(昭和 36 年 9 月 14 日 受理)

強力レーヨンの酢化とその微細構造変化について

帝国人造絹糸株式会社 三 石 幸 夫
研 究 所

東京工業大学 前 田 弘 邦

FIBROUS ACETYLATION OF HIGH TENACITY RAYON
AND ITS FINE STRUCTURAL CHANGES

By Yukio Mitsuishi

(Research Laboratory, Teikoku Rayon Co., Ltd., Iwakuni City, Yamaguchi Prefecture, Japan)

By Hirokuni Maeda

(Laboratory of Textile Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

All-skin type high tenacity rayon was acetylated in fibrous form in the mixture of acetic anhydride and xylene using CH_3COONa as catalyzer. The mechanical properties, namely strength, elongation and especially the elastic recovery behavior of the acetylated samples with various acetyl contents were measured. At 0.1~0.5 degree of acetylation the elastic recovery of acetylated samples increases and above that degree, it decreases. The X-ray patterns of partially acetylated rayon samples did not show any remarkable change from that of the original rayon sample until about 0.4~0.5 degree of acetylation, namely, in so far as the acetylation reaction followed the 1st order reaction.

(Received September 14, 1961)

1. 緒 言

P. Herrent および A. Lude¹⁾らが想定したようないわゆる double network 構造は一般にレーヨンの実在の姿に最も近い模型と考えられているが、最近の強力レーヨンはその製造過程その他種々の物性より考えてもさらにこの模型に近いものであることが想像される。すなわち十分に伸長された各鎖状分子は多数の結晶領域、無定形領域を貫通して、いわゆる連続ミセル構造をとりながら全体として primary network を構成し、各結晶領域は

その結び目となつている。さらに結晶領域と結晶領域を連結する無定形領域においては水素結合を含む種々の 2 次的分子間力によってセルロースは凝集しいわゆる secondary network を構成している。この secondary network すなわち無定形領域の構造については一部は既に発表した²⁾。その結果からわかつたことはこの secondary network を構成している分子間の結合には種々の強さのものがあつてレーヨンの製造方法などの相違によって種々異なる分布をもっている。

Fig 1. Schematic double network structure.

Fig 2. Summative mass-order and its distribution curve for cohesive energy in amorphous area.

例えば普通レーヨンとオールスキン型の強力レーヨンを比較すると、前者では結合の強さは比較的広い範囲に分布するが、後者では相対湿度 80% 内外の水蒸気で破

壊される強さに比較的鋭い分布をもつていて、その結果の一つの現われとして風乾状態でも強力レーヨンは普通レーヨンに比較して、かなり高い弾性的性質をもつてい

Fig. 3. Combined acetic acid, in percent, of high tenacity rayon after acetylation reactions, at 120°C, at various catalyst concentrations. (weight ratio of acetic acid to cellulose, 1)

Fig. 4. Combined acetic acid, in percent, of high tenacity rayon after acetylation reactions at various temperatures. (weight ratio of acetic acid to cellulose, 1)

Fig. 5. Comparison between acetylation reactions of high tenacity rayon under stretched and unstretched conditions.

る。しかも普通レーヨンと強力レーヨンの顕著な相違はむしろこの secondary network (無定形領域) の構造を完全に破壊するような環境、具体的には相対湿度80%以上の湿潤状態に置いた場合に現われる。すなわち普通レーヨンでは強力は著しく低下し、弾性回復もきわめて悪くなるが、強力レーヨンではなお大部分の強力を保持し、しかも弾性回復は乾燥状態よりもさらに良好になることがわかる。この理由を考えてみると、要するに強力レーヨンは普通レーヨンに比較してより完全な primary network すなわち連続ミセル構造ができていることによるものであろう。具体的には network の結び目を形成している結晶領域は湿潤状態でも破壊されないから乾燥状態とあまりちがわない強力をもち、この結び目を連結する無定形状態の鎖状分子はそのエントロピー弾性をより充分に発揮して高い弾性回復を示すことができるが、一方普通レーヨンではこの primary network が充分にはできていないため湿潤状態にして secondary network を破壊するとこれが同時に全体の組織を崩壊させる結果となり膨潤度も大きく強力も低下してしまう。以上のようなことからより理想に近い primary network 構造をもつ強力レーヨンにおいて、無定形領域の secondary network を構成している種々の結合、なかんずくその中心をなすとみられる水素結合の数、強さなどを適度に調節することができれば機械的性質、特に弾性的性質などを顕著に改善し得ることが期待される。この水素結合の強さ数などを調節する方法として物理的、物理化学的処理のほか種々の化学処理が考えられる。すなわち、強過ぎる水酸基間の水素結合を適度に弱めることができれば、それによつて前述のように無定形領域のセルロース分子のエントロピー弾性はより充分に発揮できるようになるであろうし、また多数の水素結合の代わりに少数の化学的架橋結合を導入することができれば適度な初期弾性率を保ちながら高い弾性回

復、高い耐水性を示すことも可能であろう。もちろんこれらの化学的処理によつて機械的性質が改善される一面、吸湿性、吸水性、染色性などに種々の変化をもたらすことは考慮されなければならない。以上のような観点から手近に考えられる化学処理の一つにアセチル化がある。セルロースあるいはレーヨンのアセチル化については従来非常に多くの研究⁹⁾があるが、本実験では強力レーヨンの構造あるいは物性を種々検討する研究手段の一つとしてこのアセチル化をとり上げ、三実験した結果を報告する。

2. 試料および実験

原試料としては上に述べたような連続ミセル構造になるべく近い構造をもつと思われるオールスキン型の強力レーヨンを使用し、アセチル化法としてはこれまた上記の観点から primary network はなるべく変化させないいい換えれば secondary network の構成だけを変化させる意味から、当然ミセル不均一反応機構をとると思われる繊維状アセチル化が採用されなければならない。しかも顕微鏡的には反応は均一で、酢化反応過程において解重合の起こることの最も少いとみられる CH_3COONa を触媒とする方法を用いた。すなわち前処理として所要濃度の CH_3COONa 水溶液に試料レーヨンを無緊張および緊張状態で30分間浸せきし、遠心脱液後80°Cで乾燥

Fig 6. Relation between degree of reaction and elastic recovery.

し無水酢酸 120cc, キシレン 20cc, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 8g の酢化浴中に浸せきし無緊張および緊張状態で所定

第1表 無緊張酢化試料の強伸度

試料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
酢化度 (%)	0	9.24	15.0	18.5	24.8	42.0	55.4
繊維度 (d)	2.37	2.74	2.81	2.83	3.24	3.56	3.91
乾強力 (g)	9.75	9.89	10.0	9.85	9.80	9.55	6.35
乾強度 (g/d)	4.12	3.60	3.55	3.48	3.03	2.68	1.62
湿強度 (g/d)	2.69	2.35	2.30	2.22	2.11	1.85	1.52
伸度 (%)	13.9	19.4	21.3	20.2	21.2	24.5	28.9
湿乾強比 (%)	65.4	65.2	64.9	64.0	69.8	69.0	94
反応度	0	0.0925	0.155	0.195	0.268	0.570	0.815

第2表 緊張酢化試料の強伸度

試料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
酢化度 (%)	0	11.55	15.7	25.4	32.5	39.5	44.3	48.7
繊維度 (d)	2.37	2.65	2.67	2.86	3.15	3.33	3.35	3.47
乾強力 (g)	9.75	9.34	9.25	10.1	9.35	9.99	10.08	10.25
乾強度 (g/d)	4.16	3.52	3.44	3.52	3.06	3.00	3.01	2.96
湿強度 (g/d)	2.68	2.19	2.21	2.10	2.09	2.32	2.07	2.00
伸度 (%)	13.5	14.75	16.8	16.0	16.8	15.5	15.1	16.1
湿乾強比 (%)	64.5	63.0	64.2	60.0	62.0	67.3	65.5	67.5
反応度	0	0.107	0.162	0.280	0.380	0.490	0.575	0.660

の温度で酢化を進めた。無緊張および緊張酢化試料の5% および 10% 伸長よりの弾性回復率は5% および 10% までの伸長所要時間をそれぞれ 30sec, 1min とし、除重後 1min の回復率を測定した。酢化試料のX線解析には理学電機社製 Geiger Flex を使用し赤道方向の干渉強度曲線を測定した。

3. 実験結果および考察

触媒濃度と酢化反応経過の関係の一例を第3図に示す。また反応温度による酢化反応経過の相違を第4図に示す、さらに原試料の乾燥状態の長さ緊張固定して前処理および酢化を行なった場合と無緊張でこれを行なった場合を比較した(第5図)。反応のごく初期と比較的末期を除けばいずれも見掛け上一分子反応式に適合するから、反応度0.5以下のこの範囲では試薬の滲透拡散が律速段階ではなく、無定形領域に反応はかなり均一に近く進むことが推定される。緊張した場合と無緊張の場合とで反応速度には大きな相違がみられない。緊張した場合の方がやや低い反応度から一次反応経過より偏いする傾向がみられる。次にこのようにして製造した無緊張および緊張酢化試料の機械的性質を測定した結果を第1~2表に示す。強力は無緊張の場合ある酢化度で最高を示し、それ以上に酢化度が昇ると低下するが、緊張酢化の場合はかなり高酢化度になるまで強力は低下しない。伸度は無緊張酢化では大きな値を示し、強力の低下を示す段階からさらに増大するが、これは反応経過に起こる収縮に対応している。緊張酢化試料では当然ながら伸度は比較的小さく強力と同じく高酢化度になつてもほとんど変わらない。5% および 10% 伸長よりの弾性回復率は第6図に示した。

この図からわかるようにいずれも酢化反応の初期、比較的酢化度の低い段階で弾性回復率は向上し、以後ある段階までは一定の値を示し、それ以上に酢化が進むと再び弾性回復挙動は悪化する。すなわち酢化反応はまず優先的に無定形領域に起こり漸次結晶領域内におよぶが、反応初期段階では反応はほとんど無定形領域に限られるために結晶領域を結び目とする primary network は健全に保持されたまま secondary network を構成する水酸基間の強い水素結合が次第にアセチル基間の比較的弱い結合に置き換えられていくため、前述の理由によつて弾性的な性質は向上する。しかるにさらに酢化が進んで結晶領域におよんでくるにつれて primary network の

Fig 7. X-ray diffraction patterns along the equator of the samples acetylated under unstretched condition.

Fig 8. X-ray diffraction patterns along the equator of the samples acetylated under stretched condition.

結び目は崩壊ないしは弱化するから弾性回復挙動はまた次第に低下する。伸長率 5%, 10% の両者を比較すると、10%の方が弾性回復挙動が向上する点が高酢化度側にずれている。これはいうまでもなく 10% 伸長の場合は5%伸長に比較して変形はラテラルオーダーのより高い領域にまでおよぶから、酢化がその領域にまで進み、したがって全体の酢化度もより高くないと弾性回復挙動は向上してこない。しかしてその段階では結晶領域もすでに相当酢化され primary network の結び目もある程度崩壊するから、弾性回復率も充分高くない、それ以上酢化度が高くなるにつれて急激に低下する。また無緊張酢化のものと緊張酢化のものとを比較すると、前者の方が低酢化度ですでに弾性回復挙動が向上する。この理由は確実ではないが両者の酢化反応の均一、不均一性の多少の差異によるものではないかと考えられる。最後に酢化反応がすでに述べたような目的に適合するような様式で起こっているか否かを検討するために、各試料

のX線干渉を測定した。結果は第7,8図に示すようで緊張、緊張いずれの場合も反応度0.4~0.5, すなわち一次反応式に適合する範囲まではセルロースⅡの A_0, A_3, A_4 の干渉点はほとんど顕著な変化を示さず、反応はもっぱら無定形領域および結晶領域の表面に起こり、結晶領域内部は変化しないことがわかる。しかしてこの段階で弾性回復挙動はすでに向上していることは前述の通りである。反応度がさらに進めばようやくセルロースⅡの干渉点は不明瞭になり反応が結晶領域内部に進行したことを示すが、これに対応して弾性回復挙動も再び低下してきて、ほぼ期待される反応機構を裏書きしているように思われる。

以上の実験結果から強力レーヨンの微細構造、その繊維状酢化による弾性的性質の向上の機構についてのわれわれの考え方が大体妥当であることはわかったがなお弾性回復挙動、耐水性などの点で満足できない点も多い。この原因はもちろんいろいろあるが最も根本的には原料の強力レーヨンが必ずしも理想的な primary network 構造を具備していないことと、ここに採用したような酢化条件もまた必ずしも完全に primary network は全然変化せず、無定形領域だけを酢化しているものでもないことである。従つてこれからのこの方面のレーヨンの発展にとつて重要なことはまず理想的な primary network を有する原料レーヨンを製造することである。しかる後不均一酢化、あるいは種々の化学的架橋化処理により無定形領域を調整することによつて、レーヨンの性質はなお相当の程度にまで高めることができると考える。

4. 総 括

オールスキン型強力レーヨンはかなり double network

に近い微細構造をもっているものと考えられる。従つて primary network をそのままにして secondary network (無定形領域) の結び目を構成する水素結合を適当にコントロールすることができれば、強度、耐水性、弾性などのすぐれた繊維を得ることができると考えられる。このように無定形領域の糸質に寄与する意義を明らかにするとともに実際の目的をもつて繊維状酢化を行なつた。

酢化処理の触媒としては CH_3COONa を用い、無酢-キシレン- CH_3COONa 系で試料を無緊張および緊張状態で反応を行なつた。

1. 適当な条件下においてはある範囲内で酢化は1次反応様式に従う。

2. レーヨンの無定形領域が酢化されたと考えられる0.1~0.5 反応度範囲で弾性回復率は若干増大するが、それ以上になると低下する。これは反応初期には反応はほとんど無定形領域に限られるため、結晶領域を結び目とする primary network は健全に保持されたまま secondary network を構成する水酸基間の強い水素結合がアセチル基の弱い結合に置換されるために弾性的性質は向上する。

3. X線的には反応度0.4~0.5 すなわち1次反応式に適合する範囲まではセルロースⅡの A_0, A_3, A_4 の干渉点は顕著な変化を示さない。反応がさらに進むとセルロースⅡの干渉点は不明瞭となる。

文 献

- 1) P. Herrent, A. Lude; *Text. Res. J.*, 21, 137 (1951)
- 2) 前田; 第4回東京化繊研究会講演集, p. 1 (1958)
前田; 高分子, 10, 509 (1961)
- 3) 桜田, 坂口; 繊維学誌, 11, 115 (1955) その他
永井, 木谷; 東邦レ報告, 4, 15 (1957) など

(昭和36年9月14日 受理)

強力レーヨンの微細構造と疲労性との関係について

帝国人造絹糸株式会社 三 石 幸 夫
研 究 所
東京工業大学 前 田 弘 邦

THE RELATIONSHIP BETWEEN FINE STRUCTURE OF HIGH TENACITY RAYONS AND THEIR FATIGUE PROPERTIES

By Yukio Mitsuishi

(Research Laboratory, Teikoku Rayon Co., Ltd., Iwakuni City, Yamaguchi Prefecture, Japan)

By Hirokuni Maeda

(Laboratory of Textile Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, Japan)