(昭和 30 年 12 月 19 日 受理)

酢酸繊維素の濾過性についての研究

(I) 一般的濾過挙動について

繊維工業試験所 石川左武郎・大 川 豊

STUDIES ON THE FILTERABILITY OF CELLULOSE ACETATE SOLUTION (I) GENERAL FILTERING BEHAVIOR OF CELLULOSE ACETATE SOLUTIONS

By Saburo Ishikawa and Yutaka Ōkawa

Generally high polymer solution indicate macroscopic heterogeneous dispersed state. The distribution of size of these undissolved gells and physico-chemical properties may be different. So when the dissolving properties of such solution are to be estimated from their filterability, it would more reasonable to deduce it from the change of filterability constant K obtained from several rather than just one filtering test. General filtering behavior of cellulose acetate solution by constant pressure filtering method with several filtering media is discussed in the paper.

(Received 19. 12. 1955)

1 緒 言

高分子溶液のマクロ的溶解状態の良否を判定する方法として、その溶液の濾過試験がしばしば利用されている。高分子溶液の濾過閉塞機構について理論的或いは実験的に取扱った報告は多数あるが、一般に Hermans および Bredeé 等¹⁾が提案した4つの濾過式のいずれかにみな包含されるようである。しかもこれら4つの閉塞機構はそれぞれ独立して起るものでなく、未分散物の多少²⁾や濾材の種類³⁾により異り、一般に濾過がある方法にて行われる場合ただ1個の濾過機構のみが適用されると考えることは正しくないことが指摘されている⁴⁾。

一般に未分散粒子の状態は極めて多様性であり、濾過後においても濾材または濾過圧力などの相違によって多少異なるも、なお、不均一な溶解状態が存続し、1回だけの濾過で均一安定な濾液が得られるとは考え難くかつ不安定な溶解を示すゲルが再凝集して再び濾過障害を起す原因となることも考えられる。酢酸繊維素の如く、反応が不均一相にて行われるため原料パルプの性質の差異とともに酢化条件、フレックスの沈殿乾燥条件などが互いに重なり合って、濾過障害を起すゲルの生起する原因は極めて複雑となり、それぞれの原因を別々に追跡することは極めて困難となることが想像される。

本報は酢酸繊維素の溶解状態を推定する目的で一般的な濾過挙動について検討した。

2 実 験

濾過装置——使用した装置は第1図の如くであり、アセトンの早期蒸発に伴う繊維素のゲル化による濾過障害および濾液の流出妨害を除くため濾材底面に漏斗状ガラスガイドを特に設けた。このことは少量の濾過試験には特に必要である。

Fig. 1 Filtering apparatus

溶解条件——溶剤として100%アセトンを使用し、
繊維素濃度は17%，溶解は40°Cにて20時間攪拌し
ながら行った。

濾材——次の3種を用いた。紡糸用口金——孔径
0.08mm, 500ホール, ネル——経糸20's, 46本/時密度,
緯糸10's, 38本/時密度およびゴーザミン

濾過試験——濾過は25°Cの水を循環せしめて恒温
にして行った。メスシリンダー内に最初の濾滴が落下
した時から5~10c. c. 宛濾液を得るに要する時間を恒
圧の下に測定した。濾過は濾液250c. c. を得るまで行
った。

3 実験結果

Hermans, Bredeé は濾過式として次の4式を示し
た。

完全閉塞型 $dV/dt = S_0 - kV$

ケーキ型 $1/2 kV = t/V - 1/S_0$

標準型 $kt = t/V - 1/S_0$

中間型 $kt = 1/S - 1/S_0$

濾過圧力を変化せしめた場合(150~600mmHg)の
各濾材の濾過挙動を示すと第2~5図の如くである。

ネル(4枚使用)——濾過の極く初期を除き、いず
れの濾過式もよく直線関係を示す。

ゴーザミン——標準型では大体直線関係を示すが、
完全閉塞型では高压側で直線からはずれ、ケーキ型も
同様であり、中間型では圧力の如何に拘わらず直線関
係は得られない。

紡糸用口金——全般的にゴーザミンと同様の傾向を
示すが、さらに顕著な変化を示す。

以上を示す如く酢酸纖維素もビスコースの場合と同
様に、濾過閉塞はただ一つの機構によるものでなく、
濾材により若干の差異はあるが、Cox, Mohny⁴⁾や

註 ○ 紡糸用口金 × ゴーザミン △ ネル

数字は3, 6は水銀柱 150, 300 及び 600 mm Hg を意味する

Voster⁵⁾などが述べている如く、数種の閉塞機構が同時に併発し、濾材が厚くなるほど閉塞機構は複雑となり、口金の場合低圧におけるほど単純化され、ゴーザミンは両者のほぼ中間的な挙動を示す。一般に濾材および圧力に関係なく標準型が最もよく適用され、完全閉塞型がこれに次いで適用できる。そこで濾過圧力の変化に伴う閉塞恒数の変化を求めると第1表の如くである。

第1表 濾材—濾圧—濾過恒数の関係 (標準型)

恒 数 (1/c.c.)	濾 圧 mmHg	濾 材		
		口 金	ゴーザミン	ネ ル
K	150	0.0063	0.0046	0.0015
	300	50	41	12
	600	43	38	11

この表に見る如く濾過圧力の増大につれてKは小さくなり、不完全な濾過が起っていることが予想される。

Lewis など⁶⁾は濾過速度が流動法則に従い、圧力に比例し、濾過抵抗に反比例しかつ濾塊抵抗が圧力および濾塊を通る濾液の線速度の指数函数に比例して変化すると仮定した場合、圧縮性均質沈澱濾過式として(1)式、圧縮性不均質沈澱濾過式として(2)または(3)式を得た。

$$(V/A)^2 = k't \quad (1)$$

$$P\theta / (V/A) = r''v\mu / 2 \cdot P^s \cdot (V/A) + r'\mu P^m \quad (2)$$

$$(V/A)^m = K \Delta P_c^n t \quad (3)$$

(3)式は恒圧濾過の場合(4)式となる。

$$(V/A)^m = K't \quad (4)$$

(1)式に実験結果を適用すると第6図の如くであり、直線関係は成立せず、沈澱は不均一であることを示す。(3)または(4)式より、第7図の如くmおよびnを求めると第2表の如くである。

第2表 m, n 恒 数

濾 材	口 金		ゴーザミン		ネ ル	
濾 圧 mmHg	m	n	m	n	m	n
150	1.39		1.32		1.15	
300	1.34	0.003	1.32	0.043	1.12	0.062
600	1.36		1.42		1.07	
平 均	1.36		1.32		1.10	

この表にみる如く、 $m < 2$, $n \ll 1$ で沈澱は不均質でかつ圧縮性が極めて大きいことを示している。

Fig. 6

Fig. 7

そこで濾圧が濾過効果に如何に影響するかをみるため最初それぞれ異った濾圧にて濾過した濾液を同一条件の下で再濾過し、Kの変化を求めると第3表の如くである。

第 3 表 濾過圧力と K_1K_2 との関係

第一回濾過	濾材	ゴ ー ザ ミ ン			ネ ル	
	濾 圧	300	500	700	300	600
	K_1	0.0014	0.0013	0.0012	0.0011 ₅	0.0010 ₇
第二回濾過	濾材	口 金			口 金	
	濾 圧	300	600	150	150	
	K_2	0.0050	0.0043	0.0005 ₁	0.0006 ₇	0.0008 ₇

第 4 表 試料による相違

第一回濾過	濾 材 濾 圧 K_1	No. A ゴ ー ザ ミ ン			No. B ゴ ー ザ ミ ン			No. C ゴ ー ザ ミ ン	
		300	500	700	300	500	700	300	500
		0.0014	0.0013	0.0012	0.004	0.0040	0.0029	0.0022	0.0021
第二回濾過	濾 材 濾 圧 K_2	口 金			口 金			口 金	
		150			150			150	
		0.0005 ₁	0.0006 ₇	0.0008 ₇	0.0006 ₇	0.0007 ₈	0.0007 ₇	0.0002 ₉	0.0004 ₀

この表にみる如く、濾圧が大なるほど 2 回目の K_2 が大きく現われ、濾過後もなお溶解不充分な粗大粒子が残っていることを示す。しかし 1 回目と 2 回目では K が約 1/10 程度に低下し、明に濾過効果が示されている。しかしネルの場合はゴーザミンの場合と異り、2 回目の K の変化が最初の濾圧の相違によって現われず、前者の濾過効果がすぐれていることを示す。

次に 別々に 作られた 3 種の 試料について、濾過効果は低い、 K の大きく現われやすいゴーザミンを用い、それぞれの圧力で濾過したものをさらに一定条件で再濾過した結果は第 4 表の如くである。

この表に見る如く、各試料とも同種の傾向を示すが、

Fig. 8 Distribution of gels in polymer solution

各試料間の相違が認められる。すなわち No. A は No. C より K_1 は小さいが、再濾過の際の K_2 は大きい。また No. B はいずれの試料よりも K_1, K_2 はともに大きい。このことは溶解状態が三者ともに異っていることを暗示するものである。

いま仮りに濾過障害を起すゲルの大きさおよびその量の分布状態が定性的に第 8 図の如く示され、この溶液を濾過すると点線の右部分のゲルが除去されるとする。1 回の濾過により No. 3 はゲルの大部分が除去されるが、 K_1 は大きく、No. 1 は K_1 は小さいが、未だ除き得ないゲルの量が相当あり、No. 2 は K_1 も大きくゲルの残存量も多い。この濾液を再濾過すると No. 3 は K_2 が非常に小さく低下するが、No. 1, 2 は未だかなり大きい K_2 を示すものと想像される。このことは K_1 だけの大小で溶解状態を推定することが困難であり、数回の濾過の繰返しによる K の変化状態がむしろ重要なのではないかと考えられる。このことを上記 3 種の試料について考えてみると、No. C は No. 3 に相当するものと考えられ、紡糸試験においても糸切れが少ないが、No. B は No. 2 に相当するものと考えられ、紡糸の際糸切れが甚しかったことから推定される。

4 結 論

酢酸繊維素溶液の濾過挙動を検討した。一般にビスコースの場合と同様の濾過挙動を示し、未分散ゲルは

不均一で圧縮されやすく、濾過閉塞機構は複雑であり、数種の閉塞機構が併行して起っているものと考えられる。高分子溶液の溶解状態は極めて不均一であり、濾過閉塞恒数よりこれを推定する場合、1回だけの濾過試験結果からこれを行うことは不充分であり、正確を期し難いと思われる。

文 献

- 1) P. H. Hermans and Bredeé; *J. Soc. Chem. Ind.*, 55, 1 (1936)

- 2) 向山氏; 東洋レ集報, 3, 39 (1948)
- 3) 滝沢氏等; 本誌, 9, 164 (1954)
- 4) L. A. Cox, W. K. Mohny; *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1798 (1953)
- 5) H. L. Voster; *Svensk Papperstidn.*, 57, (1954)
- 6) W. K. Lewis; W. H. Walker; *Prin. Chem. Eng.*, p. 346 (1937)

終りに御懇切なる御指導賜りました東工大前田教授、当所万木課長に深謝す。

リグニン化学討論会講演募集

リグニンの化学及びその応用についての総合的な討論会を開きたいと思いますので、下記により講演を募集します。

期 日 11月12日(月)

場 所 綿業会館 5階ホール

(大阪市東区備後町3の8)

講演申込締切 8月25日

講演要旨締切 9月30日

申 込 先 大阪市都島区東野田町9

大阪大学工学部 八 浜 義 和 宛

申込について

- 1) 講演内容は総合的なものとし、一部既発表の内容を含めて差支えありません。
- 2) 講演時間は約20~30分を基準とします。
- 3) 申込には題名、氏名(講演者に○印)、所属機関、所要時間等を明記して下さい。
- 4) 講演の順序、時間の割当等は世話人に御一任願います。

高分子と水に関する討論会

日 時 昭和31年11月2日(金)

場 所 東京大学(予定)

申 込 要 領 研究題目・研究者名・同勤務先・連絡先・講演希望時間を明記の上お申込下さい。締切期日は昭和31年8月31日。

なお講演要旨は1000字以内におまとめの上9月30日までに必ず御送り下さい。

共 催 日本物理学会、日本木材学会、紙パルプ技術協会、日本化学会、電気学会東京支部、高分子学会、繊維学会