(昭和38年3月5日受理)

気相繊維状酢化繊維の断面均質性

東邦レーヨン株式会社 研究 所 斎藤 正雄・笠井 忠夫

CROSS SECTION UNIFORMITY OF ALON, THE FIBROUSLY ACETYLATED RAYON

By Masao Saito and Tadao Kasai

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

To investigate if there were any difference in acetic acid content between the central zone and the outer zone of the cross section of Alon, the fibrous acetylated rayon, piled cellophane sheets were acetylated in the retention of sheet form with alkali acetate catalyst.

The sheets of cellophane piled could be almost uniformly acetylated in the same manner as was used for production of Alon. There is hardly any difference in acid content between the first (outermost) sheet and the fifth (innermost) one. One sheet of cellophane is 22μ thick. Hence the thickness of the piled sheets totals 220μ .

On the other hand the raw material of Alon, high tenacity rayon, has a laterally uniform fine structure, not having bilateral structure as crimped rayon. It is 12μ in diameter.

Taking these facts into consideration, it may be concluded that Alon has a microscopically uniform cross section. In other words both the central zone and the outer zone of Alon cross section have the same acetic acid content.

In addition, the accessibilities of various rayons pretreated in different ways are discussed.

(Received March 5, 1963)

1. 緒 言

繊維状酢化によって製造された酢化レーヨンは、表面酢化物であると考えている人もいる。酢酸価 50% 程度のアロンの結晶構造をX線で調べると¹⁾、原料強力レーヨンの結晶構造がかなり残っていると思われるから、酢化反応は主として無定形領域で起こり、結晶領域では結晶の端または表面が一部酢化されたにすぎないと考えることができる。したがって微視的には確かに結晶表面酢化といえる。

気相繊維状酢化は気相～固相間の不均一系反応であり、単繊維性能のばらつき、前処理その他条件のばらつきがあり、巨視的な不均一性をさけることができない。ある一定量の酢化レーヨン塊の各部の酢酸価を測定してみると、このことが明らかである。

ところで、1本の酢化レーヨンの外部(表面付近)と内部(中心部)で酢酸価が同一であると考えてよいであろうか? アロンについては、これを分散染料で染め、断面を顕微鏡で観察し、分散染料が繊維断面に均一に分布していることを認め、内外とも均一に酢化されていると

結論した。また捲縮スフの液相酢化物(触媒ズルホ酢酸)についても染色挙動によって検討を加え、内部のコアが外部のスキンより高度に酢化されていると結論した²⁾。しかし分散染料の染着性は、酢酸価が 40% 以上になると非常に差が少なくなってくるし、同一の酢酸価のものでも原料レーヨンの構造、酢化後の処理によってかなり激しく変化する。したがって分散または直接染料による染着性から気相酢化レーヨンが内外均一に酢化されていると結論するのは早計ではないだろうか。この点を解明するために著者らは、数枚重ね合わせたセロハンモデルとし、これを種々の条件で気相酢化し、表面から内部にゆくにしたがって酢酸価がいかに変化するかを調べた。アロン製造の酢化条件では表面から 100μ の深さのところまでは均一な酢酸価になっていることを見出した。アロンの原料強力レーヨンは 1.5d でその直径は 12μ 程度であり、断面はオール・スキンの均質構造だとされている。これらの事実から、アロン断面は顕微鏡的観点から内外ともに均一な酢酸価であるとした以前の結論は正しかったといえよう。

2. 実験概要

セロハン（東邦セロハン製，# 300，厚さ 22μ ）を前処理液（酢酸ソーダまたは酢酸カリの水溶液）に浸せきし，充分膨潤させた後，間に空気が入らないように数枚をきれいに重ね合わせる。これをステンレスの枠および石綿のパッキングの間にはさみ，ボルトでしめつける。この状態で 80°C ，16 h 乾燥した後気相酢化する。酢化時間 40 min 酢化温度 145°C ，酢化ガスの酢酸/無水酢酸の比率は 31/76 である。酢化剤はセロハン面を通して内部へ滲透するが，側面からは決して内部へ入れない。酢化後セロハンの 1 枚 1 枚の酢酸価を常法により測定する。

3. 実験結果および考察

3.1 酢化深度

3.1.1 前処理液として 20% 酢酸ソーダ水溶液を使用する場合

20% 酢酸ソーダ水溶液はアロン製造に使用される前処理液である。セロハンをこの溶液に浸せきし，それぞれ 5，10，20 枚重ね合わせ枠でセットし，乾燥した後気相酢化した。結果を Fig. 1 に示す。酢化の進行状態は対称的であるから，Fig. 1. には外側から同順位のものの平均酢酸価を示した。

5 枚重ね合わせたときには，5 枚がほとんど同一の酢

Fig. 1. Order of piled cellophane sheets versus acetic acid content.

Cellophane: # 300, 22μ thick

Pretreating liquid: 20% sodium acetate aqueous solution

Number of piled sheets
 ● 5 × 10
 ○ 20 ⋯ 20

酸価 (46.5~47.5%) を示す。1 枚の未処理セロハンの厚さは 22μ であるが，前処理によって膨潤し厚くなるので，5 枚重ね合わせたものは，酢化直前の状態では少なくとも 110μ 以上の厚さがあり，これが中心部まで均一に酢化される。重ね合わせ枚数が 10 枚になると酢酸価が全体として低下するが，やはり内部まで均一に酢化されている。この場合総厚さは 220μ 以上である。さらに枚数を増やして 20 枚重ね合わせると，もはや全体が均一に酢化されるまでには至らない。10 枚重ねのときより第 1 枚目の酢酸価が低目に出るばかりでなく，第 4 枚目がすでに第 1 枚目より 14~15% 低い酢酸価を示し，5 枚目より内部はほとんど酢化されていない。そこで第 n 枚目のセロハンについて考えてみよう。これが酢化されるためには，酢酸，無水酢酸および熱（反応熱および副生酢酸もあるが）が $(n-1)$ 枚のセロハンを通してこなければならぬ。 n 枚目が中心に当たる場合（10 枚重ね）は， $(n-1)$ 枚のセロハンを通してきた酢酸，無水酢酸および熱は n 枚目に留るであろう。しかるに n 枚目の奥にさらにセロハン層がある場合（20 枚重ね）には，これらの酸および熱の一部はさらに奥へ移動するであろう。酢化反応は，セルロース内へまず酢酸が滲透してゆき，その後から無水酢酸が滲透して行って起こると

Fig. 2. Order of piled cellophane sheets versus acetic acid content.

Pretreating liquid Number of piled sheets

—×— 40% potassium acetate aqueous solution 10

—●— " 20

---×--- 20% potassium acetate aqueous solution 10

..... " 20

考えられるが、無水酢酸の滲透の難易は、先行する酢酸の量で支配される。従ってこの場合は無水酢酸の滲透がおくれ、温度上昇もおくれ、その結果酢化速度がおくれることになるのであろう。

3.1.2 前処理液として酢酸カリ水溶液を用いる場合
前処理酢酸カリ水溶液の濃度として20および40%をえらんだ。結果をFig. 2に示す。

20% 酢酸カリ水溶液の場合は、10枚重ねたものは表面から第4枚目までは53~54%の酢酸価を示すが、第5枚目が50%とわずかに低い酢酸価を示す。20枚重ねでは同一順位のところが、10枚重ねの場合よりやや

Fig. 3. Effects of pretreatment in the acetylation of piled cellophane sheets.

Fig. 4. Effects of pretreatment in the acetylation of piled cellophane sheets
Pretreating liquid
× 20% sodium acetate aqueous solution
● 20% potassium acetate aqueous solution

低い酢酸価を与え、第8枚目から内側はほとんど酢化されていない。この結果を前処理液として酢酸ソーダを使用した3.1.1と比較してみると、この場合のほうがセロハンの accessibility が高く、酢化剤の通過速度は3.1.1の約2倍になっていることがわかる。

40% 酢酸カリ水溶液を前処理液とすると、accessibility が高くなり、10枚重ねのものは均一に58~59%の酢酸価を示す。しかし20枚重ねになると、全体として2~3%の酢酸価低下があり、8枚目から急に酢酸価が低下し、9および10枚目は全く酢化されない。

3.1.3 種々の前処理セロハンの重ね合わせ

酢酸ソーダまたは酢酸カリ水溶液で前処理、乾燥した後、これら前処理条件の異なるセロハンを適当に重ね合わせて酢化した。結果をFig. 3~5.に示す。まず1番外側に酢酸ソーダ処理セロハンを、第2枚目に直径4mm程度の孔を多数あけた未処理セロハン、第3~4枚目に20%酢酸カリセロハンを合計8枚重ねた場合 (Fig. 3の実線参照) について述べる。2枚目に入れた有孔未処理セロハンは、酢酸ソーダ処理セロハンと酢酸カリ処理セロハンが直接接触しないようにしているに過ぎない。第1枚目の酢酸ソーダ処理セロハンは、酢化剤の通過量は一番多いはずであるが、酢酸価は43%と最も低い。3枚目および4枚目の酢酸カリ処理セロハンの酢酸価は49および53%となり内部へ行くに従って酢酸価

Fig. 5. Effects of pretreatment in the acetylation of piled cellophane sheets

Pretreating liquid

- 20% potassium acetate aqueous solution
- × 20% sodium acetate aqueous solution
- None

が高くなる。この両者の差の原因はよくわからないが、第1枚目と第3および第4枚目の酢酸価の差は明らかに accessibility の差である。第2枚目に有孔セロハンの代りに酢酸価 52% の酢化セロハンを挿入した場合の結果は Fig. 3 の破線で示してあるが、やはり第3枚および4枚目が第1枚目より約5%高い酢酸価を示す。酢化セロハンはかなりよく酢化剤を通すことがわかる。

次に第1枚目に酢酸カリ処理セロハン、第2枚目に酢酸ソーダ処理セロハン、第3～5枚目に酢酸カリ処理セロハンを重ねたもの（合計10枚）を酢化すると（Fig. 4 参照）2枚目が酢酸価の谷になる。

最後に酢酸ソーダまたは酢酸カリの 20% 溶液で処理したセロハンをそれぞれ 10 枚重ね、この片面に未処理セロハンをさらに重ねて酢化すると（Fig. 5 参照）酢化は片面からのみ進み、未処理セロハンを重ねた面からはほとんど酢化反応が起きない。未処理セロハンは高温においてもほとんど酢化剤を通過させないのである。

3.2 酢化後の酸附着量

酢化装置を出た酢化セロハンの重ね合わせたものを1枚1枚引離し、これに付着している酢酸および無水酢酸（全部酢酸換算）の総量を測定した。結果を Fig. 6～8 に示す。表面付近のセロハンの酸付着量が少ないのは、酢化装置出口で熱風処理を受けているためである。

20% 酢酸ソーダ処理の場合（Fig. 6 参照）、酸付着量

Fig. 6. Permeation of acid through piled cellophane sheets.

Pretreating liquid: 20% sodium acetate aqueous solution

Free acid: total amount of acetic acid and acetic anhydride contained in the sheets without chemical combination

は3枚目まで増加し、3枚目が極大で4枚目からは徐々に減少する。8枚目以下では酸付着量5%以下となる。酢酸価のほうは6枚目ですでに急激に低下している。

20% 酢酸カリ前処理の場合（Fig. 7 参照）、酸付着量は全体として前項の場合よりも多く、順位による酸付着量の変化が少ない。10枚目でも21%の酸付着量を示す。しかし酢酸価は8枚目で急に低下する。

40% 酢酸カリ前処理の場合（Fig. 8 参照）には酸付着量がさらに増加し、3枚目で極大の120%を示し、10枚目でも約50%を示す。しかし酢酸価は6枚目から減少し始め、9枚目で急低下する。嗅気から推定すると、9枚目以後はほとんど酢酸ばかりである。

以上のことから、酸の滲透深さは反応の深さより深いといえる。付着酸中の無水酢酸と酢酸の比率を決め得ないので断言はできないが、酢化機構としては、まず酢酸が滲透し、酢酸によって開かれた道を無水酢酸が入って行って酢化反応が起ると考えてよいであろう。無水酢酸の滲透が全体の反応の律速になっている。

3.3 アロン単繊維における直径方向の酢酸価分布

以上の実験データとアロン原綿の強力レーヨン（レーコット）の性質から、アロン単繊維の直径方向の酢酸価分布を推定してみよう。

強力レーヨンはオールスキン構造であり、その直径は12μ程度である。これを20% 酢酸ソーダ水溶液に浸せき、乾燥後、上記セロハンと同一の条件で気相酢化すると、酢酸価約50%のアロンとなる。強力レーヨンとセ

Fig. 7. Permeation of acid through piled cellophane sheets.

Pretreating liquid: 20% potassium acetate aqueous solution (cf. Fig. 6)

Fig. 8. Permeation of acid through piled cellophane sheets.

Pretreating liquid: 40% potassium acetate aqueous solution (cf Fig. 6)

ロハンはその微細構造に差はあるが、厚さ 110~220 μ のセロハンをその内部まで均一に酢化する条件なら、直径わずか 12 μ の強力レーヨンは内部まで均一に酢化されると考えてよいであろう。捲縮スフのようにスキンとコアの2重構造のレーヨンを前記の条件で酢化する場合には、accessibility の高いスキンがやや高度に酢化され、コアがいくぶん低酢酸価を示すであろう。スキンとコアの構造が逆転したようなレーヨンができれば、外側が低酢酸価で内側がやや高酢酸価の酢化レーヨンも作られるであろう。accessibility の高い強力レーヨンを accessibility がより低いセロハんで包み、前処理後、気相酢化してみた。結果を表1に示す。酢化剤が強力レーヨンに到達するためには必ずセロハンを通過しなければならないわけであるが、外側のセロハンの酢酸価が 46~48%，内側の強力レーヨンのそれが 52% と内側が約4%高い酢酸価を示している。

ズルホ酢酸を触媒とする液相酢化法では、一般に accessibility が低いといわれているポリノージック繊維の酢化速度が非常に速く、強力レーヨンの酢化速度はおそい。従って捲縮スフをこの方法で酢化すると、適当な条

表1 セロハんで包んだ強力レーヨンの酢化 (アロン製造条件)

レーヨンの状態	酢酸価(%)		
	外側のセロハン	内側の強力レーヨン	外側のセロハン
無緊張	48.0	52.5	47.8
やや緊張	46.5	52.0	46.4

件のもとでは内側が外側より高度に酢化されたレーヨンを得ることができるであろう。

4. 総 括

アロン単繊維の直径方向における酢酸価の分布につき重ね合わせたセロハンの酢化データから推定を加えた。

i) 厚さ 22 μ のセロハンを 10 枚重ね、アロン製造条件で前処理、酢化を行なうと、ほとんど全部が酢酸価 45% まで酢化される。

ii) 前処理液として酢酸カリの 20% 水溶液を使用すると、酢酸価は 53~50% となり、外側のセロハンが一番内部のセロハンより約3%高い酢酸価を与えた。40% 酢酸カリ水溶液を前処理液として使用すると、全部が酢酸価 58% まで酢化される。

iii) 20% 酢酸ソーダ処理セロハンが外側になるようにして 20% 酢酸カリ処理セロハンと重ね合わせて酢化すると、内側がやや高度に酢化される。

iv) 強力レーヨンをセロハんで包み、アロン製造条件で前処理、酢化すると、強力レーヨンが 52%，セロハンが 46~48% の酢酸価を示す。

v) 前処理済の重ね合わせセロハンにおいて酸の浸透深さは反応進行の深さよりもやや深い。

これらのデータと強力レーヨン (12 μ の直径) のオールスキン性から考えて、アロン単繊維は顕微鏡的観点からは外側も中心部もほとんど等しい酢酸価であると推論した。

付記 終始御指導下さいました研究所長楠瀬正致氏、室長永井一弘博士、研究員佐治安夫氏に深謝する。

文 献

- 1) 楠瀬, 木村, 近藤; 東邦レーヨン研究所報, No. 8, 5~14 (昭 27)
- 2) 永井, 木谷, 石井; 東邦レーヨン研究報告, 4, 15~23 (1957)