(昭和 36 年 10 月 13 日 受理)

迅速纖維状酢化に関する研究

第 1 報

東邦レーヨン株式会社 永井一弘・斎藤正雄
研 究 所

第 2 報 初期反応およびその反応速度式の検討

東邦レーヨン株式会社 斎藤正雄・笠井忠夫
研 究 所 永井一弘

RAPID ACETYLATION OF RAYONS (I) (II)

(I)

By Kazuhiro Nagai and Masao Saito

(Research Institute of Toho Rayon Co., Ltd., Kitajima-cho, Itano-gun,
Tokushima Prefecture, Japan)

Acetylated rayon of some 50 % acetic acid content can be prepared within 10 minutes, by the action of acetic anhydride and kerosene at above 100 °C, on the rayon impregnated with more than 40 % of its weight of potassium acetate from the aqueous solution and then dried. The acetylation reaction not only proceeds smoothly and uniformly, but the rayon suffers no loss of strength nor reduction of D. P. The drawing given to the rayon just after the acetylation improves its properties.

Acetic acid, the by-product of the esterification, retards the acetylation rate. Excess potassium acetate added in the acetylating liquid will produce a double salt, $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, and protect the reaction rate from its lowering. When the acetylating liquid is cooled, the crystals of the double salt separate from the liquid. Thus acetic acid can be separated and the reactivity of the acetylating liquid is kept constant.

This acetylating process with the retention of fibrous form, the characteristics of which are short reaction time and easy recovery of the chemicals concerned as well as constant reactivity of the acetylating liquid, will make the continuous acetylation of rayon tow successful.

(II) ACETYLATION RATE AND RATE FORMULA

By Masao Saito, Tadao Kasai and Kazuhiro Nagai

(Research Institute of Toho Rayon Co., Ltd., Kitajima-cho, Itano-gun,
Tokushima Prefecture, Japan)

Study of the fibrous acetylation of rayon has been carried on to find if rayon impregnated with potassium acetate can be acetylated very rapidly with acetic anhydride. For example, the rayon that is steeped in 40 % potassium acetate aqueous solution, squeezed and then completely dried, may be acetylated in acetic anhydride and kerosene mixture at 135 °C in 15 sec. to have 50 % acetic acid content.

Observing the reaction rate closely, it was found that at the beginning the acetylation scarcely takes place and this "Induction Period" lasted 2~5 sec. After the induction period, extraordinarily rapid reaction occurs until all the accessible part of the rayon is acetylated. Slow reaction follows this rapid one. Taking these facts into consideration, acetylation rate is formulated as follows:

$$-\log(A-x) = kt - (kZ + \log A)$$

A : accessibility

α : acetylated degree(mol %)

k : rate constant

Z : induction period

The activation energy was calculated to be 13.6 kcal/mol. which is rather lower than expected. This rapid acetylation will be useful for measurement of accessibility of various cellulose materials. Observation of the acetylated rayon through a microscope shows that the cross section is acetylated uniformly.

(Received October 13, 1961)

第 1 報

1. 緒 言

われわれはレーヨン・ステープルを繊維状酢化することによつて、酢化アセテート（アロン）を工業的に生産している。この工程の概略¹⁾²⁾³⁾は、レーヨン・ステープルを 20% 酢酸ソーダ水溶液に浸せし、一定脱液率にしぼつて後、水分を絶乾し、酢化装置へフィードして、無酢蒸気を含む 140°C の空気を繊維に接触させて酢化反応を行なう。反応終了後乾燥によつて酸を回収し、つづいて洗浄によつて触媒を回収し、精練、漂白、油剤処理を経て製品となる。

この中で酢化反応部分が最も主要な工程であり、50分程度の反応時間が必要である。無理をすれば、無酢の蒸気分圧を上げることによつて、20分まで反応時間を短縮することができるが、無酢の分圧がかなり高くなり、いろいろな支障をきたすので、工業的には採用しがたい。

また、ステープル状（いわゆるわた状）の繊維塊を連続装置で扱うことは厄介で、とくに酢化反応では、気密なので厄介である。

そこで、装置の簡略化、工程の合理化、製品の均質性の向上、それにトウ状で製品を得ること自身の利点（バ

ルキヤーーン、ターボステープラー、パーロック、直紡などへの用途）を目的として、トウ状で連続的に酢化する研究が続けられてきた。しかし反応時間が数十分かかる場合には膨大な反応空間を要し、装置が膨大なものになるので、トウ状酢化のために工業的装置を設計するためには、数分以下の反応時間でなければならない。そこで数分以内の短時間に所望の酢酸価まで酢化可能な条件を探した結果、到達したのが本報告に記す方法である。

形態変化や崩壊を受けやすい再生セルロース繊維に相当にかこくな処理を行ない、繊維状を失うことはもちろんのこと、強い膨潤、大きな収縮や、強力の少しの低下も許されないから、反応条件はおのずから制限を受ける。化学反応そのものがいかに速くても、製品の品質に悪影響があつてはならない。また条件をかこくにすれば高温気相法反応では反応熱の蓄積によつて繊維の燃焼にいたるほどの激しい反応になるので採用しがたい。気相法反応の際、反応熱は無酢含有空気を繊維層を強制通過させて除去するが³⁾、この空気自身の温度が高温であるから、反応条件が激しくなると除熱が困難になる。ところが、液相法反応では液を流すことにより除熱が比較的容易であり、激しい反応条件を実施できることが多い。

本報告は、酢酸カリ触媒、無酢を酢化剤とし、130°C前後の高温で液相法酢化を行ない、1分前後の反応時間で酢酸価50%の酢化物を得る方法に関するものである。

2. 繊維状酢化の諸方法と

本法の占める位置

繊維状酢化法は古くからかなり多数の方法が考案されている。この中、われわれが、レーヨンの繊維状酢化に対して実施可能と認めているものを次表に整理する。

これらの中で、とくに反応性が円滑で、しかも生成物の性質が良好なのは、3および6のうち、有機酸ア

表 1 繊維状酢化概観

気相, 液相の別	反 応 温 度	触 媒	酢酸価50%を得るための反応時間
1. 気相法反応	室温付近 ^{4), 4'), 4''}	H ₂ SO ₄ , HClO ₄ H ₃ PO ₄ , スルフォン酸など	10~20時間
2. "	60~80°C ^{5), 5')}	ZnCl ₂ , ZnSO ₄ 強酸と弱塩基よりなる塩	10~20時間
3. "	120°C以上 ^{2), 5)}	CH ₃ COONa, CH ₃ COOK その他の有機酸アルカリ Na ₂ CO ₃ , NaNO ₂ など	30分~6分0
4. 液相法反応	^{6), 6', 6'', 6'''} 室温付近	H ₂ SO ₄ , HClO ₄ (1) (2) (BF ₃ スルファミン酸)	(1) 1~3時間 (2) 数分~数十分
5. "	(60~100°C) ⁸⁾		
6. "	^{7), 7', 7'', 7'''} 100°C以上	CH ₃ COOK 有機酸アルカリ (尿素-硫安系)	数十秒~数分 (数分)

() 内は反応性の円滑な条件が見出されない

ルカリを触媒とする方法である。気相法の3は上述したように、30分以下に反応時間の短縮は困難である。そこで液相法の6が残される。本報告の方法はこれである。

この方法によると、反応温度は高いが、きわめて短時間に繊維の損傷なしに酢化を行なうことができる。しかも反応性は円滑である。

3. 酢化浴と反応性

3-1 無酢—灯油—酢酸カリ系酢化浴の特性

(a) 希釈剤に灯油を使用する意味

無酢を酢化剤とする酢化浴には、各種の希釈剤^{6), 7), 10)}が使われる。ベンゼン、トルエン、キシレン、トリクレン、パーフレン、石油系のベンジン〜灯油などである。工業的に使うためには、燃えにくいもの、安価なものが望ましいが、トリクレンと灯油が使いやすい。片山⁹⁾は無酢と鉱油の混合液中でセルロース繊維を酢化し、この際、無酢と鉱油が低温では両者分離し、高温では混合することを巧みに利用している。われわれも、さしあたり灯油を希釈剤に使って実験を行なった。

Fig. 1 に無酢—灯油混合液の各混合比における共浴臨界温度を示す。

Fig. 1. Influence of temperature on the solubility of the system, $\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ and kerosene.

A : $\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

B : kerosene

	CH_3COOH	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
—○—	100	0
—○—	70	30
...×...	50	50
— — —	20	80
...□...	5	95
—△—	2	98

Fig. 2. Influence of addition of CH_3COOK on the solubility of the system, $\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ and kerosene.

A : $\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

B : kerosene

	CH_3COOH	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	CH_3COOK added
—○—	20	80	0
...○...	20	80	1.5
---○---	20	80	5
— — —	10	90	0
... — —	10	90	0.5
--- — —	10	90	3
— — —	10	90	5

この系に本法では触媒として使う酢酸カリが入ってくる。無酢—灯油—酢酸カリ系の共浴温度について代表的な例を示す。

(b) 酢酸カリの無酢への溶解

酢酸カリは純無酢にはほとんど不溶である。工業的に使用する無酢は 92~95% であり、残りは酢酸を含む。また反応によつて酢酸が生成するから、一般に酢化液中には酢酸が含まれる。

無酢—酢酸系への酢酸カリの溶解度について一例として、100 °C におけるものを Fig. 3 に示す。

各温度における 89% 無酢に対する CH_3COOK 溶解度を Fig. 4 に示す。

酢酸カリは触媒として大量繊維中に含有させておくが、酢化液中の酢酸カリも反応に影響する。これについては後に記す。

3-2 酢酸の反応阻止作用

CH_3COOK を触媒とする無酢による酢化反応において

Fig. 3. Solubility of CH_3COOK in $\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ of various compositions.

Fig. 4. Influence of temperature on the solubility of CH_3COOK in $\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

酢化液中に酢酸が存在すると、いちじるしく反応性を減退させる。これは、たとえば H_2SO_4 , HClO_4 などを触媒とする反応において、適量の酢酸の存在がむしろ反応性を円滑にするのとくらべて対象的である。

R. C. Blume ら¹¹⁾はこの現象を認め、酢酸によるアルカリ・アセテートのアルカリ性の減少が原因であると考察した。

われわれは、 CH_3COOK と CH_3COOH とが、 $\text{CH}_3\text{COO K} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ または $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ の型の複塩を生成する現象¹²⁾と結びつけて考え、複塩を生成して酢化液中へ溶解する量以上に過剰の CH_3COOK を酢化液中に存在させておけば、反応性の低下はないことを知った。

いま、レーヨンを 40% CH_3COOK 水溶液に 50°C で 10 分浸せきして後 2.0 倍に脱液し、80°C で水分を絶乾近くまで乾燥してから、つぎの酢化液へ投入して酢化する。酢化液は無酢 100cc、灯油 100cc 混合液を基にして

これに酢酸をそれぞれ 10, 20, 30cc 加えて、酢酸混入量の反応速度におよぼす影響をしらべた。結果を表 2 に示す。

表 2 酢化液中の酢酸濃度と反応抑制効果

酢酸添加量	下記反応時間後の酢酸価%				
	2 分	4	6	8	10
0cc	49.2	52.4	54.4	55.4	56.0
10	39.8	45.5	47.4	48.3	49.3
20	37.9	40.3	41.2	41.8	42.6
30	33.8	36.1	38.2	38.6	38.9

酢化液 { 無酢 100cc
灯油 100cc
酢化温度 120°C

この表にみられるように、酢酸の存在はいちじるしく反応速度を低下させる。

ところが、ここで酢化浴中に上述したように過剰の CH_3COOK を存在させておくことと反応性の低下はない。過剰の塩は酢化液中へ溶解せず、液底に沈殿したままであるが、反応の進行とともに CH_3COOH が生成するから、それに応じて溶解してゆく。

反応の触媒としては、繊維中に含有している $\text{CH}_3\text{COO K}$ が支配的であり、酢化液中の過剰な CH_3COOK の量に変動があつても、反応速度へは影響しない。

3.2 代表的な反応条件

(a) 反応温度と反応速度

CH_3COOK 40% を含有させたレーヨンを無酢 100cc 灯油 100cc, CH_3COOK 5g からなる酢化液で液比 100 で酢化するとき、反応温度の影響は表 3 のようである。

表 3 反応温度と反応速度

反応時間 反応温度	下記反応時間 (分) における酢酸価				
	2	4	6	8	10
100°C	44.3	47.3	48.2	49.2	50.1
110	44.9	48.9	52.0	52.0	52.7
120	49.2	52.3	54.4	55.4	56.0
130	51.9	54.1	55.8	56.3	56.6

触媒: CH_3COOK 40% を繊維中に含有

酢化液 { 無酢 100cc
灯油 100cc
 CH_3COOK 5g

(b) 触媒量と反応速度

表にみられるように、繊維中の CH_3COOK 量が 30% 以上になると、急に反応性が大きくなり、40% 以上では、40% と大差ない。そこで多くの場合 40% を使つ

表4 触媒量の反応速度におよぼす影響

触媒 CH ₃ COOK 量(%)	反応時間 下記反応時間(分)における酢酸価(%)				
	2	4	6	8	10
10	2.5	6.0	7.4	7.5	8.1
20	15.6	22.4	29.1	36.6	38.5
30	43.3	50.3	51.8	52.5	53.1
40	49.2	52.3	54.4	55.4	56.0
50	50.2	54.6	55.7	56.6	56.9

酢化液 無 酢 100 cc
灯 油 100 cc
CH₃COOK 5 g
反応温度 120 °C
触媒量は繊維に対する重量 %

た。

4. 酢化後の処理

酢化中繊維はかなりの膨潤を受け、酢酸価 50% まで酢化するとき、繊維軸方向に約 17% 収縮する。酢化液を出た酢化トウを酢化液含有のまま延伸するか、あるいは酢化液を除き脱膨潤したトウを酢酸水溶液またはロダモンソーダ水溶液中で延伸する。

別に 180~230 °C において乾熱延伸を行なうこともできる。酢化中、収縮を防ぐ力を加えて、緊張酢化を行なう方法も考えられるが、緊張状態での酢化は反応速度を抑制するほか、得られた繊維の伸度、結節強度の低下が大きく好ましくない。酸、触媒、希釈剤を除去、回収することは記すまでもない。これらの詳細は後報にゆずる。

5. 総 括

水溶液から CH₃COOK を 40% 含有させて水分を乾燥したレーヨン・トウを無酢・灯油混合液中で 120 °C ~ 135 °C の温度で繊維状酢化を行なうと、数十秒から数分の短時間に酢酸価 50% の酢化物が得られる。

反応は円滑であり、再現性は良好である。酢化中の繊維の損傷はほとんどなく、酢化後の延伸によつて高性能のアセテート繊維が得られる。

酢化液中に酢酸が蓄積すると、反応速度を低下させるが、酢化液中に過剰の CH₃COOK を存在させて、CH₃COOK · 2CH₃COOH の型の複塩を生成させ、要すれば系外へ除去することによつて、反応性を一定に保つ。

反応時間がきわめて短いと、酢化液の組成変化があつても反応性を一定に保つ条件が見出されたので、トウ状で連続的に酢化するのに有利である。

(付記) 本報告の一部は昭和36年6月2日繊維学会において発表した。

文 献

- 1) 高木竹男; 化学経済, 8月号, 1 (1959)
- 2) 永井一弘ら; 特公昭 30-2,646
- 3) 高木竹男; 特公昭 33-4,595
- 4) 桜田一郎ら; 特公昭 19-7,294
- 4') (Usines Du Rhône; DP 258,876, DP 258,879)
- 4'') (H. Dreyfus; BP 263,938, および 264,937)
- 5) 松波直彦, 鈴江清之; 特公昭 28-1912, および昭 31-6,441)
- 5') (Leopold Cassella & Co.; DP 347,130)
- 6) 桜田一郎ら; 特公昭 14-6,276)
- 6') (野津竜三郎ら; 特公昭 28-3,495) 6'') (磯崎真夫ら; 特公昭 30-9,345) 6''') (青木仙之助ら; 特公昭 32-6,303)
- 7) 永井一弘ら; 特公昭 30-5,096
- 7') (Chem. Industrie in Basel; DP 706,870)
- 7'') (J. C. Thomas et al; J. Am. Chem. Soc., 75, 5,346 (1953))
- 7''') A. Ruperti; USP 2420499
- 8) (A. Rheiner; USP 1,926,498)
- 9) 片山将道; 特公昭 29-8299
- 10) 桜田一郎; 特公昭 13-3,287
- 11) R. C. Blume et al; Tappi, 37, 481 (1954)
- 12) A. W. Davidson et al; J. Am. Chem. Soc., 50, 1890 (1928)

注: 引用文献中, () でかこんだものは、繊維状酢化の対象がレーヨンではなく、天然繊維素である。

第2報 初期反応およびその反応速度式の検討

1. 緒 言

セルロースの迅速酢化法として、J. C. Thomas¹⁾によつて報告された尿素と硫酸をセルロースに含浸させた後酢化する方法が有名であるが、この方法は、繊維の損傷を招くので、繊維状酢化への応用は不可能である。Haller と Ruperti²⁾ は、酢酸カリを触媒として使用すれば、3~5分で酢酸価 30% 以上の酢化レーヨンを得

られることを示した。

われわれは、かねてから迅速繊維状酢化の研究が続けてきたが、Haller らの方法を発展させて、1分という短時間反応によつて、酢酸価 50% の酢化レーヨンを製造できるようになった。しかるに、初期反応をさらに詳細に検討したところ、反応速度はわれわれが予想していたよりも、はるかに迅速であることが判明した。適当な条件のもとでは、酢酸価 50% の酢化レーヨンを得るのに