

# 水—有機溶剤—苛性ソーダ系中での アルカリ繊維素製造

池田 忠夫\*・隅田 隆太郎\*\*

Tadao IKEDA and Takataro SUDA : Formation of Alkali-Cellulose in  
Water—Organic Solvent—Sodium Mixtures

(1960年9月1日受理)

## 緒 言

ビスコース式人造繊維製造では、普通、常温でパルプを5.4規定前後の苛性ソーダ溶液に浸漬して、アルカリ繊維素を先ず製造することは周知の通りである。此の場合、C. Legrand and A. Grund<sup>1)</sup>によれば、水—苛性ソーダ混合物にアルコールを添加することによつて、苛性ソーダ量を極度に少なくすることが出来る。すなわち、常法ではアルカリ繊維素IIをつくるには8規定の苛性ソーダ溶液を必要とするが、エチルアルコールを添加するときは2規定の濃度でアルカリ繊維素IIがつくられる。ビスコース法の場合には、アルカリ繊維素Iをつくらねばならないが、やはりアルコール類を添加することにより苛性ソーダ量を節約することが出来る。経済的見地から言えば、苛性ソーダより有機溶剤の方が高価のため、苛性ソーダを節約することは出来るが、結局は値段が高くなつて余り意義は認められない。しかし、こういう有機溶剤の添加により苛性ソーダ量が少なくて済むことは興味ある事実である。

著者等は種々の簡単な有機溶剤を用いて、それ等を水—苛性ソーダ系に添加することによりまた添加量の変化によりパルプの膨潤度、アルカリ吸収度がどうなるかを調べ、如何なる条件の時に硫化、紡糸が可能になるか、またそれよりつくつたビスコース繊維がどういう性質を有するかを調査した。

## 実 験 方 法

本実験に使用した有機溶剤は次の通りである。

1 価アルコールとして、メタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、エタノール  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、*n*-プロパノール  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ 、イソプロパノール  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$ 、

多価アルコールとして、エチレングライコール  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$  グリセリン  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$

ケトン類として、アセトン  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 、メチルエチルケトン(2-ブタノン)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 、

有機塩基として、アニリン  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ 、エチレンジアミン  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$

その他、エチルエーテル  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ 、トルエン  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$

試料のパルプはカナダ製亜硫酸パルプで $\alpha$ -繊維素量は89であつた。吸収度および膨潤度の<sup>2)</sup>

\* 東洋レーヨン株式会社研究部

\*\* 信州大学繊維学部人造繊維化学教室

第1表 水一アルコール類一苛性ソーダ系中でのパルプの膨潤度

メタノール		アルカリ濃度：2規定								
浸漬液中メタノールの重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	1.2	1	1.1	1	1	1	1	1	1	
膨潤度	1.1	1	1	1.1	1	1	1	1	1	
エタノール		アルカリ濃度：2規定								
エタノールの重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	2	2	1.8	2.1	2.1	2.4	2.2	2.5	2.2	
膨潤度	1	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.2	1.1	1.1	
プロパノール		アルカリ濃度：2規定								
プロパノールの重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	2.0	2.2	2.2	3.0	3.2	3.8	3.3	3.2	3.2	
膨潤度	1.0	1.1	2	2.2	2.2	2.7	2.7	2.6	2.3	
イソプロパノール		アルカリ濃度：2規定								
イソプロパノールの重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	2.1	2.3	2.2	2.5	3.6	3.4	2.6	2.1	2.4	
膨潤度	1.0	1.1	1.7	1.8	3.2	2.3	2.7	2.0	1.9	
エチレングライコール		アルカリ濃度：2規定								
重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	1.4	1.8	2.0	2.2	2.2	2.1	2.3	2.5	2.5	
膨潤度	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	
グリセリン		アルカリ濃度：2規定								
重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	2.4	2.4	2.5	2.7	2.7	3.1	3.3	3.4	3.4	
膨潤度	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.2	1.2	1.2	

測定は常法を用いた。すなわち、40%硫酸を入れたデシケータ中で水分を一定にした試料（6 cm × 8 cm）を15枚とり、全体の厚さおよび重さを測定する。次に水一有機溶剤一苛性ソーダ混合物約2 l中に垂直に2時間、20°Cで浸漬し、浸漬後試料を取り出し、15°に傾斜したガラス板上に正しく積み重ねて浸漬液を流出させ、5分後これを上皿天秤で測り、同時に全体の厚さを測定する。膨潤度および吸収度は次式で求める。

$$\text{膨潤度} = T_2/T_1, \quad \text{吸収度} = W_2/W_1$$

但し $T_1$ 、 $T_2$ はそれぞれ浸漬前後の厚さ（mm）、 $W_1$ 、 $W_2$ はそれぞれ浸漬前後の重さ（g）である。

アルカリ繊維素よりビスコース繊維の製造は、硫化に $CS_2$ を大量用い長時間反応せしめたことを除いて常法通り行つた。

第2表 水-ケトン其他溶剤-苛性ソーダ系中でのバルブの膨潤度

アニリン		アルカリ濃度：2規定								
浸漬液中アニリンの重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	5.2	5.4	5.7	6.2	7.4	6.8	6.7	6.3	5.5	
膨潤度	1.0	1.0	1.8	2.0	2.1	2.1	1.8	1.8	1.6	

  

エチレンジアミン		アルカリ濃度：2規定								
重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	2.0	2.1	2.1	2.2	2.3	2.5	2.6	2.7	2.8	
膨潤度	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	

  

アセトン		アルカリ濃度：2規定								
重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	1.0	1.1	1.5	1.5	1.5	1.7	2.3	2.3	2.4	
膨潤度	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.4	1.5	1.5	

  

メチル・エチル・ケトン		アルカリ濃度：2規定								
重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	2.0	2.1	2.4	2.4	4.3	4.6	4.5	4.1	4.2	
膨潤度	2.4	2.4	2.4	2.5	3.0	3.3	3.2	2.6	2.4	

  

トルエン		アルカリ濃度：2規定								
重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	6.2	6.8	4.5	3.2	2.4	2.3	2.2	2.2	2.0	
膨潤度	2.0	2.6	1.9	1.5	1.3	1.1	1.0	1.0	1.0	

  

ジエチルエーテル		アルカリ濃度：2規定								
重量%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
吸収度	6.4	6.5	6.8	7.5	2.5	2.4	2.5	2.5	2.5	
膨潤度	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2	1.1	1.1	1.2	1.2	

第3表 水-有機溶剤-苛性ソーダ系にてアルカリの濃度を交えた場合の膨潤度

メタノール		浸漬液中メタノールの重量%：20%				アセトン		浸漬液中アセトンの重量%：90%			
アルカリ濃度(規定)	3	4	5	6	アルカリ濃度(規定)	3	4	5	6		
吸収度	1	3.3	3.4	3.5	吸収度	2.4	3.1	3.5	4.3		
膨潤度	1.2	1.7	1.7	1.8	膨潤度	1.6	1.7	2.2	2.3		

  

エタノール		浸漬液中エタノールの重量%：50%			
アルカリ濃度(規定)	3	4	5	6	
吸収度	3.2	3.5	3.4	4.5	
膨潤度	1.3	1.6	1.8	2.0	

第4表 水—有機溶剤—苛性ソーダ系中でのアルカリ繊維素より製造したビスコース繊維の性質

有機溶剤	濃度 (%)	アルカリ濃度 (規定)	浸漬条件	CS <sub>2</sub> 量 (パルプに対し%)	硫化時間 (hr)	強度 (g/d)	伸度 (%)
エタノール	50	6	20°C, 2時間	80	15	1.25	15.5
プロパノール	60	2	同上	50	8	1.18	16.0
イソ・プロパノール	80	2	同上	50	24	1.20	14.8
メチル・エチル・ケトン	60	2	同上	50	8	1.27	15.4
ジ・エチル・エーテル	40	2	同上	60	24	1.12	19.6

### 実験結果及び考察

アルカリ濃度を2規定とし、水に対する有機溶剤の割合を10重量%から90重量%まで変化せしめた時のパルプの吸収度、膨潤度の変化を第1表および第2表に示す。此の中、メタノール、エチレングライコール、グリセリン、エチレンジアミンは殆んど膨潤せず、アルカリ繊維素は生成しないようである。なおメタノール、エタノール、アセトンについては、それぞれ20重量%、50重量%、90重量%のものについてアルカリ濃度を3規定から6規定に変化させて、吸収度及び膨潤度の変化を調べ、第3表に示した。何れもアルカリ濃度を6規定までも増す時は、充分膨潤することが分る。しかしアセトンについては、硫化によつて薄黄色から徐々に緑がかり最後に濃茶色となつて、溶解しても紡糸不可能である。アニリンを用いた場合はその50重量%から60重量%の浸漬液で充分膨潤が行われるが、2時間の浸漬でパルプがブヨブヨになり、圧搾によつてとろけて側からはみ出てしまう。そこでアルカリ濃度を1.5規定にし、浸漬時間を1時間にして圧搾し硫化した。所が此の場合CS<sub>2</sub>により直ちに黄色になるが後二昼夜置いても不変、容量も不変で、結局溶解もうまくいかず、紡糸も不可能である。トルエンの場合は20重量%溶液で大きな膨潤性を示すが、硫化によりアセトン同様緑色となり、50時間のような長時間をかけて硫化しても橙色にはならず、終には濃茶色となつて、紡糸しても凝固せず糸にならない。従つて以上はアルカリ繊維素Iを生成していないと思われる。

之に対しプロパノールの場合の40~80重量%、イソプロパノールの50~80重量%、メチル・エチル・ケトンの40~80重量%、ジエチルエーテルの40重量%では完全にアルカリ繊維素Iが生成し、硫化してビスコースとし紡糸も可能である。

尚エタノールは2規定では膨潤不足であるが、アルカリ濃度を増すことによつて紡糸出来るものがつくられる。

以上のものにつき、それぞれから紡糸して得られたビスコース繊維の強伸度を示せば第4表の如くである。強伸度はKS式セニメーターで測定した。第4表には茲に使用した有機溶剤の濃度、浸漬液のアルカリ濃度、浸漬条件、硫化条件をも表記した。CS<sub>2</sub>量はパルプに対する百分率を50~80%と故意に大きくとつたが、それだけ硫化し難いことを表わしているように思う。硫化時間も8~24時間と非常に長時間を必要とする。強度は余り香しくないが、メチル・エチル・ケトンの場合には割に優秀である。伸度もまあまあだが大して特徴あるものではない。要するに未だこういう方法では優秀な繊維をつくる事が出来ない、ということになる。

### 総 括

アルカリ繊維素製造工程において、アルカリ浸漬液中に夫々プロパノール、イソ・プロパノ

ール, メチル・エチル・ケトン, デエチル・エーテル, エタノールを添加することにより苛性ソーダ量を2規定に減少させることが出来る。尚そのようにして得られるアルカリ繊維素より硫化, 溶解, 紡糸によりビスコース繊維が得られるが, その強伸度を測定した。

#### 文 献

- 1) C.LEGRAND, A.GRUND: Poly. Sci. 11, 527 (1952)
- 2) 化繊便覧, 95 (1953)

#### Summary

Some of water-organic solvent-sodium mixtures are the medium which assists, to a high degree, in the formation of alkali-cellulose. The Na 1-cellulose, for example, which in aqueous solution requires 5.4N concentration of sodium forms at 2N concentration in water-methylethylketone medium.

Ethylether, n-propanol, iso-propanol and ethanol besides methylethylketone are useful as the organic solvent.