セルロースおよび木材と オゾンの反応

Conrad Schuerch 教授*₁

大 沢 善 次 郎*₂ 訳

緒 言

オゾンは最近工業薬品の一つになり、その製造および輸送技術も著しく改善され、さらに純粋酸素のコストも可成り低下してきたので、オゾンの化学とその応用に対する関心が高まってきている。オゾンはこれまでに、澱粉³⁾、セルロース⁷⁻¹¹⁾、木材¹²⁾、パルプのような炭水化物に、パルプ化^{2, 12)}、漂白^{1, 13, 14, 15)} およびグラフトに繰返し用いられてきているので、われわれはオゾン化におけるオゾンの浸透の問題と化学反応機構の究明を目的として一連の研究を試みた。

オゾンは非常に反応性に富み、選択性のない薬品で、それと接触する木材のすべての成分を分解することと、反応物の透過性がオゾン化反応コースを著しく左右することが解っている。しかしながらこのようなオゾンの非魅力的な性質は、たいていの薬品にある程度みられるので、オゾン化プロセスの化学を理解しておくことは有意義であり、さらにオゾンと木材あるいはパルプとの反応を解明することは、ガス状の薬品と固体物質との反応を理解するのに非常に役立つと考えられる。Spurlin²⁰⁾ はセルロースの溶解性、膨潤、および反応性について詳細に研究し、セルロースの液相反応

で均一な製品を得るための貴重な指針を示した。しかしこの指針は反応物が木材、あるいは薬品が高分子に富んだ相に気体として利用される場合にはさらに複雑

になる。

セルロース物質と気相試薬との反応は繰返し研究されてきた。たとえばセルロースのサントゲン化反応、硝化、加水分解²¹⁾、二酸化窒素による酸化²²⁾、木材のアセチル化²³⁾、アンモニアによる木材の可塑性²⁴⁾などがある。紙工業において気相反応で最も興味深いのは、カナダの紙およびパルプ研究所の F. Yorston と協同研究者によって開発された高濃度漂白の研究である²⁵⁾。この研究が完成すると、後述の理由により紙パルプ工業に革命をもたらすものと考えられる。

化 学 反 応

最初にオゾンが木材あるいはセルロース物質と反応する際に起こる化学反応について触れ³⁾、次いで実際

OZONIZATION OF DOUBLE BONDS.

二重結合のオゾン化

の漂白、パルプ化についての実験結果およびこれらのプロセスに対する物理的效果について述べる。

(1) 着色物質の漂白では、共軛 C-C 結合の崩壊を必要とする。オゾンは求電子試薬として作用し、脂肪族二重結合を極めて速やかに攻撃する。Criegee²⁶⁾の両性イオン機構は最近批判されているが、オレフィ

*₁: Chairman of Dept. of Chemistry, State Univ. College of Forestry Syracuse, New York 13210

*₂: 群馬大学工学部応用化学科

Table 3 The composition of methyl cellulose ozonized in nitrogen atmosphere (ref. 3)

M of ozone per M of methocel	DP	k'	Number of carboxyls per M of methocel	Number of carbonyls per M of methocel	$\frac{1}{DP} \times 10^3$
0.0	530	...	2.8	0.2	1.89
3.9	473	0.51	2.7	0.0	2.11
9.6	302	0.50	13.6	0.2	3.31
11.2	276	0.46	13.8	0.0	3.62
19.4	186	0.54	18.1	0.6	5.38
27.5	152	0.56	26.0	1.0	6.58
31.9	115	0.58	33.9	1.1	7.52
45.3	123	0.64	40.2	2.4	8.13

され、次第に固体内部へ酸化反応が進み、この酸化の前線に相当する領域がハイドロペルオキシド、カルボニルおよびカルボキシル基生成に最も重要と考えられる。

この反応は不活性ガス、たとえば窒素を使用すると明瞭に減少することができる。またオゾンの分解で酸素が生成されるが、連鎖酸化も抑制される。以上のことをセルロースに酷似した基質について実証するために、メチルセルロースを密閉した系で、メチルセルロース1モル当たり0~45モルのオゾンを用いて処理した(表2, 3参照)^{3), 29)}。この程度のオゾン濃度ではカルボキシル基の生

成は極めて少ないが、オゾン化が進むと増加する傾向がある。また酸素雰囲気中では窒素雰囲気中に比べてカルボキシル基の生成は若干多くなっている。この相違はカルボニル基の生成に顕著にあらわれる (Fig. 1 参照)。窒素雰囲気中で生成されるカルボニル基の数は、オゾンとメチルセルロースの比をいろいろ変えても、消費されるオゾンのモル数と実験誤差範囲内で等しい。これに反して酸素雰囲気中でオゾン化の少ない場合には、オゾン1モル当たり8モルのカルボニル基を生成する。この比はオゾンの割合が高いと速やかに減少する、またメチルセルロース1モル当たりオゾン

Fig. 1 Formation of carbonyls during the ozonization of methyl cellulose

が20モルある場合でも、カルボニル基の数は約40を越えない(オゾン化が高い場合に比較的酸化が減少するのは、一つにはオゾンの自動分解によるものと考えられる)。

窒素系で得られたデータから、オゾンは次式に従って反応すると考えられる。

(3) 不幸なことに、容易に制御できないオゾンの炭水化物物質に対する第3の反応、すなわち開裂反応がある³⁾。この反応は緩衝溶液中でのメチル- α -D-グルコシドのオゾン化の際に認められる。オゾン化の主生成物はグルコースとグルコースの

酸化物である。最も重要なのはグルコースのラジカル連鎖酸化生成物として知られているアラビノースであ

る。これらの生成経路を示すと前ページのようになる。しかしながらグルコース自体は、メチル基の酸化離脱によっては生成されない、何故ならばメチル基のC-Hが、分子中の他のすべてのC-H基よりもラジカル連鎖酸化に対し優先するとは考えられないからである。

したがって、われわれはこのオゾン化においてもオレフィンに見られるように、オゾンが求電子試薬としてプロトン開裂と同じ方式でグルコシド結合を開裂し、C₁上に炭素陽イオンを形成することを提案する。この炭素陽イオンは水分子とさらに反応して、グルコースを生成する。(次頁参照)。この機構は本質的には、

芳香族エーテル類の塩素^{30)~34)}、二酸化塩素³⁰⁾、ニトロニウムとニトロソニウムイオン³⁵⁾触媒による加水分解と同じで、Theander³⁶⁾、Purves^{37,38)} および Henderson³⁹⁾ が、酸加水分解の可能性のない条件下で行なった塩素、二酸化塩素、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩とメチルグルコシドおよびセルロースとの反応に酷似している。なお付加したオゾン分子のその後の挙動は不明である。

オゾン触媒によるグルコシド結合の開裂は、明らかにメチル- α -D-グルコシドのオゾン処理における最も特質すべき反応の一つであるから、この反応がオゾンの漂白、パルプ化およびグラフトへの応用を制約して

いることになる。

メチルセルロースの分子量の変化は、オゾン化が進むとより大きくなることが認められる (Fig. 2 参照)。図中の各点は一定量のメチルセルロース溶液 (1.5~1.9%, 200ml) を一定量のオゾン含有気体 (900ml) で処理した実験結果である。本実験ではオゾン 1 モル当たりの鎖開裂は 1 以下である。緩衝しない酸素系では、分子量を半減するのにオゾン 4 モルを必要としている。ところが同一実験を pH 5.7 に緩衝すると分解は可成抑制される。この明瞭な相違はポリマー鎖に導入されたカルボキシル基による酸触媒加水分解の結果と考えられる。オゾン化を窒素雰囲気中で緩衝せずに行なった場合は、酸素雰囲気中で緩衝した場合と同様な傾向を示す。メチルセルロースに対するオゾンの比が低い際に C₁, C₄ で起ると考えられるラジカル連鎖酸化では、当然それほど鎖の開裂は起らない。窒素系と酸素緩衝系の重合度の僅かの違いは実験誤差範囲内である。したがって酸素そのものは鎖の開裂に余り関与していない。

最後にオゾンのメチルセルロースに対する比が高い場合、たとえば 18:1 あるいはそれ以上では、三系列の違いは殆んど認められないことに注目する必要がある。このことはオゾン濃度が高いと自動酸化の連鎖長が、より短くなることと、オゾンの自動分解が大きくなり、オゾン開始の加水分解による鎖の開裂反応がより大きな意味をもってくることを反映しているものと考えられる。

以上のことから、主な鎖開裂は緩和な酸触媒による加水分解とオゾン触媒によるグルコシドの加水分解によって起り、両反応とも酸素を必要としないという結論に自然に到達する。

一連の研究で得た情報をセルロース自身に应用するために、未晒クラフトパルプを、セルロースの劣化のも最小と考えられる条件でオゾン化した。すなわち酸加

Table 4 Effect of ozone on some physical properties of unbleached kraft pulp^a (ref. 3)

Amount of ozone (Meq.)	Carrier gas	% Brightness	DP	K'
0.00	...	27.6	1190	0.76
0.04	N ₂	28.1	1130	0.71
0.95	N ₂	28.2	1100	0.67
1.42	N ₂	29.3	1060	0.70
2.02	N ₂	34.0	910	0.70
3.48	O ₂	37.5	812	0.63
6.96	N ₂	48.2	594	0.60
10.47	O ₂	58.3	493	0.68
11.61	N ₂	69.7	414	0.61

a 1.35g of pulp in 800ml of 0.2M phosphate buffer in a sealed 2100ml vessel. Thus, the volume of the ozone-carrier gas mixture is 1300ml.

Fig. 2 Decrease in molecular weight of methylcellulose with increase in ozonization

水分解と連鎖酸化を防ぐために、懸濁液を緩衝し、窒素雰囲気中でオゾン化した。

オゾン消費と白色度および重合度の関係をみると、窒素雰囲気中と酸素雰囲気中では左程明瞭な差異は認められない (Table 4 参照)。これは期待はずれであるが、メチルセルロースのオゾン化で得られた結果と一致している。メチルセルロースの場合は重合度の低下は気相中の酸素濃度に関係なく、使用したオゾンの量に関係している。白色度の増加は同様にオゾンによる着色物質 (リグニン) の求電子の分解によるのであって酸素には関係がない。勿論酸素の除去によりセルロース中の酸化官能基の減少は期待できるが、そのことは一定の白色度においてパルプの重合度が高いことにはならない。

緩衝しない場合の同様な実験は行っていないので、パルプの分解度に対する緩衝の影響は求めている。ただこのような条件下では (密閉中で、22時間オゾン化するとオゾンは完全に消費される)、酸触媒による加水分解は緩衝系よりも大きくなるものと思われる。しかしながら、実際の漂白サイクに近いような短時間の処理では、酸触媒加水分解は余り問題になくてもよいと思う。

セルロース物質のオゾン化で起り得る他の反応もいろいろ考えられるが、以上あげた三つの反応でオゾン化に伴う化学変化あるいはその制御の可能性も説明できると思う。

物理的プロセス

オゾン反応の化学プロセスの理解に加えて、固相状のポリマーと化学薬品の間で常に起る物理的プロセスのモデルを考えることはまた大切である。われわれは次のモデルを考えたと、これでオゾン化反応^{(1), (2), (40)}、および木材と薬品との反応を首尾よく説明できる。

Reagent	Mobile fluid	Immobile fluid	Solid	Reaction site
x	$\leftarrow d_1 \rightarrow$	$\leftarrow d_2 \rightarrow$	$\leftarrow d_3 \rightarrow$	y
	対 流	拡 散	拡 散	

Transport of reagent in reactions on cellulosic solids.

一般に試薬分子 (x) は反応側 (y) から3区分でできる一定距離にある。最初の自由に流動する液体または気体部分 (d_1) を試薬は容易に対流によって通過する。第2の部分 (d_2) は流動しない溶媒またはある種の流体で、試薬はここを拡散によって通過する。第3の部分

(d_3) は固相で、ここも試薬は拡散によって通過せねばならない。さらに試薬が気体と液体と固体あるいは気体と固体の界面を通過することを留意すべきである。ほとんどのセルロースまたは木材との反応では、このプロセスは拡散律則で、この目的を首尾よく達成し、迅速でしかも均一な反応を行なうためには、 d_2 と d_3 の距離を最小にするか、または試薬の拡散速度を最大にすればよい。ポリマー物質内を適当な拡散速度で通過するためには、溶媒あるいは試薬の形で十分な可塑剤が存在しなければならない。しかし良溶媒が過剰に存在すると膨潤を起し、(d_3) の距離は必要以上に増大する (オゾンのゴムに対する作用を参照⁽⁴²⁾)。さらにわれわれの実験結果と Doreé の結果からも、気体-固体の界面が試薬移動の大きな障害になっていることが明らかである。

木材またはセルロースに対する気相反応の利点は、流動しない気相での拡散速度が非常に速く、距離 d_2 が激減することである。液体の場合 d_2 の距離は可成り長くなり、化学反応の大きな障害になる。単繊維の場合は、溶媒は効果的に、欠陥部、裂溝、髄、あるいはルーメンで固定される。結束繊維の場合は、溶媒が可成り固定されがちで、反応性に富んだ個々の繊維の反応が終了してから反応が始まるようになる。木片の場合は、固定溶媒は実際には木片と同じ大きさで、初期の浸透で木片内に浸透しなかった試薬は、試薬分子の大きさに比べて極端に長い距離を拡散しなければならない。このことから液相におけるパルプ化反応では、利用しうる温度に自ずと限界が生じて来ることになる。これに反して、気体は粘性が低くほとんど会合がないので、対流によって繊維シートや束に浸透できる (したがって d_2 は零に近づく)、また大抵の木片は、可及的に圧力を変化させることによって、細胞から細胞への反応を均一化し、開放した綿状の細胞構造にすることが可能である。

このような気相反応にみられる均一性、迅速性の大きな利点はオゾン化^{(1), (2)} および塩素化⁽²⁵⁾ で確認されている。

オゾンによるパルプの漂白

オゾンを経るパルプの多段階漂白の一部として用いるための研究は、われわれの範囲外のことである。一連の研究結果から考えて、オゾンを利用するとすれば最終段階がよく、それが最も有効な利用方法と考えられる。したがって極く少量のオゾンを用いればよい訳で、鎖の開裂も最小限に抑えられ、パルプも最も反応性に富んだ状態になる。このような実験を不活性ガス中で行

なった場合の利点については検討する価値がある。

漂白プロセスに影響を及ぼす種々の物理的因子について考えてみよう。第1に水分について Brabender および共同研究著の特許によると、オゾンによるパルプの白色度の向上は、原質濃度 30~45%，あるいは水分 230~120%の間で最もよいと報告されている（下図参照）。なお Doreé も同様なことを以前に見出している。これらの結果は主に速度効果によるのであって、前述したモデルから説明できる。絶乾状態のセルロースで

Fig. 3 Brabender et al. U. S. Pat. 246633 (1949)

は、固相 (d_3) のオゾンの拡散速度は非常に遅いので、オゾンの反応はポリマー表面だけの攻撃に限定される。 d_3 の拡散速度は繊維の飽和点（約 25%）までは水分含有量の増加に比例して速くなる。さらに水分が増加してもセルロース相の変化は考えられない。しかし漂白速度は約 250% 水分含有量までは増大する。この系で全反応速度を促進すると考えられる唯一の方法は、気体—液体の界面によって、気体—固体の界面を交換することである。オゾンの捕捉は固体セルロースよりも液体の層の方がより効果的と考えられる。

Fig. 4 Gas phase ozonization of kraft pulp

もし流動しない水の層 (d_2) が、水分 250% に相当する量よりも大きくなると、液層の拡散速度が反応律則になる。このことは 1% 程度の希薄なパルプ懸濁の場合でもみられる。約 100% 水分では、白色度から求めた反応速度は増加し、同時にセルロースの分解も著しく激しくなる。30 分の漂白で未晒クラフトパルプの白色度は約 30 から 73 に向上し、セルロースの重合度は 1000 から 450 に低下する（Fig. 4 参照）。

しかしながら未晒パルプを 1% 濃度に分散させ激しく攪拌しながら過

Fig. 5 Liquid phase ozonization of kraft pulp

剰のオゾンで処理しても、反応速度は100%水分のパルプ葉よりも可成り遅い。パルプ懸濁液を0.1%濃度にする、繊維は完全に離解し、反応速度は湿润パルプ葉と同じくらいになる (Fig. 5,6 参照)。勿論これらの濃度は实际的でないが、高濃度漂白プロセスの意味とオゾンと繊維の反応における移動のプロセスを理解する上で重要である。

この他水-有機溶媒混合系を用いて、パルプ中の着色物質の反応性と白色度の向上を目的として、一連の実験を試みたが、いずれも不成功に終わった。セルロースに対する反応がトポケミカル反応であることと拡散

でオゾン化すると、ずっと急速にしかも内部まで反応が進行する。これらの反応はオゾンと酸素の混合物で行なっているので、激しい酸化と多量の水溶性物質を生ずる。しかしながら気相におけるより均一な攻撃のため、木材の大部分は繊維として回収される (Fig. 7 参照)。

これらの結果は圧力を可変することによって明らかに改善される。これはオゾンは拡散よりもむしろ対流によって組織内部へ移動しうするためである (Fig. 8 参照)。

気相オゾン化反応は、特定の植物組織および細胞壁

の透過性を知る方法に用いられ、また試薬が植物組織へ浸透して行くルートも容易に観察できる。Douglas 樅の皮や小麦藁の透過性の悪いことは、それらのオゾン化速度が著しく遅いことから解る。Basswood (しなの木) は Norway スプルースよりもずっと透過性がよく、反応も容易である。

ルーメンが大きく比較的細胞壁の薄い開放構造の春材は、秋材よりもずっと反応し易い。これは木材スライの春材部分の漂白反応をみると容易に解る。Lantican, Côté および Skaar²⁾ はサフラン

Fig. 6 Liquid phase ozonization of kraft pulp

制御の性格のために、温度を変えてもセルロースと着色物質の反応速度の差は、余りないと考えられる。この因子は未検討である。

木材のオゾン化

オゾンの移動の問題は、パルプのオゾン化と同様に木材のオゾン化においてもいえる²⁾。木粉の懸濁液 (Norway スプルースあるいはしなの木でも) は、オゾンによって緩慢なしかも選択性のない攻撃を受ける。反応はトポケミカルの不均一である、そして数時間は主として表面反応に終始する。この原因は木材粒子内にある流動しない液体を通過する拡散速度が遅いためである (d_2)。これに反して可成り大きな木片を水で湿润し

Fig. 7 Washed yields from 10 and 20hr. ozonolyses of basswood (ref. 2)

ソファストグリン二重着色法を用いて、オゾン化した Western Red Cedar の脱リグニンされた部分とされない部分の構造上の違いを区別した。この方法で秋材は春材よりも反応性が劣ることが解ると同時に、髄腺細胞や縦方向の柔組織細胞もオゾンに対して反応し難いことが明らかになった。

Fig. 8 Fiber production from gas phase ozonization of Norway sprucewood chips as a function of moisture content

辺材への浸透の主なルートは春材のトラケイドである。木材への浸透速度は紋孔膜の開きに左右される。

Fig. 9 オゾン化しない試料 (Western red cedar) 3000×

この紋孔膜はフェノール性リグニン物質で被われており、オゾンで徐々に侵され遂には分解する。オゾンの次の攻撃はルーメン表被のフェノール性の部分で、さらに第二次膜へ拡散しその物質と反応する。このプロセスで細胞壁は過酸化される。もしこの組織をマイクロ

トームで切り、メタクリレートにつけると、ハイドロペルオキシド基がモノマーの重合を開始する。このグラフト重合によって細胞壁はスポンジ状の構造になり、外観はオゾン処理されない細胞壁と全く違って来る。したがって細胞壁上のオゾン反応のコースが詳細に追跡できる。組織中のある細胞は近傍の細胞が攻撃される前にほとんど完全に反応してしまうこともありうる。細胞壁を拡散通過したあと、オゾンは中間ラメラのリグニンを攻撃し酸化する。このようにして繊維の分離あるいはパルプ化が可能になる。以上は試薬の木材組織内への浸透経路のもう一つの例であり、また同時にパルプ化の際に、反応性の問題が木材の非常に特殊な脱リグニンをさまたげていることをさらに強調している。

Fig. 10 オゾン化が細胞膜におよんだ試料

最後に細胞壁のオゾン化反応に伴う変化を電子顕微鏡写真で示す。

なお本研究は W. A. Erby と訳者大沢^{1), 2)}が開始, A. A. Katai³⁾が引き続き開発し、一部は R. Aksentievich と E. Carpenter が担当した。オゾン化中のヘミセルロースの挙動は、M. P. Burdick と B. Sinha が U. S. Forest Products 研究所の M. Effland と W. E. Moore⁴⁾と共同研究した。オゾン処理の微

Fig. 11 オゾン化が進み中間ラメラを消失した試料

Fig. 12 オゾン化で生成したヒドロペルオキシドでモノマーが重合した試料（右下の細胞のオゾン化が先行していることを示している）

細構造と透過性に対する効果は、D. M. Lantican, W. A. Côté Jr. および C. Skaar⁵⁾ が別個に研究した。

引用文献

- 1) Osawa, Z., and Schuerch, C., TAPPI, 46 79 (1963).
- 2) Osawa, Z., Erby, W. A., Sarkanen, K. V., Carpenter, E., and Schuerch, C., TAPPI, 46, 84 (1963)
- 3) Katai, A. A., and Schuerch, C., J. Polymer Sci., in press, 1966.
- 4) Moore, W. E., Effland, M., Sinha, B., Burdick, M. P., and Schuerch, C., TAPPI, 49, 206 (1966).
- 5) Lantican, D. M., Côté, W. A., Jr., and Skaar, C., Ind. and Eng. Chem., Product Res. and Development, 4, 66 (1965).
- 6) Szymanski, C. D., J. Appl. Pol. Sci., 8, 1597 (1964).
- 7) Bogarty, H., Campbell, K. S., and Appel, W. D., Textile Res. J., 22, 81 (1952).
- 8) Dorée, C., and Healey, A. C., J. Textile Inst., 29, T 29 (1938)
- 9) Cunningham, M., and Dorée, C. J., Chem. Soc., 101, 497 (1912).
- 10) Dorée, C., and Healey, A. C., J. Textile Inst., 29, 27 T (1938).
- 11) Samelson, O., Grangard, G., Jonsson, K., and Schramm, K., Svensk Papperstidn., 56, 779 (1953).
- 12) Dorée, C., and Cunningham, M., J. Chem. Soc., 103, 677 (1913).
- 13) Brabender, G. J., Bard, J. W., and Daily, J. M., U. S. Pat. 2,466,633 (April 5, 1949).
- 14) Whitner, T. C., U. S. Pat. 2,438,100 (Mar. 16, 1948).
- 15) Howlett, E., Textile Mfr., 72, 412 (1946).
- 16) Kargin, V. A., Usmanov, Kh. U., and Aikhodzhaev, B. I., Vysokomolekulyarnye Soedineniya, 1, 149 (1959).
- 17) Kargin, V. A., Kozlov, P. A., Plate, N. A., and Konoreva, I. I., ibid., 1, 114 (1959).
- 18) Suta, S., Pikler, A., and Sabikova, D., Sb. Prac. Chem. Fak. Svst., 1962, 119, Chem. Abstracts, 59, 10333h (1963).
- 19) Usmanov, Kh. U., Aikhodzhaev, B. I., and Azizov, U., J. Polymer Sci., 53, 87 (1961).
- 20) Spurlin, H. M., in "Cellulose and Cellulose Derivatives," E. Ott, H. M. Spurlin, and M. W. Grafflin, Eds., Interscience, New York, 1954, pp. 673—712.
- 21) Restricted report of the Noguchi Institute, Tokyo, to the F.A.O. Technical Panel on Wood Chemistry, October 1960.
- 22) Yackel, E. C., and Kenyon, W. O., J. Am. Chem. Soc., 64, 121 (1942); Unruh, C. C., and Kenyon, W. O., J. Am. Chem. Soc., 64, 127 (1942).
- 23) Personal Communication, Dr. H. Tarkow, U. S. Dept. of Agriculture Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin.
- 24) Schuerch, C., Burdick, M. P., and Mahdalik, M., Ind. and Eng. Chem., Product Res. and Development, 5, 101 (1966).
- 25) Liebergott, N., and Yorston, F. H., TAPPI, 48, 20 (1965).

p. 12 の下へつづく

で絶縁紙用のクラフトパルプについての結果を少しお話ししたいと思います。第2表にはシアノエチル化およびヒドロキシエチル化パルプが比較してあります。機械的性質および熱崩壊に対する抵抗性の点では両パルプは全く同じ位ですが、電気的性質はシアノエチル化パルプの方が良好です。老化試験は50ミクロンのバキュームで24時間かけて酸素と水を完全に脱気してから行ないました。そしてそれから乾燥したサンプルを変圧器用オイル中で、175°Cに24時間加熱します。未処理のクラフト紙の場合はシートの強度は全然残っていません。しかし化学改質したシートはかなりの強度を保っております。しかも化学改質したシートは元来非常に強度が高いので、加熱処理後も未処理クラフトシートの加熱前強度より強いことしばしばで

す。化学処理したパルプが十分叩解されていない場合は、加熱処理によって強度が向上します。これは実験誤差ではなく、化学処理したパルプは若干熱可塑性があり、加熱によって結合が促進されるからです。パルプが予め十分叩解されていない場合は、この効果が崩壊作用を上回ることになります。

以上は私の一般的な研究の他に、外部団体のために The Institute of Paper Chemistry で行なわれた未発表のデータを含んでいます。また、Rag Content Group of the American Writing Association およ Allis-Chalmers Co. びに対して、いくつかのデータ発表を認めて頂いたことを感謝申し上げます。

p. 21 よりつづく

- 26) Criegee, R., Paper presented at the International Ozone Conference, Chicago, Ill., 1956, Advances in Chem. Ser., 21, 143 (1959).
- 27) Bailey, P. S., Chem. Rev., 58, 925 (1958) and subsequent publications.
- 28) Walling, C., "Free Radicals in Solution," John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
- 29) Katai, A. A., "The Mechanism of Ozone Attack on Carbohydrates," Ph. D. Thesis, State Univ. College of Forestry at Syracuse Univ., June 1965.
- 30) Dence, C. W., Gupta, M. K., and Sarkanen, K. V., TAPPI, 45, 29 (1962).
- 31) Dence, C., and Sarkanen, K., TAPPI, 43, 87 (1960).
- 32) Sarkanen, K. V., J. of Pure and Appl. Chem., 5, 219 (1962).
- 33) Sarkanen, K. V., and Dence, C. W., J. Org. Chem., 25, 715 (1960).
- 34) Sarkanen, K. V., and Strauss, R. W., TAPPI, 44, 459 (1961).
- 35) Bunton, C. A., Hughes, E. D., Ingold, C. K.,

- Jacobs, D. I. H., Minkoff, E. J., and Reed, R. I., J. Chem. Soc., 1950, 2628,
- 36) Theander, O., Svensk Papperssid., 18, 531 (1958).
- 37) Zienius, R. H., and Purves, C. B., Can. J. Chem., 37, 1820 (1959).
- 38) Zienius, R. H., and Purves, C. B., TAPPI, 43, 27 (1960).
- 39) Henderson, J. T., J. Am. Chem. Soc., 79, 5304 (1957).
- 40) Schuerch, C., J. Polymer Sci., C2, 79 (1963).
- 41) Schuerch, C., Ind. and Eng. Chem. Product Res. and Development, 4, 61 (1965).
- 42) Buckley, D. J., and Robison, S. B., J. Polymer Sci., 19, 145 (1956); Andrews, E. H., and Braden, M., J. Polymer Sci., 55, 787 (1961).
- 43) Johansen, D. A., "Plant Microtechnique," McGraw-Hill, New York, 1963.

Dr. Ward と Dr. Schuerch の英文原稿の残本が僅かありますのでご希望の方には1組200円(送料協会負担)でおわけします。

会員だより

3rd Nov. '66

技術協会片山専務理事外御一同様 水野慶二
 拝啓 その後は失礼申し上げております。去る10月16日出発、18日からYUGO国内DRVAR(ドルパール)市の紙パルプ(BKP)工場で作業指導中です。KANEMATSU(兼松)KKの依頼で今年末まで滞在します。BKP 80T/日の機械設備一式を兼松KKが

取まとめ納入し、設備を仕上げたもので、昨年末より操業中ですが未だ引渡しが進んでいないので、これを検収引渡し作業です。YUGO人は日本人の如くせっかちでありませんので、故障で停止してもゆっくり食事する有様で、日本人の観念を教え込むのが大変です。上質紙を円滑に製造させるには未だしばらくはかかりそうです。皆様によろしく。