硝酸法に依るパルプ製造に關する研究(第5報)

純纖維素に對する稀硝酸の作用に就いて

下 田 功

昭和13年6月3日受理

纖維素に硝酸を作用せしむれば纖維素は酸化及び分解を受け硝酸基に溶解するものを生じ且つ纖維素中にカルボキシル基の生成せらるるは既に一般に明瞭なる事實也。著者は硝酸パルプの品質即ちパルプ中の纖維素に稀硝酸が如何なる影響を及ぼし居るやに關聯し純纖維素に對する稀硝酸(10%以下)の作用を定量的に探究せり。一般にオキシ、セルローズはフルフロール溜出物を生じ硝酸パルプ中にペントザンの比較的多量なるは酸化纖維素の生成に歸したるも、¹⁾精製ラミー纖維素を4%の硝酸にて1時間煮沸せるもののペントザンは僅かに0.2%にして、硝酸パルプ中に存在するペントザンの殆んど大部分は始めより試料中に存在せるものゝ殘留せるものにして硝酸處理がパルプのフルフロール溜出物を増加せしむるものに非らざるを認めたり。

著者は硝酸の纖維素に對する作用に關しその收得率銅價(還元能力)粘度(重合度)²⁾及びカルボキシル價³⁾の變化を追及せり。

試料は精製脫脂綿を用ひ硝酸處理は2時間煮沸せり。

粘度は Ekenstam 法に依り

84.5% 磷酸 10ccm に試料 0.01g を溶解し温度 20°C にて測定迄の時間は1,400分±100分にて行へり。

$M_t = t$ 分後に於ける分子量

$$M_t = \frac{\eta_{sp}}{C_{gm} K_m} \dots \dots (1) \quad K_m = 12.4 \times 10^{-4}$$

M_0 = 時間零に於ける分子量

$$M_0 = \frac{M_t}{1 - \frac{K}{m} \cdot t \cdot M_t} \dots \dots (2)$$

$K = 20^\circ\text{C}$ に於ける分解恒數にして
 1.5×10^{-6}
 $m = 162$

カルボキシル價は纖維素 100 グラムに對する COOH Miliequivalent にて表示せり、實驗結果第1表、第1圖。

第 1 表

硝酸濃度	收得率%	銅 價 (還元能力)	重 合 度	カルボキシル價
0	100	0.82	770 ⁽²⁾	0.08 ⁽³⁾
0.1	98.7	1.43	547	1.04
0.3	98.5	2.07	478	0.98
0.5	97.9	2.51	299	1.08
0.7	96.7	2.95	335	1.14
1.0	96.4	2.74	277	0.86
1.5	96.2	3.53	250	0.85
2.0	95.5	3.78	225	0.99
2.5	94.9	4.06	212	0.71
3.0	95.3	4.03	189	0.70
3.5	95.3	4.29	185	0.76
4.0	94.7	4.30	178	0.72
5.0	92.7	4.31	176	0.82
7.0	92.5	4.39	165	0.76
10.0	92.0	4.50	160	0.70

以上の結果を考察するに、その損失は硝酸4%に於いて5%に過ぎず又4%にて一つの境をなし、4%以上にては損失急に増加すれども10%にても8%の損失に過ぎず。

銅價と重合度との間には明瞭なる關係を認め⁴⁾

第 1 圖

又カルボキシル値は初め増加し 1 % 硝酸以上は寧ろ減少するを認めたり。

即ち稀硝酸處理によりては残留纖維素は酸化、酸化分解を受くこと少なく加水分解を受くこと多し。

文 献

- 1) 本誌 昭和11年1月號
- 2) Ekenstam: Über die Cellulose-Lösungen in Mineralsäuren Lund 1936.
- 3) S. M. Neale & W. A. Stringfellow: *Transaction of Faraday Society* 1937, 33, 881.
- 4) August Noll : *Papier Fabrikant* 1935, 46, 377.

獨逸 Schwarz. 人織工場に於る連續マーセル化
(Kunstseide, 1938, 20, 83)

HERSTELLUNG DES ZELLSTOFFES IM SALPETERSÄUREAUFSCHLUSSVERFAHREN

5. MITTEILUNG

ÜBER DIE WIRKUNGEN VON VERDÜNNTER SALPETERSÄURE AUF REINE ZELLULOSE

von Isao Schimoda

(Eingegangen am 3. Juni, 1938)

Hinsichtlich der Herstellung des Zellstoffes₁₎ und der Zellulosegehaltbestimmung₂₎ mit Salpetersäure wurde eine Untersuchung über die Wirkungen von verdünnter Salpetersäure auf reine Zellulose ausgeführt.

In der ersten Mitteilung wurde unter 1) gesagt, dass der furfurolabgebende Bestandteil des Salpetersäure-Zellstoffes meistens die durch Oxydation mit Salpetersäure entstandene so-genannte Oxyzellulose ist.

Aber dies erweist sich bei folgendem Experimente als unrichtig weil die mit 4% tiger Salpetersäure 1 Stunde lang gekochte reine Zellulose nur 0.2% (als Pentosan berechnet) furfurolabgebenden Bestandteil liefert.

Infolgedessen ist es klar, dass der furfurolabgebende Bestandteil von Salpetersäure-Zellstoffe nicht Oxyzellulose sondern das übrig gebliebene Pentosan selbst ist.

Tabelle I

Konzentration der Salpetersäure in %	Ausbeute in %	Kupferzahl (Reduktions- vermögen)	Polymerisations- grad nach Ekenstam	Carboxylzahl COOH miliequivalent auf 100 gr Cellulose
0	100	0.82	(3) 770	(4) 0.08
0.1	98.7	1.43	547	1.04
0.3	98.5	2.07	478	0.98
0.5	97.9	2.51	299	1.08
0.7	96.7	2.95	335	1.14
1.0	96.4	2.74	277	0.86
1.5	96.2	3.53	250	0.85
2.0	95.5	3.78	225	0.99
2.5	94.9	4.06	212	0.71
3.0	95.3	4.03	189	0.70
3.5	95.3	4.29	185	0.76
4.0	94.7	4.30	178	0.72
5.0	92.7	4.31	176	0.82
7.0	92.5	4.39	165	0.76
10.0	92.0	4.50	160	0.70

Es werden die Einflüsse von Salpetersäure auf reine Zellulose, nämlich Ausbeute, Kupferzahl (Reduktionsvermögen), Viskosität (Polymerisationsgrad)₃ und Carboxylzahl₄ (COOH Miliequivalent auf 100 gr. Zellulose) untersucht.

Probe: gereinigte Verbandwatte.

Behandlung: Mit Salpetersäure 2 Stunde gekocht.

Zusammenfassung

Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure (unter 10%) wird die als unlöslich gebliebene Zellulose beinahe nicht oxydiert sondern nur hydrolysiert, und es gibt eine klare Beziehung zwischen Kupferzahl und Polymerisationsgrad.

- 1) Isao Schimoda: Cellulose Industry Nr. 1, 1936.
- 2) Ekenstam: Über die Cellulose-Lösungen in Mineralsäuren 1936.
- 3) S. M. Neale und W. A. Stringfellow: Transaction of Faraday Society 1937, 33, 881.
- 4) August Noll: Papier Fabrikant 1935, 46, 377.

(Polytechnikum Kirin)

HERSTELLUNG DES ZELLSTOFFES IM SALPETERSÄUREAUFSCHLUSSVERFAHREN

6. MITTEILUNG

ÜBER DIE WIRKUNGEN VON VERDÜNNTER SALPETERSÄURE AUF SULFITZELLSTOFFE UND HOLZSCHLIFFE

von I. Schimoda und T. Daimon.

(Eingegangen am 10. Juni, 1938)

Die durch Salpetersäure aufgeschlossenen Zellstoffe zeigen gewöhnlich einen über 90% tigen Zellulosegehalt_{1,2}) wegen der Beseitigung von Pentosan, Mannan und der Nitrierung des Lignins und der weiteren Natronlaugebehandlung, die das Nitrolignin und einen Teil von β -u. γ -Zellulose auflöst. Ausserdem wird der in letzteren Arbeit bemerkt, dass die Verringerung der Ausbeute bei der Behandlung der reinen Zellulose mit verdünnter Salpetersäure sehr gering ist. Diese oben erwähnten zwei Punkte wurden in Betracht, und gezogen die Veredlung von Sulfitzellstoff ausgeführt.

Versuchsbeschreibung:

Salpetersäurebehandlung: 15 gr. Probe mit 300 ccm Säure behandelt.

Natronlaugebehandlung: mit 300 ccm 1% tiger Lauge 1 Stde. gekocht.

Probe: gebleichtes Sulfitzellstoff.