

八、人造絹絲

東京帝國大學教授 工學博士 厚木勝基

私の許で研究されて居ります方々と共に研究致しました結果を骨子にして主として人造絹絲製造の化學的反應に關する理論並に實驗を申上げやうと思ひます、私は人造絹絲の實際の製造を存じませぬ、従つて私の申しますことは實際とは掛離れて居るだらうと思つて居ります。最初に人造絹絲の歴史を申上げる積にして居りましたが、考へて見ますと大した意義もないやうに思はれますので、除く事に致し、主として我々の手で研究致しましたことを申上げたいと思ひます。

人造絹絲の研究は御承知のやうに歐洲では約一九〇年程前、佛蘭西のレオマー氏に依つて初めて着手されましたが、其後瑞西のシェンバイン氏が硝化纖維素の發見をしましてから、此硝化纖維素を原料にして人造絹絲を造らうと云ふ特許並に研究が多數の人に依つて發表されました。併し實際に之を工業化しましたのは御承知の佛蘭西のシャルドンネ氏の力だらうと考へます。

此のシャルドンネ氏の方法は一八八四年に發表された報告に依りますと、硝化纖維素のエー

テル・アルコール溶液を硝子の毛細管から水の中に射出して絲の状態に凝固させるのであります。最初の製品は硝化纖維素其儘ですから、無論燃焼性が高いので批難を蒙りましたが、其後硫酸曹達に依つて硝酸を除いて、所謂セルロースシルクを造り出すやうになりました。一八九一年に工場を立つて一日百封度の製造を開始されましたが、是が人造絹絲工場の最初であると考へられます。

其後一八九〇年に佛蘭西のデベデー氏が纖維素を酸化銅アンモニア溶液に溶かして、同じ主意に依つて絲を造る方法の特許を得られました。是が其後多數の人に依つて研究を續けられ特にパウリー氏の研究が工業的に完成して、所謂酸化銅アンモニア式絹絲又はキユプロシルクとして現れて参りました。併しそれと殆ど同時代に、英國のクロス、ビバン及びビードルの三氏に依つてヴィスコースが発見せられて、矢張り同じ主意でヴィスコースから人造絹絲を紡出す方法が工業化されて参りました。最近には醋酸纖維素を原料にした絲が、矢張り工業的に將來を認められるやうになつて参りました。

今日の人造絹絲には以上四種類ありますが、此中最初の硝化式絹絲即ナイトロシルクは佛蘭西、白耳義を中心にして人造絹絲工業の第一期を形作つて居りますが、併し此方法は硝化並に脱硝が纖維素の加水分解並に酸化を起し易いので、従つて工場としては其のケミカルコントロールが非常に困難であります上に、原料の價格も高いし、又工場其物が硝化綿を取扱ひますから割

合に固定資金も掛る、さう云ふ關係から漸次酸化銅アンモニア式に壓倒されて、例の歐洲大戰前後では酸化銅アンモニア式が最も盛大を極めるやうになりました。併し此酸化銅アンモニア式も我々のやりました實驗では矢張り液の製造及びそれに纖維素を溶解する方法等、凡てにケミカル・コントロールの困難が伴つて居ります上に、製造價額も現在の所では安くないので新たに出來ましたヴィスコース法に依つて漸次壓倒されるやうになつて參りました。ヴィスコース法は現在では前のナイトロ法及びキュプロ法に較べて、凡ての點に於て工業的に考へて有利であると思はれます。其方法は比較的簡單で、又纖維素を分解させるやうな反應が割合に少いのみならず、其の調節も比較的容易であるやうに考へられます。而して原料の値段も他の二方法に較べて安いので、極て急激なる發展を遂げて、現在人造絹絲の約九〇%内外がヴィスコース法に依つて造られるに至つたのであります。恐らく當分の間は此ヴィスコース法が榮えて行くのではなからうかと考へられます。最もキュプロ若くはナイトロ法絹絲のやうな細い絲が引けないとか艶が悪いとか、色々品質上の欠點が擧げられて居るやうであります。而しヴィスコース製造の方法を更に理論に近付けて行つたならば、ヴィスコース絹絲は其の艶、織度其他の點に於て他の二方法に劣らない、否寧ろ優るものとなるであらうと考へられます。

それで是から申上げます事も、ヴィスコース法絹絲に關する研究を主とし、硝化法及び酸化銅アンモニア法絹絲は省略致さうと思ひます。只茲に問題になりますのは、醋酸纖維素絹絲であ

ります。是は現在では價格が高いのと製造の實際の反應が充分に了解されて居らぬのとで、少々もするとヴィスコース法に劣つて居るやうに考へられて居りますが、價格は尙大に低下せしめ得る餘地があると考へられますし、製造反應も漸次闡明せられ、其の品質はヴィスコースに較べて優るとも劣らぬ點が明らかとなつて參りましたから、醋酸纖維素人造絹絲の將來は大に有望であるやうに思はれます。それで主としてヴィスコース法の製造理論に就て申上げる事とし、經濟的關係等に就ては省略致します。只將來に於ける人造絹絲と天然絹絲との關係は、日本としては非常に重大な事で、考へなければならぬ問題だと思ひますが、而し今日の人造絹絲を標準にして考へたのでは、不充分たるをまぬかれぬと思ひます。天然絹絲の方は其の品質上及び價格上の改良が今日以上に躍進的に行はれやうとは、一寸考へにくいのであります。併るに人造絹絲の方は御承知のやうに品質の改善と價格の低下とが非常な勢で以て進んで參りますから、今日の人造絹絲を標準に取つて、天然絹絲と人造絹絲との將來の關係を推察することは或は誤りに陥るのではなからうかと考へます。私共は數年前に於て今日の人造絹絲を豫想し得なかつたやうに、今日に於て數年後の人造絹絲を豫想し得ないのであります。而し數年後に何か新しい人造絹絲が出来て来るやうに考へられてならないのであります。でありますから、兩絹絲の將來の關係を今日徒らに豫想することは無駄な話で、それよりも寧ろ優良なる人造絹絲を安價に造ることを専念に研究する事が今日焦眉の急務であらうと考へて、兩絹絲の關係に就

てはあまり深く考へたことがございませぬ。只人造絹絲が獨立した織物原料であると云ふことは世間一般に認められて居る如くに、私も信じて居ります。而して將來に於て當然天然織物原料に影響を及ぼして來る時代があるのではなからうかと考へて居ります。天然の織物原料の中には勿論天然絹絲も這入つて行くのではなからうかと考へられます。

僭ヴィスコース法に付て申上げます前に、先づ其原料の纖維素に付て少し申上げて見たいと思ひます。人造絹絲の品質は先づ第一に原料である纖維素に依つて略々決定されてしまひます。でありますから原料たる纖維素、即ヴィスコース法にあつては木材パルプの選擇は最も必要なことであらうと考へます。元來纖維は御承知のやうに兩端の閉塞した管状態をなして居りますが、此纖維を水若くは一五%位のアルカリ溶液に浸して膨脹せしめ、それを例へば顯微鏡の下で、デツキガラスの間に挟んで押付けて觀察致しますと、纖維は多數の小纖維から成り立つて居ることを認めます。我々は此元の一本の纖維を單纖維 (Elementary Fiber) と云ひ、更に其一本の纖維を造つて居る纖維を小纖維 (Primitive Fiber) と稱して居ります。此小纖維は更に小結晶體から成り立つて居ると云ふことがX線に依る研究で明かにされて居ります。其纖維を構成して居る最小の單位即ち纖維素結晶體は、今日の所では略々ロンピツクシステムに屬して居るやうに考へられて居ります。單纖維が小纖維から成り立ち、更に小纖維が結晶性の粒子から成り立つて居ると云ふ此事實が、人造絹絲の製造及性質上に非常な參考材料となるべきものだらうと

思ひます。で人造絹絲の製造の主意は極めて簡單で纖維狀をなして居る纖維を溶解せしめて、所謂分散を起さしめ、更に再び其分散した粒子を凝固して纖維組織にするのでありますから、其分散並に凝固の方法が理想に近ければ近い程、元の纖維のやうな内的組織を持つた人造絹絲が出来る譯でありまして、其出来た人造絹絲の内的組織が元の纖維と近ければ近い程、人造絹絲の抗張度は大となり、吸水性は小となり、品質は優良となります。

それで次に纖維を形造つて居る最小單位、詰り結晶をなして居る纖維素其物の化學的構造は人造絹絲製造上非常に必要なことだらうと考へますが、不幸にして此纖維素の化學的構造は今日明かには確定されて居りませぬ。是が確定してゐない爲に、我々は人造絹絲製造上斯うでもないあでもない色々想像的の結論を下すのであります。併し今日多數の研究結果を綜合して編み出された構造式は略々第一表に掲げたやうな形をして居るのであります。此纖維素の構造式は御承知のやうに主として纖維素の化學的反應から推察したのであります。即ち纖維素はエステルを造る場合に、 C_6 單位に付て、三エステルを作る、従つて三個の水酸基があるとか、或は還元性がないからケトン及アルデハイド基がないとか、或は加水分解の結果グリュコースを造るからグリュコース母體を有して居るとか云ふやうな結果から構造式が組立てられて居ります。古い所ではグリーン氏の構造式或はビグノーヌ或はクロスと云ふやうな人の構造式があります。併し之等の式では今日の發達した纖維素化學を説明することが出来なくなつてし

之等の新しい構造式は、纖維素が加水分解の一種アセトリシスに依つてセロビオースと稱する、ダイサツカライドを造り、更に其のセロビオースから二、三、六トライメチルグリュコースが出来ることと云ふやうなことを土臺にして組立てられてあります。ヒツバード氏が一九二一年に提出しました新しい式は(I)に示す通りであります。此の式はグリュコースの無水物であつて二、三、六の處には水酸基がありますが、一、及五の處には、更にグリュコースの他の母體が結合して居るのであります。所が此式ではセロビオースの出來方の説明が完全に行きません。そこでカールと云ふ人は一及五の處に同一のグリュコース母體を結合さして(II)の如き構造式を提出致しました。此の式は一面に於ては、セロビオースの無水物であります。此の物が纖維素の單位を成して居ると考へ、纖維素は此の物の二分子から成ると云ふのであります。

所が一方又線に依る研究に依りまして、纖維素はグリュコース單位四つから成り立ち、それが纖維の内で規則正しく繰返されて居ると云ふことを認めまして、纖維素はグリュコース四分子より成り、其の二分子が無水セロビオースを作つて居ると考へらるゝに至りました。而して之等の諸種の事實に基いて、最近シヨルガー氏は(III)の如き式を提出しました。此式ではグリュコース、レンヂュー、四個がスリー、ダイメンションに結合して居ります。是は如何にも造り上げたやうな式でありますが、纖維素の種々の反應を考へます上に非常に都合の宜い式であります例へば加水分解によりセロビオースが出來ますがそのセロビオースの生成率が理論的でない

と云ふことは、アイソマーが出来る爲と考へられます。而して凡て縮合した點が加水分解を起せば皆グリュコースとなつて現れて參ります。或は一個の—O—結合點が加水分解を起してO及Hが着けばセルローズ、デキストリンとなります。而して—O—の切れる數及其の位置に依つて還元性を持つたセルローズ、デキストリンも出来ます。或は還元性のないセルローズ、デキストリンも出来ます。或はハイドロセルローズも出来ます。纖維素の加水分解に依つて出来る中間性生成物は此式に依つて可なり巧に説明をすることが出来ます。又酸化の起る状況も巧に説明出来ます。即此式は可なり巧に纖維素の化學的性質を説明し得て居るやうに考へられます。

さて一方に纖維素の構造式はカール氏の稱えて居るやうにセロビオースの無水物二分子から成り立つて居るものと考へ、他方に纖維の組織はヘルツォーグ氏が×線に依る研究から結論した如く、結晶質—小纖維—單纖維と規則正しく組立てられて居るものと思はれます。然らば凡ての植物纖維は凡て同一の纖維組織を有し、又其の纖維素は同一の構造式を持つかどうかと云ふ問題であります。今日迄の研究では、綿木材蘗等の纖維素は若し其れを分解することなしに純粹に取出し得たならば凡て相等しいと云ふことになつて居ります。併ながらセルロース分子の配列状態は植物の種類に依つて多少異つて居ります。又結晶質の大きさも多少異なつて居ります。詰り纖維素は植物の種類に依つてコロイド的の性質を異にして居るものと考

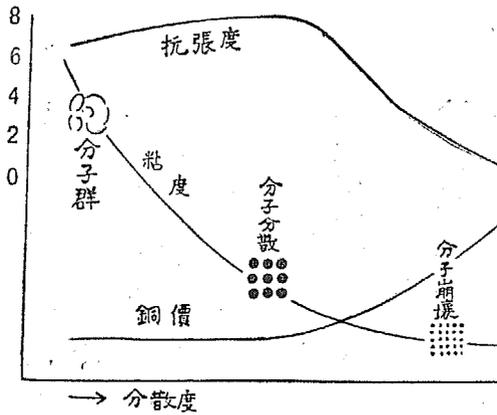
へられます。従てヴィスコースを作る場合に綿纖維素を使つた場合と木材纖維素を使つた場合では、ヴィスコースのコロイド性に可なり著しい差が起つて參ります。併ながら纖維素其物の單位的化學構造に付ては全く同一と考へて間違ひがないやうに思はれます。

硝化法又は酸化銅アンモニア法では綿纖維素を原料に使ひます。無論木材纖維素でも纖維素を犯すことなく純粹に取り出すことが出來たなら、使ふことが出來ますが、今日の木材纖維素即パルプの製造法は纖維素に多少の變質を起させますし、又取り出した纖維素は如何に之を精製しても綿纖維素と同じやうな純度にするには困難であります。それで純度を欲する硝化式並に酸化銅アンモニア式では綿纖維素を使ふことを餘儀なくされて居るのであります。而しヴィスコース法では幸ひにして最初にアルカリ纖維素を作る工程がありますので、木材纖維素を使ふことが出來るのであります。尤も併し木材纖維素の精製法は最近著しい進歩を遂げまして、例へばサルファイト・パルプを石灰とソヂウム・バイサルファイトとで煮沸して纖維素即ノルマン纖維素以外の不純物を略々完全に除き去ることが出來るやうになりました。従つて最近木材パルプを硝化纖維素の原料に使ひ出して參りましたが、併し價格の點に於て稍々もすると綿纖維素に等しくなる位製造費が掛りますから、従て精製木材纖維素は必ずしも有利なる原料ではありません。而しヴィスコース法では、消化法酸化銅アンモニア法に於ける如く、高の純度を要求しませんから、従來木材纖維素を使ふて居ります。然らばヴィスコース法に於

てどう云ふパルプを使ふべきであるかと云ふ問題でありますが、第一にセルロース以外の不純物例へばリグニン、ヘミ、纖維素、脂肪分、臘質、樹脂質、と云つたやうな所謂不純物は出来るだけ少いのが宜い事は當然であります。併ながら例へばガンマ・セルロースと稱せられて居る不純物の如きはアルカリ纖維素を作る工程でアルカリに溶けてしまひ、溶けたものはヴィスコースにして絲に引く場合に絲の中には這入つて参りませぬから、重要な不純分ではありません。併ながらB纖維素になると同じくアルカリに溶けますが、ヴィスコースを絲に引く場合に絲の中に這入つて來て、絲の品質を著しく害ひますから、重大な不純分であります。ですから不純物の種類に依つて絶對に存在を許さないものと大して影響のないものとあります。先づ今日の標準では又纖維素含有量が九十パーセント以上としてあります。勿論精製法を考究して純度は九五%九八%と順次上ほして行くべきが當然で、此純度が上ると同時に絲の品質はそれに應じて向上して参ります。

併し更に一方に纖維素其物の變質の度であります。是は非常に重大な關係を有して居ります。纖維素は普通に可なり安定なる化合物のやうに考へられて居りますが、實際はさうでないのであります。酸の作用により加水分解を起し容易にセルロース・デキストリンとなり更にセルロース・グリュコースと分解が進んで参ります。又酸化作用により、例へばアルカリ纖維素を作る場合にアルカリと空氣の作用に依りまして、酸化纖維素となり更に複雑な有機オキシ酸

第一圖



を作り、最後に水と炭酸になります。此酸化或は加水分解の程度が絲の品質に直接の影響を有して居ります。之に付て實驗を致したことがあります。其結果を唯大體に説明の便の爲めに第一圖に示しました。例へば纖維素をヴィスコースなり醋酸纖維素なりに致しまして溶解致

化が起つて來たことを示して居ります。同時に分散分子の大きさは段々小さくなつて、寧ろ結晶性に近付いて參ります即分子の崩壊が起つて居ります。そこで少くとも以上三様の溶解状態のヴィスコースから絲を引いて、其の絲の抗張度を見ますと、分子分散を起して居ると考へら

します。所が其溶解の場合に、溶解方法が不完全だと纖維素の多數分子が集合して分子群を作り、塊状をなして液の中に浮遊致して居ります。所が溶解方法を適當にしますと、此凝集體は崩壊して分散を起し細い粒子となつて散ります。假に此の状態では分子分散を起して居るものと考へます。即分散度が極度に達した場合であります。此の場合には纖維素の化學的變化は起つて居らず、還元性を出て參りませぬが粘度は著しく低くなつて居ります。所が是から先はフェーリング溶液に對する還元力が現れて參りまして明かに纖維素に化學的變

れる點から引いた絲が最も強く、溶解不完全で分散度が低く、所謂分子が集團をなして居る點から引いた絲は抗張度低く、光澤劣しく凡ての品質が劣つて參ります。更に纖維素の化學的分解が始まると云ふと急激に抗張度は減じて、絲は非常に脆弱となり、遂に絲を作らなくなります。以上の結果で見ますと、纖維素の分散度が、コロイド的變化に依つて、進行すればする程、絲の品質は向上して參りますが、分散度が、纖維素の化學的變化に依つて、増進し初めるに至ると、絲の品質は急激に害なはれて參ります。而して纖維素の化學的崩壞は、分散度を大とし、粘度を小とし、其の溶液の取り扱ひは容易になります。が、絲の品質に對しては、常に有害であります。

所が嘗て某酸化銅アンモニア絹絲法の工場では酸化銅アンモニア溶液に對する溶液度を増す爲に、綿纖維を過度の漂白に附して居るのを見ました。而しては非常な間違ひであります。成程そうすれば能く溶けて透明な粘性の低い紡絲し易い溶液を得られますが、それから出來た絲は非常に脆くて使用に耐へません。又某ヴィスコース法絹絲工場では銅價の多い、即還元性のある纖維素の方が使ひ宜いと云ふて居りますが、是も纖維素に多少の度に於て化學的分解を起させると溶解度が高くなり粘性が低くなり、紡絲作業がやり易くなるからであります。併し此の場合にも絲の性質は非常に悪い影響を受けて居るのであります。纖維素の化學的變質が絲の品質に悪い影響を及ぼすと云ふ事は、容易に了解されるのであります。が、而して化學的變質を起した纖維素を使用すると、作業が簡單になることからともすると纖維素の分解を故意に起さ

すやうな場合があるやうに思はれます。併し實は故意に起させなくても、ヴィスコース法ではアルカリ纖維素の製造で聊やともすると酸化が起つて來ますし、又紡絲の際の凝固反應に於ても加水分解が起つて參ります。而し製造中如何なる場合に於ても纖維素分子の化學的分解が起らないやうに適當な方法を講じなければならぬと考へます。無論原料の纖維素が既に酸化或は加水分解を起して居れば絲の品質はそれに應じて劣つて參りますから、原料の選擇が肝要であります。尙纖維素中の灰分も重要であります。灰分は主として石灰鹽であります。その量が多いと、ヴィスコース反應物の副生物と作用し、結晶を作り、紡出管を閉塞するやうな事もあります。○三%以下でなければなりません。

ヴィスコース製造の第一工程はアルカリ纖維素の製造法であります。御承知のやうに纖維素を濃厚なアルカリ溶液に浸せばマーセリゼーションなる現象を起します。此場合に纖維素とアルカリとの間にどう云ふ反應が起るか、と云ふことは約七〇年位前から色々の人に依つて研究をされて居りますが、今日尙充分に闡明されて居りませぬ。併し最近ヴィスコース絹絲の製造が盛大になつた結果として、アルカリ纖維素に關する研究が、各國の有名なる學者に依つて盛んに行はれるやうになりました。それらの人々の研究の結果として、アルカリと纖維素とは明かに化學的に結合を起すものであると云ふことが認められるやうになつて參りました。無論纖維素分子の中にはアルコール性の水酸基がありますから、普通のアルコールと同じやうに、

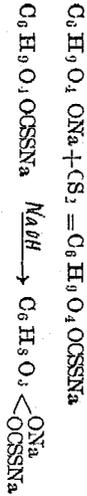
アルコレートを作るであらうと想像し得られます。それで今日では纖維素分子中のOHのHの處へ Na^+ が這入つて、所謂アルコレートが出來ると云ふことに略々決定されたやうに思はれます。只纖維素の中には水酸基が三個ありますが、其中の幾つがアルコレートを作るかと云ふ問題に付ては、種々と異つた議論があるやうに考へられます。而し一般には苛性曹達溶液の濃度が一七・五%乃至三〇%の時には纖維素の單位に付て一分子の NaOH が入り、更に濃度が優つて三五%となると二分子の NaOH が結合すると云ふ風に考へられて居ります。でありますからアルカリの濃度に從つて先づ二種類のアルコレートが出來るであらうと考へられます。其結果はセロビオース單位に付て苛性曹達が一つ這入る場合と二つ這入る場合とある事になります。此二様の結合方法は略々認められて來て居るやうに考へられますが、然らばビスコースの場合には其等の何れが適當して居るかと云ふ問題であります。是は今日ビスコース製造の場合、アルカリ纖維素を作るのに、一七・五%の苛性曹達溶液を標準として使つて居ります所から考へますと、 O_2 に付き苛性曹達の一分子が結合したものが適當して居る如くに見えます。併し次で行ふキサントゲン酸化作用、即ビスコース反應を完全に行はしむるには纖維素の O_2 單位に付て、二分子の苛性曹達が結合して居なければならぬやうに考へられます。其點に付ては種々調べましたが文献もありませぬし、又私の研究も未だ充分に進んで居りませぬ。然しビスコース製造の實際を見ますと纖維素を一七・五%の苛性曹達溶液と共に、三時間内外捏和器の中で

捏和した後、壓搾し、纖維素の一に對し約二のアルカリ溶液を残し、次いで熟成作業に附します。^{*} 即密閉器の中に入れて適當時間放置します。然るに纖維素を過剰のアルカリ溶液に浸す普通のマーゼリゼーションの現象と、過剰のアルカリを除去して密閉器に入れ熟成せしむる間に起る反應とは、同一のものではないのでありまして、熟成作用に掛けますと、顯微鏡下で見ても明らかに認めらるゝ如く、纖維素は分裂を來して、物理的の分解を起しますが、同時に化學的にも變化を起して、其の際更に苛性曹達の結合が行はるゝのではないかと思はれます。此邊の事は頻りに實驗をして居りますけれども、まだ明かに分りませぬ。

次にアルカリ纖維素に二硫化炭素を加へて、キサントゲン酸化反應に移ります。

即キサントゲン酸纖維素曹達の製造に移ります。

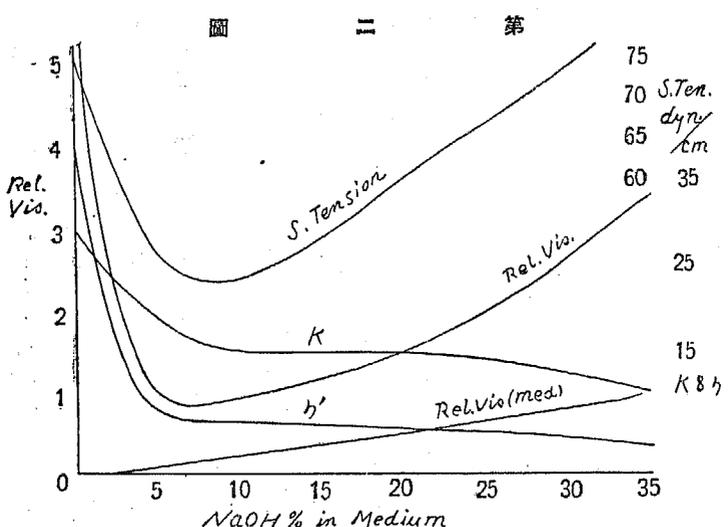
大體の反應は



即アルカリ纖維素はキサントゲン酸化をなし、其の第二のOH基は更に過剰のアルカリと結合します。

さてヴィスコースは模範的なエマルソイドであるやうに思はれます。所が此エマルソイドのコロイド性は種々の影響に依つて變化を起します。工場で行ふヴィスコースの熟成反應は

*1. alkali-cellulose depolymerization 7572.
 2. alkali, CO₂ cellulose-alkali 7572.
 3. 或は、alkali-cellulose oxidation reaction.



そうしたコロイド性の變化を起さしむるのであります。我々は人造絹絲の製造を目的として

乃至八%或は少しく適確に云つて七%となつた時に比粘度は最小の價を示します。而るにア

此ヴィスコースのコロイド性に付て研究を行ひました。其の二、三を申上げたいと思ひます。第一にヴィスコース中の遊離アルカリの影響に付て申上げます。ヴィスコース中の遊離アルカリの量を如何にしたら紡絲に最も適當であるかと云ふことは實際作業にかなり重大なことだらうと考へます。實驗の方法としてはヴィスコースから沈澱に依つて得る中性のキサントゲン酸纖維素曹達を種々の濃度の苛性曹達溶液に溶解し、其の溶液の性質の變化を追究致しました。其の結果は第二圖に示してあります。第一に其の粘度をオストワルドの粘度計によりて測定致しました。そうすると、溶液のレオロジー・ビスコシティ即比粘度は、遊離アルカリの量の増加に依つて減少して參りますが、其の濃度が六%

ルカリの濃度がそれよりも多くなり、粘度は又殖えて参ります。併しながら一方にアルカリ溶液の比粘度はアルカリ濃度の増加に依つて増加して参りますから、ヴィスコースの比粘度の變化は、此メジウムの粘度の變化に依つて影響を受ける譯であります。そこでヴィスコースの比粘度をメヂウムの比粘度で割つて、スペシフィック・ビスコシチー(Y)を算出して見ました。そして Y を曲線で表はしますと約七%の所で其の價は殆ど最低に達して、それ以後は極く徐々に減つて参ります。我々は此の曲線からして、遊離アルカリの量が約七%の時、ヴィスコースの粘度は最低に近づき、紡絲液として最も適當して居るものと推定し得られます。

次に之等粘度の測定の結果を應用して第二表に示すやうな計算を致して見ました。此の粘度率の式はハツチエツク氏のエマルソイドに關した式であります。Aは溶液の全容積を、溶液中に分散せる相即キサントゲン酸纖維素曹達の容積で割つたものであります。所で我々は溶液の全容積を知る事は出来ませんが、分散相の容積を直接に知る事は出来ませぬ。併しハツチエツク氏の Y の式を用ふると之を計算することが出来ます。それからA'は溶液の全容積を分散相の重量で割つたもので計算する事が出来ます。AとA'とが知れればA'をAで割つてKの價、即分散相の單位重量の容積が分ります。かうしてKの價を出して見ますと、遊離アルカリの量が七%の處でKの價は最小價に達しまして、其れ以後は殆ど一定して参ります。即ヴィスコース中に分散して居るキサントゲン酸纖維素曹達の容積は、遊離アルカリの量の増加と共に減少

第 二 表

$$y' \text{ (coef. of viscosity)} = \frac{\sqrt[3]{A}}{1/\sqrt[3]{A-1}}$$

$$A = \left(\frac{y'-1}{y'} \right)^3$$

K = Vol. of unit wt. of disperse phase

$$y' = \frac{\text{Viscosity of solution}}{\text{Viscosity of dis. medium}}$$

$$A = \frac{\text{Total volume}}{\text{Vol. of dis. phase}}$$

$$A' = \frac{\text{Wt. of dis. phase}}{\text{Total volume}}$$

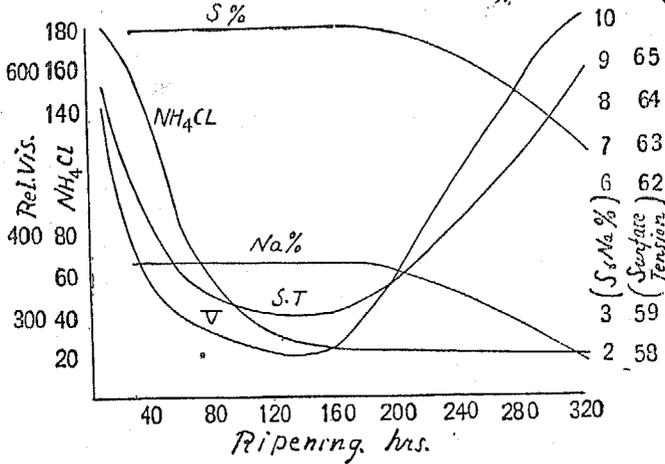
$$K = \frac{A'}{A} = \frac{\text{Vol. of disperse phase}}{\text{Wt. of disperse phase}}$$

し、其の量約七%に達すると殆ど一定になります。斯くの如くヴィスコース粒子が漸次縮小して来る現象は其の中から水が外部に出て、所謂脱水作用が起るものであると考へなければ説明が付きません。更に他方に於て、ヴィスコースの表面張力をジュ・ヌイ氏装置に依つて測定致して見ますと、遊離アルカリの量が約七%の所に、其の最小價が顯はれて參ります。粘度容積及表面張力等の之等の變化から次の様な事が考へられます。即遊離アルカリの量の増加するに従つて分散相粒子の脱水が起り、其の容積は減少して來ますが、遊離アルカリが七%に達すると小

さくなつた粒子が相互に牽引し合つて、所謂凝集を起し初むる事が想像出来るのであります。最初の粒子が漸次縮少し、更に縮少したものが互に連結をして凝固を起して来る。そして遊離アルカリ七％の時、分散粒子の分散度は最も高いから、之から絲を引けば必ず宜いだらうと云ふ結論が出る譯であります。實際に工場をやつて居る方法を見ますと、矢張り七％の處を抑へて居るやうです。工場では恐らく數百回絲を引いて見て、結局此所に到達したのでありまじやう。我々の實驗の結果は工場の發見と同一でありますが、而し何ぜよいかと云ふ理由を明らかにして、理論的の根據を與へた譯であります。

次に此七％の遊離のアルカリを含有するヴィスコースを熟成作用に掛けます。此熟成作用はヴィスコースの全工程中に於て調節の最も困難なるものであります。此の熟成中の反應に就ては、クロッス及びビバン氏等は、纖維素の縮合が起り、 C_2H_4 單位に付て考へると、熟成の進むに従ひ、これが二倍になり、更に四倍になり同時に CO_2 及 $NaOH$ は遊離し最後に纖維素は水和物となつて再生するものだと考へて居ります。さうして液の中では過剰の CO_2 及 $NaOH$ が反應をしてサルファイド、デオカーボネート等の副生物が出来るとして居ります。此のクロッス、ビバンの説は化學的變化説で一般に信ぜられ、且又最近にアメリカのワイズ氏等により支持されて居ります。所が他方にはライヒス其他の人が熟成中の變化は化學的ではなく、コロイド的だとの説を出して居ります。勿論實際的には、種々の熟成度のヴィスコースを造り、其れから絲を引いて見れ

第 三 圖



されます。次に熟成に伴ふヴィスコースのコロイド性の變化に付ては、粘度は熟成と共に減少し、

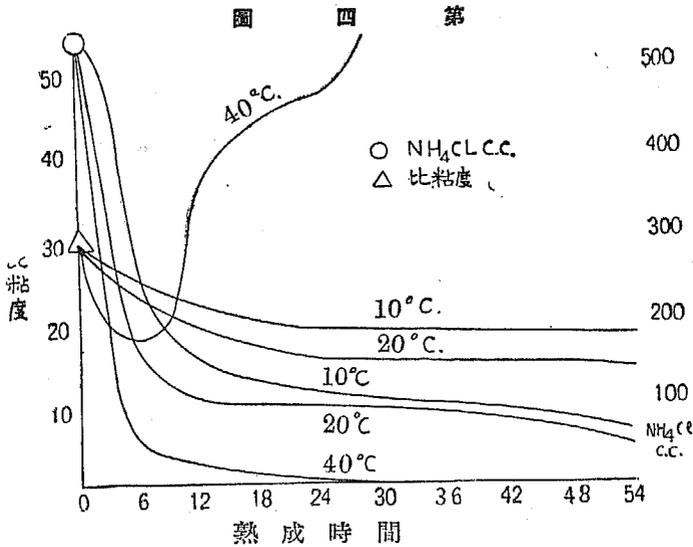
ば、最も適當な熟成度を見出す事が出来る譯です。而しこれだけではやはり不安心で、我々は熟成中に起る變化の真相を明らかにしたいのであります。

そこで熟成の實驗を致しました。即一定のヴィスコースを造り、密閉して一定温度の下で保存し、種々の時間を経た後に、キサントゲン酸纖維素曹達中の硫黄及曹達を定量し、ヴィスコースの粘度、表面張力及凝固劑たる鹽化アンモンの用量を測定致しました。其の結果は第三圖に示してあります。即此の場合には約一五〇時間乃至一六〇時間迄は化合して居る硫黄及曹達の減少が認められませんが、即換言すれば此の期間に於ては化學的變化が起らないものと云へます。而し熟成時間がそれ以上に延びると硫黄及曹達は急に減つて參ります。即熟成の後期に於ては化學的變化の起つて來る事が想像

硫黃及曹達の減少が起らうとする點即化學的分解の初まらうとする點で最低となり、其後は熟成と共に増加して参ります。表面張力の變化も之れと同様であります。それから凝固を起すに要する鹽化アンモニウムの量もキサントゲン酸纖維素曹達の化學的分解の起る點までは減少し、それから略々一定になつて参ります。此結果から我々は熟成の初期に於ては主に分散して居るキサントゲン酸纖維素曹達粒子のコロイド的變化、主として粒子の脱水に原因するコロイド的變化が起るのであらうと考へて居ります。而して脱水が一定度に達し、粒子の凝集が起り初むる時期から、化學的變化主として鹼化が起つて來るものと思はれます。而して此の化學的變化と共に粒子の凝集が起つて、コロイド的變化も相伴つて進むものと考へられます。詰り普通に言ふ熟成反應は、コロイド的變化を主とする第一期の反應を意味するものであつて、化學的變化の起つて來る第二期の反應は、熟成と云ふよりは凝固と云ふべきであらうと考へます。以上の結果から見て、熟成の好適時期は、ヴィスコースのコロイド的變化が化學的變化に移らうとする時にあつて、此の時期の熟成溶液から絲を紡ぐべきであると云ひ得ます。熟成が、これより早くても後れても、絲を紡ぐ時の抵抗は大きくなり、絲の品質は不均一になります。

次に熟成を行ふ間に、普通工場で出會する種々外界の影響例へば温度、空氣、碳酸瓦斯等が、熟成反應に對してどう云ふ影響を與へるかを實驗致しました。温度の影響は第四圖に示してあります。二〇度を最も適當とします。四〇度と云ふやうな高温度は急激に凝固を起させます。又

最高の分散を行つて居る時の粘度が非常に高く、鹽化アンモニアの用量も少なく、且熟成と共に

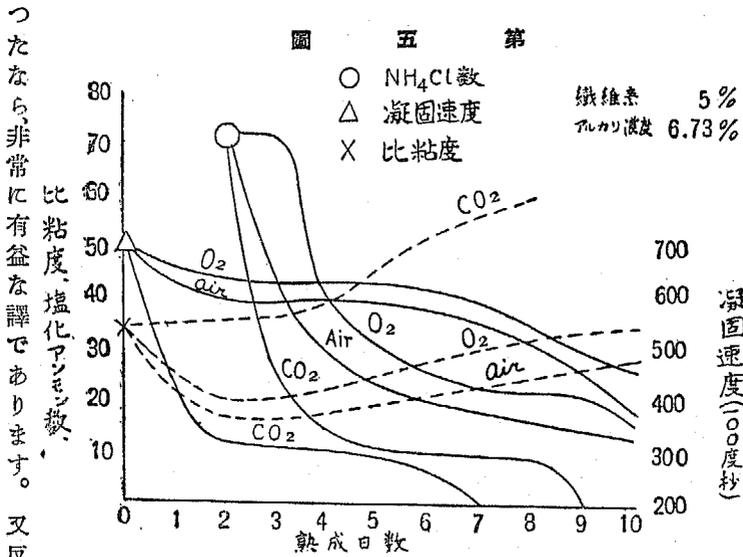


減する鹽化アンモニアの量が著しいのであります。所が熟成反応を促進する目的で三〇―四〇度と云ふ高温度を使用する特許がありますが是は非常な間違ひで斯る高温を用ふると分散が完全に行はれず、出來た糸は光澤に乏しい脆弱なものになつてしまいます。

それから空氣及び炭酸瓦斯の影響であります、第五圖に示す如く炭酸瓦斯を吹込むと云ふと粘度は最初から上昇しすぐに凝固が起つて參ります、尙又其ヴィスコスの一定量を取つて一〇〇度の下で凝固に要する秒數を計つて見ると、炭酸瓦斯を吹込んだものは非常に早く凝固を起します。空氣及酸素を吹き込んだ場合は略々一致した結果を示します。要するに炭酸瓦斯の影響は分散を妨害し凝固を非常に促進するものと考へられます。或る特許にヴィスコスの中に炭酸瓦斯を吹込んで熟

成作用を早めると云ふのがありますが之も非常な間違ひではなからうかと考へます。熟成作

圖 五 第

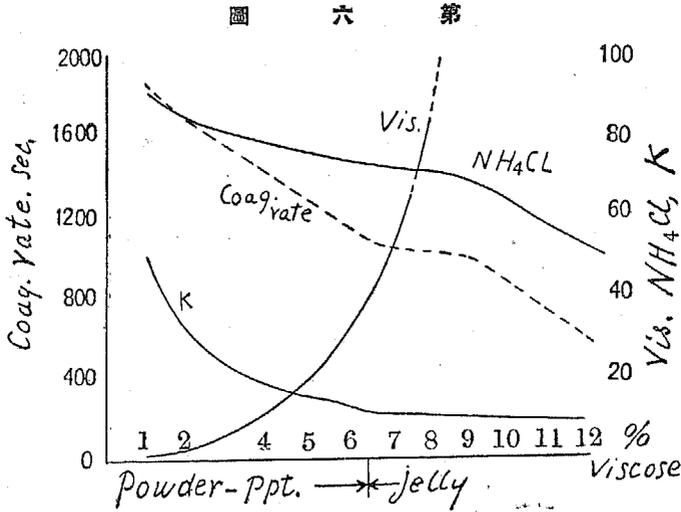


つたなら、非常に有益な譯であります。又反對に、長期間を要する熟成を促進する方法も甚だ好

用の本來の目的は、凝固を起さないで、解膠を完全に起さすのにあります。従て温度の高い事や炭酸瓦斯を送入する事等は有害であります。以上の結果は現在工場で行つて居る方法と一致して居る事と思ひます。

さて工場では、此の適當なる熟成度を見るのに、溶液の粘度を測定したり、鹽化アンモニウムの用量を測定したりして居ります。大體の熟成度は、之に依つて知り得る事と思ひますが茲に工場として甚だ不便な事は、熟成反應を任意に調節する方法が今日未だ發見されてない事であります。殊に工場の都合で、好適な熟成度に達したヴィスコースを直に使用出来ないやうな場合には、熟成は過度に進んで了ひます。そこで熟成反應を一時停止さす方法がある

都合であると考へます。



取りまして、此の各濃度のヴァイスコースに付て種々の實驗を行ひました。其の結果は第六圖に

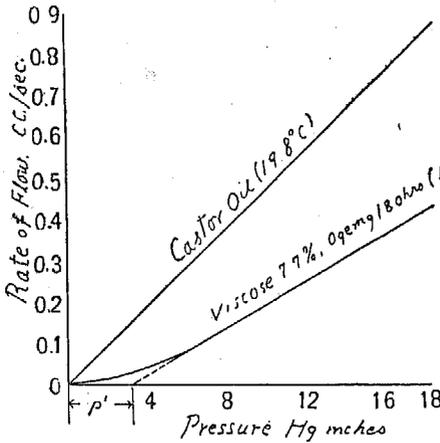
更に熟成度其のものに就て考へて見ますと、紡絲に用ふる凝固浴の組成を適當にしたならば、熟成の不充分なるヴァイスコース又は熟成の過度に進んだヴァイスコースからも、特性のある優良な絲が引けるのではなからうかと思はれます。即之れに依つて絲の彈性或は可塑性は或る程度恣任意に變へ得るのではなからうかと考へて、其方の實驗を進めて居りますが、此熟成だけでも残された問題は非常に多いやうに思つて居ります。

次に重要な問題は紡絲に適當なるヴァイスコースの濃度であります。此濃度は工場では略七乃至九%として居るやうであります。我々はさう決定した理由に付て、少しく實驗を致しました。ヴァイスコース溶液中のヴァイスコースの%を一から一二迄に

示してあります。即粘度は濃度が七乃至九%で急激な増加を行ひます。又一定條件の下で凝固する速度を計ると、矢張り七乃至九%でフラットの部分が現れて参り、次で急激に下ります。それから鹽化アンモニウムの用量も殆ど同様です。又分散相容積は約七乃至九%位の處迄は縮小して行きますがそれから先は一定となります。種々の性質の極小及極大又は平衡が七乃至九%の處で現れて参ります。殊に著しいのは之に鹽化アンモニウムを加へた時の沈澱の狀態でありまして、七%以下では沈澱が粉狀となりますが之以上になると全體が凝集してゼリーの形になつて参ります。之から見ても紡絲に用ふるヴィスコースの濃度は七%以上でなければいけなからうと考へられます。而して七%以上になる時には其の組織は明らかに變化を示して参るのであります。

御承知のやうにポアジィ氏は液體が毛細管を通過する時の現象を第七圖に示す數式で表はしました。Yは粘度、Pは壓力、Rは管徑、Lは管長、Iは流速であります。今溶液及裝置が一定さるゝ時には、 $Y \cdot R \cdot L \cdot I$ は恒數となり $P \cdot I \cdot L$ となります。即ち硝子管の中に液體を通す時に加へられる壓力と流出する液の速度とは正比例をなして、其の曲線は直線となります。カスターオイルの場合が其の適例です。最近に米國のベツパー氏はヴィスコースに付て其の研究を發表し、私共(厚木勝基、高木竹男、太田豊彦)も亦同様の研究結果を得ましたが、ヴィスコース溶液の濃度が約七%内外となると、壓力の高い時には流速は壓力と正比例して居ますが低い時には第七圖に

第 七 圖



$$Y = \frac{P_g R^2}{8LI}$$

$$Y \& \frac{gR^2}{8L} = K$$

$$P = KI$$

$$(P - p') = KI$$

P = Total Pressure

p' = Yield Value

うに思はれます。併ながら之も紡出の方法に依つては變へ得ることと考へられます。是は私

示さるゝ如く彎曲線を畫いて參ります。之を眞直に引きますと、横軸壓力軸を横切り、其處に P と云ふ壓力が現れて參ります。此の事はヴィスコース組織中に可塑性の表はれて來た事を示すものであります。液體が固體に變る間に可塑性状態を通過する一般の現象から考へまして、ヴィスコースの濃度が七%以上になりますと可塑性が現はれ、尙濃度が高くなると可塑性はますます増加し、固性を増して來る事が分ります。糸を引くには、可塑性がまさに現はれやうとする點、即ヴィスコース相が縮合連結して連續性組織を作らうとする點が一番適當して居るのではなからうかと考へられます。實際糸或はフィルムに造つて見ますと、そうした製品が尤も優良であります。従つてヴィスコースの濃度は無論其の時の粘度其他の條件で多少違ひますけれども、七—九%とするのが最も適當して居るや

の空想かも知れませぬが、今日の紡出方法はヴィスコースを細い管から液の中へ吹き出すのであります。所謂濕式紡出法でありますが、而し乾式法を用ひ得られぬとは思はれませぬ。醋酸纖維素の紡出は溶劑がアセトンでありますから、乾式の方が有利で、専ら乾式法の研究が進んで居りますが、而しヴィスコースに於ても乾式法を應用し得る望はあると思ひます。而して、これが爲めには、射出雰圍氣を適當にするは勿論ですが、凝固の起り易い濃度の高い溶液を使用する事を必要とします。而し今の濕式紡絲法では先づ七乃至九%の處が適當だらうと考へられます。尙次に凝固に遣入りますが茲で休憩をさせて戴きます。

次にヴィスコース溶液を凝固して絲の状態に致します。凝固作用即ち普通に言ふ紡絲に付て申上げます。適當な熱成を行つたヴィスコース溶液は木綿のフィルターを通し、更に減壓の下で氣泡を除き、紡絲装置の方へ送ります。紡絲管としては細孔を有する白金或は白金と金等の合金を用ひ、之を凝固浴の中に浸し、これから絲を射出して凝固さして居ります。此凝固浴の組成は特許を見ますと多數の種類がありますが、之を類別しますれば大體に於て硫酸と硫酸鹽類から成り立つて居ります。硫酸の濃度は凡そ七乃至一二%で之に硫酸鹽類、即ちジウム・マグネシウム、アンモニウム或は亞鉛等の硫酸鹽を添加して居ります。又酸性硫酸曹達或は亞硫酸鹽を使つて居るのもあります。此凝固浴中の反應は先づヴィスコース溶液が此浴へ遣入りますと云ふと、最初にヴィスコースの全體が凝固してゼリーの形になります。そして、次で其の

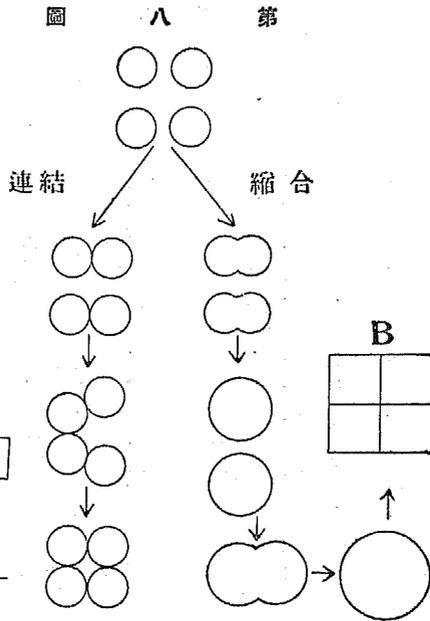
凝固體の溶液に接した部分即表面の脱水作用が進んで、此處には極く薄い皮膜が形成されます、次いで浴中の硫酸が過剰の苛性曹達を中和し、更に進んでヴィスコースの加水分解を行つて纖維素を再生します。さうして一方には硫化鹽、チオ炭酸鹽、二硫化炭素等が出て参ります。

倍凝固に際し多量の硫酸を用ひますと、ヴィスコース溶液は浴に這入るや否やすぐに加水分解して再生纖維素を出して参ります。そして其凝固が非常に早いので、口金を出るや否や直ちに凝固して硬性を帯びて來ます。然るに硫酸の量が少ないと、ヴィスコースは鹽折現象により全體がゼリーとなり、次で硫酸に依つて纖維素となる譯ですから、極端に考へれば二浴法とでも云へます。即後者の場合には方法を二段に分けて考へることが出來ます。



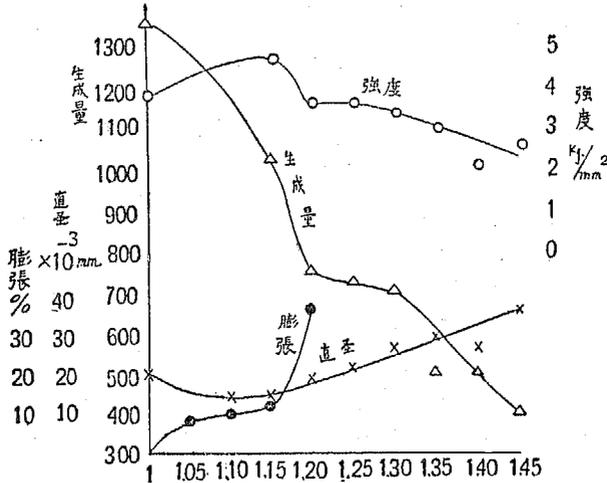
此凝固は甚だ簡単なやうですけれども、實は非常に複雑して居ります。凝固の方法に依つて絲の性質は色々の變化を帯びて参ります。で考へ得る理論的の現象は澤山ありますが、茲には其の一、二を申し上げます。例へばヴィスコースの中にヴィスコース相が如何なる粒子になつて散つて居るかを考へて見ます。無論七乃至九%の濃度では粒子の各々が獨立して居ると云ふ事は無く、連續組織を作つて居るものと考へられますが、假りに比較的獨立した相をなすものとすると、凝固速度の如何によつて種々の凝集方法が行はれて参ります。第八圖に其の一例を示

しました。例へば非常に早く凝固すると、二個の粒子は所謂連結作用を起して来て、さうして方々に凝固の中心が出来て来ますから、割合に細かい而も獨立した組織から成り立つたものになつて、極端な場合は圖のAの如き組織を現して来ます。前に申上げたやうに纖維素が木材なり綿なりの纖維を組織して居る時に纖維の軸に對して規則正しく嚴正な配列をして居ります。然るに此の場合の如く非常に



急激な凝固を起さすと云ふと、纖維素は其の結晶性に應じた配列を取る暇がなくて、亂雑な組織を造ります。然るに凝固を遅くすると、粒子は漸次生長をして、而も其配列はBの如く非常に規則正しくなつて来ます。X線で見つた場合にB組織の人造絹絲は均齊なる結晶性を帯びて来ませうしA組織は無定形の状態を帯びて来ます、且又強度もB組織は強くてA組織は弱い。吸水性もB組織は少なくA組織は大きいと云ふ風に異つて来ます。凝固に於ては、鑄融せる鐵を冷却する際、冷却法の如何

第九 圖



られます。さうすると硫酸の濃度が強くなる程巻き取る数が少くなつて凝固の速度が遅くな

に依つて組織が變はると同じやうな現象が現れて參ります、又双物を造る場合に焼入れと云ふことをやりますが、それも粒子の配列を規則正しくするのが目的であります。

以上の考察を實證する爲めに茲に斯う云ふ實驗を致しました。是はヴィスコースではありませぬ、醋酸纖維素糸の研究であります。非常に困難な實驗でありましたが、種村功太郎氏の努力に依つて漸く之位の結果を得た譯であります、第九圖に示してあります。醋酸纖維素の溶液を作りまして、其を一定装置の下で、一定壓力の下で、硫酸の中に吹き出しました。第一には水を凝固浴とし、次で漸次濃度の異つた硫酸を浴としました。口金から出て来る糸は絲のまさに切れんとする時の張力で巻き取つて、其の巻いた回数を生成量として表しました。詰り澤山巻けたものは凝固が早いのです。此生成量は大體に於て凝固の速度と比例して居るものと考へ

る事を示します。是は硫酸は醋酸纖維素に對して膨脹作用を持つて居りますから、硫酸の濃度が高くなるに従つて凝固の速度は漸次遅くなつて参ります。而も絲の強度は硫酸比重一・一五の時に最大であつて、それ以下又は以上に於ては著しく下つて参ります。それから絲の直径は、強度の一番高い處に相當した所で一番小さくなつて居ります。尙此圖面には有りませぬが、硫酸濃度が比重一・一五以下となるに従つて絲は不透明になつて参りますし、以上になると透明になつて参ります。此處に極端に引いた兩方の見本がありますが、是れには特に硫酸の作用が與つて参る傾向もありますが、同じやうな方法をヴィスコースに應用して見ましたら、定性的には矢張り同じやうな傾向のある事を認めました。詰り急に凝固させると云ふと、絲の組織は亂雜になり、絲質中に空氣の氣泡さへ這入つて、不透明になつて來るのであります。勿論此の實驗結果には硫酸の特種的影響もあります。而し凝固方法の絲質に對する影響は分ります。

それから、是は私のやつた研究ではありませぬが、ヴィスコースの場合に酸性硫酸鹽を使つた場合と硫酸マグネシウムと硫酸それからして硫酸亞鉛を使用した場合等で、絲の横断面が第十圖の如く異つて参ります。前述の醋酸纖維素の横断面を顯微鏡で見ますと、紡出速度の早いもの程扁平な形を取る傾向があります。併しヴィスコースの場合には、凝固と同時に中から瓦斯が出て來ますから多少其影響があります。又醋酸纖維素の場合だと、アセトンが逃げ出すだけで纖維素の方には變化が起らないのですが、ヴィスコースでは分解が起つて來ますから、其の影

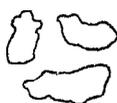
第 十 圖



Viscose
MHSC₄



Viscose
MgSO₄
H₂SO₄



Viscose
ZnSO₄



Cupro Silk



Nitro Silk



Acetate Silk

響も著しく現れて参ります。兎に角紡出速度に依つて横断面の異なる事は認められます。そして斯る結果も豫想し得ない事はないのです。要するに凝固浴の組成はヴィスコースの凝固及

加水分解の方法並に絲の組織に種々の影響を與へ、絲の性質を左右します。今日では被覆力の大きい絲を作らうとして、扁平な横断面の絲を多く作るやうです。

此處に比較の爲めに酸化銅アンモニア法及び硝化法醋酸化法の各種絲の横断面を第十圖に示して置きました。之等の場合にはヴィスコース絲と異り横断面が圓に近く、周邊は比較的平滑であります。殊に醋酸纖維素の場合に於て見るも、醋酸纖維素は其儘凝固してしまひまして、化學的變化を伴ひませんから、横断面の形は主として凝固速度に依て決定される譯です。而し凝固を早くしたらもう少しきざぎざな不規則なる形になつて参ります。之等の關係をもう少し理論的に調べたらと思つて居りますが、まだ其處迄行つて居りませぬ。

結局如何なる凝固浴が宜いかと云ふに、是は要求せらるる絲の性質に依つて異にすべきものであります。光澤の非常に強いもの、或は少し曇り氣味のもの、透明なものと云ふやうに、要求される絲の性質に應じ浴の性質を變へて行くべきものだらうと思ひます。併し今日の人造絹絲は迎も其處迄は進歩してゐないやうに思はれます。

次に浴の性質を考へます上に先づ種々なる凝固劑殊に鹽類の影響を調べました。それには一定條件の下で凝固に要する鹽類の量を測定して見ましたが、硫酸鹽の凝固力が一番強く、次で弱くなる順で申すと鹽化物、硝酸鹽、サイオ・サイアネートと云ふ順序になります。金屬の方ではアンモニアが尤も凝固力強く、次でポタツシウム、ソヂウムと云ふやうに下つて參ります。是はホツフマイスターの法則と一致して居ります。そこで種々の金屬及酸に付て斯う云ふ統計を造つて、さうして要求される絲の性質に應じて浴の組成を加減して行くべきものぢやないかと考へられます。尙ビスコースはアルカリに對する抵抗性は強うございますが、酸には非常に不安定で、我々の計りました所では水素イオンの濃度が pH として、三乃至四の所で分解が起つて參ります。ビスコースの純粹なものを沈澱させる目的に醋酸を使ひますが、醋酸のやうな弱い酸に依つてもビスコースは既に加水分解を起して居るやうに考へられます。従て凝固浴中の硫酸の濃度七乃至一二%は可なり強く加水分解を起さすものと思はれます。尙此凝固の速度が遅い場合には所謂ストレッチスピンニングを行ひ口金を出てから後絲がまだ流動性を有して

居る間に引伸ばして絲を細くすることが出來ます。實際に使はれて居る方法です。

凝固浴の組成は略々前述の數字に標準を置き、更に細かい要求に應じて適宜に變ゆべきものと思ひます。

それから紡ぐ機械の裝置であります。それには大體二種類あります。一は凝固して來る絲を回轉するドラムの周圍に捲付ける所謂ストレッチシステムであり、又一つは凝固して來る絲を一分間に五〇〇〇—一〇、〇〇〇回轉する遠心分離器の中に落とし遠心力に依つて其器底の周圍に置く所謂セントリフューガルシステムであります。此遠心分離法はコートルドのトツパーム氏により初めて使用されたので、此の方法が現はれてから、ヴィスコスは一段の工業的進歩を告げたと言はれて居ります。併し私は不幸にして工場の實際のことを詳細に知りませぬので裝置に關する細かいことを申し上げられませぬ。而し大體理論上から考へて遠心分離法は優秀であり將來ますます發達するものと思はれます。

次に口金ですが之も種々の問題を持つて居ります。口金の孔の直徑は〇・二ミリ乃至〇・五ミリであります。此の直徑は紡出する絲の太さに依つて加減すべきであり又紡絲の方法に依つても異にすべきもので、例へば一度口金から出た絲を、尙流動性を失はない間に引伸ばすやうな場合には口金の孔は大きくても差支へはない譯であります。併ながら今日では細い口金を使つて、細い絲を初めから出し、一面に於ては凝固の速度を早め、生産率を増すと共に、横斷面の形を

扁平にしやうと云ふ傾向を帯びて來て居るやうに思はれます。所がさう云ふ傾向は第八圖の A に近い組織を造らす事になり、少し矛盾して居りますが、併し組織の弱點は他の方法に依つて補ひ得られると思ひます。即溶液の性質を調節し、更に絲の強度を増す後處理を適當に行へばよいと思ひます。口金の口の格好は先づ圓形が標準でありますが、是は研究したら種々の形となし得るものと考へられます。例へば四角な口金を用ひ、早い速度で紡出すれば、出て來る凝固物の横斷面の形は四角形ではなく、放射状になります。口金の形に依つて絲の横斷面の形は種々に變つて參ります。尤も極て細かい口金の形を種々に變へると云ふことは、かなり困難のやうに思はれますが、併し若しそれに依て絲に特殊な性質を與へ得るなら、變形に伴ふ困難位は償はれるであらうと思ひます。それから口金の材料も問題であります。我々が醋酸纖維素の實驗をした場合に非常に困つた事は、硝子の口金を用ふる場合に溶液が口金に膠着する事でありました。種々研究の結果表面張力の小さいものを用ふればよい事が明らかになりました。ヴィスコースの場合にも同一の現象はありますし、又此の場合には溶液はアルカリ性ですからその點からも材料の選擇を適當にせねばなりません。

次に凝固して來た絲の内部には遊離の硫黄が存在して居ります。此硫黄は普通に硫化曹達の一―五%の溶液に浸し、溫度六二―六五度で處理して除きます。尙脱硫の浴にはアルカリを加へることもあります。硫黄を除いた絲は更に漂白粉液で處理し、次いで鹽酸で洗ひ水洗を致

します。

更に絲の仕上處理としては、油通し、乾燥、撚絲等種々ありますが、詳しい事は省略致します。唯乾燥工程は比較的重大であります。此乾燥で絲は收縮を起しますが同時に光澤を増して參ります。乾燥中絲に加はる張力、溫度及び濕度等の諸條件は、絲の強度及び光澤に著しい影響を與へるものであります。

それから此出來上つた絲の光澤でありますが此光澤は色々の條件に依つて支配されるものであります。人造絹絲の表面には縦の溝線が這入ります。而し表面全體としては光に對し均齊であつて投射光線を殆ど完全に其儘反射致します。普通に投射光線が反射する場合に、其反射の角度が投射角度より大きい程光澤は少なくなつて參ります。人造絹絲の場合には非常に狭い角度で反射が起つて表面は輝いて見えます。實際に於て綿の反射する光線の量と人造絹絲の反射する光線の量とでは綿の方が多いためです。なぜなら人造絹絲は透明性が著しいので多量の光線を通過させます。併し反射角が非常に狭いので反射は強くなります。而し此溝の種類に依つては光澤の程度が種々に異つて參ります。次に人造絹絲の内部の組織に依つて光澤が種々に變化して來ます。實際透明な絲を造れば所謂硝子様の光澤が現れますし、不透明だと金屬性の光澤が現れて來ます。それから或る適當な不透明度を與ふれば非常に穩やかな曇つたやうな光澤が現れて參ります。此の不透明度は凝固を非常に迅速に行つて、さうし

て相當に大きく成長した粒子が亂雑に配置され、組織が不均一となつた場合に増加して來ます。要するに其原因は種々ありますが、主として凝固反應に依つて決定されるやうに考へられます。更に第三に絲の細さ即織度が光澤に影響を及ぼして參ります。細い程光澤は穩和になつて來るのは當然であります。此處に最近に帝國人造絹絲會社から貰つたヴィスコース絲と、醋酸纖維素絹絲酸化銅・アンモニア絹絲とありますが、光澤が自ら相違して居るのは主として凝固に際して起る變化の相異によるものと思ひます。

さて以上の如くにして造りましたヴィスコース絲を初めとして硝化式絲酸化銅アンモニア式絲は孰れも纖維素其物に戻つて居ります。從來人造絹絲に對する批難の主なるものは耐水性に乏しいと云ふことでありませう。然らば此耐水性に乏しいと云ふ欠點は何に原因して居るか、又は之を除くことが出来るかと云ふことは重大なる問題であらうと思はれます。私共の實驗室にあつた各種の人造絹絲を取つて、其の強度及伸長率を測定した所が第三表の如き結果を得ました。

第三表

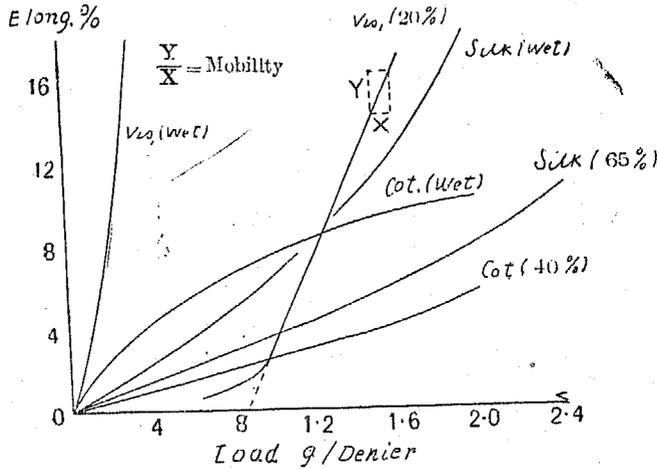
種	類	強 度 (Kg/mm ²)	伸 長 率 (%)
		乾	濕
1.	酸化銅アソモニヤ法絲	12.3	28.3
2.	ヴィスコース絲 (100デニール)	8.5	24.6
		3.2	41.0

3.	ヴァイコンス絹 (200デニール)	9.0	2.8	25.4	32.1
4.	ヴァイコンス絹 (300デニール)	8.2	2.6	25.4	33.6
5.	醋酸纖維紫絹	11.4	8.6	16.4	18.7
6.	天然絹絲	42.0	39.2	18.8	19.4
7.	木 綿	12.6	15.0	17.8	19.6

各人造絹絲の乾燥時の強度は略々似たやうなもので、無論絹絲の四二キロとは比較にならず、又綿の一・二・六キロに對してもやゝ劣つて居りますが、併し織布の點から見之位の強度があれば先づ差支へないのではなからうかと思ひます。而し濕つた場合の強度は非常に減つて其の減率は約七〇—八〇%に達します。この點が人造絹絲の著しい欠點であります。又伸長率も乾燥時に既に約二四%で可なり大きい、濕潤時には四〇%にも上ります。然し以上は纖維素人造絹絲の場合で、醋酸纖維素の時には強度は一・四のものが濕ると八・六に下る程度で濕つた場合の強度減少は著しくありません。而して伸長率も天然絹絲其他と殆ど變りませぬ。是は後で申上げます。

以上の事に付ては米國のグナル氏の行つた實驗が非常な參考となります。氏は綿絲、天然絹絲及ヴィスコース絲を取つて濕度が二〇、四〇、六五%の場合及濕潤時に於ける伸長率及強度を計り、第十一圖の如き結果を得られました。綿も天然絹絲も濕潤すると其の伸長率及強度曲

第十圖

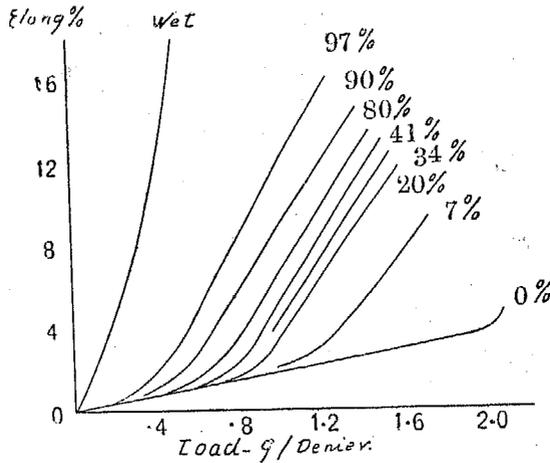


線は伸長率軸に平行になつて来る傾向を示しますが、而し此の傾向はさして著しくありません。

然るにヴィスコースの場合にはそれが非常に著しくなります。此縦軸と横軸の比例即ち $\frac{Y}{X}$ は流動率換言すれば分子の流動性を現して居るものであります。それが非常に大きくなつて來ます。更にヴィスコースだけに就て行つた實驗結果を第十二圖に示しましたが、全く乾燥の場合には伸びは非常に少いのですが、湿度が七〇、三四、四一、八〇、九〇、九七%及び全々濕潤と増加して來ると伸長率はそれに從て増加して來ます。九〇%と全濕した場合との間に非常なギャプがあるのは全濕した場合には水が絲の内部にすっかり滲透して水は一種機械油のやうな作用をなし、纖維素分子乃至粒子は自由に流動し得るに至るからだと思はれます。然らば斯う云

ふやうな現象は何から來るか、何に依つて起るのでらうと云ふに、私共は種々の實驗を綜合して、斯う云ふ解釋を致しました。人造絹絲製造のプリンシプルは前に申しましたやうにゲル状態

第 十 二 圖



の纖維を溶劑に依つてゾルとなし、さうして更に之をゲル状態の連続性纖維になすのにありま
す。即人造絹絲はコロイド化學で云ふ所のゾレーション及びゲレーションに依つて造られる
のであります。而して人造絹絲製造に使ふ化學反

應は之等纖維素のコロイド的變化を理想的に完全
に行はせやうと云ふ爲であります。所が此の化學
反應に依つて纖維素はとかく其の本質を犯されて
化學的分解を起すに至るのであります。勿論纖維
素が其の化學的本質を犯さるゝ事なくコロイド的
變化のみを起すやうに注意するのではあります
製造工程の選擇が間違つて居る爲めか、或は其の調
節が困難なる爲めか、現在に於ては纖維素は分解を
起し勝ちで、或は加水分解或は酸化を起すのであり
ます。纖維素が一度加水分解或は酸化を起します

と結晶性に近付いて來て其のコロイド性は傷けられます。又其中間にはセルロース・ハイドレ
ートと稱せられるものが出來ます。此セルロース・ハイドレートの本體ははつきり分りませぬ
が、吸水性に富んだ纖維素と解釋して差支ないと思ひます。即膨脹し易い状態になつたコロイ

下の變質纖維素であります。

而し最近の纖維素化學から考へると、此のセルロース・ハイドレートは、化學的に纖維素とは極めて儻かながら異つて居ると見た方が正當かと思はれます。即纖維素分子構造中の酸素橋（—O—）の一個又は數個が加水分解して出來るものと考へるのであります。而し何れにしても、ヴィスコース及其他の方法に於て、如何に巧に反應を調節してもセルロース・ハイドレートの生成は防止し得ないのであります。従つて纖維素分子は吸水性を増して參ります。而も尙其上に其等分子乃至粒子の配列をして規則正しく均齊ならしむる事は、理論上又は少くとも實驗上では出來るとしても、工業的操作の場合には、かなり困難であり又費用も掛り、易々とは出來ないと思ひます。既に纖維素分子がセルロース・ハイドレートとなり吸水性を帯ぶるものになつて居り、而も其等が作る人造絹絲の組織がとかく不均一なものであるとすれば、人造絹絲を水の中に入れた場合著しく吸水し、其の強度の弱まる事は當然であらうと考へます。更に一步進んで、纖維素が明かに化學的變化即加水分解や酸化を起し、水化纖維素や酸化纖維素と成つて居る場合には其の耐水性は更に一層弱くなつて參ります。

然らば此耐水性は人造絹絲の仕上處理に依つて改善することが出來ないかと云ふ問題であります。無論ヴィスコースの製造方法其物を研究して、纖維素を少しも犯すことなく、而も纖維素の配列をして規則正しく均齊ならしむる新しい製造方法を考案し出す事は、根本義として必

要でありますが、而し又別に、それよりも手取早く、出來た絲を適當に處理して耐水性を與へると云ふ事を工夫するのも肝要であります。それにはステノーゼと稱する古い方法もあります。即ちフォルムアルデハイドと尿酸とを以つて絲を處理するのであつて、それに依つて絲の耐水性を増加するのであります。私共も此の方法を試みて見ましたが、其の結果として絲は硬化し、且つ甚しく脆くなり面白くありませんでした。又染料に對する親和力も甚しく減少して參りません。然るに最近獨逸のヘルツォーグ氏は、ビスコースのフィルムを膨脹劑例へばカルシニウム、サイオサイアネートの濃厚なる溶液に常溫で浸し、充分に膨脹せしめ、次でそれに錘りを付けて乾燥すると、強度は増加し、伸長率は減少して來ると云ふ事を見出しました。それから更に吸水率を計つて見ると、元のフィルムは一五・七%の水を吸収したのに、反し上述の如く處理したフィルムは八三%しか水を吸はないと云ふ事が明らかにされました。

此の現象は容易に説明されます。即ちビスコースフィルムは膨脹劑に依つて多少の度にゾル化反應を起し、粒子の運動は自由になつて參ります。そこで一端に錘りを付け、フィルムを緊張の状態となして徐々に乾かしますから、流動性を帯びた粒子は、其の特有の結晶性に應じ、一定の方向を取つて凝集しやうとする傾向を顯はして參ります。乾燥し上つたフィルムの組織は元よりも均齊になるのは當然と考へられます。ヘルツォーグ氏の實驗は非常に面白いことと思ひます。而し此の方法を人造絹絲に應用するに當つては、幾多の困難があります。例へば多數

の絲に均一に一樣なる緊張力を加へると云ふことは甚だ困難であります。従て機械裝置其他に工夫を要します。而し繭つて考へるのに、人造絹絲を組織する粒子の配列をして均齊ならしむる方法は他にも種々あるやうに思はれます。即凝固の際、又は凝固したばかりで尙流動性を有する間に、振動、張力、電氣等のエナーヂーを與へて、纖維素分子の結晶性を利用して配列の方向を一定さすのであります。之等に關しては研究中であります。要するにヴィスコースを初め纖維素人造絹絲の組織を改善する事は、充分可能であり、今日批難されて居る種々の欠點は漸次除かれて行くものであらうと考へられます。現に私共は過去七年の間年々一會社で造られた人造絹絲に付て其の品質を試験した記録を保存して居りますが、其の結果から見ても人造絹絲の品質は年々改善され、數年前のものは強度が僅かに四、八キロ位であつたのに、今日では九乃至一〇位に達して居ります。又濕潤した場合には〇、八キロ位になつて一寸引張つただけでもするするになつて切れる程であつたのが、今日ではかなり引張つても切れない程度になつて居ります。是は理論上から考へて人造絹絲の組織が、元の纖維の組織に近付いて來たものであると云へます。自然界に於て綿や絹絲や其他種々の纖維が生成されて行く方法を考へて見ますと、其等を構成して居る化合物が其場處で合成されるにしても、或は他の場所でも合成されて其場所へ移動して來るにしても、其の化合物の結晶性に應じて配列して、外部からストレスを加へられることなく纖維組織を形成して行きます。然るに斯の如く比較的長時間を要する自然的の

方法を瞬間的に人力に依つて行ふ場合には、種々の無理が起つて來て、到底天然纖維の如き組織を作り得ないのであります。のみならず天然纖維に於ては纖維素の結晶分子及び小纖維は種々の接合劑に依て膠着されて居ります。之等は不純物ではありませんが、纖維の強度に重大なる關係を有して居るのであります。

ヴィスコース法に付ては、尙改善すべき餘地非常に多く將來ヴィスコース絹絲の品質は大に改良されて行く事と考へますが、それと同時に他方に於て纖維素人造絹絲よりも更に優良なる人造絹絲を造り得ざるや否やを考究する事が必要であります。而して我々は、尤も手近かなる一例として醋酸纖維素を原料とする人造絹絲を考へ付いたのであります。之は纖維素を原料とする點は同様ですが、纖維素其の物の人造絹絲ではなく、其のエステルから出來て居るのであります。

醋酸纖維素は從來飛行機翼塗料として用ひられ、殊に歐州大戰に當つて、多量に使用されました。而して英國のブリチッシュセルロース會社は大規模に其の製造を行ひましたが、平和になつて、二三千臺の飛行機に常に塗つて居つた塗料が要らなくなつて了つたので、其處で其醋酸纖維素を利用して醋酸纖維素人造絹絲の製造を開始致しました。現在セレンニスと稱へて市場に出で居る絲が其の製品であります。又最近には米國でも其の製造を開始し、其の製品をラストロンと稱して居ります。醋酸纖維素絹絲も初めの間は、値は高く、染めにくく到底工業的に成功

するものではないと考へられ居ましたが、而し數年來其の價格は當初予想されて居つたよりも遙に低くなり、品質も向上しヴィスコースの欠點を有しない新人造絹絲として珍重されるやうになつて參りました。で次に此醋酸纖維素の絹絲製造並に其將來に付き、我々の研究を基として少しく申上げて見たいと思ひます。

醋酸纖維素の製造は普通の醋酸化の方法に従つて行はれます。而して纖維素分子中の水酸基は醋酸基に依て置換されるのであつて従て纖維素の吸水性は著しく減少されます。若しC₆單位の纖維素中の三つの水酸基が盡く醋酸基で置き換へられた場合、即三醋酸纖維素にあつては、普通の状態に於て吸水分は一―二%程度のものであります。只其場合に纖維素其物の化學的分解が起るので、それに依つて吸水性は多少支配されますが、而し大略一―二%の吸水性を有するに過ぎません。此醋酸纖維素を溶液とし、それを更に凝固せしめて作つた人造絹絲の吸水性の少ないのは當然の事であつて、而して吸水性の少い結果として、濕潤しても強度は失はれなくなり、尙其の上に比重、弾性或は可塑性等を適宜に加減することが出來ますから、従つて色々の性質を與へることが出來るのであります。

醋酸纖維素は比較的新しいものでありますから其の製造法を少し詳しく申上げたいと思ひます。醋酸纖維素の製造には無水醋酸を用ひます。最初シマツエンベルゲル氏は纖維素と無水醋酸とを一三〇―一四〇度攪に熱して、醋酸化を行ひました。而し斯う云ふ高い温度に於て

は、纖維素は容易に分解を起して了ひます。斯う云ふ高い温度は工業的に考へても有利でありません。そこで一八七九年フランチモンと云ふ人は硫酸或は鹽化亜鉛を接觸劑に使つて温度を下げ、常溫で醋酸化を行ふ方法を發明致しました。一般に高温や高壓力の使用は、工場としては不利益でありますから、適當な接觸劑を用ひて温度並に壓力を下げやうと致しますが、茲にも其の一例を見る譯であります。そして常溫で醋酸化が行はれるやうになつて、初めて醋酸纖維素工業の基礎が確立したのであります。

併ながらさうやつて作つた醋酸纖維素の溶解性は非常に限られて居つて、クロロフォルム以外には殆ど溶解致しませぬ。而も其クロロフォルム溶液からクロロフォルムを蒸發して作つたフィルムは非常に脆弱であつて使用に堪へません。そこで種々改良法が試みられ、先づ纖維素を加水分解し、水化纖維素として使ふ特許が現れて居ります。併ながら水化纖維素を使用すると、出来るフィルム或は絲の性質は非常に脆弱となり且軟弱であつて、到底實用に耐へません。所が一八〇三年頃に米國のマイルスと云ふ人が、新しい方法を發見致しまして特許を取りました。其の方法に依ると、先づ纖維素母體の構造的崩壞の起らぬやうな注意の下で醋酸化を行ひ三醋酸纖維素を作り、次でそれを加水分解して、エステル鹼化を起さしめ、二醋酸化物となすと同時に纖維素の母體にも多少の度の化學的變質を起さしめて、アセトンに可溶性のものとなすのであります。斯うして作つた醋酸纖維素のフィルム或は絲は靱軟性に富んで居て、極て實用

に適して居ります。マイルスの此の方法は今日醋酸纖維素製造の基準になつて居ります。

此方法に依つてバイヤール・會社はセルロイド代用品を作り、それをセリツト、セロン或はセリコースと稱し市場に出して居ります。而し其の製品は弾性に乏しく軟弱で可塑性が強すぎます。其原因は醋酸化に際して、纖維素母體の化學的變化が著しく起るにあります。

それで今日では成るべく纖維素母體の化學的崩壞即加水分解を起さしめずにアセントに溶解する性質を與へやうとする製造上の研究が進んで來て居ります。醋酸化反應は纖維素と無水醋酸とだけで進行致しますが、一方は固體一方は液體で、従つて反應は不均一になり勝ちですから、一般に稀釋劑として氷醋酸を加へます。而して氷醋酸を加へます場合には出來た醋酸纖維素は其の醋酸化浴の中に溶解致します。又稀釋劑として四鹽化炭素やベンゾール等も用ひますが、其の場合には出來た醋酸纖維素は溶けずに留まります。併し之だけでは前のやうに高温或は高壓を使はなければなりません。そこで接觸劑として硫酸鹽酸若くはそれらの鹽類を使ひます。鹽類を用ふる特許は澤山ありますが、鹽類を使用する目的は酸の力を弱めて、纖維素の化學的分解を成るべく起させないやうにする爲であります。併し其結果としては反應が非常に長く掛つて、工業的には餘り感心が出來ないのであります。で一般的には硫酸を接觸劑として用ひます。硫酸の作用は醋酸化反應の結果として生ずる水を固定するにあると説かれて居りますが、是は少し意味をなさないやうであります。と申すのは浴中には無水醋酸が這入

つて居り、此無水醋酸が水を固定しますから、硫酸の水分固定作用は有力ではありません。所が一方纖維素は醋酸化を行ふ場合には無論固體であります。そしてそれを醋酸化浴に浸漬しますと、表面だけは直ちに醋酸化されますが、内部の方は酸の滲透が遅れる爲に醋酸化も遅れます。元來醋酸化反應の速度は非常に早いですが、醋酸基が纖維の中に滲透する速度は比較的遅くて相當の時間が掛ります。然るに硫酸が存在すると、纖維は硫酸を吸収して膨脹を起します。さうして内部組織が流動性を帯びて來ます。従つて硫酸イオンの滲透速度は早まつて來ます。即ち滲透速度は促進されて醋酸化速度に近付いて來ます。更に考ふべき事は醋酸化の初期に於て纖維素は硫酸エステルを作る事であり、而して纖維素の硫酸エステルは漸次醋酸エステルに變つて行きます。即ち硫酸は一般の接觸反應に於て認めらるゝ如く、中間生成物を作る傾向を示します。硫酸の鹽類、鹽酸、硝酸等凡て同様の働きを持つて居ります。楮工業的には殆ど例外なしに硫酸を使ひます。適當な化學的調節を行へば硫酸で充分優良な品物が出来るやうに考へられます。只硫酸は纖維素に對して激しい加水分解作用を有して居りますから、醋酸化の際温度が上り過ぎたり、或は時間が長引いたりしますと、纖維素は加水分解を受けて水化纖維素となり、尙進んで極端に行くと、セロビオース、オクタアセテート及びグリココース、ペンタアセテートになります。而して纖維素の所謂コロイド性は傷けられて、絲の性質は脆くなつてしまひます。硫酸を接觸劑に使ふ場合には、硫酸が纖維素に化學的反應を及ぼさないやうに、全作業

を調節して行く事が必要であります。是が醋酸纖維素製造中の最も困難なる所であります。

それで醋酸纖維素の製造は今日では之を二段に分けて行ひます。即ち第一段では纖維素の化學的分解を起こさせずに、所謂標準的な纖維素の三醋酸エステルを造るのを目的にします。

所で醋酸化が起る時には O_6 單位中の三個の O_2 基に一つづつ順次に醋酸基が這入つて行くやうにも考へられますが、實際に於ては此三つの O_2 基は同時に醋酸化作用を受けます。反應の初期に醋酸化浴から醋酸纖維素を取り出して其の醋酸基を定量して見ると、其の量は約四〇%内外であつて恰も二醋酸エステルが出来るやうに考へられます。而し是は誤りで詰り醋酸化反應に相當の時間が掛りますから、醋酸化の初期に於ては纖維の内部は元の纖維素で少しも醋酸化を受けて居らず、表面だけが醋酸化して居ます。それで出来たものは醋酸化纖維素と元の纖維素との混合物でそれを全體として分折するから、醋酸化度は低く出るのであります。

アセトンに溶解するものは O_6 單位中の O_2 基三個の中二個が醋酸基で置變はつたものであります。従つて工業的には此の二個の醋酸基の這入つたもの即ち二醋酸纖維素を造らなければなりません。今の所では直接に二醋酸化度のもは出来ません。最初に三醋酸エステルを作り更にそれを鹼化して醋酸基一個を除き去ると云ふ方法を取つて居ります。此方法は甚だ拙劣ですが今の所これ以外に簡單容易な方法がないやうに思はれます。

醋酸化に於て稀釋劑として氷醋酸を使つた場合には、顯微鏡の下で見ますと、纖維は初めに膨

脹し次で表面から漸次液の中に溶解し分散し、纖維は段々瘠せて參り、遂に全體が溶けてしまひます。醋酸化液の組成に付きましては無數の特許があります。特許の中には非常に奇抜な接觸劑を使つたり配合比例を用ゐたりして居りますが、工業的にはずつと古く一八六三年にマイルスの提出した方法を専ら用ひます。即纖維素一〇〇量に對して、無水醋酸三〇〇—四〇〇量、水醋酸三〇〇—四〇〇量、硫酸七一—二量を用ひます。是が實際的に一番やり易いやうに思はれます、只之で醋酸化を行ひます場合、實驗的ならばビーカーの中で攪き廻して居れば反應は均一に行きますが、工業的にやる場合には温度を均一にし攪拌を完全にする装置が必要であります。尙大に注意を要することは醋酸化を進める場合の温度と時間との關係であります。殊に温度は非常な影響を及ぼすものであります。私共はセルロイド工場で使つて居ります、チンソーペーパー(薄葉紙)を使用し上述の浴を用ひ、九〇・七〇・五〇・四〇・三〇・二〇度攝等の各温度で醋酸化を行ひ液が透明になつた點を以て反應の終つたものと考へ、比例的に反應時間を計つて見ました。其の結果は第四表に掲げた通りで、温度に依つて反應速度に著しい相違のある事が分ります。

第 四 表

反應温度 °C	反應時間, 時	CH ₃ COOH%	銅質
90	0.20	62.12	12.30

70	0.45	61.92	11.64
50	1.32	62.20	8.76
40	3.26	62.11	5.32
30	8.40	61.84	1.84
20	18.40	61.88	1.62

以上各醋酸纖維素の醋酸化度は孰れも三醋酸纖維素に相當し、醋酸基を六二・五%含有して居りますが、纖維素其の物の性質は著しく異つて居ります。即ち纖維素の還元性を見ますと第四表に示す如く、温度の上るに従て、還元性の甚しく大となる事が認められます。還元性は百瓦の纖維素が一定條件の下でフーリング溶液を還元して析出する銅の瓦數で表はしてあります。銅價が一〇以上となりますと醋酸纖維素は既に非常に結晶性に近付いてフィルム又は絲を形成致しません。以上の結果からして、温度は三〇度以下でなければならぬ、それ以上では纖維素のコロイド性は著しく傷けられるものと考へられます。従つて反應中温度の上昇を抑壓すると云ふことは非常に必要であります。只茲で注意することは、三〇度で行つても良好のものが出來ない例が澤山ありますが、そうした場合にはどこかに見逃がした缺點があるのであります。例ば浴の中に綿を入れると發熱しますが、これを不注意に見逃すと良品は出來ません。それを防ぐ方法としては攪拌を完全にし局部的の發熱が起らぬやうにせねはなりません。又少し大

仕掛に行ふとピーカーで行つた時のやうな良い製品が出来ない例がよくありますが、それは最初の發熱が著しく温度の調節が不完全なのに原因します。是は餘談であります。試験室の結果を工場に移すとどうも能く行かない、研究室の研究結果は工場の参考にはならぬと云ふ小言をよく聽きます。其の原因は工場では我々が研究室で行ふやうな理想的方法を取らないのであるであります。若し工場の方法が實驗室で少量を取り扱ふ場合と同様に、凡ての條件に付て均一であるならば、兩者の結果は一致するものであります。此爲めにケミカル・エンヂニアリングなるものが重要となつて來ます。即工業としては、化學反應の機械化が必要であります。倍温度三〇度で八時間内外反應を進むれば普通の純正なる綿は三醋酸纖維素となつて全部溶解を致します。此の際溶解させず、原の纖維狀に止まらしむる爲めに氷醋酸の代りに稀釋劑として四鹽化炭素或はベンゾール等を使ふ方法があります。而し私共の實驗によりますと之等の方法は旨く行きませぬ。と言ふのは不溶解と云つても絶對的ではなく、一部分がやはり溶解したり、少くとも膠化するの、後の操作が非常に面倒になつて参ります。倍三醋酸纖維素は浴に溶解しますが、次で其れを水中に投ずると三醋酸纖維素は沈澱して参ります。此の沈澱は硬くて石ころのやうであり、ダロホルム以外には殆どとけませぬ。而し次で所謂水解作用に附し鹼化に依つて醋酸基一つを除去し二醋酸纖維素とすると共に、纖維素母體に輕微なる變質即ハイドレーション乃至ハイドロシスを起させますとアセトンに溶けるものになつて來ます。

水解作用を行ふには醋酸化が終つた浴の中に適當量の水を加へ、一定時間一定温度で保持します。文献を見ますと纖維素に對して、氷醋酸五〇—六〇%水五〇—六〇%を加へるやうに書いてあります。私共は此の水の加へ方に就て少しく研究致しました。水の加へ方で三種の浴が出來ます。第一は浴中の無水醋酸を水和するに要するよりやゝ少量の水を加へた場合で幾分の無水醋酸が残つて居ります。第二は無水醋酸を丁度水和するだけの量の水を加へた場合で第三は過量の水を加へ無水醋酸を全部氷醋酸にした上に尙幾分の水が残つて居る場合です。此三つの場合を代表的の組成と考へ得られます。

第五表

浴組成%	醋酸纖維素性質	粘 度	皮膜強度
	CH ₃ COOH%	銅 價	kg./mm ²
10 $\left. \begin{array}{l} (CH_3COO)_2O \\ CH_3COOH \\ H_2SO_4 \end{array} \right\}$	60.4	9.91	4.3
89 $\left. \begin{array}{l} CH_3COOH \\ H_2SO_4 \end{array} \right\}$	45.0	6.82	12.0
1 $\left. \begin{array}{l} CH_3COOH \\ H_2SO_4 \end{array} \right\}$	1	1	3.95

$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOH} \\ 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	59		$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 10 \end{array} \right\}$	42.0		6.58		40.0		3.45
--	----	--	--	------	--	------	--	------	--	------

此の三種の浴に前述の三醋酸纖維素を投入して、水解の様子を見ました。其の結果は第五表に示しました。即一定時間反應を行つた場合に、醋酸基含有量、銅價粘度、皮膜強度等が浴の種類によつて異つて参ります。第一の場合には醋酸基は餘り減りませぬ。併し纖維素の分解は可なり著しく起り、九九一と云ふ銅價を示します。又其の六%アセトン溶液の粘度は低くして、略三を示します。第二の場合には纖維素の分解は割合に少なく、而も醋酸基の減少は著しく、略二醋酸纖維素に等しくなります。粘度はやゝ高く一二を示します。是は纖維素の分解が少く、其のコロイド性が傷けられないものと思はれます。第三の場合の如く水が過量に存在すると、水素イオンの作用著しく、エステル鹼化も起り纖維素の分解も起つて來ます。所が粘度は案外にも高い價を示して來ます。次に三種の醋酸纖維素のアセトン溶液からフィルムを造つて見ますと、第二の場合が一番良いやうに思はれます。以上の結果から水解浴の組成は第二に近いものが最も良いと考へられます。茲に少し傍道に入りますが、醋酸纖維素やヴスコースの製造及其他纖維素化學工業の全工程を粘度に依つてコントロールしやうとする提案に付て考へて見たいと思ひます。粘度はコロイド計とまで稱へられて居る如く、コロイド性の極て輕微

なる變化に依つて變化を示すものであります。而して一般に粘度はコロイド性の減少と共に度は下つて參ります。従つて粘度の高いもの程よいとされて居ります。然るに第三の場合を見ますと、粘度は著しく高いのに係はらず、フィルムの性質は良好でなく、且曇りを帯びて居ります。これは其の醋酸纖維素が溶解性及び分散性に乏しく、アセトンに依つて充分に溶解されず、單に膨脹を呈するに止まり、溶液全體がゼリーの性質を帯びて來る結果であると考へられます。若し此の場合に濃度が低いと沈澱となつて現れます。又粘度一二と稱しても必ずしも同一の成品ではありません。でありますから粘度以外に尙他の性質を考慮し、分散相の實相を確めないと粘度だけでは過が起ります。

儲水解は一般に溫度四〇度内外で行ひますが、此際の溫度も極て重大なる結果を與へます。主義としては成るだけ低い溫度を用ふるがよろしい。醋酸化と水解とは一般に二段に分けて行ひます。之れは如何にも拙劣な方法であります。一浴で一度に二醋酸纖維素を作り得る方法がありそうですが、今日では、やはり二浴法を用ひます。而して水解中時々試料を取りそれがアセトンに完全に溶けて、適當な粘度を示すに至つたら作業を中止します。飛行機の翼塗料にする場合には成るべく粘度を下げ、一二乃至二五邊のものを取ります。所が活動寫眞のフィルムであるとかセルロイド代用品を作る場合には、弾性を要求しますから、粘度の高い、即六五―七〇と云ふやうなものを作ります。人造絹絲の原料としては人造絹絲の要求に應じて粘度を適

宜に變へます。今日では三〇内外の粘度のものが人絹用として尤も適當して居ると思ひます。以上申しました粘度の數字は醋酸纖維素六瓦をアセトン一〇〇珪に溶かし其の一定容積が一定のオストワルド粘度汁を流出する時間を計り、其時間を比重一二六のグリセリンが同一條件で流出する時間に對する百分率で現したのであります。出來た醋酸纖維素は此處にありますやうに非常にふわ／＼した白い沈澱であります。充分に精製すれば安定ですが、とかく分解し易いのであります。是が人造絹絲にする場合の一つの缺點と考へられます。此の分解性は主として残存する硫酸に原因して居ります。尤も硫酸殘量は水解の進むに従つて減少し、最後には〇・一%内外になります。而し一—〇・一%の硫酸はとかく残り勝です。此硫酸を其儘にして置きますと、硫酸は鹼化作用を呈して醋酸エステルを分解し醋酸纖維素は醋酸臭を放つに至りますが、それが人造絹絲の場合であると、脆弱になり、光澤を失つて參ります。ですから醋酸纖維素は充分に之を洗滌して、残存する硫酸を除き去らねばなりません。併しそれでも完全に除き去ることが出來ませぬ。そこで従來はアミン類を安定劑として添加し硫酸を中和して居りました。所が醋酸纖維素はアルカリに非常に弱いのであります。そこで我々は此の方面に少しく研究を進め、アルカリ性のものよりは、寧ろ酸性のものを加へた方が宜いと云ふ事を見出しました。そして恩師田中芳雄博士の考案によつて、石油ナフテン酸の鹽類を安定劑として選擇しました。ナフテン酸は水に溶かせぬ。溶けても其の酸性は極て弱い。又ナフテン酸は醋酸

纖維素を膨脹させ、解凝させる作用を有して居ります。

此のナフテン酸の石灰鹽を安定劑として極て微量に醋酸纖維素製品に添加して見ました。そうすると、硫酸は石灰鹽となつて固定されます。而して一方にナフテン酸が出來ますけれども、是は何等の有害作用を呈しません。ナフテン酸ばかりでなく、高級の脂肪酸鹽類も同様の効果を呈します。

之等の方法で醋酸纖維素の不安定性は除かれます。之は餘談ですが、一時私は餘り醋酸纖維素に熱中してしまひ、はたがちつとも見えなくなりまして、時々諸先生方の御意見をお聴き致しました。あまり一つことに没頭して居ると却て旨い考が出なくなります。醋酸纖維素と石油とが關係ありとは一寸想像されない所であります。此頃では餘り纖維素ばかりに立籠つて居る非を悟つて、廣く化學全般に亘つて勉強し、それで足らぬ所は先生並に同僚の力を借りて居ります。

さて醋酸纖維素絹絲の紡出には醋酸纖維素のアセトン溶液を用ひます。前述と同じ理由で七乃至九%の濃度とし、それには水の中に射出します。併し醋酸纖維素の場合には水中に射出して、アセトンの回収を困難にするのは愚な事であります。即乾式法に依り温氣中に射出してアセトンの回収を簡單にした方がよいと思ひます。

そこで人造絹絲を造る場合の醋酸纖維素の性質でありますが、其の性質が直接に絲の性質を

決定します。

第 六 表

CH ₃ COOH%	水分%	強度 kg/mm ²	伸長率%	
42.30		6.42	12.04	Calanese
48.26	4.02	12.01	14.36	
56.72	3.68	11.84	11.04	
58.36	2.42	8.64	7.26	Lustron
61.42	1.28	10.32	5.34	

種々の醋酸化度の醋酸纖維素を紡絲して其等絲の性質を比較した結果を第六表に示しました。説明するまでもなく、表から御了解出来る事と思ひますが、醋酸化度が四八%内外のものは、強度も高く、伸長率も大きく、柔い性質を有して居ります。而し醋酸化度が五五%邊になると、強度にはあまり變化がありませぬが、伸びが非常に少なくなつて、さうして吸水性がずつと減つて参り剛性を呈して來ます。英國のセラニースは前者の代表的製品であり、米國のラストロンは後者に屬します。各々得失があるやうに言はれて居りますが、原料醋酸纖維素の性質は其儘絲の上に現れて來るものであります。どちらが宜いかは需用者の要求に依つて異いますが、若し天然絹絲を標準に取れば、セラニースの方がそれに近いやうに思はれます。

次に醋酸纖維素の非常に有利な點は醋酸纖維素のアセトン溶液に種々の物質を溶解して置いて、それを絲の中に入れ得ることであり、例へばトライフェニールフオスフェイトであるとか、トリアセチンであるとかを入れ得る事です。トライフェニールフオスフェイトは融解點四五度位の固體ですがトリアセチンは沸騰點二五〇度位の液體です。之等の固體或は液體は醋酸纖維素に對して膨脹作用を有し、温度を高めると之を溶解する作用を持つて居ります。之等の物質を液の中に溶かし込んで、さうして一緒に絲に紡ぐと絲の性質は種々に變はつて參ります。トライフェニールフオスフェイトを入れて實驗を致しましたが、それに依ると添加量約一%の時、強度は最大となりますが、添加量を更に増加すると強度は漸次に下つて參ります。併し伸長率は添加量を増加すると共に著しく大となり、四%も入れますると伸長率は五〇%にも達します。若し伸びと云ふことが必要な場合には、斯う云ふ加工法も施すことが出来る譯であります。それから一層耐水性を増す爲には、水と全く混合しない溶劑を特に添加するのも有効であります。

乾式紡絲をする場合の溶液は三〇—三五%濃度とし、之を温度四〇度位の温氣中に射出致します。さうすると溶液は口金を出て一〇ミリ乃至三〇ミリの間で乾燥に依つて固化成ります。其場合に相當の張力を與ふれば、絲を細く引く事も出來ます。蒸發したアセトンの回收は凝固浴に水溶液を用ふる場合よりも簡單であります。英國のセラニース工場等で實際に使用して

居る乾式紡絲の装置は申し上げ兼ねますが私共の處では甚だ姑息なやり方でありますが、次のやうな装置を用ひて居ります。即醋酸纖維素溶液を壓力計を有する二口壺に入れ、一方の口は壓力調整器を輕て壓搾空氣筒に連絡してあります。他の口は紡絲管に連絡してあります。紡絲管はエポナイトで作りましたが適當なる金屬で作つてもよろしい。紡絲管の先端に紡絲孔があります。硝子製の毛細孔を用ひました。而して紡絲管は之を長方形の溫氣室に下向きに据へました。壓搾空氣に依つて射出される絲は相當の距離を通つて固化した所で枠にまき取りました。此場合面倒なのは溶液の組成であります。アセトンばかりを溶劑としますと蒸發が早すぎて、均一の絲を得られず、又空氣が濕氣を有して居ると曇ります。無論濕度を考慮せねばなりません。アセトンのみを用ふるよりはアセトン四〇%エチールアルコール二〇%ベンゾール二〇%ペンジールアルコール二%と云ふやうな混合溶劑を用ひた方がよいやうです。

さて醋酸纖維素は耐水性高く、光澤觸感等が穩かで天然絹絲に近く再生纖維素人造絹絲に比して遙かに堅牢優美であります。が而し、やはり缺點を有して居ます。缺點の第一は染色の困難であります。従て此の困難を除かうとして、多數の研究が出て居ります。第一の方法は絲をアルコール等で膨脹させ、色素の滲透度を早めてやるのですが、之の法は絲の強度を害ふので用ゐられませぬ。第二の方法は絲を弱いアルカリに浸して其の表面だけを鹼化して、元の纖維素に戻し、而して染色するのです。此の再生纖維素は普通の綿絲のやうに容易に染まります。併

し之も甚だ姑息な方法で且つ表面の層だけを元の纖維素に戻すと云ふことは非常にデリケートな仕事で、工業的にやる場合に其調節がむづかしからうと考へられます。第三の方法は特種の染料を作つて用ふるにありません。既に英國其他で種々の染料が發賣されて居りまして、實際めた見本を見ても非常に能く染まつて居るやうであります。私の考へでは、醋酸纖維素はアミン類をよく固定しますから、絲の上で顯色を行ふ、即絲の上でダイアタイズし次でカツプリングする染法が最も適當で簡單であらうと思はれます。而し何れにしても染色の問題はやがて解決される事と思ひます。

次に醋酸纖維素絲の缺點は値段が高いことです。醋酸纖維素絲の値段は昨年あたりは、ヴィスコースの約二倍したと記憶して居ります。所がこの價格は漸次下り得るものだと思はれます。原料の無水醋酸の價額も低下し得る目算がありますが、紡絲の點からも製造費を下げ得ます。例ば紡絲の場合に、醋酸纖維素溶液はつながら非常に良くて、ヴィスコースと同じ條件の下で三倍から五倍位の速度で紡いても切れませぬ。恐らく同じやうな装置で生産額は三、四倍にすることが出来るのではないかと思はれます。溶劑の回收も比較的簡單に參りますし、製造の途中の操作も漸次手が省けて行けば、値段の點は恐らくヴィスコースと大差ないまでに下り得るのではないかと思はれますが、之もはつきりした數字上の計算をした譯ではないので、従つて確定的なことは申上げ兼ねますが、さう云ふやうな豫想をしても大した間違いはないと思ひます。

次にナイトロシルク、キユプロシルクの方は最初に申上げましたやうに、今の處では其の將來を期待し得ないのであります。ですから之を改善して行くよりも、寧ろ新しい醋酸纖維素方面に向つて進んで行つた方が優良な特徴のある絲を造る近路ではないかと考へられます。

で今日の人造絹絲工業を見ますと、製造技術の方は非常に進歩してしまつて、立派なものがどん／＼出て來ますが、理論の方は一向世の中に發表されませぬ。勿論工場には立派な技術者や研究員が居りますから、工場では理論も明らかにされて居る事と考へます。唯それが會社の都合上發表されないのじやう。而し一般的に理論的方面は甚しく遅れて居ります。それから特許は澤山ありますが、先日アメリカの雜誌にも出て居りました通り、科學的乃至工業的に考へて價値のあるものは極めて少ないやうです。従て私共が人造絹絲を研究する上にしつかりした據所がないのでありまして、それで斯う云ふ非常に初歩的な研究を續けて來て居る次第であります。併し之位の初歩な實驗の結果から考へましても、ヴィスコース法には尙改良すべき多くの點があり、又醋酸纖維素法は全く未開拓であるやうに考へられます。されば各國共に纖維學者の殆ど凡てが人造絹絲の研究に従事して居ります。そして外國では日に月に新しい製品が出るやうに思はれます。日本には天然絹絲が一方にあるので、それに氣兼ねしたり又色々の事情もありまして、人造絹絲の研究は從來あまり盛大ではありませんでした。併し日本が遠慮して居る間に外國では人造絹絲の發展に全力を盡して居ります。甚だ心細いやうに感じて居りま

す。而し幸ひに日本はパルプの資源を有して居ります。又苛性曹達二硫化炭素も豊富に得られます。日本は人造絹絲國としての立派な素質を有して居ります。天然絹絲の關係を憂慮する事なく、人造絹絲の發達に努力すべきであると思ひます。此頃諸所で人造絹絲製造の計畫が行はれ、大きな工場が續々出來るやうな噂も聞いて居りますが、非常に結構なことゝ考へます。

講演の内容は部分的であり貧弱であり、一向御參考にならなかつた事と存じますが、それにも係はらず御靜聽を煩はした事を感謝致します。

〔終〕