパルプについて, 第10回日本木材学会
 - 30) 近藤民雄・古沢亘江: 落葉松の化学的研究 (I), 抽出成分について, 日本林学会誌, **35**, pp. 406~409, (1953)
 - 31) 近藤民雄・古沢亘江: 落葉松の化学的研究 (II), デイステイリンの定量法の研究, 日本林学会誌, **36**, pp. 19~22, (1954)
 - 32) 近藤民雄・古沢亘江: カラマツの化学的研究 (VI), 蒸解阻害物質についての検討, 第64回日本林学会大会講演要旨, p. 333 (1955)
 - 33) 前田弘邦・小林喜平: 落葉松心材の蒸解困難と心材, 辺材組成の相異との関係 (I), 工業化学雑誌, **45**, pp. 361~363, (1942)
 - 34) 前田弘邦・小林喜平: 亜硫酸蒸解液の木材組織中の浸透作用と落葉松心材の蒸解困難との関係につ

- いて、(II) 工業化学雑誌, 45, pp. 363~365, (1942)
- 35) 前田弘邦・小林喜平: 落葉松心材樹脂の亜硫酸蒸解妨害作用について、(III) 工業化学雑誌, 45, pp. 419~421, (1942)
- 36) 前田弘邦・小林喜平: リグニンのスルホン化機構並びに、落葉松心材樹脂の亜硫酸蒸解妨害作用の機構 (IV), 工業化学雑誌, 45, pp. 423~425, (1942)
- 37) 前田弘邦・小林喜平: 内地落葉松の亜硫酸蒸解における樹脂の蒸解妨害作用に及ぼす蒸解液浸透の影響に就いて (V), 工業化学雑誌, 45, pp. 809~812, (1942)
- 38) 前田弘邦・小林喜平: 内地落葉松の亜硫酸蒸解における心材多糖類の蒸解に及ぼす影響と水抽出の効果 (VI), 工業化学雑誌, 45, pp. 812~815, (1942)
- 39) MALISKIN, K.N. and V.S. KOLOTKOV: Preparation of chemical-mechanical pulp in a semiindustrial installation. Celuloza hirtie (Bucharest), 6, pp. 272~277, (1957)
- 40) 右田伸彦・中野準三・五百蔵泰二: 落葉松心材色素の亜硫酸蒸解に及ぼす影響 (I), パルプ紙工誌, 5, pp. 399~401, (1951)
- 41) 右田伸彦・中野準三・酒井 勇・石井彰一: 落葉松心材色素の亜硫酸蒸解に及ぼす影響 (II), パルプ紙工誌, 6, pp. 676~680, (1952)
- 42) 右田伸彦・中野準三・玉井兎也・沼野金治: 落葉松心材の抽出成分の亜硫酸法蒸解に及ぼす影響 (III), 日本林学会誌, 27, pp. 448~451, (1955)
- 43) 三浦伊八郎・神田 孝: カラマツの蒸解試験, 日本林学会誌, 26, pp. 195~197, (1944)
- 44) 三宅保雄・高島藤順: 北海道産並びに信州産カラマツ (*L. leptolepis* GORDON) の仮導管長について, 日本林学会誌, 26, p. 1 (1944)
- 45) 森岡 勇: 北海道及び樺太産製紙用木材繊維素に関する研究, 札幌農林学会報, 30, pp. 1~16, (1915)
- 46) 森岡 勇, 近藤 進: 朝鮮, 満州及び樺太産製紙用木材繊維素, 日本林学会誌, 9, pp. 1~6, (1921)
- 47) 永田美之介・北尾弘一郎・館 勇: 心材フラボノイドのポーラログラフ的研究 (III), 亜硫酸によるジヒドロケルセチンのケルセチンへの酸化, 木材学会誌, 6, pp. 233~237, (1960)
- 48) 中島 肇・山崎慶一・谷 肇: 北洋材 RGP の操業試験, 紙パ技協誌, 19, pp. 369~376, (1965)
- 49) 並木伸夫: RGP について, 紙パ技協誌, 19, pp. 363~368, (1965)
- 50) 西田屹二・深水徳一・羽島秀雄: 満州産木材の化学的研究 (I), 吉林省松花江流域産木材の組成分, 日本林学会誌, 7, pp. 378~387, (1935)
- 51) 西田屹二・羽島秀雄・深水徳一: 木材の化学的研究 (III), 満州産主要針葉樹材の組成分に就いて, 繊維素工業, 12, pp. 48~52, (1936)
- 52) 西田屹二・渡部常樹・和田 彊: 木材の化学的研究 (XIV), カラマツ材の高濃度亜硫酸蒸解について, 人絹界, 9, pp. 572~578, (1941)
- 53) 西田屹二・渡部常樹: 木材の化学的研究 (XV), カラマツパルプの漂白について, 人絹界, 9, pp. 579~580, (1941)
- 54) 西田屹二・渡部常樹・秋吉邦一郎: 落葉松心材中の特殊フェノール性物質の亜硫酸蒸解阻害作用について, 第59回日本林学会大会講演要旨, pp. 286~288, (1951)
- 55) 西田屹二・窪田 穰・渡部常樹: 落葉松の心辺材別硫酸リグニンについて, 第59回日本林学会大会講演要旨, pp. 288~289, (1951)
- 56) 西田屹二・伊藤博之・近藤民雄: カラマツ心材色素 d-ゲルチリンに就いての研究, パルプ紙工誌, 6, 4, pp. 2~4, (1952)
- 57) 軒原栄三: サルファイト蒸解の研究 (VII), カラマツのアンモニア及びソーダペースサルファイト蒸解と精製人絹パルプについて, 紙パ技協誌, 10, pp. 342~347, (1956)
- 58) 軒原栄三・田中竜三: サルファイト蒸解の研究 (IX), 各種浸透強化策を加味せる Ca ペースサル

- ファイト蒸解による落葉松心材の蒸解成績の向上について、紙パ技協誌, **11**, pp. 116~121, (1957)
- 59) 軒原栄三・田中竜三・野本弘明: サルファイト蒸解の研究 (X), 落葉松心材の難蒸解性機構検討の一実験, 紙パ技協誌, **12**, pp. 233~238, (1958)
- 60) 小原亀太郎・野原栄一・岡田金正: パルプ材としてのカラマツの研究 (I), 人絹界, **9**, pp. 280~289, (1941)
- 61) 小原亀太郎・野原栄一・岡田金正: パルプ材としてのカラマツの研究 (II), 人絹界, **9**, pp. 335~340, (1941)
- 62) 鴛淵武雄・溪 正夫・種村岩美: 満州産落葉松を原料とするパルプ製造 (I), 繊維の形態的研究, 工業化学雑誌, **44**, pp. 1053~1055, (1941)
- 63) 鴛淵武雄・溪 正夫・種村岩美: 満州産落葉松を原料とするパルプ製造 (II), 亜硫酸塩法によるパルプ蒸煮試験, 工業化学雑誌, **44**, pp. 1055~1056, (1941)
- 64) 鴛淵武雄: 満州産落葉松パルプ, 人絹界, **10**, pp. 1157~1164, (1942)
- 65) 鴛淵武雄・種村岩美: 満州産落葉松を原料とせるパルプ製造 (III), ソーダ法並びに硫酸塩法による蒸煮研究, 工業化学雑誌, **46**, pp. 140~142, (1943)
- 66) 志方益三・馬鐘国: 樺太産樹材の化学的研究 (IV), 人絹パルプ用材としての樺太産落葉松の研究, 人絹界, **2**, pp. 51~52, (1934)
- 67) 志方益三・馬鐘国, 人絹用パルプ用材及び人絹用パルプの研究 (III), 樺太産, 内地産及び満州産カラマツの化学成分, 繊維素工業, **10**, pp. 148~150, (1934)
- 68) 志方益三・馬鐘国: 人絹用パルプ用材及び人絹用パルプの研究 (IV), 樺太産, 内地産カラマツの蒸煮試験, 繊維素工業, **10**, pp. 150~155, (1934)
- 69) 志方益三・山根元雄・金判述: 満洲国産木材を原料とする pulp の研究 (V), 興安嶺産ダフリカカラマツの化学成分並びに蒸解試験, 日本農芸化学会誌, **15**, pp. 542~546, (1939)
- 70) STONE, J.E. and L.F. NICKERSON: The pulping of mechanically treated wood, I. Crushed soft wood. Pulp, Paper, Mag. Can., **59**, pp. 165~173, (1958)
- 71) 高松孝一: 落葉松のパルプ化. パルプ紙工誌, **4**, pp. 10~16, (1950)
- 72) 鶴見邦四郎: 樺太産落葉松よりクラフトパルプ製造工場試験報告, 人絹界, **9**, pp. 135~143, (1941)
- 73) 上田嘉助・大田豊治: 木材化学研究 (XI), カラマツの化学成分, 繊維素工業, **14**, p. 94, (1938)
- 74) 上田嘉助・根布貞一: 木材化学研究 (XIII), 朝鮮カラマツの化学成分, 繊維素工業, **15**, p. 211 (1939)
- 75) YUREVA, M.K. and N.I. NIKITIN: Sulfite pulping of *Larix dahurica*. Trudy Inst. Lesa, Akad. S.S.S.R. Izuchenie Khim. Sostava Drevesny Daurisk. Listvennitsy, **45**, pp. 103~135, (1958)
- 76) 渡部常樹: 木材の化学的研究 (XXXII), パルプ化難易の基礎的研究 (VI), 内地カラマツの材質による蒸解機構の相異とその阻害作用との関係 (その1), 人絹界, **11**, pp. 376~391, (1943)
- 77) 渡部常樹: 落葉松中の多糖類の初期過程における蒸解様相について, 第59回日本林学会大会講演要旨, p. 289, (1951)
- 78) 渡部常樹: 内地落葉松の黒煮に就いて (I), 内地落葉松の心, 辺材別の蒸解機構の相違に及ぼす気乾の影響について, 九州大学農学部学芸雑誌, **12**, pp. 185~200, (1952)
- 79) 渡部常樹: 内地落葉松の黒煮に就いて (II), 落葉松蒸解中の亜硫酸の変化について, 九州大学農学部学芸雑誌, **12**, pp. 201~211, (1952)
- 80) 渡部常樹: 内地落葉松の黒煮に就いて (III), 落葉松黒煮現象の蒸解初期に於ける機構について, 九州大学農学部学芸雑誌, **12**, pp. 213~223, (1952)
- 81) 渡部常樹: 内地落葉松の黒煮に就いて (IV), 落葉松黒煮現象の蒸解末期における機構に就いて, 九州大学農学部学芸雑誌, **12**, pp. 335~342, (1952)

- 82) 渡部常樹：内地落葉松の黒煮に就いて (V)，落葉松心辺材の差異による非纖維素物質の蒸解反応速度の比較より，心材の蒸解困難，気乾の蒸解効果に関する考察，九州大学農学部学芸雑誌，12，pp. 343~353，(1952)
- 83) 渡部常樹：内地落葉松の黒煮に就いて (VI)，落葉松の心辺材別の差異による纖維素の蒸解反応速度の比較より，心材の蒸解困難，気乾の蒸解効果並びに心材纖維素の水化機構等に関する考察，九州大学農学部学芸雑誌，12，pp. 355~362，(1952)
- 84) 渡部常樹：内地落葉松の黒煮に就いて (VII)，落葉松の心辺材別の差異による蒸解液，亜硫酸濃度の減少速度による考察，九州大学農学部学芸雑誌，14，pp. 85~100，(1953)
- 85) 渡部常樹：内地落葉松の黒煮に就いて (VIII)，落葉松の心辺材別の蒸解初期過程に於けるガラクトンの差異について，九州大学農学部学芸雑誌，14，pp. 101~107，(1953)
- 86) 渡部常樹：内地落葉松の黒煮に就いて (IX)，内地落葉松の心辺材別亜硫酸蒸解反応速度の比較より，心材の蒸解困難並びに気乾の蒸解効果に関する考察 (1)，九州大学農学部学芸雑誌，14，pp. 109~122，(1953)
- 87) 渡部常樹：内地落葉松の黒煮に就いて (X)，落葉松の心辺材別亜硫酸蒸解反応速度の比較より，心材纖維素の水化並びに気乾の蒸解効果に関する考察 (2)，九州大学農学部学芸雑誌，14，pp. 123~131，(1953)
- 88) 渡部常樹：内地落葉松の黒煮に就いて (XI)，落葉松の亜硫酸蒸解反応速度より，心材の蒸解困難，心材パルプ中の纖維素の水化並びに気乾に及ぼす蒸解効果等に関する考察，九州大学農学部学芸雑誌，14，pp. 132~145，(1953)
- 89) ZAISTSEVA, A.F., I.P. FEDORISKCHEVA, S.D. ANTONOVSKII and N.I. NIKITIN: Kraft pulp from Daurisk larch. Bumazh. Prom., 30, pp. 9~12, (1955)
- 90) ZAISTSEVA, A.F. and I.P. FEDORISKCHEVA: The bleaching of kraft pulp from Daurisk larch. Bumazh, Prom. 30, pp. 9~11, (1955)
- 91) ZAISTSEVA, A.F.: Some data on bleaching of sulfate pulp from Larix dahurica. Trudy Inst. Lesa, Akad. Nauk. S.S.S.R. Izuchenie Khim. Sostava Drevesiny Dauriske Listvennitsy, 45, pp. 79~84, (1958)
- 92) ZAISTSEVA A.F.: Production of sulfite rayon pulp from larch. Trudy Inst. Lesa, Akad. Nauk S.S.S.R., Listvennitsy, 45, pp. 61~69, (1958)

Studies on the Sulfate Pulp of Japanese Larch

Fumihiko KIKUCHI

(Résumé)

It is difficult to obtain good pulp from larch wood by the conventional Cabase sulfite process; the pulp obtained is yellow under the influence of extractives of heartwood. It is not difficult to cook by sulfate process. However, even with this process, larch wood gives relatively low yield in pulping, and resultant pulp is difficult to bleach.

This paper presents experimental results on the sulfate cooking and bleaching of Japanese larch wood (*Larix leptolepis* GORDON).

The results are summarized as follows:

1) The larch wood was relatively high in hot water solubles and low in alpha-cellulose comparing with the wood of red pine and Sugi wood.

2) The fiber length and diameter of the larch pulps were smaller respectively than those of red pine wood.

3) The yield of sulfate pulps from larch wood was lower than pulps from red pine ; however, the Roe numbers were higher than those of red pine.

4) The strength of unbleached and bleached larch sulfate pulps were inferior in the tear factor, but other strength properties were similar to those of red pine.

5) The pulps from larch heartwood with low Roe number gave relatively high brightness by bleaching procedure. The brightness of bleached pulps was improved by hot water extraction of wood sample before cooking.