(昭和 32 年 1 月 23 日 受理)

ブナパルプの重合度分布の特徴

東北パルプ株式会社 浅 岡 宏
東京大学工学部総合試験所

THE FEATURES OF CHAINLENGTH DISTRIBUTION OF RAYON-GRADE BEECH PULP

By Hiroshi Asaoka

(Tōhoku Pulp Co. Ltd., Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo; Engineering of Research
Institute, Faculty of Engineering, Tokyo University, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)

1. Chainlength distributions of four samples of rayon-grade beech pulp were compared with those of four samples of same-grade soft pulp. They were manufactured in laboratory, domestic mills and foreign mills respectively. The conditions of sulfite digestion, refining and bleaching were believed to be different from each other.

Chainlength distributions were determined at various occasions by the same person in our laboratory.

2. Even if beech pulp has the degree of polymerization (d.p) equal to soft wood pulp, the spreads of higher d.p fractions were more narrow (See Fig. 1, 2, 3) and the shapes of chainlength distribution curves were not gently-sloping and had a sharp peak at higher d.p. region. (See Fig. 4)

3. These features are considered as resulted from the chainlength distribution of wood fibre in beech pulp.

(See our former paper; *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Section*, 54, 670 (1951))

(Received 23. 1. 1957)

1. 緒 言

著者らはさきにブナパルプの構成繊維たる木繊維および導管の重合度分布を推定して両者が著しく相違していることをのべたが、本報においては闊葉樹パルプたるブナパルプ全体としての重合度分布が針葉樹パルプのそれに比し如何なる特徴を有するかについてのべる。パルプの重合度分布は蒸解方法、精製方法により相当広範囲に変化せしめうるものである²⁾³⁾。又現在行われている硝酸纖維素分別沈澱法による重合度分布測定法によつてえられた結果は、既に著者ら⁴⁾の指摘した如くパルプの真の重合度分布から多少なりとも偏倚しているものと考えねばならずこの方法によつて精細なる情報を求めることは困難である。従つてたとえ仮に同一条件をもつて蒸煮精製したブナパルプと赤松の如き針葉樹パルプを比較したとして、その重合度分布の差が確実に材のちがひによる重合度分布の差異であると、簡単に断定するわけにはゆかない。単にその条件における差異であるかも知れず、又偶然そのような差異をえたにすぎないかも知れな

い。しかしパルプの製造条件が異なり、 α -纖維素量とか平均重合度その他の特性値が相当違つたブナパルプ、赤松パルプの試料を比較して、しかもそこに各系列の試料に共通した何等かの特徴がうかがわれるならば、それは例えばブナパルプならブナパルプの重合度分布の特徴であるとしてもよいと考える。

この見地から著者は製造条件を異にし、測定の時期の違つた溶解用ブナパルプの重合度分布を比較してブナパルプの重合度分布の特徴と思われる点を認めたので、ここに報告する。(なお本研究におけるパルプはすべて亜硫酸パルプである。)

2. 実験方法

1) 試料に用いたブナパルプは次の4種である

- A) 溶解用試製ブナパルプ (昭和 26 年実験室にて製造)
- B) 溶解用試作ブナパルプ (昭和 29 年製)
- C) ドイツ Waldhof 社 Kostheim 工場製溶解用ブナパルプ (昭和 28 年入手)

D) ドイツ Waldhof 社 Manheim 工場製溶解用ブナパルプ (昭和 28 年入手)

対象として用いた針葉樹パルプは次の 4 種である。

E) 溶解用試作赤松パルプ (昭和 26 年実験室にて製造)

F) 国産某社製溶解用赤松パルプ (昭和 29 年製)

G) アメリカ Rayonia 社 Hicolor G (ウェスタン・ヘムロック (昭和 29 年入手))

H) スウェーデン Moochomsjo 社 Modosilk (スプルース) (昭和 28 年入手)

これらパルプの分析値は第 1, 2 表に示す。製造条件その他は A, E. をのぞき不詳であるが、ブナパルプの場合の大体の推定を第 3 表に示した。A, E はほぼ同一条件で製造してある。このパルプの製造条件については前報を参照¹⁾せられたい。

第 1 表 各種パルプの分析値

パルプ別	α -繊維素	β -繊維素	重合度
A. 試作ブナパルプ	91.5	5.0	720
B. 試製ブナパルプ	91.5	5.6	1010
C. コストハイム	91.1	5.6	880
D. マンハイム	88.6	6.8	1015

第 2 表 各種針葉樹パルプの分析値

パルプ別	α -繊維素	β -繊維素	重合度
E. 試作赤松パルプ	90.4	5.1	920
F. 市販赤松パルプ	91.3	5.0	980
G. Hicolor G	91.6	3.8	1055
H. Modosilk	91.4	5.4	850

第 3 表 各種ブナパルプの製造方式の概要

パルプ別	蒸解方式	漂白精製方式
A. 試作ブナパルプ	実験用オートクレブにて蒸解	塩素, アルカリ, 塩素, アルカリ, 晒粉
B. 試製ブナパルプ	間接蒸解 C, D に比し強酸高压である	塩素, アルカリ, 塩素, アルカリ, 次亜塩素酸ソーダ, 酸処理
C. コストハイム	直接蒸解	比較的温度は低い蒸解であるが、最高温度はかならず高いようである。
D. マンハイム	直接蒸解	塩素, 晒粉, アルカリ, 晒粉, 酸処理

2. 測定操作

測定時期は A および E は昭和 26 年 3 月, C, D, H は昭和 28 年 10 月, B, C, G は 29 年 11 月であつて測定者は同一人である。測定方法の細部は若干のちがいがあがあるが、大体著者ら^{4), 5)}が既に報告した如きものである。即ち Mitchell の混酸⁶⁾ (64% HNO_3 , 26% H_3PO_4 , 10%

P_2O_5) を用い液比 100 倍 0°C , 6 時間硝化し, 0°C の水中で水洗後 24 時間流水洗浄, 5 分間蒸留水中で煮沸, 16 時間メタノール中に放置したものを圧搾し, 風乾後更に 40°C で真空乾燥して硝酸繊維素をうる。次にこれをアセトンにとかし, 0.5% 溶液とし, リグロインを沈澱させる。重合度は硝酸繊維素の 0.1% アセトン溶液粘度をオストワルド粘度計により 20°C において測定し, そのまま Staudinger の式より算出した。 $K_m=11.0 \times 10^{-4}$ 。粘度計は全測定を通じ同一のものである。

3. 測定結果とその考察

測定結果は段階線の形で示しブナパルプは第 1 図に針葉樹パルプは第 2 図にまとめて掲げてある。

これらの図でわかることは、たとえ平均重合度が高い場合でもブナパルプは高重合度部分のひろがりがないことである。今パルプの平均重合度と最高重合度フラクションの平均重合度とをプロットしてみると第 3 図の如く明瞭に両者の間に差がある。

これに関連して更に注意すべきことは針葉樹パルプは一般になだらかな分布を示しているのに対し、ブナパルプは高重合度部分にピークがあることである。即ち分別沈澱において初期に分別せられるフラクションの量が一般に多い傾向がある。模式的に微分曲線の形で表現すれば第 4 図の如くなる。

初期のフラクションは低重合度部分を随伴して沈澱するので、そのため高重合度部分のひろがりが見かけ上低くなる可能性がある。低重合度部分の量の多い場合には特にその危険がある。ブナパルプの場合には当然その影響が考えられるが、高重合度のフラクションについて十分注意して再分別をくりかえし、かつフラクションの量

Fig. 1 Chain length distribution of beech pulp.

Fig. 2 Chain length distribution of soft wood pulp.

Fig. 3 Relation between average degree of polymerization (d.p) and d.p of the highest d.p fraction in the fractional precipitation.

Fig. 4 Schematic chain length distribution of beech pulp and soft wood pulp.

を小さくした例(たとえば試料A)においても明瞭に上述の傾向は認められる。従つてこの現象は針葉樹パルプとは異なるブナパルプ重合度分布の一つの特徴と考えてよいであろう。このような傾向は Haas ら⁷⁾の測定結果にもあらわれている。この特徴はどこから由来するかといえば、前に著者らが報告したブナパルプ構成繊維の重合度分布測定結果⁷⁾より見て木繊維の重合度分布に強く影響せられていると思われる。これらの特徴は当然ブナパルプの反応時の挙動に影響をおよぼすと考えられる。特にブナパルプから製造したアルカリセルローズの老成速度が赤松パルプのそれに比し速いといわれている点については後報にのべるが如くこの重合度分布の特徴が著しく影響してくる。

しかしこれら重合度分布の差異はアルカリセルローズとして老成が進めば Haas ら⁸⁾の主張の如くほとんど消失してしまうと考えてよいと思われる。

4. 総括および結論

1. 製造条件を異にした内外4種のブナ亜硫酸法溶解用パルプおよび材種の異なる内外4種の針葉樹亜硫酸法溶解用パルプについて、測定の時期を大幅にちがえて求めた重合度分布を比較した。

2. その結果ブナパルプの重合度分布の特徴として針葉樹パルプに比し平均重合度が同一でも、高重合度部分のひろがりが多いこと、および分布の形状がなだらかなでなく質量分布曲線の高重合度部分に鋭いピークが見られることを確認した。

3. この特徴はブナパルプの構成繊維のうち木繊維の重合度分布に由来することを指摘した。

本研究は昭和31年度春期研究会(昭和31年6月)において発表したものであつて祖父江教授の御指導の下に行われた。発表を許可せられた井戸川副社長、御援助下された米谷副部長に感謝する。また実験に協力せられた鈴木彰氏の労に対し感謝する。

文 献

- 1) 浅岡, 鈴木, 工藤; 工化, 54, 670 (1951)
- 2) 祖父江, 松崎, 福永; 織学誌, 11, 177 (1955)
- 3) 祖父江, 越沢; 織学誌, 12, 327 (1956)
- 4) 浅岡, 鈴木; 織学誌, 11, 32 (1955)
- 5) 浅岡, 鈴木, 工藤; 工化, 59, 161 (1956)
- 6) R. L. Mitchell; *Ind. Eng. Chem.*, 38, 983 (1946)
- 7) 浅岡, 鈴木; 織学誌, 11, 36 (1955)
- 8) H. Haas & D. Teves; *Makromol. Chem.*, 6, 174 (1951)
- 9) H. Haas, E. Battenberg & D. Teves; *Tappi*, 35, 116 (1952)