(昭和37年2月6日・3月1日受理)

迅速繊維状酢化に関する研究

第3報 酢酸の反応抑制作用とそのメカニズム

第4報 繊維状絶乾酢化の前処理効果について

東邦レーヨン株式会社 研究 所 斎藤正雄・笠井忠夫・永井一弘

THE RAPID ACETYLATION OF RAYON (III. IV)

By Masao Saitō, Tadao Kasai and Kazuhiro Nagai

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

(III) RETARDATION OF ACETYLATION RATE BY ACETIC ACID

The acetylation of suitably pretreated rayon has been carried out in potassium acetate-acetic anhydride system. Acetic acid in the acetylating liquid reduces the reaction rate to a great extent. It has been found that this effect can be removed by addition of excess amount of potassium acetate to the liquid.

Potassium acetate forms $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ or $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, when dissolved in acetic acid-acetic anhydride system. Without acetic acid, potassium acetate could hardly dissolve in acetic anhydride.

A new reaction mechanism has been proposed, which explains the retardation effect by acetic acid. Almost all dissolved potassium acetate is supposed to be in the forms of $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ or $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, a small part of which, however, dissociates as follows.

The I. R. absorption spectrum of these compounds explains that they are weaker H^+ -donor than free acetic acid. The more acetic acid exists, the less free potassium acetate can do. Free potassium acetate also dissociates into CH_3COO^- and K^+ .

CH_3COO^- can take away H^+ from cellulose to produce Cell-O^- , which

combines with CH_3CO^+ produced by the dissociation of acetic anhydride.

Free acetic acid decreases the concentration of free potassium acetate and CH_3COO^- as well as Cell-O^- , thus reducing the reaction rate. It also combines with potassium acetate in the fiber and washes it away. This also brings about the reduction of acetylation. In the acetylating liquid, that is saturated with potassium acetate, the rayon impregnated with potassium acetate from its aqueous solution and dried is acetylated very rapidly, because the rayon thus pretreated makes easy access of acetic anhydride to the reaction zone possible, no potassium acetate in the fiber is washed away and the acid produced by the acetylation as by-product instantly combines with potassium acetate in the fiber, no free acid existing in the reaction zone.

(Received February 6, 1962)

(IV) PRETREATMENT AND ACETIC ACID SWELLING

The rayon impregnated with potassium acetate or sodium acetate from its aqueous solution and dried is rapidly acetylated in acetic anhydride containing a small amount of acetic acid. It was supposed that if the rayon was impregnated with potassium acetate, which had a strong affinity to acetic acid from its aqueous solution, it would, even when the rayon is dried, allow easy penetration of acetic acid with acetic anhydride into the fine structure of the rayon, thus rapid acetylation taking place.

Zinc chloride is a well-known catalyst in acetylation of cellulose, and has a higher solubility both in water and acetic acid than potassium acetate. Judging from these properties of zinc chloride, it was expected that the impregnation of rayon with zinc chloride from its aqueous solution, followed by drying, would also activate the rayon toward acetylation. Contrary to our expectation, however, this pretreatment did not make the rayon active at all.

'The acetic acid swelling' of the rayon pretreated in various ways, has been measured, and the finding clearly explains not only this but also other problems in the fibrous acetylation processes.

Impregnated with potassium acetate from its aqueous solution and dried, the rayon increases in acetic acid swelling as the solution concentration is increased. Impregnated with 40% potassium acetate aqueous solution, the rayon shows acetic acid swelling of 1.68.

Steeped in water and squeezed but not dried, the rayon shows 1.55 as acetic acid swelling. Increase in acetic acid swelling proportionally increases acetylation rate, but when the swelling is above some 1.7, the rate-determining step seems to be no longer the penetration of acetic anhydride but the acetylation reaction itself.

The impregnation of rayon with sodium acetate in this way also increases the acetic acid-swelling as the solution concentration is increased, until the swelling reaches maximum (1.5) at 30%. Urea is less effective as swelling impregnant than sodium acetate.

On the other hand, the impregnation of rayon with zinc chloride from its aqueous solution, if followed by drying, does not increase the acetic acid swelling of the rayon at all. Zinc chloride in the fiber can not be washed off by acetic acid. It is concluded that zinc chloride does not prevent the rayon from hornifying during the drying process, but potassium acetate does.

If rayon can be acetylated at its dry state, it must be impregnated with such compounds that have the following properties.

- a. High solubility in water and acetic acid.
- b. Catalytic action.
- c. Ability to prevent the rayon from hornification during the drying process.

(Received March 1, 1962)

第3報 酢酸の反応抑制作用とそのメカニズム

1. 緒 言

硫酸を触媒とする繊維状液相酢化において、酢酸はベンゼン、石油エーテルなどの希釈剤よりも反応速度を抑制するが、酢酸カリを触媒とする繊維状酢化においても同様な現象が認められる。

R. C. Blume¹⁾は、触媒たる酢酸カリのアルカリ性が酢酸の存在によつて弱化し、触媒効果が低下したといっている。渡辺、竹内²⁾らは、酢酸カリの触媒メカニズムを検討し、酢酸カリの触媒としての作用は、これが酢化液

中で解離して生じる CH_3COO^- にあるとし、これがセルロースよりプロトンを取つてセルロース・アニオンを生み、さらにこのセルロース・アニオンが無酢の解離によつて生じる CH_3CO^+ と結合してエステル化反応が終結するとした。

酢酸の抑制作用は、(2)の反応を左側へ進めることによると考えられた。

われわれは、酢酸ソーダを触媒とする繊維状気相酢化の研究を続けてきたが、この場合には、酢酸の反応抑制効果はあまり顕著ではなかった。しかるに酢酸カリを触媒とする繊維状液相酢化を検討したところ、酢酸の非常に強い反応抑制効果を認めた。

この酢酸の反応抑制作用を除去する方法として、酢化液中へ、充分過剰の酢酸カリを投入することを考えた。この対策は非常に有効であり、反応液中の酢酸の量がある程度ふえても、反応液の活性はほとんど一定に保たれる。酢化後酢化液を冷却すると、 $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ なる組成の針状結晶が析出し、この分離によつて酢酸を反応液から分離できる。

この報告においては、酢酸の反応抑制作用およびその対策を $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ なる塩の概念を導入して説明することを試みた。

2. 実験方法および結果

2.1 絶乾酢化における酢化液中の酢酸による反応抑制作用

high tenacity rayon に属する当社レーコットを、40%酢酸カリ水溶液に室温で 30 min 浸せきする。レーヨンはこの条件で充分膨潤し、触媒となる酢酸カリは均一に繊維内へ渗透する。遠心分離機で約 500G, 5~10 min の脱液条件で、含液率約 100% になるようにしぼる。さらに 80~100°C で 2hr 乾燥して完全無水の状態までもつてゆく。このようにして前処理の終わったレーヨンを下記のような酢酸混合比の異なる酢化液で酢化する。

酢化液組成	(1) 98% 工業用無水酢酸	100
	(2) 白灯油	100
	(3) 酢酸カリ	5
	(4) 酢酸	0~50
浴比	100 倍	

結果を表 1 に示す。

酢化液中の酢酸量は、反応温度や前処理触媒水溶液濃度と同様な効果を反応速度におよぼす。Fig. 1 に示すように添加酢酸量の増加につれて、反応曲線はほとんど平行的に低下する。酢酸は触媒として繊維中に含浸させて

表 1 酢化液中の酢酸濃度と反応抑制効果

反応温度 (°C)	98%無酢 100cc に対する添加酢酸量 (g)	下記反応時間後の酢酸価 (%)					酢化液中の酢酸カリの状態
		2min	4	6	8	10	
130	0	51.9	54.1	55.8	56.3	56.6	残
	10	44.4	48.6	50.4	51.7	52.5	残
	20	38.6	41.6	44.5	45.6	47.0	完 溶
	30	35.7	38.5	41.2	42.4	43.1	"
	50	26.7	29.7	32.8	34.0	33.9	"
120	0	49.2	52.3	54.4	55.4	56.0	残
	10	39.8	45.5	47.4	48.3	49.3	"
	20	37.9	40.3	41.2	41.8	42.6	完 溶
	30	33.8	36.1	38.2	38.6	38.9	"
110	0	44.9	48.9	50.3	52.0	52.7	残
	10	33.9	39.8	41.2	43.1	43.4	残
	20	32.8	38.2	40.2	41.0	—	完 溶

酢化液組成

98% 無酢 100cc
灯油 100cc
酢酸カリ 5 g
酢酸 0~50cc

前 処 理

40%酢酸カリ水溶液処理後絶乾

ある酢酸カリに対する溶解力が大きいから、反応速度の低下は、繊維中の触媒溶出による有効触媒量の減少によると考えることができよう。

酢化液中に固体の酢酸カリが残っているときには、酢化液が酢酸カリで飽和しているように思われるが、このような条件においても酢酸の反応抑制効果が認められる。これは、やはり酢化液が酢酸カリで飽和されていない

Fig. 1. Retardation of acetylation rate of viscose rayon by acetic acid at 130°C.

The rayon is previously impregnated with 40% CH_3COOK aqueous solution and dried.

いからである。不溶解の酢酸カリは塊になっており、希釈剤の灯油の存在も手伝って、非常に溶解速度がおそくなっている。これに対し繊維中の酢酸カリは溶解しやすいのであろう。

一方灯油、キシレンなどをこの実験における程度無水酢酸に添加しても、無水酢酸の反応力は少しも変化しないので、前記の反応性の低下を酢酸の希釈効果と結びつけることは困難である。

2.2 酢酸の反応抑制作用除去対策

前述のように、絶乾酢化における酢酸の反応抑制効果が予め繊維中に含浸させた酢酸カリの溶出であるとすれば、抑制効果を消去するためには酢化液を酢酸カリで飽和させ、繊維中酢酸カリの溶出を防げればよいであろう。この方法は、表2およびFig. 2 に示すように、確かに有効である。

工業用(98%)無水酢酸と白灯油の混合液 200cc(混合比 1:1)を基準酢化液とし、これに酢酸および酢酸カリの一定量を添加して酢化液を作る。40%酢酸カリ水溶液に浸せき後、絶乾=処理したレーヨンを、この酢化液=で 120°C および 130°C で 10min 酢化する。

添加酢酸量を一定とし、添加酢酸カリを次第に増してゆくと、酢酸の反応抑制効果は次第に弱化し、添加酢酸カリの量が、添加酢酸の量に等しいか、それ以上になると、抑制効果はほとんど消え、反応速度は一定になる。このような状態では、酢化液は、酢酸カリで飽和され、繊維中の触媒の溶出は防止されていると考えられる。

酢酸カリを多量に溶解した酢化液を冷却すると、美しい針状の結晶が多量に析出する。この結晶を濾別し、附着液を濾紙で十分吸い取った後、組成を分析すると、 $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}^3)$ の組成を有している。この化合物は下記のようにかなり安定であるが、加熱により次第に酢酸を失って酢酸カリに近づく。無水酢酸によく溶ける。無水酢酸への酢酸カリの溶解はすべてこの化合物 $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}(\text{S})$

温度 平衡酢酸蒸気圧

61.1°C 0.079 atm

80.1 0.132

100.1 0.171

表 2 酢酸の反応抑制作用の防止

反応時間 (min)	反応温度 (°C)	希釈剤	添加酢酸 酸カリ (g)	下記条件で得られる酢化繊維の 酢酸価 (%)				
				0cc	10	20	30	50
10	120	キシレン	0	51.2	37.8	33.2	27.1	22.5
			10	52.0	50.4	48.3	43.5	35.9
			20	51.8	50.5	49.5	45.3	41.0
			30	51.3	50.8	50.8	49.6	44.7
			50	51.4	51.1	50.5	49.1	48.6
		灯油	0	50.4	40.3	34.8	28.4	20.3
			5	—	49.3	42.6	38.9	—
			10	52.4	51.8	44.7	40.9	32.6
			20	52.6	52.8	51.8	48.8	39.5
			30	—	—	—	—	—
	130	灯油	0	53.7	46.0	39.7	34.4	28.5
			5	56.6	52.5	47.0	43.1	33.9
			30	56.9	56.8	57.0	56.5	44.5

基準酢化液：98% 無酢 100cc + 希釈剤 100cc

Fig. 2. Effects of addition of potassium acetate on the acetylation rate.

Reaction condition: Acetylating liquid:

120°C, 10 min

acetic anhydride (98%) 100cc
diluent 100cc
acetic acid 0~50cc
potassium acetate 0~50g

+ $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$

温度 平衡酢酸蒸気圧

160.1°C 0.016 atm

170.1 0.042

180.1 0.091

の形成を通じて行なわれているのではないだろうか？

この化合物は、無水酢酸、酢酸混合液から酢酸を選択的に除去する場合に利用できるし⁵⁾、酢化反応における働きも大きい。

2.3 置換酢化における酢酸の反応抑制作用

前述のように、いわゆる絶乾酢化における反応液中の酢酸の反応抑制効果は、繊維中酢酸カリの溶出で説明できたが、あらかじめ繊維に酢酸カリを含浸させず、従つて触媒の溶出が絶対的にあり得ない置換酢化においても、酢酸は強い反応抑制効果を示す。

置換酢化とは、まずレーヨンを室温の水に1 hr 浸せきし、充分膨潤させた後、遠心分離機で含液率65%にまでしぼり、次にこれをアセトン中に投入し、繊維の膨潤状態を保ちながら水分だけをアセトンで置換（室温で30min）した後、酢酸カリを含む酢酸、無水酢酸混合液中で酢化する方である。（アセトン置換は2回繰返すこととし、置換後の脱液は、手で軽くしぼる程度にとめる。）結果を表3に示す。

酢酸率（酢酸、無水酢酸混合液中の酢酸重量 %）10% の酢化液 100 に対して、90°C では約 7 g の酢酸カリが溶解する。酢化反応速度は、酢酸カリ添加量 1 g のときには特に悪いが、5 および 10 g においては、ほとんど差が認められない。酢酸率 20% になると、添加触媒は 10 g までは完全に溶解し、15 g 添加すると、わずかに不溶で残る。反応速度は 15 g 添加においてはじめて酢酸率 10% の

場合の最高値と等しくなる。酢酸率 30% になると、さらに多量の酢酸カリが溶解する。添加量 20 g までは完全に溶解、24 および 30 g 添加においては、一部が不溶で残るばかりでなく、 $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ の析出も認められる。この状態では最高の反応速度を示す。酢酸率がさらに高くなると、ますます大量の酢酸カリが溶けるようになるが、酢酸カリが充分溶解している状態においてすら、反応速度はかなり低下してしまう。酢酸の希釈効果によるものであろう。

2.4 $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ の触媒効果

$\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ が酢化反応における重要な役割を演じているであろうことは判明したが、 $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ の触媒作用はどうであろうか？。

表 3 置換酢化における酢酸の反応抑制作用

無酢/酢酸	触媒添加量 (g)	酢酸価 (%)	添加触媒の状態	無酢/酢酸	触媒添加量 (g)	酢酸価 (%)	添加触媒の状態
90/10	1	17.9	完 溶	46/54	1	11.3	完 溶
	5	54.9	"		5	21.3	"
	10	55.0	部 溶		10	20.0	"
79/21	1	15.3	完 溶	32/68	15	29.9	"
	5	31.0	"		20	34.8	"
	10	39.7	"		30	44.4	途中で完溶
	15	54.2	部 溶		40	46.8	部 溶
68/32	1	14.2	完 溶	32/68	1	10.2	完 溶
	5	21.2	"		5	12.5	"
	10	34.3	"		10	16.1	"
	15	40.6	"		15	22.8	"
	20	53.1	"		20	23.2	"
	24	55.5	溶 部		40	37.6	"
	30	55.6	"		50	37.6	部 溶

基準酢化液：無酢酢酸混合液 100cc

酢化：90°C, 2 hr

表 4 複 塩 の 触 媒 作 用

前 処 理 条 件	反応液 添加物	下記反応時間後の酢酸価 (%)					反応液中の添加物の状態
		2min	4min	6min	8min	10min	
40%酢酸カリ水溶液浸せきの後、絶乾とする	酢酸カリ 5 g	42.9	44.2	47.6	48.8	49.4	残
	複 塩 5 g	42.1	44.2	46.2	47.5	48.0	完溶
40%酢酸カリ水溶液浸せき、絶乾に続いて酢酸蒸気中に室温 4hr 放置する	酢酸カリ 5 g	31.8	36.5	39.6	42.9	44.7	残
	複 塩 5 g	35.9	39.9	41.8	43.1	44.3	完溶

酢化液：98% 無酢 100cc + 灯油 100cc + 添加物 5g, 反応温度：100°C

複 塩： $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$

40%酢酸カリ水溶液処理後、絶乾したレーヨンを、氷酢酸の入ったデシケートの中に室温で 24 hr 放置して十分酢酸を吸収させる。含有酢酸カリの 110% 程度の酢酸を吸収する。繊維中酢酸カリは、ほとんど $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ になつたと考えられる。かく前処理の終わったものを、表4の酢化液で酢化する。添加物は酢酸カリまたは $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ である。表4から明らかに、酢化液への添加物は、酢酸カリでも $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ でも、反応速度に差が認め難い。酢化液中にほとんど酢酸が存在せず、存在するとしても酢酸カリと結合した $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ になつているからであろう。

繊維中に含浸させる場合は、酢酸カリの方がかなり高。

い反応速度を与える。反応によつて副生する酢酸をとらえ $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ となり、繊維内に反応抑制力のある遊離酢酸の存在をゆるさないからである。 $\text{CH}_3\text{COO}^- \cdot \text{K} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ は副生酢酸を消化する力がなく、この酢酸によつて溶かされ、繊維から離脱することさえある。 CH_3COOK は $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ になつても、触媒効果はかなり強く持つている。

3. 考 察

以上の実験データをもとに、酢化反応のメカニズムを考えてみた。

酢酸カリは酢化反応に有効な触媒であるが、高純度の無水酢酸にはほとんど溶解しない。酢酸は酢酸カリの触媒効果を弱めはするが、この酢酸の存在が、無水酢酸への酢酸カリの溶解を可能にするものである。無水酢酸、酢酸混合液に酢酸カリを溶解する時、酢酸カリはほとんど $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ [I] になつてゐるであろう。酢化液を冷却して析出する結晶はすべて [I] であつて、 CH_3COOK は認められない。[I] はかなり安定な化合物であるが、これを赤外線吸収スペクトルから調べると、 3340 cm^{-1} における $-\text{OH}$ の吸収が完全に消失し、 $1720, 1620, 1580 \text{ cm}^{-1}$ における $-\text{C}=\text{O}$ の吸収も非常に弱くなつてゐる。Vitale⁹⁾ らは [I] のラマンスペクトル的研究から、この化合物が $-\text{C}=\text{O}$ の吸収を示さないの、次のようなリング状の結合を考えてゐる。

とにかく、酢酸は [I] となるこ

とによつて無水酢酸に溶けると

同時に、酸としての性質を失う

か、かなり弱化させられてゐると

考えられる。しかしながら、次のような平衡関係が成立して、遊離の酢酸カリも少しは存在するであろう。

酢化液中に酢酸が多くなると、(1) および (1') 式の平衡は右辺に有利になり、触媒効果を示す遊離の酢酸カリが減少し、酢化反応速度が低下するのである。

さらに渡辺の説と組合わせて考えると、酢酸カリは、酢化液中で次のように解離し CH_3COO^- を生ずる。

CH_3COO^- はセルロースの水酸基からプロトンを抜取る。

一方無水酢酸の解離によつて CH_3CO^+ が生じ、これが Cell-O^- と結合して酢化反応を終結する。

酢酸の存在は、(3)式の示す意味においても、反応速度を低下させるであろう。

酢化液への酢酸カリの添加は、[I] の生成による遊離酢酸の消去という意味において、酢化液の反応性を高める。迅速繊維状酢化法が非常に高速度の反応を示すのは、

- 酢酸カリの膨潤作用が大きい
- 酢酸カリがレーヨンから溶出しない
- 反応による副生酢酸は、直ちに酢酸カリと結合して [I] となり、遊離の酢酸が存在し得ない

ためである。しかしながら、この考え方は、ベンゼンなどの希釈剤の入つた酢化液の酢化反応性と電導度の関係を説明することができないので、検討の余地がある。

4. 総 括

酢酸カリを触媒とするセルロースの酢化反応における酢酸の反応抑制作用、その対策、および触媒メカニズムにつき検討を加えた。

- 酢酸の反応抑制作用の原因は、繊維中に含浸させた酢酸カリの溶出ばかりでなく、触媒メカニズムの上からくる本質的性質にある。
- 酢化液への酢酸カリの溶解は、ほとんど $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ なる形で行なわれ、この化合物は酸としての性質が非常に弱くなつてゐると考えられる。遊離の酢酸は反応抑制効果を持つが、この化合物の形になれば、酸としての性質が弱くなり、プロトンを出し難くなるので、反応抑制効果がなくなる。
- 触媒メカニズムは次のようである。

遊離酢酸は (1) および (1') を右に進めて、遊離酢酸カリを少なくし、従つて (3) 式の CH_3COO^- をも少なくする。また (3) 式の Cell-O^- の存在を困難にする。このようにして反応速度は低下せざるを得ない。

4. 酢化液中へ充分多量の酢酸カリを投入すれば、酢酸は $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ となり、遊離酢酸はほとんど存在し得ず、反応抑制効果は消える。酢化液冷却による $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ の析出は、無水酢酸、酢酸混合液から酢酸を除去するのに利用できる。

付記、本研究の発表を許可された研究所長橋瀬正致氏に深謝するとともに実験に協力された前川磐雄君に感謝する。

文 献

- 1) K. C. Blume, F. H. Swezey; *Tappi*, 37, 481(1954)
- 2) 渡辺, 竹内; 日本化学会第10年会講演要旨集 p. 28

(1957)

- 3) A. W. Davidson, W. H. McAllister; *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 507 (1930)
- 4) International Critical Table 7, 307
- 5) コートーズ; 日本特公昭 28-113
- 6) M. Bakunin, E. Vitale; *Gazz. Chim. ital.*, 65, 593 (1935)

第4報 繊維状絶乾酢化の前処理効果について

1. 緒 言

われわれは、過去において繊維状酢化の反応、酢化繊維の性質については相当詳細に研究¹⁾してきたつもりであるが、前処理については、ほとんど検討したことがなかった。われわれの酢化法の特徴は、レーヨンを水溶液処理後、乾燥して完全にレーヨン中の水分を除去してから、無水酢酸で酢化することにある²⁾³⁾⁴⁾。前処理において完全に乾燥することが、他の酢化法と大きく異なる点である。従来の常識では、レーヨンは、水溶液前処理後乾燥すれば、前処理効果を完全に失って、酢化されなくなるとされていた。ところが、酢酸カリや酢酸ソーダなどの水溶液を前処理液として使用するときには、乾燥後においても、非常にスムーズに酢化反応が進行することが明らかになってきた。われわれは、この理由として、酢酸カリが次の二つの性質を持つているからであると考えた。

(1) 膨潤作用

(2) 触媒作用

水はレーヨンの膨潤剤であるから、水溶液としてレーヨンに含浸された酢酸カリは、乾燥後においてもレーヨンの内部に残り、酢化液中の酢酸を繊維組織内へ導入する。無水酢酸も酢酸とともに繊維組織内へ拡散し、酢酸カリの触媒作用によりセルロースと反応するであろう。

ところで、酢酸カリの性質から考えて、絶乾酢化できるようにするために、レーヨンに水溶液から含ませべき化合物に要求される性質は、次のようなものではないだろうか？。

(1) 膨潤作用を示すため、1.1, 水によく溶解する。

1.2, 水酢酸によく溶解する。

(2) 触媒作用を持つ

しかるに、これらの性質をすべて持ち合わせていながら、絶乾酢化の触媒となり得ないものがある。塩化亜鉛がそれである。塩化亜鉛は潮解性で非常に水によく溶け、その水溶液はセルロースの膨潤剤として有名である。水酢酸のみならず無水酢酸にもかなりよく溶ける。酢化触媒効果のあることは、これが、工業的に酢化触媒として使用されていることが立証している⁵⁾。何故塩化亜鉛の

場合に絶乾酢化ができないのであろうか？。

われわれは各種の化合物の水溶液にレーヨンを浸せきし、乾燥によってその水分のみを除去したレーヨンの角質化の程度が、この問題を解くキーであると考え、種々その測定法を検討した結果、前処理したレーヨンの水酢酸中における膨潤度が角質化の程度を示す尺度となり得ることを知った。この酢酸膨潤度は、従来不可解とされていた第2リン酸ソーダや塩化亜鉛の効果を見事に説明してくれる。

この報告においては、酢酸カリ水溶液中のレーヨンの膨潤、および脱液乾燥後のレーヨンの水酢酸中の膨潤を中心に説明する。

2. 実験方法

2.1 水溶液中のレーヨンの膨潤度測定

膨潤度の測定法として遠心分離法を用いる。水中のレーヨン膨潤度は700G, 10minの脱液条件で測定されるが、われわれは、Fig.1より1000G, 10minの脱液条件を実験的に決定、採用した。

Fig.1. Relation between an apparent swelling of rayon and squeezing condition.

Steeping condition: 28°C, 30min

Swelling liquid: 40% CH_3COOK aqueous solution

セルロース繊維としては、強力スフ(レーコット)を使用する。酢酸カリ水溶液に強力スフ(約1g)を20~50°Cで30min浸せきし、所定の条件で遠心脱液を行なう。次に繊維重量を正確に秤量(W_s)し、105°Cで2hr乾燥して完全無水状態にする。ここで再び秤量する(W_k)。最後に十分水洗、乾燥し、レーヨンの重量

Fig. 2. Swelling of rayon in CH_3COOK aqueous solution. Steeping condition: 50°C , 30min.

(W_e)を求める。膨潤度および塩類付着量は次式で与えられる。

$$\text{膨潤度} = W_s/W_e$$

$$\text{塩類付着量} = \{(W_k - W_e)/W_e\} \times 100$$

2.2 絶乾前処理したレーヨンの水酢酸中における膨潤度測定

2.2.1 セルロース繊維

主として強力レーヨン（レーコット）を使用するが、捲縮スフ、ベンベルグ、ポリノービック繊維、および木綿（2%カ性ソーダ水溶液で 80°C , 2hr 脱脂処理したもの）についても比較、検討する。

2.2.2 前処理化合物

酢酸カリ、酢酸ソーダ、サルチル酸ソーダ、フタル酸カリ、フタル酸ソーダ、モノクロール酢酸カリ、モノクロール酢酸ソーダ、第2リン酸ソーダ、塩化亜鉛、尿素について検討する。これらは試薬1級である。

2.2.3 酢酸膨潤度の測定

セルロース繊維を上記前処理化合物の水溶液に室温で30min 浸せきした後、含液率が100%になるように遠心脱液する。膨潤度が大きくて、含液率100%までしぼれない場合には、膨潤度測定条件（100G, 10min）でしぼるものとする。 80°C で2hr 乾燥して、ほとんど完全に無水状態にもつてゆく。これを水酢酸で2回洗浄（室温, 30min, 浴比100倍）し、遠心分離機で脱液（440G, 2000 rpm, 10 min）し秤量する。（ W_{1g} ）秤量後約100倍の蒸留水に投入し、繊維付着の酢酸を1Nのカ性ソーダで滴定する（Acc）。最後に充分水洗、乾燥してその重量

Fig. 3. Effects of steeping temperature on swelling of rayon.

Steeping condition ●: 35°C , 4 hrs.
×: 50°C , 30 min.

を求める（ $W_2 g$ ）。

$$\text{酢酸膨潤度} = 1 + 0.06A/W_2$$

酢酸膨潤度と W_1/W_2 との差は、酢酸洗浄によつて前処理化合物が繊維からよく洗い落されたか否かの目安になる。

2.3 前処理レーヨンの酢化

水溶液処理、脱液、乾燥、水酢酸洗浄の終わった強力レーヨンを下記の酢化液で酢化する。ただし、水酢酸洗浄後の脱液は、手でゆるくしぼる程度にとどめる。（含液率 300%）。

酢化液	無水酢酸	300cc
	ベンゼン	170cc
	硫酸	0.1cc
酢化温度		30°C
浴 比		100 倍

酢化レーヨンは、アルコール洗浄、水洗、乾燥後、常法により酢酸価を測定する。

3. 実験結果および考察

3.1 水溶液中のレーヨンの膨潤

酢酸カリ水溶液中のレーヨンの膨潤度を支配する要因は、その水溶液の濃度と温度である Fig. 2 に示すように、濃度が増すにつれて、膨潤度は次第に増加するが、繊維中の水分は逆に減少する傾向を示す。酢酸カリがやや優先的に吸着される傾向があるようにみえる。

膨潤度に対する温度の影響は（Fig. 3 参照）、アルカリ水溶液中のセルロースの膨潤現象と同様に、温度が低

Fig. 4. Swelling rate of rayon in 40% CH_3COOK aqueous solution.

いほど大きくなる。温度が低くなると、水溶液の粘度が高くなり(特に高濃度において顕著である)、膨潤速度が非常におそくなる。

室温における 70% 酢酸カリ水溶液中の膨潤度が急に低下したのはこのような理由による。40% 酢酸カリ水溶液中の膨潤速度を調べてみると、Fig. 4 のようになる。溶液温度が 30°C のときには、平衡膨潤度に達するに約 4 hr を必要とする。50°C になると、1 hr 以内で平衡値に達するが、その値は 50°C におけるよりやや低い。80°C では、浸せき時間が長くなると、膨潤度は逆に低下する傾向が認められ、レーヨンの微細構造がより結晶性のよい方向へ移るのではないかと想像される。これは乾燥による膨潤度の低下と同じ現象であろう。このように酢酸

Fig. 5. Swelling and H_2O -content of rayon in various aqueous solution.

カリ水溶液の膨潤作用は、比較的弱く、繊維の強伸度はこの水溶液処理ではほとんど変化しない。これに対し、塩化亜鉛水溶液は、Fig. 5 から明らかなように、その濃度が増すにつれて膨潤度は急激に増加し 50~60% 以上ではレーヨンの溶解が起こる。繊維中の水分変化は、塩化亜鉛濃度が増すにつれ次第に増大するが、10% を過ぎると急激に増え出す。塩化亜鉛水溶液処理したレーヨンは、乾燥時に激しい重合度、強力の低下を起こす。

硫酸ソーダ (Fig. 5 参照) は、膨潤作用が弱く、膨潤度はその濃度が増すにつれ減少する。硫酸ソーダの存在は、水の膨潤作用を強く抑制する。食塩、硝酸ソーダなど、強酸、強塩基からなる塩の水溶液は同様な効果を示す。

3.2 レーヨンの酢酸膨潤度

3.2.1 酢酸膨潤度と前処理水溶液

表 1 に示すように強力レーヨンの乾燥物は、元来水酢酸の中でほとんど膨潤せず、水酢酸中に室温で 1 hr 浸せき後、440 G, 10 min の脱液条件で脱液すると、1.1 の膨潤度を与える。

しかるに、酢酸カリ水溶液処理、乾燥という前処理を受けたレーヨンは、水酢酸中でかなり潤膨するようになる。この酢酸膨潤度は、酢酸カリ水溶液の濃度が高くなればなるほど大きくなる。繊維中の酢酸カリは、水酢酸洗浄でほとんど完全に洗落されている。酢酸カリをその水溶液から含んだレーヨンは、完全に乾燥された状態においてもなお、水中に近似の膨潤状態を保っており、ま

表 1 酢酸カリ水溶液濃度と酢酸膨潤度

前 処 理 条 件 酢酸カリ水溶液濃度 (%)	脱液率 (%)	レーヨン脱液後重量 (g)		附着酢酸 0.06 A (g)	酢 酸 膨 潤 度
		W_2	W_1		
0	100	1.000	1.101	0.096	1.10
		1.003	1.101	0.096	1.10
10	100	1.004	1.228	0.201	1.20
		1.001	1.192	0.160	1.16
20	100	1.003	1.411	0.405	1.40
		1.006	1.422	0.408	1.40
30	100	1.002	1.568	0.552	1.55
		1.003	1.562	0.543	1.54
40	100	1.005	1.700	0.687	1.68
		1.003	1.707	0.699	1.70
50	120	1.001	1.816	0.806	1.81
		1.005	1.839	0.826	1.82
60	120	1.003	1.902	0.888	1.89
		0.998	1.868	0.852	1.82
20	200	1.005	1.554	0.546	1.54
		0.998	1.491	0.486	1.49
40	100*	1.001	1.566	0.552	1.55
		1.007	1.589	0.570	1.56

* 水溶液処理後、乾燥せず直ちに酢酸洗浄を行なう場合

表 2 酢酸ソーダ水溶液濃度と酢酸膨潤度

酢酸ソーダ 水溶液濃度 (%)	レーヨン 重 量 W_2 (g)	脱液後重量 W_1 (g)	付着酢酸 0.06A(g)	酢 酸 膨 潤 度
5	1.000	1.135	0.107	1.11
10	1.002	1.186	0.148	1.15
15	1.008	1.274	0.258	1.25
20	1.003	1.368	0.348	1.35
25	1.002	1.426	0.408	1.41
30	0.999	1.470	0.468	1.47
35	1.001	1.498	0.490	1.49
40	1.001	1.526	0.495	1.50
20*	1.004	1.485	0.477	1.48

* 水溶液処理後、乾燥せずただちに酢酸洗浄を行なう場合

たレーヨン中の酢酸カリ自体が酢酸に対し親和性を持っているので、酢酸が容易にレーヨン内へ透過し、膨潤効果を示すのであろう。酢酸カリの存在は、乾燥によつて通常起こるレーヨンの角質化を阻害し、レーヨンを活性状態に保つのである。この前処理を受けたレーヨンが、非常にスムーズに酢化されるのも当然のことといえよう。

40%の酢酸カリ水溶液で前処理後、ただちに氷酢酸に投入して、所定の条件で酢酸膨潤度を測定すると、1.55の値を与える。これは、化繊式前処理⁹⁾における酢酸膨潤度 1.50 や、蒸留水浸せき後、氷酢酸に投入して室温 30 min の条件で2回置換した後における膨潤度 1.45 より大きい。しかるに、酢酸カリ水溶液処理後、脱液し 80°C で充分乾燥してから、氷酢酸に投入して酢酸膨潤度を測定すると、1.68とかなり大きくなっている。乾燥中にレーヨンの無定形部分の水素結合がより強く切断されたと考えることができるであろう。

低濃度の溶液を多く含ませて乾燥する場合と、低含水率で高濃度の溶液を含ませて乾燥する場合を比較すると、乾燥後における含有酢酸カリは同じであつても、後者の場合が、より高い酢酸膨潤度を与える。この現象は、従来知られていた反応速度の差を都合よく説明してくれる。前者の場合、乾燥時により多くの水分が繊維内を移動しなければならず、この水分の移動につれて酢酸カリも移動し、乾燥後においては、酢酸カリが繊維の表面より多く残り、角質化阻害効果を示す酢酸カリの量が少なくなっているのである。

酢酸ソーダ水溶液処理の効果を表2に示す。酢酸ソーダ水溶液処理も、酢酸カリ水溶液処理と同様の効果を示すが、同一濃度(wt%)において両者を比較すると、やや効果が弱い。5~10%の低濃度では、乾燥時における角質化阻害効果が弱いのか、酢酸洗浄による洗落しが

表 3 酢酸ソーダ前処理における酢酸膨潤度と酢酸反応速度

前 処 理 酢酸ソーダ 濃度 (%)	酢 酸 膨 潤 度	下記反応時間後の酢酸価 (%)		
		5 min	10 min	30 min
10	1.15	3.7	5.7	16.8
20	1.35	14.5	23.1	40.9
30	1.47	32.9	38.9	49.3
35	1.49	36.3	40.0	50.2

前処理：酢酸処理水溶液処理後、80°C、2hr 乾燥

酢化液：無水酢酸 100 cc、+酢酸ソーダ 5 g

反応温度：120°C

セルロース・強力レーヨン（レーコット）

表 4 尿素水溶液濃度と酢酸膨潤度

尿素水溶液 濃 (%)	レーヨン重量 W_2 (g)	脱液後重量 W_1 (g)	付着酢酸 0.06A (g)	酢 酸 膨 潤 度
10	1.000	1.180	0.140	1.14
20	1.004	1.294	0.282	1.28
30	1.005	1.331	0.309	1.31
40	1.003	1.344	0.318	1.32

表 5 第2リン酸ソーダ水溶液濃度と酢酸膨潤度

第2リン酸 ソーダ水溶 液濃度(%)	レーヨン重量 W_2 (g)	脱液後重量 W_1 (g)	付着酢酸 0.06A (g)	酢 酸 膨 潤 度
5	1.001	1.136	0.076	1.08
10	1.002	1.210	0.108	1.11
15	1.006	1.226	0.093	1.09
20	1.001	1.238	0.072	1.07
10*	1.001	1.387	0.372	1.37
20*	1.000	1.411	0.396	1.40

* 水溶液処理後、乾燥せずただちに氷酢酸中へ投入

困難である。10%以上になると、洗落しも容易になり、酢酸膨潤度も順調に上昇してゆくが、その濃度が 30% 付近になると、酢酸膨潤度の上昇率は急に弱くなり、これ以上では水溶液濃度が増しても、酢酸膨潤度はほとんど変わらなくなる。このように酢酸膨潤度に飽和値を持つことが、酢酸カリの効果と大いに異なる点である。最大の酢酸膨潤度は 1.5 付近であり、酢酸カリの使用において得られる可能性のある 2.0 と大差がある。酢酸膨潤のこの変化傾向は、表3に示した酢酸ソーダを触媒とする絶乾酢化の反応速度を非常によく説明してくれる。

Thomas⁷⁾ は、尿素を水溶液状からレーヨンその他セルロース繊維に含ますと、乾燥後においても、かなり膨潤状態を保っているため、このよう前処理したセルロース繊維は、140°C 付近の無水酢酸により(硫酸触媒のもと)

表6 塩化亜鉛水溶液濃度と酢酸膨潤度

塩化亜鉛 水溶液濃 度 (%)	レーヨン重量 $W_2(g)$	脱液後重量 $W_1(g)$	残 留*1 塩化亜鉛 (g)	酢 酸 膨 潤 度
10	1.000	1.193	0.084	1.11
20	1.005	1.324	0.210	1.10
30	1.003	1.516	0.401	1.11
40	1.001	1.797	0.689	1.11
40*2	1.003	1.644	0.210	1.43

*1 酢酸洗浄後脱液し、100cc の蒸留水中へ投入し、その酸を N-NaOH で中和した後、硝酸銀で塩素の定量を行ない、残留塩化亜鉛を求める

*2 水溶液処理後、乾燥することなくただちに氷酢酸中へ投入

1min 以内でトリアセートまで酢化されると述べている。この尿素の膨潤効果を酢酸膨潤によつて調べたところ、表4および Fig. 6 の結果を得た。尿素の膨潤効果は酢酸ソーダよりも悪く、その水溶液濃度 20% 以上では、酢酸膨潤度がほとんど上昇せず、その値も 1.3 と低い。しかし、尿素を木綿に含ませると、酢酸膨潤度は 1.5 程度になる。Thomas の迅速酢化法において、天然セルロースが反応性が良好で、レーヨンのそれが悪いのは、この酢酸膨潤の差によるものであろう。

次に第2リン酸ソーダ水溶液を使つて同様に処理した場合の結果を表5に示す。この場合は、酢酸洗浄しても第2リン酸ソーダを洗落すことができなく、酢酸膨潤度は未処理の乾燥レーヨンのそれと比較しても、やや低い値を示す。しかるに第2リン酸ソーダ水溶液処理後、乾燥することなく、ただちに氷酢酸に投入してみると、第2リン酸ソーダはほとんど完全に洗い落されるし、酢酸膨潤度もかなり高くなる（水前処理の場合より低い）。

これは、無水の第2リン酸ソーダが氷酢酸に対し、ほとんど溶解性がなく（最近確認）、乾燥時におけるセルロースの角質化阻害作用を持つと推定されるにもかかわらず、乾燥繊維中へ氷酢酸を滲透させる力を持たないためである。絶乾酢化不可能であることはいうまでもない。

塩化亜鉛水溶液の結果を表6に示す。この場合も第2リン酸ソーダの場合と同様な現象が現われている。乾燥前においては、氷酢酸洗浄でよく洗い落されるが、乾燥後ではほとんど洗落されず、酢酸膨潤度も小さい。この場合、付着酢酸量を直接求めることが困難であるので、硝酸銀による塩素の定量を行なつて残留塩化亜鉛の量を求め、これとレーヨン重量、脱液後重量から付着酢酸量を計算した。

塩化亜鉛は水にも氷酢酸にもよく溶解するのに、レーヨンに水溶液状から含ませた後、乾燥すると何故氷酢酸で洗い落されないのだろうか？。塩化亜鉛の変質は考え

Fig. 6. Swelling of rayon and cotton pretreated by urea aqueous solution in glacial acetic acid.

Fig. 7. Swelling of pretreated rayon in glacial acetic acid.

Pretreatment: Rayon is impregnated with an aqueous solution and dried.

Measurement of swelling in acetic acid:

The pretreated rayon is steeped in acetic acid (25°C, 1hr) and centrifuged (440 G, 10min)

られない。乾燥中にセルロースの角質化が起こってしまうのではないだろうか？。このため塩化亜鉛は、繊維内部へ閉じ込められてしまい、酢酸と接触するチャンスがないのであろう。もちろん、酢酸は繊維内部へ滲透できない。絶乾酢化は不可能である。

このようなことから考えると、絶乾酢化可能な触媒としては、次の性質を持つことが必要であらう。

表7 前処理水溶液の種類と絶乾後の酢酸膨潤

酢酸洗淨温度 (°C)	前処理化合物*	レーヨン重 (g)	脱液後重量 (g)	付着酢酸 (g)	酢酸膨潤度
室 温	サリチル酸カリ	1.001	1.463	0.456	1.46
	サリチル酸ソーダ	1.001	1.474	0.426	1.43
	フタル酸カリ	1.000	1.397	0.270	1.27
	フタル酸ソーダ	1.000	1.382	0.234	1.23
	モノクロール酢酸カリ	1.000	1.267	0.126	1.13
100	モノクロール酢酸ソーダ	1.001	1.365	0.183	1.18
	酢酸アンモン	1.000	1.376	0.372	1.37
	ロダンソーダ	1.001	1.531	0.268	1.27
	モノクロール酢酸ソーダ	1.001	1.358	0.342	1.34
	フタル酸カリ	1.000	1.392	0.381	1.38

* 前処理水溶液の濃度は 30% である

1. 触媒作用を持つ
2. 水によく溶ける。一般に乾燥後の酢酸膨潤度を大にするには、前処理水溶液の濃度がかなり高いことを必要とする。
3. 氷酢酸によく溶ける。乾燥繊維中への酢酸の滲透を助長する。
4. 乾燥時におけるセルロースの角質化阻害作用を持つ。

第4の性質は、ここで新たに提出したものである。第2リン酸ソーダは第3の性質に欠け、塩化亜鉛は第4の性質を持たない。絶乾酢化不可能という事実は同じであるが、その理由はこのように異なっている。2~4の性質は、レーヨンが乾燥後、氷酢酸中で十分膨潤するための必要十分な条件である。

それでは、第4の性質を持つのはどういう化合物だろうか？。われわれの経験から推察すると、化合物の「酸性の強さ」の弱いものが乾燥時におけるセルロースの角質化阻害効果を持つようである。この点はさらに検討中である。わかりやすいように、Fig. 7 に前述の各種水溶液で前処理後乾燥したレーヨンの酢酸膨潤度をまとめて示す。

絶乾酢化可能な触媒について（酢酸アンモンは例外）、さらに酢酸膨潤度を調べて表7に示した。

絶対値は種々異なっているが、いずれも、酢酸膨潤度を大にする傾向にある。サリチル酸塩のK塩がNa塩より大きな膨潤度を与え、塩もよく洗い落されている。酢

表8 各種前処理による反応性の相違

	酢酸膨潤度	下記反応時間後の酢酸価(%)		
		10min	30min	60min
化繊式前処理	1.50	19.2	37.5	
40%酢酸カリ絶乾、酢酸洗	1.68	32.9	51.3	
20%酢酸ソーダ絶乾酢酸洗	1.35		11.3	14.6
40%尿素、絶乾、酢酸洗	1.32	1.7	2.3	14.6

酢化液 { 無酢 30cc
ベンゼン 170cc
H₂SO₄ 0.45cc
反応温度 30°C

Fig. 8. Effect of drying temperature on swelling of pretreated rayon in acetic acid at room temperature.

Pretreating liquid: 40% CH₃COOK aqueous solution

酸塩よりは膨潤効果が弱い。フタル酸塩の酢酸膨潤度は酢酸塩よりもはるかに小さく、塩は酢酸洗浄でも落ちにくい。酢酸洗浄温度を100°Cにするとほとんど完全に落ち、膨潤度も大きくなる。モノクロール酢酸塩はフタル酸塩よりもさらに低い膨潤度を与え、塩も洗い落されにくい。Na塩がより高い膨潤度を与えるのが特長である。この酸は有機酸中では、強酸に属する方で、アルカリ塩の酢酸に対する親和性が弱い。酢酸洗浄温度の上昇により、酢酸膨潤度は非常に改良される。塩化アンモンは膨潤効果を示すが、乾燥中に分解のおそれがある。

Fig. 9. Effects of acetic acid temperature on swelling of pretreated rayon.

酢化触媒作用がないロダンソーダの酢酸膨潤度は酢酸ソーダよりやや低い。

3.2.2 乾燥温度および酢酸洗浄温度と酢酸膨潤度

乾燥温度が高くなるにつれて、酢酸カリの角質化阻害効果は次第に低くなるが、90°C 以上で乾燥すると、Fig. 8 に示すように乾燥中にレーヨンの着色が起こり、かなり激しい酢酸膨潤度の低下が認められる。

酢酸洗浄温度と酢酸膨潤度については前項において少し述べたが、酢酸カリを使用した場合は Fig. 9 に示すように洗浄温度が高くなるにつれて、かなり急激な酢酸膨潤度の低下が起こる。酢酸ソーダの場合は、酢酸カリよりも温度変化が少なく、さらに酢酸に対する親和性の弱いフタル酸カリやモノクロール酢酸ソーダになると、洗浄温度が高いほど、酢酸膨潤度が大きくなる。

洗浄水酢酸中に無酢またはアルカリ性の物質を添加することにより、酢酸膨潤度は変わってゆくであろうが、これは今後の検討に待つ。

3.2.3 酢酸膨潤とセルロース繊維の種類

酢酸カリ水溶液処理、絶乾 (80°C, 2hr), 水酢酸洗浄 (室温, 1hr) による各種レーヨンおよび木綿の酢酸膨潤度を Fig. 10 に示した。

強力レーヨン、巻縮スフが最も高い膨潤度を与え、これにポリノーリック繊維が続く。この傾向は結晶性や酢化反応性を説明するに好都合ではあるが、ポリノーリック繊維中では、反応性と順位が逆転しているものも認められた。膨潤度測定条件が十分検討されていなかったもので、あらためて検討したところ、Fig. 11 のように 440G, 10min の脱液条件が必ずしも満足すべきものではないことが判明した (反応性と酢酸膨潤度の関係は次報にゆずる)。

木綿は、未処理の乾燥状態のものでも、水酢酸中でかなり膨潤する。前処理酢酸カリ水溶液の濃度が高くなっても、酢酸膨潤度はレーヨンのときほど上昇せず、酢酸カリ 30% 付近で、レーヨンと木綿の酢酸膨潤度曲線はクロスする。

セルロース繊維の結晶化度を考慮して、酢酸膨潤度を観察するとき、木綿は非結晶領域が少ないわりに、かなり大きな酢酸膨潤度を与えるが、ポリノーリック繊維、強力レーヨンとなるにつれ、非結晶領域の多い割には酢酸膨潤度が低い。これは、非結晶領域におけるネットの目が、木綿から強力レーヨンの順に小さくなっており、段々と酢酸が入りにくくなっているのであろう。十分ネットの目にはまり込んでいない酢酸は、遠心分離によつてすぐ払い落されてしまう。膨潤効果も悪いであろう。

3.3 酢酸膨潤レーヨンの酢化

種々の前処理後における強力レーヨンの酢酸膨潤度と

Fig. 10. Swelling of pretreated cellulose fibers in acetic acid.

Fig. 11. Relation between squeezing condition and apparent acetic acid swelling.

酢化反応速度 (ズルホ酢酸を触媒とする酢化液中⁶⁾) を対比させると、表 8 のようである。ズルホ酢酸を触媒とする酢化反応においては、繊維中への酢化剤の滲透が反応の律速段階であるといわれているが、酢酸膨潤度の大きいほど反応速度が速く、この説を裏付けている。これは「酢酸膨潤度が確かにセルロースの活性化の程度を示す尺度たり得る」ことを立証するものである。

4. 総 括

レーヨンの繊維状酢化において、酢酸ソーダや酢酸カ

リは絶乾酢化可能な触媒であるが、同じような性質を持つ塩化亜鉛が絶乾酢化不可能な理由を酢酸膨潤度によって完全に説明できた。

酢酸カリや酢酸ソーダの水溶液で前処理後、乾燥したレーヨンは、氷酢酸に投入すると、これらの塩がほとんど洗い落されると同時にかなりよく膨潤する。しかるに塩化亜鉛水溶液処理、乾燥の工程を経たレーヨンは塩化亜鉛自体は氷酢酸によく溶けるにもかかわらず、氷酢酸中では全く膨潤しない。

レーヨンが酢化されるための条件は、酢酸膨潤度が大きいことであるが、いわゆる絶乾酢化を可能にするために、触媒に要求される性質は、次のようなものになろう。

- a. エステル化の触媒効果を持つ
- b. 水によく溶ける
- c. 氷酢酸にかなり溶ける

さらに

- d. 乾燥時にセルロースの角質化阻害効果を持つ

(d) の性質を持つためには、触媒の酸性度が弱いことが必要であると思われるが、この点についてはさらに検討したい。

付 記

この研究の発表を許可された研究所長楠瀬正致氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 永井；学位論文 137～385
- 2) 永井，斎藤；日本特公昭 35-13248 (昭 35.9.12)
- 3) 桜田，坂口，永井；日本特公昭 30-2646
- 4) 桜田，坂口，永井；日本特公昭 30-5096
- 5) 和田野；酢酸繊維素 p. 61～62
- 6) 桜田，その他；人絹界，9, 53, 110, 168, 341, 400 (昭 16)
- 7) J. C. Thomas ; *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5346～5350 (1953)