

キシントゲン化反應速度

宮崎 武良

ビスコース人絹製造に於ける硫化工程、即ちアルカリ纖維素のキシントゲン化は纖維素のマーセル化と共に爾後の作業工程の死命を制する主要な化學反應工程であります。

従つて古くから Geiger, Schramek, Lieser, Breéde, 喜多研究室岩崎氏等に依る反應機構、速度論的研究成果も數多く最近 P.c. Scherrer に依り各種條件の異なるアルカリ纖維素のキシントゲン化速度が研究されてゐますが、使用分析法が原理的に不合理であつたり、操作法が煩雜であつたりして其等の結果は必ずしも一般してゐない。

そこで我々は次の分析法を用ひて主副兩反應を同時的に追跡し、アルカリ纖維素の壓搾度の反應速度に及ぼす影響を検討したのであります。

纖維素試料としては紙狀に抄造されたパルプ坪量 50g のものを用ひ、18%苛性ソーダ液に18°Cで30分浸漬し、2倍、3倍（對風乾パルプ重量）に壓搾し一枚づゝ剥し無解砕で25°Cで45時間老成して實驗に供した。

反應溫度は20°C, 25°C, 30°Cである。

硫化條件は 300c.c. 内容の肉厚エレンマイヤーを用ひ、此に二硫化炭素入小試験管を入れ、恒溫槽内に置き二硫化炭素が反應溫度になつた後、纖維素約 0.6g に相當するアルカリ纖維素を投入し、毛細管付蠟塗コルク栓を施して硫化した。

反應終了後殘存二硫化炭素を減壓除去し、試料を5%苛性ソーダ液 200c.c. に20°Cで1時間溶解放置して分析を行つた。

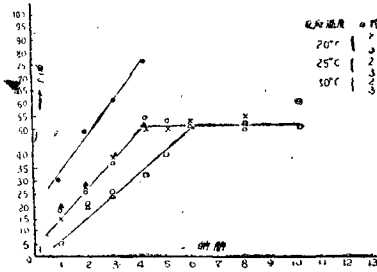
二硫化炭素硫化水素定量は次の方法に依つた。一定量のザンテート溶液試料を多孔分解フラスコに取り、第一段階で同液中に30分間水素氣流を通じ、之を酒精加里液に吸収せしめ、二硫化炭素を捕集定量し、遊離の二硫化炭素とする。

次に第二段階で同試料中に稀醋酸を添加し、フェノールフタレン變色點より稍々酸性にし、40分間水素氣流を通じ、驅出ガスを醋酸カドミウム、酒精加里液に吸収せしめ、 H_2S 、 CS_2 を捕集定量した。此の第二段階の H_2S を CS_2 に換算し、第一、第二段階の二硫化炭素分析値を副反應に消費される二硫化炭素とし副生成物といふ表現を用ひる。第三段階では上記試料中に稀硫酸を加へ同様30分間水素氣流を通じ、最後に 80°C迄加熱し、發生二硫化炭素を吸収定量し、結合二硫化炭素とする。

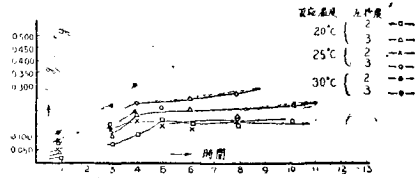
纖維素定量は容量法を用ひ、實驗結果の表示は副生成物に對して纖維素 1g に對する二硫化炭素量、結合二硫化炭素は 100個のグルコース基當りの二硫化炭素モル數即ち纖維素 1g 當り

の二硫化炭素量 $\times 213 \left(\times \frac{162}{76} \times 100 \right)$ の γ 價を用ひた。實驗結果は第1圖、第2圖の如くである。

第1圖 結合二硫化炭素



第2圖 副生成物



上圖の如く、20°C、25°C の硫化温度では結合二硫化炭素生成量は壓搾倍率の相當に依る變化はなく、何れも γ 價 50 附近(工業的條件で調製されるビスコースの γ 價は此の附近である)で最高になり、爾後一定であるのに對し、副生成物量は壓搾倍率の相違に依る變化は顯著で 3 倍壓搾の方が 2 倍壓搾のものより遙かに大である。

30°C では 2 倍壓搾では結合二硫化炭素量は殆ど 25°C の場合と相違なく、副生成物量は 25°C の場合より反應初期に於て可なり大である。

3 倍壓搾のものは主、副兩反應生成物量共に著く増大し、最高結合二硫化炭素量も γ 價 50 より遙かに大なる結果を得た。

此の實驗結果よりアルカリ纖維素の壓搾を強化することに依り、過剰のアルカリを除き硫化反應中に主反應に變化を及ぼすことなく、副反應を抑制しビスコース純化の目的を達し得ることを確認したのであります。

以上は當研究室に於けるビスコース人絹の製造工程、品質改善を目的とする低アルカリビスコース法の研究の一部として實際工業的條件に近い條件を選び、アルカリ纖維素の壓搾倍率の相違に依るキサントゲン化速度の變化を検討したのであります。

今後尙各種の條件を検討し複雑な該反應の解明を期してゐる次第であります。

光弾性法による摩擦係数の測定に就て

植 村 吉 明

光弾性の方法により物體の變形過程を觀測すると内部の應力分布の變化が同時に測定せられて研究方法としては有利である。この方法は又變形機構を研究する際に常に問題になる加壓型と