

南洋材の高収率パルプ化に関する研究 : I. 中性亜硫酸塩セミケミカルパルプ化について

著者	北川 謙治, 金崎 泰一
雑誌名	鹿児島大学農学部學術報告=Bulletin of the Faculty of Agriculture, Kagoshima University
巻	25
ページ	57-63
別言語のタイトル	Studies on the High-yield Pulping of Tropical Woods : I. On the Neutral Sulfite Semi Chemical Pulping
URL	http://hdl.handle.net/10232/2366

南洋材の高収率パルプ化に関する研究

I. 中性亜硫酸塩セミケミカルパルプ化について

北川 謙治・金崎 泰一*

(昭和49年8月29日受理)

Studies on the High-yield Pulping of Tropical Woods

I. On the Neutral Sulfito Semi Chemical Pulping

Kenzi KITAGAWA and Yasuichi KANASAKI

(Laboratory of Forest Products Chemistry)

緒 言

昭和48年度の木材の輸入量は、総需要の50%を越え、その輸入外材中いわゆるラワン材と呼ばれるものは、40%以上となっている¹⁾。

ラワン材はその多くが製材、合板用として使用され、パルプ材としてはほとんど使用されていない。その理由としては、ラワン材をパルプ化するさいに経験される樹脂障害、道管障害、低強度あるいは特定樹種にみられる漂白困難などが挙げられている²⁾。最近のラワン材の低質化は、このような困難性をさらに一段と深めているものと思われる。

しかし原木事情の逼迫から、その多くを海外に求めなければならないわが国としては、豊富な南洋材の利用、とくに製材時の廃材の利用などが期待されることは論をまたない。

南洋材が持つさまざまな問題点の中で、強度とくに段ボール中しん用セミケミカルパルプの強度特性について、試験結果が公けにされたものはほとんどない³⁾。そこで数種の南洋材について、中性亜硫酸塩蒸解を行なって、得られたパルプの強度特性を明らかにし、その低強度を改善することを目的として基礎的な知見を得ようとした。ここでは主として、この為の蒸解条件の検討を行なった。

実 験

1 供試木材

東南アジアで生産される木材として代表的なフタバガキ科(Dipterocarpaceae)に属する樹種から、White lauan (Pentacme), Red lauan (Shorea), Lumbor

(Shorea), Apitong (Dipterocarpus), Palosapis (Anisoptera), Kapur (Dryobalanops) の6種類と、比較試料として国産広葉樹シデ (Carpinus), シラカバ (Betula), シイ (Castanopsis) の3種類を選定した。

2 各樹種のNSSCP化

中性亜硫酸塩セミケミカル蒸解は、段ボール中しん原紙用パルプを得ることを目的として行なった。蒸解液は Na_2SO_3 の添加率を Na_2CO_3 換算で、絶乾チップに対し15%、緩衝剤として、蒸解液の最終 pH が 7.5~8.0 附近になるように、あらかじめ予備試験で求めた量の Na_2CO_3 を添加した。

蒸解曲線は 120°C で 90 分滲透期間をおき、最高温度 180°C まで上昇させた。目標パルプ収率を約 70% として蒸解条件を設定した。蒸解後のチップは充分水洗したのち、実験室用ラフィネーターで粗砕—精砕を行なった。

2.3 過酢酸パルプ化

マッチの軸状に細砕したチップに、30%過酸化水素と等容量の無水酢酸を混合して調製した20%濃度の過酢酸を加え、島田ら⁴⁾の方法に準じて、液比を 10:1、最高温度を 90°C に保ち、チップの中心部がほぼ白色になるまで蒸解を行なった。蒸解後のパルプは充分水洗後未蒸解物を選別して過酢酸パルプとした。

4 蒸解条件を異にするNSSCP化

蒸解度の異なる中性亜硫酸塩セミケミカルパルプは、南洋材としてアピトン、国産材としてシイ、シデを等量混合したチップを試料とし、蒸解液は Na_2SO_3 と Na_2CO_3 の比が 4:1~7:1 の範囲内で、かつ最終 pH が 7.5~8.0 附近になるように調製し、パルプ収率が 75~60% になるように蒸解条件を設定した。

* 九州大学農学部 (現在三興製紙株式会社)

蒸解液の濃度を変数とした実験は、 Na_2SO_3 の濃度を変数とし、やはり最終 pH が 7.5~8.0 附近になるように Na_2CO_3 を添加した。その他の条件は 2 に準じて行った。

5 木材分析および形態的性質測定

各樹種のチップの一部をウイリイミルで粉碎し、60 mesh を通過、80 mesh に留まる部分を探り、木材分析用試料とした。木材分析は JIS により行なった。アセチル基は加水分解して酢酸として定量した⁶⁾。

材の形態的性質については、マッチの軸状に細砕したチップを Schurz 液で解じよし、木部繊維の長さおよび直径、ルーメン幅の測定を行った。

6 パルプ試験

Roe 価は TAPPI 標準法により測定した。

叩解はボールミルで行ない、フリーネス 400 ml まで叩解し、試験紙葉の調製および諸試験は JIS によって行なった。ただし圧縮試験、こわき試験は 130 gm/m² の紙葉で行ない、こわき試験は Gurleys' Stiffness Tester を使用した。

結果および考察

3.1 NSSCP の性質

南洋材および国産広葉樹材の、中性亜硫酸塩セミケミカル蒸解の諸条件およびパルプの試験結果を Table 1, Table 2 に示す。

南洋材は国産材に較べて緩衝剤としての Na_2CO_3

の消費量が少なく、絶乾チップに対し 15% の Na_2SO_3 を添加すれば、樹種によってはそれだけで充分であり、さらに添加の必要がない。また約 70% の同一収率で比較すれば国産材のものより Roe 価が高い。多くの報告にもみられるように^{7,8)}、南洋材の化学的組成は、広葉樹でも温帯産の針葉樹に近く、リグニンが多くペントーザンが少ない (Table 3) 傾向を示し、国産材に較べて脱リグニンが困難なことは容易に推察しうる。香山⁹⁾ は Roe 価に対して回帰にとり入れられる変数は、t 検定の結果リグニンだけが 1% 水準で有意で、回帰の寄与率は 49.0% と述べており、よくこの結果と符合している。

パルプシートの密度は南洋材 SCP は国産材 SCP の約 70% と低く、香山が密度に対しては灰分、リグニン、ルーメン幅/繊維直径が 1% 水準で有意で、回帰の寄与率は 93.5% と述べている傾向と一致している。

南洋材パルプの裂断長、比破裂強さ、耐折強さは国産材に較べて低く、また樹種間でも差があり、白ラワンは国産材にやや近い値を示すが、赤ラワン、ランボウ、パロサビスがこれに次ぎ、アピトン、カポールと低強度になり、カポールでは半分以下となっている。パルプ強度と木材繊維の形態的特性との関係については、一般に繊維長が密接な関係を持つとされている。パルプのふるい分け試験の結果 Table 2 および繊維長の測定結果 Table 3 からみると、むしろ南洋材の

Table 1. Pulping conditions and properties of semi chemical pulp from various species

Pulping conditions: liquor to wood ratio, 3.7: 1; cooking temperature, 180°C; time of penetration at 120°C, 90 min.

		White lauan	Red lauan	Lumbor	Apitong	Palo-sapis	Kapur	Horn-beam	Birch	
Cooking liquor	Na_2SO_3 (as Na_2CO_3) %	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
	Na_2CO_3 %	0	0	0	1.9	1.0	0.6	2.7	6.6	
	pH, terminal	8.1	8.6	8.5	7.5	8.0	8.0	7.4	8.4	
Time at 180°C'	min	150	150	150	150	150	150	90	90	
Yield	%	70.8	66.7	68.4	68.0	69.8	65.8	68.5	65.8	
Roe number		13.8	17.7	17.4	16.4	14.3	16.7	9.1	9.1	
Evaluation of semi chemical pulps	Basic weight	gm/m ²	55.9	57.2	55.0	57.5	55.8	55.0	55.6	57.3
	Density	gm/cm ³	0.56	0.58	0.55	0.53	0.52	0.45	0.73	0.74
	Breaking enpth	km	5.14	4.77	4.68	3.53	4.13	2.81	5.74	6.56
	Burst factor		3.33	2.71	2.69	2.02	2.37	1.36	3.61	4.26
	Folding endurance(MIT)		280	91	140	130	120	10	1840	4070
	Tear factor		147	91	107	108	114	72	104	96
	Compression factor		17.4	19.1	21.5	17.5	16.0	15.3	16.6	19.0
	Stiffness	mg	1000	899	933	875	956	966	510	593
	Elongation	%	3.2	2.8	3.0	3.3	3.4	2.1	5.1	5.0
	Freeness(CSF)	ml	404	398	402	399	403	399	396	398
	Beating time	min	255	305	210	180	125	205	145	120

Table 2. Fractionation of semi chemical pulp from various species

Size of sieve (mesh)	Rate of fractions							
	White lauan	Red lauan	Lumbor	Apitong	Palosapis	Kapur	Hornbeam	Birch
~ 16	20.4	15.2	3.4	11.4	27.5	6.8	0.5	2.4
16 ~ 24	51.6	51.0	57.5	53.7	36.8	58.7	40.0	57.0
24 ~ 42	20.3	22.9	28.6	22.8	17.1	23.5	46.0	32.2
42 ~ 80	3.1	3.5	5.8	4.4	3.8	4.1	6.3	4.7
80 ~	4.6	7.4	4.7	7.7	14.8	6.9	7.2	3.7

Table 3. Morphological properties and chemical components of wood samples

	White lauan	Red lauan	Lumbor	Apitong	Palosapis	Kapur	Hornbeam	Birch
Fiber length μ	1690	1650	1670	1880	1990	1480	1460	1280
Fiber diameter μ	25	26	23	27	27	26	24	25
Cell wall thickness μ	1.7	2.8	3.1	6.2	3.0	6.5	2.7	2.5
Solubility in alcohol-benzene %	2.3	2.6	4.2	4.0	1.2	1.8	2.7	1.1
Total cellulose %	53.2	52.6	50.4	52.0	56.1	52.6	56.0	57.2
Lignin %	27.3	27.7	27.8	29.3	27.2	32.8	20.3	20.4
Pentosan %	15.1	14.8	15.3	14.8	16.9	12.7	22.1	25.6
Acetyl radical %	1.9	2.3	1.6	1.8	1.8	1.0	1.9	2.1

All results are based on oven dry wood.

方が繊維長は優れていると言える。にもかかわらず低強度なのは、守屋¹⁰⁾が南方産広葉樹 KP について、これらの強度とルーメン幅/繊維幅に高い正の相関関係(相関係数 0.85~0.8)があると述べているように、中性亜硫酸塩セミケミカルパルプにおいても、同じ傾向が存在することを示している。さらに形態的特性だけでなく、とりわけ耐折度が極端に低い値を示すのは、今村¹¹⁾の報告にみられるように、リグニンの影響が大きいものと思われる。

繊維長/繊維幅が主要な因子となる比引裂き強さや、繊維幅に対するルーメン幅の比が小さい円型の繊維は、繊維の内外層の圧縮や伸長に対する能力が大きいと守屋¹⁰⁾が述べているように、南洋材の比引裂き強さ、比圧縮強さは国産材の数値と同じか、やや高い程度であり、剛度ではとりわけ約2倍という高い値を示している。

このように南洋材は膜壁が厚いと言う形態的な特性に、高リグニンという化学的組成が併せ加って、剛性は高いが比破裂強さなどの弱いパルプを生成したと推定される。しかし段ボール用中しん原紙では、JISで規定されている強度は破裂強さが主体となっている。しかし最終製品の段ボール箱の圧縮強さの推測式として、Kellicutt 式に Ring crush 値が取り入れられ

ていることから分るように、圧縮強さあるいは剛度も無視することはできない。この点からは、南洋材は一般紙用よりはむしろ段ボール中しん用として適当であると云い得る。

2 過酢酸パルプの性質

南洋材セミケミカルパルプの破裂強さなどが弱い原因としては、さきに述べたように形態的な特性と、化学的組成とが併せ加った結果として説明される。この両者の影響を分離して考察するために、脱リグニンを充分に行なった過酢酸法によるパルプについて、強度の比較を行なった。南洋材としては比較的国産材に近い値を示す白ラワン、および低強度のアピトン、カポールを試料とした。蒸解条件およびパルプの試験結果を Table 4 に示す。

裂断長、比破裂強さはシデの場合、過酢酸パルプ(PAP)は中性亜硫酸塩セミケミカルパルプ(SCP)より40%位増加するが、南洋材では70~90%増加するので、シデとの差が小さくなり白ラワンはシデよりも強いPAPを与える。

比引裂き強さはシデ、白ラワンPAPはSCPより約20%低下するが、アピトン、カポールは増加し、とくにカポールでの増加がいちじるしい。したがってシデPAPより南洋材PAPは50~60%高い値を示

Table 4. Pulping conditions and properties of peracetic acid pulps
 Pulping conditions: liquor to wood ratio, 10:1; cooking
 temperature, 90°C; peracetic acid concentration, 20%

	White lauan	Apitong	Kapur	Horubeam
Time at 90°C	70	70	65	50
Yield	56.7	54.4	51.7	58.4
Basic weight	56.4	57.4	57.5	58.0
Density	0.75	0.62	0.57	0.82
Breaking length	8.82	6.20	5.32	7.78
Burst factor	5.80	3.80	3.06	5.19
Folding endurance (MIT)	2910	1430	430	1500
Tear facto	124	134	127	84
Compression factor	22.4	23.8	22.2	22.5
Stiffness	658	816	891	620
Elongation	5.0	3.7	3.5	4.3
Freeness(CSF)	394	392	398	392
Beating time	80	40	50	45

している。

PAP と SCP の剛度を比較するとシデはやや増加し、南洋材では 10~30% 低い。そのために南洋材 PAP とシデ PAP との差は接近し、10~40% シデより上回る程度に低下している。

比圧縮強さはシデ、南洋材とも PAP は SCP より 30~50% 高い値を示している。

このように過酢酸パルプはセミケミカルパルプに比べて強度因子の多くが向上し、南洋材 PAP は国産材 PAP と比圧縮強さは優劣がなく、比破裂強さなどは相当に改善されている。このことからパルプ強度に繊維の形態的要因も重要であるが、脱リグニンを選択的にすすめる、いいかえれば蒸解条件を適切にコントロールすることにより、南洋材の低強度を改善し得ることを知ることができる。

3 蒸解条件の異なるパルプの性質

パルプの強度に影響をおよぼす蒸解条件としては、薬液濃度、液比、*pH*、蒸解温度、蒸解時間、浸透時間などが挙げられる。高歩留り蒸解でできるだけ多量のリグニンを溶出させると同時に、ヘミセルロースの分解をできるだけ少なくするために効果的な最高温度は、170~180°C とされているので、本実験では最高温度は 180°C に固定した。中性亜硫酸ソーダと緩衝剤の比率は、一時非常に重要なものと考えられ、未晒用には 4:1 が適するといわれたが、その後パルプの品質にとってはむしろ二義的なものとみなされるようになった¹²⁾。そこで最終 *pH* が 7.5~8.0 となるよう

に、適宜炭酸ソーダの添加量を加減した。

本実験で取り上げた因子としては、 Na_2SO_3 の濃度、脱リグニンの程度すなわち Roe 価、および結束の少い均一なパルプをつくるために、最も大切な因子と考えられている浸透時間の 3 つについて検討を行なった。結果を Table 5, Table 6, Table 7 に示す。

浸透時間は長くなるにつれて耐析強さ、比引裂き強さがやや増加するほかは変化がみられなかった。120°C までに 60 分、120°C で薬液浸透後、180°C に到達するのに 40 分という蒸解曲線でアピトン蒸解した場合、パルプの強度はほとんど浸透期間とは関係がない。つまり浸透期間をおく必要はないと言えよう。

蒸解液の Na_2SO_3 の濃度が高くなると、剛度には変化がないが比破裂強さ、比圧縮強さなどすべての強度が増加する。Dorland ら¹³⁾ が Na_2SO_3 の濃度が 60~65 gm/l で、蒸解温度 170°C の場合、ペントーザンの溶出は最低値を示す一方リグニンの溶出は良好であり、パルプの破裂強さはかなりの高さに達すると述べていることと一致し、効果的に脱リグニンを進めることにより、2 で述べたように高い強度のパルプを得ることができるものと思われる。

また収率 75~60% の範囲では蒸解がすすむと、アピトン、シイ、シデとも比破裂強さ、比引裂き強さは向上するが、比圧縮強さは関係がなく、脱リグニンが進むとともに剛度は低下する。ただ形態的要因の影響を強くうけるアピトンには低下はみられない。各 Roe

Table 5. Influence of cooking degree on properties of semi chemical pulps
Pulping conditions: : liquor to wood ratio, 4: 1; cooking temperature, 180°C; time of penetration at 120°C, 90 min.

		Apitong			Pasania, Hornbeam (1 : 1)		
		A - 1	A - 2	A - 3	S - 1	S - 2	S - 3
Cooking liquor	Na ₂ SO ₃ (as Na ₂ CO ₃) gm/l	34.4	34.4	41.3	32.1	38.5	42.4
	Na ₂ CO ₃ gm/l	5.7	5.7	6.9	8.0	9.6	10.6
	pH, terminal	8.2	7.3	8.2	7.0	7.5	8.0
Time at 180°C min		40	120	300	20	60	210
Yield		70.1	66.7	59.3	75.1	68.6	61.3
Roe number		19.5	15.9	13.7	15.0	14.1	10.1
Evaluation of semi chemical pulps	Basic weight gm/m ²	52.3	56.6	56.5	56.7	57.3	53.9
	Density gm/cm ³	0.44	0.47	0.51	0.63	0.69	0.72
	Breaking length km	2.85	3.13	3.45	4.58	5.40	6.30
	Burst factor	1.42	1.54	2.04	2.56	3.23	3.80
	Folding endurance (MIT)	14	23	61	260	840	1670
	Tear factor	83	94	108	62	66	72
	Compression factor	13.7	16.7	14.3	20.2	19.6	19.9
	Stiffness mg	765	881	721	700	647	567
	Elongation %	2.2	2.5	3.3	2.9	3.6	4.3
	Freeness(CSF) ml	397	399	402	406	405	401
	Beating time min	180	170	210	60	75	65

Table 6. Effect of cooking liquor concentration on properties of semi chemical pulps from Apitong
Pulping conditions: liquor to wood ratio, 4:1; cooking temperature, 180°C; time of penetration at 120°C, 90 min.

Cooking No.		A - 4	A - 5	A - 6	A - 7
Cooking liquor	Na ₂ SO ₃ (as Na ₂ CO ₃) gm/l	30.0	40.0	50.0	60.0
	Na ₂ CO ₃ gm/l	10.8	5.3	0	0
	pH, terminal	7.3	7.5	8.1	8.2
Time at 180°C min		160	150	140	130
Yield		70.2	68.0	65.4	64.6
Roe number		17.5	16.4	14.2	15.4
Evaluation of semi chemical pulps	Basic weight gm/m ²	55.5	57.5	57.3	56.5
	Density gm/cm ³	0.51	0.53	0.53	0.52
	Breaking length km	3.47	3.57	4.25	4.44
	Burst factor	1.95	2.02	2.32	2.37
	Folding endurance (MIT)	120	130	100	290
	Tear factor	107	108	119	125
	Compression factor	16.5	17.5	17.5	22.3
	Stiffness mg	925	875	915	1000
	Elongation %	2.0	3.3	2.3	2.4
	Freeness (CSF) ml	401	399	401	403
	Beating time min	205	180	155	125

Table 7. Effect of penetration period on properties of semi chemical pulps from Apitong

Pulping conditions: liquor to wood ratio, 4: 1; cooking temperature, 180°C time at 180°C, 150 min.; chemical in liquor, Na₂ SO₃ (as Na₂CO₃) 40gm/l, Na₂ CO₃ 5.3 gm/l.

Cooking No.		A - 8	A - 9	A - 5	A - 10
Time at 120°C	min	30	90	150	210
pH, terminal		7.2	7.5	7.5	7.3
Yield		67.8	64.9	68.0	67.9
Roe number		17.1	16.5	16.4	17.5
Basic weight	gm/m ²	57.9	57.4	57.5	57.2
Density	gm/cm ³	0.50	0.51	0.53	0.52
Breaking length	km	3.57	3.51	3.53	3.55
Burst factor		2.00	1.99	2.02	2.17
Folding endurance (MIT)		83	87	130	160
Teap factor		103	110	108	120
Compression factor		15.5	19.0	17.5	15.9
Stiffness	mg	925	990	875	877
Elongation	%	3.2	2.3	3.3	2.9
Freeness (CSF)	ml	396	403	399	403
Beating time	min	180	180	180	185

価のパルプ蒸解は最底必要量の Na₂ SO₃ で実験を行なったが、Na₂ SO₃ 濃度の結果から明らかなように、この因子が強く働き段ボール用中しん原紙用としてはRoe価よりも、むしろ Na₂ SO₃ の濃度の影響の方が大きいと結論されよう。

摘 要

南洋材を段ボール用中しん原紙用として、中性亜硫酸塩セミケミカル蒸解した場合、強度的に劣るパルプが得られるといわれるので、南洋材として白ラワン、アピトンなど6種類を選び、国産材との比較を行なった。

1. 裂断長、比破裂強さなどの一般的な強度的性質については、南洋材は国産材に較べて劣っており、なかでは白ラワンがやや優れており、カポールが最も低強度であった。

2. 中しん原紙に比較的必要とされる剛度、圧縮強さについては、南洋材は繊維の膜壁が厚いと言う形態的な特性に加えて、国産材の針葉樹材に匹敵する高リグニン含有率のために、高い値を示した。

3. 過酢酸法によりホロセルロースパルプを調製し、強度試験を行なった結果から、選択的にリグニンを除去すれば、形態的要因による欠点を補い、低強度を改善し得ることを知った。

4. 中性亜硫酸塩セミケミカル法で南洋材にとって最も好ましい蒸解条件は、薬液の Na₂ SO₃ の濃度を 60 gm/l 位に高くすることが、リグニンをある程度まで除去しようとして Roe 価を下げて収率を低下させるよりも、すべての強度の面からみてより効果的であることを知った。

本実験を行なうにあたって、種々御指導下さいました九州大学農学部近藤民雄教授と、南洋材チップを御寄贈下さいました三興製紙株式会社に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 農林省統計情報部：農林水産統計速報49-1501.
- 2) 香山 彊：熱帯林業，No. 21, 7-16 (1971).
- 3) 田山，稲永，石川：紙パ技協誌，6, 359-368 (1952).
- 4) A. Mottet: Svensk Papperstidn., 66, 521-525 (1963).
- 5) 島田，河野，近藤：紙パ技協誌，21, 151-156 (1967).
- 6) 東京大学農学部：林産化学実験書，産業図書 106.
- 7) 香山 彊：紙パ技協誌，22, 175-189 (1968).
- 8) M. R. Monsalud, P. V. Bawagan and J. O. Escolano: Tappi, 48, 304-308 (1968).
- 9) 香山 彊：紙パ技協誌，22, 581-590 (1968).

- 10) 守屋正夫：紙パ技協誌，**21**，141～150 (1967). 143
11) 今村力造：繊維学誌，**8**，539～544 (1952). 13) R. M. Dorland, R. A. Leask : Pulp Paper
12) 右田・米沢・近藤：木材化学下巻，共立出版 Mag. Can. **55**，258～262 (1954).

Summary

It has been said that the corrugating medium produced from the tropical woods such as Lauan, Apitong, Kapur and so on, by the NSSCP-process is more vulnerable than that produced from the hard woods in Japan (J. L).

Therefore, comparison regarding the tensile strength, ring crush strength and so on, between the pulps from the tropical woods and those from J. L has been made in the present report.

The general strength of pulp from the tropical wood is only 50 to 90 % of that from the J. L.

Furthermore, the conditions for cooking concerning the penetration-period, concentration of cooking-liquor and cooking-degree have been investigated for the purpose of obtaining the highest strength of pulp. It was found that the most effective way was to raise the concentration of Na_2SO_3 .

The strength of holocellulose prepared by peracetic acid was compared for the purpose of ascertaining the reason why the pulp from the tropical wood is more vulnerable than that from J. L.