(昭和 36 年 11 月 7 日受理)

レーヨンの膨潤度低下に関する研究

第5報 レーヨンの高温水処理による膨潤度低下と解重合

東京都立大学工学部 岡島三郎・長野英雄

第6報 高温水によるビスコースレーヨンのバッチ処理

第7報 高温加圧水によるビスコースレーヨンの連続熱処理による糸質改善

東京都立大学工学部 岡島三郎・井上公雄
旭化成工業株式会社 矢沢将英

STUDIES ON LOWERING OF THE SWELLING DEGREE OF RAYON (V) (VI) (VII)

(V) LOWERING OF THE SWELLING DEGREE OF RAYON AND
DEGRADATION DURING HEAT-TREATMENT WITH HIGH
TEMPERATURE WATER OR STEAM

By Saburō Okajima and Hideo Nagano

(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Fukazawa-cho,
Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

A Bemberg rayon was heat-treated in a small stainless steel autoclave at 180~220°C for 0~20 min. with water containing various substances and DP of the treated rayon was measured. The results obtained are :

- (1) Sodium sulfite protects cellulose notably from degradation while sodium thiosulfate and glucose have no good effects.
 - (2) Deaeration of the water containing sample before treatment is also not effective for the protection.
 - (3) The degradation is slightest when pH of the water is controlled to 6~9 at room temperature.
- These results indicate that the degradation of rayon during the treatment is caused principally by hydrolysis and not by oxydation of cellulose.

Now the samples whose moisture content had been controlled to 0, 13.2, and 90% were steeped directly in an oil bath heated at 180~220°C for 0.5~10 min. as well as being treated with water in the autoclave. The measurement of the degree of swelling Q and DP of these samples indicate that Q decreases noticeably in an early phase of the treatment with little degradation and then continues to decrease more and more followed by a progressive drop in DP with the elongation of the treating time. This leads to a conclusion that Q can be lowered without any degradation by shock heating of rayon at sufficiently high temperature.

(VI) BATCH-TREATMENT OF VISCOSE RAYON WITH HIGH
TEMPERATURE WATER

By Saburō Okajima*, Kimio Inoue* and Masahide Yazawa**

*(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Fukazawa-cho,
Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

** (Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan)

As a preliminary test for a continuous heat-treatment, four tire-cord rayons and a textile rayon were treated in batch system at 130~200°C for 2.5 min. as follows: Samples of 800 mg each were put into a small stainless steel autoclave containing water, which was closed tightly. Quick heating and cooling of the content were carried out by pouring the autoclave in an oil bath maintained at the desired temperature and taking it out of the bath followed by showering with cold water. The following results were obtained:

- (1) The degree of swelling, Q , of tire-cord rayon dropped to 1.6~1.7 from the original value of 1.7~1.8, while that of the textile rayon to 2.0 from 2.45.
- (2) The greater part of the lowering of the degree of swelling occurred within 2.5 min. of heating and elongation of the heating time was not so effective.
- (3) The decrease of DP was negligible at the temperature lower than 170°C, but it became obvious when the temperature was raised to over 170°C.
- (4) The depolymerization proceeded according to the Sharples' theory: $1/DP_t - 1/DP_0 = Kat$, where α is accessibility of the rayon, t the time of heating, K the velocity constant. The activation energy of the depolymerization reaction was 32.5 kcal/mole, which coincides nearly with the value of hydrolysis of cellulose in homogeneous acid solution.
- (5) The moisture regain of the rayon decreased very slightly by the treatment.
- (6) Iodine sorption J decreased as did the degree of swelling where J and Q were in linear proportion.

(VII) CONTINUOUS HEAT-TREATMENT OF VISCOSE RAYON WITH HIGH TEMPERATURE WATER

By Saburō Okajima*, Kimio Inoue* and Masahide Yazawa**

*(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Fukazawa-cho, Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

** (Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan)

An apparatus for continuous heat-treatment of rayon with high temperature water was constructed and the properties of the treated tire-cord rayon were investigated, where the treating temperature was 130~180°C and the treating time was 2 min.

The results were similar to those obtained by the batch-treatment already described in the previous paper. The degree of swelling lowered from 1.8 of the untreated to 1.6. The drop in DP during the treatment was within 8%.

The strength was raised and the elongation increased also in one example but decreased in the other. The dry Young's modulus became smaller but the wet modulus became larger. These results lead to a consideration that the heat-treatment has two effects, namely a) the development of the net-structure mainly in amorphous region, b) and the annealing which releases the inner stress and results a loose packing.

(Received November 7, 1961)

第5報 レーヨンの高温水処理による膨潤度低下と解重合

1. 緒言

レーヨンが水で膨潤し過ぎることはその最大の欠点であり、古くからその膨潤度低下の研究が行なわれている。樹脂加工もその一つの方法であるが、単にスチームで処理することにより膨潤度が木綿程度にまで低下すること

はすでに E. Hubert ら¹⁾により認められた。その後 J. M. Preston ら²⁾は水分の存在下に加熱することがこの目的に効果的であり、そのとき繊維中の水分量が 30% のときに最も効果があることを述べ、筆者ら³⁾もほとんど同時期に液体の水よりもガス状の水分との共存下の方がより効果的であることを報告した。

その後この方面の研究は続けられ^{4)~7)}, 膨潤度低下処理の条件, あるいは処理糸の機械的性能や微細構造が検討された。これらの結果をみるとほとんど全部がビスコースレーヨンを試料とし数十分ないし数時間の高温処理を行ない, 膨潤度は1.5台まで低下できるが, 多くは機械的性能もまた損じている。また処理が高温, 高圧をとまうためかその後の発展は見られず, 工業的興味の対象にはなっていないようである。

しかるに近時著者らは高温, 短時間の熱処理がセルロースの解重合を防止し, したがって機械的性能を害することなく膨潤度を低下させ得ること, したがって工業的には連続作業が可能であるべきことを推定し, 実験の結果その正しいことが証明できた。よつてその経過を順次報告することとし, 本報にはその基礎事実として重合度低下は高温における水素イオン濃度の増大による加水分解が主で, 酸化分解は事実上無視できることを報告する。これは解重合防止策を考える上に重要である。

2. 実験法

2.1 試料

2種のベンベルグ人絹 A, B を用いた。いずれも長さ約7cmに切断し, エーテルで24時間ソックスレー抽出し, 50°Cの温水で白濁のなくなるまで洗浄を繰返えし, 風乾したものを試料とした。平均重合度 DP は A が 465, B は 510 であった。

膨潤度の標準としてはカリホルニア綿を使つたが, 同様に精製した。

2.2 熱水処理法

所定温度に調節した油浴中にステンレス鋼製の小型オートクレープに0.2gの試料と5ccの処理液を入れて密栓したものを投入して急激に加熱し, 所定時間後に取出して冷水で急冷した。試料は冷水でよく洗い50°Cで風乾した。

オートクレープは内径10mm, 長さ92mmで, 重量288gで, 約2.5分で油浴温度に達する。処理温度は浴温で, また処理時間はオートクレープが油浴中にある時

Fig. 1. Relation between pH of the medium and the depolymerization of the yarn treated.
Treating temp.: 180°C
Medium: pH 5.3 Citric acid-KOH buffer(1/5N)
pH 6.0~10.7 KH_2PO_4 -NaOH buffer(1/5N)
pH 7.8 CH_3COONa (1N)

間で示す。ゆえに有効処理時間は以下に記す処理時間より2.5分を減じたものである。

一部の熱処理はオートクレープを用いずに, 試料を直接油浴(大豆油を用う)中に投入して行なつた。その詳細は後に述べる。

2.3 重合度の測定

Mitchell⁸⁾ 法により硝化した試料をアセトンに溶かし粘度法で求めた。 $[\eta]$ は Schulz-Blaschke の式⁹⁾ $\eta_{sp}/C = [\eta] + a[\eta]\eta_{sp}$ から計算した。 a の値には予備実験で得た0.402を使用した。 η_{sp} は1.8以下にした。

2.4 膨潤度の測定

前報に述べた通りである。精製綿の膨潤度はこの方法で1.50であつた。

3. 処理液の成分と解重合度

3.1 還元剤溶液による熱処理

熱処理時の解重合が水中に溶存したり, あるいは繊維中に抱有される微量の酸素の酸化によるか否かを検討するために亜硫酸ソーダ, ブドー糖, ハイポの水溶液で熱処理した結果は表1に示すように亜硫酸ソーダは有効であつたが, 他の2者の場合には解重合がはなはだしかつた。

これと関連して水中の酸素を追出して使用したが, 期待したほどの効果はなかつた(表2)。

3.2 処理液の pH の影響

表1のNo. 1~2と表3とをみると亜硫酸ソーダの保護作用は還元剤としてではなく, pHの調節剤として働いているように思える。よつて緩衝液を用いpHを広範囲に変えた溶液で処理した結果は図1のようにpHの影響はかなり大きく, pH 7~9を外れると解重合がはなはだしくなることがわかつた。もつともこのpHは室温

表1 試料A, 処理温度 180°C

No.	処理時間 (分)	処 理 液	DP
1	3	5% Na_2SO_3 aq.	396
2	10	"	369
3	3	5% ブドー糖 aq.	288
4	13	"	142
5	3	5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aq.	327
6	10	"	86

表2 試料A, 処理条件 180°C, 20 分

No.	処 理 水	DP
1	試料とともに40°Cで30分吸引	153
2	水だけ40°Cで吸引後試料を入れる	154
3	水を処理せずそのまま	134

時の値で実際の処理温度での値ではない。

以上により熱処理時の解重合には酸化よりもセルロースの加水分解が効いていることがわかる。それは高温における水の解離度の増大が大いに与つていであろう。International Critical Table VI, p. 152 によると水の p_w は温度により下表のように変化する。OH イオン濃度も H イオン濃度とともに増加するが、セルロースに対しては H イオンが選択的に作用するわけである。したが

が $^{\circ}\text{C}$ 20 40 60 80 100 150 200 250
 p_w 14.16 13.52 13.03 12.63 12.29 11.63 11.26 11.17
 つて用水を微アルカリ性に保つておけば高温における H イオン濃度を減じ、解重合を抑制できるわけである。

前報³⁾で蒸留水を使うよりも天然水(地下水)を使つた方が解重合度の少いことを観察したが、これは地下水中のアルカリ土類金属の重炭酸塩が pH を調節した結果と考えられる。

4. 熱処理糸の重合度と膨潤度との関係

4.1 熱水処理の場合

3の結果より重合度低下の少い範囲に pH を調節した

Fig. 2. Relation between the depolymerization and the swelling degree of the yarn treated under various conditions.

Fig. 3. Relation between the depolymerization and the swelling degree of the yarn treated under various conditions.

表 3 試料 A, 処理条件 180°C, 20 分

No.	pH	処 理 液	DP	Q
1	—	未 処 理	419	1.90
2	—	蒸 留 水	174	1.75
3	—	5% Na ₂ SO ₄	281	1.77
4	7.7	Na ₂ SO ₄ (飽和)	220	1.70
5	8.5	Na ₂ SO ₄ (飽和) + NaOH	231	1.70
6	10.5	"	229	1.70
7	8.3	Na ₂ SO ₃ (飽和)	296	1.77
8	9.7	Na ₂ SO ₃ (飽和) + NaOH	303	1.78
9	8.3	Na ₂ SO ₃ (飽和) + ハイドロキノン (0.1 g/5 cc)	315	1.78
10	7.1	緩衝溶液 (KH ₂ PO ₄ + NaOH)	384	1.80
11	8.1		—	1.82
12	9.6		386	1.82
13	7.7	Na ₂ S ₂ O ₃ (飽和)	285	1.78
14	10.4	Na ₂ S ₂ O ₃ (飽和) + NaOH	307	1.79
15	9.6	(NH ₄) ₂ SO ₄ (飽和) + NH ₄ OH	292	1.71
16	10.2	"	328	1.78
17	10.5	"	327	1.79

表 4 試 料 A

No.	処理温度 (°C)	処理時間 (分)	処 理 液	DP	Q
1	200	6	緩 衝 液 (KH ₂ PO ₄ + NaOH) pH 7.1	424	1.80
2	200	10		359	1.79
3	200	20		312	1.80
4	210	3	緩 衝 液 (KH ₂ PO ₄ + NaOH) pH 8.1	403	1.83
5	210	5		380	1.82
6	210	10		342	1.81

表 5 試料 B, 処理温度 180°C

No.	処理時間 (分)	処 理 液	DP	Q
1	3	Na ₂ SO ₄ (飽和) + NaOH pH 8.2	506	1.81
2	5		431	1.79
3	10		367	1.78

液を使つて熱処理した糸の重合度とともに膨潤度 Q を測定すると表 3~5 のようになる。すなわち DP の小さいものは Q も小さく、表 3~4 をプロットすると図 2 のようによくわかる。大体が 1 本の曲線で示されるようである。

4.2 油浴中で直接加熱の場合

風乾または 90~200% の水分を含ませた試料を所定温度に加熱した大量の大豆油中に直接投入して加熱した。水分を大量に含んだ試料よりは投入直後に水蒸気が発生し泡立つた。この方法は一種の水蒸気処理であるが、現象はなかなか複雑である。

処理物は四塩化炭素でよく洗い、風乾した。多少黄色化したものもあつたが、水分を多量に含ませたものはほとんど着色しなかつた。

結果は表 6~8 に示すように全体的に 4.1 より Q が小さくなっているが、蒸気処理の方が熱水処理より効果的であることはすでに前報に述べたところである。

図 3 に表 6~8 の DP と Q とをプロットした。曲線 (1), (2) と点群 (3) に分れ、条件の近似のものは曲線 (1) のにつている。水分率 13.2% と 90% との比較をすると 180°C でも 220°C でも 90% 水分率の方が効果的で曲線 (2) のにつてくる。水分が 200% になると曲線 (1) に属し、 Q 低下の効果は小さくなる。

表 6 試料 B

No.	処理温度 (°C)	処理時間 (分)	含水量 (%)	DP	Q
1	180	1	13.2	496	1.77
2	"	2	"	483	1.76
3	"	5	"	453	1.72
4	"	10	"	463	1.74
5	"	2	90	480	1.63
6	"	5	"	457	1.60
7	220	1/2	"	425	1.60
8	"	1	"	412	1.56
9	"	2	"	397	1.58
10	"	5	"	360	1.54
11	"	1/2	13.2	453	1.68
12	"	1	"	399	1.67
13	"	5	"	379	1.61
14	190	1	200	446	1.69
15	"	2	"	406	1.65
16	"	5	"	392	1.62
17	"	10	"	379	1.60
18	未 処 理			510	1.94

表 7 試料 B, 処理温度 200°C

No.	処理時間 (分)	含水量 (%)	pH	DP	Q
1	2	90	4	439	1.69
2	5	"	"	421	1.64
3	2	"	7.6	398	1.66
4	5	"	"	410	1.66

表 8 試料 B, P_2O_5 上で常温乾燥したもの

No.	処理温度 (°C)	処理時間 (分)	pH	DP	Q
1	200	1	4	277	1.69
2	"	5	"	301	1.65
3	"	1	7.6	406	1.68
4	"	5	"	369	1.74

糸中の水分と Q 低下の効果との間には密接な関係があり、水分 30% 程度が最効果的なことは第 3 報以来知られている。これらの実験はオートクレーブ中で処理されているが、本実験では水蒸気になり気発し去るので様子が十分違っているはずであるが、やはり最適水分率はあるらしい。しかしそれが 30% になるかどうかはこれだけではわからない。

表 7, 8 では予め pH 4 および 7.6 の緩衝液に糸をつけ、遠心分離して 90% の含水状態に調節したものを熱処理したが大してよい影響は認められない。

表 8 は P_2O_5 上で十分に水分を減らしたもので、このために Q の低下は少なく、 DP はいたずらに小さくなるだけである。ここでは pH の影響が認められる。

5. 考 察

以上より考えるに熱水処理時の解重合の原因は高温における加水分解が主で、酸分解はあつても著しいものではない。高温における解重合は水の解離度の増大による H イオン濃度の高まることと、加水分解反応の速度の大きくなることに関係あり、 H イオン濃度の増大は処理水中に微アルカリ性物質を含有させることによりおさへ、この分の解重合は防止できるようである。

一方膨潤度低下は水の存在下におけるセルロースセグメントの熱振動による結晶化および X 線にかからぬような弱小網目の形成による部分と解重合に結果するセグメントの解放による結晶化および網目形成による部分とがある。逆に解重合の側よりいえば膨潤度低下に寄与する部分と寄与しない部分とがあるわけである。

近似条件下の $DP \sim Q$ 関係が 1 本の曲線をなし、著しく条件の違った場合には別の $DP \sim Q$ 曲線を描くのはこのためである。

この $DP \sim Q$ 曲線の形をみると Q は最初 DP の僅少な低下をともないつつ急低下し、以後 DP の著しい低下とともに緩かに低下を続けている。 Q の低下の著しい場合はこの最初の急低下が大きい場合である。したがって条件を適当に選び初期の Q の急低下部分を利用し、後段の大巾な DP の低下を起す部分を回避すれば重合度低下を防止しつつ膨潤度低下のみを実現させることができる可能性がある。その実験的検討は次報以下に続いて報告する。

文 献

- 1) E. Hubert, A. Matthes, K. Weisbrod; *Kolloid Z.*, 98, 173 (1942)
- 2) J. M. Preston, M. V. Nimkar, S. P. Gundavda; *J. Soc. Dyer, Col.*, 67, 169 (1951)
- 3) 矢沢, 岡島; 工化, 57, 512 (1954)

- 4) K. Schwertassek; *Faserforschung und Textiltechn.*, 8, 351 (1955)
- 5) 向山, 津田; 工化, 60, 934 (1957)
- 6) 岡島, 菊地, 吉武; 工化, 64, 1665 (1961)
- 7) 万木, 荻原; 工化, 63, 1457 (1960)

- 8) R. L. Mitchell; *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2526 (1953)
- 9) G. V. Schulz, F. Blaschke; *J. prakt. Chem.*, 158, 130 (1941)

第6報 高温加圧水を使うバッチ式熱処理によるビスコースレーヨンの糸質改善

1. 緒 言

前報で熱水または蒸気処理によりペンベルグレーヨンの膨潤度は解重合をともないつつ低下するが、それは熱処理の初期に急であり、次第に緩かになるに反し、重合度は時間とともにますます低下することを知った。ゆえに極めて短時間内に有効に処理すれば重合度をほとんど変化することなしに膨潤度を低下させる可能性が考えられるわけである。しかしそのためには100°C以上の高温に糸と水とを加熱することを要し、普通ならばオートクレーブを使わなければならない。オートクレーブを使う以上は取り扱う糸量が多量になる程容器は大きく、丈夫になり、昇温降温に時間を要し、装置的に温度、時間および経済的の制限を受けることになる。

しかるに著者の1人矢沢¹⁾は高温、高圧の液体容器中に連続糸を通し、連続的に高温高圧下に糸の処理を行なう装置を発明した。この方法であればすでに希望の温度に保たれた水に糸を入れて急激に昇温加熱し、また装置より引出して急激に降温冷却ができるから、糸の熱処理時間を極端に短縮でき、著者らの目的に添い得る。工業的には連続操作ができ、大量の糸の処理も可能である。

よつて著者らはこの主旨の下に連続高温処理の研究を行ない、ほぼ所期の目的を達成したので、これらについて順を追って報告するが、本報にはビスコース式強力レーヨンを試料として、小型オートクレーブによるバッチ式の短時間処理の結果を予備実験の意味で報告する。小型オートクレーブ試験も連続処理も糸質に与える結果は本質的には同じであることは多数の実験で確かめた。

2. 実 験 法

2.1 試 料

タイヤコード用レーヨン市販品4種、A, B, C, Dを用いた。A~Cは1650デニールの単糸を2本撚合わせたもの、Dは1650デニールの無撚糸である。同種の試料でも入手時期により多少の差は認められた。実験には市販品そのままを用いた。

別に衣料用ビスコースレーヨンV-27Wを使つた。これは紡糸後、精練、漂白をして、まだ一度も乾燥しない

糸である。必要に応じ乾燥して試料とした。

2.2 高温高圧水によるバッチ式熱処理法

長さ30cm、内容17cc、重量275gのステンレス・スチール製の小型オートクレーブに13ccの脱塩水と試料を入れ密栓し、所定温度に保つた大量の油浴中に投入し、所定時間後に取出して水で急冷し、試料を取出した。このオートクレーブは110~150°Cの油浴中に投入後約2.5分で内容物が浴温に達することを確かめたので、油浴中にある時間より2.5分を差引いて熱処理温度とした。

試料はガラス棒に巻きつけて、浸水時に解熱収縮するのを防いだ。

この方法を以下にBW式処理法と略称する。

2.3 膨潤度Qの測定法

前報同様重量法²⁾によつた。すなわち約0.5gの試料を30°Cの脱塩水に30分間浸した後約850gの遠心力の場に10分間置いて遠心脱水した後の重量を乾飽重量で割つてQとした。この方法によると標準綿、その完全マーセル化物、市販シルケット綿糸のQはそれぞれ1.49, 1.89, 1.53であつた。ゆえにレーヨンの膨潤度低下の目標を一応1.50とすることができよう。マーセル化綿に比べてシルケット綿糸のQの小さいのは周知のように、また著者らもX線試験により確かめたようにシルケット綿糸のマーセル化が不完全で、なお多量のセルロースIを含んでいるためであろう。

2.4 重合度DPの測定法

Mitchell法³⁾により硝化した試料はアセトンに溶かして25°Cで粘度を測定した。[η]を求めるにはSchulz-Blaschkeの式⁴⁾によつたが、その恒数を今回は0.315とした。DPは下式により求めた。

$$DP = 91 \times [\eta]$$

2.5 ヨーソ吸着Jの測定法

著者の研究室で従来使用している方法⁵⁾によつた。

2.6 吸湿度の測定法

試料はP₂O₅を入れたデシケータに貯えて室温乾燥した後20°C、65% RHのデシケータ中に1週間放置した後の重量と乾飽重量とより乾飽重量に対する重量増加分を%で示して吸湿度とした。