報 文

(昭和 33 年 1 月 6 日 受理)

テトロン (ポリエステル繊維) のアルカリ処理について

第 1 報 カセイソーダ水溶液による処理

東洋レーヨン株式会社 橋 本 健
中 央 研 究 所

ALKALI TREATMENT OF TETORON (POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBER) (I) TREATMENT WITH AQUEOUS CAUSTIC SODA SOLUTION

By Takeshi Hashimoto

(Research Department, Toyo Rayon Co., Otsu, Japan)

Tetoron fabric, when heated with a solution of caustic soda, is dissolved from the surface of each fiber without producing any degradation of the remaining portions of the fibers. The author investigated the effect of temperature and caustic soda concentration on the rate of solution and the properties of treated fabric.

- 1) The following relationship was found between residual weight ($R\%$) and treatment time (t sec.)

$$R = -\frac{10k}{r_0} \cdot t + 10$$

where k is the rate constant of solution and r_0 (cm) is the initial radius of a fiber.

- 2) k was dependent on temperature and caustic soda concentration.

The relationship between k and temperature ($T^\circ\text{K}$) was

$$k = Ae^{-\frac{AE}{RT}}$$

- 3) The dye absorption and the moisture regain of Tetoron fabric were constant during the treatment. The coefficient of friction was also constant, but softness increased with the treatment.

(Received January 6, 1958)

緒 言

テトロンをアルカリ水溶液で処理するとかなりの重量減少が見られ、布の場合には布の厚さが減少してシャワー様になることが認められる。この際、処理液を塩酸で中和してえられる白色沈殿を赤外吸収から調べるとテレフタル酸のそれに一致する。すなわち、テトロンはアルカリ水溶液で加水分解を受けているわけであるが、処理布の収縮、固有粘度の変化などはほとんど認められない。このことから、おそらく処理液の浸透は緻密な繊維構造ないしはその疎水性にはばまれてごく表面にとどまり、

表面から順次加水分解が進行して行くものと思われる。

このような特殊性から、テトロンのアルカリ処理は、その仕上面で 2, 3 の用途が開かれつつある¹⁾²⁾³⁾。著者もこれに対する基礎データをうるために以下の実験を行った。

実 験

テトロンタフタ (タテヨコともに 70 D 34 fl.) を試料とし、100 倍量のカセイソーダ水溶液で処理を行い、処理時間、温度、濃度などの重量減少に及ぼす影響を調べた。また吸湿性、染色性、摩擦係数、柔軟度など処理布

Fig. 1 Effect of NaOH concentration on hydrolysis of Tetoron (at the boil)

の性質を未処理と比較した。

結 果

I 重量減少よりみた加水分解

(1) カセイソーダ濃度と重量減少

2~20% の範囲でカセイソーダ濃度を変化させて煮沸処理を行い処理時間と重量減少との関係を求めると Fig. 1 をうる。濃度とともに溶解速度は著しく増大し、20% カセイソーダでは 65 min で完全に溶解してしまう。

Fig. 2 Effect of temperature on hydrolysis of Tetoron (10% NaOH)

(2) 処理温度と重量減少

カセイソーダ濃度 10% で処理温度を変化させた場合の処理時間と重量減少との関係を Fig. 2 に示す。

II 処理布の性質

(1) 厚さおよび強伸度

アルカリ処理によつて試料が次第に薄くなり、シヤ一状になることは肉眼的にも認められるが、処理布の厚さを 4% カセイソーダ煮沸処理の場合について測定した結果を Table I に示す。同時に布のタテ糸強伸度も測定した。

処理条件がゆるやかなうちは重量変化とタテ糸強力はほぼ比例し、伸度はほとんど変わらない。すなわち、強力低下は織度の減少のみによると考えられるが、処理条件がきびしいと、強力低下は織度の減少より著しくなる。

Table I

Strength and elongation of warp yarn and thickness of Tetoron taffeta boiled in 4% NaOH soln.

Time (min.)	Residual Weight (%)	Thickness (mm)	Strength (g)	Elongation (%)
0	100	0.122	331	28.8
15	96	0.117	300	27.7
30	91	0.112	281	27.1
60	85	0.105	256	26.5
120	81	0.095	187	25.0
240	50	0.074	101	18.6

(2) 柔軟度および摩擦係数

処理布の風合を示す指数として、柔軟度(クラーク柔軟度測定器による)および摩擦係数(stick and slip 法による)を測定した。20% カセイソーダ 80°C 処理についての結果を重量変化とともに Table II に示す。摩擦係数はほとんど変化していないが、柔軟度は著しく増加している。すなわち、処理布は非常に柔軟となる。

Table II

Softness and coefficient of friction of Tetoron taffeta treated in 20% NaOH soln. at 80°C

Time (min)	Residual Weight (%)	Softness		Coefficient of Friction	
		warp	weft	static	dynamic
0	100	0.45	0.45	0.59	0.65
10	96.2	0.99	0.93	0.59	0.65
20	82.3	1.40	1.34	0.59	0.57
30	80.0	1.88	1.88	0.53	0.52

(3) 吸湿性および染色性

アルカリ処理による吸湿性および染色性の変化はほとんど認められなかつた。20% カセイソーダ 80°C 処理を行つた試料を 65% RH 中に室温で 2 週間放置して水分率を求め、さらに 20 min. および 40 min. 処理試料に

Table III

Moisture regain and dye absorption of Tetoron taffeta treated in 20% NaOH soln. at 80°C

Time (min)	Moisture Regain at 65% RH(%)	Celliton Fast Orange GR Absorption at 80°C after			
		1 hr	2 hr	4 hr	6 hr
0	0.61	31	31	43	60
10	0.72				
20	0.74	33	34	48	64
30	0.59				
40	0.76	29	30	45	71

ついて、分散性酢人染料による染色速度を未処理のものと比較した。染料は Celliton Fast Orange GR. 染色条

Table IV

Density of Tetoron taffeta boiled in 20% NaOH soln.

Time (min.)	Density	
0	1.3648	1.3639
15	1.3789	
20		1.3734
60	1.3783	
heated in water at 90°C for 100 min.		1.3719

件は染料濃度 3% owf, スコアロール 5% owf, 浴比 100, 温度 80°C である。

(4) 密 度

アルカリ処理を行つた2, 3の試料について、浮遊法による密度の測定を行つたが、対照として行つた熱水処理の結果からわかるように、湿熱処理の効果による密度の上昇以外に変化は認められない。

III 顕微鏡観察

(1) 断面染色写真

テトロン繊維の断面染色写真をとると、外層のみ染色が著るしいのが認められるが、アルカリ処理によつてこれを除いても、また新たに生じた外層に著るしい染色が見られる。この結果からも、繊維の内外層に性質の相違はないように思われる。

(2) ガットの直径および側面の状態変化

テトロンガットに 20% カセイソーダ 90°C 処理を行い、直径の変化を顕微鏡で測定して処理時間との関係を求めると Fig. 4 がえられる。同時に撮影した側面の写真は Fig. 3 に示した。未処理のためらかな表面が、処理によつて不均一におかされて凹凸をおびてくるのが見られる。

考 察

I 溶解速度恒数 k

Fig. 3 Microscopical views

- i) Cross sectional view of Tetoron fiber untreated
- ii) Cross sectional view of Tetoron fiber treated in 20% NaOH at 90°C for 2 hr
- iii) Side view of Tetoron gut untreated
- iv) Side view of Tetoron gut treated in 20% NaOH at 90°C for 24 hr

Fig. 4 Decrease in diameter of Tetoron gut (20% NaOH at 90°C)

顕微鏡観察の結果からも加水分解は繊維表面でのみ起っていることが確かめられる。そこで今、単位長さの半径 r_0 の一本の円柱が表面から溶解して行く場合を考えてみる。溶解速度 dx/dt はその時の表面積 $A(t)$ に比例するはずである。溶解速度恒数を k として

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot A(t) \quad (1)$$

一方、 dx だけ溶解したことによる半径の減少を $-dr$ で表わすと

$$-A(t) \cdot dr = dx \quad (2)$$

(1)(2) から

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot \frac{dx}{dr} \quad dr = -k \cdot dt$$

$$r = r_0 - kt \quad (3)$$

ここで、 r が t で表わせたから $A(t)$ が求まる。

$$A(t) = 2\pi r = 2\pi(r_0 - kt)$$

したがって

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot 2\pi(r_0 - kt)$$

$$x = -\pi(kt - r_0)^2 + \pi r_0^2 \quad (4)$$

これは不溶解部重量分率 $R = 100 \times (1 - x/\pi r_0^2)$ を用いて書き変えると次のようになる。

$$\sqrt{R} = -\frac{10k}{r_0} \cdot t + 10 \quad (5)$$

すなわち、不溶解部重量分率の平方根と処理時間とは直線関係にある。このような関係が実際に成り立つかどうか調べてみよう。まず(3)式の成立は Fig. 4 によつて確かめられる。この場合同時に求めた重量減少から $\sqrt{R}$ を算出し、処理時間に対してプロットすると Fig. 5

Fig. 5 Relationship between the root of residual weight and time (20% NaOH 90°C)

のようにほぼ直線関係がえられる。すなわち、(5)式が成立し、繊維はその表面積に比例した速さで表面から溶解して行くと考えられる。

II k の温度およびアルカリ濃度依存性

(5)式において $R=0$ の時 $t=t_0$ とすれば、

$$k = \frac{r_0}{t_0} \quad (6)$$

すなわち、試料が完全に溶解する時間 t_0 を求めれば、繊維の直径 r_0 から(6)式によつて溶解速度恒数 k が求まる。

20% カセイソーダ処理におけるテトロンタフタの溶解時間 t_0 から、 k を計算した結果を Table V に示す。 r_0 は試料の繊度(70D 34 fil.)から比重を 1.36 として計算すると 7.32×10^{-4} cm となる。

Table V
Variation of rate constant k with temperature

Temperature (°C)	t_0 (min)	k (cm/sec)
60	660	1.9×10^{-8}
80	225	5.3 "
90	150	8.1 "
95	100	12.2 "
110	65	18.8 "

$\log k$ を絶対温度の逆数に対してプロットすると、Fig. 6 のような直線関係がえられ、20% カセイソーダ処理では任意の温度の k を図から推定することができる。

また、Fig. 4 の勾配は(3)式によつてそのまま $-2k$ に等しい。これから、テトロンガットを 20% カ

Fig. 6 Relationship between rate constant k and temperature T (20% NaOH)

セイソーダで 90°C 処理した場合

$$k = 6.9 \times 10^{-8} \text{ cm/sec}$$

テトロンタフタの溶解時間から求めた値とほぼ等しい。

次に k のカセイソーダ濃度による変化を求めてみよう。Fig. 7 は Fig. 1 を $\sqrt{R} \sim t$ の関係になおしたもので、この勾配から求めた k を Table VI に示す。

Table VI

Variation of rate constant k with NaOH concentration

NaOH Concentration (%)	k (cm/sec)
2	0.8×10^{-8}
4	1.7 "
10	2.6 "
20	18.8 "

k の変化は低濃度では、アルカリ濃度にはほぼ比喩する傾向が見られる。

III 繊維の内外層の比較

E. Dyhrenfurth は⁴⁾ テリレンのアルカリ処理において、切断仕事の低下が重量減少より著るしく大きいことから、より高度に配列して強度も高い外層の存在を考えた。著者もこれを確かめるため、切断強度の変化、密度の変化、断面染色写真などを調べたが、外層の存在を支持する結果はえられなかった。

繊維直径の減少速度が Fig. 4 に見られるように終始一定であることも繊維が内外ともに均一であることを裏づけている。ただ切断強度の低下は重量減少より著るしいが、これは Fig. 3 から明らかなように加水分解が

Fig. 7 Effect of NaOH concentration on rate of hydrolysis (Et the boil)

不均一に進行して溶解のはなはだしい部分から切断がおこるためと考えられる。

総 括

テトロンのカセイソーダ水溶液による処理において、その溶解速度および処理試料の性質を検討して次の結果をえた。

(1) カセイソーダ濃度が一定であれば、不溶解部重量分率の平方根と処理時間との間に直線関係が成立ち、その勾配から溶解速度恒数 k が求まる。

(2) k は温度、カセイソーダ濃度によつて変化し、 k と処理温度の関係はアレニウスの式にしたがう。

(3) 処理による染色性、吸湿性の変化は認められない。また密度も湿熱処理による効果を除けばほとんど変化していない。

(4) 布を処理すると厚さが減少し、ついにはシヤー状になる。強伸度の低下は加水分解が繊維表面で不均一に進行する結果と思われる。なお、布の摩擦係数は変化しないが、柔軟度は著るしく増加する。

(5) 顕微鏡観察の結果も、繊維が外層から次第に溶解して行く過程を示す。

文 献

- 1) B. P. 578, 079, B. P. 590, 451
- 2) U. S. P. 2, 781, 242
- 3) *Skinner's Silk and Rayon Record*, 25, 114 (1951)
- 4) E. Dyhrenfurth; *Textil-Rundschau*, 11, 573, 656 (1956)

* 昭和 32 年度化学関係学会連合秋季研究発表大会にて講演