アルカリセルロースのマンガンによる 老成促進について*

大江礼三郎・杉山一幸・水野忠男
軒原栄三**

The Aging of Alkali-Cellulose with Manganese.

Reisaburo Oye, Kazuyuki Sugiyama, Tadao Mizuno and Eizo Nokihara.

(The Research Laboratory of the Kokusaku Pulp Ind. Co., Ltd., 1-184, Kamiyochiai, Shinzuku, Tokyo.)

Manganese is often added to dissolving pulp for a purpose of accelerating of depolymerisation of alkali-cellulose. There are several methods of adding manganese to pulp. Among them amounts of manganese maintained in alkali-cellulose are expected to be varied. From the results of the present investigation the following conclusions are obtained.

(1) The method in which a 0.15 % manganese salt solution is added to pulp sheet is superior to the method in which manganese salt is added to pulp at the stage of sheet formation in percentages of amount of manganese maintained in alkali-cellulose, but is inferior in homogeneous degradation effect to alkali-cellulose, (Fig. 2 ~ Fig. 11)

(2) Between agings of alkali-cellulose with manganese at 20°C and 30°C, the former gives more homogeneous degradation effect to cellulose than the latter. (Fig. 12 ~ Fig. 14)

要 旨

アルカリセルロースの解重合がマンガン等の重金属によって促進されることは周知の事実である。本研究は(1)マンガンをパルプに有効に添加する方法を見出し、(2)マンガンによる老成促進がアルカリセルロースの均一性にどのように影響するかを知ることが目的とした。結論としてパルプのアルカリ浸漬時の硫酸マンガンの溶出を抑制するにはより濃度の高いマンガン液をパルプに塗布するのが良いが、アルカリセルロースの均一解重合の見地からは硫酸マンガンをパルプに抄込んだ方が良い。またマンガン老成において老成温度を高めると、アルカリセルロースの均一性がかなり低下することが認められた。

1, 実験目的

重金属、例えばマンガン塩がアルカリセルロースの解重合を促進することは古くから知られており⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾、これに関連した幾多の研究が行なわれ⁽⁴⁾、一部では既に実用化されている。

実用上マンガンを経アルカリセルロースの解重合の促進に使用するには大別して、パルプに予め添加する方法と、アルカリセルロースの製造過程で加える方法と

がある。前者は更に(1)パルプを抄造する際に白水にマンガン塩溶液を加えて抄込む法と、(2)乾燥過程あるいは乾燥後にパルプにマンガン塩溶液を噴霧、あるいは塗布する方法が考えられる。後者としては(1)アルカリ浸漬浴、あるいはスラリー液に加える法と、(2)粉碎アルカリセルロースに噴霧する方法の2つが考えられる。(2)の場合を除いては、アルカリ浸漬時およびマーセル化パルプの圧搾時にマンガンの溶出、流出を伴うはずであるが、添加方法によってパルプに残留するマンガンの量は異なるものと思われる。またアルカリセルロースに残留するマンガンの量が同じであっても、添加方法によってマンガンの分布が異なるのであろうから、老成促進の効果の均一性に差があるものと思われる。この点を明らかにするのが本実験の目的である。

2, 実験

2, 1, マンガンの分析法

本実験で取扱うマンガン量は p.p.m の単位であり、しかも有機物が多量に共存する濃厚アルカリ溶液についてマンガンの定量分析を行なうことはかなり面倒であるが、大体以下の方法によって満足出来る結果が得られた。

2.1.1. 有機物を溶存している濃厚アルカリ液中のマンガンの分析

* 原稿受付 35.5.6

** 国策パルプ工業KK・中央研究所

供試アルカリ液（アルカリ濃度 NaOH として 18 % 前後）50 g を磁製蒸発皿にとり 30 % 硝酸を加えて微酸性とし、更に濃硫酸 1 cc を加えて蒸発乾固する。放冷後白金のつぼに移して灼熱溶融し、冷却後 30 % 硝酸 50 cc に溶解、No. 5 A の濾紙で濾過し、磷酸 10 cc、濃硫酸 5 cc および過沃素酸ソーダ 1 g を加えて湯煎上で 60 分加熱する。マンガンが存在すれば鮮やかな赤紫色を呈する。この溶液を 100 cc のメスフラスコに移し標線まで水を加え、この液の一部を採って分光比色計にかける。

標準比色液の調製は次の通りである。まずマンガンを含まないアルカリ液 50 g を上記の方法に従って酸処理、蒸発乾固、灼熱処理を行ない、30 % 硝酸 50 cc に溶解し、これにマンガン標準溶液（1 cc = 0.1 mg Mn）を所定量添加し、磷酸、硫酸の存在下で過沃素酸ソーダで発色させ、これを 100 cc のメスフラスコに移して標線まで希釈する。発色させた MnO_4^- は非常に安定であって実験後旬日を経過しても変化がない。

2.1.2. パルプ及びアルカリセルロースのマンガンの分析

パルプ中のマンガンの分析は常法でパルプを灰化し、残留灰分を硝酸に溶解し、上記に従って発色させる。

アルカリセルロースの灰化はソーダ分が多いためかなり困難である。灰化は試料を中型蒸発皿に入れて加熱して行なうが、この時内容物がふきこぼれぬように注意する必要がある。乾固後の灰分は 30 % 硝酸で中和、微酸性とした後に濾紙にて濾過し、濾紙上の物質は 30 % 硝酸で表面を覆うようにして数回洗滌する。濾液については前と同様に発色させる。

2.1.3. 分光比色法

発色液の比色にはベックマン分光比色計を用いた。比色用標準液は前に述べた方法で調製する。 MnO_4^- の

Fig. 1. An example of absorption spectrum of MnO_4^-

可視部の吸光状況は第 1 図の通りである。濃度と吸光度との間には Lambert + Beer の法則が成立つものとし、標準液の吸光度に基づいて検体の吸収からそのマンガンを定量する。分析に用いる吸収波長は 525 $\text{m}\mu$ とした。

2.2. パルプに添加したマンガンの溶出

2.2.1. 添加マンガン液濃度と溶出率との関係

パルプにマンガンを添加する最も簡単な方法は、硫酸マンガンの水溶液をパルプに塗布することである。その場合硫酸マンガンの濃度を高めてマンガンの添加面積を小さくすると、稀薄液を広面積に塗布するのと 2 様のやり方がある。同一量を添加する場合に何れの方法が溶出率が小さいかについて実験を行なった。

試料は国産 DSP を用い、マンガン濃度 0.01, 0.05, 0.10, 0.15 % の硫酸マンガンを溶液をマンガンの量がパルプに対して 5.10, 30 p.p.m になるように添加した。風乾後パルプを 20 倍量の 18.0 % 苛性ソーダ溶液に室温で 2 時間浸漬し、圧搾倍率が 2.80 ± 0.05 になるように圧搾し、圧搾後のパルプについて 2.1.2. に述べた方法でマンガンを定量し、マンガンの溶出率を求めた。結果は第 1 表および第 2 図の通りである。

第 1 表 添加マンガン液濃度とマンガン溶出率の関係

添加液濃度 添加マンガン量	0.01%	0.05%	0.10%	0.15%
5 p.p.m	51.3	40.0	28.0	15.3
10 p.p.m	54.0	53.0	23.0	12.5
30 p.p.m	44.0	29.5	12.0	9.0

Fig. 2. Relation between the Mn concentration of Mn addition solution and ratio of the amounts of Mn in alkali-cellulose to that of Mn added to pulp.

これから添加液濃度が大きければ溶出率は著しく減少することがわかった。また添加量が多くなると溶出率が低くなる。しかしその程度は溶液濃度の影響に比べれば小さい。

2.2.2. マンガンの抄込み添加と溶出率との関係

試料は前項と同一であって、まず離解機で十分にはぐし、パルプ濃度3%にて1%塩酸に1昼夜浸漬した。処理前後の灰分量の変化は殆んどなく、マンガン量は

処理前でも無視し得る程度であった。処理パルプを濾液が酸性を示さなくなるまで蒸留水にて洗滌し、これに蒸留水を加えてパルプ濃度を3.0%にし、マンガンをパルプに対し0, 10, 30 ppm添加し、その状態のまま標準手抄機に移し、純水で稀釈してから抄紙した。抄紙後のパルプは乾燥し、前項と同一方法によってアルカリ浸漬を行なった。各段階におけるマンガン量の推移は第2表及び第3図の通りである。

第2表 抄込み添加マンガンの歩留りとアルカリ浸漬時の溶出率

マンガン添加量	パルプ灰分	抄込歩留	パルプ中のMn添加量	残留率	アルセル中のMnシート中のMn	溶出率	アルカリ液中のMnシート中のMn	残留率	アルセル中のMn添加量
0 p.p.m	0.05 %	—	—	—	—	—	—	—	—
10 p.p.m	0.07 %	40.5 %	—	37.8 %	—	66.7 %	—	15.3 %	—
30 p.p.m	0.08 %	41.9 %	—	41.6 %	—	63.2 %	—	17.4 %	—

Fig. 3. The amounts of Mn maintained at the stage of sheet making and alkali-steeping.

第3表によれば抄込みの場合、添加マンガン量が10および30 ppmのときアルカリセルローズに残留する量はそれぞれ4.1および12.6ppmであった。

次に抄込み量と溶出量の関係を求めるため、抄上りのシートのマンガン量が異なる4種の試料を調製し、前と同様な操作によってアルカリ浸漬時にパルプに残留するマンガン量を定量し、マンガンの溶出量を求めた。結果は第3表及び第4図の通りである。

第2図及び第4図を比較すれば、抄込み試料のマンガン溶出率は塗布試料のそれよりもかなり高い。また第3表の結果によれば抄込み時のマンガンの歩留は約

第3表 抄込みマンガン量と溶出率

抄込みマンガン量	3.6 p.p.m	12.3 p.p.m	20.0 p.p.m	30.0 p.p.m
溶出率	66 %	63 %	57 %	58 %

Fig. 4. Relation between the amounts of Mn added to pulp at the stage of sheet making and the amounts of Mn in alkali-cellulose.

40%であるから、初めの添加量に対するアルカリセルローズに残留するマンガン量は非常に少ないものである。

2.2.3. シート浸漬とスラリー浸漬によるマンガンの溶出率の差

前2項はいずれもマンガンを添加したパルプをシートのままアルカリ液に浸漬した結果であるが、スラリー浸漬の場合にはマンガンの溶出率が増加する懸念がある。

パルプシートにマンガンの0.01%溶液を所定量塗布し、風乾後20°Cの18%苛性ソーダ溶液でパルプ濃度が4.0%になるように30分間Schur型⁽⁵⁾の攪拌機を用いてスラリー化し、30分放置した。その後スラリープレス⁽⁶⁾で2.75倍に圧搾、パルプ中のマンガンを定量してマンガンの溶出率を求めた。結果は第5表および第6図の通りである。すなわちスラリー浸漬の方がシート浸漬の場合よりもマンガンの溶出率が小さい。

第4表 浸漬液添加マンガン量と溶出率

浸漬液添加マンガン量	10 p.p.m	20 p.p.m	30 p.p.m
溶出率	45.5 %	40.6 %	26.1 %

Fig. 5. Relation between the amounts of Mn added in alkali-steeping solution and the amounts of Mn in alkali-cellulose.

このようにスラリー浸漬の場合に溶出率が小さい理由を知る意味もあって、浸漬浴にマンガンを追加する場合アルカリセルロースに吸着されるマンガン量を求めた。パルプシートを所定量のマンガンを加えた20倍量の18%苛性ソーダ溶液に20℃で2時間浸漬、2.75±0.01倍に圧搾し、パルプ中のマンガンを、浸漬液中に残留するマンガンを定量した。これを比較し易いように溶出率なる表現をもって第4表および第5図に示した。

第5表 スラリー浸漬の場合の溶出率

添加マンガン量	10p.p.m	20p.p.m	30p.p.m
溶 出 率	44.2%	22.5%	18.0%

Fig. 6. Relation between the amounts of Mn added to pulp and that of Mn in alkali-cellulose prepared by slurry steeping process.

第4表および第5表の結果によれば、両者の溶出率は大体同程度の値を示している。これは一見奇異な現象であるが一応次のように解釈される。

濃厚マンガンを表面添加した方が抄込みによる添加よりも溶出率が小さいことから、マンガンの濃厚アルカリ液への溶出は比較的緩慢である。しかしスラリ

ー化のように激しい攪拌をうけるときはかなり溶出が促進される。一旦溶出したマンガンをおよび浸漬浴に予め添加されているマンガンは、アルカリ膨潤によって新たに生じるパルプの活性面に吸着される。このために第4表および第5表の場合はアルカリセルロースに残留するマンガンの多いと考える。

2. 3. マンガンによるアルカリセルロースの解重合促進効果

2.3.1. マンガン添加量とアルカリセルロースの解重合促進効果

マンガンを表面に添加した試料をシート浸漬し、圧搾粉碎後30℃で老成を行ない、時間の経過に伴うアルカリセルロースの重合度の変化を追跡した。重合度の測定にはJayme-Wellm法⁽⁷⁾を少し変更して用いた。本法によればアルカリセルロースの再生、再生後の乾燥の操作を必要としないから、より直接的な重合度測定法であり、測定は迅速且つ再現性および精度に富んでいる。

操作は次の通り行なう。すなわちアルカリセルロースに計算量の苛性ソーダと二硫化炭素を添加し、セルロース濃度4.0%、アルカリ濃度15.0%、二硫化炭素が対セルロース80%になるような条件で、20℃で4時間エマルジョン硫化を行なう。硫化後常法により落球式粘度を測定し重合度を算出する。

マンガンの添加の出発試料としては国産BSPと、外国産DSPを用いた。所定量のマンガンを表面添加した後、18%苛性ソーダ溶液に20℃で2時間浸漬、2.75倍に圧搾、ウェルナー型粉碎機で2時間粉碎した。老成温度は30±0.1℃で行なう。結果は第6表、第7表、第7図および第8図の通りである。

2.3.2. マンガンの添加形式と老成促進効果の関係

マンガンの添加形式によってアルカリセルロース中

第6表 マンガン添加量と平均重合度の関係
試料 国産 BSP

Mn添加量	老成時間 hr					
	粉碎直後	4	8	12	18	24
0p.p.m	1062	886	738	626	524	458
10p.p.m	1062	814	781	566	466	400
20p.p.m	1045	798	632	513	405	314

第7表 マンガン添加量と平均重合度の関係
試料 外国産 DSP

Mn添加量	老成時間 hr					
	粉碎直後	4	8	12	18	24
0p.p.m	1072	873	736	625	521	460
10p.p.m	1021	700	542	461	355	309
20p.p.m	1010	672	494	405	319	287

Fig. 7. The influence of the Mn addition upon the depolymerisation of alkali-cellulose(BSP).

Fig. 8. The influence of the Mn addition upon the depolymerisation of alkali-cellulose(DSP).

のマンガンの分布がかなり異なっているであろうから、老成促進効果もおのずから差があると思われる。そこで浸漬圧搾後のアルカリセルローズ中のマンガンを対セルローズ 20p.p.m. になるようにし、表面添加、抄込み、浸漬液添加およびスラリー浸漬の各種試料を調製し、時間の経過に伴うアルカリセルローズの重合度の変化を測定した。

試料は高粘度 DSP を用いた。浸漬、圧搾、粉碎等のアルカリセルローズの調製法および老成温度は前と同様にした。老成温度は $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ であった。結果は第 8 表および第 9 図に示した通りである。

第 9 図によればマンガンを添加したパルプは無添加のパルプに比べて老成速度が著しく大きくなっているが、添加方法による差は比較的小さい。しかしエマルジョン硫化による重合度測定の精度を考慮してもおおよその老成促進効果の大小は判定することができる。すなわち老成促進効果は、スラリー浸漬 $\geq$ 浸漬液添加

第 8 表 マンガン添加形式による平均重合度の変化
添加マンガ量 20p.p.m(対アルカリセルローズ)

Mn 添加法	老成時間 hr			
	粉碎直後	24	48	72
無 添 加	843	652	424	292
表 面 添 加	766	516	271	211
抄 込 み	809	489	336	278
浸 漬 液 添 加	827	486	340	290
ス ラ リー 浸 漬	754	450	331	281

Fig. 9. The influence of the methods of Mn addition upon the depolymerisation of alkali-cellulose.

$\geq$ 抄込み $>$ 表面添加の順位となっており、抄込み $>$ 表面添加の順位は後述の実験の際にも認められた。この傾向はマンガンの分布の均一性の差として理解できる。

2. 4. マンガンによる老成促進とアルカリセルローズの均一性との関係

2. 4. 1. アルカリセルローズの 8 % アルカリ溶解残渣からみたマンガン老成について

老成によってアルカリセルローズは解重合されるとともに、重合度が均一化されることは周知の事実である。⁽⁸⁾ ところが高温老成あるいは過酸化による化学老成はアルカリセルローズの均一性の上から好ましくないことが確かめられており、⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ これはひいてはビスコース再生糸の強度に関連してくる。⁽¹¹⁾ 糸の強度は低重合度部分により悪影響をうけると考えられている。従って低重合度部分と関連の大きいアルカリ溶解度と重合度の 2 点からアルカリセルローズの均一性を知ることが意味があると考えられる。

著者らは前述のように再生、乾燥過程を含まないエマルジョン硫化重合度測定法を採用したが、アルカリ溶解度もアルカリセルローズそのものについて行なった。すなわちアルカリセルローズを 5.00g 採取し、 20°C の 8 % 苛性ソーダ溶液を 100cc 添加、40 分間 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温水槽に放置、その後 20°C の蒸留水 100cc を加えて更に 10 分間放置し、濾布を敷いたブフナー漏斗に内容物を移して濾別する。濾液を出来るだけ除いてから 30 % 酢酸 40cc を加えて中和し、水および温水

で順次十分に洗滌し、乾燥後恒量を求める。これをアルカリセルロースの8%アルカリ残渣とし、以下アルカリセルロースの α_8 セルロースと記載する。

試料として高粘度 DSP を用い、20p.p.m のマンガン を表面添加したパルプの老成中の重合度および8%アルカリ溶解残渣の経時変化を無添加試料のそれと比較したのが第9表および第10図である。

第9表 平均重合度と α_8 セルロース

試料 国産 DSP

老成時間 hr	無 添 加		マンガン添加 20p.p.m	
	重 合 度	α_8 セルロース %	重 合 度	α_8 セルロース %
0	843	96.4	766	96.1
6	652	94.8	516	92.1
24	424	93.0	271	89.3
48	292	90.5	211	80.5

Fig. 10. The influence of the Mn addition upon the depolymerisation and the degradation of alkali-cellulose.

第10図によれば、マンガン老成によってアルカリセルロースの均一性が無添加の場合に比べて著しく低下することが明らかになった。

2.4.2. マンガンの添加方式と老成の均一性との関係

マンガンの添加方式によって解重合促進効果が異なってくることは既に述べた通りである。故にここではマンガンを表面添加しあるいは抄込みによって添加した場合のアルカリセルロースの均一性の変化を検討した。

試料は高粘度 DSP を用い、浸漬圧搾後のアルカリセルロース中のマンガン量が20p.p.mになるようにマンガンを表面添加しあるいは抄込みによって添加した。前述の法でアルカリセルロースを調製して20°Cで老成し、老成の進行を重合度によって調べ、だいたいDP=300前後のところでアルカリセルロースの均一性を比較するようにした。供試アルカリセルロースはこの場合は酢酸で中和して老成を停止し、再生後の試

料について重合度、 α_8 セルロース、結晶領域量⁽¹²⁾および1%苛性ソーダ溶解度等の測定を行なったその結果は第10表に示した通りである。

第10表 マンガン添加方法とアルカリセルロースの均一性

マンガン 添加法	アルカリセルロース 重 合 度			α_8 セル ロース %	結 晶 領域量 %	1% NaOH 溶解度 %
	粉碎直後	60hr 老成後	右の分析 に供した 時			
無 添 加	946	404	312	92.6	88.7	1.02
表面添加 20p.p.m	827	299	284	91.3	88.7	2.40
抄 込 み 20p.p.m	809	287	587	92.0	88.6	1.89

これによればマンガンの添加によって老成の均一性が損なわれることが裏書きされている。また抄込みに比べて表面添加の方がその傾向は著しい。なお1%苛性ソーダ溶解度になり明瞭な差があるにも拘らず、結晶領域量および平均重合度は殆んど同じであるから、解重合の促進は主として非晶領域においてより多く行なわれる局所的反応と推測される。

2.4.3. 浸漬方式によるマンガンの老成促進効果と老成の均一性との関係

前項に続いて浸漬液にマンガン添加しておくシート浸漬の場合と、パルプにマンガンを添加してスラリー浸漬を行なう場合との老成促進効果と老成の均一性と

第11表 浸漬方式によるアルカリセルロースの重合度と α_8 セルロースの経時変化

老 成 時 間 hr	シート浸漬		スラリー浸漬	
	重 合 度	α_8 セル ロース %	重 合 度	α_8 セル ロース %
粉 碎 直 後	840	97.0	765	96.3
24	490	94.5	455	95.5
48	355	92.6	330	92.2
72	280	91.0	275	90.2

Fig. 11. The influence of the Mn addition upon the depolymerisation and the degradation of alkali-cellulose prepared by sheet-steeping process and slurry-steeping process.

の関係を検討した。

試料は高粘度 DSP を用い、アルカリセルローズの調製法は 2.2.3 に述べた通りである。老成温度は 20°C であって、老成時間の経過に伴うアルカリセルローズの重合度および α_8 セルローズの変化を追跡した。結果は第 11 表および第 11 図の通りである。図により明らかなようにスラリー浸漬の場合の方が老成の進行が僅かに速く、 α_8 セルローズの減少がやや多いように思われる。

2.5. マンガン老成における温度の影響

老成促進の手段として老成温度を高めることがあり、その場合アルカリセルローズの均一性が劣化することは周知の通りである。⁽⁹⁾ マンガン老成において老成温度を変えるとアルカリセルローズの均一性がどの程度影響を受けるものかを検討するために以下の実験を行った。

2.5.1. 老成温度を異にする場合のマンガン老成の解重合促進効果とアルカリセルローズの均一性の変化について

試料として高粘度 DSP を用い、浸漬液にマンガン系をパルプに対しそれぞれ、0, 5, 10 p.p.m 添加し、シート浸漬法によってアルカリセルローズを調製した。老成温度は 20°C および 30°C を採用した。種々の老成時間において採取した試料について重合度および α セルローズを測定した。なお本実験に限り採取アルカリセルローズは一旦再生乾燥したものについて、エマルジョン硫化法で重合度を求め、また常法によって α セルローズを定量した。結果は第 12, 13 表、第 12 および 13 図の通りである。

2.5.2. 結果の検討

第 12 表 アルカリセルローズの平均重合度とマンガン添加量及び老成温度の関係

老成温度	20°C			30°C		
	p.p.m 0	p.p.m 5	p.p.m 10	p.p.m 0	p.p.m 5	p.p.m 10
老成時間						
0hr	882	795	790	882	795	790
6	803	660	652	712	562	533
12	—	—	—	563	426	423
24	646	492	487	—	—	—

第 13 表 アルカリセルローズの α セルローズとマンガン添加量及び老成温度の関係

老成温度	20°C			30°C		
	p.p.m 0	p.p.m 5	p.p.m 10	p.p.m 0	p.p.m 5	p.p.m 10
マンガン量						
老成時間						
3hr	97.9	97.4	97.0	97.3	97.3	96.6
6	97.6	97.2	96.8	97.2	96.8	95.3
12	97.3	96.9	—	—	93.8	93.2
24	97.2	96.5	96.0	—	—	—

Fig. 12. Depolymerisation of alkali-cellulose at 20°C and 30°C with varied amounts of Mn added to pulp.

Fig. 13. Degradation of alkali-cellulose at 20°C and 30°C with varied amounts of Mn added to pulp.

Fig. 14. Relation between degree of polymerisation and α -cellulose of alkali-cellulose aged at 20°C and 30°C, with varied amounts of Mn.

第12および13表の結果に基づいて重合度と α セルロースとの相関図を作ったのが第14図である。同一重合度に至るまで老成を進めたときに、 α セルロースの高い方がアルカリセルロースの均一性が高いものであるとすれば、第14図によれば老成温度を高めると均一性の低下が明らかに著しいことを示すように思われる。

3. 総 括

アルカリセルロースの老成を促進する目的でパルプに硫酸マンガンを追加する処理に関連して、マンガンの添加方式とパルプのマンガン保持率との関係、マンガンの添加方式ならびに添加量とアルカリセルロースの解重合速度ならびに均一性との関係、マンガンの老成における老成温度とアルカリセルロースの均一性との関係などを検討し次の結果を得た。

(1) マンガンを添加したパルプのアルカリ浸漬時のマンガンの溶出を少なくするには比較的高い濃度の硫酸マンガン溶液を塗布するのがよい。

(2) アルカリセルロースの老成を均一に行なわせるためには、マンガンをパルプの抄造時に添加するとよい。

(3) マンガン老成によって同一重合度に至るまで老成を進める場合、老成温度を高めるとアルカリセルロースの均一性が損なわれる。

本研究の発表に当って、東京大学農学部右田伸彦教授の御懇切なる御教導を仰いだことを記して厚く御礼申し上げます。

引用文献

(1) Davidson, G. F., J. Text. Inst. 23, 95-133T (1932)。

- (2) Wulfsch, F. Papier Fabr. 1944. 354-356(1944)。
 (3) Can. Pat. 508,849 (Rayonier Inc.)。
 U. S. Pat. 2,682,536 (R. L. Mitchell, to Rayonier Inc.)。
 (4) Entwistle, D., Cole, E. H., Wooding, N. S., Text. Res. J. 19, 609 (1949)。
 Bartell, F. E., Cowling, E. H., Ind. Eng. Chem. 34, 607 (1942)。
 小林治男, 円沢宏, 東洋レーヨン集報 5, 17, 43-44 (昭25)。
 (5) Schur, M. O., Muffat, P. C. Tappi 38, 10, 588-592 (1955)。
 (6) Treiber, E. Das Papier 11, 7/8 133-139(1957)。
 (7) Jayme, G., Wellm, J. Koll. Z. 107, 163(1944)。
 Jayme, G., Wellm, J., Koll. Z. 108, 20(1944)。
 Jayme, G., Fink, F. Melliand Text. B. 27, 155 (1946)。
 Jayme, G., Rosenstock, K. Das Papier 11, 5/6 77 (1957)。
 Jayme, G., Weidenmüller, J., Das Papier 12, 1/2 10-13 (1958)。
 (8) Wannow, H. A., Feickert, C. H., Koll. Z. 108, 103 (1944)。
 (9) Bandel, W., Das Papier 9 9/10 204-212 (1955)。
 長野正満, 繊維誌 5, 5, 271-274 (昭24)。
 (10) Kleinert, N. T. P. M. C. 57, 1, 91-94(1956)。
 (11) 祖父江寛, 杉本敏雄 繊維誌 5, 1, 1-4(昭24)。
 長野正満, 繊維誌 7, 10, 546-549 (昭26)。
 (12) 万木正, 古矢宏 繊維誌 5, 5, 268-270(昭24)。

会 告

かねて御案内の第5回リグニン化学討論会は同会世話役より、会期、会場および内容を別紙の如く変更せる旨8月24日通知がありましたので改めて御案内致します。

紙パルプ技術協会

第5回 リグニン化学討論会

日 時 11月19日(土)~20日(日)
 会 場 名古屋商工会議所(名古屋市中区大池町4-1)
 共 催 日本化学会・繊維学会・日本木材学会・紙パルプ技術協会

第1日 11月19日 (13.00~17.00)

1. リグニンの高圧水素添加分解(野口研究所, 鹿島寛)

2. リグニンの高圧水添分解に関する研究(林試, 榑原彰, 荒木正)
 3. リグニンスルホン酸に関する研究(VI)水溶液の電導度並びに拡散係数について(京大農, 小島義一・中井章能・館勇)
 4. リグニンスルホン酸に関する研究(VII)非水溶媒による分別(京大農, 小島義一・東辻健・林暁・館勇)
 5. リグニンスルホン酸に関する研究(VIII)非水溶媒中における粘度および滲透圧の測定(京大農, 小島義一・林暁・館勇)
 6. 光散乱法によるリグニンスルホン酸塩の研究
 (605頁へつづく)