第2表 土中埋没試験におよぼす反応速度の影響

試料 番号	酢化溶容積組成			酢化条件		酢化度 (モル%)	埋没前 強 力 (g)	10週間埋 没後強力 (g)
	トリク レン	無酢	触 媒	温度 (°C)	時間 (分)			
原布	—	—	—	—	—	0	313	0
322	85	15	H ₂ SO ₄ 0.23	25	23	27.6	304	281
324	"	"	"	25	27	31.3	281	297
326	"	"	"	60	3	30.0	217	241
332	"	"	"	40	4	29.4	243	278
342	"	"	HClO ₄ 0.001N	27	20	32.0	295	287
348	"	"	" 0.01N	22	5	31.7	311	293

第2表より見られるように反応速度のきわめて早い酢化綿布は酢化処理によつて強力低下がやや大きい、10週間の土中埋没によりまったく強力低下が認められない。すなわち反応速度のきわめて早い場合も酢化度 30モル%ぐらいになると反応速度がおそい場合と同様に優秀な耐腐蝕性を示す。

3. 総 括

希釈剤としてトリクレン、触媒として硫酸、過塩素酸を用いて種々の酢化速度で綿布の液相酢化を行ない、酢化度約 30 モル % の酢化綿布をつくり諸性質を測定し、反応速度による影響を検討した結果次のことを知つた。

(1) 酢化綿布の吸湿性、耐腐蝕性には酢化速度の影響はわずかである。

(2) 耐熱性、耐酸性には若干の影響が認められた。すなわち硫酸触媒の場合は反応速度がきわめて早くなる

と耐酸性、耐熱性が反応速度のおそい場合に比べてやや劣るように思われる。過塩素酸触媒の場合は一般に耐酸性は硫酸触媒の場合に比べてやや劣るが反応速度による差異は認められない。

以上要するに酢化綿布の性質におよぼす酢化条件の影響の一部として反応速度の影響を検討したが、一般に反応速度の影響は触媒種類その他に比べて酢化綿布の性質におよぼす影響はすくないことを知つた。この

事実は工業の見地より意味深い。すなわち一般に酢化速度のきわめて大きい条件で酢化を高度に行なえば強度低下が大きくなるが、この強度低下は 30 モル % ぐらいまでは特に大きくなく、しかも耐酸性耐熱性その他の特性は反応速度の大小にかかわらず 30 モル % 付近で一次的に得られるから、工業的に酢化度 30 モル % ぐらいの酢化綿布の製造にあたり、酢化時間をきわめて短時間にきりつめることができ、場合によっては連続酢化処理が有利に行なえることがわかる。

本研究は日本綿業技術研究所の綿の化学処理に関する委託研究の一部として行なつたものであり、同研究所ならびに同委託研究の担当会社として御支援いただいた東洋紡績および常に緊密なる御協力、御教示いただいた桜田教授はじめ同研究班の各位に厚く感謝します。

文 献

- 1) 著者：本誌，17，778 (1961)

第6報 液相法酢化綿布の諸性質におよぼすアルカリ前処理の影響

1. 緒 言

木綿をマーセル化後水洗乾燥を行なうことなく、直ちに氷酢酸前処理して酢化を行なうとマーセル化を行わない原料木綿に比べて反応速度はきわめて早くなる。この場合マーセル化による非結晶領域の増大、結晶変態などより考え、酢化反応速度が早くなるだけでなく、得られる酢化綿布の諸性質もマーセル化を行なわないものと比べて異なる可能性があり、また被服繊維として意味深い弾性的性質などに特長をあらわす可能性もある。この点を検討するためマーセル化水洗直後に乾燥しないで直ちに氷酢酸前処理を行ない、液相法で種々の酢化度の酢化綿布をつくり、その吸湿性、耐酸性、弾性度などを検討した。

またマーセル化が起こるような条件でアルカリに浸せ

き後直ちに無水酢酸中に浸せきすれば先きに桜田教授²⁾らが研究されたようにやはり酢化がおり、得られる酢化綿布は本報で述べるマーセル化後通常の液相法で酢化したものと類似の性質をもつと考えられるが、われわれはこの方法については酢化を目的とせず非結晶化効果をねらつて別個に検討した。この非結晶化については別報で述べるが比較のため本報においてもそのデータを適宜挿入することとする。

2. 実験結果および考察

試料の作製法

T社の糊拔精練漂白金巾 (30'S) を試料とし、NaOH 18% 水溶液に 15°C で 30 分間浸せき、水洗圧さく後氷酢酸に 25°C、1 時間以上浸せき後、トリクレン 85、無水酢酸 15、硫酸 0.115 または 0.23 (容積比、硫酸は予

第1表 マーセル化水洗直後酢化綿布の作製条件

試料番号	酢化浴(容積組成)			酢化反応		酢化度 (モル%)
	トリクレ レン	無酢	硫酸	温度 (°C)	時間 (分)	
マーセル化*	—	—	—	—	—	0
302	85	15	0.115	25	2	29.1
303	85	15	0.115	25	8	38.8
304	85	15	0.115	25	15	46.9
290	85	15	0.23	26~27	30	51.0

処理はいずれも無緊張で行った。

* マーセル化は 18% NaOH 水溶液に 15°C, 30 分浸せきした。

め 95°C, 10 分間加熱) なる酢化浴にて約 25°C で種々の時間酢化を行なった。酢化条件および酢化度を第1表に示す。

吸湿性

第1表記載の各試料を R. H. 65% デシケータ中に1週間以上放置してその吸湿率を測定した。得られた吸湿率を酢化度に対して図示したものが第1図である。

Fig. 1. The moisture regain of acetylated cotton fabrics.

1. Acetylated after mercerizing
2. Acetylated by normal liquid method

なお第1図には前報³⁾に報告した通常液相法酢化綿布の吸湿率も酢化度に対してあわせて図示したが、これらの結果から見るとマーセル化後酢化を行なったものは通常酢化綿布に比べて同一酢化度で比較するとはるかに高い吸湿率を示す。また通常酢化綿布は酢化度 30~40 モル%で吸湿率は最小値を示すのに反して、マーセル化後酢化綿布は酢化度 50 モル% 付近まで最小または平衡値を示さず単調に減少している。

比重

酢化綿布は酢化度の上昇とともにその比重を減ずる

が、その減少の程度は酢化条件、特にアルカリ前処理によつて異なる可能性があるので、第1表記載のマーセル化後酢化綿布および通常酢化綿布の比重を測定し、比重の酢化度による依存性を比較した。

比重の測定は四塩化炭素—ベンゼン系媒体中にて浮沈法によつて行なつたが、一般に Hermans ら⁴⁾が指摘しているようにセルロース系繊維を有機媒体中で比重を測定する時には測定方法によつて、すなわち媒体がどこまでセルロース組織に浸透するか、あるいは繊維と媒体間の相互作用の有無などによつて大きく測定値が変わってくるおそれがあるので、本測定ではすべて試料を予め四塩化炭素中で約1時間煮沸処理を行つた後、直ちに四塩化炭素—ベンゼン中に投入して比重を測定した(本測定法は前報³⁾の測定法と異なる)。結果を第3図に示す。

(a) RH 65 %

(b) WATER IMMERSION

Fig. 2 Recovery of elongation.

No. 303, 290-acetylated after mercerizing (the degree of acetylation is 38.8 mole % and 51 mole % respectively). The details of acetylating condition were described in Table 1.

第3図の常法酢化というのは水酢酸前処理後、トリクレレン 85、無水酢酸 15、硫酸 0.115 (硫酸と無水酢酸は予め 95°C, 10 分間加熱) なる酢化浴で 25°C で 15, 30, 60, 120 分間それぞれ酢化を行なったものである。

第2図より見られるようにマーセル化後酢化綿布は最初マーセル化だけで相当比重を減じ以後酢化が進むにつれて明らかに常法酢化綿布と異なつた比重—酢化度関係を示すが 50 モル% をこす高酢化度になると次第に常法酢化綿布のそれと一致するようになる。

強伸度および耐酸性

第1表記載の各試料の強伸度を測定するとともに 10 % 硫酸水溶液に 50°C, 7 時間浸せき後の強伸度を測定

第2表 マーセル化後酢化綿布の耐酸性

試料番号	酢化度 (モル%)	硫酸処理前		10%硫酸水溶液 に50°C, 7時間 浸せき処理後	
		強力 (g)	伸度 (%)	強力 (g)	伸度 (%)
原 布	0	341	6.4	182	5.4
マーセル化	0	342	16.2	197	11.4
(307)*	(11.6)	(366)	(16.5)	(188)	(11.0)
302	29.1	356	16.4	247	10.2
303	38.8	356	15.6	286	11.4
304	46.9	354	22.8	326	14.2

* No. 307 はマーセル化後直ちに無酢中に浸せきしてNaOHを無酢により置換した試料。このものは非結晶化綿布として別報で述べるがマーセル化後酢化したものと類似の性質を有すると考えられるから参考値として記載した。強伸度は布から抜きとった経糸について試長5cmとして行つた。

して耐酸性を検討した結果を第2表に示す。

第2表より見るとマーセル化後酢化したものは反応速度がきわめて早いにもかかわらず、酢化度46.9モル%に至るまでまったく強力を低下していない。伸度は酢化度とともに顕著に増大している。

耐酸性は酢化度とともに次第に向上するが、酢化度38.8モル%でなお硫酸処理により強力低下を示し、46.9モル%になつて始めて硫酸による強力低下がほとんどなくなる。これは常法酢化綿布では酢化度30~40モル%をこすとこの程度の硫酸処理ではほとんど強力低下を示さなかつたことと比べて顕著な差である。

要するにマーセル化後酢化を行えば反応速度はきわめて早いにもかかわらず、強力低下をおこさずに高度まで酢化できるが(前報)で述べたように常法酢化では反応速度を大きくすると強力損失が著しい、十分な耐酸性を得るためには常法酢化法に比べてかなり高酢化度まで反応をすすめる必要があることになる。

弾性的性質

前項第2表より見られるようにマーセル化後酢化したものは、原布はもとより常法酢化綿布よりもはるかに大きな伸度をもつことが認められる。

これはマーセル化による原料綿布の非結晶化の効果があらわれているものと考えられ、ヤング率も原布および常法酢化綿布より小さい値を示す。したがつてその弾性的性質も原布および常法酢化綿布と大きく異なる可能性がある。この意味で次に伸長率の弾性度を測定した。

伸長率の弾性度は布および布から抜きとった経糸について行なつたが、両場合とも傾向としてはほとんど同様であるので以下布についての実験結果を紹介する。すなわち各試料布を幅1cm、長さ10cmまたは20cmにて

Fig. 3 Specific gravity of acetylated cotton fabric.

糸用セニメータを利用して伸長速度0.125cm/secまたは0.25cm/sec(伸長速度1.25%/sec)で所定伸長率まで伸長し、直ちに同一速度で縮長し、除重2分間後に長さを測定し、伸長率の弾性度を求めた。測定はR.H.65%中および湿潤状態について行なつた。結果を第2図(a), (b)に示す。

第2図よりするとマーセル化後酢化を行えば原布より弾性度が向上することが見られ、特にNo.303に見られるように比較的低酢化度ではほぼ同一酢化度の通常酢化綿布と大差ないが、No.290に見られるように高酢化度になると著しく乾燥弾性度が向上することが認められる。また原布および酢化綿布では一般に乾燥弾性度の方が湿潤弾性度より大きい、マーセル化綿布では逆に湿潤弾性度の方が乾燥弾性度よりも大きいということは注目すべきことである。

以上の結果からするとマーセル化後酢化を行なつたものは原布に比べて伸長率の弾性度が著しく大きいことになる。しかしマーセル化後酢化綿布は原布に比べてヤング率が著しく低下しているため、伸長弾性度を伸長率に対して上のようにプロットするのではなく、荷重に対してプロットすれば必ずしも弾性度の向上を示さない。また弾性限界の伸長率は第3図より見られるように大きく向上しているが、弾性限界の荷重はほとんど向上して、第3図より見られるような弾性度の向上が實際上被服材料として用いる場合の耐しわ度、その他の弾性的性質の向上を意味するかどうかはなお疑問であり今後の検討を要する。

3. 総 括

液相法酢化綿布の性質におよぼすアルカリ前処理の影響を検討した。つぎに要約する。

1) マーセル化水洗直後に氷酢酸前処理を行ない、常法によつて酢化を行なうと酢化速度はきわめて早くなり、また酢化速度がきわめて早いにもかかわらず、酢化による布強力の低下はまったく起こらない。

2) マーセル化前処理酢化綿布は布強力が大きく、伸度も酢化度とともに大きくなる。

3) 吸湿率は通常液相酢化綿布より同一酢化度と比較すると大きく、酢化度 50 モル % 以上まで酢化度とともに次第に減少する。

4) 比重は酢化度とともにほぼ直線的に減少するが、一般に通常液相酢化綿布より小さい値を示す。

5) 耐酸性は酢化度とともに 50 モル % 付近まで次第に向上する。これは通常液相酢化綿布では 30~40 モル % 以上では耐酸性に差が認められなかつたことと比べ、非結晶化効果によるものと思われ興味深い。ただし十分な耐酸性を得るためには通常液相酢化綿布より高酢化度を必要とする。

6) 酢化度が高くなると伸長率の弾性度が著しく向上する。この場合、通常液相酢化綿布の場合と同じよう

に乾燥状態 (R. H. 65%) の方が湿潤状態より高い伸長率の弾性度を示す。

本研究は日本綿業技術研究所の綿の化学処理に関する委託研究の一部として行なつたものであり、同研究所ならびに同委託研究の担当会社として御支援いただいた東洋紡績および常に緊密なる御協力、御教示いただいた桜田教授はじめ同研究班の各位に厚く感謝します。

文 献

- 1) 桜田一郎, 坂口康義; 未発表
- 2) 桜田一郎; 繊維素工業, 4, 304 (1928); 工化誌, 37, 1484 (1934)
- 3) 辻和一郎, 北丸竜三, 今井政三; 本誌, 17, 235, (1960)
- 4) Hermans and Vermaas; *J. Polymer Sci.*, 1, 149 (1946)
- 5) 著者ら; 本誌, 同時掲載

(昭和35年9月17日受理)

木綿の繊維状酢化に関する研究

第5報 液相酢化綿布の諸性質におよぼす酢化速度の影響

京都大学化学研究所 辻 和一郎・北丸 竜三

京都女子大学 今井 政三

第6報 液相法酢化綿布の諸性質におよぼすアルカリ前処理の影響

京都大学化学研究所 辻 和一郎・北丸 竜三

STUDIES ON THE FIBROUS ACETYLATION OF COTTON (V) (VI)

V. INFLUENCE OF THE RATE OF ACETYLATION ON THE PROPERTIES OF ACETYLATED COTTON FABRICS

By Waichiro Tsuji, Ryoza Kitamaru* and Masazo Imai***

* (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki City, Osaka, Japan)

** (Kyoto Women University, Higashiyama-ku, Kyoto, Japan)

The influence of the rate of acetylation in solution on the properties of acetylated cotton fabrics was studied.

Cotton fabrics were acetylated to about 30 mole % at various different reaction rates by the liquid phase method in which trichloroethylene was used as diluent and sulfuric acid or perchloric acid as catalyzer. Various properties of acetylated cotton fabrics were examined.

It was found that the rate of acetylation exerts generally less effect on the properties of the acetylated cotton fabrics than other reaction conditions such as the sorts of catalyzer and alkali pretreatment, etc. But by more detailed observation, some effects on the heat-resistance and acid-resistance, etc. were found.

(Received September 17, 1960)

VI. THE EFFECT OF ALKALI PRETREATMENT ON THE PROPERTIES OF ACETYLATED COTTON FABRICS

By Waichiro Tsuji and Ryoza Kitamaru

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki City, Osaka, Japan)

The effects of alkali pretreatment on the properties of acetylated cotton fabrics were studied.

It was found that although the reaction of acetylation was very much accelerated by alkali pretreatment before acetic acid treatment in the liquid phase method, the strength of the acetylated fabrics did not be lower at all.

The cotton fabrics acetylated after alkali treatment have higher strength than ordinarily acetylated ones without alkali treatment and the fabric elongations become larger with the increase of acetylation. The moisture regain is relatively higher than ordinarily acetylated ones, although it becomes lower with the acetylation up to 50 mole %. The specific gravity becomes lower linearly with acetylation, but is in general lower than ordinarily acetylated ones. The acid-resistances become better proportionally with the acetylation up to 50 mole %, although the ordinarily acetyla-

ted fabrics have almost the same acid-resistance in a wide range of acetylation beyond 30 mole %.

This difference between the alkali pretreated acetylation and the ordinary acetylation would be due to the difference in the reaction mechanism. The effects of alkali pretreatment would be caused by the decrystallization effects on the cotton cellulose. (Received September 17, 1960)

第5報 液相酢化綿布の諸性質におよぼす酢化速度の影響

1. 緒 言

前報¹⁾と同様な意味で酢化条件の酢化綿布の性質におよぼす影響の一部として酢化速度の影響について報告する。

綿布の液相酢化では氷酢酸前処理を十分行なえば、反応速度の酢化綿布の性質におよぼす影響は他の酢化条件に比べて少いと考えられるが、例えば京工織大田中教授も酢化速度による同一酢化度の染色性の差を認められているように詳細については一応検討の必要がある。特に酢化速度の非常に早い酢化綿布の性質は実際上問題になるので以下の実験を行なった。すなわち希釈剤としてトリクレン、触媒として硫酸、過塩素酸を用いる場合について酢化浴組成および反応条件を種々変えてほぼ酢化度30モル%付近の試料を作製し、その耐酸、耐熱、吸湿性などを測定し、反応速度の影響を検討した。

2. 実験結果および考察

試料の作製法 (種々の酢化速度による液相酢化)

氷酢酸前処理はいずれも25°Cで1時間以上行ない、酢化浴組成および酢化温度、時間を変えて種々の反応速度でほぼ酢化度30モル%付近の試料を作製した。第1

表にそれらの酢化条件を記載する。

耐酸性、耐熱性および吸湿性

耐酸性は10%硫酸水溶液に50°C、7時間浸せき処理による強力低下の度合より、また耐熱性は熱風循環式熱処理機で160°C、24時間の加熱処理による強力低下の度合より測定した。強伸度の測定は布から抜きとつたタテ糸をR.H. 60~70%において大型セニメーターで試長5cmとして各30本測定し、平均値をとつた。結果を第1表に示す。

第1表より見ると硫酸触媒の場合にはNo.322, 323, 324とNo.326との比較より認められるように反応速度のきわめて早い酢化綿布は耐酸性、耐熱性がやや劣るようと思われる。過塩素酸触媒の場合には一般に耐酸性は硫酸触媒の場合に比べてやや劣るが反応速度による差異は認められない。

また第1表にはR.H. 65%における吸湿率を併記したが特に反応速度による差異は認めにくい。

耐腐蝕性 (土中埋没試験)

耐腐蝕性は30°C, R.H. 100% デシケーター中の土壤中に10週間埋没することによる強力低下より検討した。強力は測定は同じく布から抜きとつた経糸について試長10cmとして各30本測定した。結果を第2表に示す。

第1表 酢化綿布の諸性質におよぼす反応速度の影響

試料番号	酢化浴容積組成			酢化条件		酢化度 (モル%)	吸湿率 (%)	強 伸 度		H ₂ SO ₄ 50°C, 7時間 浸せき後の強伸度		160°C, 24時間熱 処理後の強伸度	
	トリ クレン	無酢	触 媒	温度 (°C)	時間 (分)			強力 (g)	伸度 (%)	強 力 (g)	伸 度 (%)	強 力 (g)	伸 度 (%)
原布	—	—	—	—	—	0	5.8	348	7.6	196	6.4	227	5.9
322	85	15	H ₂ SO ₄ 0.23	25	23	27.5	2.6	287	7.1	262	7.1	276	7.5
323	"	"	"	"	25	28.8	2.4	290	8.1	281	7.0	277	8.0
324	"	"	"	"	27	30.6	3.0	296	8.7	265	6.3	286	7.9
326	"	"	"	60	3	29.5	2.7	242	8.0	218	5.7	230	7.4
332	"	"	" 0.40	40	4	29.7	3.4	255	8.2	243	5.8	258	8.4
333	"	"	"	"	5	33.0	2.7	265	7.6	232	5.6	253	8.2
341	"	"	HClO ₄ 0.001N	27	15	27.5	3.0	313	7.9	225	5.7	258	7.4
342	"	"	"	"	20	32.0	2.9	301	6.8	241	6.0	271	7.1
347	"	"	HClO ₄ 0.001N	22	4	31.9	2.7	301	7.6	220	6.8	263	7.4
348	"	"	"	"	5	36.2	3.2	281	7.8	232	7.3	257	8.2