

アカマツ材のパルプに関する研究

VIII 硫化ソーダと苛性ソーダとの木材蒸解作用における
差異について

幡 克 美

Studies on the pulp of "Akamatsu" (*Pinus
densiflora* Sieb. et Zucc.) wood.VIII Differences of the digesting action of sodium
sulphide on the wood in comparison
with that of sodium hydroxide.

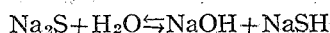
By

Katsumi HATA

Laboratory of chemical technology of forest products.

著者は第六報(1)において、蒸解液中のNaOHとNa₂Sとの比、蒸解温度並びに蒸解時間等を種々変え、硫酸塩法でパルプ製造試験を行い、その結果、同一純度のパルプを得る場合には、蒸解液の組成が同じであれば、低温長時間蒸煮より、高温で短時間蒸煮する方が高収率であること、ソーダ法よりも硫酸塩法による方が、リグニンの除去が容易であり、繊維素の損傷も少くて、技術的にすぐれていることなどを述べた。

その場合、硫化ソーダは水中にて



の如く解離し、こゝに生ずるNaOHのみが木材の蒸解に役立つものとして、木材に対するアルカリ添加率を計算したのであるが、アルカリ中のNa₂Sの量が多い程生成パルプの純度が高く、同一アルカリ添加率では、Na₂Sの木材蒸解力が、NaOHより大であることが、全蒸解試験を通じて、明瞭に認められた。この事実は、已に諸家(2)(3)により指摘されており、C. Kullgren(4)は、Na₂Sより生ずるNaSHがリグニンと硫黄との化合物を作り、リグニンを溶出しやすくするのであらうと説明し、また右田博士(5)はヒノキ間伐材を、NaOH液、Na₂S液、Na₂SとNaOHとの混合液、NaSHとNaOHとの混合液、NaSH溶液、などにて蒸解し、NaOH液の蒸解力は、Na₂S液にはるかに及ばないが、NaOHにNaSHを加えた液の蒸解力は、Na₂Sと殆んど同程度であつたということより、NaSHの木材蒸解に対する間接的速進効果を考え、NaSHにより生成したリグニンの硫黄化合物は、おそらく、もとのリグニンよりもNaOHに対する溶解度が大であらう、と推定されている。

著者は、硫化ソーダ及び苛性ソーダの木材蒸解力における比較、並びに、各試薬で蒸解して得たパルプ中に残存するリグニン、及蒸解廃液より分離したリグニンのNaOHに対する溶解性、CH₃O-基及硫黄の含有量、などに関して実験し、その結果について若干考察した。

この研究を行うに当たつて、御懇初な御指導を賜つた、京都大学農学部館博士の御厚情に対し謝意を表し、また実験中よく助力した、当研究室の十河村男、佐々木富子両氏の労に対し感謝する。

I 実 験

1、蒸解力の比較試験

NaOHとNa₂Sとを単用し、木材に対するアルカリ添加率を種々かえて、蒸解試験を行い、生成パルプを分析比較した。

(a) 蒸 解

原料は第6報(1)と同じ材で、これを2mm×4mm×20mm位のチップとなし、4本の鋼鉄製試験管に入れ、表1の蒸解條件で、21鋼鉄製オートクレーブ中で蒸煮し、同時に蒸解した4個の収量を平均して収率

を求めた。

表1 蒸解条件並びにパルプ収率

蒸解 番 號	試薬	チップに 対する NaOH 添 加 率 ※	チップ 絶乾量	試薬添 加 量	蒸 解 液 量	最 高 温 度	最高温 度到達 時 間	最高温 度蒸煮 時 間	100°C 迄の冷 却時間	パルプ 収 率	ジ ー バー價	繊維の 解離性 ※ ※
No. 1	NaOH	25.0 %	30 g	7.5 g	130 cc	170±2 °C	56 minute	4.5 hour	55 minute	40.8 %	97	+
2	〃	30.0	〃	9.0	〃	〃	57	〃	50	37.7	58	++
3	Na ₂ S	12.5	〃	7.3	〃	〃	62	〃	54	54.0	100以上	-
4	〃	15.0	〃	8.8	〃	〃	56	〃	60	51.0	99	+
5	〃	17.5	〃	10.2	〃	〃	55	〃	62	49.3	93	++
6	〃	20.0	〃	11.7	〃	〃	58	〃	55	43.5	61	++
7	〃	22.5	〃	13.2	〃	〃	60	〃	57	40.1	52	++
8	〃	25.0	〃	14.6	〃	〃	57	〃	59	39.8	35	++

※ Na₂Sは水中にて

$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaSH}$ の如く解離しこのNaOHが

蒸解に役立つものとして計算した。

※※ - : 解離困難

+ : 〃 可能

++ : 〃 容易

(b) パルプの分析

パルプの分析は第5報(6)でのべた方法に準じて行い、ジーバー價は、試料5gに有効塩素0.3gを含有し、 $\frac{N}{10}$ NaOHの10ccに相当する塩基度を有する漂白粉溶液と、水100ccとを加え、20°Cにて1hr. 処理後、濾液50ccを $\frac{N}{10}$ As₂O₃で滴定し、常法によつて計算した。分析の結果は前表及次表に示す通りである。

表2 パルプの化学的組成

蒸 解 番 號	パ ル プ の 化 学 的 組 成						リグニン 除 去 率 ※ L	纖維素消失率 ※ C	$\frac{L}{C}$
	灰 分	アルコー ル・ベン ゼン抽出 物	全 纖 維 素	全纖維中 素 α	リ グ ニ ン	ペン ト ーザン			
No. 1	0.86 %	0.23 %	84.7 %	75.1 %	8.8 %	8.0 %	87.1 %	37.4 %	2.3
2	0.73	0.19	92.5	73.9	3.8	7.3	94.8	36.8	2.6
3	0.93	0.47	77.9	85.2	17.8	9.5	65.3	23.7	2.8
4	0.92	0.30	82.1	84.1	13.2	8.8	75.6	24.1	3.1
5	0.92	0.26	84.2	83.9	9.7	8.2	82.7	24.8	3.1
6	0.90	0.25	91.8	80.5	4.5	7.9	92.9	27.6	3.4
7	0.84	0.28	92.6	79.7	2.8	7.5	96.0	32.7	2.9
8	0.85	0.21	93.5	76.8	1.8	7.0	97.4	32.5	3.0

※ 原料中の纖維素及リグニンの絶対量と、蒸解により溶出された纖維素及リグニンの絶対量との比

2. 蒸解廃液及パルプ中の変質リグニンの性質に関する実験

各試薬で蒸解して得たパルプ中に残存するリグニン並びに蒸解の廃液より分離したリグニンの、CH₃O-基、硫黄含有量及NaOH液に対する溶解性を比較した。

(a) 実験用パルプの製造

アカマツ材鋸削(約20~60Mesh)を、アルコール・ベンゼン抽出後オートクレフで表3の条件によつて蒸解した。蒸解時間は1hr.とし、パルプ中に比較的多くのリグニンを残存せしめて、研究に便ならしめた。また前実験においては、NaOH25%添加の場合と、Na₂Sでアルカリ添加率17.5%の場合とが同程度の蒸解力をしめしたが、今回は鋸削を原料にした故か、後者を用いて得たパルプが収率も低く、純度がよほど高かつたので、さらにNa₂Sで12.5%アルカリ添加率(NaOHに換算して)にて蒸解を行つて、リグニン含有量の高い試料を得た。

又 NO.12, NO.13は硫黄が繊維素及ヘミセルローズと、結合するか否かに関する検討と、NaOH並びに Na₂Sの繊維素に対する影響の比較とを行うために、晒亜硫酸パルプの蒸煮を試みたものである。

表 3 蒸 解 法

{ 最高温度……170±2°C
{ 最高温度蒸煮時間1hr.

原料試薬並びにパルプ収率

蒸 解 番 號	試 料	試 薬	NaOH添加率	パルプ 収 率	色 調
No.9	アカマツ材鋸削	NaOH	% 25	53.2	黄 褐 色
10	〃	Na ₂ S	17.5	51.3	黒 褐 色
11	〃	〃	12.5	58.4	濃 黒 褐 色
12	晒亜硫酸パルプ	NaOH	25	71.0	白 色
13	〃	Na ₂ S	17.5	73.6	〃

※ Na₂Sはその1分子より有効NaOH1分子が解離されるとして計算した。

(b) パルプ中のリグニン、CH₃O—基、硫黄等の定量

蒸解後、パルプは十分水洗し、更にビーカー中で煮沸し、液が透明になる迄何回も洗滌した後乾燥し、下記により、リグニン、CH₃O—基、硫黄の含有量並びに単離したリグニン中のCH₃O—基、硫黄の定量を行つた。硫酸リグニンは已報(6)の方法により、塩酸リグニンは、氷冷しつゝ市販の濃塩酸にHClガスを吸収せしめて得た40%塩酸(d.,1.2)を用い、常法によつて(7)定量した。CH₃O—基はM. J. Stritarの装置(8)を用い、試料にHI液(d.,1.70)を、130—140°CにてCO₂を通じつゝ作用させて、生ずるCH₃IをAgNO₃アルコール液に導き、沈澱するAgIを重量法で定量して計算した。又硫黄は試料を Conc. HNO₃ 及KClO₃ で処理し、生ずる硫酸塩を BaSO₄ として常法により求めた。

表 4 パルプ中のリグニン、メトオキシル基、硫黄

試 料	CH ₃ O- 基 a	硫 黄 b	塩 酸 リ グ ニ ン			塩 酸 リグニン 中の CH ₃ O-基	塩 酸 リグニン 中の硫黄	硫 酸 リグニン
			リグニン c	CH ₃ O-基 リグニン d(=a/c)	硫 黄 リグニン e(=b/c)			
原 木	% 4.40	% 0.00	% 26.40	16.60	0.00	% 14.28	% 0.00	% 26.01
パルプ No.9	2.63	0.00	20.21	13.01	0.00	12.08	0.00	19.65
〃 10	1.28	0.38	14.56	8.80	2.61	8.58	1.73	14.04
〃 11	1.83	0.58	21.44	8.54	2.75	8.65	1.80	21.80

パルプNo.13には硫黄が含まれていない。

(c) パルプ中に残存しているリグニンのアルカリ液に対する溶解性の試験

各パルプ6gを(A) 2%NaOH 100ccにて湯煎上で逆流を附して3hrs.抽出、(B) NaOH 添加率5%、液量30cc、170°Cにて1hr. 蒸煮、(C) NaOH添加率20%、液量30cc、170°Cにて1hr. 蒸煮、等の処理を行つた後、残留パルプは3号ガラスフィルターに集めて、絶乾後秤量し、溶出量を計算した。尚残留パルプのリグニン、硫黄を定量し、リグニン溶出率(もとのパルプ中に存したリグニンの絶対量と溶出したリグニンの絶対量との比)を算出した。

表 5 パルプをNaOH液で処理した場合のリグニン溶出量

処理 条件 ※	試 料	試料中の リグニン (硫酸法) L	残 留 分 y	溶 出 分	残 留 分 中		リグニン溶出率 $x \left(= \frac{L-y}{L} \right)$
					硫 酸 リグニン ℓ	硫 黄	
A	パルプNo. 9	19.65	96.52	3.48	18.54	0.00	8.96
	10	14.04	96.24	3.76	11.20	0.20	23.22
	11	21.80	90.20	9.80	17.31	0.39	28.40
B	パルプNo. 9	19.65	91.16	8.84	14.18	0.00	34.20
	10	14.04	92.08	7.92	6.05	0.10	60.33
	11	21.80	85.04	14.96	10.15	0.18	60.41
C	パルプNo. 9	19.65	77.60	22.40	9.54	0.00	62.34
	10	14.04	79.56	20.44	4.33	0.01	75.50
	11	21.80	68.20	31.80	6.05	0.01	81.06

- ※ A ; 試料6gに対し、2%NaOH液100ccを加え100°Cにて3hrs.処理。
 ※ B ; 試料6gに対し、NaOH添加率5%、液量50cc、170°Cにて1hr.処理。
 ※ C ; 試料6gに対し、NaOH添加率 20%、液量50cc、170°Cにて1hr.処理。

(d) 廃液より分離せるリグニンの CH_3O -基及硫黄の定量、並びにアルカリ液に対する溶解性試験
 硫化ソーダ並びに苛性ソーダを用いて、木材を蒸解した場合の廃液にHClを加え、酸性($\text{PH}=4$)とし、加熱せば、溶出リグニンの大部分が沈澱する。これをdil. NaOHとConc.HClとによる溶解沈澱の操作を繰返して、よく精製を行つた。 CH_3O -基、硫黄は已述の方法により定量した。更に各試料1gに対し、(1) 0.3%NaOH 100ccを加え、25°Cで1hr.処理した場合、(2) 0.1% NaOH 100cc を加え25°C1hr.処理の場合、等につき溶解量を測定して次表の結果を得た。

表 6 廃液より分離せるリグニン

試料採取時の蒸解 番 號	リ グ ニ ン 中		0.3%NaOH液に対する	0.1%NaOH液に対す
	CH_3O -基	硫 黄	溶 解 量	る 溶 解 量
No. 9 ※	11.83	0.00	90.15	30.76
No.10 ※※	12.60	3.60	98.78	50.02
チオリグニン	14.4	3.7	Edward Ahlm. (9)	
水硫化リグニン	8.2	17.3	上 野 桂 助. (10)	

※ NaOH液による蒸解。

※※ Na_2S 液による蒸解。

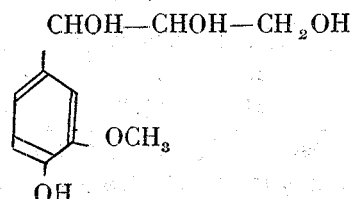
II 考 察

1. 木材蒸解の主目的は、人織用パルプ製造の場合と、製紙用パルプ製造の場合とで異り、前者においては、リグニン、ペントーザン其他非纖維素物質を除去し、 α -纖維素含有量の多い、高純度のパルプを得るを必要とし、後者では、更に抄紙の目的により異なるが、ヘミセルローズの除去はあまり問題とならず、しかも易漂白性パルプ製造以外にあつては、純度を高めることよりもむしろパルプの物理的性質と高収率とを目標とするので、木材繊維の解離を主目的とする。従つて、嚴密な意味では、薬品の木材蒸解力判定の標準も、製造の主目的により異つてくる。そこで、こゝでは一般的に、木材中の非纖維素物質、特にリグニンの除去程度で、蒸解進行の程度を判定し、 Na_2S とNaOHとの木材蒸解力を比較した。

表2において、硫化ソーダ使用時の、アルカリ添加率17.5%で蒸煮したパルプ(NO.5)及20%で得た

パルプ (NO.6) は、苛性ソーダ使用時の、アルカリ添加率25%で蒸煮したパルプ (NO.1) 及30%で得たパルプ (NO.2) と、純度において、夫々同程度である。即ち硫化ソーダ液は、 Na_2S が水中で解離して生ずると考えられる NaOH のみを有効アルカリとして計算すれば、同じアルカリ添加率の苛性ソーダ液より、蒸解力がきわめて強いことが明かである。しかし、パルプ NO.5 の収率は、パルプ NO.1 の収率より高く、パルプ NO.6 の収率はパルプ NO.2 の収率より著しく高い。これは、 Na_2S が NaOH よりも、リグニン除去力が大であるにかゝらず、繊維素崩壊作用が少いことによるもので、リグニン溶出率 L と繊維素消失率 C との比、即ち $\frac{L}{C}$ の値が、 NaOH で木材を蒸解した場合より、 Na_2S で蒸解した場合の方が大であること、 Na_2S 蒸解で得たパルプが、 NaOH 蒸解で得たパルプより、 α -繊維素含有率が高いこと、等でも明かである。(表2参照)

2. 針葉樹リグニンの構成基本体としては、右式が一般に承認されている。(9) これを基礎として計算せば、針葉樹リグニンは16~17%の CH_3O -基を含んでいることになるが、著者がアカマツ材から単離した塩酸リグニン中の CH_3O -基量は、14.28%で、この理論値よりは低い。(表4参照)



NaOH 液で蒸解して得たパルプ中に、残存するリグニンの CH_3O -基は、木材にあるリグニン中の、 CH_3O -基より少い。これは明かに蒸解作用により、リグニンの1部が変質したことを示すもので、 Na_2S 液により蒸解されたパルプ中のリグニンは、 NaOH 液で得たパルプ中のリグニンより、 CH_3O -基含有量が少く、前者の変質程度が後者のそれより、さらに高いことが窺われる。

3. Na_2S 液で蒸解して得たパルプ中には、少量の硫黄が含まれている。(表4参照) Na_2S 液で亜硫酸パルプを蒸煮してみたが、その残留パルプ (NO.13) の分析結果より推して、この場合硫黄は繊維素、ヘミセルローズ等とは結合しないことがわかった。従つて、上記のパルプ中に含まれている硫黄は残存リグニン中にあると思われる。さら、パルプ NO.10, NO.11 より HCl で単離したリグニン中にも硫黄が含まれていたが、この値はリグニン中の硫黄含有量の計算値 (表4のe) より小量で、リグニン単離中において硫黄が、何らかの形式で減小することが窺われるが、とにかく、 Na_2S 液で蒸解して得たパルプ中に残存しているリグニンの1部が硫黄を含んでいる——或はリグニンが含硫黄化合物に変質している——ことは確かである。

4. Na_2S で蒸解して得たパルプ中に残存しているリグニンは、苛性ソーダ液で蒸解して得たパルプ中に残っているリグニンより、アルカリ液によつて、溶出除去されやすい。これは表5のリグニン溶出率の値から明確であり、とくに、 NaOH 2%液で 100°C にて1hr. 処理した場合、及試料に対する NaOH 添加率5%で 170°C にて1hr. 処理した場合において、明瞭である。

Na_2S 液で蒸解して得たパルプ中に含まれている硫黄は、2% NaOH 液で 100°C にて処理した程度で、可成り失われるが、試料に対し NaOH 添加率5%で 170°C にて処理すれば、大部分除去され、試料に対し NaOH 添加率20%で、 170°C にて処理すれば殆んど残らない。つまり、 Na_2S 液で蒸解して得たパルプを、さらにアルカリ液で処理した場合、まづ硫黄と結合していると考えられるリグニンから溶出してゆき、硫黄と結合していない、変質の度が少いリグニンの1部がアルカリ液で強い処理をした場合でも尚パルプ中に残留することになる。

5. Na_2S 液を用いアルカリ添加率12.5%で蒸解して得たパルプ (NO.11) は、上野氏(10)のいう水硫化法パルプとリグニン含有量が同程度でもつたが、前者は後者より硫黄の含有量も少く、又アルカリに対するリグニン溶出度も小であつた。これは、水硫化法パルプ製造の場合に於ては、蒸解液中のアルカリ度が低く、しかも蒸解終了後の PH は7.8であるため、既反応リグニンの相当量が溶出困難のまま木材組織中で止る。又、 Na_2S 法によるパルプにおいては、反応してアルカリ液に易溶生となつたリグニンの大部分は、直ちに、蒸解液の強いアルカリ性のため溶出除去され、たとえ残存リグニンの量が多いときでも、水硫化法パルプの場合のように、多量の変質リグニンを残留していたいと推察する。

但し後述の如くこれら両蒸解過程において生成されるリグニンの含硫黄化合物は同じ物質ではないように考えられる。

6、 Na_2S による蒸解廃液より、分離したリグニンは、 CH_3O -基及び硫黄の含有率において、Ahlm.氏のチオリグニン(9)と幾分異つているがこれは精製法の差異にもとづくものと思う。又水硫化リグニン(10)に比較せば CH_3O -基が余程多く、硫黄含有量が著しく少く、化学構造上両者間に可成差異があると推測される。(表6参照) 尙、Klason等(11)は、クラフトパルプ廃液の分析結果から、蒸解液中で最初 Na_2S として存在していた硫黄の51.8%が、リグニンと結合しているとのべているが、著者が本実験から計算した値はこれより低かつた。つぎに、木材を Na_2S 液で蒸解したときの廃液より分離したリグニンは、 NaOH 蒸解廃液から、同じ方法で得たリグニンより、 CH_3O -基含有率が少く、硫黄を含んでいる点で著しく異つている。又表6に示す如く、前者は後者より dil. NaOH 液に対する溶解性が高い傾向がある、

7、硫化ソーダ液による木材蒸解過程において、木材中のリグニンの一部が、溶出後蒸解液中で硫黄と結合することも考えうるが、上の諸項でのべた事実より、リグニンの大部分が比較的アルカリ液に易溶性な含硫黄化合物に変質した後、蒸解液中に溶出されることは確かと思う。しかし、 Na_2S の水溶液が木材蒸解時における温度と圧力との下で如何なる形で解離しているか、またこの場合におけるリグニンの反応機構並びに、リグニン硫黄化合物の構造及び性質等に関し、今後さらに精細な研究を必要とする。

III 総 括

1、アカマツ材を NaOH 、 Na_2S の各試薬を単用して蒸解し、生成パルプの分析を行つて両試薬の木材蒸解力を比較した。 Na_2S は NaOH より木材蒸解力が大であり、同じ程度のリグニン除去力を有する液で比較した場合、 Na_2S を含む液は NaOH を含む液より繊維素崩壊作用が少い。

2、各試薬で蒸解したパルプ中のリグニン、 CH_3O -基、硫黄、並びにリグニン中の CH_3O -基、硫黄を定量し、 Na_2S 液で蒸解して得た試料は、 NaOH 液で蒸解した試料に比し、リグニン中の CH_3O -基含有量が小であり、リグニン中に硫黄を含んでいる点で異なることを指摘した。

3、両試薬で蒸解して得たパルプを、更に NaOH 液を加えて加熱処理したところ、 Na_2S 液で得たパルプ中に残留するリグニンは、 NaOH 液で得たパルプ中のリグニンより、容易に溶出除去された。

4、木材を両試薬で蒸解したとき採取した廃液から、リグニンを分離し、その CH_3O -基、硫黄を定量し、更に NaOH 液に対する溶解性を比較した。 Na_2S 液による蒸解時の廃液から得たリグニンは、硫黄を含んでおり、 NaOH 液による蒸解廃液から分離したリグニンに比し、 CH_3O -基含有量は少く、dil. NaOH 液に対する溶解度が大であつた。

5、上の諸事実より、硫化ソーダ液による木材蒸解過程において、リグニンの大部分が、比較的にアルカリ易溶性な、含硫黄化合物に変質した後溶出されることは確かと思う。

引 用 文 献

- (1) 幡 克 美. 1950. 日本林学会誌, 33, 11, 383.
- (2) Artherius S. 1924. Zellsstoff und papier, 182.
- (3) Bray M.W. and Peterson C. 1928. Pulp and paper mag. can., 3627.
- (4) Kullgren C. 1928. J. soc. Chem. Ind., Ab., 257, B.
- (5) 右田伸彦. 1938. 日本林学会誌, 20, 1, 10.
- (6) 幡克美. 1950. 香川農業専門学校研究報告, 1, 3, 61.
- (7) Dorée C. 1933. The methods of cellulose chemistry, 347.
- (8) 右田伸彦. 1950. パルプ及製紙工業実験法, 149.
- (9) 八浜義和, 上代昌. 1946. リグニンの化学, 558, 127.
- (10) 上野桂助. 1947. パルプ紙工業雑誌, 3, 4, 7, 3, 6, 10.
- (11) Sutermeister E. 1946. Chemistry of pulp and paper making, 112.

Résumé

Comparison of the digesting action on the "Akamatsu" wood between sodium sulphide solution and sodium hydroxide solution was carried out.

The results were summarized as follows:

1. If the total alkali calculated on the basis of NaOH in the sodium sulphide solution is equal to that of sodium hydroxide solution, the digesting power of the former on the wood is superior to that of the latter.
2. The lignin remaining in the pulp which was obtained by the action of Na_2S solution contains sulphur, and as compared with that remaining in the pulp obtained by NaOH solution, its percentage of methoxyl group is low.
3. When the pulps were cooked again in the alkali solution, the lignin remaining in the pulp obtained by the sodium sulphide process is more easily removable than that in the soda pulp.
4. The lignin precipitated from the waste liquor in the case of cooking by Na_2S solution contains sulphur, and compared with that from cooking by NaOH, shows lower percentages of methoxyl group, and is comparatively more soluble in the dil. NaOH solution.
5. So, it may be fact that the most part of lignin, in the case of sulphide cooking of wood, is removed by alkali after it has become a compound which contains sulphur, and comparatively more soluble in alkali solution.