(昭和30年10月28日受理)

ビスコースに関する研究

第20報 エマルジョン硫化における繊維素の溶解

慶応大学工学部応用化学科 藤井 光雄・小谷 卓也
舟 津 和 夫

STUDIES ON VISCOSE. (XX) THE DISSOLUTION OF CELLULOSE FIBERS BY EMULSION XANTHATION

By Mitsuo Fujii, Takuya Kotani and Kazuo Funatsu

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio Univ., No. 794 Koganei-machi, Kitatama-gun, Tokyo, Japan)

Investigations were made on the dissolution rate of rayon pulp fibers, original and degraded, and the amount of amorphous regions in undissolved fibers in emulsion xanthation. The dissolution process of fibers was also observed microscopically.

The results are as follows:

- The lower the degree of polymerization is, the higher the rate of dissolution becomes, and the range of optimum alkali concentration for dissolution becomes wide.
- The amount of amorphous regions in undissolved fibers increases during xanthation, and is maximum when alkali concentration is about 10%.
- Although xanthation reaction occurs only at the contact points of CS₂ droplets with fibers, occasional contacts are sufficient for the progress of xanthation. For this reason viscose-formation by simultaneous reaction in emulsion form takes place.

(Received 28. 10. 1955)

結 言

繊維素、苛性ソーダおよび二硫化炭素の3者を同時に反応させることによりビスコースを作成する方法について著者(藤井)は昭和22年に繊維学会¹⁾において報告し、反応温度と苛性ソーダ濃度の関係を適当に組合せることによりビスコース化を行い得ることを明らかにした。その後 Samuelson²⁾によりエマルジョン硫化法として報告があり、現在に至るまで各研究者により若干の研究が発表されている。

3者を同時に反応させる方法として当然振盪、攪拌または表面活性剤の使用などにより二硫化炭素を乳化状態に保持することになるのであるが、これは全体を均一に反応させ、かつ反応を速やかに行うために効果があるが、本質的には3者の反応はその共存点において行われるものであって、二硫化炭素が乳化状態にある必要はない。したがって著者は同時反応と称する方が本質的に正しいものと考え、実際には二硫化炭

素をエマルジョンとして反応を行わせることになるのであるから、外見上の名称ではあるがエマルジョン硫化と称した方が概念が得やすいかも知れない。

さて著者(藤井)は前述の繊維学会における報告に引きつづいて、綿リンターを用いて同時反応を行う場合のアルカリ濃度と反応温度との関係について報告³⁾したが、本研究においては主としてレーヨンパルプを用い、その溶解状態、非結晶領域量の変化、試料の重合度の影響などを調べ、なお顕微鏡による繊維の分散溶解過程の観察をも行った。

実 験 方 法

実験方法はリンターの場合⁴⁾と同様にした。すなわち繊維素試料1g、苛性ソーダ水溶液100ml、CS₂10mlを混じ、振盪しつつ所定温度で反応を行った。反応途中における残存繊維の非結晶領域量の測定は100°Cにおいて1gの試料を100mlの2.5N塩酸で処理し、処理時間に対する重量減を求め、グラフを外挿する方法

によって行った。実験結果は全般的にみて小さい値のようにも思われるが、実験法および外挿を一定としたものであるから、相対的には正しく相互の関係を示しているものと考えられる。

重合度は Mitchell⁷⁾ 等の方法による硝酸繊維素法により Schultz の式から計算した。

またビスコース化の状態については凹部を有するデッキグラスを用い苛性ソーダ水溶液中に浸した単繊維に油滴状二硫化炭素を接触させて顕微鏡によって観察した。すなわちエマルジョン硫化は局部的にみれば実験結果に掲げた写真でも明かなごとく、極めて不均一な反応系であるのである、したがって繊維の分散溶解が如何なる過程で進行するかということは興味のある問題である。

実験結果

(1) 苛性ソーダ濃度について

各種濃度の苛性ソーダ溶液を用いて、20°C におけるレーヨンパルプの溶解状態を測定した結果を第 1, 2 図に示す。この結果はリンターの場合⁴⁾と最適アルカリ濃度は同様であることを示している。パルプの苛性ソーダ溶液のみに対する溶解量 (20°C) は第 3 図に示す如くであってアルカリ濃度 10% 附近に極大値があり、処理時間 120 分で約 15% 溶解している、濃度 14% (最適アルカリ濃度) では 120 分で約 10% 程溶解する (リンターの場合はほとんど溶解しない)。

(2) 重合度の影響について

次に述べる方法により重合度の異なる繊維素試料を作成した。すなわち常法によりビスコース用アルカリ織

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

維素を作成し、熟成に附し、種々な熟成時間毎に水洗し、再生繊維素を作った。かくの如き解重合法を採用したのは著者 (藤井) の原料繊維素の重合度とビスコース法レーヨンの強度の関係の研究⁸⁾に採用した方針と同一であって、再生のときの水洗過程においてアルカリによる処理が必然的に伴うために、かなり多くのアルカリ可溶部分の除去が同時に行われ、 α 繊維素含有量の多い試料を作り得るためである。

重合度の異なる多くの試料を作成したが、これを使った実験結果の 2, 3 を示せば、第 4 図は DP330, α 繊維素 94.1% のものを 20°C で反応させた場合、第 5 図は同じものを 35°C で反応させた場合であり、第 6 図は DP 290, α 繊維素 92.6% のものを 35°C で反応させた場合の結果である。また解重合試料がビスコース化し 80% 溶解する時間をアルカリ濃度を 12% (14% では溶解速度が大きく測定困難) の場合について測定した結果を第 1 表に示す。すなわち重合度の低い程溶解速度が大きいことが判る。

Fig. 4

Fig. 5

第 1 表

DP	80%溶解時間
820	75分
330	40
290	35
210	22

(反応温度 35°C)

ビスコース法スフを試料とした場合の結果の一例は第7図の如くである。これはDP 340のものの場合で、反応温度20°Cの例である、35°Cのとき(図省略)は一層ビスコース化が迅速である。類似重合度の解重合パルプ(第4, 5図)に比べると最適アルカリ濃度の範囲が広がっている。

Fig. 6

Fig. 7

(3) 未溶解繊維の非結晶領域量

種々な反応時間毎に未溶解繊維を捕集し、その非結晶領域量を測定した結果を第8, 9図に示す。第9図で苛性ソーダ濃度が10%附近に極大点が認められる。また反応時間が長い場合、換言すれば溶解が進むにつれて未溶解繊維の非結晶領域は大きくなっていることが第8図でよく判る、ただしアルカリのみの場合やビスコース化のほとんど起らないアルカリ濃度が30%と6%の場合には反応時間に対して非結晶領域は変化していない。

(4) 繊維の分散過程

綿の単繊維の分散過程を苛性ソーダ濃度14%の場合

Fig. 8

Fig. 9

合について室温で観察した結果は次の如くであった。

(i) 油滴状二硫化炭素と繊維とが接触しないかぎり反応は起らない (第10図A)。ただし接触は継続的でなく、断続的でも硫化はよく進行する。

(ii) 繊維と油滴状二硫化炭素とが接触すると直ちにこの部分より繊維の膨潤 (もちろんアルカリによる膨潤は始めから起っている) が始る (第10図B1)。

Fig. 10

時間が経つにつれて、二硫化炭素との接触部で始った膨潤は著しくなるとともに漸次繊維軸方向にも若干進行していく (第10図B1, B2, B3, B4, B5)。この状態を写真に撮影したものが第11, 12, 13図である。観察において膨潤の進行するにつれておこる繊維の屈伸、解撚転や油滴状二硫化炭素の合一などにより、繊

Fig. 11 5 min Xanthation

Fig. 12 20min Xanthation

Fig. 13 30min Xanthation

維に対して一定位置に二硫化炭素の油滴を保持することと困難が伴うこともあった（レーヨンの場合にはこの困難は少ない）。

二硫化炭素油滴との接触は継続的に固定していても、時々触れ合うのみでも反応がよく進行することが認められたが、このことはエマルジョン状二硫化炭素により同時反応が進行する基本となるものである。

考 察

以上はレーヨンパルプがエマルジョン硫化、換言すれば同時反応によってビスコース化する状況を主として研究したもので、基本的には既報の綿リントーの場合⁴⁾と類似した結果となっているが、全般的には反応が迅速に進行する。第1, 2図で明らかな如く、反応温度が20°Cのときの最適アルカリ濃度は14%附近であって、綿リントーの場合と同様であるが、100%溶解所要時間がリントーのときは約120分⁴⁾であったが、レーヨンパルプでは80分となっている。

パルプはリントーに比してアルカリ可溶性成分が多く含まれ、第3図に示す如くで、リントーの場合の如く無視⁴⁾することはできない。リントーはアルカリが10%のときはほとんどビスコース化しなかったが、パルプのときはこの濃度でアルカリ溶解量が最大となる関係もあって、10%のアルカリでも約120分後には、100%近く溶解している。すなわちリントーのときには最適アルカリ濃度の範囲は極めて狭少であったが、パルプの場合にはやや範囲が広がっている。なお後述する、スフまたは解重合パルプの場合にはさらに範囲が広がっている（第4～7図）。

以上のことは他の多くの繊維素の化学反応の場合においてリントーよりパルプなどの方が化学反応速度が大きいという結果がしばしば得られていることから類推して解釈してよいと思われる。

重合度の影響については、本研究の如き解重合法によって作成した試料は反応性に富むものであるから、重合度の低いもの程反応速度が増し、第4～6図ならびに第1表の如き結果が得られたことは首肯することができる。

未溶解繊維の非結晶領域量については次の如く考察される。

繊維素繊維の反応活性は非結晶部分において大きいものであるから、同時反応はまずこの部分より始まると考えられる、本研究の如き反応方法においてはパル

プ中のアルカリ可溶性部分の溶解除去も行われるから、結局繊維の溶解はアルカリに対する溶解と硫化反応の進行による溶解とを総合したものとなる。

反応過程における未反応繊維の非結晶領域量について考えると、易反応性のこの部分が溶解除去されやすいから、非結晶領域量は減少するが、一方アルカリの存在による繊維の膨潤ならびに硫化の進行による結晶領域の崩壊（例えば前田氏の研究⁷⁾）のため非結晶領域が増大する。アルカリによる非結晶領域の溶解には限度があるので、反応の比較的初期以外は硫化の進行に基づく溶解が主となるものと考えられる。したがって第9図にみられる如く、アルカリ溶解性が最大で膨潤度も最大に近い10%アルカリの場合において非結晶領域が最大となっている。そして硫化の進行とともに非結晶領域量が増大していくのは、反応により結晶部分が崩壊して生ずるアルカリには溶解するに至らない非結晶領域の増大によるものであろう。このことは第8図に示した10%アルカリのみの場合や、二硫化炭素が存在しても硫化の起らない30%アルカリの場合には反応時間が経過しても非結晶領域量は反応直後と少しも変わらず一定であることから推定される。6%アルカリの場合に曲線の傾斜が極めてゆるやかであることも同様に不完全硫化に基づくものである。

以上のことは第9図によっても明らかで、膨潤、溶解の甚だしい10%アルカリのときに非結晶領域量が極大となり、しかもこの前後のアルカリ濃度においても反応時間が経つにつれて非結晶領域量が大きくなっていくこと（曲線が上方に移行する）などからも推察できる。なお同時反応を行うのと同様な方法で二硫化炭素を加えずアルカリのみを用いてパルプのアルカリ濃度と溶解量とのグラフ（第3図）の形状と第9図の形状とが極めてよく類似していることも上述の見解を立証しているものと考えられる。

顕微鏡による繊維が分散溶解していく過程の観察において、油滴状二硫化炭素と繊維が近接していても、相互に接触がない限り反応が起らないことは既報⁴⁾において述べた如く、苛性ソーダと二硫化炭素との反応生成物は硫化反応を起さず、反応が行われるためには遊離二硫化炭素の存在を必要とすることから証明される。

二硫化炭素が接触して存在すると、直ちにその部分より膨潤が甚だしくなり、通常の膨潤溶解の経過（球状膨潤など）をたどり、次第に分散溶解していく。接

触部に始まった膨潤は繊維軸方向に若干伝播進行するが、これは膨潤部の内部にて反応が進行するためと考えられる(第10図B1→B2→B3)。すなわち通常の硫化法において二硫化炭素がアルカリ繊維素の中に拡散滲透することによって反応が進行し、かつ極めて短時間の硫化により、繊維は著しい膨潤をなすようになるのであるが⁸⁾、本研究の如き硫化法の場合においてもこの点は同様であると考えられ、繊維の外側の二硫化炭素が存在していない場所から硫化が行われるためとは考えられない。

油滴状の二硫化炭素が接触すると可なり速やかにその部分で硫化反応が起る、したがって硫化の進行には二硫化炭素が常時接触している必要はない、このことはエマルジョン法により同時反応が可能であることの根本的理由となるものである。

総 括

(1) 同時反応とエマルジョン硫化との関係について説明した。

(2) レーヨンバルプの場合における反応状態を研究し、アルカリ濃度、重合度などの影響を調べ、リント

ーの反応と比較した。

(3) 反応過程の未溶解繊維の非結晶領域を測定し、この値について考察した。

(4) 油滴状二硫化炭素と繊維との反応状況を顕微鏡により観察し、反応が行われるためには二硫化炭素が繊維に接触する必要があることを明らかにした。

附 記

顕微鏡写真撮影については原 淳君の熱心な協力を得、また研究費は文部省科学研究費によった、ここに附記して深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 藤井光雄; 繊維学会年会(昭22. 5. 10)
- 2) O. Samuelson, *Svensk. Kem. Tid.*, 61, 79 (1949); *C. A.* 43, 9436.
- 3) 藤井光雄, 鈴木昭三郎; 日化年会, 昭25. 4. 1
- 4) 藤井光雄, 鈴木昭三郎; 工化, 54, 417 (昭29)
- 5) W. J. Alexander and R. L. Mitchell; *Anal. Chem.*, 21, 1947 (1947)
- 6) 藤井光雄; 繊維工, 18, 445 (昭17)
- 7) 前田弘邦; 繊維学誌, 2, 8 (昭21)
- 8) 藤井光雄; 繊維学誌, 3, 67 (昭22)

イギリスにおける織物生産状況(週平均)

(単位 100万リニアヤード)

		1954	1955
フ	イ	5.40	5.34
ス	テ	5.30	4.50
フ	ラ	0.99	0.86
イ	メ	2.14	1.77
綿	ソ	0.06	0.06
	綿	38.11	32.79
	タ	1.14	1.14
	化	0.21	0.20
	綿		
計		53.34	46.65

(出所: British Man Made Fibres Federation)

イギリスにおける織物生産

(単位 1000万ヤード)

		タ イ ヤ 織 物	フィラメント織物	ス テ ー プ ル 織 物
1954	計	59,145	281,550	276,320
1955	1~3	15,715	72,250	62,455
	4~6	15,215	69,180	55,540
	7~9	14,000	61,715	45,185
	10	5,580	25,730	20,675

(出所: Skinners Silk and Rayon Record)