報 文

(昭和 34 年 4 月 27 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2報 溶解機構に関する 2, 3 の考察

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)

(II) SOME OBSERVATIONS ON THE MECHANISM OF SOLUBILITY OF “TETORON” IN AQUEOUS OR ALCOHOLIC ALKALINE SOLUTION

By Takeshi Hashimoto

(Research Department, Toyo Rayon Co., Ōtsu, Shiga Prefecture, Japan)

Alkali treatment is a novel method whereby “Tetoron” fabrics may be uniformly reduced in weight and so brought to a sheer thin state which gives them added value. The author reported the effect of temperature and caustic soda concentration on the rate of solution and the properties of treated fabrics in the previous paper.

In this paper the mechanism of solution is discussed through the variation of rate constant of solution with OH^- concentration, the degree of orientation and crystallinity of fibers, and the effect of the presence of alcohol on the rate constant.

(1) Solution of “Tetoron” in hot alkaline solution consists in topochemical hydrolysis of its ester linkages. The attack of OH^- is most probable on the fiber surface owing to the hydrophobic character and compact physical structure of the fiber. Meanwhile OH^- neutralizes and dissolves away terephthalic acid, the product of hydrolysis, from the reaction system. As the result, hydrolysis or solution proceeds gradually from the surface to the center of the fiber without attaining equilibrium.

(2) At the same normality, the rate of solution decreases in the order of KOH , NaOH , LiOH .

(3) In alcoholic caustic potash solution, alkoxide ions promote ester interchange and dissolve Tetron more effectively, which is illustrated by the difference of nucleophilic ability between hydroxide and alkoxide ions. The presence of water reduces the number of alkoxide ions and the rate of solution.

(4) Drawing of fibers decreases the rate, while heat treatment increases it. Further experiments are required to explain this result.

(Received April 27, 1959)

緒 言

さきにより“テトロン”のアルカリ処理としてカセイソーダ水溶液による溶解速度について検討を加えたが、その後アルカリの種類を変えた場合、溶媒をアルコールにした場合について実験したところ、アルコール溶液は水溶液より著しく作用が強いことを見出したので、これについてややくわしく検討した。ついで“テトロン”未延伸ガットについて、配向度および結晶化度の溶解速度に

およぼす影響を調べた。この報告では、これらの結果およびそれをもとにして“テトロン”のアルカリ加水分解の機構について加えた 2, 3 の考察を述べる。

実 験

アルカリの種類およびアルコールの影響は、“テトロン”タフタ(タテヨコともに 70 d, 34 fil.)を試料とし、結果を前報¹⁾の式にしたがってまとめ、溶解速度恒数 K を比較した。処理条件はおのおのの結果のところに記し

であるが、浴比はいずれも 100 倍である。なおアルコールは水ほどアルカリに対する溶解力がなく、しばしば不溶解部を残すのでこれはグラスフィルタで除去した。

延伸および熱処理の影響は“テトロン”未延伸ガットを試料とし、多量のアルカリ水溶液中で処理して直径減少を顕微鏡下に測定した。

結 果

I. アルカリの種類を変えた場合

前報¹⁾では、アルカリとしてカセイソーダをもっぱら用いたが、ここでカセイアルカリとして水酸化リチウム、水酸化カリウム、弱アルカリとして炭酸ソーダ、重炭酸ソーダを用いた場合の溶解速度を比較してみた。結果は Fig. 1, 2 に示すとおりで、処理条件は図中に記してある。縦軸の $\sqrt{R}$ は前報同様不溶解部重量分率の平方根を示す。

Fig. 1 The solution of "Tetoron" in aq. caustic alkali soln. (R : residual weight of "Tetoron")

カセイアルカリの間では、リチウム、ナトリウム、カリウムの順は溶解速度がはやくなっていく。また炭酸塩になると著しく効果は減少し、1N 炭酸ソーダ(約 5%)で 90°C, 5 hr 処理しても重量減少はわずか 1% 程度である。

II. アルコールを溶媒とした場合

カセイアルカリはアルコールにも溶解する。中でもカセイカリが溶解度が高いから、そのアルコール溶液を用いて“テトロン”を処理したところ、水溶液に比して溶解速度が著しく速く、低温でも短時間でかなりの重量減少が見られた。

Fig. 2 The solution of "Tetoron" in aq. soln. of sodium carbonate and bicarbonate.

ただ分解によつて生じたテレフタル酸塩はアルコールに不溶のため、沈澱となつて析出する点が水溶液処理の場合と異なっている。

(1) 処理温度の影響

5% カセイカリ・エタノール溶液について、処理温度と重量減少の関係を求めると Fig. 3 が得られる。この直線の勾配から溶解速度恒数 K を求めて Table I に示す。

前報にならつて $\log K$ を絶対温度の逆数に対してプ

Fig. 3 The effects of temperature on the rate of solution of "Tetoron" in alcoholic caustic potash soln.

Table I. Variation of rate constant K with Temperature (5% KOH-ethanol soln.)

temperature (°C)	K (cm/sec)
30	0.52×10^{-7}
40	1.12 "
50	2.24 "
60	4.58 "

ロットすると Fig. 4 のような直線関係が得られる。これから見かけの活性化エネルギーを求めると 28 kcal/mol で水溶液の場合 (22 kcal/mol) よりやや高い。

なお同一条件の K の値を比較すると 60°C, 5% KOH でエタノール溶

Fig. 4. The relationship between the rate constant K and temperature.

液中の溶解速度は水溶液中のおよそ 100 倍に相当する。

(2) 処理濃度の影響

次に、やはりカセイカリエタノール溶液で、処理温度を 40°C とした場合、処理濃度と重量減少の関係を Fig. 5 に示す。またこれから求めた溶解速度恒数 K の値は Table II のとおりである。

Table II. Variation of rate constant K with KOH concentration (40°C, KOH-ethanol soln.)

KOH concentration (%)	K (cm/sec)
1	0.08×10^{-7}
2	0.31 "
3	0.58 "
4	0.72 "
5	1.12 "

(3) 水の影響

カセイカリエタノール溶液を水で希釈すれば溶解速度の低下が当然考えられる。Fig. 6 は 5% カセイカリのエタノール水混合溶液 60°C 処理における重量減少を示し、Table III はこれより求めた溶解速度恒数 K の値である

(4) アルコールの種類による影響

Fig. 5 The effects of KOH concentration on the rate of solution of "Tetoron" in alcoholic caustic potash soln.

Table III. Variation of rate constant K with the amount of water in ethanol (5% KOH soln., 60°C)

water (vol. %)	K (cm/sec)
0	4.58×10^{-7}
20	1.63 "
40	0.61 "
60	0.20 "
80	0.06 "

エタノール以外に、メタノール、プロパノール、ブタノールを用いカセイカリの濃度を 5% として、各濃度における溶解速度恒数 K を比較すると Table IV が得られる。エタノールの溶解度が、大で、プロパノール、

Fig. 6 The effects of water on the rate of solution of "Tetoron" in alcoholic caustic potash soln.

ブタノールと減少するが、メタノールはこの傾向からはずれている。

Table IV Rate constant K in various kinds of alcohol (5% KOH soln.)

temperature (°C)	$K \times 10^7$ (cm/sec)			
	methanol	ethanol	propanol	butanol
30	0.24	0.52	0.45	0.37
40	0.55	1.12	0.92	0.85
50	1.28	2.24	2.13	1.42
60	2.81	4.58	3.56	3.05

III. 熱処理, 延伸の効果

熱処理は結晶化を促進し, 延伸は配向度を向上する。したがって, ここに述べるのは結晶化度および配向度がアルカリ溶解速度におよぼす影響ということになる。

(2) 延伸の影響

“テトロン” 未延伸ゲットを 80°C の水中で延伸し,

Fig. 7 The effects of drawing on the rate of solution of “Tetoron” gut in aq. caustic soda soln.

Table V. Variation of rate constant K , birefringence and density with draw ratio (20% NaOH aq. soln. 100°C)

Draw Ratio	$K \times 10^7$ (cm/sec)	Birefringence	Density
1	4.7	0.007	1.338
2	3.5	0.018	1.348
3	2.1	0.105	1.353
4	1.7	0.153	1.361
5	1.5	0.170	1.370

20%カセイソーダ 100°C 処理を行ない, 直径の減少を顕微鏡下に測定して延伸比との関係を求めた。

Fig. 7 に見られるように, 延伸によつて溶解

速度は減少する。ことに3倍延伸までの変化が著しい。各試料の配向度および結晶化度の尺度として複屈折および密度を測定した結果を K とともに Table V に示す。

(2) 熱処理の影響

延伸では配向度とともに結晶化度もわずかに向上するが, 熱処理では結晶化だけが進行すると考えられる。したがって熱処理の影響はそのまま結晶化の影響と考えてもよからう。

Fig. 8 The effects of heat treatment on the rate of solution of “Tetoron” gut in aq. caustic soda soln.

Fig. 9 Densities of undrawn “Tetoron” gut treated in paraffin at various temperatures for 5 min.

“テトロン”未延伸ガットを溶融パラフィン中で熱処理し、熱処理温度とアルカリ溶解速度との関係を求めた結果は Fig. 8, 9 のようである。熱処理時間はいずれも 5 min で、アルカリ処理の条件は 20 % カセイソーダ 100°C である。

60~100°C の熱処理は未処理と大差ないが、120~200°C の熱処理は溶解を促進する。ただし熱処理温度による差は、溶解速度に表われていない。

なお熱処理を受けた未延伸ガットの密度との関係を求めると Fig. 9 のようである。100°C から 120°C にかけて密度の上昇が著しく、結晶化はこの付近から起り易くなることもわかる。一方、アルカリ溶解速度も 100°C から 120°C にかけて変化するところから、結晶化がアルカリ溶解を促進していることはほぼ確実である。

考 察

I. “テトロン”のアルカリ溶解機構

一般にアルカリはエステルに対して、その加水分解の平衡に達する速度を増すと同時に、生じた酸を中和して平衡をずらす効果をもっている。

加水分解と中和では、当然前者が律速段階になるであろう。一方、“テトロン”の場合、その繊維構造の密性あるいは疎水性からして、水あるいは OH^- の透過もかなり遅いと思われる。すなわち、加水分解が繊維表面でおこると直ちに中和溶解がおこる結果、繊維は表面から徐々に溶解して行くように見えるわけである。

加水分解の結果生ずるテレフタル酸は、炭酸ソーダ、重炭酸ソーダによつても中和される。にもかかわらず、これら弱アルカリに対する“テトロン”の溶解速度が遅い (Fig. 2) のは OH^- 濃度が低いと加水分解は繊維表面においてさえ起り難いことを示している。

1N 炭酸ソーダ水溶液の常温における pH はほぼ 12 であり、1N カセイソーダは 14 であるから、常温で pH 12 以下であれば 100°C 以下のアルカリ水溶液による溶解速度はかなり遅いといえる。

次にカセリアルカリの 25°C における平均活量係数を調べてみると、LiOH 0.470, NaOH 0.888, KOH 1.352 となり、高温でもこの順位は変わらないとすれば、 OH^- 濃度の差によつて各カセリアルカリの作用の差 (Fig. 1) も説明することができる。

II. アルコールの作用

アルコールにカセリアルカリを溶解すると、一部カリウムアルコレートが生成して次の平衡が成り立つ。

カリウムアルコレートから生ずるアルコキシドイオン RO^- は加水分解における OH^- と同様に作用してエステル交換を起す。その機構は次のように考えられている²⁾。

すなわち OH^- , RO^- による求核反応である。したがって OH^- と RO^- の反応速度の差は、前者の電子供与性が著しく後者に劣る結果として説明することができる。また RO^- の電子供与性はアルキル基が長くなるにつれて減少する。これはメタノールを除けば、溶解速度恒数の傾向 (Table IV) とよく一致する。メタノールがエタノールより著しく低い溶解速度を示す原因は不明である。

なお、水によつて著しく溶解速度が低下させられる (Fig. 6) のは、さきの平衡がずれて RO^- 濃度が減少するためと考えられる。

III. 配向度および結晶化度の影響

未延伸ガットによる延伸および熱処理のアルカリ溶解速度におよぼす影響の検討から、配向度の上昇はアルカリ溶解速度を低下させるが、結晶化はアルカリ溶解速度を増加させることが示される。分子鎖の配向がよくなれば OH^- のアタックが抑制されのは当然と考えられるが、結晶化が溶解速度を増加させるのは解釈に苦しむ結果である。第 1 に考えられることは、結晶化に伴う非結晶領域の変化である。結晶領域が増加した結果、なんらかの歪が非結晶領域に集まり OH^- のアタックを受け易くなっているのかも知れない。あるいは、結晶領域と非結晶領域では、“テトロン”分子鎖の配位が異なるといわれている³⁾。このような事実が OH^- のアタックの難易に関係するとも考えられる。いずれにしても推定の域を出ない現状で、解決は今後の実験にまたねばならない。

総 括

“テトロン”のアルカリ処理において、その溶解速度におよぼすアルカリの種類、アルコールの存在、“テトロ

ン”の配向度および結晶化度の影響を調べ、その溶解機構について考察を加えた。

(1) “テトロン”のアルカリ処理による溶解は、まず OH^- がエステル結合の炭素をアタックし、次いでカルボニルと酸素との結合を切断するエステル加水分解である。

一方、繊維構造の密性がこの加水分解反応の平衡到達を遅らせ、他方加水分解によって生じたテレフタル酸はアルカリで中和されて反応系から除外される結果、加水分解は平衡に達することなく、繊維表面から内部へ向つて一方的に進行する。

(2) 加水分解をすみやかに進行させるためには、 100°C 以下の温度では $\text{pH} > 13$ が必要で炭酸ソーダでは不十分である。またカセアルカリの間では、リチウム、ナトリウム、カリウムの順に効果が著しくなる。

(3) カセアルアルコール溶液では RO^- によつてエステル交換が起るが、 RO^- の作用は OH^- より著しいため、たとえばエタノールについて同じ条件で溶解速

度恒数を比較すると水の場合のおよそ 100 倍である。

(4) エタノール、プロパノール、ブタノールの順に効果は低下するが、これは RO^- の電子供与性がアルキル基の炭素数増加とともに低下する傾向と一致する。ただメタノールが例外を示す原因は不明である。また水の存在は RO^- を減少させるから溶解速度は低下する。

(5) 延伸は溶解速度を低下させるが、熱処理は溶解速度を増加する。すなわち配向度の上昇は OH^- のアタックを抑制するが、結晶化度の上昇は逆の効果をもつ。この解釈にはさらに多くの実験が必要である。

文 献

- 1) 橋本；本誌，14，510 (1958)
 - 2) C. K. Ingold；“Structure and Mechanism in Organic Chemistry” p. 754.
 - 3) W. Reddish；*Trans. Faraday Soc.*, 46, 459 (1950)
- * 昭和 33 年度化学関係学会連合秋季研究発表会にて講演

1960 年～1961 年度フルブライト資金による 往復旅費給付選考の発表について

(1) 応募資格、(2) 応募種別要項対照表、(3) 応募手続、宛先等が発表されましたので御希望の方は下記宛お問合わせ下さるようお願いいたします。

在日合衆国教育委員会内（東京都千代田区九段 2 丁目 2 番地 電 (30) 0260～4)