植物体の繊維素定量法並びに紙料の漂白度測定法に関する研究

第10報 本多式漂白度定量分析処理反応の分類とその構成*

本 多 真 一**

I. 緒 論

著者は本多法による漂白度定量分析処理反応を生化学反応に基づいて論考して、該化学反応機構及び理論を究明し得た(1)ので、その定量分析処理中に起生する化学反応機構による漂白度定量分析処理反応の統計的類別を報告する。

II. 漂白度定量分析処理反応の分類

1. 緒 言

本多式漂白度定量分析処理反応の分類には

- (イ) 塩素化の階次による分類法、
 - (ロ) 漂白度定量分析処理反応中に起生する反応構成による分類法、
- との二種類がある。

2. 未晒化学紙料の漂白度定量分析処理反応の分類

- (1) 塩素化の階次による分類法。

第1分類の1 2回の塩素化処理で漂白度定量分析反応が完結した場合。

その分類例及び反応内容はそれぞれ第1表、第2表及び第1図に掲出する。

第1表 第1分類の1所属未晒化学紙料の種類と原木

製造方法	製造原料植物材	分類所属率
青達法	三桧シク皮、楮白皮、台湾楮白皮。	$\frac{6}{8} \times 100 = 75\%$
硫酸塩法	孟宗竹材、針葉材。	
亜硫酸法	シラカンバ材。	

第2表 第1分類の1所属未晒化学紙料の平均漂白所要塩素量

(絶乾1gに対する平均定量数値)

塩素化の階次	全塩素消費量 (ΣCl_2)				全塩素消費量に対する結合塩素量 (ΣCl_k)				$2 \times \Sigma \text{Cl}_k$ (%)
	最高値 (%)	最低値 (%)	平均値 (%)	誤差率 (%)	最高値 (%)	最低値 (%)	平均値 (%)	誤差率 (%)	
第1次塩素化処理	93.12	57.92	80.57 $\pm$ 4.74	5.88	68.96	7.29	29.81 $\pm$ 3.58	12.01	59.62
第2次塩素化処理	40.72	6.88	19.43 $\pm$ 4.74	24.40	24.40	0.39	2.79 $\pm$ 1.50	53.76	5.58
第3次塩素化処理	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
合 計	—	—	100.00	—	—	—	32.76	—	65.20

* 原稿受付 30. 11. 30

** 浜松商科短期大学

Fig. 1. The reaction mechanism of the bleach degree estimation analysis.

		Chlorination stages			
Reactions.		1st stage	2nd stage	3rd stage	4th stage
The chemical reactions of Cl₂ in the bleach-degree estimations	Additive reactions.	+	+	—	—
	Substitutive reactions.	+	+	—	—
	Oxidative reactions.	+	+	—	—
	Over-Oxidative reactions.	—	—	—	+

第1分類の2 3回の塩素化処理で漂白度定量分析反応が完結した場合。

その分類例及び反応内容はそれぞれ第3表、第4表及び第2図に掲出する。

これらの分類では各階次に起生する漂白度定量分析

処理反応の機構よりすれば、 $\Sigma \text{Cl}_2 > 2 \times \Sigma \text{Cl}_k$ であり (1), その反応形態は『 $\text{Cl}_2 + \text{HOCl}$ 』液の結合反応及び酸化反応に依つて構成され (1), 第1図、第2図及び第3図に図解してある。本分類法によれば、未晒化学紙料の漂白度定量と同時に、該可

検体の階段漂白所要塩素量及び漂白化学処理階次数を決定し得るが、『 $\text{Cl}_2 + \text{HOCl}$ 』液処理による特異反応は

究明し得ない。

第3表 第1分類の2所屬未晒化学紙料の種類と原木

製造方法	製造原料植物材	分類所屬率
曹達法	十文字桑白皮	$\frac{2}{8} \times 100 = 25\%$
亜硫酸法	針葉材	

第4表 第2分類の2所屬未晒化学紙料の平均漂白所要塩素量

(絶乾紙料 1g に対する平均定量数値)

塩素化の階次	定量方法 定量数値	全塩素消費量 (ΣCl_2)		全塩素消費量に対する結合塩素量 (ΣCl_k)		$2 \times \Sigma Cl_k$ (%)
		平均値 (%)	誤差度 (%)	平均値 (%)	誤差度 (%)	
第1次塩素化処理	68.34 ± 10.42	17.67	26.41 ± 8.88	37.41	52.80	
第2次塩素化処理	28.01 ± 12.71	45.36	12.53 ± 7.84	62.57	25.06	
第3次塩素化処理	3.65 ± 2.29	62.77	1.30 ± 1.30	100.00	2.60	
第4次塩素化処理	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
合 計	100.00		35.10		30.48	

(2) 漂白度定量分析処理反応機構による分類

第2分類の1 $\Sigma Cl_2 > 2 \times \Sigma Cl_k$ の場合

分類の条件 蒸解反応良好であって、且つ Lignin 含有率は低数値であった。

その分類例及び反応内容はそれぞれ第5表、第6表及び第3図に掲出する。

本分類所屬未晒紙料の漂白度定量分析処理反応の形態は ΣCl_2 と $2 \times \Sigma Cl_k$ とを比較すれば明白であって、第1図、第2図に掲出した反応構成形態と同一であるが、相異点は反応構成率である。(第3図参照一次頁)

第5表 第2分類の1所屬未晒化学紙料の種類と原木

製造方法	製造原料植物材	分類所屬率
曹達法	三稜白皮、楮白皮、十文字桑白皮	$\frac{5}{8} \times 100 = 62.5\%$
硫酸塩法	孟宗竹材	
亜硫酸法	シラカンバ材	

第6表 第2分類の1所屬未晒化学紙料の平均所要塩素量*

(絶乾紙料 1g の平均定量数値)

塩素化の階次	定量方法 定量数値	全塩素消費量 (ΣCl_2)				全塩素消費量に対する 結合塩素量 (ΣCl_k)				$2 \times \Sigma Cl_k$ (%)
		最高値 (%)	最低値 (%)	平均値 (%)	誤差率 (%)	最高値 (%)	最低値 (%)	平均値 (%)	誤差率 (%)	
第1次塩素化処理	93.12	61.27	78.06±5.81	7.44	17.53	7.29	13.26±2.03	15.35	26.52	
第2次塩素化処理	26.22	6.88	20.75±4.08	19.76	10.13	0.55	3.75±1.73	46.13	7.50	
第3次塩素化処理	5.94	0.00	1.19±1.19	100.00	2.59	0.00	0.52±0.52	100.00	1.04	
第4次塩素化処理	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
合 計	—	—	100.00	—	—	—	37.53	—	35.06	

註 第3次塩素化処理反応で有効塩素を消費したものは曹達法十文字桑白皮紙料のみ。

Fig. 2 The reaction mechanism of the bleach-degree estimation analysis.

Chemical reactions of the oxidising materials:							
Reactions		Chlorination stages.	1st stage.	2nd stage.	3rd stage.	4th stage.	5th stage.
The chemical reactions of Cl_2 in the bleach-degree estimations.	Additive reactions.		+	+	+	—	—
	Substitutive reactions.		+	+	+	—	—
	Oxidative reactions.		+	+	+	—	—
	Over-oxidative reactions.		—	—	—	—	+

第2分類の2 $\Sigma Cl_2 < 2 \times \Sigma Cl_k$ の場合。

分類の条件 蒸解反応不十分であって、残存 Lignin が高率の場合。

その分類例及び反応内容はそれぞれ第7表、第8表、第4図に掲げる。

第4図は既報(2)の考察に基づき、更に、第8表の結果を併せて記入したものであるが、第8表中の $Cl_{\Sigma 1} < 2 \times Cl_{k1}$ の内容は第9表に示してある。

従って、本分類所屬漂白度定量分析処理反応の形態は

『第1次塩素化処理反応は結合反応に終始し、第2次塩素化処理反応は結合反応及び酸化反応の階梯の反応によって構成される。』

第2分類の3 $Cl_{\Sigma 1} < 2 \times Cl_{k1}$ にして、 $Cl_{\Sigma 2} = 2 \times Cl_{k2}$ の場合

本分類所屬例は針葉材亜硫酸法未晒紙料1検体で、その所屬率は $\frac{1}{8} \times 100 = 12.5\%$ である。その漂白所要塩素量及び反応形態は第10表、第5図にそれぞれ掲出する。

第9表及び第10表の数値に基づいて漂白度定量分析処理反応の形態とその構成を吟味すれば、第11表の数値となる(2)。第5図は第11表の数値を基礎として描出してある。

Fig.3 The reaction mechanism of the bleach degree estimation analysis.

Reactions	Chlorination stages	1st stage	2nd stage	3rd stage	4th stage	5th stage
Additive reactions.		+	+	+	—	—
Substitutive reactions.		+	+	+	—	—
Oxidative reactions.		+	+	+	—	—
Over-oxidative reactions.		—	—	—	—	+

第7表 第2分類の2所属未晒化学紙料の種類と原木

製造方法	製造原料植物材	分類所属率
青達法	台湾楮白皮	$\frac{2}{8} \times 100 = 25\%$
硫酸塩法	針葉材	

第8表 第2分類の2所属未晒化学紙料の平均所要塩素量

(絶乾紙料 1g の平均定量数値)

塩素化の階次	定量方法 定量数値	全塩素消費量 (ΣCl _L)		全塩素消費量に対する結合塩素量 (ΣCl _K)		2 × ΣCl _K (%)
		平均値 (%)	誤差率 (%)	平均値 (%)	誤差率 (%)	
第1次塩素化处理		85.93 ± 4.70	5.50	65.30 ± 3.69	5.62	135.60
第2次塩素化处理		14.07 ± 4.67	31.68	1.01 ± 0.51	50.50	2.02
第3次塩素化处理		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
合計		100.00	—	66.31	—	137.62

第9表 第1次塩素化处理における反応構成

化学反応	製法	青達法	硫酸塩法
	原木	台湾楮白皮 (%)	針葉材 (%)
附加反応		36.00	69.72
置換反応		64.00	30.28
合計		100.00	100.00

Fig.4 The reaction mechanism of the bleach degree estimation analysis.

Reactions	chlorination stages	1st stage	2nd stage	3rd stage	4th stage
Additive reaction		+	+	—	—
Substitutive reactions		+	+	—	—
Oxidative reactions.		—	+	—	—
Over-oxidative reactions.		—	—	—	+

3. 過剰酸化反応の表示法について

過剰酸化反応は1913年に E. Heuser, R. Sieber 両氏(3)が過剰塩素の繊維素及び多糖類に対する酸化反応並びに減成反応に対して命名した事に初まり, W. O. Hisey, C. M. Koon 両氏(4), S. A. Fotiev 氏(5), H. Hibbert 教授等(6), 前田弘邦氏(7)等の酸化反応に関する研究があるが, 漂白度を対照とした過剰酸化反応の定量的論拠は得られなかった。著者は前報に於て過剰酸化反応について考察し, 漂白所要全塩素化曲線 (ΣCl_L-曲線) が塩素化の階次と共に, 低減して零点に達し, 再び上昇する。この上昇部位を以て『過剰酸化反応(Over oxydation)』とし, 且つ, 所要過剰酸化反応量は定量分析数値の平均値を各図中に記入した。

3. 結 論

既述の統計的考察より次の結論を得た。

塩素化の階次による分類法を以てするに, 2回及び

第10表 第2分類の3所属未晒化学紙料の漂白所要塩素量

（絶乾紙料1gの定量分析数値）

塩素消費量 塩素化の階次	全塩素消費量 (ΣCl_2) (%)	全塩素消費量に対する結合塩素量 (ΣCl_k) (%)	$2 \times \Sigma \text{Cl}_k$ (%)
第1次塩素化処理	57.92	35.29	70.58
第2次塩素化処理	40.72	20.36	40.72
第3次塩素化処理	1.36	0.00	0.00
第4次塩素化処理	0.00	0.00	0.00
合計	100.00	55.65	111.30

Fig 5. The reaction mechanism of the bleach degree estimation analysis.

Chlorination stages.		1st stage.	2nd stage.	3rd stage.	4th stage.	5th stage.
The chemical reactions of Cl_2 in the bleach-degree estimations.	Additive reactions.	+	—	—	—	—
	Substitutive reactions.	+	+	—	—	—
	Oxidative reactions.	—	—	+	—	—
	Over-oxidative reactions.	—	—	—	—	+

3回の塩素化処理による分類反応起生率は前者が75%、後者が25%である。よって、前者を『正常漂白度定量分析処理反応（Normal bleaching reaction）』とし、後者を『異常漂白度定量分析処理反応（Abnormal bleaching reaction）』とする。

第11表 未晒亜硫酸法紙料の漂白度定量分析処理反応の構成

化学反応の構成 塩素化の階次	置換反応 (%)	附加反応 (%)	酸化反応 (%)	合計 (%)
第1次塩素化処理	78.14	21.86	0.00	100.00
第2次塩素化処理	100.00	0.00	0.00	100.00
第3次塩素化処理	0.00	0.00	100.00	100.00

同様に、漂白度定量分析処理反応の形態により分類

し、その分類反応起生率はそれぞれ62.5%、25%、12.5%の3種類であった。従って、62.5%の場合を正常漂白度定量分析処理反応とし、その他の場合を異常漂白度定量分析処理反応とする。

以上要するに、本多法により未晒化学紙料の漂白度を定量していわゆる階段漂白所要塩素量と塩素化処理各階次の塩素所要量の関係を究明した。その際の漂白度定量分析処理反応の形態分類法を応用して、漂白度定量分析処理反応の特異性を明確化し得た。

よって、本多法は現行漂白度定量法と比較し、批判検討吟味するに、本多法は未晒化学紙料の漂白化学処理反応の理論と合致した最も合理的の漂白度定量分析法であるのみならず、最も理想的の分析法であることを敢てここに強調して筆を擱く。

〔追 誌〕

第9報、第10報は著者等の研究、第6報——第8報の総合報告とする。これら報告の一部は繊維学会昭和27年度通常総会（昭和27年6月1日）に発表した。

これらの研究は主として京都大学化学研究所志方研究室、同片桐研究室において当時所員志方教授、片桐教授、館教授の指導下に施行した。所要実験研究費は中上、石川、佐野、植松奨学金、農林省蚕糸試験場委託研究費、日本学術振興会よりの研究助成によるもので、これ等研究費の報告とする。

ここに記録して、深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 本多真一：本誌，第十巻第六二号頁26。
- 2) ——，岡部政人：第7報繊維学会誌投稿中。
——，——，萩原和夫：第8報，繊維学会誌投稿中。
- 3) E. Heuser, R. Sieber: Zeitschr. angew. Chem., 26, 801.
- 4) W. O. Hisey, C. M. Koon: Paper Trade J., 1936, 103, No. 6, 36.
- 5) S. A. Fotiev: Pulp & Paper Mag. of Canada, 1938, Oct. p. 749.
- 6) E. V. White, J. N. Swartz, J. L. McCarthy, H. Hibbert: Papier-Fabrik., 1939, 37, Auszüge, 60.
E. V. White, J. N. Swartz, Q. P. Peniston, H. Swartz, J. L. McCarthy, H. Hibbert: Tech. Assoc. Papers, 1941, 24, 179.

On the Cellulosic Analysis and Bleach Method of the Cellulosic Materials.

Part X The Classifications and the Constructions of the Reactions in the Bleach-Degree Analysis of the Unbleached Chemical Pulps.

Sin-iti Honda.

The bleaching chemical reactions, which occur in the bleach-degree estimations of the unbleached chemical pulps, have classified statistically from the summaric experiments of the writer as follows:.....

First Classifications

By the numbers of the chlorination stages, author has subdivided into two classes as follows.

First Class..... I. In the bleach chemical reactions, 2 stages of the chlorination require to perform the bleaching, and the bleaching chemical reactions are constructed with additive, substitutive and oxidative reactions of the chlorine for the unbleached chemical pulps. (See Fig. I.).

First Class.....II. In this case, 3 stages of the chlorination require to perfect the bleaching the unbleached pulps. But the chemical reactions occur in the bleachings, constructed equall as First Class.....case I. See Fig. II.).

Though these classifications are conviniently for the multiple bleaching practices, but the individual characteristics of the bleach chemical reactions could not be illustrated.

Second Classifications

According to the individual bleach chemical reactions, the author have subdivided into three cases statistically as follows:

2nd Class..... I. In this case, the mechanisms of the bleach chemical reactions in the bleach-degree estimations are equal to First Class II. (See Fig. 3.)

2nd ClassII. In this case the mechanism of the bleach chemical reactions in the bleach-degree estimations diffured from the stage of chlorinations and the details of the chemical reactions are illustrated in the Fig. 4.

2nd ClassIII. In the last case, the mechanism of the bleach chemical reactions are differed from the above 2 cases. And the details of the reactions are shown in Fig. 5.