(昭和39年11月2日, 14日受理)

ビスコース製造工程における硫化反応連続化に関する研究

第1報 シート状アルカリ繊維素の硫化反応に関する基礎研究

第2報 シート状硫化によるザンテートよりビスコースの製造
並びに紡糸試験鐘淵紡績株式会社 原 弘 道
総合研究所

ON THE STUDY OF THE CONTINUOUS XANTHATION IN VISCOSE PROCESS. PART 1. PART 2.

By Hiromichi Hara

(Kanegafuchi Spinning Co., Ltd. Textil Research Laboratory,
Miyakojima-ku, Osaka, Japan)

PART 1 BASIC STUDY OF XANTHATION OF ALKALI CELLULOSE SHEETS,

For the purpose of rationalization in viscose process, many suggestions for the continuous xanthation have been made, but they are not tested as yet on the industrial scale, because of the physical and mechanical difficulties. In the case of xanthation of the crumbed alkali-cellulose, especially the removal of the air contained and the decrease in volume are difficult problems.

The author investigated on xanthation of alkali-cellulose sheet and obtained the following results.

1. There is a little difference in the rate of xanthation between the crumbed alkali-cellulose and the sheet. In the case of xanthation with the constant volume of CS_2 under non-stirring condition, the alkali-cellulose sheet gives more clear viscose (containing less undissolved cellulose) than the crumbed.
2. At 50°C of xanthation temperature, 2.7 to 3.5 times of the press ratio of alkali-cellulose is suitable, preferably 2.7 to 3.0 times.
3. With higher degree of vacuum before xanthation, the rate of reactivity increases and the best result is obtainable at 700 mm-Hg.
4. The degradation of the degree of polymerization is proportionate to the reaction temperature and the existing oxygen volume.

(Received November 2, 1964)

PART 2 THE SPINNING TESTS OF VISCOSE OBTAINED BY SHEET-XANTHATION METHOD.

In the previous paper, it has been shown that there are little difference in xanthation between the crumbed alkali-cellulose and the sheet, furthermore the latter give the more clear viscose than the crumbed.

For the purpose of confirmation of the above-mentioned results, viscose obtained in the bench scale by sheet xanthation method was spun and examined in order to compare with the conventional viscose.

The following results were obtained:

- 1) Under the higher temperature control before xanthation, the undissolved cellulose in viscose increases, because the surface of alkali-cellulose sheet is dried.
- 2) The rate of xanthation slightly differs between the inside and the outside layer of the xanthated sheets.

- 3) The physical properties and the distribution of DP of the fiber obtained by sheet-xanthation method are almost the same as those by conventional method.

(Received November 14, 1964)

第1報 シート状アルカリ繊維素の硫化反応に関する基礎研究

I. ま え が き

ビスコースの製造工程を合理化する目的でビスコースの原液工程を連続化することが試みられているが、硫化工程の連続化のみは実施されていない。連続硫化法については多くの提案があるが、単なる構想の域を脱せずもちろんこの方法によってビスコースを作り紡糸した繊維について従来法と比較検討した報告はソ連のBA法を除いてはない^{1,2,3,4,5,6,7)}。これが実施されなかつた原因はクラム状アルカリ繊維素を連続的に硫化機へ充填し、硫化機からザンテートを連続して排出しようとする場合

- (1) クラム状アルカリ繊維素中の空気をいかにして追出すか。
- (2) 硫化反応の進行とともにアルカリ繊維素の体積が著しく変わる事。
- (3) 反応中にザンテートは粘稠性をまし、しかもかくはんすることによつて、ますますその傾向が大きくなる。

これらの問題をどのように解決するかにかかっている。

著者はもしシート状のままで硫化し、よいビスコースを得られるならば、この問題を容易に解決しようものと考え、まずシート状アルカリ繊維素についてその硫化条件を検討した。

II. 実験装置、実験方法並びに

ビスコース分析法

II-1 実験装置

容量500ccの広口瓶を使用し、この中に約10cm×15cmのシート状アルカリ繊維素2枚(約62g)を縦形に挿入した。

II-2 実験方法

使用したバルブはすべて国産の亜硫酸法バルブ(針葉樹材)で次の条件によつて老成アルカリ繊維素を製造した。

浸せき条件: 18% NaOH, 20°C, 1時間

圧さく倍率: 2.7倍

老成条件: 26°C 16時間

硫化反応は恒温水槽の温度を一定に規制し、常圧密栓のもとに反応瓶を30分間恒温槽に入れて温度を調整し、次に真空度700mmHgまで減圧し、二硫化炭素瓶

と接続する恒圧硫化法と、二硫化炭素を注入して硫化する標準硫化法を行なつた。反応終了後シート状ザンテートを取りだし、ジュースミキサーで約30秒粗砕してから、冷カセイソーダ液を加え、繊維素対アルカリの組成が6%:5%のビスコースをつくった。またこの溶解時間は原則として5分間とした。

II-3 ビスコース分析法

硫化反応の効果を確認するためビスコースの r 値、全反応二硫化炭素量、副反応二硫化炭素量、硫化反応率を次の方法で求め、別にビスコース中の未溶解繊維を測定した。またザンテートの重合度測定は硫化終了直後のザンテートを冷却した10% H_2SO_4 液中で解離しながら再生し、水洗、乾燥後、銅アンモニア液により測定した。

- 1) r 値: Bredeé 法⁸⁾
- 2) 全反応二硫化炭素量: Barthélemy および Williams 法⁹⁾の Na_2ZnO_2 により測定した。
- 3) 主反応硫化炭素量: r 値より次式により算出した
主反応 CS_2 量% = $(76/162) \times r$ 値
- 4) 副反応二硫化炭素量: 次式により算出した。
副反応 CS_2 量% = 全反応 CS_2 % - 主反応 CS_2 %
- 5) 二硫化炭素反応率
 CS_2 反応率% = $(\text{全反応 } CS_2 \text{ 量} / CS_2 \text{ 添加量}) \times 100$
- 6) 硫化反応効率:
反応効率% = $(\text{主反応 } CS_2 \text{ 量} / \text{全反応 } CS_2 \text{ 量}) \times 100$

III. 実験結果及び考察

III-1 反応温度の影響

シート状アルカリ繊維素の硫化工程をクラム状の場合と比較するため標準硫化法と恒圧硫化法を使用して、硫化温度を35°Cから50°Cの範囲で、また硫化時間はシート状の場合、35°Cでは30~120分、40°Cでは15~60分、50°Cでは10~45分、クラム状の場合、35°Cで30~240分、50°Cで15~180分の範囲でそれぞれの硫化反応をしらべ、第1表および第2表の結果を得た。

以上の結果から一定量の二硫化炭素を使用する標準硫化法ではシート状、クラム状のアルカリ繊維素の形態と反応量との相違はあまりなく、むしろシート状のほうが高い値を示している。しかし恒圧法硫化法の低温反応の場合にはシート状のほうが反応量が低くなっている。

硫化反応速度は主として二硫化炭素のアルカリ繊維素

Table 1. The Reactivity of Sheet Xanthation. (18.5% NaOH, 20°C, 1 hr, press ratio 2.7times)

Xanthation method	Temperature (°C)	Time (min)	r-Value	Principal reaction CS ₂ (%)	Side reaction CS ₂ (%)	Efficiency of xanthation (%)	Undissolved fiber		
							>3 mm	1-3 mm	<1 mm
Xanthation with CS ₂ 35% / α -cellulose	35	30	39.4	18.5	5.2	78.1	0	0	95
	35	60	50.6	23.8	6.9	77.5	0	0	24
	35	120	46.3	21.7	7.3	74.8	0	0	73
	50	10	44.2	20.7	5.3	79.6	—	—	—
	50	30	49.3	23.1	8.7	72.6	0	0	18
	50	45	44.2	20.7	9.7	68.1	0	9	27
Xanthation under constant pressure of CS ₂	35	30	36.6	17.2	5.4	76.1	30	115	238
	35	60	56.9	26.7	11.1	70.7	0	50	250
	35	120	74.0	34.7	11.2	75.6	0	7	107
	40	15	28.0	13.1	7.3	64.4	14	140	320
	40	30	54.5	25.6	10.4	71.1	18	54	129
	40	60	72.6	34.1	15.6	68.6	0	0	92
	50	10	45.4	21.3	6.8	75.8	0	16	520
	50	15	51.2	24.0	9.3	72.1	0	8	170
	50	30	70.0	32.8	12.2	72.9	0	21	42
	50	45	70.8	33.2	11.2	74.8	0	0	3

Table 2. The Reactivity of Conventional Method.

Xanthation method	Temperature (°C)	Time (min)	r-Value	Principal reaction CS ₂ (%)	Side reaction CS ₂ (%)	Efficiency of Xanthation (%)
Xanthation with CS ₂ 35%/ α -cellulose	35	60	49.1	23.0	6.6	77.7
	35	120	52.7	24.7	6.1	80.2
	35	180	51.3	24.1	8.6	73.8
	35	240	47.3	22.2	10.6	67.6
	50	30	34.6	16.2	8.1	66.8
	50	60	38.6	18.1	5.9	75.5
	50	120	27.1	12.7	11.2	53.4
	50	180	26.9	12.6	14.0	47.3
Xanthation under constant pressure of CS ₂	35	30	47.0	22.1	4.4	83.5
	35	60	69.7	32.7	10.9	75.1
	35	120	78.5	37.8	13.2	73.6
	50	15	59.0	27.7	9.9	73.7
	50	30	66.0	31.0	10.6	74.6
	50	60	58.5	27.5	22.2	55.3
	50	120	60.0	28.2	22.3	55.9

Table 3. The Variation of Temperature in Reaction.

	Temp. and time		Sheet xanthation		Conventional method	
			Beginning	End	Beginning	End
Xanthation with CS ₂ 35%/α-cellulose	35°C	40 min	34.7°C	39.0°C	34.0°C	40.0°C
	50°C	10 min	47.0	52.8	48.0	52.3
Xanthation under constant pressure of CS ₂	35°C	40 min	33.0°C	37.5°C	34.5°C	44.0°C
	50°C	10 min	46.5	54.0	48.0	57.0

内への滲透速度によつて支配される。それはアルカリ繊維素と二硫化炭素の反応速度が二硫化炭素のアルカリ繊維素内への滲透拡散速度に比して著しく大であるためであり、したがつてアルカリ繊維素の形態として見かけの反応表面積の小さいシート状の場合には二硫化炭素の滲透が遅くなると考えられるが、標準硫化法ではクラム状とほとんど差がなくむしろよい結果を示している、このような巨視的な2次元の表面積の差は実際の反応においてはほとんど問題にならないことがわかる。換言すれば二硫化炭素の滲透拡散速度に影響を及ぼす構造組織はこのような巨視的なものではなくて結晶領域の形態、大きさのようなもつと微細構造的なものであろうことが容易に推定され、巨視的構造因子はむしろ反応の均一化に大きな影響を及ぼすものと考えられる。標準硫化法の50°C反応ではクラム状が極端に悪くなつてゐるが、この実験は静置状態で行なつたためと考えられる。一般にク

ラム状硫化の場合、反応の進行と共にそのかさ高性は低下するが、シート状では本来の立体構造は何ら失われず、反応と共に格子間拡大が生じ厚さの方向に大きな膨潤が認められるので、むしろかさ高性は増加している。

恒圧法の低温反応でシート状硫化のほうが悪い結果が出ているのは器内反応温度の違いによるものと思われる。即ち第3表に示すように反応中の温度上昇は特に恒圧法のクラム状硫化の場合に大きい。これはシート状の場合には自由空間容積が大きいので気体の対流による熱伝導が起こりやすいが、クラム状の場合には起こり難く発生熱を保存する傾向にあるため、器内温度の上昇が大きくなり反応率を高めるものと考えられる。

この試験の結果、 r 価50のゼンテートを得られる硫化条件は、標準法で反応温度35°Cのとき45~50分、50°Cのときは約30分、恒圧法では35°Cで40分、40°Cで25分、50°Cでは10~12分であり、 r 価50前後

Table 4. The Relation Between the Press Ratio of Alkali-Cellulose and the Rate of Xanthation.

Press ratio time	Water content (%)	r -Value	Principal reaction CS ₂ (%)	Side reaction CS ₂ (%)	Efficiency of xanthation (%)	Undissolved fiber		
						>3 mm	1-3 mm	<1 mm
2.28	—	35.1	16.9	3.5	82.8	Innumerable		
2.46	50	39.7	18.6	6.2	75.0	Innumerable		
2.72	52	45.7	20.7	5.7	78.4	0	0	345
2.98	53	46.1	21.6	8.5	71.8	0	42	223
3.17	55	41.6	19.5	8.9	68.5	0	0	220
3.53	—	40.3	18.9	4.3	81.5	0	0	92
4.11	60	34.5	16.2	10.2	61.3	Innumerable		

Table 5. Influence of the Degree of Vacuum.
Xanthation under constant pressure of CS₂ 50°C×10 min

Degree of vacuum (mmHg)	r -Value	Principal reaction CS ₂ (%)	Side reaction CS ₂ (%)	Efficiency of xanthation (%)	Undissolved fibers		
					>3 mm	1-3 mm	<1 mm
400	13.9	6.5	0	100	Innumerable (jelly)		
500	24.6	11.5	5.1	69.3	Innumerable (jelly)		
600	38.6	18.1	5.7	76.1	0	0	1000
700	45.4	21.3	6.8	75.8	0	16	520
730	36.5	17.1	3.4	83.5	Innumerable		

Table 6. The Degradation of DP.
(Degree of vacuum 700 mmHg. Xanthation under constant pressure of CS₂)

Temp. of xanthation (°C)	DP after steeping	DP before xanthation	DP degradation	Time of xanthation (min)						
				10	20	30	45	60	90	120
35	862	771	91	—	—	695	—	658	680	686
40	862	747	115	—	681	—	672	—	687	—
50	862	703	159	645	—	660	657	661	—	—

のビスコースは1 mm以上の未溶解繊維はほとんど存在せず、汙過性良好なビスコースを得られる。

III-2 アルカリ繊維素の圧搾度と反応率との関係

岡、木村¹⁰⁾の報告からも明かなようにアルカリ繊維素の圧さく度はアルカリ繊維素の硫化反応に影響を及ぼす一つの要因をなしている。シート状硫化法ではアルカリ繊維素をクラム状に粉碎せずに硫化するので、従来の研究結果をそのまま使うことができないため、圧さく度を、2.3 倍から4 倍の範囲で変化し、圧さく度と硫化反応率の関係をしらべた。

アルカリ繊維素の製造および老成条件は前述の方法に従い、ただ圧さく条件は2.3 倍から4 倍の範囲にハンドプレスで圧さくし、硫化条件は恒圧法で 50°C、10 分間とした。その結果は第4 表のとおりである。

すなわちアルカリ繊維素の圧さく率を 2.7 ~ 3 倍、水分含有量が 52~53% の場合が反応は最もよく、副反応量は水分含有量の多いものほど多く生成する傾向を示した。これはクラム状の場合、低圧さくのアルカリ繊維素は副反応による消費の多い¹⁰⁾ことと同じ傾向を示している。一方シート状では圧さくの強化と共に反応性が悪くなるのはおそらくシートの緊度が高くなるので、二硫化炭素ガスのシート中への透過が悪くなるためと考えられ、圧さく率が2.7 倍以下、および 3.5 倍以上ではゼリー状のビスコースをうる圧さく許容限界は 2.7~3.5 倍であり、最適条件は 2.7~3.0 倍であつた。

III-3 反応前の真空度の影響

硫化反応の際の真空度と反応量の関係をしらべるため真空度を 400~730 mmHg の範囲で変化させ 50°C、10 分間、恒圧法で硫化した。その結果は第5 表のように反応前の真空度が大になるほど反応量は大きくなっているが、700 mmHg を超えるとかえつて低下する傾向を示した。

これは真空度が大きくなるほど、反応器内の二硫化炭素の分圧が高くなるので反応速度は上がるが、脱気時の器内温度低下は真空度が大なるほど大きいので、両方の効果からこのような結果が得られたと考えられる。特に 730 mmHg の場合、温度低下がはなはだしいのは長時間脱気したためであろう。硫化反応効率は 400 mmHg の場合を除いて真空度が大きいほど向上している。またザンテートの

溶解性は真空度 600~700 mmHg の範囲が未溶解繊維が少なく、500 mmHg 以下および 730 mmHg の場合はゼリー状のビスコースとなつた。

III-4 硫化反応中の重合度変化

無老成のシート状アルカリ繊維素を試料とし、恒圧硫化法で硫化し硫化条件と重合度低下の関係をしらべた。その結果は第6 表のようである。

すなわち常圧空気存在化における温度調整中の重合度低下は保持温度と全く直線関係を示し、温度の高い場合のほうが低い場合よりもその低下度は大きい。また温度

Fig. 1. Degradation in Temperature Control before Xanthation and in Xanthation.

Table 7. Relation Between DP-Degradation and the Degree of Vacuum.

Degree of vacuum 700 mm-Hg
Xanthation under constant pressure of CS₂
Xanthation 50°C×10 min

Degree of vacuum (mmHg)	DP of aged alkalicellulose	DP before xanthation (A)	DP after xanthation (B)	DP degradation (A)-(B)
400	750	598	486	112
500	750	598	521	77
600	750	598	548	50
700	750	598	571	27

調整後真空度を 700 mmHg まで減圧して硫化を行なうと反応開始後はば 30 分までは重合度は低下するがその後ほとんど低下しない。これは必要酸素量を全部消費したためと思われる。また硫化中一定の重合度まで低下した時の重合度低下度と反応温度との関係を示すと、第 1 図のように温度調整中の場合と硫化中の重合度低下の関係は全く逆であつて、低温硫化のときほどその低下度が大きくなっている。これは一般の考え方と矛盾するようであるが、高温硫化の場合ほど器内の空気は膨張しているため同一の真空度まで脱気した場合、残存酸素絶対量がそれだけ少なくなっているためであると解釈される。それゆえこの結果から硫化中の重合度低下も酸素の存在量と反応温度とはほぼ正相関を有すると結論づけられる。このことは第 7 表の硫化反応前の真空度の影響の結果からも明かであつて、真空度も 400~700 mmHg の範囲において同一温度、時間の硫化中の重合度の低下度は真空度と全く直線関係にあることから前述の結果を明確に裏付けている。

IV. ま と め

ビスコース原液製造工程の連続化を目的としてシート状アルカリ繊維素の硫化反応に関する基礎研究を行ない次の結果を得た。

1) アルカリ繊維素のクラム状、シート状のような巨視的構造形態の差異は硫化反応速度に対してほとんど影響を及ぼさない。一定量の二硫化炭素により静置状態で硫化を行なう場合には、むしろシート状硫化のほうが反応が良好であつて、未溶解繊維をほとんど含まない濾過

性のよいビスコースが容易にえられる。

2) 50°C のシート状硫化におけるアルカリ繊維素の圧さく度は 2.7~3.5 倍が許容範囲で、最適条件は 2.7~3.0 倍である。

3) 硫化反応前の真空度は大なるほど反応は速くなるが著者の実験結果では 700 mmHg が最もよかつた。

4) 硫化中の重合度低下は反応温度、酸素の存在量に比例する。

5) 以上の結果から実験室的には何ら困難をとまわずにシート状硫化を行なうことができ、化学反応として原理的に問題点もなかつた。

本報告は北海道大学審査学位論文“ビスコース工業における製造工程の合理化に関する研究”の一部である。本研究に協力された安藤 聡博士、木村 功研究員並びに山県幸介氏と、本研究の発表を御許可下さつた鐘淵紡績株式会社総合研究所今津 續所長殿に謹んで感謝の意を表します。

文 献

- 1) 加藤；日本特許公告，昭 33-9800
- 2) Spinnfaser；BP. 790712
- 3) 清水；日本特許公告，昭 35-5996
- 4) 清水；ibid. 昭 35-2296
- 5) Courtaulds；BP. 774004
- 6) コーホン；日本特許公告 昭 34-647
- 7) Mogilevskii；繊維工業，5，11 (1957)
- 8) Bredeé；Kolloid Z. 94，81 (1941)
- 9) Barthélemy，Williams；Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17，624 (1945)
- 10) 岡，木村；東洋レーヨン集報，1，7 (1951)

第 2 報 シート状硫化によるザンテートよりビスコースの製造並びに紡糸試験

I. ま え が き

第 1 報¹⁾においてシート状のアルカリ繊維素を硫化した場合、クラム状アルカリ繊維素に劣らないザンテートを得られ、さらに未溶解繊維の少ない濾過性のよいビスコースを得られることを報告した。

本報はこれらの結果を確認する目的と工業化試験に移行する中間段階として、縦型シート状硫化機によりシート状ザンテートをつくり、このビスコースによつて紡糸試験を行なつた。

II. 実験装置、実験方法並びに

ビスコース分析法

II-1 実験装置

第 1 図のような反応器にシート状アルカリ繊維素を一

定間隔で並列にならべ、一定量の二硫化炭素を加え、温度調節は器外壁のジャケットに温水を通すことによつて行なつた。

II-2 実験方法

アルカリ繊維素製造条件および硫化並びに溶解の条件は第 1 表のとおりである。

II-3 ビスコース分析法

硫化反応の効果を確認するためビスコースの分析を行なつたが、その方法は第 1 報 II-3 の方法に準じた。

III. 実験結果および考察

III-1 浸せきアルカリ液濃度および硫化条件がビスコースの特性に及ぼす影響

浸せきアルカリ液濃度を NaOH 18%，20%，硫化温度および時間を 35°C×40 分，50°C×10 分，50°C×20 分

Fig. 1. Sheet-xanthater.

Table 1. Mercerization of Pulp and Xanthation of Alkali-Cellulose.

	I	II
<u>Mercerization</u>		
Concentration of steeping soda	18%	20%
Steeping temperature	20°C	20°C
Steeping time	15 sec	15 sec
Press ratio	2.7 times	2.7 times
<u>Ageing of alkali-cellulose</u>		
Ageing of temperature	26°C	
Ageing time	19 hr	
<u>Xanthation</u>		
	35%/α-cellulose	
Volume of CS ₂	35°C, 40—50 min	
Temperature and time	or 50°C, 10—20 min	
<u>Dissoving</u>		
Temperature and time	20°C	30 min
Composition of viscose	Cellulose : N ₂ OH= 8 % : 5 %	

Table 2. Influence on Viscose Properties by Concentration of Steeping Soda and Xanthation Temperature.

Degree of vacuum 700 mmHg

The time to raise to xanthation temperature (35 or 50°C) 60 min

Concentration of NaOH (%)	Composition of alkali-cellulose		Xanthation (°C×min)	Rate of xanthation			Kw of viscose	Undissolved fibers		
	cellulose (%)	NaOH (%)		γ-value	Principal reaction CS ₂ (%)	Side reaction CS ₂ (%)		>3 mm	1-3 mm	<1 mm
18	30.10	14.61	35×40	61.6	28.7	5.0	127	0	0	260
"	"	"	"	60.6	—	—	—	0	0	40
"	"	"	"	58.4	27.4	3.8	250	0	0	180
20	31.20	15.64	"	56.0	26.3	6.9	172	0	54	648
"	"	"	"	53.9	25.3	4.2	—	0	19	133
18	30.10	14.61	50×10	57.8	27.1	8.5	326	0	84	1030
"	"	"	50×20	56.3	—	—	—	0	0	360

Table 3. Influence of the Time to Raise to Xanthation Temperature (50°C).

Concentration of steeping soda. 18% NaOH
 Composition of alkali-cellulose. Cellulose : NaOH=30.10% : 14.61%
 Degree of vacuum. 700 mmHg

Time to raise to 50°C (min)	Xanthation (°C×min)	Rate of xanthation			Kw of Viscose	Undissolved fibers		
		γ -value	Principal reaction CS ₂ (%)	Side reaction CS ₂ (%)		>3 mm	1-3 mm	<1 mm
30	50×10	55.5	26.0	6.6	689	0	0	0
60	50×10	57.8	27.1	8.5	326	0	84	1030
30	50×20	—	—	—	—	0	20	100
60	50×20	56.3	—	—	—	0	0	360

の範囲で変えてビスコースをつくりその特性をしらべた。その結果は第2表のとおりである。

以上の結果から

(1) 浸せきアルカリ液濃度は 18% でも 20% でもビスコースの特性はほとんど同じであるが、 γ 値、未溶解繊維の点ではむしろ浸せきアルカリ液濃度の低いもののほうがよい結果を得られる傾向がある。

(2) 浸せきアルカリ液濃度が 18% の場合、硫化条件が 35°C×40 分のほうが、50°C×10 分あるいは 50°C×20 分のものより反応性、未溶解繊維の点ではよい結果を得た。この原因は硫化前の温度調整に、硫化温度が、35°C の場合も 50°C のときも、調整時間を 60 分としたため、高温の場合はアルカリ繊維素のシート表面が乾燥する傾向があつたためかと考えられる。

これらの点を確認するため 2、3 の補足試験を行なつた。まず硫化前の温度調整の温度および時間を 50°C×30 分、50°C×60 分とし、硫化条件を 50°C×10 分、50°C×20 分とし、高温硫化の場合の温度調整時間の未溶解繊維に及ぼす影響をしらべた結果第3表のような成績を得た。

この結果からも高温硫化の場合、温度調整時間が短いもののほうが未溶解繊維の量が少ないことが明かとなつた。したがって高温硫化の際には温度調整時間をできる限り短縮しシート表面の乾燥を防ぐよう心掛ける必要がある。

III-2 シート状ゼンテートの反応の均一性

シート状硫化の場合には硫化反応中に、アルカリ繊維素のかくはんがクラム状の場合のように行なわれないので、均一なゼンテートを生成しうるか否かの問題がある。このため第4表の条件にしたがつて硫化し、そのゼンテートを内、外層および中心の部にわけてビスコースを作り、その γ 値、全反応二硫化炭素量、副反応二硫化炭素量を比較し第2図のような結果を得たが、シートの内、外層および中心の反応性にはほとんど差異がなく、第1報の結果をさらに確認することができた。

Fig. 2. The rate of xanthation in the xanthated sheet.

Table 4. Conditions of Viscose Process

Volume of CS ₂	35%/α-cellulose
Degree of vacuum	700 mmHg
Time to raise to 50°C	20 min
Xanthation	50°C×10 min
Composition of viscose	Cellulose : NaOH =5.5% : 5.0%

III-3 紡糸試験

第1図のシート硫化装置により得たゼンテートシートからビスコースを作り、この紡糸試験を行なつた。また対照品として工場の普通硫化法によるビスコースを使用して紡糸をし、この両者の再生繊維素繊維の特性および重合度を比較した。そのビスコース製造条件並びに紡糸条件を第5表に、また硫化反応性、再生繊維素繊維の特性および重合度分布の結果を第6表に示した。

以上の結果から

(1) シート状硫化法のビスコース（未汙過）と普通硫化法の工場ビスコース（3回汙過）について紡糸試験をした結果、その再生繊維素繊維の特性にはほとんど差異を認められなかった。

(2) 重合度分布をみると、工場ビスコースから作った繊維素繊維のほうに 400 以下の区分が多く、600～800 の区分ではシート状硫化のものの方に多かつたが、400～600 の区分は普通硫化法のものに多かつた。この重合度分布から考えても、シート状硫化法と普通硫化法の再生繊維素繊維の特性に大差のないことがうなずかれる。

IV. ま と め

シート状硫化法を確認する目的と工業化試験に移行する中間試験のため、シート状アルカリ繊維素を一定間隔に並列にならべるシート状硫化装置をつくり、一定量の二硫化炭素を添加する標準硫化法にしたがつて硫化し、このビスコースと普通硫化法による工場ビスコースとの比較紡糸試験を行なった。

その結果

(1) 硫化条件が $35^{\circ}\text{C} \times 40$ 分、硫化前真空度 700 mmHg の場合は浸せきアルカリ液の濃度は 18～20 % が好ましいが、18% 液のほうがむしろ 20% の場合よりもよい結果を示した。

(2) 二硫化炭素添加前の温度調整を高温で長時間行なった場合はシート状アルカリ繊維素の表面が乾燥するため未溶解繊維が増加する傾向がある。したがってその温度調整の時間はできる限り短縮しなければならない。

(3) シート状ザンテートは、その内、外層共硫化状況に差異が少なく均一に硫化される。

(4) このビスコースから作った

Table 5. The Condition for Viscose Process and Spinning.

	Seet xanthation	Conventional method
<u>Viscose process</u>		
Steeping Soda	18%	17.5%
Steeping	$20^{\circ}\text{C} \times 15$ sec	$20^{\circ}\text{C} \times 60$ min
Press ratio	2.8 times	2.8 tims
Ageing	$26^{\circ}\text{C} \times 19$ hr	$27^{\circ}\text{C} \times 17.5$ hr
Xanthation	$35^{\circ}\text{C} \times 40$ min	—
CS ₂	35%/α-cellulose	—
Dissolving	$20^{\circ}\text{C} \times 1.5$ hr	—
Composition of viscose	7.8 % : 4.8 %	8.0 % : 5.1 %
<u>Spinning of viscose</u>		
Nozzle	200 H × 0.08 mm	200 H × 0.08 mm
Spinning speed	50 m/min	50 m/min
Draft	165 % 159 %	181%
1st Bath		
H ₂ SO ₄	73.55 g/l 77.67 g/l	75.46 g/l
ZnSO ₄	15.48 " 15.48 "	12.50 "
Na ₂ SO ₄	343.9 " 343.9 "	340.0 "
Temperature of Bath	36°C 35°C	41°C
2nd Bath		
H ₂ SO ₄	39.26 g/l 39.26 g/l	40.0 g/l
Temperature of Bath	85°C 85°C	89°C

Table 6. Rate of Xanthation, Physical Properties of Fiber and Distribution of DP.

	Sheet xanthation	Conventional method
<u>Rate of xanthation</u>		
Viscosity of viscose	113	—
r-Value	48.2	—
Principal reaction CS ₂ (%)	22.6	—
Side reaction CS ₂ (%)	5.2	—
<u>Physical Properties of fiber</u>		
Denier	2.97 2.80	3.00
Conditioned strength (g/d)	2.80 2.78	2.76
Wet strength (g/d)	1.60 1.66	1.85
Wet/Conditioned strength (%)	57.2 59.7	67.1
Conditioned elongation (%)	18.1 18.1	16.2
Wet elongation (%)	20.7 —	22.2
Kont strength (g/d)	1.56 1.52	1.33
<u>Distribution of DP</u>		
Average DP	417	385
Calculated average DP	413	369
Number average DP	208	176
Non-uniformity	0.99	1.10
1/2 $\overline{\text{DP}}$ ~ 3/2 $\overline{\text{DP}}$ (%)	39.0	44.5
Lower DP 200 (%)	29.0	30.5

再生繊維素繊維の特性は従来法による工場ビスコースのものと大差がなく、また重合度分布区分においても、両者間にはほとんど差異を認めることができなかった。

(5) 以上のことからシート状アルカリ繊維素をシート状で硫化したものと、従来のクラム状のものと比較して決して品質の劣らないビスコースが得られ、またそれから作った再生繊維素繊維の特性にも大差がなかった。

本研究は北海道大学審査学位論文“ビスコース工業における製造工程の合理化に関する研究”の一部である。また本研究に御協力下さった安藤 聡博士、木村 功研究員並びに山県幸介氏と本研究の発表を御許可下さった鐘淵紡績株式会社総会研究所杉本公三所長殿に謹んで感謝の意を表します。

文 献

1) 繊維誌投稿中