—資 料、講 義—

ヴィスコースの熟成

(W. Vieweg *Papier-Fabrikant*, 1939, 32, 269)

河 野 正 男 譯

50年來ヴィスコース法に依る人造絹絲及 セロハンの製造は行はれて居るが技術的發展も 學術的の知識も未だ終局に達して居ない。

新式なる方法を用ひた ステープルファイバー工業の非常なる發展に依てヴィスコースの技術なるものは大なる隆盛を示して居る。ステープルファイバー工業は 唐檜材パルプのみならずブナ、松、藁等よりのパルプをも原料として使用して居る、又ステープルファイバー工業に於けるヴィスコースの熟成は人造絹絲製造の際に決定される熟成状態とは異つて、より早熟成か又はより老熟成である。ヴィスコースの熟成に關して種々論議されたる領域を見渡すならばヴィスコースに就て實に大なる 技術的結果は達せられたが他方學術的の知識は根本的の 経過を知る爲には尙充分でないことが解る。而してCross, Jentgen Faust, Berl, Geiger Ziegler, Fink-Stahn & Matthes, Staudinger d'Ans & Jäger 及其他の人々に依り研究されたる事柄が我々の道案内者となつて居るのである。

酸化銅アンモニヤ水溶液中にある 纖維素は其溶液より直に絲又はセロハンに造られるが一方其に反してヴィスコースはアルカリセルローズに二硫化炭素を作用せる物質の苛性曹達溶液であつて絲となる 性質を備ふる前に先づ熟成の或期間を必要とする。

製 造 段 階

ヴィスコースのゲル化性の原因を一瞥する爲には 其製造段階を考察する事が必要である。纖維素はコロイド分子として低分子物質と比較して 著しく反應性があると

ふ事が前提とされる。苛性曹達液に依り 膨潤される事に依り纖維素に反應能力が與へられる。纖維素に濃苛性曹達液の作用せる物質である所の アルカリセルローズはズルフチオカルボナートのエステル形成の下に二硫化炭素に作用される。文獻等に時として述べられて居るヴィスコースはデチオカルボナートから出来て居ると言ふ事は誤りである。ズルフチオカルボン酸は次の式を持つ。

其反しデチオカルボン酸に相應する式は

である。二硫化炭素を苛性曹達の存在の下にアルカリセルローズに作用せしむると同時に2つの現象が行はれる。一つは二硫化炭素はアルカリセルローズとセルローズザントゲナートの生成の下に作用し 其はセルローズズルフチオカルボナートである。一方では二硫化炭素は 苛性曹達に作用してナトリウムトリチオカルボナートを生成する。此2つの反應の簡易式は次の如くである。

用ひられた二硫化炭素の何程が ザントゲナートにそして何程がトリチオカルボナート反應に行くかと言ふ事はアルカリセルローズの含有水分及 其老成期間に懸つて居る。

人造絹絲工業に於て作業される 條件即アルカリセルローズは浸漬後纖維素の3倍の重量に壓搾されると言ふ條

件下ではアルカリセルローズは23%繊維素、15%NaOH、及53%水分含有である。53%水分含有の場合は二硫化炭素の $\frac{1}{4}$ はザントゲン化反応に $\frac{1}{4}$ はトリチオカルボナート¹⁾反応に行く。兩反應とも同じ反應速度にて進行する。此は質量作用の法則に従つて苛性曹達液の濃度に比例して増加する。アルカリセルローズは濕潤せる粉末狀に成つて居るから二硫化炭素との反應生成物も同様な凝集狀態を持つ。其は約3%苛性曹達液中に8%繊維素及7%苛性曹達となる様に所謂ヴィスコースに溶解される。溶剤の苛性曹達液を醋酸との反應にて中和せしむると全ては溶液のまゝで存在する。濃食鹽水、アルコール、又は硫酸にて處理するとゼエリー狀の塊となる。凝固速度は最初の $\frac{1}{4}$ 秒の硫酸中を通過する紡絲過程に於ては凝固せる絲を得るには達しない程小である。暫時の後ズルフチオカルボナートの纖維素エステルが或部分は自發的の又は溫度上昇に依つて加速される鹼化が行はれてヴィスコースより醋酸にてはザントゲナートの分離を得、又紡絲の際の強い凝固劑例へば硫酸の作用に依りて絲を得る。

苛性曹達液

ザントゲナートのエステル化並鹼化に對する代表的な物は苛性曹達液である、其は高濃度にてエステル化に低濃度にて鹼化に作用する。濃潤せるアルカリセルローズのアルカリ濃度はNaOHとして15%である。此高濃度に於てザントゲン化が完成する、故にエステル化は前式1に依る $(C_6H_5)_2CS \cdot SNa$ の生成の意味で完全なる反應である。

紡絲出来る迄熟成されたヴィスコースのNaOH濃度は初めのヴィスコースのアルカリ度が7%の場合は稀釋及熟成に依つて5%に成つて居る此濃度にて熟成は行はれる。熟成の經過は鹼化が最後まで行はれない爲不完全な反應である。反應速度は變化して行く分子の濃度の積に等しい、それは鹼化の際には生成せる分子の種類の濃度の積に依つて低下して行く、故に同じ溫度條件下では鹼化はエステル化よりも徐々である。纖維素のエステル化はNaOH濃度の上昇につれて速やかに進行して行くが

(質量作用の法則)、熟成に際して驚く事には逆である。NaOH濃度の低下に連れて熟成は速に進行する。最も速かなる熟成はNaOH無しのザントゲナートの場合である。ヴィスコース中のザントゲナートの鹼化は苛性曹達濃度の高い場合(9%)約5%NaOHの場合よりも質量作用の法則に反してより徐々であると言ふことは注意すべきである。

鹼化は次の式に依りて行はれる。

平衡は溶液中の苛性曹達が附加されるにつれてより強く右の方向に進行すべきである。過剰の苛性曹達はザントゲナートの加水分解を抑制する。弱アルカリが強い鹼化作用のあることは然し稀釋の影響下に一層大となる所の苛性曹達の解離度より明にされる³⁾。同様に食鹽の附加によりて液の解離度の變化は纖維素の苛性曹達吸収に作用を及ぼす、何故ザントゲン化及熟成中にアルカリセルローズのNaOH含有量が減少するかは以下に説明される。

5%溶液に於ける苛性曹達液の濃度變化に於けるヴィスコースの崩壊⁵⁾

NaOH-含有量 %	凝固日数
2.5	2
4.8	13
6.6	23
9.3	37

ザントゲナート及ヴィスコース中のNaOH及纖維素含有量の變化を次表に示す。

ザントゲナート	纖維素	アルカリ度	NaOH	H ₂ O	CS ₂
反應始	27	15	15	53	3
反應終	27	15	13	58	6
ヴィスコース					
γ-數=50	8	7	6	83.2	1.3
γ-數=25	8	7	5.1		0.9

註釋

滴定で測定されたアルカリに相當するアルカリ度は

NaOH として表はす。NaOH は副反應(Na_2CS_3)に依り使用されたる NaOH %以外のアルカリ度より測定される。

反應始めは反應の開始時に相當する。

反應終は濕潤せる ザントゲナートの組成を表はす。2部の二硫化炭素が消費されそれは Na_2CO_3 及 Na_2CS_3 迄に中和された 2 NaOH を持つ。尙6部の二硫化炭素が纖維素ザントゲナート中に ズルフチオカルボナートとして存在する。ヴィスコースは3%の苛性曹達液に溶解して得る。従つて全部の價が降下する。 γ -數=50は熟成の未だ行はれない新に溶解せるザントゲナートに相當する。 γ -數=25、チオカルボナート群の半分が分離し従つて二硫化炭素含有量は 0.9部、NaOH 含有量は 5.1 部に減少して居る。

NaOHのNa-鹽への變換

二硫化炭素の見地より見ると、上記の2つの反應は次の様な経過である。

即ちザントゲン化反應の際は 1分子の二硫化炭素は 1分子の NaOHに結合する、そしてトリチオカルボナート反應の際は 2分子の NaOH は 1分子の二硫化炭素に依り結合される(Na_2CO_3 及 Na_2CS_3 として)。ザントゲナートの鹼化に際しては 1分子の二硫化炭素及 1分子の NaOH が分離する。此二硫化炭素は苛性曹達液の影響に依りナトリウムトリチオカルボナートに成る。差引鹼化の際は纖維素から見ると 1分子 NaOH が消費されるから熟成中溶液の NaOH 含有量は減少するのである。

熟成の際に分離せる二硫化炭素は半分だけが Na_2CS_3 に變化し他の半分は然し存在するザントゲナートの更に高度ザントゲン化纖維素の生成に使用されると言ふ事が確證されて居る⁶⁾。此経過は繰返し續行され而して経過毎に $\frac{1}{2}$ 分子の NaOH (纖維素の) が減少して行く。故に鹼化に依り完全に二硫化炭素は分離しない。硫化に際しては例へば纖維素の30%の二硫化炭素が計算されて用ひられる。アルカリ性溶液に於てザントゲナートより全二硫化炭素が分離するならばそれは炭酸曹達に移行せる量と殆ど同重量の苛性曹達と結合する(分子量二硫化炭素78:

2 NaOH 80)。故に8%纖維素、全アルカリ7%のヴィスコースに於ては 3.8% NaOH が存在するに過ぎない。

此 NaOH 減少より熟成度試験法を制定する事が可能である。ヴィスコース中の遊離 NaOH の測定に基づくフェノールフタレン⁷⁾數は尙熟成と一定關係には無い。著者は此熟成現象を動力學的経過に於て明にせんと其可能性を熟慮した。纖維素のザントゲナートが化學量的に即ち分子關係に依り組立てられて居るかどうかと言ふ事は實驗的證明が困難であるため屢々議論されて居る。

⁸⁾ Hauserに依ると上記の條件下でヴィスコースは若い熟成の状態では二つのグルコース群に一つのズルフチオカルボナート群が結合すると報告して居る。此化合物に對しては單に23%二硫化炭素しか(纖維素に計算して)必要でない。そこで上に述べるが如く二つの反應が同時に起つて少くとも30%二硫化炭素が與へられねばならない($\frac{3}{4}$ はザントゲン化反應に、 $\frac{1}{4}$ は Na_2CO_3 及 Na_2CS_3 生成に)。反應に對して30%以上の二硫化炭素をとるならば、例へば40%、ザンテート中に尙不變化量の二硫化炭素が存在する、工業的には其は空氣流を用ひて除去される。然し此際 $2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ に對する 1CS_2 より別の關係迄には決してならない。アルカリセルローズに分子關係に相當するより少量の二硫化炭素を作用せしめると化學量的組成で無いザントゲナートを得る、其は通常又速に熟成する。ザントゲナートの水溶液に二硫化炭素を加へるならばより高くザントゲン化せせる γ -數=180迄のヴィスコースを得られる。此事實より濕潤せるアルカリセルローズに二硫化炭素を作用せしむる際過剰の二硫化炭素を使用すると化學的法則に依り生ぜるセルローズザントゲナートが生成すると言ふことが推論出来る。實際的研究に際して此化學的計算を立てる事は適當である。

熟成せるヴィスコースの場合には他の關係が存在する。此際は最早化學的的關係は證明されない。纖維素とチオカルボナート群との關係がずれて行く。更に理論的の觀察に際してザントゲナートをピリジンに溶解しメタノールにて分別の場合種々の鎖の長さを持てる高く及低くエステル化せる纖維素の混合物なる事の確證が實現され

る。

γ -数は故に其平均値をとる。ズルフチオカルボナート群はザントゲナートに溶解性を與へる。熟成の際即ち群の分離に際して溶解せる纖維素から水に不溶性な纖維素となる。溶液の凝固が行はれる。溶解度の條件は次の如くである。ズルフチオカルボナート群は時に依り溶解に對して與へられた苛性曹達濃度及溫度に依り必要である量の最少量よりも多く存在せねばならぬ。

今迄の解釋に依りヴィスコースの崩壊は次式に依る経過である。

ROH は纖維素

然し乍ら事實はヴィスコース中に硫化炭素は存在しない、何故ならば半分は最初に掲げた式2に依りて $2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ 及 Na_2CS_3 に變化し他の半分はヴィスコースをより高きザントゲン化せる物質に次式に依りて移行せしめる。

x = 纖維素重合度

y = 用ひられたチオカルボナート群の數(1.5-0)

Z = 分離せるチオカルボナート群の數

$\text{Z} \cdot x$ 分子の二硫化炭素は一部 NaOH と共に Na_2CS_3 に一部は纖維素ザントゲナートと共により高度のザントゲナートに成る。唯固体のザントゲナートの崩壊に際してのみ遊離の CS_2 を生ずる、其は要素の濃度條件が別であるからである。

文獻に發表せられてある見解即ち熟成せるヴィスコースには遊離の二硫化炭素が存在すると言ふ見解は誤である。熟成せるヴィスコースより再び二硫化炭素を吸引に依つて得ると言ふ努力は無駄である、何故ならば此は直にトリチオカルボナート並ザントゲナートに變化するか

らである。

熟成の影響の下に纖維素分子の重合は決して行はれない。熟成せるヴィスコースより種々の熟成時に於てザントゲナートを酸をもつて中和せしめそして水和纖維素を酸化銅アンモニヤに溶解するならば全ての熟成過程を通じて纖維素溶液の粘度は同じである。ヴィスコースにては熟成の間に粘度は上昇する、故に此をもつて以前はヴィスコース重合の原因であると言ふ事が認められて居た。此粘度上昇は熟成の間に種々のザントゲナートが存在する、即初めは完全にザントゲン化せる物質で終りには一部ザントゲン化せる物質である。其等が高い粘度を有すると言ふ事に依つて起るのである。又 NaOH 含有量が減少する従つて水和纖維素の溶解度が減少する、其他熟成中に Na_2CO_3 及 Na_2CS_3 の生成が増加するそれは粘度の測定に於て高く影響する。大分子 $(\text{C}_6)_x$ より直にズルフチオカルボナート群が分離すると言ふ事及更に重合の意味に於ける纖維素の合成的構成は決して確證され得なかつたことは事實である、ザントゲナートから沃素に依りて誘導されるディズルフィドの生成は除いて。

歴史的な興味として Cross & Bevan¹⁰⁾ の推論がある：ザントゲナートの一部は崩壊してズルフチオカルボナート及纖維素に成る。此後者は重合の下に未だ崩壊せざるザントゲナートの部分に附加する即 $(\text{C}_6)_1$ から $(\text{C}_6)_2$ 及 $(\text{C}_6)_4$ 等々に。Cross は又彼の著書“纖維素の研究”に於て彼の意見として絶対に確實なものとしてでは無いが次の如く述べて居る即纖維素が C_6 の單位迄に崩壊する事は C_6 の單位がより大なる單位に結合するのと同様に可能性の無いことであると。夫故に彼は彼の觀察に對して別の解釋を求めて居る。

1. 纖維素の OH-群は纖維素分子の大きさを變へる事無しにエステル化され鹼化される。
2. 纖維素は酸の如く又アルカリの如く兩性である、それに依つて溶解せる状態に於ては特に複雑な關係にある。マーセリゼーションの際は纖維素は酸の如き態度をとりアルカリを結合する。二硫化炭素とは陽電荷をもてる OH 群が作用ある。

1906年¹¹⁾ Cross は物理的方法のみがヴィスコースの謎を解くことが出来ると言つて居る、然し其事は現在一部分だけ行つた。

繊維素ザントゲナートのエステル化度を明にせんがためには次のことが必要である。ナトリウムとして得られたる價は $C_6H_{10}O_5$ 單位に對して定比例的關係に於て表はすことが必要で%的關係では無いと言ふ事である。既にヴィスコースの發見者は此表現方法を選んだ。

2つの關係が議論されて居る、其一つは單位として二硫化炭素より出發し 他は單位として 100 分子繊維素より出發して居る。最初の關係を Cross は指示數と命名したそれは一分子の二硫化炭素に幾分子の繊維素 (C_6) が會するかを表はすものである。他の關係は 100 分子繊維素に自然分解(熟成)の間に幾分子の二硫化炭素が結合されて居るかを表はすもので Cross に依る次の表に示される。100モルの $C_6H_{10}O_5$ 單位にズルフチオカルボナートとしてエステル狀に結合される二硫化炭素のモル數を Fink, Stahn 及 Matthes は Gammazahl (γ -數)と呼んだ。其際 γ -數は 100 モルの C_6 に就て云はれるのであつて繊維素中にて 100 分子の C_6 が重合して居ると言ふことは無い。いそれは單に大分子に對する計算上の標準にすぎない。

種々のヴィスコースの 18~22°C に於ける自然的分解

(Cross Resarches II S. 99 (1906))

ヴィスコースの木材パルプよりの繊維素の濃度 10%

溶解後の時間	100 分子繊維素 C_6 にナトリウムズ ルフチオカルボナートとして結合せ る NaOH 分子の數					
	A	B	C	D	E	F
5	55	51	—	—	48	—
10	—	—	—	—	—	—
15	45	46	44	—	40	40
20	—	—	—	44	—	—
25	37	40	—	—	33	—
30	—	—	34	—	—	—
35	—	—	—	34	—	31
40	30	36	34	—	28	29
45	—	—	—	34	—	—
50	28	—	32	—	20	—

60	25	—	25	30	14	—
70	—	—	—	—	—	—
80	19	—	25	—	—	—
90	16	—	—	23	—	—
100	—	—	25	23	—	—

ヴィスコース溶液には約 4% の鹽類が存在する。此鹽類に依り分子凝聚作用が行はれると言ふ¹²⁾ 見解は確からしくは無い。何故ならば鹽類濃度は其に充分な程高くは無いからである。種々の鹽類濃度の溶解せる繊維素への作用が一例として例示される。繊維素の溶解現象は膨潤をもつて始まる。ステーブル絲を 23% 苛性曹達溶液にて膨潤せしめそして苛性曹達を洗ひ落すと約半分溶解せる水和繊維素の損失がある。苛性曹達含有の絲を種々の量の鹽類を含む水にて處理すると種々の強さの絲を得る。次表に食鹽濃度との關係を記す。

ス・フ絲 (Vistra 40/2 WW) を 23% 苛性曹達液にて膨潤種々の濃度の食鹽溶液にて洗滌

食鹽濃度	強度
0 %	320 g
10	320 g
26	370 g
過飽和	422 g
無處理	400 g

此強度の數値は或る程度鹽類溶液の繊維素への分子凝聚作用の現れである。NaCl 0% より 10% 迄含有の洗滌水はマーセル化せるス・フ絲の強度 320 g を惹起す。より強い濃度を用ふると始めて鹽類の作用を認め得る様になる、飽和食鹽水は絲に 370 g の強度を與へ過飽和食鹽水は更に 460 g である。マーセル化せざるス・フ絲は強度 460 g である。鹽類の作用は 10% 迄は殆ど認め得られない。

今迄報告せられたところに依りヴィスコースの熟成に對する定義は次の如くである。

「ヴィスコースの熟成はアルカリ溶液中に於ける繊維素ザントゲナートよりズルフチオカルボナート群の自然的部分的分離である、其際繊維素の重合度は變化しな

い。チオカルボナート群の分離するに従つて繊維素ザントゲナートの水への溶解性はより困難となる。それは最後の不溶解迄に達する。水に不溶解の性質は分解が完全に行はれるよりもずっと早く得られるものである」

繊維及フィルム工業の製造に際して何時繊維素を絲にするか又はフィルムにするか其時機を知る事は重要である。其測定のために化学的及凝固方法の熟成度試験法の2つが説明される。

熟成度の化学的試験法は崩壊に依り變化せる繊維素ザントゲナートの組成の測定に基づく。ザントゲナート分子中には繊維素、S, Na が存在する、それは分離された生成物につき分析的に試験出来る。

1. 繊維素分は直接酸をもつて沈澱する事に依りフィルム状にして試験出来る。

2. S は酸化され硫酸として試験される。繊維素に對する S の關係の計算に際して單に1モルの繊維素 (C₆) に對して2原子の S が結合するといふことが考へられる。

3. Na. ヴィスコース中に於て S に結合せる Na 即ザンテートナトリウム (C₆)XCS.SNa が特異的なものである。

ズルフチオカルボン酸は例へば醋酸より強い酸性作用を有する。醋酸にて處理せられたヴィスコニス中に於てはズルフチオカルボン酸に結合せる Na は分離しない。醋酸に依つて唯ヴィスコースの不純物が分解されるそして遊離のアルカリは酯化物中にて變化する。ザンテートアルカリの量に就てヴィスコースの分解即熟成は滴定的に追求される。ザンテートアルカリは沃素又はディエチルクロールアセトアミド¹³⁾にて置換される。用ひられた沃素又は N からザントゲナート中のアルカリ%が決定される。結合アルカリの直接滴定は近似値をあたへるに過ない、何故ならば分離されたザントゲナートは殆ど安定な生成物では無いからである。

凝固法は閾値を測定する、其際ヴィスコース中に存在する繊維素ザントゲナートは鹽類溶液の影響に依り沈澱

することより始まる、どの位の食鹽濃度にてヴィスコースのゲル化が始まるか又はどの位の鹽化アンモニヤ溶液にてヴィスコースが凝固を始めるかを測定するのである。此現象をば工業上ヴィスコースを絲に變化する現象に連結するのである。化学的又はコロイド化学的方法に依りて發見せられた結果は計算上互に轉換出来る事は興味あることである。¹⁴⁾ 次の式に依り此は解る。

$$I^1 = \frac{100}{\gamma} = 35 - \frac{24s}{1,2+s};$$

$$I^2 = \frac{100}{\gamma} = 30 - \frac{24s}{1,2+s}$$

I = 指示数 γ = エステル化数 s は食鹽濃度

此は指示数及食鹽點より調査される領域曲線の式である。(圖 1)

d'Ans & Jäger は彼等に依りて提出された式に就て、如何なる時 I^1 又は I^2 が適用されるべきであるかは尙充分な確信をもつて認められないが然しどちらの式を適用

しても其差は比較的少いと言つて居る。

食鹽點 10.5 の際 I^1 式に従つて 13.6 を得 I^2 の式に依る際は 12.1 の指示数を得る。食鹽點と鹽化アンモン数との間の計算的關係は決定されない。何故ならば鹽化アンモン数はヴィスコースの NaOH 濃度に非常に從屬するものであるからである。此は NH₄Cl の NH₃ 及 HCl への分解の種々の状態を制限する。

熟成度試験法の比較

1. 鹽化アンモニヤ及食鹽法

食鹽法の場合は僅かの量のヴィスコースを非常に過剰な凝固剤中に入れる其凝固剤の濃度は用ひたるヴィスコースに依り殆ど變化されない此方法は充分に紡絲條件に一致する。鹽化アンモニヤ法の際は過剰のヴィスコースへ鹽類溶液が用ひられる、其に依りて凝固剤の濃度が變化するのみならず又更にヴィスコースに依りて化學的轉換が行はれる即アンモニヤは苛性曹達に依りて遊離されザントゲナートにて置換される。未熟成の際は可溶性アンモンザントゲナートを生成する、それは鹽析しない従つて鹽化アンモニヤに依る熟成測定は未熟成ヴィスコースの際は測定困難である、其に反して食鹽法は全く若いヴィスコースにも有効である、中程度熟成の場合は兩方法とも利用可能である。鹽化アンモニヤ測定は加ふるに食鹽法よりもずつと甚しい差異をあたへる次の表は食鹽法熟成度及鹽化アンモニヤ熟成度及指示數を記せるもので

¹⁵⁾
ある。

食鹽法熟成度	鹽化アンモニヤ法	指示數Ⅰ	指示數Ⅱ
1	4.5	21	24
2	6.5	18	20
3	7.6	—	—
4	8	15	16.6
5	9.6	—	—
6	12.0	—	—
7	15.5	13	14.5
8	20.1	—	—
9	25	—	—
10	35	12	13.6
11	44.0	—	—

鹽化アンモン數は次の曲線の如く苛性曹達の濃度に對して非常に敏感である。

食鹽點は組成にはより少く無關係である。表よりヴィスコースが5%苛性曹達を有する時食鹽點3の場合鹽化アンモン數6となつて居るそれが6.5%苛性曹達の場合は8.3と上昇し8%苛性曹達の場合は12.1となる事が認められる。兩鹽類數共ヴィスコースへの添加物に依りて變化する即NaOH又はNa₂Sの添加に依り數値は上昇しNaCl, Na₂CS₃, Na₂CO₃の添加に依りて降下する但しヴィスコースの組成を變化する事無しに。其故工業的に重要な熟成度關係に對して凝固法は唯見透しを與へる事が

出来るのみであると推論出来る。鹽化アンモン數と食鹽點との關係は曲線より明白である如く數式的表現は出来ない。

2. 沃素數及デエチルクロルアセトアミド數

兩藥品を使用して熟成の經過を數日に涉つて行ふならば窒素法にては或規則正しく降下せる僅か曲れる線を得る。沃素曲線は強く而も不規則な曲線を示す。然し其は沃素法の不正確さに依るものである窒素法は沃素法よりも簡單にしてより確實である。其は熟成程度の全てに對

して最低硫化より最高硫化程度に迄適用される、又各々のザントゲナートにも適用出来る、其際一つの OH 基 (C_6 より計算して) より多く二硫化炭素と反応して居るものにも利用出来る。以上の比較より操作の目的にとって簡単にして速に行はれる方法としては鹽析法が與へられた方法であるが預定の目的には窒素法が最も確實なる方法である。

總 括

1. ヴィスコースはズルフチオカルボン酸より出来る
2. アルカリ纖維素へ二硫化炭素を作用せる際同時に 2 つの現象が行はれる、二硫化炭素の 75% は纖維素のズルフチオカルボナートを生成し、25% はトリチオカルボナートとなる。

3. ヴィスコースは製造直後紡糸可能では無くして熟成に依り始めて可紡となる其熟成はアルカリの媒體中にてエステルの部分的鹼化が行はれるのである、鹼化は熟成中完全に終了せず一部は分解の際に生ぜる二硫化炭素がより高くザントゲン化せるヴィスコースを生成する他の部分はトリチオカルボン酸となる。

4. 熟成せるヴィスコース中にて纖維素と二硫化炭素間に化學量的な關係は存在しない。

5. 熟成中に纖維素の複合分子は残つて存在して居る、纖維素の重合化は起らない。 γ -數(エステル化數)とは何倍モルの二硫化炭素が 100 モル ($C_6H_{10}O_5$) 單位からズルフチオカルボナートとして結合されるかを示す指示數とは γ -數の逆數の 100 倍である。

6. 熟成中のヴィスコース溶液の粘度は上昇する、何故ならば鹼化が行はれるからである。多くのチオカルボナート群を含める纖維素は苛性曹達液中に容易に溶解する、より少ししか二硫化炭素を含まぬものは溶解困難にして粘稠である。

7. ヴィスコース中に存在する鹽類の 4% なる時は溶解纖維素に分子増大及重合の作用を行は無い。同様に苛性曹達液をもつて膨潤された人絹絲は其強度を變化しない。たとへ水又は 10% の食鹽水にて洗滌しても。此洗滌を例へば飽和食鹽水をもつて行ふ場合始めて強度は上昇する。

8. 食鹽にての熟成度試験法からは γ -數及指示數に關してザントゲナートの化學的組成を計算出来る。

- 1) Bernhardt, „Die Kunstseide” Bd. 8 (1926), S. 316
- 2) Nernst „Theoretische Chemie” 1921, S. 145
- 3) Nernst „Theoretische Che” 1921, S. 635
- 4) Vieweg „Der Papierfabrikant” Jg. 1938, S. 181
- 5) Geiger „Helv Chim Acta” Bd. 13 (1930) S. 281, bis 303
- 6) Geiger „Helv Chim Acta” Bd. 13 (1930) S. 281 bis 303
- 7) Jentgen Laboratoriumsbuch für die Kunstseide- und Ersatz- faserstoffindustrie 1923, S. 57
- 8) Heuser „Cellulosechemie” Bd. 7. Jg. 1926, S. 32
- 9) Geiger „Cellulosechemie” Bd. 7. Jg. 1926, S. 285
- 10) Cross & Bevan „Cellulose” 1903
- 11) Cross & Bevan „Pescarches on Cellulose II” 1906, S. 99
- 12) Henser „Zeitschr f angew Chemie” Bd. 47, 1934, S. 46
- 13) Fink Stahn u Matthes, „Zeitschr f angew Chemie” Bd. 47, 1934, S. 602
- 14) d'Ans & Jäger „Cellulosechemie Bd. 16, 1935, S. 34 ff.
- 15) ZartS „Herstellung und Eigenschaften der Kunstseide und Stapelfaser” Jg. 1935, S. 261