

# 生糸と化学繊維(アセテート系)との混用織物の精練方法の研究 生糸の精練条件がアセテート系の酢化度に及ぼす影響について

誌名	蠶絲研究
ISSN	00364495
著者名	中島,正巳
発行元	農林省蠶絲試験場
巻/号	45号
掲載ページ	p. 60-68
発行年月	1963年1月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 正 誤 表

	頁	行	誤	正
	2	12 行目	收穫一	收穫一
	6	本文 5 行目	おいて N は	おいては N は
	13	第 1 表 適熟明欄	蚕熟	熟蚕
	〃	備考 2 行目	よりくやや多く	よりやや多く
	25	第 2 表 負担金	900	500
	〃	〃	消却	償却
	26	第 3 表 蚕棚パイプ	365 mm	365 cm
	〃	〃 ブロック	180 コ	180 コ
	31	本文 2 行目	merapto	mercupto
	〃	第 1 表 2 行目	依試桑園	供試桑園
	34	下から 8 行目	そのうちに化蛹	そのうち化蛹
	39	Résumé 著者名	katsuaki	Katsuaki
蚕 糸 研 究	〃	下から 5 行目	fractical	practical
	40	本文 1 行目	越冬源	越冬源
	41	最下行	査子のう数	**調査子のう数
	47	上から 5 行目	Botrytio	Botrytis
第 45 号	〃	下から 12 行目	15	15
	48	〃 9 行目	2%ぶどう糟	2%ぶどう糖
	51	下から 9 行目	2~4 時間冷蔵	2~4 時間に冷蔵
	54	最下行	空らん	用桑: 改鼠
	55	九州支場 支 122 (太)		
		処理 II Mらん	1	(1) 1
		対照 I Mらん	1	(1) 1
	60	下から 8 行目	1. 実験方法	実験方法
	64	第 2 表 題目	…酔化度	…酔化度 (%)
	65	上から 8 行目	アセート糸	アセテート糸
	69	本文 10 行目	二三の	二, 三の

## 生糸と化学繊維（アセテート糸）との混用織物の 精練方法の研究

生糸の精練条件がアセテート糸の酢化度に及ぼす影響について

中 島 正 巳

### 緒 言

アセテート糸の共存下において生糸を精練するにあたっては、アセテート糸の有する透明性、光沢、強力伸度あるいは染色性等を損ずることなくして生糸を完全に精練しうることが望ましく、このため、平塚氏（1962）らは絹（生糸並びに生織物）とアセテート糸とを同浴で細菌プロテアーゼ溶液により、50°C の低温下で精練する方法を、また金子、鳥川氏（1955）は生糸、アセテート糸の交織布を 3% の過酸化水素の塩基性溶液により、60°C で 2~3 時間処理して精練漂白する方法を試み、処理糸布の光沢、強力伸度の測定結果より、その有効性を認めたが、田中（1953）、成田（1955）、桜田（1957）、岩倉（1957）、和田野（1959, a）氏らは、酢酸化繊維素の諸性能はその酢化度の程度によって相違することを明らかにしているため、私は生糸を精練する効果のある諸種の薬剤を用いて生糸及びアセテート糸を同一浴中で精練するときの精練条件と生糸の練減率及びアセテート糸の酢化度変化の程度とから、どの程度まで精練の可能性が期待されるかについて検討した。

本文に入るに先だち種々有益なご助言をいただいた清水正徳化学部長、小松計一技官、外山善臣元技官並びに本稿をご校閲下された細田一夫絹繊維部長に厚くお礼申し上げる。

### 1. 実験方法

#### （1）供試材料

a) 生糸 昭和 34 年春蚕、日 122 号改×支 122 号良の 21 中 100 回織度糸（0.2 g）を直径 5 cm の輪状とし、その一端を絹糸でしばったもので、この生糸は、猪又氏（1961）らが精練剤の精練効果に関する研究で供試した織度糸の一部で、その練減率は 21.51% であるとしている。

b) アセテート糸 120 d のアセテート糸（昭和 36 年三菱アセテート株式会社製、ブライト）0.2 g を直径 5 cm の輪状に巻きとり、その一端をアセテート糸でしばったもの

である。

(2) 生糸の練減率及びアセテート糸の酢化度試験方法

a) 生糸の練減率試験方法 石けん等の塩基性精練剤で生糸を精練してその練減率を求めるときの試験方法は生糸検査取扱規程に準拠しているのであるが、酸または酸性薬剤で生糸を精練する場合の試験方法は、特に規定されたものがないので、次の手順で生糸の練減試験を行なった。すなわち、供試生糸を 105°C で乾燥してその恒量  $\omega$  を求め、次で精練液（総液量 150 cc）中で所定温度のもとに一定時間精練した後蒸留水で十分洗浄し、脱水、風乾してから 105°C で乾燥し、その恒量  $\omega'$  を求め、次式により生糸の練減率を算出する。

$$\text{練減率 (\%)} = \omega - \omega' / \omega \times 100$$

b) アセテート糸の酢化度試験方法 アセテート糸質の変化度を判別する目安としてアセテート糸の酢化度をとりあげたのであるが、諸般の事情から迅速かつ正確な試験方法を見出すことが研究の進展を期待しうるものと思われたので、まず従来の各種のアセテート糸の酢化度試験方法に関する文献を調査検討した結果繊維工業試験法（1954、宮坂和雄著、コロナ社）掲載の LEIGH, BARNETT 氏法（以下 LB 法と略称）は、他の諸法に比較してその操作が簡易であり、試験の所要時間も短く、加えて供試の試薬器具等も一般規格品で充足できる等の点から、適当な酢化度試験方法と考えられたので、次にその性能を実験検討した。まず、供試のアセテート糸を同法にしたがってけん化処理し、次式によりアセテート糸の酢化度を求めた結果は第 1 表並びに第 1.1, 1.2 図に示すようであって、文

$$\text{酢化度 (\%)} = 1.5014 \times \omega' v / \omega \times 100$$

ただし  $\omega$  ……供試アセテート糸量 (g)

$\omega'$  ……けん化に使用した 0.5 N NaOH 溶液 1 cc 中の

NaOH 量 (g)

$v$  ……けん化消費 NaOH 量 (cc)

1.5014 …… $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$

第 1 表 LB 法におけるけん化温度、時間が酢化度に及ぼす影響 (%)

時間(時) 温度(°C)	2.00	2.30	3.30	4.00	4.30
*22		54.08		54.08	
*30		54.14	54.55	54.22	54.78
35		54.39		55.01	
52	54.95	55.19			
54		55.69			

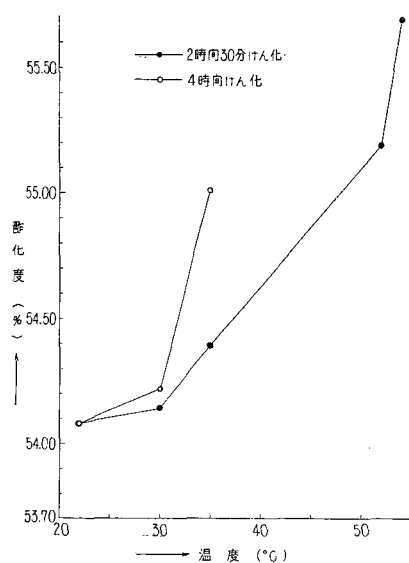
注 \* 室温

献記載とおりの試験方法によれば、アセテート糸の酢化度はかなり低くであるが、けん化温

度を上昇し、けん化時間を経過させるにしたがってアセテート糸の酢化度は次第に高い値を示すようになり、けん化温度 52°C、けん化時間 2 時間の場合には、54.95% の酢化度が求められ、この値は和田野氏 (1959, b) らによる 3 酢酸纖維素の酢酸基置換度 2.41 M に相当するアセテート糸の酢化度 54.94% [= 2.41 CH<sub>3</sub>COOH/C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2.41</sub>(OH)<sub>0.59</sub> × 100] ともよく一致していることから、上記のけん化条件によるときは、LB 法は短時間のけん化で、かなり正確な結果が求められる試験方法であることを知ったので、以下の試験におけるアセテート糸の酢化度試験方法は LB 法のけん化温度、けん化時間をそれぞれ 52°C、2 時間として行なうこととした。

### (3) 生糸精練液によるアセテート糸のけん化性

生糸の精練を目的として使用する無機酸、有機酸、無機塩基あるいはマルセル石けん等の水溶液でアセテート糸を加熱処理することによって、その酢化度がどの程度の変化を来たすかを調べるため、アセテート糸 0.2 g を 300 cc 三角フラスコにとり、0.04N の塩酸、硫酸、りん酸、酢酸、しゅう酸、第 1 りん酸カリ、苛性ソーダ、炭酸ソーダ溶液及び 0.2



第 1 図 LB 法によるけん化温度と酢化度との関係

% のマルセル石けん溶液 150 cc を加え逆流冷却器を付して恒温槽に浸せきし、フラスコ内の精練液を 60, 70, 80 及び 90°C (±1.0°C) に保ちつつ 2 時間加熱し、次で蒸留水で十分洗浄、脱水、風乾した後既述と同様の方法によりアセテート糸の酢化度を求める。

### (4) 酸性精練液による生糸の精練性

生糸を精練する場合一般には、マルセル石けんが精練主剤として使用されているが、第 2 表 (後出) により、精練液が酸性にしてかつ精練温度が 90°C 以下のときには、アセテート糸はかなり高いけん化抵抗性を示すことから、アセテート糸の共存のもとにおける生糸の精練は、90°C 以下であることが好ましく、この温度条件のもとにおける生糸の精練性を知るため、生糸 0.2 g を 300 cc 三角フラスコにとり、0.04N の塩酸、りん酸、

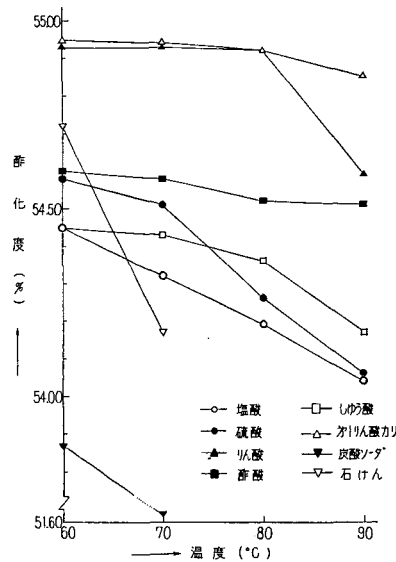
しゅう酸及び第 1 りん酸カリ溶液 150 cc を加え、逆流冷却器を付して恒温槽に浸せきし、フラスコ内の精練液を 80, 82.5 及び 85°C (±0.5°C) に保ちつつ 2 時間加熱した後既述と同様の方法により生糸の練減率を求める。

### (5) アセテート糸の共存下における生糸の精練性

第 2, 3 表(後出)により, 90°C 以下の酸性精練液中では, アセテート糸は塩基性精練液中におけるよりもかなり高いけん化抵抗性を示し, また生糸をも十分に精練しうることを知ったので, アセテート糸の共存のもとに生糸を 90°C 以下の酸性精練液で精練するとき, 供試精練液の組成あるいは精練時間の経過によって, 生糸の精練性, アセテート糸のけん化性がどのような影響をうけるかを次の実験により追究する。

a) 精練液組成の影響 0.04N の塩酸溶液及びりん酸溶液に同規定度の第 1 りん酸カリ溶液を加え, それぞれの混合割合が 4:1, 2:1, 1:1 及び 1:2 になるように調製した精練液 150 cc を 300 cc 三角フラスコにとり, 生糸及びアセテート糸 0.2g ずつを入れ, 逆流冷却器を付して恒温槽に浸せし, フラスコ内の精練液を 82.5 及び 85°C ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) に保ちつつ 2 時間加熱した後既述と同様の方法により, 生糸の練減率及びアセテート糸の酢化度を求める。

b) 精練時間の影響 第 4 表(後出)により, 塩酸: 第 1 りん酸カリ=1:2 及びりん酸: 第 1 りん酸カリ=4:1 の 2 種類の混合精練液を用いて生糸及びアセテート糸を 82.5 及び 85°C で 2 時間精練するときは, アセテート糸の酢化度はいずれの温度処理区のものも僅少の低下にとどまっているが, 生糸の練減率は 21.51% に比較していずれもかなり低い値であるので供試材料糸を同浴で長時間精練し, 精練時間が経過するにしたがって, 生糸の練減率はどの程度まで増加し, アセテート糸の酢化度はどのように変化するかを明らかにするため, 0.04N の塩酸溶液及びりん酸溶液に同規定度の第 1 りん酸カリ溶液を加え, それぞれの混合割合が 1:2 及び 4:1 になるように調製した精練液 150 cc を 300 cc 三角フラスコにとり, 生糸及びアセテート糸 0.2g ずつを入れ, 逆流冷却器を付して恒温槽に浸せし, フラスコ内の精練液を 82.5 及び 85°C ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) に保ちつつ 3, 4 及び 5 時間加熱した後既述と同様の方法により, 生糸の練減率及びアセテート糸の酢化度を求める。



第 2 図 酸, 塩基処理アセテート糸の酢化度とけん化温度との関係

## 実験結果

### (1) 生糸精練液によるアセテート糸のけん化性

供試の酸性精練液及び塩基性精練液により加熱処理した後のアセテート糸の酢化度は第

2 表並びに第 2 図のようであり、各温度処理区ともに酸性精練液中においては塩基性精練液におけるよりも安定であり、精練温度の上昇は酸、塩基のいずれの精練液中においてもアセテート系のけん化を促進するようであるが、第 1 りん酸カリ溶液で処理するときは 90°C の温度下においても著しく高いけん化抵抗性を示し、第 2 表を通じてみると、一般

第 2 表 酸、塩基処理アセテート系の酢化度

処理区(°C)	薬剂									
	塩酸	硫酸	りん酸	酢酸	しゅう酸	第 1 りん酸カリ	苛性ソーダ	炭酸ソーダ	石けん	
60	54.45	54.58	54.93	54.60	54.45	54.95	*	53.87	54.72	
70	54.32	54.51	//	54.58	54.43	54.94		51.62	54.17	
80	54.19	54.26	54.92	54.52	54.36	54.92				
90	54.04	54.06	54.59	54.51	54.17	54.85				

注 \* 苛性ソーダ溶液でけん化した場合はアセトンに不溶性となり、処理後の糸量は原重量の 61.69% に減量することより、大体完全けん化したものと推測される。

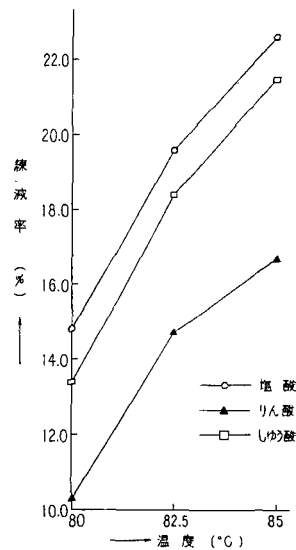
の有機エステル類のけん化促進条件とよく一致しているようである。また、酸性精練液で処理したアセテート系の酢化度低下の大小順序は各温度処理区を通じて Hofmeister 順列の逆順列と大体において一致しており、供試酸の膨潤性の大小とアセテート系の酢化度変化との間には、密接な関係があるように思われる。

### (2) 酸性精練液による生糸の精練性

第 3 表 酸精練による生糸の練減率 (%)

処理区(°C)	薬剂			
	塩酸	りん酸	しゅう酸	第 1 りん酸カリ
80	14.8	10.3	13.4	
82.5	19.6	14.7	18.4	
85	22.6	16.7	21.5	2.2

供試の酸性精練液により、生糸を精練したときの練減率は第 3 表並びに第 3 図のようであり、塩酸の生糸精練性は各温度処理区を通じて供試酸中最も大きく、しゅう酸、りん酸がこれに次ぎ、精練温度が上昇するにしたがって各酸とも生糸の精練性を高め、この実験におけるような 80~85°C の温度のもとにおいても、供試酸の生糸精練性は Hofmeister の順列の逆順列と大体にお



第 3 図 酸精練生糸の練減率と精練温度との関係

いて一致しているようである。

(3) アセテート糸の共存下における生糸の精練性

a) 精練液組成の影響 組成を異にした酸性精練液により、生糸及びアセテート糸を同浴で精練したときの生糸の練減率及びアセテート糸の酢化度は第4表並びに第4.1, 4.2図に示すようであり、塩酸と第1りん酸カリとの混合精練液においては、第1りん酸カリの混合割合が増加するにしたがって、生糸の練減率は減少し、アセテート糸のけん化性は次第に抑制されてくるが、精練温度が上昇するにしたがっていずれの供試精練液も生糸の精練性を高めると同時にアセテート糸のけん化性をも促進するようである。

これに反して、りん酸と第1りん酸カリとの混合精練液によるときは、生糸の練減率は塩酸と第1りん酸カリとの混合精練液で精練した場合に比較してその値は小さいけれどもやや急激に減少する傾向のようであるが、アセテート糸の酢化度についてみると、本実験の範囲では第1りん酸カリの混合割合の多少、精練温度の高低にかかわらずいずれの温度処理区の酢化度も54.90%前後のかなり高い値を示していることから、この実験のように精練時間が2時間程度の間では、第1りん酸カリの混合割合の多少、精練温度の高低がアセテート糸のけん化性に及ぼす影響は僅少のように思われる。

b) 精練時間の影響 供試の酸性精練液により、生糸及びアセテート糸を同浴で長時間精練したときの生糸の練減率及びアセテート糸の酢化度は第5表並びに第5.1, 5.2図の

第4表 精練液組成の影響

(1) 塩酸+第1りん酸カリ

HCl/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> pH	4/1		2/1		1/1		1/2	
	練減率, 酢化度(%)		練減率, 酢化度		練減率, 酢化度		練減率, 酢化度	
1.6			1.7		1.8		2.1	
処理区(°C)	練減率	酢化度	練減率	酢化度	練減率	酢化度	練減率	酢化度
82.5	18.6	54.63	18.4	54.68	18.1	54.82	17.3	54.87
85	21.6	54.50	20.8	54.61	19.6	54.71	18.6	54.81

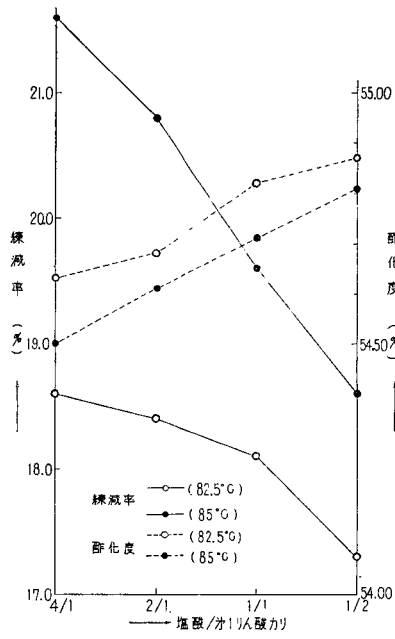
注 pH 測定温度 18°C

(2) りん酸+第1りん酸カリ

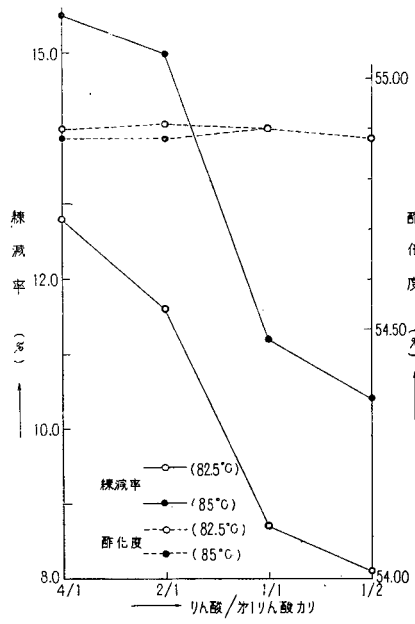
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> pH	4/1		2/1		1/1		1/2	
	練減率, 酢化度(%)		練減率, 酢化度		練減率, 酢化度		練減率, 酢化度	
2.5			2.6		2.8		2.9	
処理区(°C)	練減率	酢化度	練減率	酢化度	練減率	酢化度	練減率	酢化度
82.5	12.8	54.90	11.6	54.91	8.7	54.90	8.1	54.88
85	15.5	54.88	15.0	54.88	11.2	54.88	10.4	54.88

注 pH 測定温度 19°C





第4.1図 精練液の組成と練減率, 酢化度との関係



第4.2図 精練液の組成と練減率, 酢化度との関係

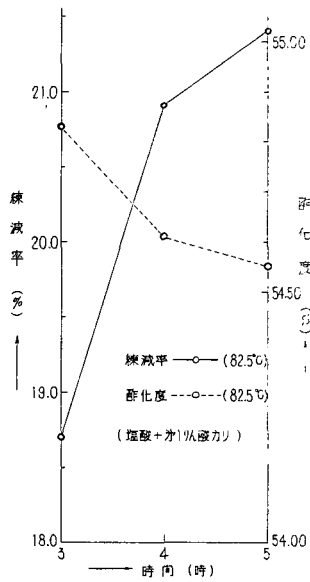
第5表 精練時間の影響

(1) 塩酸+第1りん酸カリ

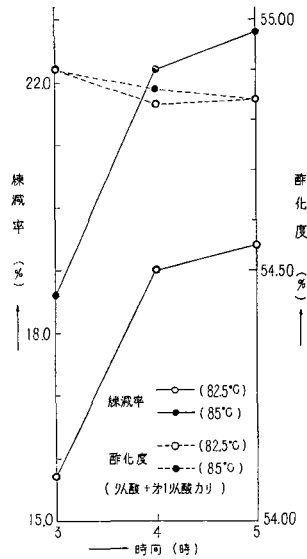
精練温度 (°C)	82.5		
精練時間 (時)	3	4	5
練減率 (%)	18.7	20.9	21.4
酢化度 (%)	54.83	54.61	54.55

(2) りん酸+第1りん酸カリ

精練温度 (°C)	82.5			85		
精練時間 (時)	3	4	5	3	4	5
練減率 (%)	15.7	19.0	19.4	18.6	22.2	22.8
酢化度 (%)	54.90	54.83	54.84	54.90	54.86	54.84



第 5.1 図 精練時間と練減率、  
酢化度との関係



第 5.2 図 精練時間と練減率、  
酢化度との関係

ようであり、塩酸と第1りん酸カリとの混合精練液で 82.5°C のもとに長時間精練するときは、精練時間が経過するにしたがって、生糸の練減率は増加するが、アセテート糸の酢化度は、精練時間 4 時間後には著しく低下し、それ以後は比較的少しずつ低下していくようである〔精練温度の上昇による酢化度低下の様子は、既述の第 4 表 (1) において精練温度が上昇するにしたがって、酢化度は低温時におけるときより一段と低下する傾向から推測して、この実験においても 82.5°C におけるときよりも一段と低下し、その傾向は 82.5°C の場合と大体同様であろうと思われたので、85°C のときの実験は行なわなかった〕。

しかるに、りん酸と第1りん酸カリとの混合精練液によるときは精練時間の経過にしたがって、また精練温度の上昇に応じて生糸の練減率はやや過精練気味の程度にまで増加するにもかかわらず、アセテート糸の酢化度は、精練時間の経過にしたがって両温度処理区ともほぼ近似した傾向で精練時間 4 時間後には、塩酸と第1りん酸カリとの混合精練液におけるときほどではないが、やや大きく低下し、それ以後はわずかながら低下していくようである。

## 総 括

アセテート糸の共存下における生糸の精練方法を確立するため、生糸の精練に用いられ

る薬剤の種類、使用量、精練温度並びに精練時間が生糸の練減率、アセテート糸の酢化度に及ぼす影響を検討し、次の結果をえた。

1. アセテート糸の酢化度は、酸性精練液中においては塩基性精練液におけるよりも安定のようであり、精練温度の上昇は酸、塩基のいずれの精練液によってもアセテート糸のけん化を促進する。また、酸の膨潤性の大小とアセテート糸のけん化性との間には、密接な関係がある。

2. 供試酸の生糸精練性は精練温度の上昇にしたがって増加し、80~85°Cの温度下においても Hofmeister 順列の逆順列に大体したがっている。

3. 塩酸と第1りん酸カリとの混合精練液により、生糸及びアセテート糸を精練するときは、第1りん酸カリの混合割合が増加するにしたがって、アセテート糸のけん化性は抑制され、生糸の練減率は減少し、精練温度の上昇は生糸の精練性、アセテート糸のけん化性をともに促進するが、りん酸と第1りん酸カリとの混合精練液によるときは、生糸の精練性は塩酸と第1りん酸カリとの混合精練液におけるときよりはかなり低く、やや急激に減少する傾向であるが、アセテート糸の酢化度はいずれの温度処理区も 54.90% 前後で、2 時間程度の精練では、その低下度は僅少である。

4. 塩酸と第1りん酸カリとの混合割合が 1:2 の精練液により、生糸とアセテート糸を同浴で長時間精練するときは、精練時間の経過にしたがって生糸の練減率は増加するが、同時にアセテート糸の酢化度も著しく低下する。しかし、りん酸と第1りん酸カリとの混合割合が 4:1 の精練液によるときは、精練時間の経過、精練温度の上昇に応じて生糸の練減率は著しく増加するにもかかわらず、アセテート糸のけん化性はかなり抑制される。

#### 参 考 文 献

- 1) 平塚英吉、皆川 基 1962. 蚕研集報 (10): 121~123.
- 2) 猪又正雄・斎藤保司 1961. 蚕糸研究 (37): 136.
- 3) 岩倉義男・滝川昌彦・上田一郎 1957. 織学誌 (13): 20~23.
- 4) 金子元四郎・島川勝治 1955. 帝人タイムス. 25 (8): 9.
- 5) 成田時治 1955. 化学繊維の性能とその応用 (至文堂): 233~239.
- 6) 岡 勲太郎・宗像英二・和田野 基 1959. a. 化学繊維 (丸善): 450.
- 7) ———— 1959. b. ———— (—): 311.
- 8) 桜田一郎・坂口康義 1957. 織学誌 (13): 367~370.
- 9) 田中隆吉・瀬古一光 1953. 織学誌 (9): 127~132.