酸化繊維素のパルプ変色度に及ぼす影響*

岡田 稔・位田 博敏**

THE EFFECT OF OXYCELLULOSE ON THE COLOR REVERSION OF PULP

Minoru Okada, Hirotsoshi Ida

In our previous study on the color reversion of pulp (yellowing of pulp), we observed that Cu value of pulp was correlated to the reduce ratio of pulp brightness.

And then when we investigated the UV absorptivity of alkali cellulose fraction dissolved in 8% NaOH solution, we found that remarkable characteristic absorption max, appeared at 267 mμ and increased with ageing process. We suggested that this phenomena was due to oxidized groups in cellulose, especially to CO groups.

This work was carried out in order to investigate the correlation between the color reversion of pulp and characteristic UV absorption of pulp-H₃PO₄ solution (pulp dissolved in 80% H₃PO₄).

Materials used were

1. domestic and imported dissolving pulps
2. oxidized (with hypochlorite and periodate) and subsequent reduced (with NaBH₄) pulps

The results were as follows:

- (1) In general, the pulp-H₃PO₄ solutions have a characteristic absorption max. at 280-290 mμ and its absorbance is correlated to Cu value (post color value) and brightness of pulp.
- (2) In the case of oxidized pulps, the UV characteristic max. increases with degree of oxidation, while in subsequent reduced pulps it significantly decreases or disappears.
- (3) The color reversion of pulp has a linear relation to the degree of oxidation of pulp, and also the same relation to UV absorbance at absorption max. In other words, CO groups in cellulose is attributed largely to the color reversion of pulp.

1. 緒 言

我々は以前の研究に於いて数種の国産 RP の変色度に関する問題点を追求した結果、パルプ白色度の減少率に対してその Cu 価が相関関係をもつことを認めた。

又、酸化繊維を代表すると考えられる老成中のアルセルについて、その 8% NaOH 可溶成分の紫外線吸光性を検討した所、267 mμ に顕著な特性吸光 max が認められ、且つ老成の進行と共にその吸光度が増大する事を確認した。この現象について我々は、繊維素構成体中に於ける酸化成分、特に CO グループに由来するものであろうと推察したり。尚、この実験内容については既に第16回パルプ人繊維技術研究会議²⁾に発表した。

本実験は各種 RP を燐酸溶液に溶かし、紫外外部吸光度の測定を行なってその吸光性と酸化度合との関係を検討した。即ち、パルプの変色度が繊維素構成体中の酸化成分に由来する所が大であるという観点に立って、それらの酸化成分が紫外部に於いて如何なる吸光性を

示すかという点から、先ず内外の製品 RP について外括的に検討を行い、続いてパルプを強制的に酸化せる試料、又、それを再び還元せる試料について、これらの問題点を究明しようとした。

2. 実験方法

i) パルプ—燐酸溶液の UV 吸光度測定

試料は各場合を通じて予めミキサーにかけ、風乾状態に放置し、その 0.25 g (風乾) を採取してそれを 80% (重量) H₃PO₄ 25cc に溶かし、完全な溶解状態になった後 20°C で一夜放置する。この溶液について Beckman DU にて紫外外部吸収測定を行う。

ii) CO グループの測定

この測定法には種々の方法があるが、我々は O.St-rôle³⁾ の提案せるヒドロキシルアミン法を採用した。この方法のメカニズムとしては、衆知のとおりヒドロキシルアミンが PH 4~5 域で CO グループと反応してオキシムを作り、又、フリーの COOH と反応してカチオンの交換を行うことを利用せるものである。

iii) 変色度 (P. C. 価)

変色度の尺度として我々は Giertz⁴⁾ によって定義

* 原稿受付 33. 6. 6. (37. 5. 第2回研究発表会講演)

** 奥国人絹パルプKK富山工場

された P.C. 価 (post color value) を用いた。

尚, P.C. 価は次の如く表わす。

$$\text{P.C. 価} = 100 \left\{ \frac{(1-R_{II})^2}{2R_{II}} - \frac{(1-R_I)^2}{2R_I} \right\}$$

ここで R_I : 変色処理前の白色度

R_{II} : " 後 "

変色作用; 被検試料を 140°C にて 2.00 hrs 熱処理をする。

iv) 白色度測定

白色度の測定には, Hunter 白色度計並びに Beckman DU 反射スペクトルを用いた。

3. 実験結果及び考察

実験を進めるに当っては, 前述の如く, 先ず内外製品 RP 磷酸溶液の UV 吸光度について外括的な検討を行い, その吸光度がパルプ試料の Cu 価, P.C. 価 (変色度) 並びに白色度に或る種の相関があることを見出し, この UN 吸光性を支配する因子が特にパルプの酸化構成体にあるという観点より, 製品試料を強制的に酸化せる試料又は, その酸化試料を再び還元せる試料について同様の検討を行なった。

以下, 順を追って述べる。

i) 各種パルプ試料の UV 吸光度

DSP 3 種及び DKP 2 種並びに微細繊維を選び, UV 吸光度を測定した結果は次図の如くである。

図に明らかなように, 3 種の DSP は 280~290 mμ に明瞭な吸光 max が出現しているが DKP 及び微細繊維にはそれがみられない。

この 3 種の DSP について max 点に於ける吸光度に対してその Cu 価をプロットすると, Fig. 1' にみられる如き直線関係がえられた。但しこの関係は max 点の出現しない DKP 及び微細繊維に於てはまらない。

Table 1 各種パルプ試料の分析値

項目	試料	A	B	C	D	E
α-Cell	%	92.80	92.30	92.58	94.96	94.00
β-Cell	%	4.40	4.73	4.15	4.26	3.30
Cu	価	1.10	1.02	0.89	0.30	0.60
白 色 度		92.9	92.5	92.8	84.3	86.0
粘 度		4.50	4.30	4.47	3.26	3.00

ii) 漂白 PH の異なるパルプ試料の UV 吸光度

次に漂白 PH を種々変化せしめた試料について UV 吸光度を測定した結果は次図のごとくである。

この場合は吸光度 max の出現はみられないが, max の出現すると思われる所が高原状になっている。ここで 275 mμ に於ける吸光度に対してパルプの P. C. 価をプロットしてみた。その結果は Fig. 2' の如きほぼ直線と見られる関係がえられた。しかしこの場合には Cu 価に対しては明確な関係がえられない。

iii) 漂白処理の異なるパルプ試料の UV 吸光度

例えば Fig. 1 の如き場合, 普通の DSP では吸光度

と Cu 価が明らかな直線関係を示すが、DKP 及び微細繊維では max が出現せずに Cu 価とは明確な関係がうかがわれない。この観点より恐らく吸光度に対しては Cu 価及び P.C 価の外に白色度が大きな因子となると

Table 2 漂白 PH の異なる試料の分析値

項目	試料	A	B	C	D	E
α-Cell	%	91.96	93.61	91.90	92.05	92.00
β-Cell	%	5.34	3.25	5.01	5.11	5.09
Cu	価	1.33	0.90	1.30	0.88	1.21
白 色 度		87.7	88.1	89.4	89.2	89.8
P C 価		8.2	6.3	5.1	5.0	4.4
粘 度		4.43	4.78	4.58	4.54	4.44

考え、ここでは漂白処理工程の異なる場合の試料について、吸光度と白色度の関係をしらべた。その結果は次図の如くである。

Fig. 3 漂白処理の異なる試料についての uv 吸光度カーブ (H₃PO₄溶液)

Fig 3 に明らかな如く各試料共に 280~290 mμ に明確な吸光度 max 点がみられ、この吸光度に対して白色度をプロットすると Fig 3' の如き関係がえられた。これはこの両者間に逆比例的関係のあることを示すものである。但し、この場合にも Cu 価とは明白な関係がえられない。

しかし、白色度が吸光度に対してかくのごとき明確

な関係を示すことはいわば稀であり、普通一般の場合には或る程度以上の白色度試料については無関係な結果を示す場合が多い。

ここでは白色度も吸光度に対して或る種の因子を与えるもので白色度を度外視した吸光度の検討

Table 3 漂白処理の異なる試料の分析値

項目	試料	A	B	C	D
α-Cell	%	91.70	91.14	91.62	91.90
β-Cell	%	5.54	6.69	6.44	6.02
Cu	価	0.84	0.79	0.61	0.97
白 色 度		92.7	94.5	94.8	96.1
粘 度		4.48	3.49	3.33	4.01

は避くべきであることを附言しておきたい。(例えば、白色度に劣る DKP 及び微細繊維の場合)

iv) 酸化繊維試料並びにその還元試料の UV 吸光度

この実験は前述の現象論的な見解を更に強く固める目的よりパルプを強制的に酸化した試料並びにそれを還元したものについて行なったものである。

その分析結果は Table 4 に示したとおりで、これより Cu 価と P.C 価の関係を示したのが Fig 4 である。

まず、Fig 4 にみられるように Cu 価と P.C 価の間には一義的な関係があり、それは酸化剤の相違によって (HIO₄ と NaClO) 層別され、それらの方向係

Fig. 4 Cu 価と PC 価の関係 *

* Dataの一部は他試料の分析値

Table 4 パルプの酸化及びその還元結果

酸	化	酸化別		原 試 料		HIO ₄ ·2H ₂ O		NaClO	
		項 目							
酸	化	パ ル プ 濃 度 %	—	—	—	6.0	—	6.0	—
		温 度 °C	—	—	—	40	—	40	—
		時 間 hrs	—	—	—	3.00	—	3.00	—
		添加率 (対ベ) Cl 換算	—	—	—	1.0(1.28)	—	1.0(0.48)	—
化	果	件 試 料	ブ ナ	松	ブ ナ	松	ブ ナ	松	
		初 期 P.H (OPmv)	—	—	1.0(1040)	1.0(1040)	7.00(890)	7.0(890)	
		α-Cell %	92.12	93.00	90.85	89.88	88.44	87.78	
		β-Cell %	4.01	4.43	6.79	9.67	7.89	10.40	
還	元	Cu 価	1.04	0.90	1.91	1.55	1.94	1.52	
		COOH m当/100g	2.92	2.86	3.37	2.59	3.68	2.58	
		CO "	1.30	1.53	5.48	5.80	4.26	4.37	
		白 色 度	91.0	90.5	89.8	91.1	92.5	92.0	
還	元	P. C 価	8.08	7.49	8.51	8.13	9.67	9.08	
		結 度	4.63	4.44	3.24	3.22	3.70	3.45	
還	元	項 目	NaBH ₄						
		パ ル プ 濃 度 %	6.0						
		温 度 °C	20						
		時 間 hrs	16.00						
還	元	添 加 率 対 ベ %	1.0						
		初 期 P.H	10.3						
		α-Cell %	92.40	92.83	91.70	90.66	90.36	89.43	
		β-Cell %	4.14	5.85	5.70	7.00	7.18	8.09	
還	元	Cu 価	0.78	0.66	0.69	0.63	0.63	0.73	
		COOH m当/100g	3.40	2.92	2.83	2.80	2.82	2.80	
		CO "	0.45	0.48	0.96	0.90	0.56	0.58	
		白 色 度	90.6	90.6	92.3	91.4	92.3	92.7	
還	元	P. C 価	4.51	2.73	5.42	4.58	6.66	7.00	
		結 度	4.63	4.53	4.10	4.03	4.03	4.03	

数は若干の差異があるが、ほぼ類似しているといえる。この層別される原因は恐らく酸化機構の相違に起因するものと考えられるが、いずれの場合も酸化度を表わす Cu 価と共に P.C 価が比例的に増大する事実は興味深い。

次にこれらの試料の UV 吸光度の測定を行なった結果は Fig5-1 及び Fig5-2 に明らかなとおりである。

図を見れば明かなように、酸化試料ではブナ及び松ともに 270~290 mμ 域に吸光度 max が出現して酸化度合を表わす分析値も原試料に比して増加している。

昭和 33 年 8 月

尚、両材種共に類似の形状を表わすカーブがえられ、その吸光度は概してブナの方が高く、又一方、酸化度合を表わす分析値もブナが高い。

又、HIO₄酸化は NaClO 酸化に比して比較的 max の形状が鋭く、且つその吸光度も高い。尚その出現カ所は前者が後者に比して短波長側へずれている。この相違はその酸化機構に由来する所が大きいと考えられ、HIO₄は C₂-C₃の切断を特性的に行うのに反し、NaClOでは種々の酸化成分の混在する事実を裏書きしているものと思われる。

次に、酸化試料を NaBH₄で還元した場合はそれらの特性吸光 max 点は消滅 (又、同時に酸

Fig.6 吸光度(at max. 点)とCu価並びにPC価の関係*

化度合を表わす分析値は低下する。これらの事象は明らかに特性吸光 max が酸化成分に基づくものであることを実証するということが出来る。

そこで、上図の max 点に於ける吸光度 (還元試料では max 点がないか、この場合は酸化試料の max 点と同一波長に於ける吸光度) に対して Cu 価並びに P.C 価をプロットしたのが Fig 6 である。

図に明らかな如く、この両者いずれも吸光度に対して一義的關係を示しており、酸化剤種によって層別さ

れるが、それらの方向係数はほぼ類似しているといえることができる。恐らくこの事実も前述の如き酸化機構の相違に起因するもので、前述の Cu 価と P.C 価の関係が層別されることと一致する。

即ち、酸化機構からみて HIO_4 は $\text{C}_2\text{-C}_3$ の切断を特性的に行なって、比較的純粋な形の酸化成分が存在するが、一方 NaClO では、種々の酸化成分の混在するのが予想される。しかしいずれの場合に於いても、即ち酸化剤が異なっても吸光度に対して Cu 価及び P.C 価の増加する割合はほぼ類似している事実は、吸光度に対する酸化成分の因子というものが殆んど支配的であることを再度確認しうる結果と思われる。

4. 総 括

以上の結果の概要を総括するに次の如し

- (1) 製品パルプの燐酸溶液は紫外部に於いてそれぞれ特異な吸光性を示す。
- (2) 一般に製品パルプの燐酸溶液は $280\sim 290\text{ m}\mu$ 付近になだらかな特性吸光 max がみられ、その高さ、即ち吸光度の大小は Cu 価、CO 基、等の酸化度を表わす分析値と白色度、P.C 価（変色度）等に相関がある様である。
- (3) 外国パルプ DKP 及び短繊維フラクション等の白色度的に劣るパルプの吸光度カーブには概して特性吸光 max がみられず、短波長部へ行くにつれて吸光度の漸増する直線的な形状を示す。
- (4) 吸光特性の由来をしらべ、更に詳細な検討を行うために製品パルプを強制的に酸化させてみると、試

料の種類にかかわらず各酸化剤に応じて特性 max が出現する。

- (5) HIO_4 の場合は $\text{C}_2\text{-C}_3$ の切断を撰択的に行うといわれているが、これの酸化作用を受けたパルプの特性吸光 max は $270\sim 280\text{ m}\mu$ で幾分短波長側にずれ、その max の形状は鋭い。
- (6) 一方、 NaClO の場合の特性吸光 max は $280\sim 290\text{ m}\mu$ で、その形状は HIO_4 の場合に比してなだらかであり、一般パルプの場合と類似している。
- (7) 酸化セルローズにおける特性吸光 max はそれを還元すると如何に変化するかをしらべるために酸化について、還元を行なったが、一般にその特性 max は消滅し、吸光度は低下して同時に分析値的にも、 $\alpha\text{-cell}$ 、粘度、及び白色度は向上し、酸化度を代表する Cu 価、 COOH 、CO 及び P.C 価は減少する。
- (8) 以上、我々は酸化繊維素について、パルプの変色度は、酸化の度合と共に比例的に増大し、且つその際 UV 吸光度 max も一義的に増加する事実を明らかにしたが、更にその吸光度 max の形状並びにその出現域に種々の問題が含まれているものと思われる。かかる観点より、今後は分析値的には判別し難い様なパルプ品質の問題究明へ進んで行きたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) Schurz, J.: Svensk Papperstidning 3, 98 (1956)
- 2) 第 16 回パルプ人繊維技術研究会議事録
- 3) Strölen.: Makro Mol. Chem. 20 19 (1956)
- 4) Giertz H.W.: Svensk Papperstidn 48 317 (1945)

第 2 回研究発表会講演要旨の続き

製紙用化学粘剤ビスマルによる和紙抄造試験

埼玉県製紙工業試験場

帯 川 安 彦 氏

従来から和紙は植物粘液を使用し抄造することを特徴としてきたが、これをメタ燐酸のカリ塩を主成分とする化学粘剤ビスマルで代用したところ、和紙抄造用粘液として十分使用出来ることがわかった。

この化学粘剤を使用し手漉法並びに機械漉法で各種の和紙を実際に抄造した結果、漉槽並びに白水中の化学粘剤濃度を或る一定値に達せしめることが必要で、又それが抄造及び地合を良好に保持する条件であることを認めた。勿論用水（特に硬成分）や紙種によってもその値は異なるので、実際の使用にあたっては適合した抄紙条件に合わせる事が望ましい。成紙単位当りの使用量は極めて少なく黄蜀葵根の $\frac{1}{4}\sim\frac{1}{2}$ 程度で十分である。

（註）これは 33.5.16 講演会の講演にして和紙界に非常に参考になったことと思われまふ。就ては紙面の都合上編集委員会の決議によりここにその要旨だけを掲載させて頂きました。