 報 文

(昭和 29 年 7 月 21 日 受理)

 ビスコース法人造繊維の氣相法
 酢化による酢酸人造繊維の製造

第17報 酢化反應の初期速度

第18報 酢化反應の速度式

第19報 硫酸觸媒による酢化反應の機構

京都大學工學部纖維化學教室 櫻田 一郎・坂 口 康 義

**PREPARATION OF ACETATE RAYON BY THE ACETYLATION OF VISCOSE RAYON
 WITH ACETIC ANHYDRIDE VAPOR**

By Ichiro Sakurada and Yasuyoshi Sakaguchi

(XVII) ON THE INITIAL RATE OF ACETYLATION

The initial rate of acetylation of viscose rayon with acetic anhydride vapor is low and the variety of raw viscose rayon, concentration of sulfuric acid, pretreatment with alkali exert almost no influence upon the initial rate. The rate of the displacement of imbibition liquid with acetic anhydride is the most important factor in this step of the reaction.

(XVIII) RATE EQUATIONS OF THE ACETYLATION

Types of reactions of fibrous acetylation of cellulose fiber are discussed and some rate equations are theoretically deduced.

(XIX) MECHANISM OF ACETYLATION WITH SULFURIC ACID CATALYST

In this case the mechanism is generally complicated and the acetylation rate is determined both by the rate of the chemical reaction and by the diffusion of acetic anhydride into the fiber. At higher concentrations of the catalyst the rate of diffusion seems to be the main factor.

(Received 21. 7. 1954)

第17報 酢化反應の初期速度

第2報¹⁾において述べたように、氣相法酢化の特異性の一つは、反應速度が初期において甚だ小さく一定時間後急激に大きくなり、S字型の速度曲線と興えることである。觸媒水溶液を抱有する繊維を無水酢酸蒸氣と接觸させると、第1報²⁾、第18報³⁾等において述べたように繊維含有水と無水酢酸の置換が行われる。

この置換の機構は充分には明らかでないが、時間と共に含有液の無水酢酸濃度と酢酸濃度の和は増大し、含有水が完全に置換されるためには一定の時間を要する。したがって反應初期においては繊維含有液の無水酢酸濃度が低く、また水が残留する時は繊維分子の水酸基の近傍における無水酢酸の濃度は、無水酢酸の水酸基

に対する親和性が水より小さいために平均濃度より小さいものと思われる、また無水酢酸は觸媒の存在下で水と反應して酢酸を生成する事も考えられるから、含有液の水分が零になつてもある時間内は含有液の無水酢酸濃度は小さく、水の場合と同様に水酸基の近傍の無水酢酸濃度は含有液の平均濃度より小さいと考えられる。更に第5報において述べたように、反應初期においては水の蒸發潜熱の方が無水酢酸の凝縮熱より大きいために繊維の温度が低下する傾向が認められる。以上のような理由により反應初期においては酢酸が進み難いと考えられる。この間の事情を更に確かめる目的で原料スフの種類、繊維含水率、觸媒濃度、酢化温度、アルカリ前處理等が反應初速度に及ぼす影響について實驗を行った。

1. 原料スフの種類の影響

製造工場をことにする6種類の捲縮スフを硫酸水溶液に浸漬3倍に圧搾し、含有率を風乾により低下させてから無水酢酸蒸氣と接觸反應させた。實驗條件及び結果は第1表に示す通りで、試料により全反應速度はかなりことなるが初期速度は殆んど相違がない。

第1表 原料スフの種類の影響

酢化條件 酢酸濃度 0.06N, 含水率60%, 酢化温度30°C

原料スフの種類		A	B	C	D	E	F
右記の時間後の酢化度モル%	6時間	5.3	8.3	6.3	5.4	6.5	7.6
	17時間	82.9	64.1	54.3	84.4	70.5	73.9

2. 硫酸濃度及び酢化温度の影響

東邦レーヨン製の捲縮スフ（試料E）を用いて、硫酸濃度及び酢化温度をかって前と同様の方法で反應を行った。實驗結果は第2表及び第3表に示すように、硫酸濃度が高くなると全反應速度は著しく増大するが、初期速度は僅かしか變らない。また酢化温度が高くなると反應速度の小さい初期の期間が短くなる。

第2表 硫酸濃度の影響

酢化條件 含水率60%, 酢化温度30°C

硫酸濃度 N		0.015	0.03	0.06	0.10	0.20
右記の時間後の酢化度モル%	3時間	1.3	1.5	1.3	1.4	1.7
	5時間	1.6	2.4	3.3	3.8	6.5
	17時間	3.3	43.6	70.5	83.4	94.8

第3表 硫酸濃度の影響

酢化條件 含水率60%, 酢化温度60°C

硫酸濃度 N		0.015	0.03	0.06	0.10	0.20
右記の時間後の酢化度モル%	0.8時間	—	4.1	6.6	7.6	9.2
	1.5時間	5.4	11.6	11.9	15.0	20.0
	2.5時間	6.3	33.4	53.2	73.8	79.4

3. 繊維含水率の影響

繊維含水率を變えて前と同様に實驗を行った結果は第4表に示す通りで、含水率40%と120%の場合を比較すると、全反應速度は前者の方がかなり小さいが初期速度はむしろやや大きい。

第4表 繊維含水率の影響

酢化條件 硫酸濃度 0.06N, 酢化温度 60°C

繊維含水率%		40	80	120
右記の時間後の酢化度モル%	0.7時間	2.7	4.3	1.0
	1.2時間	6.9	6.4	3.5
	2時間	27.6	41.9	40.3

4. アルカリ前處理の影響

後にも述べるように原料スフを常温で苛性ソーダ水溶液に浸漬水洗したものは、内部構造が亂れ無水酢酸が浸入しやすいと考えられる。このような繊維を硫酸水溶液に浸漬、圧搾後氣相酢化を行った。結果は第5表に示す通りで、原料スフに較べて全反應速度は甚だ大きい初期速度は殆んど差異がない。

第5表 アルカリ前處理の影響

含水率60%, 酢化温度 30°C

硫 酢 濃 度 N		0.06	0.10
酢 化 時 間 時		8 12	6 8 12
右記濃度のアルカリで前處理した試料に対する酢化度モル%	0%	2.7 15.8	2.3 10.7 33.1
	2%	4.2 33.5	2.1 10.7 51.1
	10%	4.1 53.9	4.5 11.2 61.4

5. 酢酸蒸氣による第二段前處理を行つた場合

スフを硫酸水溶液に浸漬、圧搾後含有水を所定量まで低下させてから、これを酢酸蒸氣により置換した。このような繊維の酢化速度を酢酸置換を行わない繊維と比較實驗した結果は第1圖に示す通りで、酢酸置換

を行つた方が初期速度は大きく、一定時間後は両者の速度曲線はほぼ平行である。

Fig. 1

総 括

ビスコーススフを硫酸水溶液に浸漬、圧搾後気相酢化を行う場合、全酢化速度は原料スフの種類、硫酸濃度、繊維含水率、反応温度、アルカリ前処理の有無により著るしく変化する。しかし初期速度は酢化温度の上昇に伴なつて明瞭に増加し、含水率が餘り多くなるとや

や低下する傾向があるが、原料スフの種類、硫酸濃度、アルカリ前処理の有無に殆んど無関係である。第16報において述べたように、繊維含有水を無水酢酸蒸気により置換する際の置換比及び置換速度は、原料スフの種類、硫酸濃度、アルカリ前処理の影響を殆んど受けず、温度が高くなると置換速度が増大し、含水率が増すと置換無水酢酸量は増すが置換に要する時間も長くなる。これらの傾向は酢化の初期速度の場合と殆んど同一である。また繊維含有水を酢酸蒸気により置換を行うと、初期速度が増加する。既報⁵⁾の結果からわかるように、繊維含有液が酢酸の場合は水の場合よりも無水酢酸蒸気による置換速度が大きく、また無水酢酸は水の場合のように副反応により消費されない。これらの事実から反応初期においては、繊維含有液と無水酢酸の置換速度が酢化速度を殆んど支配していることが明らかである。

文 献

- 1) 第2報, 本誌, 7, 333 (昭和26)
- 2) 第1報, 本誌, 7, 330 (昭和26)
- 3) 第16報, 本誌, 10, 600 (昭和29)
- 4) 第5報, 本誌, 9, 273 (昭和28)
- 5) 第3報, 本誌, 8, 138 (昭和27)

第18報 酢化反応の速度式

緒 言

第17報¹⁾においてはビスコーススフの気相酢化の初期反応について酢化速度に及ぼす種々の因子の影響等について述べた。本報においては主反応に對し種々の反応形式における酢化反応の速度式を理論的に考察した結果について述べる。

1. 試薬の擴散定数が充分大きい場合

無水酢酸及び觸媒が繊維内部に甚だ速かに浸入する場合は、繊維内の無水酢酸及び觸媒濃度が均一になつて後酢化が徐々に進行すると考えられる。したがつて反応の形式は均一系の反応とほぼ同様であり、速度定数 k が水酸基の種類により變らないとすると、反応時間 t と酢化度モル分率 X の間には次の一次式がほぼ成立するものと考えられる。

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X) \quad (1)$$

水酸基の種類により速度定数がことなる時はやや複雑となる。この場合には一級及び二級水酸基の速度定数を k_1, k_2 、各々の酢化度モル分率を X_1, X_2 とすると次の速度式が成立する。

$$\frac{dX_1}{dt} = k_1 \left(\frac{1}{3} - X \right) \quad (2)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = k_2 \left(\frac{2}{3} - X \right) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_0(1-X) \left[1 + \frac{3(\alpha-1)}{(\alpha+2)} \frac{\left(X_2 - \frac{2}{3}X \right)}{(1-X)} \right] \\ &= k_0(1-X)f \quad (4) \end{aligned}$$

(4)式において X は全酢化度モル分率、 k_0 は反応開始時の見掛けの速度定数 (k_1+2k_2)/3、 $\alpha=k_1/k_2$ 、 k_0f は反応中における1次式と見なした時の見掛けの速度定数を表す。(2)式と(3)式より(5)式に示すように X と X_2 の関係が得られるから、 X と f の関係を求める事ができる。

$$X = X_2 + \frac{1}{3} \left\{ 1 - (1 - 3X_2/2)^\alpha \right\} \quad (5)$$

f は X を実測することにより(4)式より実験的に求められるから、これと適当な α の値に対する f の計算値を比較することにより(4)式の適合性を確かめる事ができる。若干の α の値における X と f の関係は第1圖に示すようである。

2. 無水酢酸の拡散定数が甚だ小さい場合

無水酢酸の繊維内部における拡散定数が甚だ小さい場合は、繊維中の觸媒濃度が速かに均一になり、速度定数が大きいため無水酢酸が繊維内部に侵入すると直ちに反応し、酢化は繊維の内部構造が均一の場合はその表面より一分子層的に内部に進むと考える事ができる。Hermans²⁾ はビスコース繊維を鹽類を觸媒として繊維膨潤度を少くして酢化を行い、酢化が表面より一分子層的に近い状態で進むことを認めている。

このような形式の反応に對して厚木等³⁾は試薬の擴散速度は(6)式に従うと考えて(7)式で表わされる速度式を誘導している。(6)及び(7)式において l は時間 t における反應層の厚さ、 k' 及び k は恒数である。

$$\frac{dl}{dt} = k' \frac{1}{l} \quad (6)$$

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)/\sqrt{t} \quad (7)$$

この式を繊維に適用する事は近似的に可能であるが、これから立入った知見を得ることは一般には無理である。著者は次のように反應速度式を誘導した。

反應は繊維表面より中心に向つて一分子層的に進み、反應した部分における無水酢酸の擴散は速やかに定常状態に達すると假定する。繊維の断面は圓であり繊維の長さの方向からの擴散を無視できる場合は、無水酢酸の擴散に關して中空圓環の熱傳導と類似的取扱を行う事ができる。第2圖に示すような反應の中間段階を考える。圖において b, b' は繊維の初めの半径及び反應中における半径を表わし、 a は未反應部分の半径を

Fig 2

示す。繊維の中心から r なる距離における無水酢酸の濃度を c とすれば、定常状態における擴散方程式は(8)式で與えられる。

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dc}{dr} = 0 \quad (8)$$

$c_{r=a}=ca, c_{r=b'}=cb'$ なる境界条件を用いて(8)式を解くと、 c に關する(9)式が得られる。

$$c = \frac{(cb' - ca) \log r + ca \log b' - cb' \log a}{\log b' - \log a} \quad (9)$$

今の場合 $ca=0$ と考え得るから、單位時間、單位面積當りの無酢の擴散量 Q は擴散定数を D とすると(10)式となる。

$$Q = -D \frac{dc}{dr} = Dcb'/r(\log b' - \log a) \quad (10)$$

繊維の單位長當りの無酢の全擴散量 Q' はしたがつて(11)式で與えられる。

$$Q' = 2\pi r \frac{dc}{dr} = 2\pi Dcb'/(\log b' - \log a) \quad (11)$$

d を原料繊維の比重、 τ を繊維 1g を完全に酢化する

るに要する無酢量とすれば、 Q' と酢化度モル分率 X の間に(12)式が成立する。

$$Q' = \tau d\pi b^2 X \quad (12)$$

(12)式を(1)式に代入し微小時間 dt について考えると、(13)式が得られる。

$$2Dcb'/\tau db^2 \cdot dt = \alpha dt = (\log b' - \log a) dX \quad (13)$$

$$\alpha = 2Dcb'/\tau db^2 \quad (14)$$

cb' 及び D は反應中變化しないと考えると、反應の進行に伴なつて變化するものは a と b' だけであり、これらは X と次の關係にある。

$$a = b(1-X)^{1/2} \quad (15)$$

反應により纖維體積が不變の場合 $b' = b$ (16)

反應により纖維體積が變る場合 $b' = b(1+pX)^{1/2}$ (17)
(17)式の p は單位重量の原料纖維より生成する三酢化纖維の容積の、原料纖維の比容積に對する比より 1 を引いた値である。(15)式と(16)式あるいは(15)式と(17)式を(13)式に代入して積分すると、求める速度式(18)式及び(19)式が得られる。

$$\alpha t = [X + \log(1-X) - X \log(1-X)]/2 \quad (18)$$

$$\alpha t = \left[\left(X + \frac{1}{p} \right) \cdot \log(1+pX) + (1-X) \log(1-X) \right] / 2 \quad (19)$$

(18)式及び(19)式の α は(14)式で與えられるから、同一酢化度に達するに要する時間は纖維の半徑の 2 乗に比例し、無酢の擴散定數に逆比例することがわかる。また X の小さい時は兩式はそれぞれ(20)式及び(21)式となり、酢化時間 t と反應率 X の 2 乗の間に直線關係が成立する。

$$\alpha t = X^2/4 \quad (20)$$

$$\alpha t = (1+p)X^2/4 \quad (21)$$

纖維の構造が不均一な場合にも近似的に反應速度を求めることができる。纖維は比較的大きい同一の擴散定數を有する非結晶部分と、比較的小さい同一擴散定數を有する同一半徑の纖維狀結晶領域よりなると考える。反應はまず非結晶領域に起り、ついで結晶部分に起ると假定すると、非結晶領域の反應速度に對しては X の代りに $X_1 = X/A$ (A 、非結晶領域の分率)を用い、結晶領域の反應速度に對しては X の代りに $X_2 = (X-A)/(1-A)$ を用いると(18)式あるいは(20)式をそのまま適用することができる。また均一長 l を有する結晶領域が長さの方向より一分子層的に酢化される時は次の速度式が得られる。

$$\beta t = \frac{Dc}{b^2 dt} t = X^2 \quad (22)$$

纖維素纖維を硝酸と硫酸の混合液で硝化する場合に、硫酸濃度が餘り小さくない限り硝酸の擴散速度が反應速度を支配するものと考えられている。Hess 等⁴⁾及び著者の 1 人櫻田等⁵⁾の硝化實驗に對して(19)式及び(23)式の適合性をしらべた結果、いずれの式も同程度にほぼ適合する。したがつて反應速度式の適合性のみから反應機構を斷定する事は早計であり、理論式を適用した時得られる定數の反應條件による變化、更に他の方面の研究を合せ考えて正しい結論を下す必要がある。

球狀物質に對しても反應が表面から一分子層的に進む場合は、同様な方法で速度式を誘導することができる。Jander⁶⁾はこのような場合の速度式を得ているが、式の誘導にあたり一次元の擴散方程式を用いているから不合理である。計算の詳細は省略するが(13)式に相當する式として(23)式が得られる。

$$3Dcb'/\tau db^2 \cdot dt = (b'-a)/ab' \cdot dX \quad (23)$$

$a = b(1-X)^{1/2}$, $b' = b$ なる關係を用いて(23)式を積分すると、反應による體積變化のない場合の速度式(24)が得られ、 $a = b(1-X)^{1/2}$, $b' = b(1+pX)^{1/2}$ なる關係を用いると、容積變化を伴う反應の速度式(25)が得られる。

$$\alpha' t = -\frac{2}{3}(1-X)^{3/2} - X + \frac{3}{2}, \quad \left(\alpha' = \frac{3Dcb'}{\tau b^2} \right) \quad (24)$$

$$\alpha' t = -\frac{2}{3}(1-X)^{3/2} - \frac{3}{2p}(1+pX)^{3/2} + \frac{3}{2} + \frac{3}{2}p \quad (25)$$

熔融 BaCO_3 と球狀 SiO_2 の反應に關する Jander の實驗結果に對して(25)式の適合性をしらべたところ、いずれの實驗にもよく適合し α' は SiO_2 球の半徑の 2 乗に逆比例するという理論より期待される結果が得られた。(18)式あるいは(24)式は纖維、活性炭のような多孔質物質による種々の物質の吸着速度にもよく適合するが、前述したようにこの結果から吸着の機構は理論式の誘導に用いた假定の通りであると結論することは早計である。

3. 觸媒の擴散定數が甚だ小さい場合

Reese 等⁷⁾は纖維の不均一反應に關して考察を行い、反應速度は纖維内の試薬濃度と纖維の未反應官能基の濃度に比例すると考え、また試薬の擴散定數は甚だしく小さくなく反應による消費に基づく濃度變化は無視

し得ると假定して、繊維の中心より r なる距離における点の時間 t における試薬濃度 C に関して次式を誘導した。

$$C = c_0 \left[1 - \frac{2}{b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\lambda_n r)}{\lambda_n J_1(\lambda_n a) e} - \frac{D \lambda_n^2}{a^2} t \right] \quad (26)$$

(26)式において c_0 は繊維表面における試薬濃度、 b は繊維の半径、 D は試薬の拡散定数、 λ_n は 0 次ベッセル函数の n 次根、 J_n は n 次のベッセル函数を表わす。反応の速度定数を k とし、簡単のため全反応速度は繊維中の試薬の平均濃度に比例すると考えると、(26)式を用いて次の近似式が得られる。

$$\ln(1-X) = -k c_0 \left[t + \frac{4b^2}{D \lambda_1^4} \left(e^{-\frac{D \lambda_1^2}{b^2} t} - 1 \right) \right] \quad (27)$$

t の大きい時は(27)式は(28)式となり、これより $k c_0$ 及び D を求める事ができる。

$$\ln(1-X) = -k c_0 t + 4b^2 k c_0 / D \lambda_1^4 \quad (28)$$

更に Katz²⁾ は試薬の平均濃度の代りに各部分の濃度を考え、厳密に式を解いて(29)式を得ている。

$$\begin{aligned} \ln(1-X) = & -\frac{\delta T}{2} + \ln \left[1 + 2\delta \sum_{l=1}^{\infty} \left(1 - e^{-\beta_l^2 \Gamma} \right) \right] / \beta_l^4 \\ & + \frac{\delta^2}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \left(1 - e^{-\beta_l^2 \Gamma} \right)^2 / \beta_l^6 \\ & + \frac{\delta^3}{6} \sum_{l=1}^{\infty} \left(1 - e^{-\beta_l^2 \Gamma} \right)^3 / \beta_l^8 \end{aligned} \quad (29)$$

(29)式において $\delta = \frac{2k c_0 b^2}{D}$, $\Gamma = Dt/b^2$ であり、 β_l は $J_0(b \alpha_l) = 0$ の l 次根を表わす。 $\ln[\dots]$ の 2 次項以下を省略すると、(29)式は(27)式に一致する。

以上の式は試薬の消費による濃度変化を無視しており、原著者が考えている形式の反応に對しては近似式である。しかし試薬の拡散速度は大きく、觸媒の擴散定数が甚だ小さい場合を考えると、觸媒は反応によつて消費されず反応速度は觸媒濃度に比例すると假定すると、前述の諸式をそのまま用いる事ができる。

またこれらの式は繊維の内部構造が不均一な場合に對しても、(2)において述べたような取扱をすれば適用することができる。

4. 一般速度式

反応速度が速度定数と試薬の繊維内部への浸入速度の兩者によつて支配される一般の場合には、速度式を理論的に誘導することは甚だ困難であると思われる。

このような一般速度式を得ようとする試みは以前より行われ、種々の式が提出されている。

著者の一人櫻田¹⁾は若干の假定の下に次の式を半理論的に誘導し、この式が多くの繊維の反應に適合する事を認めている。

$$X = k t^m \quad (30)$$

(30)式において X は時間 t における反應率、 k 及び m は定数を表わす。また定数 m は試薬の浸入速度がどの程度反應速度を支配しているかを知る上に有効な指標であると考えられる。

一般の反應においては、繊維の各部分における未反應水酸基の濃度 a 、試薬濃度 c 、速度定数 k がこととなり、全反應速度は(31)式で与えられる。

$$\frac{dx}{dt} = \Sigma k a c \quad (31)$$

k が場所によりことなると考えたのは、水酸基の種類による速度恒数の差異、場所により觸媒濃度が同一でない事を考慮した結果である。半径 R なる繊維の内部構造が均一であり、水酸基による反應の選擇性がなく、觸媒の擴散定数が充分大きい時は、試薬の擴散定数を濃度及び反應率に無關係な定数 D 、速度定数を k とすると次の關係が成立する。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_r}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 c_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial c_r}{\partial r} \right) - k a_r c_r \\ - \frac{da_r}{dt} &= k a_r c_r \\ \frac{dx}{dt} &= - \sum_{r=0}^R 2\pi r \frac{da_r}{dt} \approx 2\pi k \sum_{r=0}^R a_r c_r \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

(32)式はこれを解くことが甚だ困難であると思われるから、更に一般の場合の速度式を得る事は不可能に近い。

このように反應速度式の適合性のみから反應機構に關して立入った考察を行うことは一般に困難であるが、溶解性、 X 線試験のような手段を併用すれば、反應速度を測定することによりかなりの程度に反應機構を明らかにすることができると考えられる。

總 括

繊維の反應に對する速度式に關して考察を行つた。速度式の適合性をしらべる事は、反應機構を明らかにするための有効な方法の一つであると考えられる。

文 献

- 1) 第17報、本誌、11, 54, (昭和30)
- 2) P. H. Hermans; *Kolloid-Z.*, 122, 1 (1951)

- 3) 厚木, 石原; 工化, 31, 1110 (昭和3)
 4) K. Hess & C. Trogus; *Z. Elektrochemie.*, 40, 193 (1934)
 5) 中島, 喜多, 櫻田; 工化, 39, 94 (昭和11)
 6) W. Jander; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 163,

1 (1927)

- 7) Reese & Eyring; *Text. Res. J.*, 20, 743 (1950)
 8) Katz; *Text. Res. J.*, 20, 753 (1950)
 9) 櫻田; 工化, 36, 783 (昭和8)

第19報 硫酸觸媒による酢化反應の機構¹⁾

緒 言

硫酸を觸媒とする氣相酢化の機構については第2報²⁾等において若干觸れ、酢化速度は一般に反應速度定數と無水酢酸の纖維内部への擴散定數の兩者によつて支配されると考えた。本報においては硫酸を觸媒とする際の酢化の過程を數種の條件下で更に詳細に追跡し、反應機構に關して考察を行つた結果について述べる。

1. 低濃度硫酸觸媒による酢化

東邦レーヨンの捲縮スフを所定濃度の硫酸水溶液に

室溫で30分浸漬、3倍量に圧搾後、水分を蒸發させて含水率60%に低下させてから30°C及び60°Cで無水酢酸蒸氣により酢化を行つた。反應速度曲線は第1圖及び第2圖に示す通りである。この曲線より反應が次の1次式にしたがうと考えた時の見掛けの速度恒數 k を求めて第3圖及び第4圖に示した。

$$k = \frac{dX}{dt} \frac{1}{(1-X)}, \quad (X \text{ は時間 } t \text{ における酢化度モル分率})$$

測定値がかなり散亂しているのでこまかい議論はでき

難いが、30°C においては見掛けの速度定数は酢化の進行に伴って増大し、60°C においては見掛けの速度定数は酢化の進行と共に増大するが、ある酢化度以上ではかえって減少する傾向が見られる。

見掛けの速度定数が上昇する原因としては、反応の進行に伴って繊維内の分子配列が亂れ、また分子構造が變り、無水酢酸等の擴散定数が大きくなること、反應熱による温度の上昇、繊維含有液の酢酸の濃度上昇による觸媒の水素イオン濃度の増加等が考えられる。本實驗においては 0.5g 程度のスフをよくほぐして反應させ、無水酢酸としては85~90%のものを使用したから、反應熱及び生成酢酸の影響は小さいものと思われる。したがって 30°C における見掛けの速度定数の上昇は主として酢化に伴う繊維の分子配列の亂れ及び分子構造の變化によるものと考えられる。この考えは速度定数の上昇が硫酸濃度の高い程大きい事實からも支持される。すなわち硫酸濃度 0.03N の場合は速度定数の上昇は僅かであり、見掛けの速度定数は後述するアルカリ前處理スフの酢化の際の 1 次反應速度定数 0.122hr^{-1} と大差がない。硫酸濃度の小さい場合は酢化の速度定数が小さく、これが主として酢化速度を支配しているから、反應の進行に伴って無水酢酸の擴散定数が増大しても酢化速度は餘り促進されない。硫酸濃度が高くなると速度定数は大きくなるが無水酢酸の擴散定数は殆んど増大しないから、後者が酢化速度にかなりの程度に影響する。したがって酢化の進行に伴って無水酢酸の擴散定数が増大すると酢化の見掛けの速度定数も明瞭に上昇すると考えられる。後述のようにアルカリ前處理スフの酢化速度はほぼ 1 次式にしたがい、硫酸 0.06 N、0.15 N における速度定数は 0.24hr^{-1} 、 0.45hr^{-1} であり、今の場合の反應終期の見掛けの速度定数はこの値と大差がつい。

見掛けの速度定数が減少する原因としては、酢化が非結晶領域のような反應性に富む部分に優先的に起り、無水酢酸あるいは硫酸の浸入しにくい部分が反應後期まで未反應のまま残ること、酢化により一たん亂された分子配列が高酢化度になると再配列すること、無水酢酸等の擴散定数が同一でも、繊維あるいは結晶領域の表面から遠くなる程同一時間内に到達する試薬量が減少すること、繊維素の 1 級と 2 級の水酸基の酢化速度がことなること、酢化により副成する酢酸のために繊維含有液の無水酢酸濃度が減少すること等が考えられる。さきに述べたように酢酸の影響は小さいと考え

られる。また第18報において述べたように、水酸基の種類により反應速度がことなる事もあり得るが、今の場合には 30°C における見掛けの速度定数が増大していること、60°C において見掛けの速度定数が極大値を示す酢化度が觸媒濃度によりかなり變化すること等より、1 級と 2 級水酸基の酢化速度は大差ないものと考えられる。實驗結果が甚だしくは精度が高くないので、これ以上立入って議論することは困難である。

製造條件の若干ことなるスフについて 0.02N 硫酸を觸媒として繊維含水率及び反應温度を変えて酢化を行つた。結果は第5圖に示すようである。圖より明らかなように速度曲線はいずれも S 字型であり、反應速度の小さい期間は含水率が低く酢化温度が低い程長

い。反應初期の速度が小さい理由としては、第17報³⁾等において述べたように繊維含有水と無水酢酸蒸気の置換が行われている間は含有液の無水酢酸濃度が小さいことが考えられる。しかしこの置換が完了するに要する時間は含水率が減少すると短くなり、温度が低下すると長くはなるが、数10時間に及ぶことはない。また速度の小さい期間が長い条件でも、その期間以後の速度は比較的大きい。これらの事實より、酢化がある程度進行すると無水酢酸の繊維内部への浸入が容易になり、反應は比較的圓滑に進むものと考えられる。

2. 高濃度硫酸觸媒による酢化

第2報等において述べたように、酢化速度は硫酸濃度が高くなると初め増大するが、ある濃度以上になるとほぼ一定となる。このような場合には無水酢酸の繊維内部への浸入速度が主として酢化速度を支配してい

と考えられ、繊維の内部構造の不均一性を無視すると第18報において誘導した次の理論式が適合することが豫想される。

$$\alpha t = \frac{1}{2} \left\{ \left(X + \frac{1}{p} \right) \log(pX + 1) + (1 - X) \log(1 - X) \right\} \quad (1)$$

(1)式において X は時間 t における酢化度モル分率、 p は完全酢化繊維の容積の原料スフの容積に対する比より1を引いた値、 α は無水酢酸の繊維内部における

擴散定數に比例し原料スフの半径の2乗に逆比例する恒數を表わす。

若干の實驗に對して $\alpha = 0.8$ として(1)式の適合性をしらべた結果は第1表に示す通りで、反應初期における速度のずれに對して7時間の補正を行うと(1)式がほぼ適合する。しかし第18報において述べたように(1)式が適合するから、反應機構は前述の假定通りであると斷定することは一般に早計であり、他の方面の研究と合せ考えて正しい結論を導かねばならない。

第1表

高濃度硫酸觸媒による酢化

ス	フ	A	酢 化 時 間, 時	7	16	21	30	45		
含 水 率 50 %		酢 化 度 モ ル %		14.8	59.2	70.8	92.8	97.6		
硫 酸 0.02 N 以上		αt		—	0.364	0.540	1.05	1.32		
30°C		$\alpha/(t-7)$		—	0.040	0.039	0.046	0.035		
ス	フ	A	酢 化 時 間, 時	5	10	16	18.5	30	48	68
含 水 率 20 %		酢 化 度 モ ル %		6.8	16.7	29.6	35.9	44.2	63.7	71.0
硫 酸 0.04 N 以上		αt		—	0.029	0.084	0.129	0.199	0.430	0.544
30°C		$\alpha/(t-7)$		—	0.0093	0.0093	0.0112	0.0087	0.0105	0.0089
ス	フ	B	酢 化 時 間, 時	6	6.5	6.7	8.3	11	13	
含 水 率 50 %		酢 化 度 モ ル %		22.5	43.3	42.8	69.1	85.6	100	
硫 酸 0.06 N 以上		αt		0.048	0.190	0.185	0.510	0.848	1.36	
30°C		$\alpha/(t-7)$		0.160	0.238	0.185	0.196	0.160	0.186	

總 括

硫酸を觸媒としてスフを氣相酢化した。酢化速度は反應速度定數と無水酢酸の繊維内部における擴散定數によつて支配され、反應機構は一般に複雑である。反應の進行に伴う見掛けの速度定數の變化に及ぼす種々

の因子の影響について考察を行つた。

文 献

- 1) 第18報, 本誌, 11, 60, (昭和30)
- 2) 第2報, 本誌, 7, 333 (昭和26)
- 3) 第17報, 本誌, 11, 54, (昭和30)