(昭和 34 年 6 月 1 日受理)

パルプのイオン交換作用に関する研究

——カルボキシル基のイオン交換容量について——

東北パルプ株式会社 山本 純三郎・宮 田 徹
技 術 研 究 所

THE STUDY ON ION EXCHANGE REACTIONS OF THE CELLULOSE

——THE ION EXCHANGE CAPACITIES OF THE CARBOXYL GROUPS——

By Junzaburo Yamamoto and Toru Miyata

(Tohoku Pulp Co. Ltd., Akita, Akita Prefecture, Japan)

The ion exchange reactions of the carboxyl groups in cellulose, especially their fully exchanged conditions, were surveyed theoretically and experimentally with Ca^{++} ion.

Formally it was known that a high concentration of the cation M^{++} and a low concentration of hydrogen ion H^+ were favourable to the complete exchange in the required direction. But the strict relationship between M^{++} and H^+ and absorption ratio was not clearly known.

In this study it was found that the carboxyl groups in cellulose reacted as the weak acid exchange resin and the relationship between M^{++} and H^+ and absorption ratio was as follows. (cf. Fig. 3)

$$\log (\text{Ca}^{++})_s - 2 \log (\text{H}^+)_s = 2 \log \frac{(\text{R}_2 - \text{M})}{(\text{R} - \text{H})} + 5.5$$

The minimum concentration of Ca^{++} ion and pH of the solution to exchange all the free carboxyl groups to metal form was determined.

(Received June 1, 1959)

1. 緒 言

パルプのイオン交換作用について、特にカルボキシル基の定量法と関連させた報告は以前から数多くある^{1,2,3)}。従つてカルボキシル基のイオン交換反応が完全に進むような条件の検討も種々行なわれている。E. Heyman, G. Rabinov⁴⁾は酢酸カルシューム法で pH 6.3 以下になると低値が得られるといっている。祖父江・大久保・神南⁵⁾は始めに加えた Ca^{++} イオンの 10~60% が消費されるように調節すると述べている。

G. F. Davidson²⁾は Mb^+ (メチレンブルー), Ag^+ , Ba^{++} , Ca^{++} , Ti^{++} , K^+ , Na^+ , Li^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 等多くのイオンを用い、濃度、pH 等を変えた時の、吸着量の変化について研究している。しかしそれらのいずれもが、いかなる条件でイオン交換反応が完全に行なわれるか、明確で統一的な知識を得ていないようである。本報告ではイオン交換反応、特に完全に交換する条件につき、理論的考察を行ない、更に Ca^{++} イオンを用い、実験的にこれを証明し、合わせてカルボキシル基定量法について、二・三の考察を行なつた。

2. 定量的交換条件についての考察

いまパルプ中のカルボキシル基が強酸型イオン交換体として挙動するとすると、次のようになる。

$$K_H^M = \frac{[\text{R-M}][\text{H}^+]_s}{[\text{R-H}][\text{M}^+]_s}$$

K_H^M : 選択係数
 R-H : 酸型イオン交換体
 R-M : 塩型イオン交換体
 $[\text{M}^+]_s$: 溶液中の金属イオン濃度

であるから、

$$\log [\text{M}^+]_s - \log [\text{H}^+]_s = -\log K_H^M + \log \frac{[\text{R-M}]}{[\text{R-H}]} \quad (1)$$

いまこの酸型 R-H が完全に M^+ イオンで飽和されるような条件として、99% 以上が R-M 型であるとする、(1) 式より

$$P_{(\text{H}^+)_s} - P_{(\text{M}^+)_s} + K_H^M = \log \frac{[\text{R-M}]}{[\text{R-H}]} = \log \left(\frac{99}{1} \right) \doteq 2 \quad (2)$$

を満足すればよい。強酸型では $K_H^M = 1 \sim 10$ であるから、(2) 式は

$$P_{(\text{H}^+)_s} - P_{(\text{M}^+)_s} > 2 \sim 1$$

となり、あまり希薄でない限り、かなり低い pH でも定

量的交換は可能となる。

次に弱酸型イオン交換体であるとする、本田⁶⁾の理論により考えてみると、一価の金属イオンの場合次のようになる。

$$P_{(H^+)S} - P_{(M^+)S} = -\log K_H^M - \log K + \log \frac{[R-M]^2}{[R-H]} \quad (3)$$

ただし K は樹脂内のカルボキシル基の解離定数である。

いまたとえば Na^+ イオンについて考えると $-COONa$ で $-\log K = 5.5$ $\log K_H^{Na} = 0 \sim 1$ であるから

$$P_{(H^+)S} - P_{(M^+)S} > 8.5$$

となり、 $pH = 6.5$ とすると、 $\log [Na] > 2$ 、従つて 100 モル/l 以上でない、完全に交換しないことになり、 pH を上げない限り事実上不可能となる。

いまこの式を一価でなく、二価の Ca^{++} 、 Ba^{++} 等であるとする、次のようになる。質量作用の法則より

$$K_{M^{++}}^{pH} = \frac{[R_2-M][H^+]^2_S}{[R-H]^2[M^{++}]_S} = K_H^M \frac{[H^+]_S}{[R-H]}$$

$$\therefore \log K_{M^{++}}^{pH} = \log K_H^M + \log [H^+] - \log [R-H]$$

これを(3)式に代入して、次のようになる。

$$2P_{(H^+)S} - P_{(M^{++})S} = 2 \log \frac{[R_2-M]}{[R-H]} + (-\log K_H^M - \log K) \quad (4)$$

従つて $pH 6$ としても、 $(-\log K_H^M - \log K = 5)$ の程度とみなせば(実際 valence の大きい程 K_H^M は大きくなる筈であるから、もつと小さくなるかもしれない) $\log [M^{++}] > -5.6$ となり、 $10^{-5.6}$ モル/l の程度で飽和吸着に達し得ることになる。従つてもしも弱酸型の挙動を示すならば、中性以下の pH でカルボキシル基の完全交換を得んとするには、二価以上の金属イオンを用いる必要があり、またこれらイオンで完全交換のできる可能性が十分あることがわかる。

3. 実験

先の項で述べたように、弱酸型としての挙動を示すかどうかを明らかにするには、 $2 \times P_{(H^+)S} - P_{(M^{++})S}$ 対吸着率が、その $[H^+]_S$ および $[M^{++}]_S$ にかかわらず、(4)式に従い同一線上にくることをいえばよい。そこで実際そのようになるかどうか、次のような実験を Ca^{++} イオンを用いて行なつた。

1. 試薬の調製

1/100 N $Ca(OH)_2$: 市販特級 $Ca(OH)_2$ を CO_2 除去した蒸留水に溶解し、側栓付試薬ビンに入れ、 CO_2 吸収管をつけ、外気中の CO_2 が侵入しないようにした。標定は 1/100 N Na_2CO_3 を規準とし、1/100 N $NHCl$ をまず標定し、次いでこれで 1/100 N $Ca(OH)_2$ を標定した。なおこれ

ら標定はすべて、脱 CO_2 処理した N_2 気流中で電位差滴定により行なつた。

1/10 N $CaCl_2$, 1/100 N $CaCl_2$, 1/1000 N $CaCl_2$: 市販特級 $CaCO_3$ に 1 級 HCl をやや過剰に加え、電気炉で加熱製造した。そして脱 CO_2 蒸留水に溶解、先の 1/100 N $Ca(OH)_2$ と同じ容器に入れた。濃度はまず 1/10 N $CaCl_2$ を硫酸アンモン法で求め、次に 1/100 N $CaCl_2$ をピペットとメスフラスコにより 1/10 N $CaCl_2$ より調製した。同様にして 1/1000 N $CaCl_2$ を作製。本溶液中に遊離の酸のないことを、電位差滴定により確認した。

2. 試料

化学的に精製したコットンリンターを絶乾 10 g につき 0.01 モル/l KIO_4 ($pH 2$) 500 cc を入れ、 $20^\circ C$ で暗所にて 7 時間反応を行なわせた。その後亜塩素酸ソーダで $pH 2$ で $40^\circ C$ において 4 時間酸化して作製したカルボキシル型酸化繊維素を試料とした。

3. pH メーターの規正

pH メーターはガラス電極を用い、市販(東亜電波製)中性リン酸標準液 (6.86)、フタル酸塩標準液 (4.01) で 2 点調整した。

4. 実験方法

いま弱酸形であるとする、反応速度は遅いので、通常の連続電位差滴定を行なうことはできず、次の如く行なつた⁷⁾。すなわち直径 40 mm、高さ 80 mm の磨合せ蓋付秤量管を用意し、この中に脱イオン処理⁸⁾して酸型にした試料を絶乾相当 0.60 g 秤量する。そして Table 1 の如き組合せにより、1/100 N $CaCl_2$, 1/100 N $Ca(OH)_2$ を側管付ビュレットを用い入れた。そして磨合せ部分にグリースを塗り、ときどき振とうしながら、 $20^\circ C$ で一昼夜放置した。

Table 1 1/100 N $CaCl_2$ —1/100 N $Ca(OH)_2$

No.	1/100 N $CaCl_2$ $f=1.0390$	1/100 N $Ca(OH)_2$ $f=0.9610$	No.	1/100 N $CaCl_2$ $f=1.0390$	1/100 N $Ca(OH)_2$ $f=0.9610$
1	25	0	8	20	5
2	24	1	9	19.5	5.5
3	23	2	10	19	6
4	22	3	11	18.5	6.5
5	21.5	3.5	12	18	7
6	21	4	13	16.5	8.5
7	20.5	4.5	14	15	10

そして脱 CO_2 窒素気流下でガラス電極にて pH を測定、その後直ちに No. 3 グラスフィルターで濾過し(受器には先の秤量管を洗わず用いる) 1/100 N $Ca(OH)_2$ で窒素気流下で電位差滴定を行なつた。その結果を Fig. 1

Fig. 1 Potentiometric titration curve
(1/100 N CaCl_2 —1/100 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Fig. 2 Potentiometric titration curves
(1/10 N CaCl_2 , 1/100 N CaCl_2 , 1/1000 N CaCl_2
—1/100 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Fig. 3 Relationship between $2P_{(H^+)S} - P_{(Ca^{++})S}$ and Ca absorption ratio

に示した。グラスフィルターは湿潤状態で秤量(付着液量を算出),更に乾燥後秤量し絶乾量を求めた。

Fig. 2 はこのようにして得た 1/10 N CaCl_2 , 1/100 N CaCl_2 , 1/1000 N CaCl_2 対 1/100 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の電位差滴定曲線を示す。

次に $2 \times P_{(H^+)S} - P_{(Ca^{++})S}$ 対 吸着率がいかになるかを求める為に次の如き計算を行なった。各平衡状態における結合 Ca 量は, Fig. 1 の滴定 cc を(初めの 1/100 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加 cc + 濾液を中和するに要した cc × 圧搾後セーに残った cc/濾液 cc) カッコ内の式より求め,これから結合 Ca m. mol/100 g および 0.612 g 当りの結合量を求めた。また溶液中残存 Ca^{++} m. mol は, まず初めの組合わせて加えた 1/100 N CaCl_2 および 1/100 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中の Ca 量を求め,この和からカルボキシル基と結合した Ca 量を引いて求めた。

このようにして求めた $2 \times P_{(H^+)S} - P_{(Ca^{++})S}$ 対 吸着率の関係を Fig. 3 に示した。

4. 考 察

Fig. 3 から明らかな如く,外部溶液の Ca^{++} イオン濃度, H^+ イオン濃度の組合わせをいろいろ変化させても, $2P_{(H^+)S} - P_{(Ca^{++})S}$ 対 吸着率の関係がほぼ同一線に乗ることがわかった。これはとりもなおさずパルプ中のカルボキシル基が弱酸型としての挙動をとることを示している。従って吸着率は外部溶液の金属イオン濃度および水素イオン濃度により決定される。

Fig. 3 の点線は(4)式の定数項を実験より求めた時の理論式を示している。幾分実験値よりずれているのは活量濃度を使わず,イオン濃度を用いたことに大きな原因があることと思われる。

また実験より $\log K_H^{\text{Ca}} - \log K = 4.5$ となり,いま $-\log K = 5.5$ とすると $\log K_H^{\text{Ca}} = 1$ となる。

いま定量的交換を 98~99% 以上が交換した時とすると, Fig. 3 から $2\text{pH} - \text{pCa} = 12$, $\text{pH} = 7$ とすると $\log [\text{Ca}] = -2$ $\therefore$ Ca 濃度 $= 10^{-2}$ mol/l

また 95% 以上とすると $\text{pH} = 7$ として, Ca 濃度 $= 10^{-4}$ mol/l の濃度が必要となる。

本実験は次の如き仮定の下に行なった。すなわち溶液中の Ca^{++} イオン濃度はすべて解離状態にある。この程度の希薄溶液では十分成立することは, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度積から明らかである。またパルプの水分を含めて均一系

Table 2. $2P_{H^+}-P_{Ca^{++}}$ and absorption ratio (1/100 N $CaCl_2$ —1/100 N $Ca(OH)_2$)

1/100 N $Ca(OH)_2$ (cc) $f=0.9610$	1/100 N $Ca(OH)_2$ (cc) $f=1.000$ sample 0.600 g	2 P_{H^+}	Ca m. mole/100 g combined with COOH	Ca m. mole/0.612 g combined with COOH	Ca ⁺⁺ m. mole in the 1/100 N $CaCl_2$ added first	Ca ⁺⁺ m. mole in the 1/100 N $Ca(OH)_2$ added first	Ca ⁺⁺ m. mole which remained in the solution	Ca ⁺⁺ mole/l×100 in the solution	$\log[Ca]$	$2P_{(H^+)S}$ — $P_{(Ca^{++})S}$	COOH m. mole/100g which is exchanged with Ca ⁺⁺ ion	adsorp tion ratio (%)
0	0	5.80	1.69	1.03	0.130	0	0.120	4.61	3.664	3.46	3.40	29.3
1	0.94	6.00	2.90	1.16	0.135	0.00481	0.118	4.54	3.657	3.66	3.80	33.1
2	1.88	6.30	2.44	1.49	0.120	0.00960	0.114	4.40	3.644	3.94	4.88	42.4
3	2.83	6.90	2.90	1.75	0.114	0.0144	0.111	4.29	3.633	4.53	5.76	49.6
3.5	3.30	7.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	3.77	7.40	3.38	2.07	0.109	0.0193	0.108	4.10	3.619	5.02	6.77	58.8
4.5	4.24	7.80	3.78	2.32	0.106	0.0217	0.105	4.04	3.606	5.41	7.54	65.6
5	4.71	8.20	4.10	2.50	0.104	0.0241	0.103	3.97	3.599	5.80	8.18	71.2
5.5	5.18	8.60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	5.65	9.60	4.75	2.91	0.0987	0.0289	0.0985	3.80	3.580	7.18	9.50	82.6
6.5	6.12	10.90	5.12	3.13	0.0961	0.0313	0.0960	3.70	3.568	8.47	10.24	89.1
7	6.60	12.50	5.49	3.40	0.0935	0.0337	0.0932	3.60	3.556	10.06	10.99	95.6
8	7.54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8.5	8.01	19.20	5.75	3.56	0.0857	0.0409	0.0913	3.52	3.547	11.75	11.50	100
10	9.42	22.40	5.75	3.56	0.0779	0.0481	0.0905	3.50	3.544	11.94	11.50	100

注：1/10 N $CaCl_2$ —1/100 N $Ca(OH)_2$ および 1/1000 N $CaCl_2$ —1/100 N $Ca(OH)_2$ の場合は計算表を省略。

Fig. 3 参照のこと。

水溶液とした。本実験では試料を湿润状態のまま取扱った。従つて水分が全体の 70% 程度存在するので、この水分を含めて均一溶液系を成すと仮定して計算を行った。これは本田⁶⁾の研究より少くとも近似的に成立することが予想され、またこの仮定のもとに行なつた計算結果を統一的に取り扱うことができたことから明らかである。

また Ca^{++} イオンはモル濃度を用いたが、水素イオンはガラス電極で測定したので、活量濃度を用いたことになる。これは実用上からガラス電極 pH メーターを用いる場合が多く、またこの程度の弱電解質では活量系数はほとんど 1 に近いことが予期されるので、このようにして行なつたのである。

5. 総 括

パルプ中のカルボキシル基のイオン交換作用、特に定量的交換条件につき考察し、また Ca^{++} イオンを用い実験を行なつた。

その結果従来局部的な実験研究が多く、不明瞭、不統一な形でしかわかつていなかったパルプ中のカルボキシル基のイオン交換反応が、明確な形で統一的に扱いうることを明らかにした。すなわちパルプ中のカルボキシル基は弱酸型イオン交換体と同じ挙動を示し、

$$2P_{(H^+)S} - \log [Ca^{++}]_S = 2 \log \frac{[R_2-M]}{[R-H]} + 5.5$$

式にほぼ従い、外部溶液の水素イオン濃度および Ca^{++} イオン濃度（金属イオン濃度）により、その交換率が決定することがわかつた。またこの関係より、酢酸カルシウム法では最低どの位の濃度および pH が必要であるかを明らかにした。

なお本報告は日本化学会第 12 年会（昭和 34 年 4 月・京都）にて発表した。

文 献

- 1) D. A. Clibbens, B. P. Ridge; *Inst. Mem.*, 5, 19 (1926)
- 2) G. F. Davidson, T. P. Nevell; *J. Text. Inst.*, 39, T 59-T 101 (1948)
- 3) G. Jayme, K. Neuschäffer; *Das Papier*, 9, 143 (1955)
- 4) E. Heyman, G. Rabinov; *Trans. Farad. Soc.*, 38, 209 (1942)
- 5) 祖父江寛・大久保正道・神南晴一; 工化, 57, 247 (1954)
大久保正道; 紙パ技協誌, 10, 88 (1956)
- 6) 本田 健; 日化, 71, 183 (1950)
" *ibid.*, 71, 405 (1950)
" *ibid.*, 71, 440 (1950)
- 7) R. Kunin, R. J. Mayers; *Ion Exchange Resins*, John Wiley & Sons, Inc, New York (1950)