

電解隔膜法に依る苛性ソーダをヴィスコース製造に使用するの可否に就て

隅 田 武 彦
松 原 文 夫

由來電解隔膜法に依る苛性ソーダは、其の製法の性質上他種の苛性ソーダよりも、比較的多量の食鹽を含有し、近時技術の進歩に伴ひ其の含有量も著しく減少せられつつあるも、尙大略2.5%前後を含んで居る。

苛性ソーダ中の食鹽がヴィスコースに及ぼす影響に就ては曩に當研究室神保紳三郎氏等に依り(工業化學雜誌昭和9, 37, 915)研究が發表せられてゐる。即ち酒精精製苛性ソーダに種々の分量の食鹽を加へて、數多のヴィスコースを作り、食鹽が其のヴィスコース及び絲の性質に及ぼす影響に就て試験の結果、

1) 苛性ソーダ中の食鹽は多量に存在する時は、絲の強度及び伸長率を害するが、2%前後の含有率にては却て絲に良い性質を與へる事。

2) 此の程度の含有率に於てはヴィスコースの粘度にも大差なく、濾過困難と思はれる原因もない事。

3) ヴィスコースの熟成度及びザンテートのアルカリ結合量にも、何等の影響のない事。等を報告してゐる。其後神保氏等は更に同様の方法に依り、苛性ソーダ中の炭酸ソーダの影響に就て研究し、(工業化學雜誌昭和10, 38, 276) 3%位迄の含有量では、ヴィスコース及び絲の性質に害を與へぬ事を發表した。然し以上の諸研究は、纖維素原料として薄葉紙を用ひ、且純度の高い苛性ソーダに食鹽又は炭酸ソーダを混合しての小規模の實驗に基くものであるから、實際に電解隔膜法に依る苛性ソーダ及び人絹用パルプを用ひて、中間工業的に試験を行ふ時は、諸種の不純物の影響が錯雜して、如何なる結果が現れるかを確かめる事が残されたる問題である。而して之の解決は電解隔膜法に依る苛性ソーダが、工業的にヴィスコース製造に使用して差支なきか否かに關係する重大な意味をもつものである。

予等は電解隔膜法、電解水銀法及びアンモニア・ソーダ法に依る3種の苛性ソーダを用ひてヴィスコースを作り、遠心紡絲機を以て紡絲を行ひ中間工業的に試験に依て、其のヴィスコース及び絲に就て性質を比較研究した。

I. 原 料

a) パ ル プ
パルプはレイヨニアを使用した。分析表は次の通りである。

α 纖維素	86.985
β "	5.190
γ "	7.661
灰 分	0.164

b) 苛性ソーダ 使用せし苛性ソーダの分析表は次の通りである。

(イ) 電解隔膜法に依るもの

NaOH	93.69 %
NaCl	2.85
Na ₂ CO ₃	1.99
Na ₂ SO ₄	0.87

本研究の實用性の確實を期する爲め、特に食鹽を比較的多量に含有する原料を使用した譯である。

(ロ) 電解水銀法に依るもの

	A 社 製 品	B 社 製 品
NaOH	98.48 %	96.99 %
NaCl	0.06	0.07
Na ₂ CO ₃	1.06	2.13
Na ₂ SO ₄	—	—

(ハ) アンモニア・ソーダ法に依るもの

NaOH	96.22 %
NaCl	0.74
Na ₂ CO ₃	1.72
Na ₂ SO ₄	0.55

c) 二硫化炭素

内地製農業用小壘入のもの、性状は次の通りである。

比 重 ^{15°₄₀}	1.2718
沸點(常壓)	46.1°C
蒸發殘渣(硫黃)	0.035 %

II. ヴィスコースの製法

パルプ 250 g を鐵板製浸漬罐中で、17.5 %苛性ソーダ水溶液 20 倍量を加へて 20°C に於て 1 時間浸漬し、之を略 3.05 倍量即ち 760 g に壓搾の後 50 分間アルカリ纖維素粉碎機に掛けて、完全に破碎混合の上、此の中より 600 g を採り、2 本の 1 吋褐色廣口壺に各 300 g 宛を入れ、ゴム栓で密閉して老成を行つた。老成溫度は 23°C、時間は 45 時間、47.5 時間及び 48.5 時間の 3 種に就き試験を行つた。粉碎機にはジャケット式冷却裝置が具備せられてゐる。加硫は二硫化炭素をパルプの 35 %加へて、18°C に於て 4 時間作用せしめた。加硫前 15 分間水流ポンプを以て容器中の空氣を抜き、略真空中にて硫化を行はしめ、加硫後 3 時間 45 分を経て再び水流ポンプを以て 15 分間過剰の二硫化炭素を吸引し、之を溶解機に移した。溶解は 17.5 %苛性ソーダ 262 g、水 1.074 g を加へ攪拌 2.5 時間を以て完了した。熟成は 18°C 恒溫槽中で行つた。アルカリ纖維素及びヴィスコースは、各製造の度毎に分析し常にヴィスコース中の纖維素量 7.9 %、アルカリ量 6.8 %を保つ様にした。ヴィスコースの製造設備、紡絲裝置並に時間の關係上、各種の苛性ソーダを用ひて 1 日中に並行して仕込をする事が困難である爲め、連日或は 1 日置きに仕込を行ひ、其間相比較すべき試料に就ては各組毎に、可及的溫度其他の條件を等しくする事に特に注意を拂つた。

III. 比 較 試 験

1) 熟成度の比較

ヴィスコース 20 g を内容 100 cc のビーカーに採り、水 30 g を加へて充分に攪拌した後、10 %鹽化アンモニウム水溶液を滴下して熟成度を測定し、使用鹽化アンモニウム液の cc 數を

以てホッテンロート数とした。以下略して

電解隔膜法の苛性ソーダを使用せしものを K
 電解水銀法の " " S
 アンモニアソーダ法の " " A をを以て表す。

熟成日数		1	2	3	4	5	6	7	8
試料番號	A	23.6	11.2	10.1	9.0	7.7	6.8	6.1	5.3
	K	23.7	11.9	10.1	9.0	7.8	7.0	6.2	5.4
4	S	20.4	11.3	10.1	8.9	8.0	7.3	6.6	5.6
	A	22.0	11.2	9.8	8.8	7.6	7.0	6.3	5.5
5	K	23.2	11.5	9.8	9.0	8.2	7.4	6.6	5.7
	S	20.2	11.4	9.8	8.8	7.6	6.9	6.0	5.1
6	A	18.7	11.4	9.8	8.8	7.8	6.9	5.9	5.1
	K	17.7	11.0	9.7	8.7	7.7	6.8	5.9	5.0
	S	17.9	11.1	9.7	8.7	7.7	6.8	5.9	5.0
	A	17.2	11.2	9.7	8.8	7.9	6.9	5.9	5.0
7	K	20.1	11.1	9.8	8.8	7.8	6.8	5.9	5.0
	S	17.3	11.1	9.7	8.8	7.8	6.8	5.8	4.9
8	A	15.2	10.8	9.6	8.6	7.5	6.4	5.5	4.5
	K	19.2	10.8	9.8	8.7	7.7	6.6	5.7	4.6
	S	15.0	10.6	9.6	8.5	7.4	6.4	5.4	4.5
	A	14.9	10.5	9.5	8.3	7.2	6.2	5.3	4.4
9	K	14.7	10.6	9.5	8.4	7.4	6.5	5.4	4.4
	S	23.5	11.3	9.8	8.6	7.7	6.7	5.6	4.6

即ち熟成度には相互間に於て何等認むべき差異はない。

上表中第 1 日目に於て熟成度に可成高低のあるのは、ザンテートの溶解攪拌に 2.5 時間も時間を要し、且附屬冷却装置なき爲め、自然外気温の高い日程著しく其の影響を受けて、ホッテンロート数を減少せしに依るものである。

2) アルカリ結合量の比較

岩崎氏のメタノール醋酸法(工業化學雜誌昭和 7, 35, 318)により精製したヴィスコースを分析して纖維素に對する苛性ソーダの結合(モル比)を見た。

試験番號	NaOH/C ₆ H ₁₀ O	
9	A	0.490
	K	0.493
	S	0.499

老成 47.5 時間の試料でザンテート溶解後 20 時間を経て濾過せるヴィスコースに就て分析

即ちアルカリ結合量に於ても亦何等認むべき差異がない。

3) 粘度の比較

落球式粘度計を用ひた。測定温度 18°C, 粘度計の内徑 1.9 cm, 鋼球落下距離 20 cm, 鋼球の平均重量は, 0.133 g である。

試料 番號	熟成 日數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	A	44.3	46.9	48.7	51.6	57.7	62.4	66.2	69.3	75.2	80.2
	K	44.6	46.2	49.0	52.9	57.9	63.8	67.7	73.1	78.0	82.9
	S	44.1	46.5	49.0	53.2	58.1	63.7	67.5	71.1	75.3	80.8
5	A	27.6	29.3	31.5	33.6	36.6	39.1	42.6	45.2	48.6	51.0
	K	26.0	27.4	29.6	31.2	33.7	35.0	37.3	39.9	41.8	44.3
	S	32.0	33.4	35.0	37.2	40.0	43.0	46.5	50.0	54.2	57.0
6	A	29.0	30.9	33.0	35.8	38.2	41.2	44.8	46.8	49.2	53.6
	K	33.0	35.6	38.2	41.8	44.7	48.0	51.2	54.7	58.0	60.4
	S	30.2	32.6	35.2	38.2	41.9	44.1	46.9	49.4	52.0	56.0
7	A	29.3	30.4	33.0	35.5	38.0	40.8	42.5	45.2	48.8	52.3
	K	33.9	36.2	39.1	43.8	46.5	48.6	52.8	55.2	58.7	62.4
	S	34.2	36.4	38.2	41.8	45.8	49.2	52.3	55.6	58.8	62.4
8	A	40.6	44.3	47.0	50.4	53.5	59.2	62.7	66.3	70.9	73.6
	K	37.3	39.8	42.3	44.5	48.7	52.7	57.2	60.9	63.8	67.6
	S	43.3	46.8	51.2	54.6	59.8	64.7	69.4	72.9	76.2	79.0
9	A	46.2	49.6	54.2	58.1	62.3	66.3	69.9	75.0	80.2	84.8
	K	40.3	44.2	47.6	52.0	55.5	58.8	63.0	65.1	67.8	70.8
	S	46.2	49.8	53.0	58.4	63.2	68.0	72.5	78.2	82.3	86.2

試料 1, 2, 3, 4 は老成 45 時間……………アルカリ纖維素粉碎の際流水冷却

試料 5, 6, 7 は老成 48.5 時間…………… ” ”

試料 8, 9, 10 は老成 47.5 時間…………… ” の際氷水冷却

上表に於て同一組の中に於て、或は組と組との間に於て老成時間が同じでも、其の粘度に可成差のあるのは、恒温槽の調整不充分にも依るが、主としてアルカリ纖維素粉碎の際、著しく外気温の影響を受ける爲で、冷却に流水を用ひしと、氷水を用ひしとに依り亦相當の差を生ずるものである。

ヴィスコースは其の溶解後略 20 時間を経て、豫めマーセル化せるローン 1 枚、ネル 2 枚を以て、壓力 2.8 kg/cm^2 で濾過したが、其の所要時間に於て大差なく、約 2 kg のヴィスコースに對し、6.5~8 分を以て完全に行はれたが、大體其の粘度に相當する時間を要する事が認められ、食鹽を多く含む電解隔膜法の苛性ソーダを使用せしものが、特に濾過困難であるといふ事實が認められない。

4) 絲の強度及び伸長度の比較

ヴィスコースは溶解後 3 日目、熟成度 9.5~10 を以て紡絲した。紡絲前約 4 時間紡絲タンク中に於て、水銀柱 60 cm の減壓を以て脱泡を行ひ、紡絲には遠心紡絲機を使用した。紡絲壓力は 2.8 kg/cm^2 、紡絲ポンプは三筒ピストンポンプを用ひ、ゴデットローラー回轉數を、常に 152 rev/min 即ち絲の速度に換算して 77 m/min (勿論 10%前後のスリップがあると思はれる)に調節し且紡絲ポンプのヴィスコース押出量を一定に保つて、135 デニール中心の絲を挽いた。ポット回轉數は 8,400 rev/min、紡絲浴組成は 1ℓ 中

硫 酸 145 g, 芒 硝 270 g, 硫酸亞鉛 15 g, を含む.

紡絲浴温度は 45°C, 紡絲浴中距離 28 cm, デューゼは 28 孔, 孔の徑 0.09 mm, キャンドルフ
ィルターはネル 2 重, ローン 2 重巻きにして使用した. 紡絲終了後ケーキは 2 時間湿度 80 %,
温度 25°C 以上の密閉器中に放置して後作用を行はしめた上, 揚返機に掛けた. 揚返機回轉數
110 rev/min 即ち 125 m/min の速度, 捲返し後綴は直にシャワーの方法にて 30 分間水洗し,
風乾 1 日にして更に脱硫を行つた.

脱硫は硫化ソーダ 1.5 %, 苛性ソーダ 0.5 % の水溶液を用ひ, 50°C に於て 8 分間絲に作用を
行はしめ, 更に之を 40°C の温湯中に 15 分間浸し, 後 30 分間シャワーに依り水洗, 1 週間風乾
して絲の強度及び伸長度測定を試料とした.

即ちショッパー試験機に上記の絲, 長さ 31 cm を取り切斷回數 10~15 回として, 異常に強き
もの又は弱きものを除去して, 其の平均をとつた. 湿度及び温度は其の強伸度測定の時季に依
り, 可成の差があつたが, 相比較すべき 1 組の試料に對しては, 常に連續して切斷試験を行つ

試料番號	強度 g/d	伸長度%	紡絲時の		測定時の		
			熟成度	粘 度	濕度%	溫度°C	
1 {	A	1.84	17.88	9.6	41.4	56	21
	K	1.90	18.05	9.6	41.3	"	"
2 {	A	1.80	21.09	10.2	41.3	56	21
	K	1.82	20.11	10.2	38.2	"	"
3 {	A	1.84	21.60	9.6	49.3	55	25
	K	1.88	23.35	9.7	52.0	"	"
4 {	A	1.88	21.40	10.1	48.7	55	25
	K	1.88	22.60	10.1	49.0	"	"
	S	1.85	23.30	10.1	49.0	"	"
5 {	A	1.83	20.98	9.8	31.5	57	25
	K	1.86	20.81	9.8	29.6	"	"
	S	1.85	20.81	9.8	35.0	"	"
6 {	A	1.82	20.31	9.8	33.0	67	27
	K	1.86	19.30	9.7	38.2	"	"
	S	1.81	20.81	9.7	35.2	"	"
7 {	A	1.83	22.55	9.7	33.0	66	28
	K	1.82	20.39	9.8	39.1	"	"
	S	1.83	18.83	9.7	38.2	"	"
8 {	A	1.80	21.88	9.6	47.0	63	27
	K	1.84	22.33	9.8	42.3	"	"
	S	1.84	22.17	9.6	51.2	"	"
9 {	A	1.83	19.61	9.5	54.2	63	27.5
	K	1.85	19.63	9.5	47.6	"	"
	S	1.80	22.33	9.8	53.0	"	"
10 {	A	1.82	19.28	9.4	45.8	62	28
	K	1.84	21.70	9.7	46.0	"	"
	S	1.79	21.36	9.5	46.7	"	"

た故に、其の影響は殆どないと見てよい。前記の通りヴィスコースの組成、紡絲浴の温度、ピストンポンプの押出量及び紡絲速度を常に一定に保持した爲め、絲は大體 135 ± 2 デニールの範囲内にあり、簡單の爲め記載を省略する。

即ち小數の例外を除きて隔膜法に依る絲は他のものに比して、常に其の強度及び伸長度に於て優位を占めてゐる。其の差が相當小さくて實驗の誤差の範囲内に入る場合もあるが、然し殆ど全體に於て上位にある事は蓋し、電解隔膜法の苛性ソーダに依るものは、決して他のものに劣らない、優れてゐる事を明かに説明してゐる。殊に上記の結果は食鹽含有量に於て特に 2.8% 以上のものを使用しての成績であつて、食鹽の影響の好適條件たる 2~2.5% 含有のものを使用した場合には更に優秀なる結果を齎らすに相違ないと確信する。

アンモニア・ソーダ法と水銀法に依るものゝ間に於ては大體に於て差異が認められないが、純度に於て下位にあるべきアンモニア・ソーダ法のものが却つて純度の高い電解水銀法に依るものより、強度等に於て、或は幾分好結果でないかと思はれるのは、アンモニア・ソーダ法の苛性ソーダ中に、1% に近い食鹽を含有してゐる結果、其の好影響を受けて居る爲と思はれる。

尙電解隔膜法に依る苛性ソーダを使用する場合に於て、自然ヴィスコース中に含有せられてゐる食鹽が、紡絲浴中で分解せられて鹽酸を生じ、其の一部分は浴中に入るが、大部分は絲に附着したまゝ運び去られるものである。鹽酸紡絲浴に就ては既に當研究室に於て、山田正臣氏等(工業化學雜誌昭和 9, 37, 766)に依つて研究が發表せられ、其の性能に於ては硫酸浴に劣るものでない事が確かめられてゐる。而して浴中の鹽酸は上記の通り其増加は極く徐々に行はれ、且 45°C 前後の浴中に於ては一部分蒸發もする故に、結局新しい浴を以て適當に補正、増量する事に依つて、鹽酸の濃度の甚しき増加を防ぎ、以て浴が機械、容器を腐蝕するのを防止することが出来ると思ふ。

結 論

人造絹絲製造に當り、電解隔膜法に依る苛性ソーダと、他法に依る數種の苛性ソーダとを各使用して、中間工業的操作を行ひ、其のヴィスコース及び絲の性質を比較試験の結果

- 1) ヴィスコースの粘度に於て且濾過所要時間に於て大差がない。
- 2) ヴィスコースの熟成度及びザンテートのアルカリ結合量に於ても亦大差がない。
- 3) 絲の強度及び伸長度に於て、電解隔膜法に依る苛性ソーダを使用せしものが、他種のものより幾分優位を示してゐる。

即ち電解隔膜法に依る苛性ソーダは、食鹽含有量 3% 位迄に於ては、人造絹絲製造用に供して何等差支ないと思料せられる。

終りに本研究に當り、絶えず御懇篤なる御教導を賜つた喜多先生に對し、謹んで感謝の意を表す。