

裝設: I와 同一樣

試藥: M.N.P.(II에서 使用한것과 같음) 3.5g

T.N.T.(結晶狀 mp.80°C) 6.5g

硫化「소-다」(Na₂S50%工業用) 18.0g

硫黃(98.5%) 9.0g

물 50cc

加熱한 多硫化液溶液中에서 T.N.T.가 溶解沈下하여 器底에 蓄積되게 않도록 잘 흔들면서 T.N.T.와 M.N.P.의 混合物를 添加後, o-N.P.의 黃氣가 溢어지도록 100-105°C 5時間, 100-120°C 10時間, 120-130°C 約 10時間 加熱後 I과 같은 方法으로 精製하였다.

이 染料는 물에 全然 녹지 않는 褐色粉末로 硫化「소-다」溶液에 帶綠黃褐色으로 溶解되어 綿布에 濃「오리-부」色으로 染着된다.

染色物의 色相은 M.N.P.와 T.N.T.의 混合比例에 따라 물리여 이에 對한 實驗結果는 第三表와 같다.

第三表

實驗 番 號	1	2	4	6
T.N.T.의 量 g	5	7	6	6.5
M.N.P.의 量 g	5	3	4	3.5
T.N.T. : M.N.P. mol比	1:1.6	1:0.7	1:1.06	1:1.03
染色物의 色相	綠色氣過多	褐色氣過多	綠色氣若干多	帶黃「오리-부」

要約

T.N.T.와 M.N.P.를 1:1.03「몰」比로 混合加硫함으로써 優秀한 帶黃「오리-부」色 染料를 얻었다.

(關西서울大學校 工科大学 纖維工學科研究室) (禮記4282年8月30日受理)

纖維狀三醋酸纖維素에關한研究 (第1~3報)

金 東 一

(第一報) 纖維狀三醋酸纖維素의 安定性에對한 醋酸化浴中の 無水醋酸및 醋酸化溫度의影響

(1) 總 括

三醋酸纖維素는 一般으로 不安定하므로 그 安定性의 如何는 工業上 重要한 問題에 屬하며 또 一般醋酸纖維素에對하여 各種의 安定化方法이 提案되어 있다(Cailler, Chem. et Ind., 13, 11, (1925); 25, 276 (1931); Sakurada, 日本工化 42, 520, (1939); Araki, 同上, 44, 16 (1941))

本研究는 水醋酸으로 前處理한 纖維素原料를 水醋酸 無水醋酸 醋酸及非溶劑인 Benzol로 構成된 醋酸化浴을 使用하여 各種의 條件下에서 纖維狀으로 醋酸化하여 얻은 纖維狀三醋酸纖維素의 炭化溫度를 測定比較하고 또 그 比粘度와 醋酸化速度를 檢討하는 同時에 그 安定化及 醋酸

化의 機構에關하여 考察을 加한것인데 그 結果 適切한 醋酸化條件을 採擇하므로써 從來提案된 各種의 安定化方法을 經由함이없이 直接 安定性이 높은 纖維狀三醋酸纖維素를 만들수있고 또 그 比粘度와 醋酸化速度에 있어서도 充分의 工業的으로 利用할수있는 範圍內에 있음을 闡明하였다. 本報告는 于先 醋酸化浴中の 無水醋酸의 使用量과 醋酸化溫度가 미치는 影響을 檢討한 것이다. 그 結果는 다음과 같다.

1. 無水醋酸의 增加는 安定性을 向上하고 比粘度를 增加함
2. 溫度의 上昇은 安定性을 向上하고 比粘度를 減少함

(2) 實驗及試驗方法

1. 前處理 原料纖維素 1kg을 90-95°C에서 含有水分 1%以下로 乾燥한것을 99.5%工業

用水醋酸(日本窒素會社製)中에 浸漬하고 水浴을 使用하여 95-99.5°C에서 2時間加熱한後 冷却한것을 遠心脫水하여 纖維素에 對하여 70%前後의 水醋酸을 附着한것을 廣口瓶에 貯藏한것을 使用함

2. 醱化浴의 調製 1/ 廣口瓶中에 無水醋酸을 넣고 此中에 常溫에서 濃硫酸을 滴加混和한後 非溶劑를 添加混合함

3. 纖維素原料 α.N.N. Pulp (外形 Linter 形) (美國 Brown 商會)를 使用함

參考로 α.N.N. Pulp의 分析表를 掲載하면 다음과 같다.

α-Cellulose	98.04%	Lignin	0.17%
β-Cellulose	1.90%	灰分	0.06%
γ-Cellulose	0.06%	銅價	0.21
Pentosans	0.91%		

4. 醱化方法 以上과 같이 調製한 醱化浴中에 前處理纖維素 43g (此中에는 前記한 바와 같이 約70%前後의 水醋酸이 附着되어있으므로 纖維素로는 20g에 該當함)를 添加混合한後 溫度差 ±0.5°C로 一定한 溫度로 調節한 恒溫箱中에 放置한後 時々로 反應物의 小量을 採取하여 酒精 水의 順序로 洗滌 乾燥한것을 Chloroform을 溶劑로 하여 그 溶解性을 觀察함

反應物이 Chloroform 中에 殘存纖維가 없이 完全透明하게 溶解함에 일렀을때에 反應을 中止하고 反應液을 壓搾除去한後 酒精 水의 順序로 洗滌하고 最後로 水中에서 二時間煮沸한것을 製品으로 함.

5. 反應時間 本研究의 目的이 反應速度의 經過를 嚴密히 調査함에 있지 않으므로 上記한 바와 같이 試料가 Chloroform 에 完全溶解함에 일르는 時間을 反應終點으로 看做하고 이 時間의 長短으로써 反應速度의 遲速을 比較함.

6. 安定度試驗 醋酸纖維素의 安定性은 結合硫酸量以外에 醱化度及纖維素崩壞度에도 關係되는 것(Atsuki, 人造絹糸, 1937, 330) 이므로 本研究에 있어서는 直接炭化溫度를 測定하여 安定性을 比較함.

炭化溫度는 다음과 같이 測定함

試料을 $\frac{5}{8}$ (內徑) 硬質硝子試驗管中에 約 2.5cm 高로 充填하고 130°C 油浴中에 試料의 上端이 油面以下에 잠김程度로 浸漬한後 油浴의 溫度를 一分間 2-3°C式 上昇시키고 每一分마다 試驗管을 浴外로 꺼내어 試驗管外面에 附着한 油分을 白布로 손뽀로써 拂拭한後 試料의 着色度를 觀察함 이따하여 試料가 微黃色 褐色及黑色으로 着色하기 始作한 溫度를 測定하여 이것을 各炭化溫度의 始點 中點 及終點으로 認定하고 三者의 平均으로써 炭化溫度를 表示함 普通 醋酸纖維素는 炭化하기 直前에 一旦 熔融過程을 經由하므로 比較的 炭化溫度를 鑑定하기 쉬우나 纖維狀 三醋酸纖維素에 있어서는 熔融過程이 없이 部分的으로 炭化하게 되므로 著者는 上記한 바와 같이 炭化溫度를 三段으로 分別測定하고 그 平均을 取하므로써 測定誤差를 極히 하도록 함.

7. 比粘度 乾燥한 試料 3g을 m-cresol 100c.c. 中에 溶解하고 그 粘度를 Ostwald 粘度計로 30°C ± 0.1°C 의 恒溫槽中에서 測定하고 이와 同一한 粘度計를 使用하여 同一溫度에서 測定한 30%B₆ glycerine 의 粘度와 比較하여 그 百分比로써 比粘度를 定함 本研究의 目的이 試料의 分子重合度를 決定하는 것보다도 醋酸纖維素를 工業적으로 實用化할때에 參考가 될을 目標로 한 것이므로 以上과 같이 比較的 高濃度 溶液의 比粘度를 測定하기로 함 또 m-cresol을 溶劑로 採擇한 理由는 Chloroform과 異나 揮發性이 적은 溶劑를 使用하므로써 粘度測定의 誤差가 極히 小期함에 있음.

8. 醱化度 Atsuki氏(人造絹糸 1937, 336)의 方法에 依한 即 試料 0.5g을 小型秤量瓶中에 秤量하고 此에 60% H₂SO₄ 2c.c. 를 添加하고 그 全量을 玻璃栓付 conical flask 中에 蒸溜水 30c.c. 로써 洗出함 다음에 容器에 檢査한後 20-30°에서 時々로 振盪하면서 2時間放置後 N.H₄SO₄ 溶液으로써 Phenolphthalein 을 指示藥으로 하여 逆滴定함.

(3) 無水醋酸使用量의 影響

다음과 같은 共通條件下에서 無水醋酸量과 溫

度受其影響。醋酸化에 있어서는 三醋酸纖維素의 安定性及比粘度를 測定하고同時에 그醋酸化反應의 進行速度를 觀察하였다.

共通條件:

Cellulose 20g, Benzol 350c.c.

水醋酸(醋酸濃度 13%) 13g 醋酸 0.28c.c.

二結果는 第一表와 같다

第一表 無水醋酸의 影響

實驗 番號	溫度 (°C)	無水 醋酸 (c.c.)	炭化 溫度 始點	炭化 溫度 中點	炭化 溫度 終點	平均 炭化 溫度	醋酸 化時間 (hrs)	醋酸 化率 (%)	比粘 度 (%)
11	30	200	231	240	246	239	24.5	61.2	92.3
12	"	178	229	237	245	237	"	60.7	86.5
13	"	156	219	229	238	229	"	61.5	82.3
14	"	133	220	226	236	227	"	61.1	79.0
15	"	111	212	220	231	221	25.0	60.3	74.1
16	"	89	206	215	225	215	"	60.8	69.7
17	"	67	201	206	222	210	28.0	61.3	62.4
18	"	45	195	201	208	201	31.5	62.0	50.0
19	40	200	239	247	259	248	13.0	—	78.1
22	"	178	237	245	258	247	"	—	73.3
23	"	156	232	243	255	243	"	—	68.5
24	"	133	230	239	250	240	"	—	64.2
25	"	111	224	238	250	237	14.0	—	60.7
26	"	89	227	230	248	235	15.2	—	54.1
27	"	67	220	230	239	230	17.0	—	46.5
28	"	45	215	225	236	225	28.0	—	36.1
31	50	200	229	253	273	252	5.5	—	55.5
32	"	178	230	250	270	250	"	—	48.0
33	"	156	225	246	272	246	"	—	45.5
34	"	133	224	249	266	246	"	—	40.2
35	"	111	224	246	263	244	6.0	—	32.5
36	"	89	219	244	262	242	6.5	—	30.0
37	"	67	219	241	260	240	9.0	—	23.3
38	"	45	212	236	256	243	13.4	—	9.0

本實驗結果에 依하면 醋酸化浴中の 無水醋酸量이 增加함을 따라서 安定性은 漸次로 向上하며 同時에 比粘度도 增加한다. 醋酸化速度는 大體로 不變化가 없으나 無水醋酸이 極端적으로 적을 때에는 醋酸化時間이 若干延長되는 傾向이 있음을 알 수가 있다. Araki氏(日本工化 44, 20 (1941))에 依하면 醋酸化反應에 있어서 醋酸은

Salpho-醋酸基 即 $\text{CH}_2(\text{HSO}_3)\text{COO}$ 基로서 存在하는 것이 아니고 Cellulose를 構成하는 Glucose 環에 直接 HSO_3 基로서 結合되는 것이며 또反應 初期에 있어서는 比較的多量의 H_2SO_4 가 Cellulose에 一旦結合된後 醋酸化反應이 進行됨을 따라 그 結合醋酸量이 漸次로 減少되는 것(日本工化 43, 97(1940))을 알 수가 있는데 本實驗의 安定性의 向上은 이와 같은 結合醋酸의 除去作用이 無水醋酸의 濃도가 높을수록 커지는 것을 意味하는 것이나 이에 對한 詳細한 考察은 第三報 中에 載된다.

(4) 醋酸化溫度의 影響

第一表의 實驗結果를 溫度別로 列記하면 第二表와 같다. 即同一醋酸化浴을 使用하여 同一條件下에서 醋酸化에 依한 醋酸化溫度가 높을수록 安定性이 增加함을 알 수가 있다. 또 無水醋酸

第二表 醋酸化溫度의 影響

實驗 番號	無水 醋酸 (c.c.)	醋酸 化溫度 (°C)	炭化 溫度 (°C)	醋酸 化時間 (hrs)	醋酸 化率 (%)	比粘 度 (%)
11	200	30	239	24.5	61.2	92.3
21	"	40	248	13.0	78.1	78.1
31	"	50	252	5.5	55.5	55.5
12	178	"	237	24.5	60.7	86.5
22	"	40	247	13.0	73.3	73.3
32	"	50	250	5.5	48.0	48.0
13	156	30	229	24.5	61.5	82.3
23	"	40	243	13.0	68.5	68.5
33	"	50	248	5.5	45.5	45.5
14	133	30	227	24.5	61.1	79.0
24	"	40	240	13.0	64.2	64.2
34	"	50	246	5.5	40.2	40.2
15	111	30	221	25.0	60.3	74.1
25	"	40	237	14.0	60.7	60.7
35	"	50	249	6.0	32.5	32.5
16	89	30	215	25.0	60.8	69.7
26	"	40	235	15.2	54.1	54.1
36	"	50	242	6.5	30.0	30.0
17	67	30	210	28.0	61.3	62.4
27	"	40	230	17.0	46.5	46.5
37	"	50	240	9.0	23.3	23.3
18	45	30	201	31.5	62.0	50.0
28	"	40	225	28.0	36.1	36.1
38	"	50	234	13.4	9.0	9.0

含有량이 적은醋化浴中에서 醋化한三醋酸纖維素일수록 溫度上昇에依한 安定性的向上率이 良好한傾向이있다. 이러한 三醋酸纖維素는 本來부터 그安定성이적으므로 다시말하면 本來부터 그結合硫酸量이 많으므로 溫度上昇에依한 結合硫酸量의除去率 다시말하면 安定性的回復率이 本來부터安定성이 높은 三醋酸纖維素에比하여 良好하게 되는것이라고 生覺하는바 本實驗結果에對한 詳細한考察은 第三報로이룬다.

(5) 結 論

水醋酸으로 前處理한纖維素原料를 水醋酸 無水醋酸 硫酸及 非溶劑인 Benzol로 構成된 醋酸化浴을使用하여 各種의條件下에서 纖維狀으로 醋酸化하여 얻은纖維狀三醋酸纖維素의 炭化溫度를 測定하고 또 그醋酸化時間과 比粘度를 測定檢討한結果 下記와같은結論에 到達하였다.

1) 無水醋酸量의 增加는 安定性을向上하고 比粘度를增加함 反應速度에는 別로 큰影響은 없으나 無水醋酸量이 極端으로적을때에는 醋酸化時間이 多少遲延됨.

2) 醋酸化溫度의 上昇은 安定性을 向上함 同時에 比粘度를減少하고 醋酸化時間을短縮함.

(第二報) 纖維狀三醋酸纖維素의 安定性에對한 醋酸化浴中の 水醋酸 硫酸 非溶劑의量 및纖維素原料의影響

(1) 總 括

本報告는 第一報에 이어서 纖維狀醋酸化에 있어서 醋酸化浴中の 水醋酸, 硫酸, Benzol의量及纖維素原料의 種類가 製品의 炭化溫度에 미치는 影響을測定하고 아울러 그比粘度와 醋酸化速度를 檢討한것인데 그結果는 다음과같다.

1. 水醋酸과硫酸의增加는 共に 安定性을 阻害함 또比粘度를 減少하고 醋酸化時間을 短縮함.

2. Benzol의增加는 安定性에對하여 큰影響이없음.

3. α.N.N. 木材Pulp는 가장反應이迅速하고 Tissue paper, Linter, 葦人絹 Pulp, 亞硫酸人絹 Pulp의 順序로反應性이 低下됨.

(2) 實驗及試驗方法

特記한以外에는 第一報의 그것과同一함.

(3) 水醋酸使用量의影響

第一報第一表의 實驗에서는 水醋酸의量을 13g으로一定하게하고 無水醋酸量만을 漸次增加하였으나 本實驗에서는 (無水醋酸+水醋酸)=200c.c.이라는條件下에서 無水醋酸量을 漸次로 增加할때에 生成하는 纖維狀三醋酸纖維素의 安定性과比粘度를 測定하고 同時에 그醋酸化速度를 觀察하였다.

이리하여 그結果를第一報第一表의 實驗結果와對照하므로써 間接的으로 水醋酸量의增加에對한 影響을 檢討하였다.

實驗結果는 第一表와같다.

第一表 水醋酸使用量의影響

實驗溫度 番號 (°C)	無水水醋酸 醋酸 (c.c.)		炭火溫度 (°C)				醋化 時間 (hrs.)	比粘度 (%)	
	無水	水醋酸	結點	中點	終點	平均			
41	30	200	13	232	239	245	239	15.6	90.0
42	•	178	22	222	230	245	232	16.0	81.2
43	•	156	45	217	225	232	225	15.5	57.3
44	•	133	67	211	216	226	218	18.5	44.0
45	•	111	89	199	208	216	207	22.5	40.0
46	•	89	111	199	206	213	206	30.0	31.3
51	40	200	13	235	246	265	249	6.5	64.4
52	•	178	22	229	240	260	250	6.5	55.5
53	•	156	45	225	233	240	237	7.3	45.0
54	•	133	67	215	223	231	223	8.7	36.2
55	•	111	89	212	220	226	219	10.7	28.0
56	•	89	111	205	214	219	213	13.9	21.0
57	•	67	133	199	209	212	207	18.0	18.4

備考: 共通條件

Cellulose	20g
Benzol	350c.c.
硫酸	0.28g/c.
(無水醋酸+水醋酸)	200c.c.

本實驗에 있어서 水醋酸量을 漸次로 增加하는 것은 同時에 無水醋酸量을 200c.c.로부터 漸次減少하는것인데 第一報第一表와 第二報第一表를 對照할때에 水醋酸量을增加하므로써 招來되는安定性의 低下의程度가 無水醋酸의 低下에 依하여 招來되는것보다도 훨씬큰것을 알수가 있다 따라서 醋酸化浴成分中の 水醋酸量의增加는 製品의安定性을 阻害함을 알수가있다.

(4) 硫酸使用量의 影響

硫酸 사용량의 변화가 酯化物의 安定性, 酯化時間及 比粘度에 미치는 影響을 檢討하였다. 實驗結果는 第二表와 같으며 硫酸의 使用量이 增加할수록 安定性은 低下하며 酯化時間은 短縮되고 比粘度는 減少함을 알 수가 있다.

第二表 硫酸使用量의 影響

實驗 酯化溫度 番號 (°C)	硫酸量 (c.c.)	炭化溫度 (平均°C)	酯化時間 (hrs.)	比粘度 (%)	
61	30	0.14	213	41.6	95.7
17	•	0.28	210	28.0	62.4
62	40	0.07	239	46.3	86.6
63	•	0.14	234	27.7	69.8
27	•	0.28	230	17.0	46.5
64	50	0.07	249	31.0	60.1
65	•	0.14	243	17.5	41.5
37	•	0.28	240	9.0	23.3
66	60	0.07	251	19.5	26.1
67	•	0.14	245	7.7	23.4
68	•	0.28	243	3.2	2.6

備考: 共通條件

Cellulose	20g
水 鹽 酸	13g
無水鹽酸	67g
Benzol	350c.c.

(5) Benzol 使用量의 影響

實驗結果는 第三表와 같다.

第三表 Benzol使用量의 影響

實驗 Benzol 番號 c.c.	炭化溫度 (°C) 結點 中點 終點 平均	酯化時間 (hrs.)	比粘度 (%)
71	300 221 237 245 238	15.5	54.3
72	350 207 226 251 228	15.5	55.1
73	400 212 226 240 226	18.0	49.1
74	450 209 225 242 225	22.0	40.8
75	500 209 226 245 227	24.5	41.8
76	550 210 225 240 225	25.0	29.1
77	600 208 224 242 225	26.0	38.9
78	750 212 228 242 227	35.0	36.3

備考: 共通條件

Cellulose	20g
無水鹽酸	150c.c.
水 鹽 酸	45c.c.
硫 酸	0.28c.c.
酯化溫度	30°C

即 Benzol 使用量의 增加는 酯化物의 安定性에는 別影響이 없으며 酯化時間의 延長을 招來하였다. Benzol 使用量의 增加는 酯酸化浴의 成分인 硫酸 無水鹽酸 及 水鹽酸의 濃度를 一率로 稀釋하는것을 意味한다. 硫酸의 稀釋은 安定度를 增加할것이나 無水鹽酸의 稀釋은 그와 反對로 安定性을 低下할것인데 이兩者의 反對條件이 對等으로 作用하여 서로 相殺된結果 實驗結果에 있어서 Benzol 量의 增加는 安定性에 對하여 大體로 큰 影響을 가져오지 않음을 알 수가 있다. 酯化時間이 延長된것은 前記한 酯酸化浴의 三成分의 稀釋이 모두 反應速度를 遅리게하는 方向으로 作用되기 때문이다. 比粘度가 若干低下한것은 酯化時間이 延長된 結果 酯酸化浴中에 存在하는 遊離硫酸의 時間延長에 依한 比粘度低下의 作用이 硫酸濃度減少에 依한 그와反對의 效果보다 그제 나타남것이라고 生覺한다.

6) 纖維素原料의 種類의 影響

實驗結果는 第四表에 表示된 바와 같이 α. N. N. Pulp, Tissue paper, Linter 及 人絹 Pulp, 木材人絹 Pulp의 順序로 反應性이 良好하며 特히 α. N. N. Pulp는 다른纖維素에 比하여 越等으로 優秀함을 알 수가 있다. 또 各種 人絹用 Sulphite Pulp도 酯酸化溫度를 높이고 硫酸使用量을 適當이하면 充分히 纖維狀酯酸化法에 利用할수 있음을 알 수가 있는데 普通 人絹用 木材 Pulp를 硫酸纖維素製造原料로 使用할수 있다는것은 注目할일이라고 生覺한다.

第四表 纖維素原料의 種類의 影響

實驗番号	纖維素原料의 種類	濃 度 c.c.	炭 火 溫 度 (°C)				糖化時間 (hrs.)	比粘度 (%)	
			始 點	中 點	終 點	平 均			
81	Tissue Paper (英國産)	0.56	219	234	253	236	4.3	20.8	
82	"	0.28	224	210	254	239	15.0	45.7	
83	Linters	0.56	223	238	253	238	4.2	18.9	
84	荻(葦)人絹毛玉 (釀酒工業)	0.56	218	231	248	233	12.0	14.4	
85	"	0.28	228	238	252	240	25.0	32.3	
86	木材人絹毛玉 (北鮮製紙)	0.56	224	232	244	234	15.0	15.5	
87	a. N. N. Pulp (Linters 狀)	0.14	224	250	268	247	4.6	34.8	
88	a. N. N. Pulp (Tissue Paper 狀)	0.14	228	243	258	243	5.3	33.5	
備考 共通條件		Cellulose	20 g						
		無水醋酸	33 c.c.						
		水 醋 酸	13 c.c.						
		Benzol	350 c.c.						
		糖化溫度	60°C						

(7) 市販醋酸纖維素와의 比較

本實驗結果에 依한 纖維狀三醋酸纖維素의 品位을 市販醋酸纖維素(Acetone可溶性)의 그것과 比較하기 위하여 對照列擧하면 第五表와 같다.

第五表 市販醋酸纖維素와의 比較

實驗番号	製 品 의 種 類	原 料	炭化溫度 (平均)(°C)	比 粘 度 (%)	糖化時間 (hrs.)	糖 化 率 (%)
21	纖維狀三醋酸纖維素	a. N. N. Pulp	248	78.1	13.0	60.7
37	同 上	同 上	242	23.3	9.0	60.3
66	同 上	同 上	251	26.1	19.5	61.1
85	同 上	荻人絹Pulp	240	32.3	25.0	—
—	市販醋酸纖維素 (日本1937年度製品)	Linters	215	41.1	—	54.5
—	同 上 (獨逸 I.G. 製高粘度)	同 上	230	65.1	—	49.1
—	醋酸人絹 (美國 Celanese 1937年度製品)	同 上	220	22.5	—	—

以上 結果를 볼 때 適切한 醋酸化條件을 採擇하면 市販各種醋酸纖維素製品에 比하여 安定性이 甚善하고 또 優秀한 粘度的 性質을 가진 纖維狀三醋酸纖維素를 從來提案된 各種의 安定化操作을 經由함이 없이 直接製造할 수 있음을 알 수가 있다.

(8) 結 論

水醋酸으로 前處理한 纖維素原料를 水醋酸 無水醋酸 硫酸及非溶劑인 Benzol로 構成된 醋酸化浴을 使用하여 各種의 條件下에서 纖維狀으로 醋酸化하여 얻은 纖維狀三醋酸纖維素의 炭化溫度를 測定하고 또 그 醋酸化時間과 比粘度를 測定檢討한 結果 下記와 같은 結論에 到達하였다.

1) 水醋酸量의 增加는 安定性을 阻害할 同時

에 比粘度를 減少하며 醃酸化時間을 多少短縮함

- 2) 硫酸使用量의 增加는 醃化物의 安定性을 阻害하고 그 粘度를 低下하는 同時에 醃化時間을 短縮함
- 3) Benzol 使用量의 增加는 安定性에 對하여 別로 큰 影響은 없음 그러나 醃化時間을 若干延長하며 比粘度를 多少低下함
- 4) 纖維素種類의 影響으로서는 α N. N. Pulp가 가장 反應이 迅速하고, Tissue Paper, Linter, 갈인絹 Pulp, 木材人絹 Pulp의 順序로 醃酸化時間이 延長됨
- 5) 適切한 醃酸化條件을 採擇하여 醃酸比 하므로써 市販各種醃酸纖維素製品에 比하여 安定性及 粘度の 性質이 優秀한 纖維狀三醃酸纖維素를 從來提案된 各種의 安定化工程을 經由함이 없이 直接製造할 수 있음
- 6) 適切한 醃酸化條件을 採擇할 때에는 Viscose人絹用木材 Pulp로 이것을 纖維狀三醃酸纖維素의 原料로서 充分히 使用할 수 있음

(第三報) 纖維狀醃酸化反應에 있어서 製品의 安定化 및 그 生成反應의 機構에 關한 考察

(1) 總括

第一報及 第二報에서 著者는 水醋酸으로 前處理한 纖維素原料를 水醋酸, 無水醋酸, 硫酸及 非溶劑인 Benzol로 構成된 醃酸化浴을 使用하여 各種의 條件下에 纖維狀으로 醃酸化하여 얻은 纖維狀三醃酸纖維素의 炭化溫度를 測定比較하고 또 그 粘度와 醃酸化速度에 對하여 檢討하였다.

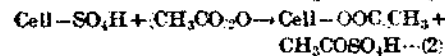
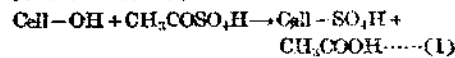
本報告에서는 以上 얻은 實驗結果에 依據하여 그 安定化及 醃酸化反應의 機構를 考察한 結果 Acetyl硫酸生成의 反應速度가 一種의 可逆反應처럼 無水醋酸及 水醋酸의 量에 依하여 顯著的한 影響을 받는다는 前提下에서 著者가 얻은 모든 實驗結果를 合理的으로 說明할 수 있음을 알았다.

(2) 考察結果

Araki氏는 液相醃酸化反應에 關한 接觸機構에 對하여 研究한 結果(日本工化, 45 940(1942))醃酸化反應에 있어서의 接觸作用은

- A) 硫酸이 放出하는 Proton及 不解離分子의 活性賦與能
- B) Acetyl硫酸을 仲介모하는 中間化合物의 生成反應

의 兩者에 依하는 것이며 兩機能의 比例는 그때의 反應條件에 依하여 支配된다고 하고 B의 反應은 다음과 같은 機構에 依하여 進行되는 것이라고 하였다.



第一報第一表의 實驗에 依하면 無水醋酸量이 增加함을 따라 安定性이 向上하였다.

醃酸化反應이 進行함을 따라 Cellulose의 OH基가 漸次로 醃酸基에 依하여 置換되고 있는 結果 그 反應末期에 있어서 는 主로 前記된 Araki氏의 反應(2)만이 進行하게 될 것인데 (2)의 反應速度는 主로 無水醋酸이 Cellulose triacetate의 micel內에 浸透하는 速度에 支配(Sakurada, 日本工化, 36 720 (1933))될 것인바 勿論(1)의 反應은 不均一系反應이므로 一般均一系反應과는 二模樣이다 할 것이나 醃酸化浴中の 無水醋酸의 濃度가 증수할수록 micel內에 浸透하는 無水醋酸의 量은 增加할 것이며 따라서 醃酸化浴中の 無水醋酸量의 增加는 結局에 있어서 (2)의 反應을 促進하게 되므로 因하여 醃酸化物의 硫酸結合量을 減少하게 되며 따라서 그 安定性을 向上하는 것이라고 生覺할 수 있다.

Araki氏는 比較的多量의 硫酸을 使用하는 液相醃酸化에 있어서 醃化物의 結合硫酸은 醃化溫度의 上昇及 硫酸使用量의 減少에 依하여 減少됨을 證明하였다.(日本工化, 45 935 (1942))

本實驗에 있어서 醃化物의 安定性이 醃化溫度의 上昇及 硫酸使用量의 減少에 依하여 向上하는 것은 Araki氏의 比較的多量의 硫酸을 使用한 液相醃酸化에 關한 結果가 本實驗과 같이 少量의 硫酸을 使用한 纖維狀醃酸化에도 適用되는

結果 主로 二結合硫酸量의 減少가 二原因이
 一安定性이 上昇하는 것이요 二遊離硫酸
 量이 減少하는 것인데, 이것은 溫度의 上昇에 依한 遊離
 硫酸의 減少(Araki, 日本工化 46 938 (1943)) 또는 二
 結合硫酸量의 減少가 二原因이 二結合硫酸
 對한 保護作用(Araki, 日本工化 44 19
 (1941))의 減少가 二重으로 作用하는 때 起因
 하는 것이라고 生覺된다.

第二報 第二表의 實驗에 있어서 遊離硫酸의
 使用量의 增加가 反應時間의 短縮을 招來하는 것
 은 當然한 일이며 二硫酸量을 增加할수록 二
 結合溶中에 存在하는 遊離硫酸의 量이 增加될 것이
 므로 그 影響作用으로 因하여 二結合物의 比粘度가
 低下하는 것도 容易하게 說明할 수 있다. 二第
 二報 第一表의 實驗에서 水醋酸의 增加가 反應速
 度를 增加하는 것은 水醋酸이 原料 Cellulose 及
 二結合物을 二結合하여 그 二結合 間隙을 二
 無水醋酸의 滲透速度를 二顯著하게 二나타내는
 때 起因하는 것이라고 하겠다. 그러나 다음 의 諸事
 實은 이것을 어떻게 說明할 수 있을 것인가?

- (1) 水醋酸量의 增加가 安定性을 阻害하
 는 것
 前記反應(2)는 不可逆反應이므로 水
 醋酸이 此反應을 抑制할 길이 없었던
 아니라 도리어 水醋酸은 二結合硫酸을
 二置換分解할 可能性(Araki, 日本工化
 46 938 (1943))이 二全히 없지 않음
- (2) 水醋酸量의 增加가 比粘度를 二低下하
 는 것
- (3) 無水醋酸量의 增加가 比粘度를 二向上
 하는 것
- (3) 無水醋酸量의 增加가 反應速度에 二
 影響이 없는 것

Sakurada 氏 등은 二結合溶中의 二
 硫酸의 濃度가 反應速度를 二支配할 것
 이므로 無水醋酸의 濃度에는 二無關係하다
 (日本工化 40:151 (1937)) 그러나 前
 記한 Araki 氏의 二結合物의 二結合 間隙을 二
 決定한다면 反應(2)의 速度는 二無水醋酸의
 濃度의 影響을 二입어야 할 것임

二結合物의 二結合 間隙을 二支配하는 것은 二
 二結合溶中의 二遊離硫酸量의 二減少이다. Sulpho 二
 氏에 依하면 Acetyl 二結合物의 作用은 二遊離硫酸에
 二比하면 二微少할 것이므로 二結合物에 二使用한
 二硫酸量이 二一定한 二結合溶中에 二存在하는 二遊
 離硫酸의 量이 二結合物의 二結合 間隙을 二決定할
 二것이다.

그러면 前記 第二及第三 疑問에 있어서 水醋酸
 及 無水醋酸이 比粘度에 影響을 二주는 事實은
 水醋酸及 無水醋酸의 量이 二結合溶中의 二遊離硫酸
 의 量과 關係가 二있다는 것을 二意味하지 않을 수
 二없다.

$H_2SO_4 + (CH_3CO)_2O = CH_3CO_2SO_3H + CH_3COOH$ (3)
 本實驗에서 使用한 二硫酸의 量은 二無水醋酸의 量
 에 二비하면 二微少한 二것이라는 二事實에 二비하여 二果
 然(3)式에 二있어서 二無水醋酸及 二水醋酸의 量이 (3)式
 의 反應速度에 二影響을 二가져올 수 二있을 二것인가에
 二對하여는 二慎重의 二考慮할 二問題일 二것이다.

그러나 前記 第二及第三 疑問을 二풀기 爲하
 여는 二이 前提를 二是認하지 二않을 二수가 二없다. 二即
 二이 前提를 二是認할 二때에는 二第一 二第四의 二疑問까지도 二合
 二理的으로 二說明할 二수 二있기 二때문에 二이에 二對하여는 二今後
 二研究을 二繼續하기 二되므로 二于先 二本報에 二있어서
 二이 二것을 二是認한다는 二前提에서 二前記 二提示 二諸疑
 二問點을 二解釋하 二며 한다.

二即(3)式에 二있어서 二水醋酸의 二增加는 二Acetyl 二
 二結合物의 二生成을 二抑制할 二것이므로 二結合溶中에는 二遊
 離硫酸으로 二存在하는 二量이, 二따라서 二結合物의 二
 二結合 間隙가 二低下하는 二것이며 二無水醋酸의 二量이 二
 二많은 二때에는 二그와 二反對의 二現象이 二일어나기 二때문에
 二結合物의 二結合 間隙가 二높아지는 二것이라고 二說明할
 二수 二있다. 二無水醋酸의 二使用量이 二많은 二때에는
 二反應 二初期에서 (2)式의 二反應이 二促進되므로 二이 二
 二때에는 二結合反應速度가 二가장 二높아진다. 二그
 二反面에 (3)式에 二依한 二Acetyl 二結合物의 二生成反應이 二
 二阻害에 二起인한 二遊離硫酸의 二減少는 二遊離硫酸이 二
 二放出하는 二Proton 及 二不溶解分子의 二活性
 二賦與能에 二依한 二接觸作用(Araki, 日本工化 45
 940 (1942))의 二減少를 二招來할 二것이므로 二이 二兩者의
 二相反作用이 二서로 二相殺하여 二全體의 二反應速度에는
 二큰 二變化가 二없게 二되는 二것이라고 二生覺할 二수 二있다.
 二無水醋酸의 二濃度가 二極端히 二적은 二때에는 二後者의 二

