

ヴィスコースに就て

井 上 亮 平

人造絹糸工業の發達は 1891—1892 年英國の Cross, Bevan 及び Beadle の三氏によつて發明せられたヴィスコースの出現するに及んで驚くべき歴史の跡を示したのである。他の將來を囑目されてゐる銅アムモニア法及び醋酸纖維素法に比して今尙其の工業的價值に於て壓倒的の勢力を占めてゐる。斯様にヴィスコース工業そのものは異常な發達を遂げてゐるに拘らず纖維素それ自體に於て尙未だ明白でない點も多く従つてヴィスコースの製造工程に於ても亦理論的に明確でない所が多い。筆者はヴィスコース製造の概略と其の一般的な研究の結果とを簡単に述べることにする。

1. 原料纖維素

人造絹糸工業に於ては原料纖維素として主として木纖維素(パルプ)及び綿纖維素(リッター)を使用するヴィスコース法に於ては殆どパルプを原料とする原料纖維の良否が製品の品質に大なる影響を有することは述べるまでもない茲に標準的な分析の結果を掲げる。

	パルプ	リッター
乾 燥 量	92—93%	95—96%
α 纖維素量	85—87%	97—98%
β 纖維素量	4—5%	0.5%
灰 分	2—3%	0.1—0.2%
樹 脂 類	0.5%	0.3%

(2) (井上亮平) ヴィスコースに就て

銅

價

2-3

1.

パルプの乾燥量はアルカリ吸収率と關係する故に常に恒量の水分量以下に限定し若し必要あれば豫め低温度で乾燥する又纖維素量の多きを要するは云ふ迄もなくβ纖維素灰分樹脂類等の少きものを良品とする是等は前處理の如何によつて減少せしめ得るものである一般に纖維素の變質度は銅價によつて還元性の多少を識別せられてゐる。又例へその分析値が一定であつてもその來歴の如何によつてそれより作れるヴィスコースの粘度に非常な相違を生ずること事は原料纖維それ自體の構造上の差違に基くものであつてヴィスコースの製造に密接なる關係を有す故に豫め規定せられたヴィスコースの製造法によつて作りたるヴィスコースに就て又は W. H. Gibson²⁾ 氏等の方法により纖維素の銅アムモニア液を作つて豫めその粘度を知つて置く必要がある是等の分析値を充分吟味する以上に必要なことは原料の均一性である殊にその來歴がヴィスコースの性質に至大の影響を有するが故に常に均一性を保持することは之が工業上最も重大の事である。纖維はその種類により又同一種の各個の纖維に於て必ずしも同一ではない一個の纖維に就ても各部分も亦同一のものでない多分に不均一性を有するものである纖維構成の原質たる纖維素は結晶性を有する事は R. O. Herzog³⁾ 氏等のX線的研究によつて明確となつた纖維素の實驗式は $C_6H_{10}O_5$ でありその分子は $(C_6H_{10}O_5)_n$ で示される n は未だ明らかな値が與へられてない Herzog 氏等はX線圖よりその單位粒子の容積は

$$a = 8.60 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$b = 7.88 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$c = 10.22 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

であり $V = n \times \frac{M}{S} \times \frac{1}{N}$ なる式より $n = 4.12$ を求めたVは單位粒子の容積、Mは分子量、Nはアボガドロー恒數であるそれ故に纖維素の單位を $(C_6H_{10}O_5)_4$ であるとしたが他の研究者 Sponsler u. Dore⁴⁾ 及び Meyer u. Mark⁵⁾ 等の説とは一

致しない氏等の高分子説に對して又低分子説を主張する者もあつて未だ明白な事柄でない。Krüger は纖維素粒子の大きさを硝酸纖維素のアセトン溶液滲透率より測定して大體 $2-35 \times 10^{-6}$ cm. なる値を得てゐる。その化學的構造に至つては諸説紛々たるものあり容易にその真相を判じ難いものがある要するに $(C_6H_{10}O_5)_n$ なる纖維素及びその變質物等よりなる半透性の皮膜を有する細胞層の連りによつて出來た單纖維の集束が纖維でありそれに多少の不純物を含有するものが原料纖維であるに外ならない。

2. アルカリ纖維素 (浸漬作用)

前述のパルプ又はリントーは先ず之をアルカリ處理に附する之を浸漬と云ふ普通工業的にはパルプに對して苛性曹達の 16—20% 溶液の 10 倍量を加へて室温 (18—20°C) に於て 1—2 時間浸漬を行ふのである浸漬を始めてから凡そ 0.5 時間後には纖維は著しく膨化し可溶性の纖維素變質物は液中に溶出して溶液は著しく赤褐色—黃褐色となる之の場合稀かに發熱現象を呈する然る後過剰の溶液を流し去ると纖維は約 5 倍量のアルカリ溶液を吸収したものとなる之を 3 倍量に迄水壓機又は遠心機で壓搾する壓搾せられた塊は次いで疎解機に依つてほぐすのである 2—4 時間の後には稍黃味を有する白色の多溶性の所謂アルカリ纖維素が出來上るアルカリ纖維素は大體次の様な組成を持つものである。

纖維素	26—30%
NaOH	14—16%
NaCO ₃	ca 0.5%
H ₂ O	55—60%

纖維をアルカリ處理することにより著しく膨化を起しそのものを水洗して得たる再生纖維は原纖維に比べて甚だしく反應性が強い此の事は 1844 年に J. Mercer に依つて發見せられたがヴィスコース製造に於ては之を再生することなくアルカ

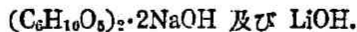
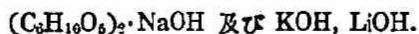
(4) (井上亮平) デイスクコースに就て

リ纖維素として用ゆるのである。纖維素とアルカリとの反應に就ては幾多の議論があつた。W. Vieweg⁷⁾ は各濃度のアルカリ溶液中に纖維を浸漬して一定時間の後に溶液中のアルカリ減量を測定し纖維素とアルカリとの吸収量を求めて次の結果を得てゐる。

アルカリ濃度 (NaOHgr/100cc)	アルカリ吸収量 (NaOHgr/100grCell)	アルカリ濃度	アルカリ吸収量
0.4	0.4	24.0	13.0
2.0	0.9	28.0	15.4
4.0	2.7	33.0	20.4
8.0	4.4	35.0	22.6
12.0	8.4	40.0	22.5
16.0	12.6		
20.0	13.0		

上の結果からアルカリ濃度 16—24% に於て $C_6H_{10}O_5$ 2 モル : NaOH 1 モル, 35% 以上に於ては $C_6H_{10}O_5$ 2 モル : NaOH 2 モルなる化合物を生ずるものと考へた。E. Heuser u. W. Niethamer⁸⁾ は之の方法を多少改良して測定したが ($C_6H_{10}O_5$)₂ · NaOH は認めたが $C_6H_{10}O_5$ · NaOH の生成を否定してゐる高濃度に於ては Na_2CO_3 が附着する爲に高い結果を與へるに外ならないと考へた。又 J. H. Gladstone⁹⁾ は既にアルカリ纖維素を純アルコールで洗滌する事により分解を來さずとして過剰のアルカリ分を除き分析した結果 ($C_6H_{10}O_5$)₂ · NaOH を得た。J. D'ans u. A. Jäger は Vieweg と同様の結果を得て此等の關係は相律により説明すべきであると主張してゐる以上の化合説に對して單なる吸着説を稱ふる學者も相當にあるが最近に於ては F. Dehnert u. W. König は諸種の鹽基とアルカリ吸収量の研究より化合説を又 J. R. Katz は X 線圖に於てアルカリ濃度が一定に達すると新しいスペクトラムを生ずる尙濃度を高むるもスペクトラムは變化を生じない又は等は水洗することにより消失する故に化合物であると云つてゐる。

A. Lottermoser u. Hans Radestock は纖維素と LiOH, KOH, NaOH との吸収量の研究より



の様な化合物の存在を認めてゐる。K. Hess; C. Trogus u. K. Uhl 等は之等の化合物に二種あることを X 線のに確定した櫻田 (理研喜多研究室) 氏等も同様な結果に到達して居られる又 Vieweg の如きはアルカリ纖維素は常に同一の組成ではない 18% NaOH で浸漬して生ずるものは $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ であり之を壓搾すると $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot NaOH$ となり之のものは老成中は變化しないとしてゐる。是等を以て見るも最早化合物を生ずることは疑ひのない事實と云つてよいその化學的構造がアルコールート $C_{12}H_{20}O_9 \cdot ONa$ であるか又は單なる加成化合物 $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ であるかは未だ明白でない。纖維素のアルカリに對する膨化度に就ては Lottermoser (前出) は約 3.2 mol = 12.5% のアルカリを用ひて 20°C. で特殊の膨化測定装置を用ひて時間の影響を試験して 10—20 時間に於て最大膨化度を得てゐるこの膨化度と溶解度とは殆ど一致した結果を示してゐる。¹⁵⁾ 中島氏は凡そ 10% のアルカリ液に於て膨化の最高を認めそれをミセル間膨張であると考へそれ以上ではマ—セル化が起り稍高い値を再び示すそれはミセル内膨張の結果であると説明してゐる。¹⁶⁾ 福島、高松氏等は纖維素のアルカリ濃度及温度による膨化度と溶解度に就て次の結果を得てゐる即ち 1 G. に於ける最高膨化度はアルカリ 8vol% の邊にあり又ヘミセルローズの溶解度も最高を示す尙 20°, 1°, -10°C. の各温度に於ける最高溶解度はそれぞれ 10, 8, 7—8 vol% の濃度にあることを認めてゐる。D'ans u. Jäger (前出) は纖維素のアルカリに對する溶解度はその來歴に依り異なる又アルカリ吸収量によつてヴァイスコースを作る時の溶解度に影響するそして種々なる濃度のアルカリ液に於てはそれぞれ異なる吸収量を示すべき事を相律的に指示してゐる。¹⁷⁾ 加美氏は纖維素のアルカリ吸収量と CS₂

(6) (井上亮平) ヴィスコースに就て

との反応性に就て研究し纖維素 1gr が NaOH 0.17gr 以上吸収せる際は CS_2 との反応性良好にして完全にヴィスコースとして溶解するその吸収量を與へるアルカリ濃度は 14.7% 以上であると云つてゐる。

ヴィスコース工業に於て必要なるはその最高膨化度を得るのではない又必ずしも或種の化合物を生ぜしめる必要もない單なる吸収であつてもよい要は二硫化炭素と作用して水又は稀薄なるアルカリ液に可溶性とするにあるそして工業經濟上より温度は室温に近きを要する(是れはヴィスコース製造に一貫して必要なことである)我國の四季を通じて至便なるは先ず 20°C . 内外であらねばならない又餘りに膨化度の甚だしいのは溶解性を増加して變質物の除去には好結果を與へるが操作上の不便を感ずることが多い一般に $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{NaOH}$ なる化合物は CS_2 と甚だ容易に反應して纖維素キサントゲン酸ナトリウムを作るこのものは水又は稀薄のアルカリ液に可溶性であるとせられてゐる。實際に於て 16% 以下のアルカリで作つたアルカリ纖維素はその後の操作を種々に變じても例へば CS_2 量を増加し硫化時間を延長しても良好なる溶解性を得られない又 Hess u. T. ogus が認めた様に餘り餘分のアルカリがある場合即ち $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{NaOH}$ なる化合物が生ずる邊では又溶解し難いこの事は櫻田, 井上(理研喜多研究室)等も同様に纖維素とアルカリ濃度との間のアルカリ結合量と溶解性の研究に於てアルカリ濃度 3N. 附近迄は CS_2 との反應生成物は水に殆ど溶解しないがアルカリ結合量は次第に増加する 4N. 附近に於て結合量は $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{NaOH}$ の組成比に達して急に溶解度を増加するそして再び減少の傾向を生ずる極端に高濃度のアルカリで處理した纖維素は CS_2 と殆ど反應を起さないこの事は高濃度アルカリ (10-15N) それ自體と CS_2 との反應も甚だ徐々にそして完全でない事が認められた是を以てするも 15% 以下又は 25% 以上のアルカリ溶液を使用することは無意味である現在工業的に用ひられてゐる 18% 附近のアルカリ濃度は理論上からも當を得たものと云ふ事が出来る。

浸漬に使用せられるアルカリ液は勿論不純物たる Fe, SO_4 , CO_2 , Cl 化合物の少きを選択せねばならない工業的には浸漬せる廢液を循環して使用する必要上可溶性纖維素の除去を必要とするその爲に廢アルカリ液は之を透析して純化するか又は濃厚アルカリ液中に變質纖維素が難溶性なる事を利用して沈澱法により除去してゐる Fe は大部分は沈澱する SO_4 , CO_2 , Cl 等はその微少を含んでゐても大なる影響は示さない。纖維素とアルカリ液との比率は理論上 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \cdot \text{NaOH}$ で足るべきであるが膨化吸収の均一と不純物の溶解等の意味に於て一般には纖維素の約 10 倍量が使用せられる勿論非常に僅少なる量を用ゆる方法もあるが餘り良好なる結果は期待出来ない。

3. アルカリ纖維素の老成 (前熟成)

破碎せられたアルカリ纖維素は之を 20°C 附近で 3—4 日間放置するこの事を老成又は前熟成と稱してゐる一見甚だ簡單にして無意味な様なこの期間中にヴィスコース製造上の甚だ大きな役割が演じられてゐるのである老成の主なる目的はヴィスコースとしての粘度を低下せしむるに外ならないが在來吸收の状態を均一にすると共に纖維とアルカリとの反應を充分に完結せしめる此の間に纖維素の酸化が起り纖維素粒子のデポリメリゼーションが行はれるその場合化學的組成に対しては變化を來たさないと考へられてゐる老成は之を粘度的に考へると温度と時間の組合せにより調節し得るものである温度の高き程又時間の長き程ヴィスコースとしての粘度を低下するそして粘度の低下率は老成の初期に於て甚だ急速にして漸次緩和せられる同一の粘度を得る爲に低温にて長時間老成するのと高温にて短時間老成するのと何れが良いかに就ては多くの因子を持つヴィスコースに就て輕率に論ずることは出来ない。工業的には勿論例外もあるが $16\text{--}20^\circ\text{C}$ で 60—100 時間程度老成する。

アルカリ纖維素の酸素吸収に關しては W. Weltzien¹⁸⁾ の研究がある老成中に於

ても酸化の生ずることを認めてゐる老成と共に銅價の増加することは明らかである。¹⁹⁾ 福島氏は空気による酸化崩解を避ける爲に不活性瓦斯を用ゆることを提案してゐる又一方空気による酸化は餘り重要視する必要のない事を主張してゐる人もある。D. Krüger (前出) は老成と共に粘度の低下する事より纖維素粒子のデポリメリゼーションによりより小なる粒子になる事を推定してゐる諸家の説も亦同様に粘度低下を認めて上の説を否定してゐる。最近岩崎、杉野氏等は Heuser 其²⁰⁾の他の云ふ如き著しい粘度低下を示さざる事を認めてゐる即ち不純物を除いた纖維素そのものは餘り變化してゐないことになる。デポリメリゼーションはアルカリ纖維素の壓搾後に起ると云はれてゐるが是は極徐々ではあるが浸漬中に於ても起るものと考へた方が至當である。ヴィスコースの粘度を低下せしむる目的を以て殊更に諸種の添加物を加ふる事がある又高温で短時間処理することにより或はコロイドミルで機械的に処理する事によりその目的を達することも出来る。厚木氏²¹⁾は殊更に添加物等を加へて又は酸化によつて粘度低下を起さしむる事の不合理を説いて却つて老成を制限して或程度の高粘度のヴィスコースを用ゆる事の有意義なる事を力説して居られる Lilienfeld は老成を行はない様な高粘度のヴィスコースを強酸浴で紡出する事によつて極めて強力なる糸を得てゐる岡田氏²²⁾は粘度低下を餘り深く考へる必要はない却ろ均一なる粒子を得ることが最も重要である事を指摘してゐる。

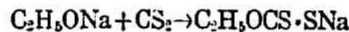
以上を工業的の立場から考へると酸化を防ぐ爲に殊更に不活性瓦斯に用ゆる等の實際に行はれ難いことは勿論のこと又添加物を加へて粘度の低下をはかる必要も特殊の場合を除いては餘り認められないのである老成の傾向も稍高い温度で時間を縮少する事が望まれてゐる特殊の場合以外は餘り高粘度のヴィスコースは操作上に困難を感じる事が多い老成の比較的若い稍高い目の粘度を示すヴィスコースから一般に良好な糸が得られてゐる様である。要するに老成は纖維素粒子の酸化及びデポリメリゼーションを起し粘度の低下を來さしめるに外ならないが如

何なる程度に之を行ふて何の程度にデポリメリゼーションをなせば良いかと云ふ事は人造絹糸工業の如き複雑なる操作中の或一工程に於て諸家の種類方法を異にする以上一概に規則的に断定し得る事は蓋し困難なこと、云はねばならない。

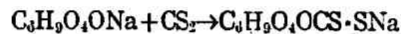
4. 維素キサントゲン酸曹達（硫化作用）

適當に老成されたアルカリ纖維素は密閉器中に於て二硫化炭素と反應せしめる之れを加硫又は硫化と稱する一般に纖維素に對して 30—40% の CS_2 を徐々に注加するか又は霧狀に噴出せしめて均一に纖維素に吸収せしめる反應機は圓筒形又は多角筒形をなし徐々に回轉せしめて内容物を均一に保つと共に反應を促進せしめる 20—30°C に於て 2—3 時間で反應は完結する反應は苦しい發熱を伴ひ之の完了と共に溫度の上昇は止り内容物は初め微黃色となり次第に橙黃、橙赤、赤褐色と着色するに至る普通橙黃赤色となり多少の粘著性を示すに至りて操作を中止する茲にアルカリ纖維素は二硫化炭素と作用して水に可溶性の纖維素キサントゲン酸ナトリウムを生成するのである。

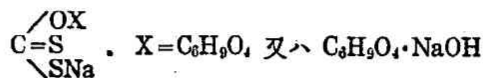
ナトリウムアルコラートは二硫化炭素と作用してエチルキサントゲン酸ナトリウムを生ずる。



同様にアルカリ纖維素も亦纖維素キサントゲン酸ナトリウムを作るものと考へられてゐる一般的には次の様な形で示される



既にアルカリ纖維素に於てその構造が區々に論議せられてゐる以上その構造上の型式に於て多論であることはまぬがれない。Cross, Bevan u. Beadle 氏等によれば

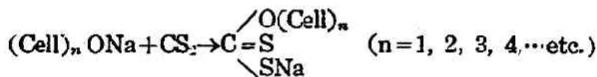


にて示すべきであるとしたり。H. Ost²⁴⁾ 氏に依ればその初期生成物は $\{C_6H_5O_3(ONa)O-CS-SNa\}_m$ であるとしてゐる。Heuser u. Schuster²⁵⁾ 氏等は $(C_6H_{10}O_5)_2CS \cdot SNa = (C_{12}H_{19}O_9)OS \cdot SNa$ であるとし Leuchs, O. Herzog²⁶⁾ 氏等は $C_6H_{10}O_5$ 1 に對して CS_2 0.5 の割合に結合してゐる事を示した。Vieweg の説に従へば $(C_6H_{10}O_5)_3CS \cdot SNa$ ²⁷⁾ となるわけである。Lieser はヴァイスコースよりメタノールで處理することに依り純粹の纖維素キサントゲン酸ナトリウムを纖維狀で得てゐる。そのものは微黄綠色を呈して分析の結果は Cell 2: CS_2 1 であつて

$\begin{array}{c} /OC_6H_5O_4 \cdot C_6H_{10}O_5 \\ C=S \\ \backslash SNa \end{array}$ の形であるとしてゐる。一方 R. Bernhard²⁸⁾ は分析の結果

熟成せざるキサントゲナートは $\begin{array}{c} /OC_6H_5O_4 \\ C=S \\ \backslash SNa \end{array}$ と $\begin{array}{c} /O(C_6H_5O_4)_2OH \\ CS=S \\ \backslash SNa \end{array}$ の混合物なる

ことを指摘してゐる。そしてその割合は 19.25% : 80.75% であつた。その他多くの研究者に依つて見出された値は普通の状態に於て $C_6H_{10}O_5$ 1 モルに對し CS_2 0.5 モルに近い結果が得られてゐる要するに諸家の研究の方法が一樣でない爲に取扱ふ物質に差異を生じて來るのと分析法が適確を期し難い爲に基因してゐる。一般的には E. Berl u. T. Bitter³⁰⁾ 等の云ふ様に



とする方が穩當である。アルカリ纖維素が單堆せられた一定の組成の化合物ではなく未反應の纖維素、化合したアルカリ纖維素、吸着せられたアルカリと云ふ複雑なる形を持つてゐるのであるからそれに対する CS_2 の量及び溫度並びに反應時間の差異によつて生成物の組成に相違を生じてくる尙且つ分析法の明確を期し難い點あるに於ておやである。所謂キサントゲナートに就て纖維素に結合してゐる CS_2 と $NaOH$ の量は殆ど等しい割合で見出される既に述べた様に纖維素に對するアルカリの吸収量はその濃度と共に變化する今各濃度のアルカリ液から作つた

アルカリ繊維素に同一の状態で CS_2 を作用させてその生成物の CS_2 及び NaOH 結合量を測定すると浸漬に用いたアルカリの濃度に従つてその結合量が變つてくる 5N. 附近のアルカリを用いた場合結合量は最高値に達する場合繊維素に對して CS_2 50% を使用した時と 200% を用いた時と餘り結合量に差異を生じない CS_2 の量に關しては繊維素に對する NaOH の結合比より推定して 60%, 30%, 16% 等種々の提案がある。Heuser (前出) 等は $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n : \text{CS}_2$ 即ち 23.6% 以下では均一なヴィスコースは出来難いとしてゐる CS_2 の一部は NaOH の過剰の爲に副反應に消費される又反應に與らずして殘留逃散する部分も出来るから一般に 30% 以下では良好なるヴィスコースを作ることが出来ないと云ふ定論に達してゐる。強度に壓搾して餘分のアルカリを除いて 15—20% の CS_2 を用ゆる特許もある甚だしいのは 10—15% の CS_2 を用ひてゐるが却つて之を溶解する爲に高濃度のアルカリを使用せねばならない最も良好なるヴィスコースを作る爲にはやはり 30—40% を用ゆるのが適當でありそれ以上は無意味である。唯特殊の糸を製出する爲には之の限りでないものもある。硫化反應に於ける温度の影響はかなり著しい 13°C で反應させた場合は 7—8 時間で反應は完結する室温では 5 時間位 $20—30^\circ\text{C}$ では 2—3 時間でそれと同程度に達する温度と時間は是を任意に調節することが出来るが普通室温より初めて發熱を利用して反應を圓滑に助成する爲に自然上昇に従ひ最後に 30°C 位まで昇る様にするのが經濟的である時間はその程度なら 2—3 時間で充分に反應は完結する 結合せる NaOH , CS_2 の比較的多き程その溶解度は良好であるが必ずしも結合量と溶解度とは一致するものでない例へば稍低濃度のアルカリで處理したアルカリ繊維素を長時間硫化せしめたものは高濃度で短時間硫化したものに比し結合量は大きいが溶解度に於て劣れるものがある (溶解に就ては次に述べる) 溶解度は結合量の上に左右されるものではないことが分る經濟的に CS_2 を使用する爲には此の點に注意する必要がある。

適當なる纖維素キサントゲン酸ナトリウムは橙黄赤色の稍粘着力のあるよく膨化した所の粒子で水に可溶性であり特殊の甘味ある臭氣を持つてゐるキサントゲナートそのものは乾燥時は安定であるが濕潤状態に於ては不安定で分解して H_2S を出すその精製されたものは微黄色を呈する普通に見る所の橙赤色の色は硫黄、チオカーボナート等の不純物に由來する又重金属類とはそれぞれ特有の色を有する鹽類を作る。

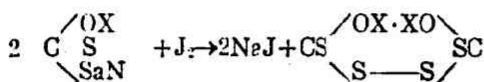
5. ヴァイスコース (溶解作用)

所謂キサントゲナートは空氣中に於て分解するから直に稀薄なアルカリ液中に投下して溶解する溶解機は内容物を軽く攪拌するのみならず之を機械的に磨碎することによつて溶解を促進する 10—20°C に於て 3—4 時間攪拌すると稍稠濁味ある橙黄色の粘液となる 即ちヴァイスコースである普通ヴァイスコースは素纖維 6—9% NaOH 5—8% を含有する。

ヴァイスコースは勿論その初期に於ては肉眼にて見得る甚だしく膨化せる纖維を認め得るサスペンションである次第に纖維狀物は極度に膨潤して透明となるが顯微鏡下にては尙纖維狀の残留せるものを認め得る途に纖維素粒子は多量の水を抱有して液相となり水を分散媒とする所のエマルソイドとなる。³¹⁾ A. T. Hall³²⁾ は次の様に纖維素のザンテーションに於ては可溶性の纖維素キサントゲナートが完全に且つ均一に生成される場合と他は或る無水グリコース酸素結鎖のみがアルカリ及び二硫化炭素と結合する爲にヴァイスコースを苛性曹達及び纖維素キサントゲナート溶液中に纖維素のサスペンドしたものと二様に考へられるとしてゐる。エマルソイドであるかサスペンソイドであるかはヴァイスコースの種類によつて差異を生ずるが纖維素それ自體が單一でなく又不純物も含まれてゐるから未だ議論の餘地がある稀薄なるヴァイスコースに就て限外顯微鏡下に不活潑なるブラウン運動を認めることが出来る。

纖維素の様な高級分子(と考へ得る)の溶解に就ては Meyer u. Mark 等のミセル説と Staudinger 等の長子説とがあるが Hess³³⁾の不純物皮膜系に依つて櫻田氏は纖維素キサントゲン酸ナトリウムの水に對する溶解の機構を述べて居られる。それによると纖維素は半透性の膜で包まれた室の中にあつてこれをアルカリ液に浸漬するとアルカリは室内に滲透してアルカリ纖維素となるそして次に CS₂ の作用によつて纖維素キサントゲン酸ナトリウムが同様に出来る今之を水中に入れると此化合物は親水性であるから半透性の膜を通して水は室の中に浸入し化合物は室中で水和溶解し壁に大なる滲透壓を及ぼし遂に壁の弾性に打勝つてこれを破解し液中に溶出するものである尙纖維素が化學的又は機械的處理や老成の際の酸素の作用の爲に膜の損傷されたものが溶解し易い理由をもこれによつて説明してゐる。

溶解したヴィスコースは次第に加水分解を起して遂にゲル化するアルカリ溶液中に於ては比較的安定であるが酸によつて速かに分解して H₂S を發生して水和纖維素を析出する稀薄な醋酸・乳酸の如き弱酸では纖維素キサントゲナートは分解を起さずに不純物のみが分解を受ける。アムモニウム鹽類はアムモニウムキサントゲナートを作るこのものは非常に不安定である。すべて濃厚なる鹽類溶液はヴィスコースの鹽析作用を起す之の場合 Valency が影響することは云ふ迄もない。重金属類は各特有の色を持つた重金属キサントゲナートを沈澱する例へば鐵は赤褐、鉛は洋紅、銅はチョコレート、ニッケルは淡紅、水銀は黒褐アンチモンは黄色等である唯亞鉛は白色であるマグネシウムに就ては記述されたのを見ないが生ずれば恐らく白色に近いものであることが考へられる是等は凝固液を作る時にも參酌せねばならない沃度は次の様な反應をなして纖維素オキシチオカーボナートを作る。



之の沃度の反應は醋酸や鹽化アムモニウムと共にヴィスコースの熟成度を測定す

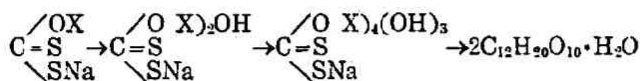
るのに用ひられる。ヴィスコースの色は副反応の生成物である NaCS_2 , S 等の色である副反応に就ては此所では省略する。

ヴィスコースは繊維素の含有量を高めてアルカリ濃度を低下することが有利なことは勿論であるが繊維素%の上昇は著しく高粘度となる恐れがありアルカリの節約と共にヴィスコースの安定度を低めて熟成作用が甚だ急速に進行する爲に工業上に不便を感じる普通前記した様な含有量が採用せらるる所以である。粘度は主に落球式により或る距離を一定の鋼球が落下する時間に依つて測定する毛管粘度計は餘り使用せられてない。

6. ヴィスコースの熟成 (後熟成)

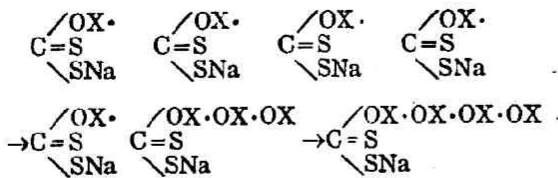
液解した直後のヴィスコースは尙不溶解物及び夾雜物を含み且つ多量の氣泡を有してゐるそして粘度も高く凝固し難い爲に直に紡糸に用ゆる事は不適當である普通 $15-20^\circ\text{C}$ 附近の温度で 3—4 日放置する之を熟成と云つてゐる之の間に粘度の低下を來す粘度の低下は初期に於て急速にして溶解後 24 時間位で最低に近くなるこの時機に不溶解物を去る爲に 1—2 回濾過を行ふと共に減壓して脱泡を行ふのである溶解後 3—4 日附近で粘度は稍上昇氣味となり凝固し易い状態に達する是には後述する様な熟成度の試験によつて決定される此の時機が最も紡出するのに適當である更に時日を経過すると粘度は急に増加して遂に凝固するに至る。

ヴィスコースの熟成はそのアルカリ繊維素の性質、キサントゲナート化の程度、繊維素及びアルカリの濃度、添加物等により影響を受ける同一のヴィスコースに就ては温度と時間によつてその熟成作用を調節することが出来るヴィスコース熟成中の化學變化に對しては Cross, Bevan Beadle 氏等²³⁾は次の如き階梯を示してゐる。

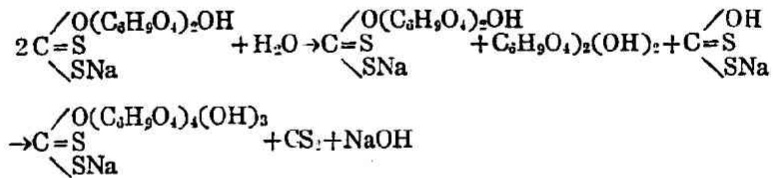


—(附 録)—

此處に X は $C_6H_5O_4$ 又は $C_6H_5O_4 \cdot NaOH$ である。H₂user³⁵ によれば



の如く加水分解により次第に $NaOH$ と CS_2 をを分離する。Westhoff も亦類似した説を示してゐるが何れも推定であるにすぎない。R. Bernhardt²⁷⁾ は分析の結果より



であつて最初に $\begin{array}{c} \diagup OC_6H_5O_4 \\ C=S \\ \diagdown SNa \end{array}$ の生成を否定してゐる。Heuser も亦最近に於てはそ

の事を認めてゐる。一方 Leuchs²⁶⁾, Herzog²⁷⁾ 等は化學變化説に對してコロイド的變化説を述べてゐるそして熟成中に CS_2 の結合量の不變な事を示してゐる之等の事に關しては喜多、富久氏等の廣範な研究がある。一般にヴィスコースはその初期に於て解膠作用により粘度の低下を來し次第に凝膠作用が強くなつて粘度の上昇を來しそれらの總和として粘度變化を示すものである。熟成中ヴィスコースの分散度は減少を來すものであるが又然らずとする説もある異なる熟成度のヴィスコースから再生された纖維素の銅アムモニア液又は硝化した纖維のアセトン溶液に於ける比粘度の研究は餘り變化のない事を認めてゐる纖維素重合に關しては未だ定論はない。従來は重合説を唱ふる人が多かつたが最近に於ける比粘度の研究は重合説を否定してゐるそして粘度の變化に粒子の單なる集合離散又は或る組織が出来るものと解してゐるが比粘度の測定に於ける再生及び溶解の際に纖維素

に變化を與へないかどうか疑問である。Herzog にヴィスコースの粒子の大きさは 1μ 程度であるとしてゐる。

ヴィスコースは温度の上昇と共に著しく熟成を早める $70-90^{\circ}\text{C}$ 附近に加熱して熟成を促進する特許もある又中性鹽類の添加によつて熟成を促進する逆に温度の低下は熟成を遅める 5°C 附近に於ける熟成の程度は極めて徐々で殆ど安定に近い又アミド基、イミド基、ナトリウムアマルガム等の添加により安定度を増すと云ふ文献もあるが一般には温度のみの調節で充分である。ヴィスコースの熟成度を知る爲には Hottenroth の方法が用ひられてゐる。ヴィスコースが熟成と共に酸又は鹽の様な凝固劑により凝固し易くなることを利用する例へば最も普通の鹽化アンモン法に於てはヴィスコース 20 gr を蒸溜水 30 c.c. で稀釋し 10% の鹽化アンモン液を滴下し攪拌し乍ら凝固し初むる迄加ふる凝固に要した鹽化アンモン液の c.c. 數を以て熟成度を示す。之の代りに 5% の醋酸を用ゆることもあるこの値は温度時間の影響もあるが殊にアルカリ濃度によつて異なるものであるから同一種のヴィスコースに就ての指針ではありうるがあらゆるヴィスコースに就ては自から差異を生ずるものである。沃度との反應による熟成度の測定は煩雜にして正確を期し難いので餘り工業的に用ひられない。硫黄やアルカリ量が熟成と共に變化することを測定することに依つて熟成度を定めることも同様である。

理論は兎も角濾過脱泡されたヴィスコースは熟成と共に肉眼的に透明な稍黝味のある赤褐色の粘稠液となるそして Hottenroth の鹽化アンモン數が 8—10 附近に達する頃には粘度は稍上昇の傾向を示す此の程度の熟成を最適のものと稱してゐるそして紡出されるのである。

以上で一般的に用ひられてゐるヴィスコースに就ての概略を述べたが要するに如何なるヴィスコースを作るべきかの基準に就ては何等の定則はないのである要は強伸力の優秀な感觸の豊かな染着の佳良な人造絹糸を作るのが目的でありそして人造絹糸の性質を決定づける所のものはヴィスコースと紡糸法特に凝固液との

相關的な適合性更に語を代へて云へば實に紡出凝固の瞬間の條件にあるから一方的にヴィスコースのみの基準は決められないと同様に凝固液に就ても同様の事が云へるそしてその何れもが單純なものでないだけ無數の組合せがありそれらの多數に就て系統的に研究がなされたなれば或ば意外な結果が示されてヴィスコース法の根本的の改革が起ることもありうるその好例に Lilienfeld 法がある。ヴィスコース研究の興味はより變則的な方向に残されてゐると云はねばならない。

文 献

- 1) C. G. Schwalbe u. R. Sieber, Die Chemisch: Betriebs Kontrolle in der Zellstoff u. Papier Industrie (1922)
D. A. Gbilibens u. A. Grecke, T. Textile Inst. T. 27, (1924)
- 2) W. H. Gibson, J. Chem. Soc. 492 (1920)
- 3) R. O. Herzog, Ber. 53, 2162 (1920)
- 4) Sponsler u. Dore, Colloid Symposium Monograph 174, (1926)
- 5) H. Meyer u. H. Mark, Ber. 61, 593 (1928)
- 6) Krüger, Papier Fabr. 23, 767, 1925)
- 7) W. Vieweg, Ber. 3876 (1907); 69, (1908)
- 8) E. Heuser u. W. Niethammer, Cell. Chem. 6, 13, (1925)
- 9) T. H. Gladstone, J. Chem. Soc, 17 (1862)
- 10) T. D'ans u. A. Jäger, Cell. Chem. 6, 137, (1925)
- 11) F. Dahnert u. W. König, Cell. Chem. 6, 1, (1925)
- 12) J. R. Katz, Cell. Chem. 6, 27, (1925)
- 13) A. Lottermoser u. Hans Radestock, Angew. Chem. 40, 1506 (1927)
- 14) K. Hess, C. Trögers u. K. Uhl, Z. Phys. Chem. A. 145, 401, (1930)
- 15) 中島, 織工, 昭4. 5, 8, 199.

(18) (井上亮平) ギャスコースに就て

-
- 16) 福島, 高松, 織工, 昭4. 5, 10, 255.
 - 17) 加美, 織工, 昭4. 5, 7, 178.
 - 18) W. Weltzien, Papier-Fabr. 413, (1926)
 - 19) 福島, 工化, 大14. 8, 28.
 - 20) 岩崎, 杉野, 工化, 昭6. 406, 1293.
 - 21) 厚木, 人造絹糸, 昭4. 164.
 - 22) 岡田, 東工試, 23.
 - 23) Cross, Bevan a. Beadle, J. Cem. Soc. 63, 837.
 - 24) H. Oat, Ann. 382, 340 (1911)
 - 25) E. Heuser u. M. Schuster, Cell. Chem. 17 (1926)
 - 26) Leuchs, Chem. Ztg. 47, 801, (1923)
 - 27) R. O. Herzog, Koll. Zts. 35, 196, (1924)
 - 28) Lieser, Cell, Chem. 10, 156, (1929)
 - 29) R. Bernhardt, Kunst Seide, 7, 193, (1925)
 - 30) E. Berl u. T. Bitter, Cell. Chem. 137, (1926)
 - 31) 厚木, 人造絹糸, 昭4. 183.
 - 32) A. J. Hall, Cell, 1, 227, (1930)
 - 33) K. Hess, Z. Angew. Chem. 37, 999, (1924)
 - 34) 櫻田, 工化, 405, 1104, (1931)
 - 35) E. Heuser, Lehrbuch d. Cell. Chem. 2 Aufl. 67
 - 36) Hottenroth, Chem. Ztg. 119, (1915)