(昭和32年1月23日受理)

ブナパルプのアルカリ老成速度について

東北パルプ株式会社 浅 岡 宏
東大工学部総合試験所

ALKALI AGING OF BEECH PULP

By Hiroshi Asaoka

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

1. The decrease in the degree of polymerization determined by cupramonium solution viscosity, method, caused by aging of beech pulp alkali cellulose is generally thought to be faster than that of red pine pulp alkali cellulose, owing to the combination of differences in their chainlength distribution and the bias in the determination of cupramonium solution viscosity, based on composition of the solution. (See our former papers.) Namely, the rate of decrease in true degree of polymerization caused by the aging of beech alkali cellulose is substantially identical with that of red pine alkali cellulose.

2. In order to explain this phenomenon quantitatively, models of chainlength distribution of beech and red pine pulp were made and changes of chainlength distribution of alkali cellulose from these pulp were calculated by OKAMURA's theory. The calculated results were compared and showed good agreements with the experimental data. (Received 23. 1. 1957)

1. 緒 言

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は、赤松のそれに比し速いといわれている¹⁾。この原因についてマンガンがアルカリ老成を促進せしめる²⁾ことから、ブナパルプの柔細胞中に含まれている著量のマンガン³⁾のためとも考えられるが、パルプのマンガン含量はブナパルプの方が赤松パルプに比し多いが、いずれにせよきわめて微量である(パルプに対し $3\sim 30\times 10^{-5}\%$)⁴⁾苛性ソーダ中のマンガン含量(化繊用苛性ソーダ日本工業規格によれば $25\times 10^{-5}\%$ 以下となつてゐる)を考え合せれば、マンガン含量によつてのみ説明しようと思われぬ。また老成速度に影響をおよぼす因子として、パルプの微細構造の差異も考えられるが、その立場よりするはつきりした見解は未だ発表されておらぬようである。更に W. Bandel⁵⁾はブナパルプのアルカリ老成を重合度分布の変化より追跡して、繊維素分子のいわゆる弱結合の存在に注目している。一般にアルカリセルローズの老成速度の測定には酸化銅アンモニア液(銅安液)を溶媒とせる粘度法重合度を比較して求めている。一方著者ら⁶⁾は銅安液による重合度測定法を検討して、現行一般に用いられている JIS p. 8101 に規定された組成の

銅安液を溶媒として、重合度を測定する際には重合度2000前後以上のパルプの高重合度部分が測定結果に関与せず、実際の重合度よりも低く偏つた測定値をあたえるという見解を示した。

著者の考え方によれば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は、赤松パルプのそれと全く同一であつて、それが見かけ上速く見えるのは前報⁹⁾で示した如くブナパルプの重合度分布が赤松パルプの重合度分布と異なり高重合度部分が少いことによるのである。もしも JIS 8101 に規定された如き低銅高アンモニアの銅安液を用いてパルプの平均重合度を測定した場合、その測定結果が赤松およびブナパルプ共同一であつても実際には赤松パルプの方がブナパルプよりも平均重合度の高い場合が多く、そうでない場合でも高重合度部分の影響で見掛け上ブナパルプのアルカリセルローズの老成速度が、はやいように測定されるのである。したがつて高銅低アンモニアの組成を有する銅安液で測定すれば、両者の老成速度は変らない筈である。以下実験事実についてこの考え方を説明する。

2. アルカリセルローズの重合度低下と鎖長の分裂率

老成速度を比較するには平均重合度の低下を調べてもよいが、それから鎖長の分裂率を算出して比較する方が反応速度恒数を直接求められる点からも便利である。鎖長の分裂率は鎖状分子一分子当りの切断結合数を、始めの重合度で除したものであつて、理論的に誘導せられた桜田・岡村両氏の式⁷⁾により次の如く規定せられる。

$$\frac{Pv}{N} = \frac{2}{S^2} \left(S - 1 + \frac{1}{e^S} \right) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{S}{N} \quad (2)$$

ここに N 始めの重合度

Pv 分裂後の重量平均重合度

S 一分子当りの切断結合数

α 分裂率

(1) 式は元来均一な重合度を有する鎖状高分子が崩壊した際の重合度変化を示すものであるが、小林、丹沢氏⁸⁾によれば重合度分布の影響は受けずアルカリ老成の場合にも十分適用しうるものである。今(1)(2)式により赤松パルプおよびブナパルプのアルカリ老成における分裂率の時間的経過を計算してみると第2表の如くなる。また粘度測定に使用した銅安液の組成は第1表の如くである。

第1表 銅安液の組成

	NH ₃ g/l	Cu g/l
低銅高アンモニア法	219	11.4
高銅低アンモニア法	185	23.6

老成条件はパルプを 20°C において 17.5% 苛性ソーダ溶液(液比 16 倍)に 2 時間浸漬後 2.7 倍に圧縮し、バルクナンパー 180 g/l になるよう(約 2 時間)解砕したる後、20°C にて老成せしめた。老成時間は解砕直後より起算してある。老成試料は多量の稀酢酸溶液中に投入中和再生後十分水洗乾燥して重合度を測定した。重合度の測定法は先に示したものと全く同様であるから省略する。

第2表 老成アルカリセルロースの重合度と分裂率

1) 低銅高アンモニア銅安液の場合

老成時間	赤松パルプ		ブナパルプ		ブナパルプ-2		ブナパルプ-3	
	重合度	分裂率 ×10 ⁴	重合度	分裂率 ×10 ⁴	重合度	分裂率 ×10 ⁴	重合度	分裂率 ×10 ⁴
原パルプ	835	0	820	0	770	0	750	0
解砕直後	745	4.3	775	1.9	—	—	—	—
4	700	6.7	680	7.3	620	9.0	620	8.0
22	630	10.9	590	13.2	—	—	560	12.7
46	510	20.4	420	29.8	420	27.3	440	24.0
70	355	38.3	—	—	320	43.5	340	38.7
118	325	45.5	—	—	290	52.0	300	47.4

2) 高銅低アンモニア銅安液の場合

考成時間	赤松パルプ		ブナパルプ		ブナパルプ-2		ブナパルプ-3	
	重合度	分裂率 ×10 ⁴	重合度	分裂率 ×10 ⁴	重合度	分裂率 ×10 ⁴	重合度	分裂率 ×10 ⁴
原パルプ	900	0	960	0	840	0	910	0
解砕直後	800	4.1	880	2.8	—	—	—	—
4	815	3.3	850	4.0	690	7.4	780	5.3
22	670	10.7	660	13.0	—	—	640	12.6
46	520	21.3	525	22.4	510	20.6	520	21.4
70	380	36.1	—	—	370	36.3	370	37.9
118	300	53.9	—	—	290	54.4	340	43.9

第2表に見る如く低銅高アンモニア銅安液により重合度を測定算出する時は、明らかにブナパルプの方が重合度低下が著しく、分裂率も大であり、老成が進むにつれて差が大きくなる。しかるに高銅低アンモニア法では殆んど差が認められない。また老成の末期においては銅安液の組成の差による各パルプの重合度の差は認められない。これは前報⁹⁾で示したように高重合度部分が完全になくなつて、低銅高アンモニアの銅安液においてもパルプセルロースが完全に溶解分散したためである。

3. パルプの重合度分布のモデルによる老成過程の検討

このようにブナパルプより製造したアルカリセルロースの老成速度が、低銅高アンモニア銅安液で測定すると、赤松パルプのそれより速くみえるのは前報⁹⁾に示した如く、ブナパルプが高重合度部分に乏しいため、パルプの見掛け上の重合度が赤松パルプと等しいかまたそれ以上であつても、実際は赤松パルプより低重合度であることが多いこと、および赤松パルプのアルカリセルロースでは老成の進行にともなつて高重合度部分が低重合度部分に移行して新たに粘度値に関与してくるので、重合度低下が緩慢となるのに、ブナパルプではその影響がないため低下の状態が急速に見えることによるものと考ええる。このことを確認するためパルプの重合度分布モデルを設定しその老成過程を推定してみた。

モデルの重合度分布は前報⁹⁾の結果を参考とし第3表の如く定めた。

このモデルパルプはいずれもレーヨンパルプクラスであるとし重合度 100 のフラクションを 10% としたのは大体 α-繊維素含有量 90% に対応せしめんとしたからである。またこのモデルは現実のパルプの重合度分布を忠実に再現したものではなく、計算の便宜を考え両パルプの特徴のみを強調してある。各フラクションは均一なる重合度を有するものとし

第3表 パルプの重合度分布モデル

フラクシ ョン番号	フラクシ ョン重合度	ブナパルプの フラクシ ョンの 重量(%)	赤松パルプの フラクシ ョンの 重量(%)
1	100	10.0	10.0
2	300	20.0	15.0
3	500	20.0	15.0
4	800	2.5	10.0
5	1000	2.5	15.0
6	1500	35.0	20.0
7	2000	10.0	10.0
8	3000	0.0	5.0
合 計		100.0	100.0
高銅低アンモニア銅安液 で測定した平均重合度 P'		940	1010
低銅高アンモニア銅安液 で測定した平均重合度 P		822	765

重合度の算出方法は次式による。 $P = \frac{\sum m_i P_i}{M}$ (3) ただし m_i , P_i はそれぞれ1番目のフラクシ
ョンの重量パーセントおよび重合度で、 M は測定に
関与する試料の全量をパーセントであらわした
ものである。すなわち初めのパルプ試料の
場合 i は 1~8, $M=100$, 老成試料では i
は 2~8, $M=90$ である。 P' を算出する
場合は重合度 2000 以上のフラクシ
ョンは関与しないから、更に7番目
および8番目のフラクシ
ョンをのぞく。ただしパルプ試
料の場合は液底体律による影響を考慮して
次式によるものとする。

$$P' = \frac{\sum m_i P_i}{\sum m_i}$$

このような重合度分布をもつたモデルがアルカリセル
ロースになり老成反応により崩壊してゆくわけだが、こ
の際次の3点を仮定する。すなわち重合度 100 の第1フ
ラクシ
ョンはアルカリ浸漬において除去せられ老成に関
係せぬこと。老成時に繊維素の1部は炭酸ガスとなつて
散逸し、繊維素重量は減少する筈であるが、これを無視す

ることおよび繊維素の構造(たとえば結晶領域量その他)
とは無関係にいかなる鎖長の分子も同一の分裂率で崩壊
してゆくこと以上の3点である。第1の仮定は厳密には
成立しない。いわゆる α -セルロース含有量は大体にお
いてセルロースを最も膨潤させる 10% 苛性ソーダ溶液
による溶解度に対応するものであつて、実際のアルカリ
浸漬時の溶解度はいわゆる β -セルロース, γ -セルロ
ースの含量よりもはるかに少い。しかし今設定したモデル
に関する限り重合度 100 のフラクシ
ョンのアルカリセル
ロース中への残存移行の割合は、以後の論議に大きな影
響をおよぼさぬ故、計算の便宜上第1の仮定を設けたの
である。第2の仮定は炭酸ガスとなつて散逸する量が長
野氏ら¹⁰⁾によれば 20°C 老成の場合、セルロースに対し 1
%前後であり微量であるから問題ない。第3の仮定はい
ささか問題があると思われる。しかし Entwistle ら¹¹⁾
はアルカリセルロースの自動酸化の機構を合理的に説明
し、普通用いられるアルカリ濃度においてはアルカリセ
ルロース繊維中の反応が均一に進行することを示してい
るし、また Samuelson¹²⁾ も老成アルカリセルロース、
精製リントー、重亜硫酸蒸解によるパルプ、次亜塩素酸
漂白パルプの重合度分布の比較からアルカリ老成が均一
反応であつて、非晶領域中のみならず結晶領域中でも容
易に進行するとしている。したがつてこの仮定も成立す
るものと考えてよい。

さて各フラクシ
ョンの崩壊は前述の桜田、岡村式より
誘導された岡村氏¹³⁾の式によつて計算した。岡村氏の式
は次の如く表現せられる。

$$mP = 1 - \left\{ 1 + \left(1 - \frac{P_v}{N} \right) \alpha \cdot P_u \right\} e^{-\alpha P_v} \quad (5)$$

ここに mP は分裂後において試料の全量を 1 としたとき
の重合度 P_v 以下のフラクシ
ョンの量的割合を示すもの
であつて、 P_v, N, α はそれぞれ (1)(2) 式の場合と同
様の意味をもつ。(5) 式により各重合度のフラクシ
ョン、各分裂毎に計算して求めた老成後の重合度分布を例
示すれば第4表の如くなる。

第4表 分裂率 0.001 の各フラクシ
ョンの重合度分布

老成後の重合度 (P)	初 め の フ ラ ク シ ョ ン の 重 合 度 (N)						
	3000	2000	1500	1000	800	500	300
3000	0.0498						
2750	0.0665						
2250	0.1091						
2000	—	0.1353					
1750	0.1650	0.1714					
1500	—		0.2231				
1250	0.1228	0.2451	0.2672				
1000	—			0.3679			

900	0.0999	0.1131	0.1267	0.1528			
800	—				0.4493		
700	0.0991	0.1143	0.1293	0.1600	0.1817		
550	0.0469	0.0547	0.0633	0.0774	0.0898		
500	—					0.6065	
450	0.0436	0.0508	0.0572	0.0730	0.0835	0.1174	
350	0.0381	0.0450	0.0517	0.0652	0.0754	0.1057	
300	—						0.7408
250	0.0308	0.0363	0.0421	0.0533	0.0258	0.0873	0.1325
150	0.0206	0.0247	0.0286	0.0366	0.0784	0.0602	0.0918
50	0.0078	0.0093	0.0108	0.0138	0.0161	0.0229	0.0349

Fig. 1 Changes in chain length distributions of red pine pulp model during the alkali-aging.

Fig. 2 Changes in chain length distributions of beech pulp model during the alkali-aging.

かくしてえた各フラクションの重合度分布に原モデルにおける各々のフラクションの重量比をかけて合成すると、それが各分裂率におけるモデルの老成後の重合度分布になる。その計算の一例を第5表に示し計算結果を各モデル毎に第1, 2図に掲げた。このような計算による老成時の重合度分布の変化は既往の重合度分布実測結果¹⁴⁾¹⁵⁾と比較してみると、かなりよく一致している。次にこの結果から(3)(4)式により高銅法測定値に対応する重合度分布全域にわたる重量平均重合度 P' および低銅法測定値に対応する重合度 2000 以上の部分をふくめ重量平均重合度 P を算出し、各々の分裂率を求めてみると第6表の如くなる。

高銅法重合度

$$P' = 7902.5 / 9.0011 = 878$$

低銅法重合度

$$P = (7902.5 - 1401.9) / 9.0011 = 722$$

第6表の結果においても低銅法によるブナパルプモデルのアルカリ老成速度は赤松のそれより速い結果となるが、高銅法の場合にはほとんど差がない。すなわち第2表と第6表とを比較してみるとブナパルプより製造したアルカリセルローズの老成速度が早くみえるのは、その重合度分布の差と低銅高アンモニア組成の銅安液による粘度測定結果のかたよりによるものであることがかなり定量的に説明せられると思われる。

4. 総括および結論

第5表 分裂率 0.0005 の赤松アルカリセルロースの重合度分布計算

フラクション重合度 フラクション の割合 老成後の重合度	3000	2000	1500	1000	800	500	300	m_i	$m_i P_i$
	0.5	1	2	1.5	1.0	1.5	1.5	$\Sigma m_i = 9.0$	
3000	0.1116							0.1116	334.8
2750	0.0611							0.0611	163.3
2250	0.0726							0.0726	168.3
2000	—	0.3679						0.3679	735.8
1750	0.0796	0.1931						0.2727	477.2
1500	—	—	0.9448					0.9448	1417.2
1250	0.0801	0.1971	0.4702					0.7474	934.3
1000	—	—	—	0.9098				0.9098	909.8
900	0.0287	0.0731	0.1760	0.1761				0.4539	408.5
800	—	—	—	—	0.6703			0.6703	536.2
700	0.0258	0.0652	0.1572	0.1587	0.1261			0.5330	373.1
550	0.0112	0.0284	0.0592	0.0698	0.0556			0.2342	128.8
500	—	—	—	—	—	1.1682		1.1682	584.1
450	0.0099	0.0249	0.0600	0.0611	0.0486	0.1089		0.3134	141.0
350	0.0081	0.0207	0.0506	0.0513	0.0310	0.0915		0.2532	88.6
300	—	—	—	—	—	—	1.2912	1.2912	387.4
250	0.0062	0.0158	0.0384	0.0392	0.0411	0.0702	0.1116	0.3225	80.6
150	0.0040	0.0102	0.0248	0.0252	0.0204	0.0453	0.0717	0.2016	30.2
50	0.0014	0.0036	0.0088	0.0090	0.0069	0.0162	0.0258	0.0717	3.6

$$\Sigma m_i = 9.0011$$

$$\Sigma_{3000} m_i P_i = 7902.5$$

$$\Sigma_{2000} m_i P_i = 1401.9$$

第6表 モデル老成における重合度と分裂率

対応粘度測定法	低銅高アンモニア法				高銅低アンモニア法			
	赤松パルプモデル		ブナパルプモデル		赤松パルプモデル		ブナパルプモデル	
各フラクションの分裂率	D. P	$\alpha \times 10^4$	D. P	$\alpha \times 10^4$	D. P	$\alpha \times 10^4$	D. P	$\alpha \times 10^4$
0	765		822		1010		940	
0.0005	722	5.0	751	3.4	878	4.3	833	4.3
0.0010	663	5.2	665	8.5	725	11.0	695	10.5
0.0020	506	19.0	507	20.0	516	24.0	511	23.0
0.0050	301	49.0	292	51.0	301	54.4	292	54.8

1) ブナパルプより製造したアルカリセルロースの老成速度が赤松パルプのそれに比し速いように見えるのは、原パルプの重合度分布のちがいと一般に用いられている組成の銅液による粘度測定において高重合度部分が十分分散せず、粘度に関与しないことが組合わされてそのように観察されるのである。

2) これを定量的に説明するため重合度分布のモデル

をつくり、このモデルについて岡村氏の式を使つて老成後の状態を推定して実測結果と比較しよい一致を見た。

本研究は祖父江教授の御指導の下に行われたものである。銅安法重合度測定に協力せられた工藤耕一氏に感謝する。また本研究の発表を許可せられた井戸川副社長、援助を賜つた米谷工務部副部長に感謝する。なお本研究は繊維学会昭和31年度春期研究発表会（昭和31年6月）

において講演した。

文 献

- 1) 堀尾, 釧, 於田; 工化, 45, 583 (昭17)
- 2) 長野, 越智; 織学誌, 6, 316 (昭25); F. Bartell, H. Cowling; *Ind. Eng. Chem.*, 34, 607(1942)
- 3) F. Wnltch; *Papierfabr.*, 10, 354 (1944)
- 4) 中井, 石田, 日高; 日化 73, 19 (昭 27)
- 5) W. Bandel; *Makromol. Chemie*, 11, 87(1953)
- 6) 浅岡, 鈴木, 工藤; 工化, 59, 161 (昭 31)
- 7) 桜田, 岡村, 川崎; 工化, 45, 1101 (昭 17)
- 8) 小林, 丹沢; 織学誌, 5, 205 (昭 24)
- 9) 浅岡; 本誌投稿中
- 10) 長野, 加藤; 織学誌, 5, 211 (昭 24)
- 11) D. Entwistle, E. Coled, N. Wooding; *Text. Res. J.*, 19, 527 (1949)
- 12) O. Samuelson; *Svensk Kem Tid.*, 59, 105 (1947)
- 13) 岡村; 工化, 45, 1111 (昭 17)
- 14) 長野; 織学誌, 5, 271 (昭 24)
- 15) H. Haas, E. Battenberg & D. Teves; *Tappi*, 35, 116 (1952)

32 年 9 月羊毛輸入国別表

(出所) 大蔵省税関部

国 名	原 羊 毛		洗 上 羊 毛		羊 毛 ト ッ プ		合 計	
	千封度	千ドル	千封度	千ドル	千封度	千ドル	俵	千ドル
イ ラ ク	—	—	—	—	—	—	—	—
イ ス ラ エ ル	—	—	—	—	—	—	—	—
レ バ ノ ン	36	28	—	—	—	—	119	28
英 国	10	11	9	12	64	80	455	104
コ ロ ン ビ ア	—	—	—	—	—	—	—	—
ベ ル ー	17	18	—	—	—	—	57	18
ブ ラ ジ ル	2	2	—	—	—	—	8	2
パ ラ グ ア イ	—	—	—	—	29	48	169	48
ウ ル グ ア イ	—	—	—	—	—	—	—	—
ア ルゼンチン	210	163	—	—	—	—	701	163
南 阿 連 邦	466	441	3	3	—	—	1,573	444
オーストラリア	15,039	14,882	…	…	137	205	50,936	15,088
ニュージーランド	286	253	—	—	—	—	954	253
ベ ル ギ ー	—	—	22	23	65	114	500	137
そ の 他	36	33	—	—	30	65	294	97
合 計	16,104	15,831	34	39	326	512	55,765	16,382

(註) 単位以下四捨五入, …印は単位未満又は不詳のもの, 一印は零を示す。

1957, 11, 25, 日本羊毛紡績会