(昭和30年7月23日受理)

人造繊維のアルカリ処理による内部構造の変化

繊維工業試験所 万 木 正

CHANGE IN FIBRE STRUCTURE OF REGENERATED CELLULOSE FIBRES BY TREATMENT WITH CAUSTIC SODA SOLUTIONS.

By Tadashi Yurugi

(The Textile Research Institute of Japan, 4 Sawatari, Kanagawa, Yokohama, Japan.)

Changes in fibre structure of regenerated cellulose fibres such as degree of crystallinity and lateral order and cross-sectional shape, by treatment with aqueous alkali of various concentrations have been investigated experimentally.

Rayons of two types were used and compared; fibre S, ordinary viscose rayon having irregular section and non-uniform distribution of lateral order, Fibre X, special viscose rayon having uniform round section and uniform single-peak lateral order distribution.

Both fibers showed increases in crystallinity, after swelling and deswelling, but the magnitude of the change in low ordered fibre (S) was much greater. The skin effect of this fibre disappeared and the distribution of lateral order shifted to highly ordered level and showed similar curve to that of Fibre X.

Changes in physical properties of fibres by swelling treatment were also observed, and discussed on the relation between fibre structures and mechanical properties. It was concluded that physical properties of Fibre X are closely associated with crystallinity and orientation, whereas those of Fibre S are much more markedly effected by the skin-core structure. (Received 23. 7. 1955)

緒 言

再生繊維素繊維をアルカリで処理すると、その膨潤作用により天然繊維素繊維の場合とは反対に結晶性が向上することが、前田¹⁾ Hermans²⁾ Rosevear³⁾ 等によって観察されている。この現象について詳細な研究を行い、結晶領域の大きさ、安定性すなわち結晶性配列度 (Lateral Order) の分布状態の変化、さらに繊維組織構造の変化等につき、2, 3 の知見を得たのでその結果を報告する。

実験および考察

1. 実験試料

筆者⁴⁾ はまえに種々の人造繊維の表皮層を Elöd⁵⁾ の考案した不均一酢酸化剥皮法で取り除き、剥皮前後の Lateral Order の分布曲線を比較し、人造繊維は一般に結晶性の高い中心部と、結晶性の劣る表皮層からなること、その結果は必ずしもメタクロマジーによる顕微鏡観察の結果とは一致せず、内外層 Lateral

Order 分布のほぼ同一の繊維は、紡糸過程において、凝固と延伸を別個に行わせる場合に限り得られることを明らかにした。本研究試料には、内外構造差の著しい Müller 浴による市販人造繊維(S)と、内外均一構造と考えられる試製ザンテート紡糸繊維⁶⁾ (X)を使用した。両繊維の主要な物理的性質はつぎの通りである。

第1表 試料繊維の物理的性質

試 料	S	X
繊 度 (d)	1.48	2.87
乾 強 度 (g/d)	2.77	3.03
湿 強 度 (g/d)	1.92	2.21
湿 乾 強 比 (%)	69.2	72.6
乾 伸 度 (%)	16.1	5.8
湿 伸 度 (%)	24.8	6.1

2. アルカリ処理による微結晶構造の変化

アルカリ処理の効果は、アルカリの濃度、処理温度、処理時間および繊維の緊張の有無等によって異なるが、

本報においては、アルカリ濃度のみを変化させ、他の条件はすべて同一にし、無緊張状態で処理した場合の結果を述べる。すなわち風乾試料を約 50 倍量の 30°C の 2~8% 苛性ソーダ溶液中に 5 分間浸漬、水洗後 1% 酢酸に 5 分間浸漬、ついで水洗、風乾した。各処理試料は酸加水分解・アルカリ分別溶解法^{4),7)}により、その Lateral Order の分布状態を求めた。第 1 図は実験結果に基づく推定分布曲線を示したものである。

(図中の数字は処理液 NaOH の濃度(%)を示す) 第 2 表には、前報⁴⁾同様、加水分解残渣の 8% 苛性ソーダ不溶部分を高結晶性領域として示した。

実験の結果、両繊維ともにアルカリの濃度の増加に

Fig. 1 Tentative Lateral Order Distribution Curves.
0: Original Fibre, 2, 4, 6, 8: Alkali-treated Fibre.

第 2 表 アルカリ処理繊維の高結晶性領域量

処理液 NaOH 濃度 (%)	S-繊維	X-繊維
原 織 維	21.4	47.0
2	22.7	47.6
4	38.0	57.2
6	59.2	64.9
8	60.8	72.3

伴い結晶領域の著しい拡大が認められる。しかしもとと高結晶性である X 繊維の変化は S 繊維に比して少ない。これは処理前すでに相当安定な凝集状態にあるためと思われる。また第 1 図の分布曲線の形の変化も両繊維で著しく異なり、処理前に見られる相違は、処理剤のアルカリ濃度の増加とともに少なくなり、S 繊維も X 繊維の形に次第に近づく。これは後述する断面組織構造の変化に関連するものと思われる。

3. アルカリ処理による機械的性質の変化

前項の実験で得た各処理試料の主要な機械的性質を測定し、第 3, 4 表に示した。

実験の結果、アルカリ処理による微細構造の変化は、機械的性質にも反映したものと思われ、著しい変化が観察される。その変化も両繊維間に基だしい相違がある。まず普通の人造繊維(S)について見ると、処理剤アルカリ濃度の増加とともに強度、ヤング率の低下、伸度の増大、湿乾強度比の減少が認められる。この変化は、とくにアルカリ濃度 4~6% 間で急激に起り、第 1 図の Lateral Order 分布曲線の形の変わる濃度と

第 3 表 アルカリ処理による物理的性質の変化 (市販人造繊維 S)

処理液 NaOH 濃度 (%)	織 度 (d)	乾 強 度 (g/d)	湿 強 度 (g/d)	湿乾強比 (%)	乾 伸 度 (%)	湿 伸 度 (%)	ヤング率 (kg/mm ²)
原 織 維	1.48	2.77	1.92	69	16.1	24.8	680
2	1.50	2.59	1.27	49	19.2	22.0	660
4	1.54	2.40	1.20	50	24.2	25.0	570
6	1.58	1.81	0.80	44	31.7	32.1	530
8	1.60	1.49	0.71	48	36.7	43.9	390

第 4 表 アルカリ処理による物理的性質の変化 (ザンテート法人造繊維 X)

処理液 NaOH 濃度 (%)	織 度 (d)	乾 強 度 (g/d)	湿 強 度 (g/d)	湿乾強比 (%)	乾 伸 度 (%)	湿 伸 度 (%)	ヤング率 (kg/mm ²)
原 織 維	2.87	3.03	2.21	72.6	5.8	6.1	1640
2	2.98	2.95	1.94	65.7	6.0	6.9	1780
4	3.16	2.72	2.15	79.1	9.6	10.2	1540
6	3.25	2.64	2.41	91.3	9.3	19.1	1200
8	3.49	1.98	1.56	78.7	12.5	18.1	970

一致していることは興味のある結果である。

つぎに均一構造の繊維(X)について見ると、アルカリ濃度の増加に伴って、伸度の増大、ヤング率の低下している処はS繊維と同様であるが、強度の変化については全く趣が異なり、乾燥強度の低下もS繊維に比して少なく、湿潤強度は6% NaOH までほとんど変化なく、したがって湿乾強度比は著るしく増大している。8% NaOH 処理によりはじめて湿潤強度、湿乾強度比が低下している。この繊維は織度が著るしく増大し、アルカリ処理により収縮したことがわかる。S繊維においては、ほとんど織度の変化は認められない。X繊維は内外層とともに配列性極めて高く、膨潤、脱膨潤により容易に収縮し得るものと思われる。この繊維の機械的性質の変化、ヤング率の低下、伸度の増大、湿乾強度比の増大等は、結晶性の向上と配列性の低下の両効果として期待される結果である。適当なアルカリ濃度をえらべば、これらの効果は繊維の機械的性質の向上に著るしく寄与し、本実験においても、強度、伸度いずれも比較的高くしかも湿乾強度比約90%のものが得られている。これに反しS繊維においては、その著大な結晶化も何等繊維性能の向上に役立っていないものと思われる。

4. アルカリ処理による断面組織構造の変化

断面組織構造差の大きい繊維(S)につき、アルカリ処理によるその変化を観察した。

まず、前実験の各処理試料をダイレクト・スカーレットで染色し、断面を顕微鏡で観察した。その結果

Fig.2 Tentative Structural Difference between Skin + Core in Regenerated Cellulose Fibres. S; Original Fibre, 27.0% Removed. M; Mercerized Fibre, 25.8% Removed. (——Skin, - - - - -Core)

NaOH 4%までの処理試料にはほとんど変化が認められないが、6%以上の処理を受けたものは全く異なり、いわゆるスキン層は消失、断面は一様に染色され、輪廓も多少凹凸が減少していることが認められた(図略)。なお詳細な知見を得るため、S繊維を6%NaOHで20°Cにおいて5分間処理したもの(Mとする)につき、不均一酢酸化法で表皮層を取り除き、剥皮部分(スキン層)および残存部分(中心部)のLateral Orderの分布曲線を求めた。第2図に原繊維の結果とともに示した。また両繊維のスキン層、中心部の高結晶性領域量を第5表に示した。

第5表 スキン層、中心部の高結晶性領域量

試料	原繊維(S)		アルカリ処理繊維(M)	
	スキン層	中心部	スキン層	中心部
高結晶性領域量(%)	10.4	25.5	65.9	62.8
剥皮量(%)	27.0		25.8	

この実験結果からも、断面構造に著るしい変化が起こったことがわかる。アルカリの膨潤作用により組織は均一化され、スキン層、中心部のLateral Order分布曲線はほとんど一致している。スキン層、中心層ともに結晶性が向上しているが、結晶性の劣るスキン層の変化は中心部に比して遙かに大きく、処理後の高結晶性領域量はほぼ同じ値を示している。この変化(スキン層の消失)もアルカリ濃度4~6%以上の処理で起り、前実験で知見したLateral Orderの形、および物理的性質の急変する濃度と一致する。スキン層、中心部2層からなる繊維の機械的性質、とくに強度的性質等は主としてスキン層の構造に依存するものと考えられる。したがってアルカリ処理によるスキン層の消滅は繊維の機械的性質に致命的な影響を与え、無配列、無組織状態では結晶性の向上も、強度、耐水性の増加には何等寄与しないものと思われる。

5. アルカリ処理による膨潤性の変化

試料(S)につき、アルカリ処理による機械的性質以外の2, 3の性質の変化を調べ結果を第6表に示した。

膨潤度は20°Cの水中に1時間浸漬後、20分間遠心分離器で脱水し(3000rpm)、残存する水の量を測定した。

$$\text{膨潤度}(\%) = \frac{\text{吸水試料の重量} - \text{絶乾試料の重量}}{\text{絶乾試料の重量}} \times 100$$

次表の値は4回の実験の平均値である。

第6表 アルカリ処理による性質の変化

処理液	NaOH 濃度 (%)	膨潤度 (%)	吸湿量 (%)	染料吸着量 (%)
原	織 維	101	14.5	0.99
	2	104	14.6	1.08
	4	100	14.3	1.20
	6	96	13.2	1.41
	8	92	13.4	1.39

吸湿量は 20°C, RH 65 %の平衡値を求めた。

染料吸着量は Congored 5 %, Na_2SO_4 10 %の染浴 (浴比 100 倍), 温度 (98~100°C) に 30 分間浸漬, 染色し残液を 5 倍にうすめて比色, 吸着量 (繊維に対する %) を求めた。

上表の結果, 膨潤度, 吸湿量はアルカリ処理により減少している。結晶性の向上によるためと思われる。しかし膨潤度の変化は極めて僅かである。染料吸着量は逆に増大している。これらの性質の変化も繊維の組織構造に大きな変化の起るアルカリ濃度 6 %附近を境として著しくなっている。

なお人造繊維織物には水中で甚だしく硬化する性質があり, そのために染色, 仕上げ等の操作を困難とすることがよく知られている。その理由として, 吸水膨潤度が過大であるためと言われている。実験の結果, この水中硬化の現象も 6 %以上の苛性ソーダ処理により除き得ることが認められた。しかし第 6 表の結果からもわかるように, アルカリ処理による膨潤度の変化は極めて僅少であり, この膨潤度の僅かの増加によって水中硬化が起るとは考えられない。勿論大量の水を吸収することもその 1 つの原因であろうが, むしろ断面の形態, 組織構造の不均一性等により大きな原因があるものと推察される。

総 括

1. 2 種の人造繊維, すなわちスキン層, 中心部の

構造差の著しい繊維 (S) と, 内外層均一構造の繊維 (X) を実験試料として, アルカリ膨潤処理による微結晶構造, 断面組織および機械的性質の変化を観察, 両繊維につき比較した。

2. 両繊維ともにアルカリ処理により, 結晶性の向上が認められるが, もともと低結晶性の S 繊維の結晶化はより著しく, とくにスキン層において甚だしい。ある濃度以上の処理を受けた繊維は, スキン層, 中心部の Lateral Order 分布状態はほとんど同一となり, 巨視的にもスキン層は消失することを認めた。

3. アルカリ処理による機械的性質の変化も両繊維に著しい相違があり, X 繊維においては, 伸度の増大, 耐水性の向上が認められるが, S 繊維においては, 強度, 耐水性は一方的に低下し, 結晶性向上の寄与は全く認められない。S 繊維の性質の変化は主としてスキン層の消失に原因するものと推察した。

文 献

- 1) 前田, 本誌, 4, 40 (1948)
- 2) P. H. Hermans, A. Weidinger; *J. Polymer Sci.*, 4, 317 (1949)
- 3) W. E. Rosevear; *Ind. Eng. Chem.*, 44, 168 (1952)
- 4) 著者; 工化投稿中
- 5) E. Elöd, H. G. Fröhlich; *Text. Res. J.*, 18, 487 (1948)
- 6) 著者; 織工試報, 28, 34 (1954)
- 7) 著者; 工化, 58, 27 (1955)

附記 本研究を行うにあたり御指導, 御鞭撻を賜わった当所, 成田所長, 生駒部長に感謝の意を表する。なお繊維の物理的性質の測定に協力された古木啓子嬢に対しても感謝する。