

紙料の緩衝漂白に関する實驗

第1部 針葉樹材亞硫酸紙料に就て

志 方 研 究 室

農 學 士 本 多 眞 一

萩 原 和 夫

第1章 緒 論	198
第2章 實 驗 の 條 件	200
第1節 實驗用針葉樹材亞硫酸法紙料	200
第2節 緩衝漂白方法	200
第3節 緩衝劑並びに實驗方法	201
第4節 飽和水酸化石灰液に依る漂白方法	201
第5節 漂白操作の要領	202
第6節 白 試 驗	202
第7節 紙料の化學分析方法	202
第3章 緩衝漂白時間を3時間とせる場合のPH效果	203
第1節 實 驗 結 果	203
第2節 實驗結果に對する考察	204
第3節 緩衝漂白に於ける時間效果の實際的意義	206
第4章 pH 11 の緩衝漂白に於ける時間效果	206
第1節 實 驗 結 果	206
第2節 實驗結果に對する考察	207
第3節 pH 11 の緩衝漂白の實際的意義	208
第5章 石灰緩衝漂白方法に於ける漂白時間效果	208
第1節 實 驗 結 果	209
第2節 實驗結果に對する考察	209
第3節 石灰緩衝漂白方法の實際的意義	210
第6章 結 論	211
第1節 α -纖維素定量方法に就て	211
第2節 綜 合 的 批 判	211
第7章 總 括	213
第8章 文 獻	214

第1章 緒 論

古來『晒し』とは着色せる材料をば或る限度の白色を得るに至る迄晒すを目的とし、該目的

を達成の爲め浸水し天日晒し作業を行ひしが、斯る晒し作業の化學的意義は主として酸化反應を應用せるものにして長時日を要せり。然るに、近代科學の進歩に伴ひ、該目的を短時間に處理し、完成するに最も適合せる化學處理に合致せるは『鹽素』とさる。即ち、瑞典の藥劑師 Karl Wilhelm Schelle 氏が鹽素を 1776 年（後桃園天皇、徳川幕府十代家治將軍時代）に發見し、製紙用木綿、リンネル屑の漂白法の發明に初まる。

以來更に歩を進め、漂白粉 ($\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$) を使用して漂白する方法に發展し、今日の發達を見るに到れり。一方、近代紙料化學工業の發展は、所謂製紙用に古來使用され來れる紙料は現代化學の寵兒たる、人絹、光綿、可塑物の原料たるのみならず、綿の代用として纖維素誘導體の原料として重要なり。

此處に於てか、舊來市場に現れたる漂白紙料にては猶不純にして新用途に満たざるを以て、更に純粹化し以て該目的に合致せしめんとするに至り、其精製段階として『未漂白紙料の漂白』は再検討せられ、且つ海外に於ては漂白方法に関する研究の結果、優秀なる紙料の製造に成功し、斯る高品質の漂白紙料は一時は本邦に大額の輸入を見、斯業に供せられたるが、本邦内に於ても其後研究の結果、或程度目的を達したるも、其根本原理に於て猶不明の點多し。

要するに、紙料の漂白方法は製品に關係するを以て工場の秘密とせらるゝ爲、一層不明確なるを免れず。

而して、紙料の漂白精製方法に就て現在一般に採用されつゝある工程に就ては既に記述せるが(1)、其根本義は想定せざりき。

思ふに、木材削片を蒸解し漂白精製する工程の中、物理的處理は暫く置き、化學的處理に就て考察せんか、次ぎの如く推論す可きならん。

- 1) 蒸解藥劑に依り蒸解せる削片の木材組織を見るに、藥劑が蒸解中植物體の組織内に浸透し反應し、木質は溶解離脱すと雖も、尙未反應部として一部殘存す。斯る殘存せる木質に鹽素を作用し、鹽化木質に化成せしめ、次でアルカリを以て處理し、木質を完全に溶解離脱せしむ。
- 2) 蒸解せる削片の木材組織、特に細胞膜及び相隣れる細胞膜間に存在する中間薄膜中に溶解離脱せざる殘存半纖維素中易溶出性部即ち、ポリオーズ、ポリイウロナイドを可及的溶出し、更に難溶出性部たるセルローザンを溶出し(2)、漂白紙料中の純正纖維素 (true cellulose)、換言すれば α -纖維素の含有率を高度化し、 β -及並びに γ -纖維素となる可き成分を可及的少量ならしめん。
- 3) 最後の『晒し』に於て酸化反應に依り、猶殘存する不純分たる被酸化性夾雜物質を分解、

溶解離脱後或る限度の白色度を保持せしむ。

4) 漂白反應に於ては一般の化學反應に於ける化學平衡關係と同様の關係存在し、反應溫度、反應時間、反應媒の pH に據り効果を有し、從つて、藥劑處理條件に依りて未漂白紙料中の α -纖維素の化學的破壞作用並に減成反應に依る損失を最小限度たらしむる條件なるを要す。

以上の條件を満足せしむるが如き漂白方法の實際的操作は如何なる條件を採用す可きかに就ては過去に於て、廣く海外にありては實に多數の研究を有し(3)、漂白紙料の優良なる一因なりと認めらる。實際に、一般の紙料製造會社に於て検討且吟味され採用されつゝある方法は多くは公表せられざるに依り、不明の點少しとせず。斯る基礎的事實を究明する爲めには、更に實驗的研究を重ね討論するの必要あるは言を俟たず。

本報告に於ては此の點を考慮し實驗を進めぬ。則ち、漂白溶媒の pH に關して、一部狹範圍の實驗報告を見るも、廣範圍の pH に就ての實驗は少し。W. O. Hisey, C. M. Koon 兩氏(4)は Kress, O.; Davis, R. L. 兩氏(5)の使用せる裝置と同様なる方法に依り最初鹽素瓦斯を以て鹽素化し、次で漂白粉溶液($\text{Ca}(\text{OCl})_2$)を以て pH 0.8—pH 12.5 の間拾壹種及び石灰液緩衝の都合拾三種に就て半工業的實驗を施行し、更に製紙用として破裂度、耐折度、耐裂度を測定し、反應溶媒の pH 效果に就て吟味を行へるも、同氏等の實驗にありては反應時間中に漂白粉液の分解に依り副作用的に一定の pH に保持する事困難なりき。

此處に於て、著者等は後述の實驗方法を採用し、漂白方法に就て pH 効果を再吟味し、有效なる結果を得たるが故に此處に報告せんとす。

第 2 章 實 驗 の 條 件

第 1 節 實驗用針葉樹材亞硫酸法紙料

著者等は大阪安宅商會の御好意に依り市販製紙用未晒亞硫酸紙料(商品名三ツ星)を入手し得たるが、其の化學分析の結果は第 1 表の如し。

第 2 節 緩衝漂白方法

本報告に於て採用せる緩衝漂白方法とは次記せる六段階の工程を経て漂白紙料を製造するものを呼稱す。

第 1 段階 未漂白紙料の豫め解舒せるものを鹽素水中に懸濁し、鹽素化す。

第 2 段階 鹽素化せる紙料は充分水洗す。

第 3 段階 鹽素化せる紙料は稀薄アルカリ液中に懸濁し、加溫し、脫木質反應を施行す。

第 4 段階 アルカリ處理紙料は水洗し、且アルカリ可溶性成分を可及的完全に洗除す。

第1表 針葉樹材製未晒亞硫酸紙料の組成(絶乾率)

	含有率(%)
濕 分	6.22
灰 分	0.74
全 纖 維 素	91.03
α-纖 維 素	82.47
β-纖 維 素	3.00
γ-纖 維 素	5.56
ペントーゼン	4.46
フルフロール	2.59
木 質	1.71
CH ₃ O	0.27
木質中の CH ₃ O	15.50
Roe 氏 價	3.55
全素	90.60
纖中	
維	
α-纖維素	3.64
β-纖維素	5.76
γ-纖維素	
理論漂白歩減率	2.75

第5段階 後述する一定の pH 浴中にて漂白粉浸出液 (Ca(OCl)₂) を以て一定時間室溫に於て漂白す。

第6段階 充分なる水洗及び乾燥

上記の説明に於て明白なる如く、緩衝漂白は第5段階に於て行はる。

第3節 緩衝劑並びに實驗方法

緩衝浴として pH 7, pH 8, pH 9, pH 10, pH 11 の五種の浴を使用せるが、實際に採用せる緩衝劑の調製方法は從來の生化學的研究に於て一般に採用されつゝある第2表に表示せる pH 緩衝液を使用し、該混合液 300 cc を取りてビーカー中に懸濁せる紙料に加へ更に一定量の Ca(OCl)₂ 液を加へ直ちによく攪拌し、1 立に稀釋し、一定時間漂白す。

第2表 緩衝藥劑の組成

pH	藥 劑 名	混合量(cc)	藥 劑 名	混合量(cc)
7	KH ₂ PO ₄ a)	61	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O b)	39
8	硼 砂 c)	55.9	0.1規定鹽酸	44.1
9	〃	85.0	0.1規定鹽酸	15.0
10	〃	59.5	0.1規定NaOH	40.5
11	〃	50.2	〃	49.8

a) 9.078 g を 1 立に溶解稀釋せるもの

b) 11.876 g を 1 立に溶解稀釋せるもの

c) 19.1 g の硼砂を溶解稀釋せるもの

第4節 飽和水酸化石灰液に依る緩衝漂白方法

市販乾燥粉末消石灰(局方)數封度を細口 5 立試藥瓶に投入し、次で蒸餾水を加へよく振盪し、數日實驗室内に放置し、其の間時々振盪し、飽和溶液を調製す。一方諸種の豫備試驗の結果、第3圖に掲出せる裝置が簡易にして、且著者等の實驗目的に合致せるを以て、本裝置に依りて施行せり。

即ち、裝置の上下兩部を堅くネヂを以て締め密着せしめ、飽和水酸化石灰液を加へ、更に Ca(OCl)₂ 液一定量を添加後よく攪拌し、尙飽和 Ca(OH)₂ 液を加へて 1 立とし(上層部の容量を云ふ)、時々攪拌し一定時間漂白し、漂白後は傾斜法に依り移し上層部である紙料を流し、壁面に附着せるものは上層部の裝置を取外して流し取る。

第5節 漂白操作の要領

絶乾紙料として 66 g に相當する未晒紙料を秤取し、指先を以てよく叩解し、5 立のビーカーに移し、飽和鹽素水を加へて 5 立とし、30 分間時折靜に攪拌しつゝ放置し、直ちに濾別水洗す。

水洗紙料は充分脱水後、1 立のビーカーに移し、1 立中に 0.5 % になる様に NaOH 溶液を加へ、1 立に稀釋且紙料を懸垂せしめ、30 分間煮沸重湯煎中にビーカーを浸漬加温す。加温後直に水洗し、アルカリ可溶性分を流出除去す。而して洗滌の程度はフェノールフタレンにて着色せざるを度とす。

斯くて再び脱水し、試料は 1.2 立のビーカーに移し、緩衝液 300 cc を注加し、有效鹽素が 1 立中 0.05 % になる様に $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 液を加へ、よく攪拌混合後全液を 1 立に稀釋す。而して後時攪拌しつゝ室温($22^\circ - 23^\circ$ 、ビーカー中の水温)に於て一定時間(3 時間、6 時間、9 時間)放置漂白せしめ、其後は直ちに水洗、脱水、乾燥す。

乾燥せる漂白紙料は、其儘密栓瓶に收め、一夜放置し水分を均一ならしめ、全量(收量、收率)を秤取し水分を測定す。其後に破碎細粉として化學分析用試料とす。

第6節 白 試 験

白試験とは、前節に記述せし如き緩衝液を使用せずして、漂白粉浸出液 ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$) 丈を加へ 3 時間漂白を行ひて、其効果を測定せり。

要するに、漂白粉浸出液の有するアルカリ性の緩衝作用が如何に効果あるやを吟味せんとせるなり。

第7節 紙料の化學分析方法

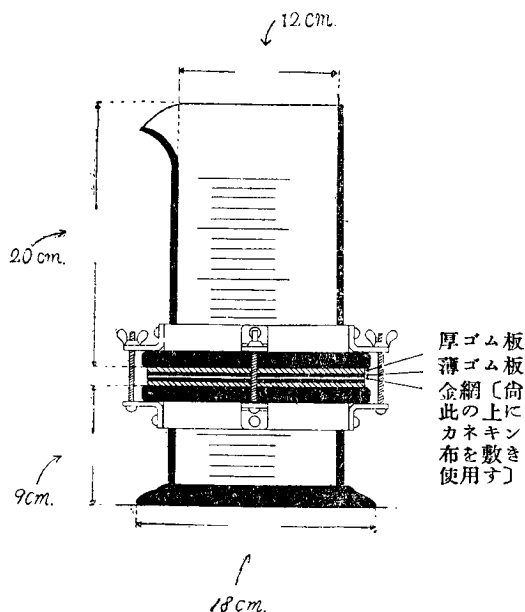
此處には詳細なる説明を略し、重要事項のみを記載す。

全纖維素 著者の一人(本多)の發表せる漂白粉法(6)に依る。

α -纖維素 Jentogen 氏法に依るが、17.5% NaOH 浸漬濾別後、更に 4% NaOH を以て水洗し、可及的抽出し、殘渣はフェノールフタレンにて呈色なき迄水洗す。

β -纖維素 前記アルカリ浸出液より中和し、沈澱を重量法により測定す。但し、灰分に對す

第3圖 飽和水酸化石灰液緩衝漂白装置



る補正は行はず。

フルフロール フロ、グルシツド法に據る。

木 質 72%硫酸を以て氷室内に48時間放置し、然る後約釋煮沸加水分解し、残渣を定量す。

且つ、残渣中の CH_3O 基の含有率は測定す。

銅 價 著者等の提唱するモリブデン酸法(7)に據る。

粘 度 獨逸公定法に依り測定し比粘度として表示す。

第3章 緩衝漂白時間を3時間とせる場合のpH效果

第1節 實 驗 結 果

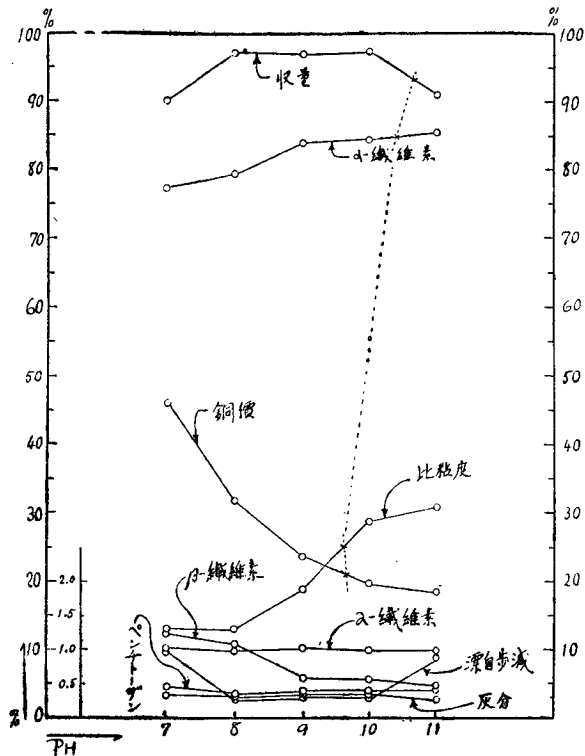
漂白紙料に對する漂白時間效果を探求する前に、實驗順序としてpH效果を實驗検討し最適pHを以て漂白するを有効とし、又實驗的研究方法上要務なりと推論し、pH效果を求む。而して漂白時間に就ては諸種の文獻的検討を重ね、最短漂白時間を3時間と定む。而して、其の場合に得られたる漂白精製紙料の化學分析結果は第4表に、其效果は第5圖に掲出す。

第4表 緩衝漂白に於ける漂白紙料のpH效果(絶乾狀態)

測定事項	pH	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和液緩衝	白試験
漂 白 得 量 (%)		90.25	97.20	97.02	97.10	91.11	93.22	97.22
漂 白 歩 減 (%)		9.75	2.80	2.98	2.90	8.89	6.78	2.78
濕 分 (%)		8.37	8.35	8.51	7.89	8.42	6.75	8.32
灰 分 (%)		0.36	0.33	0.35	0.33	0.26	0.36	0.34
α -纖維素 (%)		77.33	79.37	84.01	84.38	85.57	84.99	84.55
β -纖維素 (%)		12.39	10.84	5.81	5.73	4.73	5.89	4.70
γ -纖維素 (%)		10.28	9.78	10.18	9.89	9.70	8.22	9.76
ペントーザン (%)		4.57	3.58	4.12	4.03	3.90	3.92	4.32
フルフロール (%)		2.61	2.08	2.40	2.35	2.27	2.32	2.52
銅 價		4.59	3.17	2.36	1.96	1.84	2.09	1.70
比 粘 度		13.11	12.98	18.74	28.76	30.68	25.36	28.24
α -纖維素の收量 (%)	未晒紙料中の α -纖維素に對し	84.62	93.55	98.84	99.35	94.53	96.02	99.62
	漂白紙料中に移行せる量	69.79	77.15	81.51	81.93	77.96	79.23	82.16
ペントーザンの收量	未晒紙料中のペントーザンに對し	90.36	78.03	89.67	88.12	79.61	81.84	94.17
	漂白紙料中へ移行せる質量	4.03	3.48	4.00	3.91	3.55	3.65	4.20

最初に注目すべきは製造せる紙料の外観なるが、pHの大なる程、則ち漂白浴のアルカリ性強き程製造せる紙料の白色性顯著なり。換言すれば未漂白紙料中に存在する着色物はアルカリ

第5圖 緩衝漂白に於ける pH 效果



銅價灰分ハ擴大目盛ニ依ル・點線ハ白試験ノ數値

ゼンは pH 7 に於て最高にして、アルカリ性の増すと共に低下すと雖も猶最小限度約 4 % を含有す。漂白紙料の銅價は高 pH に於て漂白せる紙料程急激に低下し、例へば、中性浴たる pH 7 に於て漂白せる紙料の 4.59 に對し、pH 11 に到れば 1.84 と急落し、白試験の結果は pH 9 と pH 10 の中間に、石灰緩衝法は稍大にして 2.09 なり。最後に比粘度の效果を見るに、前述せる銅價とは其關係全く異り、漂白浴のアルカリ性强き程、或ひは高 pH となる程製造せる紙料の比粘度高く、pH 7 にありて 13.1 なるに反し、pH 11 に到りては 30.68 なり。然るに白試験は 28.24 を與へ pH 9 と pH 10 の中間に位す。

第2節 實驗結果に對する考察

前記第 4 表、第 5 圖に作圖し掲出せる結果を見るに、既に W. O. Hisey, C. M. Koon 兩氏の實驗より明白なる如く、漂白中果して漂白浴の pH は緩衝能を明確に表現せるや否に就て多大の疑義を有す。而して、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 液の pH 測定には硝子電極に依る測定以外には正確なる方法なし。然れども、著者等は斯る精密なる觀測機を有せざるが故に、今此れが證明方法とし

可溶性物質ならん。

第 4 表、第 5 圖に掲出せる實驗結果を見るに、pH 7 即ち、中性にありては、漂白紙料の收率は減少し、pH 8, pH 9, pH 10 に於て増收し、pH 11 に於て再び低減す。更に、石灰飽和緩衝液は pH は略、pH 13 に相當すとさる(4)が、漂白紙料の收率は再び増收す。最後に比較の爲めに行へる白試験の收率は第 5 圖に就て作圖し吟味するに pH 10 附近に来る。

次に漂白せる試料の化學分析の結果に就て見ん。α-纖維素の含有率は pH の増大と共に上昇し、灰分の含有率は何等 pH の效果を認め難し。β-纖維素の含有率は pH の増大と共に減少す。γ-纖維素の含有率は pH の高上と共に幾分減少す。ペントー

て、數學的方法を採用せり。pH を横軸に取り、縦軸を常用對數とし、 α -纖維素、 β -纖維素、 γ -纖維素、銅價、比粘度の pH 効果を作圖せるに第 6 圖に圖示せる如き對數曲線を得

第 6 圖に記入せられたる 5 本の直線を見んか、斯く數學的に直線に圖示せられるは、換言すれば、緩衝能力を十分に達成せるが故に數學的關係に表現せらる可く、依つて、著者等は本數値よりして、緩衝能力を發揮せるものと斷定しぬ。而して、以下これに基きて考察を賦與す。

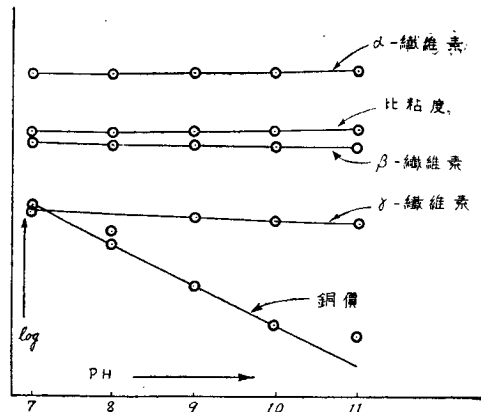
前節に記述せる如く白試験の結果は全く相異し、第 5 圖の點線を以てせるは該試験結果得たる數値を連結せるもの。今、白試験に於ける漂白浴液を取りて指示薬にて檢するに pH 10 以上に相當す。然るに漂白粉は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に Cl_2 を吸收せしめたるもの。されば、其浸出液中には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ の存在は勿論なり。斯るが故にアルカリ反應を呈するは當然と稱し得。

次ぎに $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ の反應を見るに

1. 酸化反應 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{O}$
2. 置換反應 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{LigH} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{LigCl}$.
3. 添加反應 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{LigH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{LigCl}$.

の 3 反應存す。本實驗に於ては最初に鹽素化を行ひ、脱木質處理をせる紙料なれど、尙未離脱性の木質を一部有す可く、斯る場合に於ける上記の反應の蓋然性を考ふるに、著者の一人(本多)が既に指摘せる如く(8)、反應に於ける化學的親和力(chemical potential)は酸化反應よりも鹽素化反應大なれば最初に 2 又は 3 の反應完結して然る後に 1 の反應の起成となるべく、譬へ 1 の反應の結果として鹽酸を

第 6 圖 緩衝漂白に於ける pH 效果の對數曲線



第 7 圖 酸化電壓と pH の關係 (1)

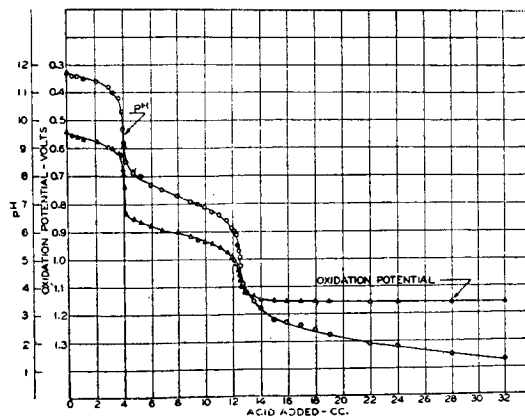


FIG. 1
Oxidation potentials and pH values resulting from titration of 200 cc. of calcium hypochlorite, containing 2.997 grams of available chlorine per liter, with normal hydrochloric acid. Oxidation potentials referred to saturated calomel electrode.

第7圖 酸化電壓とpHの關係(2)

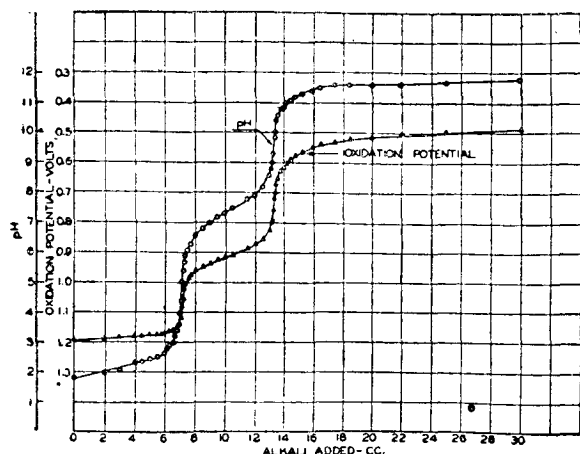


FIG. 2

Oxidation potentials and pH values resulting from titration of 200 cc. of chlorine water, containing 3.125 grams of available chlorine per liter, with normal sodium hydroxide. Oxidation potentials referred to saturated calomel electrode.

(W. O. Hisey, C. M. Koon; Paper Trade J. 1936, 103, Aug. No. 6, 36, に據る)

生ずる事あるとも、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ が相當に過剰に存在せずば漂白浴液のpHはアルカリより酸性に傾く事あるまじく、従つて本實驗に於ける如き状態にありては此處に得たる結果は合理性を有すと稱し得可し。

漂白粉浸出液のpHに依る反應感受性を知らんとせば寧ろ漂白の目的よりせば、酸化電壓(oxidation potential)とpHの

關係に就て顧慮す可きならん。此の關係に就て先年 W. O. Hisey, C. M. Koon 兩氏は第7圖の如き關係を發表せり。(特に原報の儘複寫掲載す。)本結果を按じ、此處に得たる結果を検するに、アルカリ反應の強化するに従つて、銅價は低減し、比粘度及び α -纖維素含有率の高上を見るが、其の根源は酸化電壓のpHに伴ふて低下するにあり。其の理論はアルカリ性強化に據り酸化反應感受性は著しく減退せば、原試料中の純正纖維素に酸化反應並びに減成反應の起成性は確率的に低下し來るが故に、第4表、第5圖、第6圖に掲出せる如き結果を具現す。

第3節 緩衝漂白に於ける時間效果の實際的意義

以上要するに、實際に經濟的に操業し、 α -纖維素の含有率高く、銅價は低く、粘度高き漂白紙料を得んとせばアルカリ性強き或ひはpH大なる漂白浴を採用す可きなるが、使用する藥劑の價格、經常費等或ひは漂白操作の難易等を考慮せんか、寧ろ石灰緩衝漂白方法を最有利として支持す可きならん。

第4章 pH 11 緩衝漂白に於ける時間效果

第1節 實 驗 結 果

前章に於て施行せる實驗結果を綜合し、推論せば、緩衝漂白として最適pHはpH 11なり。依つて、此處にpH 11の漂白浴に於て漂白する場合の時間效果を比較検討せんとして、漂白時

間を 3 時間、6 時間、9 時間とし、漂白試験を施行せり。其結果は第 8 表、第 9 圖に表示す。

第 8 表 pH 11 の緩衝漂白に於ける製造紙料の漂白時間効果(絶乾状態)				
緩衝漂白時間		3 時間	6 時間	9 時間
測定事項				
漂 白 得 量 (%)		91.11	88.26	83.00
漂 白 歩 減 (%)		8.89	11.74	17.00
濕 分 (%)		8.43	7.07	5.89
灰 分 (%)		0.26	0.35	0.31
α -纖維素 (%)		85.57	83.30	80.73
β -纖維素 (%)		4.73	5.72	6.78
γ -纖維素 (%)		9.70	10.98	12.49
ペントーザン (%)		3.90	3.84	4.17
フルフロール (%)		2.27	2.24	2.42
銅 價		1.84	2.08	2.12
比 粘 度		30.68	33.25	29.11
α -纖維素の收量 (%)	未晒紙料中の α -纖維素に對し	94.53	89.15	81.25
	漂白紙料中に移行せる量	77.96	73.52	67.01
ペントーザンの收量 (%)	未晒紙料中の ペントーザンに對し	79.60	76.23	78.03
	漂白紙料中に移行せる質量	3.55	3.40	3.48

而して、前章に於て既述せる如く、漂白精製せる紙料の白色度は漂白時間を延長せるもの程白色度良好。

漂白時間を延長すれば、漂白歩減りは漸増するが、故に漂白得量は逆に漸減す。

而して、漂白紙料の α -纖維素の含有率は前記漂白紙料の得量は比例して平行的に漸減す。従つて、 β -纖維素及び γ -纖維素も亦漸増す。故に、銅價は漂白時間 3 時間にて最低の 1.84、漂白時間 9 時間にて最高 2.12。比粘度は 6 時間最高にて 33.25、9 時間にては 3 時間の場合より低下し 29.11 となる。

當、漂白紙料の灰分のみは漂白時間により變化なし。

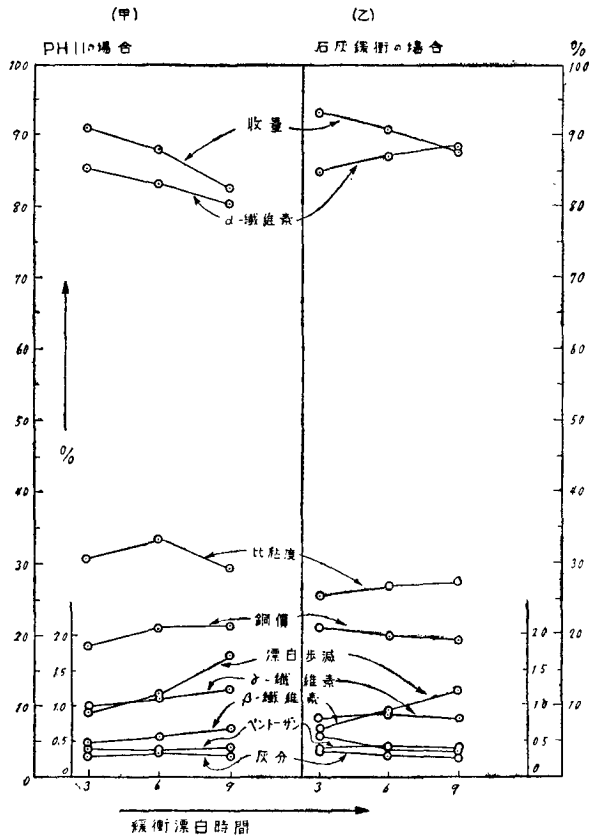
第 2 節 実験結果に対する考察

前節に掲出せる第 8 表、第 9 圖より漂白時間に對する効果は明白なるが、第 3 章第 3 節に敘述せし如く、第 9 圖の結果をば常用對數座標を以て求むれば第 10 圖の如し。

pH 11 の場合にありては α -纖維素と β -纖維素の含有率の變化曲線のみが直線的に變化す。故に此の場合にも亦緩衝効果ありと斷定して可なる可し。

次に本實驗に於て最も注意せらるゝは第 9 圖を参照あれば明白なるが、漂白時間の延長は漂

第9圖 緩衝漂白に於ける漂白時間效果

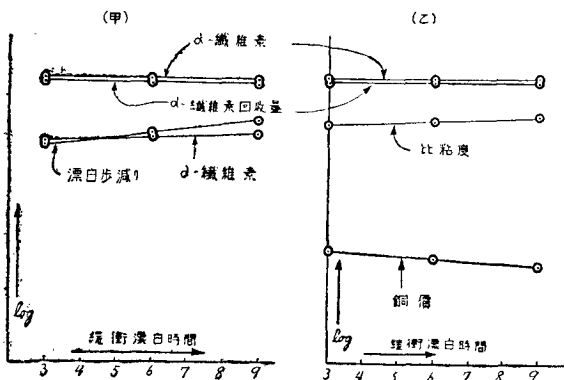


白歩減りの増昇。故に紙料中の純正纖維素の化學的崩壊を來し、其結果として、 β -纖維素、 γ -纖維素、銅價は次第に大値を與へ、比粘度は逆に低下す。

此の事實は又 α -纖維素の未晒紙料より漂白紙料への轉移に於ける損失よりも明白なり。殘存するペントザンの量は漂白せる紙料中にては漂白時間の延長によるも 0.75% 減少せるのみなるが、未晒紙料よりの轉移關係を見れば、明に時間的效果を知り得。

最後に、pH 11 の場合の漂白浴には緩衝藥劑として硼砂及び苛性曹達を使用せり。故に、斯る使用藥劑の漂白反應に於ける觸媒的意義に就て考察を要す。

第10圖 緩衝漂白に於ける漂白時間效果
(甲) pH 11 の場合 (乙) 石灰緩衝の場合



第3節 pH 11 の緩衝漂白の實際的意義

前2節に互る記録よりして明瞭なれども、更に再考せん。

漂白時間と製造紙料の品質の點より吟味せば、最短3時間の漂白時間を採用す可きなるが、此處に注意す可きは簡易に pH 11 に調節する操作の不能と、更に期待す可き程優良なる漂白紙料を得難き點よりすれば重要な價值を有せず。

第5章 石灰緩衝漂白方法に於ける漂白時間效果

第1節 実験結果

著者等は既に第1章に記述せる実験結果よりすれば、石灰を緩衝剤に使用せる時は漂白試料の純度、則ち α -繊維素の含有率或ひは其化學的性質の優秀性及び消石灰の安價性を顧んか、其工業的應用範圍の著大なるに着目し、此處に石灰緩衝方法の時間効果を試験せり。該結果は第11表並びに第9圖に掲ぐ。

石灰緩衝漂白にありては第11表及第9圖により明白なる如く、漂白時間の効果著大にして、漂白損失及び漂白紙料收率は直線的に變化す。

次ぎに漂白製造せる紙料の性質に就て見るに、白色度は肉眼的には漂白時間長き程良好、先づ灰分は時間と共に直線的に減少し、9時間にて0.25%。 α -繊維素の含有率は時間と共に漸次増量し、3時間の84.99%より88.17%に至る。一方 β -繊維素は漂白時間の延長と共に減少し3時間の5.89%より9時間の3.78%に低減す。 α -繊維素は6時間にて幾分増量するも9時間ともなれば3時間の8.22%より8.04%に降下す。 ペントーザンは漂白時間の延	第11表 石灰緩衝漂白に於ける製造紙料の漂白時間効果(絶乾状態)	漂白時間	3 時間	6 時間	9 時間
	測定事項				
	漂 白 得 量 (%)		93.22	90.82	87.83
	漂 白 歩 減 (%)		6.78	9.18	12.17
	濕 分 (%)		6.75	6.44	7.29
	灰 分 (%)		0.36	0.30	0.25
	α -纖 維 素 (%)		84.99	87.19	88.17
	β -纖 維 素 (%)		5.89	4.14	3.78
	γ -纖 維 素 (%)		8.22	8.66	8.04
	ペ ン ト ー ザ ン (%)		3.92	4.21	3.87
	フ ル フ ロ ール (%)		2.32	2.44	2.25
	銅 價		2.09	1.96	1.90
	比 粘 度		25.36	26.59	27.02
	α -纖維素の收量(%)	未晒紙料中の α -纖維素に對し	96.07	96.02	93.90
		漂白紙料中に移行せる質量	79.23	79.19	77.44
	ペントーザンの收量(%)	未晒紙料中のペントーザンに對し	81.84	85.65	76.23
		漂白紙料中へ移行せる質量	3.65	3.82	3.40

長に依りて溶解度の増加するものとは思はれずして3時間にて3.92%より9時間の3.87%に變ず。

最後に、漂白製造せる紙料の品位の格付より見ん。銅價は3時間の漂白にありて2.09なれど9時間に延長すれば1.90に低下す。更に又、比粘度に就て見るに、比粘度は漂白時間を3時間とせば25.36なるが、9時間に延長すれば27.02と向上す。

第2節 實驗結果に對する考察

本章に記述せる石灰緩衝漂白にありても、第3章及び第4章に記述せる緩衝漂白の場合と同様に、縦軸に常用對數を横軸に漂白時間を取りて其關係を吟味するに第10圖(乙)の如き關係を得。

第10圖(乙)を参照すれば、 α -纖維素の含有率、比粘度、銅價は夫々直線を以て指示さる。斯る數學的に直線關係を以て指示される事實よりすれば、石灰緩衝漂白浴の緩衝能力ありと認定して可ならん。

此處に注意すべきは、石灰緩衝漂白に於ける pH なるが、W. O. Hisey 氏等の言の如き pH 13 なりとし、斯る場合に於ける未漂白紙料の漂白反應を推論するに、漂白製造せる紙料中に移行し來るペントーザンの含有率よりすれば、斯る pH に於ては蒸解反應に依り一部溶解離脱せる半纖維中のペントーザンは其本來の型態的に全く相異し、所謂纖維素と結合狀態に存在するものと斷定すべきならん。従つて、ペントーザンの抽出量は限定せらる可く、第11表下欄に記入せる如く、漂白精製紙料中のペントーザンの移動は顯著ならず。

α -纖維素の絶對收量は漂白時間3時間の79.23%より9時間の77.44%まで1.79%低下すれども、此の關係に就ては既に酸化電壓の關係に於て述べし如く、 OCl^- の作用は比較的僅少にして、最小限度に保持せらる。故に、斯る石灰のアルカリ性に依り溶解せらるゝ可溶性部のみ溶解離脱され、同時に OCl^- に依り減成反應を受けし一部の纖維素の溶解反應が隨行す。故に漂白製品よりすれば、 α -纖維素の純度は向上し、他方 α -纖維素の絶對收量より見れば後者の反應に依り未漂白紙料中に含有せらるゝものゝ一部は分解溶出し損失となる。

第3節 石灰緩衝漂白方法の實際的意義

本章に於て記述せる報告と更に第3章及び第4章の結果とを併せて考慮するに、結局、石灰漂白方法に依るものを最優良なりとさる。而して、實際本法を採用せんとして考慮せられる點を挙げんに、

1. 石灰は他の藥劑(アルカリ性を漂白浴に與ふべき例へば NaOH , Na_2CO_3 , KOH , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等) に比して單價の低廉なる事及び入手し易き事。
2. 石灰を以てする漂白槽の考案。

此等の兩點なる可し。

此等の兩點の中、第2の漂白槽の問題のみが些か考慮の餘地を與ふ可きも、本問題に就ては最近紙料の漂白精製化學の進歩よりして漂白裝置に對しても亦、斬新の裝置發表せられあれば、斯る設備及び器具を顧慮せんか、容易に解決せらる可し。

次に、本章に於て得たる結果よりせば、漂白時間9時間の製品が化學的性質より最良好なるが、同時に漂白紙料の外観、則ち白色度も亦、商品として吟味せらるゝは勿論なるが、此の點に就ても充分満足し得るが故に、漂白時間は9時間が希望時間なり。

以上要するに、第3章第3節に既に記述せる如く、アルカリ側に於ける緩衝漂白に於ける漂白

方法としては石灰漂白法最も有望なり。

而して、上記の事實は、紙料製造技術者間に於て、石灰に依るアルカリ性に依る漂白溶媒が賞用せられつゝあるが、該事實とよく一致す。

第6章 結 論

第1節 α -纖維素定量方法に就て

著者等は既に五章に互りて緩衝漂白方法に依り未晒亞硫酸紙料に就て漂白精製方法に関する實驗を行ひたる結果を記録したれども、上記の實驗に對し些か共通的事項に就て此處に検討吟味す可し。

先づ、漂白製造紙料の化學分析より述べん。

第2章第6節に『 α -纖維素定量方法』を規定せるが、現在一般に α -纖維素含有量の測定の目標は工業的に意義を有し、本數値より逆にヴィスコース法人絹法にありては人絹の歩留を測定し得。同時にアルカリ所要量を算出し得と稱さる。さは云へ、 α -纖維素とは 17.5% NaOH に非溶解性抵抗性纖維素を云ふ。斯る後者の意義よりせば學術的には不溶性部のみを測定定量せば可なり。故に著者等は此の意味に於て不溶部は更に 4% NaOH を以て抽出し、可及的アルカリ可溶性部を離脱し、定量せり。故に、實際問題として α -纖維素の測定法に依る差異に就て吟味す可く、『パルプ調整組合法』(9) とを比較し試みぬ。該結果は第12表に掲ぐ。本表の數字よりせば、市販高級漂白亞硫酸紙料と何等遜色なし。而して、著者等の測定法よりパルプ調整組合法に依れば、 α -纖維素含有率は 2.43% 向上し 90.60% を與ふ。而して、斯る測定誤差の原因は 17.5% NaOH 浸漬抽出濾別に際し、洗滌の不完全より一部可溶性となれる減成纖維素及び半纖維素の溶出不充分に因す。

第12表 定量方法の差異に依る α -纖維素含有率の相違
(試料は石灰緩衝漂白時間9時間の絶乾状態 %)

測定方法	1	2	3	平均値	測定差
パルプ調整組合法	90.39	90.68	90.74	90.60 $\pm$ 0.06	+2.43
著者法	88.15	88.25	88.12	88.17 $\pm$ 0.04	

第2節 綜合的批判

漂白反應に就て先づ考慮す可きは漂白槽内に於ける反應なるが、既に第3章第2節に挿入せる第7圖よりして想定し得ると雖も更に此の點に就て詳細なる検討を試む可し。

第7圖に於ては鹽素水及び漂白粉浸出液の酸化電壓と pH の關係を敘述したるが、pH と鹽素溶液内の組成の變化に就ては第13表の如し。

第 13 表 pH の變化による鹽素水
溶液の組成變化

(Opferman, Hochberger; Die Blei-
che des Zellstoffes. Bd. 1, S. 77(1935))

pH	ClO ⁻ に対する HClO の比率	
	Sand 氏測定	Soper 氏測定
7	2.3	10
8	1/4	1
9	1/44	10 ⁻¹
10	1/440	10 ⁻²
11	1/4440	10 ⁻³
12	1/4.4×10 ⁴	10 ⁻⁴
13	1/4.4×10 ⁵	10 ⁻⁵

第 14 表 pH と鹽素水の組成

pH	組 成
7—9	ClO ⁻ + HOCl
9 以上	ClO ⁻

本表に掲出せる數値よりして、更に、簡單に其の組成を Rue 氏(10) は想定し第 14 表の如く指示せり。斯るが故に漂白反應として、ClO⁻ 及び HClO の反應を考慮するを要す。

而して、著者等の場合に於ては pH 7 以上即ちアルカリ側なる事及び緩衝漂白反應にありては先づ一回鹽素化後漂白反應を行ふものなるが故に、可檢體には猶幾分の鹽素化反應を受く可き不純分を含有す可し。斯る場合の反應機構は、化學親和力を基底とせば鹽素化反應と酸化反應との兩者の間の反應感受性を比較せば前者大、されば最初に鹽素

化反應を見、該反應の終結と共に隨伴的言ひ換れば二次的に酸化反應行はる。其際の酸化反應の能力は pH による酸化電壓の變化(第 7 圖)を因子とすべし。斯るが故に緩衝漂白 3 時間の場合の pH 效果 (第 5 圖) を参照せば pH 7—pH 9

の間には顯著なる漂白損失曲線を示す。則ち、ClO⁻ のみならず HOCl に依る效果も表現さるるに至る。更に pH 11 及び石灰緩衝漂白にありては漂白損失は酸化電壓著しく低下し來りて唯時間的因子のみとなるが故に、大體直線約關係にて示さる。(第 9 圖, 第 10 圖)

猶、此の關係を深く吟味するに、漂白精製紙料中へ移行する α-纖維素の絶對收量を見るに、第 4 表下欄を参照せば pH 7, pH 8, pH 9, pH 10 と pH の増大に隨行して α-纖維素の絶對收量は増加す。即ち、上述せる酸化反應電壓の低下に逆行す。又、pH 11 に於ける緩衝漂白時間效果(第 8 表)並びに石灰緩衝漂白に於ける時間效果(第 11 表)を顧るに α-纖維素の絶對收量は漂白時間に比例して低減するを知る。則ち、一定酸化電壓を有する漂白浴中に浸漬處理せるが故に、其時間效果を示現したるもの。

植物組織中に存在する半纖維素の型態に就ては既に検討したるが(8), 此處に調製せる漂白精製せる紙料中に殘存し來るペントーザンは所謂難溶出性にして言はゞ纖維素と結合型態にあるものと難離脱性との混在と思はる。然らば、殘存量には一定の限界存す可し。斯る意味に於て漂白紙料中に移行し來るペントーザン及びフルフロールの絶對收量を算出せり。

然るに、第 15 表を見るに、ペントーザンは pH 11 の場合 3 時間, 6 時間, 9 時間漂白せる平均値は 0.13—0.14 少なきも、他の兩種と比較し、平均誤差を考慮に入れんか、大體近似す。されど、フルフロールとして、緩衝漂白反應中離脱溶出する量(%)を顧るに、pH 11 の緩衝漂白

第 15 表

漂 白 條 件	組 成 分	平均値(%)	全平均値(%)	漂白反應に依るフルフロールの離脱量(%)
pH 7— pH 11, 漂白時間 3 時間	ペントーザン	3.61±0.16	ペントーザンとして 3.57±0.04	—
	フルフロール	2.21±0.07		14.67
pH 11, 漂白時間, 3, 6, 9, 時間	ペントーザン	3.48±0.04	フルフロールとして 2.12±0.05	—
	フルフロール	2.02±0.02		22.00
石灰緩衝漂白, 3, 6, 9 時間	ペントーザン	3.62±0.13	フルフロールとして 2.12±0.05	—
	フルフロール	2.12±0.07		18.15

註 漂白反應に依るフルフロールの離脱量は下記の計算方法により算出す

$$\frac{(\text{全フルフロール}) - (\text{漂白紙料へ移行せるフルフロール})}{\text{全フルフロール}} \times 100$$

最大なり。而して、本實驗を通じてペントーザンは $4.46\% - 3.57\% = 0.89\%$ (全ペントーザンの 19.96%) 或ひはフルフロールとして $\frac{14.67 + 22.00 + 18.15}{3} = 18.27\%$ 溶出せるを知る。

唯、此處に、殘存し來るフルフロールは半纖維素の型態よりせば難離脱性及び纖維素と結合性の兩型態に屬するもの、故に易離脱性のみ離脱溶解して所謂 Norman 氏等(11)の唱導する『セルローザン』が隨伴性となり漂白紙料中へ移行す。

更に、pH 11 の場合に於て離脱溶解量の多きは一方に於て漂白紙料の得率の低下より説明せらる。而して、本實驗を通じ、漂白紙料中のフルフロール含有率は何れも亦近似すれども、絶對收量に變化あるは、紙料中にありてはフルフロールは纖維細胞の特異部に存在せずして普遍的に分布する事實を支持し、従つて、漂白の過度よりして、純正纖維素の化學的崩壊及び減成反應を起生するが故に其絶對收率は減收を到來す。依つて、pH 11 は、半纖維素の離脱溶出の最適條件にあらず。寧ろ、斯る難離脱性及び結合性フルフロールを離脱溶解には他の化學的處理方法に就て研究を要す。

第 7 章 總 括

著者等は市販製紙用未晒亞硫酸紙料を材料として緩衝漂白方法に依り漂白實驗を施行し、

I. pH 7, pH 8, pH 9, pH 10, pH 11 及び石灰緩衝漂白を試験し漂白時間 3 時間とせば pH 11 の場合に α -纖維素の收率最良好なるを知る。

II. 同時に白試験及び石灰緩衝漂白試験は共に優秀なれども pH 11 の場合に比して劣る。

III. pH 11 に於て漂白時間を 6 時間及び 9 時間に延長するも、效果なく却つて α -纖維素の含有率は低下す。

IV. 石灰緩衝漂白の場合は漂白時間を 6 時間、9 時間に延長せば漂白效果明白となる。

V. 全實驗を通じて、漂白時間9時間の石灰緩衝漂白法最優秀なり。

VI. 漂白反應に就て、明確なる説明を與ふると同時に、漂白精製せる紙料中に移行し來るベントーザン、則ちセルローザンの含有量を算出し検討吟味せり。

《追誌》 本實驗は所員志方教授の指導の下に於て行へるもの。實驗用試料たる製紙用未晒硫酸紙料は安宅商會赤松彬氏、天野弘氏、大本良一氏の三氏の御配慮に依りて入手したるもの。此處に記して御好意に對して厚く感謝の意を述べ、緩衝劑調製に就て御教示を煩はした農學部館助教授に謝意を表す。

猶本實驗は農林省蠶絲試驗場の委託研究費に負ふ處なり。記して同場に對し謝辭を述べ。

擱筆するに當りて、本實驗の完成に終始御指導と發表に御盡力下されし志方所員に深く感謝す。

(昭和16年1月3日誌之)

第8章 文 献

- 1) 本多, 四方, 出野, 萩原; 化研講演, 第11輯, 昭16, 115.
- 2) Bates, J. S.; Wood Pulp Qualities and Uses, 1938. (Proc. Tech. Sect. Paper Makers' Assoc., 32 p.).
- 3) E. Mund; Das Bleichen von Zellstoff (1934).
Opferman, Hochberger; Die Bleiche des Zellstoffes Bd I, 1935, Bd II.
The Paper Industry; Pulp Bleaching, 1936, Feb.
- 4) W. O. Hisey, C. M. Koon, Paper Trade J., 1936, **103**, No. 6, Aug. 36.
- 5) Kress, O. Davis R. L; Paper Trade J., 1932, **94**, No. 11, 34.
- 6) 本多; 日本農化, 昭15, **16**, 1169.
- 7) 本多, 萩原; 日本農化, 昭16, **17**, 447.
- 8) 本多; 日本農化, 昭15, **16**, 1045.
- 9) パルプ調整組合; 人絹パルプ試験法, 昭14, 4月.
- 10) J. D. Rue; Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1938, **73**, 137.
- 11) A. G. Norman, Ind. Eng. Chem., 1932, **24**, 1190.
// The Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides, Lignin etc. 1937, p. 39.