碎木パルプの酸化・還元漂白^{*1}

(昭和42年11月28日受理)

鈴木金道^{*2}・畠山兵衛^{*3}・飯塚堯介^{*3}・中野準三^{*3}・右田伸彦^{*3}

エゾマツ碎木パルプ (GP) について過酢酸、過酸化水素、亜二チオン酸亜鉛および水素化ホウ素ナトリウムによる一段漂白と、過酢酸または過酸化水素を用いる酸化漂白に対して、亜二チオン酸亜鉛または水素化ホウ素ナトリウムの還元漂白を組合わせた二段漂白を行なった。得られた漂白パルプの白色度および色相 (CIE の XYZ 系による表示法) について検討した。

I 漂白剤の分解：60°C の水溶液において、過酢酸は pH 3.3 で、過酸化水素は pH 10.5 で比較的安定である (3 時間後の分解率：約 5%)。亜二チオン酸亜鉛は pH 3.5 の場合より pH 5.8 の場合の方が安定である (3 時間後の分解率：約 15%)。水素化ホウ素ナトリウムでは pH 10.5 の場合より pH 12.0 の方が安定である (1 時間後の分解率：約 40%)。

II 漂白剤の消費量と白色度：漂白剤の種類によって分解率が異なるため、消費量と白色度との間には相関関係がない。水素化ホウ素ナトリウムでは室温で長時間処理した方が有効である。

III 白色度および色もどり：一段漂白では亜二チオン酸亜鉛>過酸化水素>過酢酸 (pH 8.0)>過酢酸 (pH 3.3)>水素化ホウ素ナトリウムの順で、白色度の増加に効果がある。二段漂白では過酸化水素-亜二チオン酸亜鉛の組合せが良好な結果を与えた。

黄色化は老化処理前の白色度を考慮に入れると、過酸化水素が最も小さく、色もどりが少ない。一般には酸化剤の方が色もどりが少ない。

IV 白色度および色相：ハンター反射率計を用いて測定した白色度と明度との間には、直線関係が存在する。またハンター反射率計で測定した明度とベックマン DU 型分光光度計により測定した明度との間にも直線関係が存在する。

1 緒 言

メカニカルおよびメカノケミカルパルプの漂白剤として過酸化水素あるいは亜二チオン酸亜鉛 (ジソルファイト) がすでに実用に供され、最近では過酢酸も注目されている。著者らは過酢酸によるパルプの漂白機構を明らかにするために、リグニンモデル化合物の分解機構¹⁻²⁾ およびリグノスルホン酸とチオリグニンの分解機構を検討してきた³⁻⁴⁾。

この研究では前記の実験で得た知見をもとにし、エゾマツ碎木パルプの過酢酸、過酸化水素、亜二チオン酸亜鉛および水素化ホウ素ナトリウムによる一段漂白と、過酢酸あるいは過酸化水素を用いた酸化漂白に亜二チオン酸亜鉛あるいは水素化ホウ素ナトリウムの還元漂白を組合わせた二段漂白を行なった。得られた漂白パルプの白色度および色相 (CIE の XYZ 系の色表示による明度、主波長および刺激純度) を検討し、さらに白色度と明度との関係について明らかにした。また老化試験によりパルプの色もどりについて検討した。

2 実 験

2.1 試 料

エゾマツ碎木パルプを用いた。

2.2 漂白剤の定量

過酢酸はヨウ素滴定法⁵⁾ により定量した。過酸化水素は過マン

ガン酸カリウム滴定法¹⁾ により定量した。亜二チオン酸亜鉛は Di-Bacho 法⁶⁾ により定量した。水素化ホウ素ナトリウムは Lyttle ら⁷⁾ の方法により定量した。

2.3 漂白条件

パルプ濃度は 6%，漂白温度は 60°C とし、処理時間は 30 分および 180 分、漂白剤添加量は絶乾パルプ 100 g に対して 0.05 グラム当量および 0.20 当量とした。pH 調整剤および漂白剤の安定剤を表 1 に示す。使用水は洗浄も含めてすべて蒸留水を用いた。

表 1 pH 調整剤および安定剤

漂 白 剤	pH 調整剤	安 定 剤
CH ₃ CO ₂ H (pH 3.3)	—	—
CH ₃ CO ₂ H (pH 8.0)	NaOH	—
H ₂ O ₂ (pH 10.5)	NaOH, Na ₂ SiO ₃	MgSO ₄ ⁸⁾ , Na ₂ SiO ₃
ZnS ₂ O ₄ (pH 5.8)	—	Na ₄ P ₂ O ₇ , KH ₂ PO ₄ ⁹⁾
NaBH ₄ (pH 12.0)	NaOH	Na ₄ P ₂ O ₇

2.4 老化試験

東洋理化学工業製全自動万能老化試験機 WE-SUN-HC 型を用いて老化処理した。マツダ・サンシャインカーボン KSS-23 とマツダサンシャインカーボン KSS-13 を組合わせた 4 灯式で 20 分 12 秒間照射すると、東京の 6 月における最大 1 日照射エネルギー (64 mW/cm²/day)¹⁰⁾ に相当することを東洋理化学工業製算照度計によって確かめ、3 時間 22 分 (10 日分) および 20 時間 18 分 (60 日分) 照射した。なおこのときの装置内の温度は 35

*1 前報、畠山兵衛、鈴木金道、中野準三、右田伸彦、工化、71, 153 (1968)。

*2 Kanemichi SUZUKI 東北パルプ (株) 技術研究所：秋田市新屋島木町。

*3 Hyoe HATAKEYAMA, Gyosuke MESHIZUKA, Junzo NAKANO, Nobuhiko MIGITA 東京大学農学部パルプ学・木材化学教室：東京都文京区弥生。

1) 畠山兵衛、中野準三、右田伸彦、工化、68, 972 (1965)。

2) 畠山兵衛、中野準三、右田伸彦、工化、69, 1323 (1966)。

3) 畠山兵衛、鈴木金道、中野準三、右田伸彦、工化、70, 957 (1967)。

4) 畠山兵衛、鈴木金道、中野準三、右田伸彦、工化、70, 1399 (1967)。

5) 日本化学会編，“実験化学講座 (第 17 巻上) 有機化合物の反応”，丸善 (1964) p. 344。

6) 高木誠司，“定量分析の実験と計算 (第 2 巻)”，南条書店 (1950) p. 345。

7) D. A. Lyttle, E. H. Jensen, W. A. Struck, *Analytical Chem.*, 24, 1843 (1952)。

8) J. S. Reichert, D. J. Cambell, R. T. Mills, *Paper Trade J.*, 118, 45 (1944)。

9) G. E. Smedberg, N. J. Stalter, *Paper Trade J.*, 141, 20 (1957)。

10) 全自動万能老化試験機 WE-SUN-HC 型カタログ (東洋理化学工業)。

℃, 相対湿度は 71% であった。

2・5 白色度, 色相および黄色化度の測定

坪量 200 g/m² の手抄きシートを JIS P-8123 および P-8209 に従って調製し, 35℃ の送風乾燥器で乾燥した後, ただちに写真印画紙用光しゃ蔽袋中に保存し, 次の測定を行なった。

白色度: ハンター反射率計によって測定した。

色相: ハンター反射率計およびベックマン DU 型分光光度計により測定した。

黄色化度: 老化処理後の白色度をハンター反射率計により測定し, 次式を用いて算出した¹¹⁾。

$$PCV = \{ (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} - (1 - R'_{\infty})^2 / 2 R'_{\infty} \} \times 100$$

ここで, R_{∞} : 老化処理後の白色度, R'_{∞} : 老化処理前の白色度。

3 結 果

3・1 漂白剤の自己分解

温度 60℃ における各漂白剤の自己分解率を 2・2 に記した方法で測定した結果を図 1 に記す。

3・2 漂白剤の消費量および pH の変化

漂白剤の添加量, 消費量および pH の変化を一段漂白の場合については表 2 に, 二段漂白の場合については表 3 に示す。なお表中に示した試料番号を今後漂白条件の分類記号として用いる。

3・3 白色度および色相

一段漂白後のパルプの白色度および色相を表 4 に, 二段漂白後のパルプの白色度および色相を表 5 に示す。白色度はハンター反射率計によって測定した。色相は CIE の XYZ 系による色表示の明度, 主波長および刺激純度について三刺激値を求め¹²⁾, 色度図により得た値と, ベックマン DU 型分光光度計を用いて分光反射率曲線¹³⁾を求め, それから 10 選定波長法によって算出した値

図 1 反応液中の漂白剤の自己分解 (60℃)

●: CH₃CO₃H, ○: H₂O₂, ⊙: ZnS₂O₄, ⊖: NaBH₄

表 2 一段漂白における漂白剤の添加量, 消費量および pH の変化 (パルプ濃度 6%, 漂白温度 60℃)

試料番号	漂白剤	処理時間 (min)	漂白剤添加量		漂白剤消費量		pH	
			A	B	A	B	初期	終期
1	CH ₃ CO ₃ H	30	0.05	1.90	0.01	0.46	3.3	3.2
2		180	0.05	1.90	0.03	1.24	3.3	3.2
3		30	0.20	7.60	0.02	0.57	3.3	3.0
4		180	0.20	7.60	0.09	3.36	3.3	2.9
5	CH ₃ CO ₃ H	30	0.05	1.90	0.01	0.38	8.0	4.7
6		180	0.05	1.90	0.04	1.64	8.0	4.7
7		30	0.20	7.60	0.11	4.16	8.0	5.0
8		180	0.20	7.60	0.18	6.83	8.0	4.8
9	H ₂ O ₂	30	0.05	0.85	0.0004	0.06	10.5	10.0
10		180	0.05	0.85	0.001	0.20	10.5	8.6
11		30	0.20	3.40	0.12	1.95	10.5	9.7
12		180	0.20	3.40	0.13	2.16	10.5	8.4
13	ZnS ₂ O ₄	30	0.05	1.58	0.03	1.04	5.8	3.8
14		180	0.05	1.58	0.03	1.09	5.8	4.1
15		30	0.20	6.30	0.13	3.94	5.8	3.0
16		180	0.20	6.30	0.13	4.08	5.8	3.8
17	NaBH ₄	30	0.05	0.24	0.05	0.22	12.0	10.7
18		180	0.05	0.24	0.05	0.22	12.0	10.5
19		30	0.20	0.92	0.19	0.86	12.0	10.5
20		180	0.20	0.92	0.20	0.90	12.0	10.5

A: グラム当量/パルプ 100 g, B: wt%

表 3 二段漂白における漂白剤の添加量, 消費量および pH の変化 (パルプ濃度 6%, 漂白温度 60℃)

試料番号	第 一 段				第 二 段				pH 終期
	漂白剤	処理時間 (min)	添加量 A	漂白剤	処理時間 (min)	添加量 A	消費量 B	消費量 A	
21	CH ₃ CO ₃ H (pH 3.3)	30	0.20	ZnS ₂ O ₄	180	0.20	0.11	3.31	3.4
22		30	0.20	NaBH ₄	180	0.20	0.20	0.91	9.3
23		180	0.20	ZnS ₂ O ₄	180	0.20	0.11	3.44	3.4
24		180	0.20	NaBH ₄	180	0.20	0.20	0.90	9.2
25	CH ₃ CO ₃ H (pH 8.0)	30	0.20	ZnS ₂ O ₄	180	0.20	0.11	3.46	3.6
26		30	0.20	NaBH ₄	180	0.20	0.20	0.92	10.7
27		180	0.20	ZnS ₂ O ₄	180	0.20	0.11	3.49	3.4
28		180	0.20	NaBH ₄	180	0.20	0.20	0.91	10.4
29	H ₂ O ₂ (pH 10.5)	180	0.20	ZnS ₂ O ₄	180	0.20	0.11	3.42	3.5
30		180	0.20	NaBH ₄	180	0.20	0.20	0.92	9.8
31 ^{a)}		180	0.20	NaBH ₄	960	0.20	0.19	0.86	10.1
32 ^{a)}		180	0.20	NaBH ₄	960	1.33	1.13	5.35	10.4

A: グラム当量/パルプ 100 g, B: wt%

a) 室温 (約 20℃) で処理

表 4 一段漂白パルプの白色度および色相

試料番号	ハンター反射率計				ベックマン型 DU 分光光度計			
	白色度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	
未処理	51.7	66.6	577.8	15.7	54.9	577.0	14.0	
1	54.7	71.5	580.0	20.1	60.0	577.7	15.8	
2	54.5	72.2	580.4	17.4	60.7	575.1	16.9	
3	55.5	73.2	578.0	17.7	60.7	577.5	16.9	
4	51.9	71.6	579.8	19.4	57.9	577.9	19.3	
5	55.9	73.0	577.4	16.2	60.7	576.9	20.6	
6	56.5	73.5	578.6	15.8	59.9	577.2	15.0	
7	53.4	74.7	576.5	20.4	62.6	575.3	19.1	
8	57.1	76.2	577.2	17.2	62.6	576.1	16.7	
9	55.1	69.8	579.5	13.9	59.7	576.3	13.7	
10	58.3	74.2	578.5	14.3	60.9	577.5	14.5	
11	57.5	73.0	577.7	14.7	61.2	576.3	13.7	
12	61.2	77.7	576.8	14.1	64.0	575.5	13.7	
13	58.5	73.2	576.5	13.2	60.5	575.6	12.5	
14	60.0	73.5	575.7	12.4	59.7	575.5	10.9	
15	59.3	73.1	576.6	12.6	60.2	574.6	12.0	
16	61.4	75.7	575.0	12.9	61.8	574.7	10.3	
17	52.0	66.7	577.0	15.1	55.5	577.1	12.3	
18	53.0	66.8	576.5	14.3	54.9	577.4	16.0	
19	54.7	67.6	577.6	13.2	56.5	576.0	16.2	
20	53.8	67.2	576.9	13.5	56.0	576.3	15.9	

13) 福田 保, “色の測定と応用”, 日刊工業新聞社 (1962) p. 11.

11) W. H. Rapson, M. Wayman, C. B. Anderson, *Tappi*, 48, 65 (1965).

12) 紙パルプ技術協会編, “紙パルプの種類とその試験法”, 紙パルプ技術協会 (1966) p. 230.

表 5 二段漂白パルプの白色度および色相

試料 番号	ハンター反射率計				ベックマンDU型分光光度計			
	白色度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	
21	66.2	80.8	587.8	9.0	67.7	574.9	11.7	
22	58.5	73.0	578.4	13.3	60.6	576.8	11.9	
23	64.9	79.8	587.7	7.6	66.7	575.5	11.4	
24	56.0	72.2	577.5	14.8	58.3	578.1	13.4	
25	67.3	83.2	576.9	12.4	69.5	574.0	11.5	
26	54.6	71.9	577.0	16.2	58.3	574.7	15.1	
27	63.8	82.4	576.8	14.7	68.6	573.8	13.5	
28	53.3	70.2	578.0	16.7	57.6	574.9	15.5	
29	67.1	81.3	575.8	11.3	68.0	579.6	8.6	
30	57.7	73.0	578.4	13.8	58.5	579.9	12.3	
31	58.7	77.0	575.9	15.8	63.8	577.0	9.7	
32	67.9	78.7	577.6	8.6	63.7	598.8	3.1	

表 6 一段漂白および二段漂白による白色度の増加

試料 番号	白色度増 加(%)	試料 番号	白色度増 加(%)	試料 番号	白色度増 加(%)	試料 番号	白色度増 加(%)
1	3.0	9	3.4	17	0.3	25	15.6
2	2.8	10	6.6	18	1.3	26	2.9
3	3.8	11	5.8	19	3.0	27	12.1
4	0.2	12	9.5	20	2.1	28	1.6
5	4.2	13	6.8	21	14.5	29	15.4
6	4.8	14	8.3	22	6.8	30	6.0
7	1.7	15	7.6	23	13.2	31	7.0
8	5.4	16	9.7	24	4.3	32	16.2

とを比較した。なお一段漂白および二段漂白による白色度の増加数(白色度増加)を表6に示す。

3.4 老化処理による白色度および色相の変化

3.3 に記した一段漂白パルプおよび二段漂白パルプを老化処理し、白色度および色相を調べた。一段漂白パルプの3時間22分処理の場合については表7および図2に示し、20時間18分処理の場合については表8および図2に示した。ただし図2には各漂白剤において、一段漂白で白色度が最高になった場合のパルプシート(No. 3, 8, 12, 16, 19)を選び出し、これの老化処理による変化を示した。二段漂白パルプの3時間22分処理の場合については表9、図3および図4に示し、20時間18分処理の場合については表10、図3および図4に示した。

老化処理後の白色度から算出した黄色化度(PCV)を表11に掲げる。

表 7 一段漂白パルプを3時間22分老化処理した場合の白色度および色相の変化

試料 番号	ハンター反射率計				ベックマンDU型分光光度計			
	白色度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	
未処理	44.9	64.0	578.5	20.6	53.3	576.4	18.8	
1	47.6	68.4	579.1	21.7	57.5	577.3	19.2	
2	47.1	68.6	579.5	22.4	58.6	578.1	19.7	
3	47.2	69.0	578.5	22.1	58.0	577.5	20.7	
4	45.6	66.9	581.2	21.8	56.2	577.8	23.2	
5	46.8	67.3	581.0	21.0	56.3	577.2	20.4	
6	47.5	68.4	578.3	21.6	57.8	576.3	20.6	
7	47.2	68.1	577.8	21.9	57.7	576.5	21.5	
8	47.4	68.7	577.8	22.2	58.8	578.9	19.8	
9	47.3	66.2	578.3	26.3	55.4	576.5	19.3	
10	48.4	69.0	579.0	21.4	59.3	576.5	19.3	
11	47.8	68.2	577.5	21.5	56.9	576.5	19.8	
12	51.2	71.7	577.3	20.4	62.1	576.5	19.8	
13	47.7	66.9	578.7	20.5	55.3	576.5	19.8	
14	48.5	66.8	577.5	19.9	56.9	576.3	18.4	
15	47.2	66.5	578.4	20.8	55.0	576.1	19.0	
16	49.1	67.6	579.0	19.2	59.2	575.9	18.7	
17	44.7	63.1	578.8	20.9	52.7	576.1	19.2	
18	44.8	63.4	578.4	20.7	54.6	576.3	18.4	
19	47.5	64.3	578.1	18.8	53.1	575.1	18.6	
20	46.5	63.7	577.8	20.9	54.6	575.1	18.8

図 2 一段漂白パルプの老化処理による白色度の低下

●: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (pH 3.3, No. 3), ●: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (pH 8.0, No. 8),
○: H_2O_2 (pH 10.5, No. 12), ○: ZnS_2O_4 (pH 5.8, No. 16),
⊙: NaBH_4 (pH 12.0, No. 19), ●: 未処理

表 8 一段漂白パルプを20時間18分老化処理した場合の白色度および色相の変化

試料 番号	ハンター反射率計				ベックマンDU型分光光度計			
	白色度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	
未処理	33.7	59.7	578.4	33.4	50.1	577.5	27.1	
1	34.9	63.2	578.7	34.4	52.6	577.2	29.0	
2	34.6	62.9	579.5	34.6	53.2	576.7	29.7	
3	35.4	63.2	579.3	33.8	51.9	576.7	30.2	
4	34.3	61.4	581.0	32.7	51.7	577.8	29.8	
5	34.5	61.0	579.4	33.3	50.2	577.8	27.8	
6	34.9	61.8	579.4	33.3	52.7	576.7	29.9	
7	34.3	60.6	578.7	33.0	50.9	576.7	29.9	
8	34.8	61.6	578.4	32.6	52.4	576.6	28.6	
9	34.9	61.6	577.7	32.8	51.2	577.7	29.6	
10	35.6	63.4	578.0	33.1	54.1	577.4	26.6	
11	35.8	63.1	577.7	32.6	52.5	577.7	28.6	
12	36.3	64.6	577.8	32.9	54.6	578.1	30.6	
13	34.8	61.7	578.7	33.0	51.4	577.9	29.8	
14	35.1	61.5	578.4	32.6	52.3	576.7	29.9	
15	34.7	61.4	578.4	32.6	52.0	576.7	29.9	
16	35.0	61.8	578.4	32.6	52.8	576.7	29.9	
17	34.8	60.4	577.3	31.6	49.9	576.5	28.7	
18	34.6	59.3	577.6	32.8	50.6	577.2	28.7	
19	35.3	60.1	577.5	32.4	50.1	577.3	27.8	
20	34.7	59.4	577.5	32.4	50.8	577.0	28.2	

表 9 二段漂白パルプを3時間22分老化処理した場合の白色度および色相の変化

試料 番号	ハンター反射率計				ベックマンDU型分光光度計			
	白色度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	
21	50.4	71.4	578.7	20.4	60.9	576.1	19.4	
22	48.4	67.9	578.4	13.3	58.1	576.5	18.2	
23	47.5	68.8	587.7	7.6	59.8	577.2	20.9	
24	45.4	65.6	577.5	14.8	54.5	575.3	21.2	
25	50.3	71.9	576.9	12.4	61.7	576.4	19.0	
26	46.2	65.0	577.0	16.2	55.3	576.4	17.6	
27	48.1	70.3	576.8	14.7	60.5	577.2	19.8	
28	45.8	64.4	578.0	16.7	53.1	575.0	19.8	
29	52.5	72.5	575.8	11.3	62.2	576.3	18.8	
30	48.8	68.5	578.4	13.8	57.8	576.5	18.2	
31	48.4	68.3	575.9	15.7	57.6	577.7	19.0	
32	50.2	68.9	577.6	8.6	56.2	576.8	17.5

図 3 二段漂白パルプの老化処理による白色度の低下(1)

●: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{ZnS}_2\text{O}_4$ (No. 21), ○: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{ZnS}_2\text{O}_4$ (No. 22),
 ●: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{ZnS}_2\text{O}_4$ (No. 23), ○: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{ZnS}_2\text{O}_4$ (No. 24),
 ○: $\text{H}_2\text{O}_2-\text{ZnS}_2\text{O}_4$ (No. 25), ●: 未処理

図 4 二段漂白パルプの老化処理による白色度の低下(2)

●: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{NaBH}_4$ (No. 26), ○: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{NaBH}_4$ (No. 27),
 ●: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{NaBH}_4$ (No. 28), ○: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{NaBH}_4$ (No. 29),
 ○: $\text{H}_2\text{O}_2-\text{NaBH}_4$ (No. 30), ○: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{NaBH}_4$ (No. 31),
 ○: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}-\text{NaBH}_4$ (No. 32), ●: 未処理

3.5 白色度と明度との相関性およびハンター反射率計による明度と 10 選定波長法による明度との相関性

ハンター反射率計によって測定した白色度と明度との関係を図 5 に示す。またハンター反射率計によって測定した明度と、ベックマン DU 型分光光度計を用い 10 選定波長法により計算した

表 10 二段漂白パルプを 20 時間 18 分処理した場合の白色度および色相の変化

試料 番号	ハンター反射率計				ベックマン DU 型分光光度計			
	白色度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	明度 (%)	主波長 (mμ)	刺激純度 (%)	
21	36.9	62.8	579.3	30.0	54.2	577.2	29.0	
22	36.2	61.1	579.3	30.0	51.6	576.6	28.2	
23	35.9	60.7	579.7	30.7	52.3	578.2	29.2	
24	35.7	60.0	578.8	31.4	50.3	577.3	28.8	
25	37.2	62.9	579.3	30.1	54.1	577.2	28.5	
26	35.2	58.7	578.5	29.9	49.7	577.5	28.1	
27	35.6	61.0	579.7	31.2	52.7	578.5	29.2	
28	34.6	57.5	579.3	29.9	48.7	577.5	26.8	
29	37.2	63.4	579.3	30.5	55.2	576.9	28.2	
30	35.9	60.9	579.3	30.0	51.9	576.9	28.2	
31	36.1	60.4	579.5	29.8	51.5	577.5	25.7	
32	36.4	60.1	583.2	30.4	49.9	577.0	27.0	

表 11 一段漂白パルプおよび二段漂白パルプの黄色化度

試料 番号	黄色化度		試料 番号	黄色化度		試料 番号	黄色化度	
	3 時間 22 分 処理	20 時間 18 分 処理		3 時間 22 分 処理	20 時間 18 分 処理		3 時間 22 分 処理	20 時間 18 分 処理
未処理	10.3	41.8	11	12.8	41.8	22	12.8	41.5
1	10.9	42.9	12	10.5	43.5	23	19.5	47.8
2	10.7	42.7	13	13.5	46.3	24	15.5	40.6
3	11.8	41.2	14	13.5	46.7	25	16.7	45.1
4	10.2	40.6	15	15.9	47.8	26	12.6	40.9
5	12.0	44.0	16	13.8	48.3	27	17.7	47.9
6	12.3	44.1	17	11.0	40.8	28	11.7	41.4
7	9.3	42.6	18	13.1	40.9	29	13.4	44.9
8	13.1	45.0	19	10.2	40.4	30	11.0	41.5
9	11.1	42.5	20	11.1	41.7	31	13.0	42.0
10	12.8	43.4	21	15.9	45.5	32	17.1	48.0

図 5 ハンター反射率計によって測定した白色度と明度との関係

●: 一段漂白パルプ, ○: 二段漂白パルプ

CIE の XYZ 系の色表示による明度との関係を図 6 に示す。

4 考 察

4.1 漂白剤の分解

過酢酸、過酸化水素、亜二チオン酸亜鉛、水素化ホウ素ナトリウムのいずれも、その漂白効果に対して pH の影響が大きい¹¹⁾。図 1 に示すように、過酢酸は pH 3.3 のとき、過酸化水素は pH 10.5 のときと同程度の安定性を示す。これは空試験であるから、パルプを添加した場合にはこれと異なる挙動をとると考えられる。亜二チオン酸亜鉛は pH 3.5 の場合より pH 5.8 の場合のほうが安定であり、水素化ホウ素ナトリウムでは pH 10.5 の場合より pH 12.0 の場合のほうが安定である。

パルプを添加した場合には表 2 に示した結果が得られ、還元剤

図 6 ハンター反射率計によって測定した明度と 10 選定波長法による明度との関係

●：一段漂白パルプ，○：二段漂白パルプ

の方が大量に消費されているように見えるが、図 1 に示したように、還元剤のほうが自己分解も大きいので、有効消費量については不明である。二段漂白の場合については表 3 に示したような結果が得られる。亜二チオン酸亜鉛より水素化ホウ素ナトリウムのほうが消費量が大きい、有効消費量についてはどちらが大であるか不明である。しかし、白色度の増加が有効消費量に比例するとすれば、表 6 から明らかなように、亜二チオン酸亜鉛のほうが有効消費量が大きく、水素化ホウ素ナトリウムでは自己分解による消費量が大きいことになる。

漂白処理による pH の低下の理由は、過酢酸および過酸化水素の場合には、セルロース、ヘミセルロースおよびリグニンなどの酸化により生じたカルボキシル基によるものである。とくに過酢酸の場合には、これに過酢酸が分解して生じた酢酸の影響も加わる。亜二チオン酸亜鉛および水素化ホウ素ナトリウムの場合には、それらの分解によって酸性塩を生じ、そのために pH が低下する。

4.2 漂白剤の消費量と白色度

漂白剤の消費量は表 2 および表 3 に示したとおり、一段漂白の場合では、漂白剤の添加量がパルプ 100 g に対して 0.05 グラム当量、30 分処理のときには、水素化ホウ素ナトリウムが最大の消費量を示す (No. 17) が、自己分解による消費が大きいために、白色度はあまり増加しない (表 6)。消費量が最も少ないのは過酸化水素 (No. 9) であるが、白色度は水素化ホウ素ナトリウムよりはるかに高くなる (表 6)。亜二チオン酸亜鉛 (No. 13) の消費量は水素化ホウ素ナトリウムのそれより少ないが、白色度の増加は 6.8 であって、漂白剤が効果的に使われていることを示している。過酢酸 (No. 1, 5) は過酸化水素より消費量は大きい、亜二チオン酸亜鉛や水素化ホウ素ナトリウムより小さい。白色度の増加は 3.0 であって、過酸化水素と大差がない (表 6)。180 分処理では、30 分処理の場合に比べて一般に白色度が增加するが、過酢酸の pH 3.3 の場合 (No. 2) には差がない。

漂白剤の添加量をパルプ 100 g に対して 0.20 グラム当量とし、

30 分処理した場合 (No. 3, 7, 11) について考察する。消費量は水素化ホウ素ナトリウム (No. 19) が最大であるが、白色度はあまり増加しない (表 6)。消費量が最も少ないのは過酢酸の pH 3.3 (No. 3) の場合である。また表 6 に示すように、白色度の増加は亜二チオン酸亜鉛 (No. 15) が最も著しい。

過酢酸や過酸化水素を 0.20 グラム当量を加えた場合 (No. 3, 7, 11) は、0.05 グラム当量加え、180 分処理した場合 (No. 2, 6, 10) に比べて必ずしも白色度は向上しない。この理由は酸化剤により容易に淡色化する部分は速やかに反応を終り、それ以上に白色度を向上させるには脱リグニンを必要とするためと考えられる³⁻⁴⁾。水素化ホウ素ナトリウムによる白色度の増加が小さいのは、この条件では自己分解が激しく、有効に利用されなかったためであろう (図 1)。

二段漂白の場合には第一段も第二段もパルプ 100 g に対して 0.20 グラム当量の漂白剤を加えている。第二段の漂白剤の消費量は水素化ホウ素ナトリウムよりも亜二チオン酸亜鉛のほうが少ない (表 3)。白色度の増加は第二段に亜二チオン酸亜鉛を用いたほうが著しく良い結果が得られる (表 6)。水素化ホウ素ナトリウムも室温で長時間処理すれば、消費量は少なく (表 3)、白色度は増加している (表 6)。二段漂白では、第一段に過酢酸を用いても、過酸化水素を用いても、第二段に亜二チオン酸亜鉛を用いれば、白色度の増加は 13~16 となり、著しく漂白効果を上げることができる。二段漂白で最良の結果を与えたのは、本実験の範囲内では、過酢酸 (pH 8.0, 30 分処理)-亜二チオン酸亜鉛 (180 分処理) (No. 25) の場合で、白色度の増加は 15.6 である (表 3, (表 6))。

4.3 白色度および色もどり

表 6 に示した白色度の増加を各漂白剤ごとの平均値に換算したものを、表 12 および表 13 に示す。表 11 に示した黄色化度についても同様の計算を行ない表 12 および表 13 に示す。

表 12 および表 13 に示したように、添加量および処理時間を無視して、漂白剤としての特性だけに注目すると、白色度の増加は一段漂白では亜二チオン酸亜鉛>過酸化水素>過酢酸 (pH 8.0)>過酢酸 (pH 3.3)>水素化ホウ素ナトリウムの順になる。水素

表 12 一段漂白における白色度の増加および黄色化度の平均値 (漂白温度：60℃)

漂 白 剤	白色度増加 (%)	黄色化度 (3 時間 22 分 処理)	黄色化度 (20 時間 8 分 処理)
CH ₃ CO ₂ H (pH 3.3)	2.9	10.9	41.8
CH ₃ CO ₂ H (pH 8.0)	4.1	11.7	43.9
H ₂ O ₂ (pH 10.5)	6.3	11.8	42.8
ZnS ₂ O ₄ (pH 5.8)	8.1	14.2	47.3
NaBH ₄ (pH 12.0)	1.7	11.4	41.0

表 13 二段漂白における白色度の増加および黄色化度の平均値 (漂白温度：60℃)

漂 白 剤	白色度増加 (%)	黄色化度 (3 時間 22 分 処理)	黄色化度 (20 時間 18 分 処理)
CH ₃ CO ₂ H (pH 3.3)-ZnS ₂ O ₄	13.9	17.7	46.7
CH ₃ CO ₂ H (pH 8.0)-ZnS ₂ O ₄	13.9	17.2	46.5
H ₂ O ₂ (pH 10.5)-ZnS ₂ O ₄	15.4	13.4	44.9
CH ₃ CO ₂ H (pH 3.3)-NaBH ₄	5.6	14.2	41.1
CH ₃ CO ₂ H (pH 8.0)-NaBH ₄	2.3	12.2	41.2
H ₂ O ₂ (pH 10.5)-NaBH ₄	6.0	11.0	41.5
CH ₃ CO ₂ H (pH 3.3)-NaBH ₄ ^{a)}	7.0	13.0	42.0
CH ₃ CO ₂ H (pH 3.3)-NaBH ₄ ^{a, b)}	16.2	17.1	48.0

a) 漂白温度 20℃

b) 添加量 1.33 グラム当量/パルプ 100 g

化ホウ素ナトリウムの効果が少ないのは、本実験で選んだ処理条件が適当でなかったためとも考えられる。二段漂白では過酸化水素-亜二チオン酸亜鉛の組合わせが良い結果を与える。条件を厳密に選べば、4・2 に記したように、過酢酸 (pH 8.0)-亜二チオン酸亜鉛のほうが優れているかもしれない。

黄色化度は、老化処理前のパルプの白色度を考慮に入れると、過酸化水素が最も小さいようである。老化処理による白色度の低下は、図 2、図 3 および図 4 からわかるように、還元剤よりも酸化剤を用いたほうが少ない。しかし水素化ホウ素ナトリウムによる一段漂白の場合は、表 12 にも示したように、頭初の白色度の増加が少ないので、色もどちらも少ない。

4・4 白色度および色相

図 5 に示すように、ハンター反射率計を用いて測定した白色度

と明度との間には直線関係が存在し、白色度 30~70 の間では次式が成立する。

$$Y=0.5X+38.5 \quad (1)$$

ただし、Y：明度、X：白色度

さらにハンター反射率計で測定した明度 (Y) と、ベックマン DU 型分光光度計によって分光反射率曲線を求め、10 選定波長法で算出した明度 (Z) との間には、図 6 に示すような直線関係がある。すなわち明度 (Z) 40~80 の間で次式が成立する。

$$Y=1.2Z-0.6 \quad (2)$$

このように明度と白色度との間には比例関係が存在するが、白色度あるいは明度と主波長ならびに刺激純度との間には表 4~表 10 に示したように、一定の関係は認められない。

高分子溶融物用平板式応力緩和計の試作

(昭和 42 年 12 月 1 日 受理)

藤山 光美^{*1}・植村 振作^{*2}・高柳 素夫^{*1}

高分子溶融物の低弾性率にわたる応力緩和を測定する目的で、平板式応力緩和計 (Plate Relaxometer) を試作した。測定原理は箱形のセル中の試料の中心にプレートをさしこみ、セルに瞬間的に一定の変位を与えて、プレートに発生するずり応力の時間的変化を測定するものである。装置の形状効果の消去できる条件を検討し、緩和弾性率より他の粘弾性関数を評価し、独立な方法により求めた実測値との比較を行なった。本装置によれば 10^7 dyne/cm² 付近から 10^2 dyne/cm² 付近にわたる緩和弾性率の測定が可能である。

1 緒 言

高分子溶融物の粘弾的性質は高分子材料の成形加工性の特性づけなどに重要な意義を持ち、その基礎となる線形粘弾性の測定には回転式レオメーターが低弾性率域では通常用いられている^{1~11)}。ここでは工作と操作がより簡単な Plate Relaxometer を試作し、

これを用いて高分子溶融物の応力緩和の測定を行ない、他の独立な測定方法により得られた値と比較し、その有用性を検討した。

2 装置の設計

測定原理は、図 1 に示すように箱形のセル中の試料の中心にプレートをさしこみ、これを固定し、セルに瞬間的に一定の変位を与えて、プレートに発生するずり応力の時間的経過を測定するものである。この場合のずり応力とずり歪の関係を一般的に解くに

図 1 セルおよびプレート

*1 Mitsuyoshi FUJIYAMA, Motowo TAKAYANAGI 九州大学工学部：福岡市箱崎町。

*2 Shinsaku UEMURA 現在、大阪大学理学院：豊中市待兼山町。

- 1) J. D. Ferry, E. R. Fitzgerald, L. D. Grandine, M. L. Williams, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 435 (1952).
- 2) R. C. Harper, Jr., H. Markovitz, J. W. Dewitt, *J. Polymer Sci.*, 8, 435 (1952).
- 3) H. Leaderman, R. G. Smith, R. W. Jones, *J. Polymer Sci.*, 14, 47 (1954).
- 4) W. P. Cox, L. E. Nielsen, R. Keeney, *J. Polymer Sci.*, 26, 365 (1957).
- 5) C. Mussa, V. Tablino, A. Nasini, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 574 (1961).
- 6) K. Ninomiya, J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, 67, 2292 (1963).
- 7) A. Barlow, G. Harrison, J. Lamb, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 282, 228 (1964).
- 8) M. Horio, T. Fujii, S. Onogi, *J. Phys. Chem.*, 68, 778 (1964).
- 9) 植木, 加藤, 小野木, 材料, 14, 70 (1965).
- 10) 坂本, 片岡, 深沢, 舟橋, 材料, 15, 115 (1966).
- 11) C. J. Aloisio, S. Matsuoka, *J. Polymer Sci.*, A-2, 4, 113 (1966).