—資 料—

醋 酸 絹 絲 に 就 い て

D. Krüger

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie u.
Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

下 田 功 譯

あらゆる人造絹絲のうちで 今日醋酸絹絲は大なる興味をもつて見られて居る。

その産額は全人絹産額の約10% を占めて居る製造會社を列擧すれば次の如し。(1929年末調査)

會 社 名	工 場	日産噸數
Celanese	Sponden (英)	8—12
Celanese	Amcelle(Maryland米)	3—6
Celanese	Drummondville(カナダ)	—
Tubize	Tubize (ベルギー)	2—3
Tubize	Venissieux (佛)	2.5—3
Soc. Rhodiaceta	Ronssillon (佛)	2—7
Courtauld Ld.	Conventry (英)	1—2.5
Lustron Corp.	South-Bosten (米)	0.6(1926)
國際人絹 Corp.	(英)	1
英國人絹 Corp.	(英)	0.5
Soi de Chatillon	Vercelli (伊國)	0.5
Setyl Italiana	Mailand (伊國)	0.2
Enka	Arnhem (オランダ)	1

Celanese 會社の製品は Celanese と Tubize のを Setilose.. Lustron のを Lustron, Courtaulds のを Seraceta と呼んで居る。

これら人絹はその 醋酸條件等によりその性質が各々異つて居る、例へば Lustron は Celanese よりも多く醋酸化されて居る従つて hot water や Alkali に對して敏感でない、そして 鹽基性染料に對してより高き親和力をもつて居る。

醋酸絹絲が大工業的に製造されるにあつて 第一に感ずる困難は染色であつた。

然しこれも Clavel の研究により満足に解決された、最近は溶剤回収の新法により 醋酸絹絲の値段も非常に下りつゝあるから他の人絹に對して競争することが出来る様になつた。

醋酸絹絲の特徴はその外部的性質 即ち天然絹絲の光澤及び優れたる觸感である。更に 本質的長所は (これは同時に短所とも云へるが) 他の人絹の如く Hydrat-Cellulose から出來て居ないで Cellulose の Ester から出來て居る、従つて それに相應した化學的性質をもつて居る。醋酸絹絲は他の人絹類よりも 吸濕性及び膨化能力が少ない、それ故に水即洗濯に耐ゆる。醋酸絲は 5%の濕度(比較)に於て5%の水分を保有するのみ、これに反し ヴィスコースは15%を保有す、水中には膨化能力は A. Herzog により次の如き Data が示され居る。

	長さの増加 (絲の方向)	斷面積増加
	%	%
銅 絹 絲	3.7	62
硝 酸 絲	0.8	46
ヴィスコース	4.8	66
醋酸絲(英國産)	0.14	5.7

この膨化能力は醋酸絲中にも 醋酸價によりて異る、即ち醋酸價上れば (極である OH 群の減少) 膨化能力は下る。

Lawrie は次の如き Data を與へて居る。單一 Fiberの直径の増加を%にて表す。

ヴィスコース	35%
Celanese	9%
Lustron	3%
Conrtaulds Acetatseide	11%
Rhodiaseitaseide	14%

醋酸纖維素を溶かさぬ有機藥品と水との混合物中にて醋酸絲は水中よりも更に強く膨化する。これは早くより染色に應用されて居る。

中性鹽溶液中にても水よりははるかに強く膨化すこの膨化が少ないことは他の人絹に比してその濕潤時の強度のhigh原因をなす。

乾燥時の強度(普通の大氣中にあるを指す)と濕潤時の強度の比較をObermillerは次の如く表はして居る。

	乾燥強度を100%として濡れる時の強度
天 然 絹 絲	75—85%
銅 絹 絲	50—60%
ヴィスコース絲	45—55%
硝 酸 絲	30—40%
醋 酸 絲	65—70%

これを見ると醋酸絲は濡れてもその強度は $\frac{1}{3}$ を失ふのみなるもヴィスコースはその半分を失ふ、然し醋酸絲の乾燥時の強度はヴィスコースの乾燥時の強度の80%しかないから醋酸絲の強度は濡れたる時に絶対にヴィスコースより強いとは云へない。醋酸絲が膨化能力の少ないことはその染色に非常なる困難を來たし何十年と云ふ間その發達を阻害したのである。

更に醋酸絲は他の人絹より伸びる性質が強い、故にヴィスコースよりKreppstoffとして容易に役立つ。

有機酸に對しては他の人絹より敏感でない、然し反對にアルカリにては容易に鹼化される。故に灰汁に浸す場合及び染色する際に考慮されねばならぬ點である。水で煮るときに既に醋酸絲は侵される、そしてCelaneseはLustronより強く、その光澤を失ひ強さを減ず。Courtauld醋酸絲はCelaneseより光澤を失ふこと少し、染色に際して80°C以上の温度は避けねばならぬ。醋酸絲の比重は他の人絹より僅少なり、即ち1.5に對し1.3なり、

屈折率はヴィスコースや銅絹絲より低く、1.536に對し1.473なり、特徴としてはなほ外に熱電導度が他の人絹より少ない、又高き電氣絶縁性あり。醋酸絲の缺點としてはアルカリ敏感性及び温度敏感性なり。

よき醋酸絲をつくるにはよき醋酸纖維素をつくらねばならぬ、ラックや可塑性物質をつくる際より一層重要な。常に均一なる醋酸纖維素をつくるのは非常なる熟練を要するものなり。

原料としては純良なるバルブが適するにも拘らず今日リンターのみが用ひられる、これは同一純粋度を保つバルブを繼續して供給することが困難なる故である。

醋酸絲にはアセトン可溶醋酸纖維素のみが使用せられる、これはドイツに於てBayer-Cellitなる名前にて初めて製造されたるなり。これの醋酸價はDi-アセテートとTri-アセテートの間にあつて50—57%である。昔はTri-アセテートを高價なる又は毒性ある、例へばクロロホルム。アセチレンテトラクロライド等にとかつて絲やFilmに作つた。

Einchengrün及びMilesによつて醋酸價少なきアセトン可溶のアセテートの發明はその大工業化を引き起したのである。

吾人はDi-nitratとTri-nitratの混合であるKolodiumなる硝酸Esterを水分多き硝酸にて直接得ることが出来るが、これに對應すべきCellitは醋酸化により直接うることは不可能である。醋酸化のEnd-produktとして生じるクロ、ホルム可溶のアセテートを第一次のアセテートと呼び、部分的鹼化によりアセトン可溶になれるアセテートを第二次のアセテートと認める。

クロ、ホルム可溶のアセテートはEichengrünとBeckerにより(1901)初めて醋酸、無水醋酸、 H_2SO_4 をKatalyserとしてつくられた。普通1kg纖維素に2—2.5kg無水醋酸、3—4kg氷醋酸、70—100gr濃硫酸(66°Be')、にて行はれる。

第二次アセテートにするには水又は水と醋酸の混合を加へてすべての無水醋酸にする、そして常温或は加熱して放置する。

H_2SO_4 の外にも他の酸、酸性鹽例へば NaHSO_4 等、更に中性鹽、殊に強き酸と弱い鹽基との鹽が propose されて居る、これは皆實際的には考慮の價值なし、たゞ Chlorzink の場合は學究的方面に寄與する所大である。

Meermeim 等の研究によれば ZnCl_2 , MgCl_2 等は醋酸と強い Komplex 酸をつくり、その解離度は強無機酸のそれに匹敵するもの也。

即ち次の如くなる、 $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Zn} \cdot \text{COR} \right] \text{H}$

H_2SO_4 を用ひて行ふときの危険は即ち醋酸化の外にアセトリシスの起ることであるが、上から見て、鹽の場合でも避けられぬことが分る、弱い接觸劑ならば作用時間を永くし、高い温度にしなければ間に合はぬから結局やはりアセトリシスの危険はあるのである。

アセトリシスに於ては吾人は無水醋酸と硫酸アセチルブロマイドと HBr 等により Cellulose 又はアセチルセルローズが分解するのを知つて居る、即ち酸素橋 (Sauerstoff-brücke) に於て分裂が起り、その際自由になつた OHgroup アセチリールされるのである、従つてこの場合は加水分解に於ける如く水でなく醋酸がひつゞくのである。

Acetolyse に於て如何なる生成物があるが、即ち多少は工業的に用ふるアセテート中にある不純物は何であるかと云ふ問題は未だ一致した解決に到らないのである。

セルローズ構造として鎖状形狀を考へて居る、Ost 等によると、アセトリシスに於ては階段的より短い鎖となつて行く、先づ第一として所謂セルローズ、デキストリン、End-product としては簡單なる糖類、オクタアセチルセルローズ、ペンタアセチルグルコース、イソセロビオーズアセテート、等なりと云つて居る。

Ost によると、アセチルセルローズの粘度は、醋酸化の際に起つたアセトリシスの分解と大なる關係ありとしてゐる、この考へには Kurt Hess は反對を稱へて、彼 Hess によると無水醋酸と硫酸によるアセトリシスに於ては二つ以上の glucose-group をもたぬ簡單なる糖類のアセテートのみが生じると、即ち Hexacetylbiolan, オクタアセチル、セロビオーズ、自由のアルデハイド

group をもつたるある Hexosan のペンダアセテート及びペンタアセチルグルコースで、所謂デキストリンアセテートは醋酸纖維素と糖類のアセテートの混合であると云ふ何となればこのデキストリンアセテートを有機溶劑にとかして繰返し沈澱せしめて糖類アセテートを除去したる後、Celluloseacetat を得た、それは triacetat と化學的に同一であり、それを注意深く鹼化して再生したるものを銅アンモニア溶液にとかしてその Drehwert (Rotatory Power) を測定すると純セルローズのそれと全く同一であつた、

純粹にした化學的に同一のアセテートがその粘度及び他の物理的性質に於て異なるのは各異なれる粒子の大きさによると考へる、これ Ost と異なる所也、セルローズの醋酸化に關する最近の特許に於て、殆んど H_2SO_4 接觸劑として與つて居る、そして Eichengrim と Becker の根本的方法と異なる所はたゞセルローズの前處理によりてその反應能力をよと大にせんとしたるのみなり、即ち醋酸化時間の短縮、Temp をより低くする。

無水醋酸を儉約する、 H_2SO_4 の少量にて不安定なるサルフォアセテートの生成を僅少ならしむるにあるのである、前處理は特殊の化學試薬により、行ふか或は又豫め一定の醋酸化液にて大體を處理して置くかにある。酸によつて所謂ハイドロセルローズに對する前處理は最も多い方法で Lederer (1899) Landsberg (1901) のパテントもこの考へによるものなり。この方法は然し今日是用ひられない。

何となれば、Hydro-Cellulose は不變化セルローズよりも容易に醋酸化は出来るが然し餘りに低い粘度の醋酸纖維素を得るから、Schwalbe は酸處理が Zellulose 自身に化學變化を起さなくともエセテル化を容易にすると云つて居る、これは Fibre の Micell のゆるむこと即ち膨化にもとづくものである。

往々にして世人は不變化のセルローズを醋酸化すると Hydro-Cellulose のアセテートが出来ると考へて居る、これは K. Hess 等により、銅アンモニア溶液中の Drehwert の測定によりアセテートのセルローズ部は不變化セ

ルローズなりと云はれて居る。

次に Primäre アセテートから Sekundäre アセテートへの變換につきて述べよう。

クロ、フォルム可溶の第一次アセテートが加水分解又は水和作用によつてアセトン可溶になる原因は屢々論ぜられたるも未だ一致を見ず。

Miles と Fr. Bayer 許特に於ては水和作用により説明し居るも水の結合する方法については詳解して居ない。

H₂SO₄ を含む醋酸にて熱するとき、アセトン可溶になり行き、この際一定の値がないとは云へ、醋酸價がある範圍内に(50.9—57.6%)に降るものである。

この醋酸の分離が單にアセトンに可溶なるに本質的に必要なるや否やは瞭然ならず。

1917 年に Knoevenagel はアセトンに可溶なることは醋酸の分離なしで醋酸、ベンツオール、等にて heat して水の全く存在せぬ場合に 100°C をこえと Aceton に可溶になる、そしてこの可溶なることは Cellulose 分子中の所謂分子内異動により即ち Gsomerie にもとづくとし、これは Ost により反射せられたが、1927 に Rringsheim 等に再び賛成された、そしてアセトンにとけるのは粒子の縮小によるとした、そして tri-acetat をとかしたるナフタリン中又は他の高い沸點をもつ有機溶剤にて heat したるに、醋酸價は變化せざるにも拘らず 100% アセトン可溶なりき。1927 に Schultze と Hess は Pringsheim の實驗を行ひ、2—4% の醋酸分離を認めた、そしてその生成物は工業的 Cellite とは反對に Benzol と Alcohol の等量混合物に殆んど溶けなかつた、1928 に Pringsheim と Schapiro は tri-acetat をクロ、ホルムにとかし、ベンツオールサルフォン酸と處理して、鹼化なしでアセトン可溶性を得んとしたがよい Film をつくる能力をもつものは工業的 Cellite の醋酸價とは殆んど異らざりき、アセトン可溶になることが醋酸の分離によるのではなく他の原因によると云ふ解釋に對して今日の所異論なき實驗方法なし。

今日一般にクロ、ホルム可溶の第一次アセテートがアセトン可溶の第二次アセテートに變換して行く際に粒子

の縮小があると考へられて居る。

粒子大小の Kriterium として粘度測定が用ひられる。

然し粘度と粒子大小の間には數學的關係なく、粘度は粒子の形、大小の外なほ他の因子により支配されて居る。

普通コロイドゾルに用ひられる方法は眞の粘度を表はさず、Elastizität がある役割を演じて居る、複雑なる物理的性質が入りこんで居る。

故に擴散方法にて tri-アセテート、及び Cellite を同じ溶剤にとかして(例へば Methyl-formiate) その粒子大きさを比較せんとした、所がその大きさに變化が認められなかつた。

これは Werner 及び Engelmann(1929)によりても認められた、又彼等は醋酸の分離することはアセトン可溶になるに本質的に必要條件なりと考へた。

Highfield (1926) は硝酸纖維素の混合溶剤にとかしたものの粘度を測定して纖維素エステルに對するある液又はある混合液の溶解能力はその液及び纖維素エステル粒子の極性とに關係ありとした。

OH group の自由になることが増加すれば Polar 溶剤(例へばアセトン)にとける様になり非 Polar 溶剤にとけるのは減じて来る。

次に醋酸絹絲工業の經濟的問題で擧げる可きものは

- (1) 醋酸化液中の醋酸を更によく回収すること
- (2) 紡絲に於て使用する溶剤を更によく回収することである。

醋酸化液からは醋酸セルローズは水中に入れることにより沈澱せしめる、この際水は約10%の醋酸を含むことになる、これは木材中より得るときと同じ方法にて濃くする方法がある、例へば Ca-アセテートとしてとる方法の如し、又溶剤にて Extract する新らしき方法あり。

醋酸絲の紡絲は濕式及び乾式あり。

Lustron Co. 及び Conrtaulds が濕式であり他は皆乾式である。

乾式は硝酸絲のそれと殆ど同じで Bonifé(1921)の特許主なるものなり。

これは垂直に上から下に引つばつて、下をら暖い空氣

を流すなり、紡絲液の濃度は 20—25% なり、故に醋酸絲の 4—5 倍の溶剤が必要である。

一般にアセトン-アルコールを用ふ。故に醋酸絲の合理的製造は溶剤の 90—95% の回収によりて初めて可能なるものなり。その主なる方法は次の如し。

Comp. Générale Brégéat ……クレゾール法

Bayer 法……………活性炭素法

Silica Gel Corp. ……………Silica-Gel 法

紡絲と絲との性質との關係は密接である。

紡絲室の溫度により絲の切斷面形を、又はその表面をかへることが出来る。

絲の切斷面の形は光澤及び被覆力又は染色性質に影響する。1925—1926 にわたりたる Herzog の醋酸絲の顯微鏡的探究あり。

最後に染色につきて述べよう。醋酸絲の膨化能力を大にして染色を強めんとために吾人は二つの道を見るのである。

第一はアルカリで前處理するか又は染色バスにアルカリを加へて、絲の表面だけ鹼化せしむる方法、此際中性鹽は加へることも加へないこともある。之は残念乍ら其光澤、耐火性を傷つけることあり又均一に Saponify すること困難なり、これは染色にむらが出る原因になる。

第二は膨化劑にて前處理する方法、この方法は工業的に成功せず。

Clavel は(1920)は有機酸の存在にて多量の鹽を含む染料溶液の使用法を發明した、この際保護コロイドを加へたり、又加へぬ時もある。そして染料にはサルホオ Group のない、Hydroxyl-, Amino-, Imino-Nitro-, Nitrose-, Acidylamino-, Azo-等を保有するがよい。

Clavel は醋酸絲と染料が化學的に結合すると解釋して居るがこれは Kartaschoff, Meyer, Schuster, (1925) Bülow (1928)等によりて反對されて居る、これ等の人々は染料のひつつくの溶解現象とみて居る、然し Clavel の研究により醋酸絹絲染色の進む可き道が示されてた。

第一に醋酸絹絲に特別の染料を發見すること。即ち今日知られたる染料中より又は British Dyestuff Corp の Ionamine の如き新染料の發明によるか。

第二として、補助物質を加へることによりて特別の染色方法を考へ出すかにある、これは大抵 Metall-salt (Celloxan, Acetan, Acetanol 等)を用ひる、これら鹽は水溶液中より鹽基性染料をとることを容易ならしむるなり。

最後に水にとけぬ Azo-化合物、アンスラセン誘導體をターキー rotöl, 酸化 Ricinusöl 等により Emulsion としてこれで染色する Dispersol 法の發達も期待すべき價值がある。

Papier-Fabrikant Heft 1. 1930. (—8.)

(昭和5年2月9日受理)