(昭和 34 年 6 月 16 日 受理)

カルボキシメチル基を含有するビスコースレーヨンの研究

興国人網パルプ株式会社 是 松 幹 雄
研 究 部

STUDIES ON VISCOSE RAYON CONTAINING CARBOXYMETHYL RESIDUE

By Mikio Korematsu

(Research Dept., Kokoku Rayon and Pulp Co., Saeki, Oita Prefecture, Japan)

Alkali cellulose was treated with sodium monochloroacetate in Werner shredder and ageing vessel. After xanthation, it was dissolved and spun by normal process, and there were no apparent difficulties. γ -value of carboxymethylated alkali cellulose was lower than in the normal one, but it can be dissolved easily by caustic soda.

Viscose rayon containing carboxymethyl residue has a few different mechanical properties from normal, but its Cu, Hg, and Al salts are resistant to fungi and have high wet strength.

(Received June 16, 1959)

1. 緒 言

Daul, Reinhardt, Reid は木綿織布をモノクロール酢酸の水溶液に浴せき、圧さくし、つぎに濃厚アルカリ水溶液に浸せき、圧さく、水洗することによつてカルボキシメチル（以下 CM と略）化している^{1,2)}。この織布は樹脂加工（尿素、メラミン系）に際し、内蔵する CM 基が酸性触媒として作用し、樹脂液に触媒を加える必要がなくなるばかりでなく、耐菌性と永久糊付けの効果とを保持しているといわれる。

著者は同法に従つて、ビスコース・レーヨンスターゲルの織布の CM 化を試みれたが繊維が膠着して困難であつた。あらかじめ CM 化した繊維素を普通のビスコースと類似の方法で、硫化、溶解、紡糸することができれば、繊維の中に均一に CM 基を含有する繊維が得られるものと予想され、Daul などの木綿織布と同様の効果が期待できるし、凝固再生過程の変化などから特異な微細構造を持ち、変つた機械的性質を持つのではないかと考えて本研究を行なつた。

繊維素エーテル類の硫化と紡糸とに関して 1941 年デュボン社が米国特許を得ているが³⁾、その詳細の報告はないようなので、製造過程を検討した結果の概要と得られた繊維の性質について簡単に報告する。

2. 実験方法

2.1. CM 化

モノクロール酢酸の結晶を乳鉢で微粉末とし、0~5°C に冷却した 35% カセイソーダの当量を加えてモノクロール酢酸ソーダのペーストを作つておく（中和熱によつ

て昇温するとグリコール酢酸になるおそれがあるので、冷却しながら注意して調製する必要がある。また毎回所要量を作る）。レーヨンパルプを 18% カセイソーダに浸せき、圧さくして得たアルカリセルロースをウェルナー型粉碎機の中で 30 分間粉碎し、更に粉碎を続けながら前記のモノクロール酢酸ソーダのペーストを 5 ないし 10 分間にわたつて均一に加える。そのまま粉碎混合を続け総計 60 分間粉碎を行なつて取り出し、引き続き老成と CM 化とを同時に進行させる。

2.2. 硫化、溶解、紡糸、精練

通常のアルカリセルロースとほぼ同様に硫化、溶解、紡糸精練して繊維とする。二硫化炭素はセルロースに対して 40% 又は 30% 重量使用し、ビスコース組成はセルロース 8%、カセイソーダ 6% に調整した。CM 化に際してモノクロール酢酸ソーダと当量のアルカリが消費されるので調製に注意しなければならない。

実験は 1 パッチ当りパルプ 5kg 仕込みの中実験プラントを使用した。

2.3. 分析法と試験法

CM 化置換度の分析

繊維素あるいはカルボキシメチルセルロースのカルボキシル基の定量には EDTA 法⁴⁾、Na 塩法⁵⁾などがあり、置換度の低いものには EDTA 法が適し、高いものには Na 塩法が適しているといわれる。本研究が得た代表的な数種の試料について EDTA 法と、以下に述べる逆滴定法とを比較したところ、良好に一致したので本研究では簡便のためすべて逆滴定法を採用した。

約 1g の試料をグラスフィルター (G-3) に採り、N/10 塩酸で洗浄し次に蒸留水で洗浄する。充分洗浄した試料

を恒量まで乾燥し、精秤後に共栓三角フラスコに移す。これに蒸留水 50 cc と N/10 カセイソーダ 5 cc とを入れ、密栓してよく振り、室温で12時間以上放置する。フェノールフタレインを指示薬として N/10 塩酸を中和点より約 0.1cc 過剰に加えてから 40~60°C に加温し、充分かくはんしつつ、N/10 カセイソーダで滴定する。

CM 化しない点だけが異なる同種の試料について上と同様に行ない、オキシセルロースのカルボキシル基を求めて、その差を CM 基とし、セルロースの基本分子 100 個当りの置換基の数を置換度 (以下 D.S. と略) とした。

ビスコース試験と糸質試験

組成、 η 値、熟成度、粘度、Kw などのビスコース試験は化繊協会法に従って行なつた。糸質試験は単繊維について引張強伸度、湿潤強伸度、結節強伸度、捲縮試験などを JIS 標準法で行なつた。

沃度吸着量試験

繊維素繊維の沃度吸着量と結晶化度との相関について Schwertassek⁶⁾ によつて提唱され、Hessler, Power によつて改良された⁷⁾。本研究では Hessler に従つて測定し、吸着された沃度のモル数をセルロースの 100 基本分子当りに計算して比較した。

埋没試験

CM 化されたビスコースレーヨンスフを対象と共に土中(赤土の多い畑)に埋没して2ヶ月後にその残留強伸度を測定して耐菌性の比較を行なつた。CM 基は予め各種の金属イオンを交換させておき、塩の種類による影響を見た。

3. 実験結果と考察

3.1. アルカリセルロースの CM 化

第1図は 18°C、25°C および 35°C の CM 化反応の進行を示している。第2図にはモノクロール酢酸ソーダの使用量を増加することによつて、CM 化置換度 (D.S.) とモノクロール酢酸ソーダの反応率とがどのように変化するかを示した。これらから明らかなように、アルカリセルロースは比較的容易に CM 化されるが、モノクロール酢酸の反応率は低く、せいぜい 40% にすぎない。多量にモノクロール酢酸ソーダを使うとかえつて D.S. は低下するが、これは CM 化の不均一に基づく溶解損失(分析前の精製)に起因しており、精製にメタノールを使用した場合は、このような低下は認められない。実用的な CM 化置換度としては4付近が限界であろう。

CM 化剤として専らモノクロール酢酸ソーダのペーストを用いたが、これは第1表に1例を示すように遊離酸を用いたり、あるいは過剰の NaOH を含むモノクロール酢酸ソーダを用いるとよい結果が得られなかつたから

Fig. 1. The effects of time and temperature on degree of substitution (mol/100 glucose units)

18 mol of sodium monochloroacetate were added to 100 glucose units of alkali cellulose.

Fig. 2. Relation of D.S. and reaction ratio to amounts of sodium monochloroacetate used. (35°C, 24 hr.)

第1表 CM 化剤と置換度 (D.S.) との関係
反応温度 35°C, 反応時間 24 時間

添加量 mol/100 CM 化 剤 グルコース	5.08	10.16
ClCH ₂ COOH	1.81	2.74
ClCH ₂ COONa	1.83	3.10
同上と更に当量の NaOH	0.02	0.42

である。

遊離酸の場合には使用量が増すにつれて定性的ではあるが不均一さの増加が認められ、アルセル中の NaOH も甚しく低下するため硫化工程の障害も増加した。過剰

の NaOH を用いるときは CM 化は進まず、殆んどすべての $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ は加水分解してグリコール酢酸になつてしまうものと思われる。

3.2. CM 化アルセルの硫化、溶解、熟成

CM 化されたアルカリセルロースを硫化溶解して普通ビスコースと比較した結果を第3図と第2表とに示した。

Fig. 3. Correlation between D.S. and γ -value, 2 hrs. after dissolving the cellulose into CS_2 38% (○) and 40% (●).

第2表 CM 化アルセルの硫化溶解によるビスコース

アルセル分析値		ビスコース分析値					
カルボキシル基 mmol/gr	D.S.	セル ロース	アル カリ	γ 値	Kw	未分散繊維	
						F ₁	F ₂
0.052	対照	8.28	6.13	47.9	167	330	990
0.065	対照	8.09	5.99	48.3	209	440	988
0.030	工場ビスコース	8.17	5.67	—	434	208	704
0.171	1.84	8.08	6.07	46.0	166	385	660
0.172	1.86	8.16	5.99	43.4	205	224	648
0.172	1.86	8.11	5.99	43.3	118	352	684
0.250	3.15	8.00	6.04	46.3	200	440	704
0.242	3.02	8.04	5.97	43.5	133	396	748
0.240	2.98	8.30	6.04	43.0	135	364	812
0.317	4.25	8.03	6.05	45.2	257	316	902
0.308	4.12	8.30	6.02	45.9	166	396	748

CM 化の進行にともなつて硫化度は低下する傾向を持つている（第3図には2系列について行なつた結果を示した。）が Kw, 未分散繊維に異常は認められない。粘度の時間による変化, ホッテンロート数の変化も調べた。粘度変化は対照と相違はないが, ホッテンロート数は対照に比較して高く, しかも時間による減少が小さい。これは CM 基によつてアルカリへの溶解性が高められているからであろう。

なお, 普通のビスコースにモノクロール酢酸ソーダを添加混合し熟成と同時に CM 基を導入することを試みたがセルロースザンテートになつてゐるためか, ビスコースは緑色を呈してゲル化した。再生後にカルボキシル基を測つたが, CM 化は起つていない。

3.3. 紡糸

凝固再生精練の過程で一部の CM 化された繊維素は凝固浴, 精練浴に溶解損失することが考えられる。第3表に種々の程度に CM 化したアルセルを硫化溶解した後に紡糸して CM 基の変化を調べた結果を挙げている。

第3表 紡糸工程での CM 基 (D.S.) の変化

アルカリ セルロース	再生繊維素	両者の差違
1.92	2.88	-0.91
2.86	4.00	-1.14
4.16	5.48	-1.32
0.22 _s (対照)*	0.22 _s *	0.00 ₂ *

凝固浴組成: 硫酸 120 g/l, 硫酸亜鉛 14 g/l, 硫酸ナトリウム 350 g/l, 浴温度 50°C

* 対照のみはカルボキシル基含量 mmol/g であらわした。

予想に反して紡出繊維の方が高い D.S. を持ち, その増加量も D.S. の高いアルセルの方が著しい。これは前にも述べたように CM 化が不均一なため, アルセルの表層が水溶性を呈するまでに部分的に高度に CM 化され, 精製損失が大きいのに對し, 硫化溶解されてから紡出された場合には CM 基が全体に均一に分散しているために溶解損失する量が少いと考えられる。

一鍾式の中実実験プラント紡糸機（各部分の様式寸法は工場現場と大差ない）を用いて 1.5 d (レギュラー), 2.5 d, 3 d, 10 d (クリンプ) を作つた。紡出原液, ノズル, 浴間緊張比, 浸せき長さなどを変えて約 50 種の試料を得た。

紡糸過程では CM 化ビスコースは良好な紡糸状態を示し, 高いドラフトで紡糸できたが, 得られた繊維は同条件下で作つた普通ビスコースに比較して, より低いドラフトで作られたような糸質すなわち伸度が大きく, 結節強度が高い結果を与えた。しかしながら, 普通ビスコースに比較して特に大きく変わったものではない。太いデニール (10 d) のものは特に好調に紡糸でき, 糸質も普通ビスコースのものよりよいようであつた。湿潤強度は予想外によく, 普通ビスコースに劣らないが, 冷アルカリに対する溶解度が増し, 洗たくに注意を要するであろう。

CM 基を持つた繊維を酸型にした後, 各種の金属イオンを 1 モル/l 含有する水溶液に浸せきし, 充分イオン交換してから取出し, 無塩水で洗浄し, 風乾して金属イオ

Fig. 4. Loss by solution in caustic soda at 25°C.

Fig. 5. Wet strength (○) of various salts of carboxymethylated viscose rayon (D.S.=4.25) and their residual strength (●) after buried in soil for 1 month.

Fig. 6. Correlation between carboxyl-content (mmol/g) and Iodine adsorption (mol/100 glucose units) at 25°C.

ンを含む繊維とした（塩の量は灰分より確認した）。この糸の湿潤強度を測定した結果と、同繊維を埋没して腐蝕せしめたものの強度変化を調べた結果とを第5図に示した。銅、水銀、アルミニウムは有効である（3dを使用）。

CM基を含有すれば凝固状態が異なり、繊維中の結晶領域は減少し、アクセシビリティは増加すると考えられ、第6図に示すようにカルボキシル基の増加にともなう吸着量が増加している。

4. 総 括

アルカリセルロースを老成と平行しつつCM化し、これを硫化、溶解、紡糸してCM化ビスコース・レーヨンを得た。この過程では普通のビスコースと比較して重大な困難はなかった。CM化されたアルセルの硫化度は低い、CM基によつてアルカリ易溶性になつていたのでKw、未分散繊維は大きくならないのであろう。

得られた繊維は普通ビスコースと大差ない機械的性質を持つており、吸着量は大きい。銅、水銀、アルミニウム塩にしたものは耐菌性を持ち、湿潤強度も向上する。

（樹脂加工性については別途に検討中である。また本方法によるときはビスコース中のCl⁻の増加を避けられない。従つて工業化に際しては凝固浴回収装置の鉛との関係を検討しなければならないのであろう。別途に調整されたアルカリ可溶性のCMCとビスコースとの混合紡糸の検討も残されていることを付記する。）

発表を許可された会社当局、御指導下さつた栗山捨三九州大学名誉教授、藤村敏一八代研究所長、実験を担当した犬東淳・松尾和人・大橋貞夫の諸氏に感謝します。

文 献

- 1) G. C. Daul, R. M. Reinhardt, J. D. Reid; *Text. Res. J.*, 17, 554 (1947), 18, 551 (1948), 20, 657 (1950), 22, 787, 792 (1952), 23, 719 (1953)
- 2) 同上; U. S. P. 2448153, U. S. P. 2495767, U. S. P. 2584114.
- 3) R. W. Maxwell; U. S. P. 2236544.
- 4) 祖父江 他; 工化, 57, 247 (1954)
- 5) A. Z. Conner, R. W. Eyles; *Anal. Chem.*, 22, 1129 (1950)
- 6) A. Schwertassek; *Faserforsch. u. Textiltech.* 3, 87 (1952), *Melliand Textilber.* 31, 764 (1950), 32, 460, 774 (1951)
- 7) C. E. Hessler, R. E. Power; *Text. Res. J.*, 24, 822 (1954)