(昭和34年1月29日受理)

ビスコースの繊維形成機構について (I)(II)

第1報 ビスコースの内部構造について

日本レイヨン株式会社
総合研究所 小松直二・大野林蔵・野中茂男

第2報 繊維素ゼンテートゲルの内部構造について

日本レイヨン株式会社
総合研究所 小松直二・大野林蔵

STUDY ON SPINNING MECHANISM OF VISCOSE (I) (II)

(I) INTERNAL STRUCTURE OF VISCOSE

By Naoji Komatsu, Rinzo Ono and Shigeo Nonaka

(Nippon Rayon Co. Ltd., Research Institute, Uji, Kyoto, Japan)

In order to investigate the internal structure of viscose as a basic study on spinning mechanism of viscose, the structural viscosity was measured by varying the amount of the consumed carbon disulfide to make viscose, cellulose concentration, total alkali concentration in viscose and the degree of polymerization of cellulose. The internal structure of viscose should be considered rather as a concentrated solution of polymer than as a polyelectrolyte solution of cellulose xanthate molecule in our experiments.

In this report the effects of the factors, influencing upon the character of polyelectrolyte, such as the amount of the consumed carbon disulfide and ripening standard, on the internal structure of viscose are regarded as of secondary significance. It became clear in our studies that the factors influencing on the character of the concentrated solution, i.e. total alkali concentration, cellulose concentration and the degree of polymerization influencing on the interaction of polymer-chain, changed the internal structure of viscose.

(II) INTERNAL STRUCTURE OF CELLULOSE XANTHATE GEL

By Naoji Komatsu and Rinzo Ono

(Nippon Rayon Co. Ltd., Research Institute, Uji, Kyoto, Japan)

In order to investigate the mechanism producing fiber from viscose, the internal structure of the cellulose xanthate gel obtained from several viscoses different in internal structure by using two coagulation agents independently was investigated by means of stress-strain curve, %-orientation-strain curve, stress relaxation, %-orientation relaxation and elastic part of deformation. It is conclusive that the internal structure of the cellulose xanthate gel is influenced by that of viscose, however, the nature of the cellulose xanthate gel such as the strength of the junction point of the network structure, the low distance order of molecules considered to be grown from the junction points is determined by a system of coagulation.

(Received January 29, 1959)

第1報 ビスコースの内部構造について

1. 緒 言

われわれはビスコースの繊維形成機構についての一連の研究に着手したが、ビスコースが繊維を形成する際の機構は非常に複雑であり、数多くの条件によつて左右される。そのうちもつとも基本的な因子は、紡糸過程のごく初期に形成される繊維素分子鎖の網目構造であり、こ

の一次的な繊維の微細構造は、もとのビスコース内に存在していた内部構造と密接な関係があると考えられる。したがって、ビスコースの内部構造の検討は、ビスコースの繊維形成機構の基本的課題と考え、本研究の最初に取りあげた。

これらビスコースの内部構造は繊維素分子内あるいは分子間の機械的もつれ、およびその他分子鎖間に働く種

々の相互作用によっている。それゆえに、これらの構造にせん断応力を加えて構造を破壊し、あるいは分子の流動方向への配向を向上せしめたときに生じる粘度低下、すなわち構造粘性を知ることにより内部構造の一端をうかがい知ることができると考えて以下の実験を行なった。

2. 実験方法

1) 試料の調製

第1表に示すごとき条件にてビスコースを作って試料とした。ビスコース製造に使用した二硫化炭素量、ビスコース組成、重合度はその都度記することにする。

第1表 ビスコース製造条件

パルプ	亜硫酸パルプ
浸せき	18.5% NaOH 20°C 1時間30分
粉砕	20~23°C 1時間30分
老成温度	23°C
硫化反応	30°C 4時間
溶解	20°C 2時間(実験用溶解機)
口過	金巾2枚 ネル1枚 2回口過
熟成温度	20°C

2) 構造粘性測定

構造粘性は Maron-Krieger-Sisko 型粘度計¹⁾を用いて $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ にてせん断応力 $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^2 \text{ dynes/cm}^2$ の範囲にわたって測定した。構造粘性の表示法としては Maron-Krieger により非ニュートン流に関して誘導されたせん断応力とせん断速度との関係式²⁾

$$\frac{f(S_m)}{S_m} = \phi_a \left(1 + \frac{1}{4} \Delta S_m \right) \quad \dots (1)$$

$$\Delta S_m = \frac{d \log \phi_a}{d \log S_m}$$

ϕ_a : 見掛けの流動度

S_m : 器壁におけるせん断応力

$f(S_m)$: " せん断速度

の内、非ニュートン補正項 ΔS_m を構造粘性の尺度とした。溶液中の内部構造を検討するためには広いせん断応力範囲にわたって測定を行い、完全な流動曲線を求めて比較すべきであるが、ビスコースにおいては完全な流動曲線をうるためには非常に大きいせん断応力を必要とするため、この粘度計では完全な流動曲線をえることができなかった。しかし前述のせん断応力範囲での流動曲線を比較検討することにより、低せん断領域での構造粘性よりビスコースの内部構造の一端をうかがい知ることができると考え、 $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^2 \text{ dynes/cm}^2$ のせん断応力範囲内での ΔS_m を以下比較検討することとした。なお ΔS_m はせん断応力により変化するが、われわれの実験条件内においては一定であった。

3. 実験結果ならびに考察

1) ビスコースの熟成度ならびに二硫化炭素使用量の影響

ビスコースの製造に際して溶液の内部構造を決定する因子として数多くのことが考えられるが、まずビスコースの熟成度がいかに影響するかを検討した。

種々の条件で作ったビスコースを塩化アンモン価 15.0 ~ 6.0 の範囲まで熟成してその都度 ΔS_m を測定したところ、 ΔS_m は熟成の進行とともに若干上昇した。たとえば繊維素重合度 360、二硫化炭素使用量 50%/α-セルロース、ビスコース中の繊維素濃度 8.0%、全アルカリ濃度 6.0% のビスコースについて図示すると第1図のごとくである。つぎに副生成物による塩類効果を除くため、アニオン交換樹脂(ローマンドハース社製アンパライト IRA 410)にて熟成中、その都度精製して構造粘性を測定したところ、第1図点線のごとくなり、精製、未精製ビスコースともに熟成度に対して同じような挙動を示し、また同一熟成度における ΔS_m も大差なかった。

Fig. 1 Ripening standard dependency of ΔS_m for non- and purified viscose.

つぎに硫化反応時の二硫化炭素使用量の影響を検討した。すなわち二硫化炭素使用量を 35~80%/α-セルロースに変化して繊維素重合度 360、ビスコース中の繊維素濃度 8.0%、全アルカリ濃度 6.0% のビスコースを作り塩化アンモン価 10.0 にて ΔS_m を測定した。その結果を第2図に示す。図よりわかるごとく、二硫化炭素使用量の ΔS_m への影響は非常にわずかであった。

以上2つの実験結果よりこの程度の実験範囲内では熟成度、 η -値、あるいは二硫化炭素使用量の変化による ΔS_m の変化は、未精製、精製ビスコースともに以下に述べるような他の因子によるものと比較してそれほど本質的なものとは考えられなかった。これは次項にて述べるごとくビスコース中の全アルカリ濃度が十分に高いため

Fig. 2 Amount of carbon disulfide dependence on ΔS_m .

一般高分子電解質とくに、その希薄溶液の性質を特性づける繊維素ゼンテートの高分子電解質としての性質があらわれないためと考えられる。しかし以下の実験においては一応二硫化炭素使用量 50%/α-セルロース、熟成度(塩化アンモン価) 10.0 ± 0.2 のビスコースで測定した。

2) ビスコース中の全アルカリ濃度の影響

全アルカリ濃度を 4.0~10.0% に変化して、繊維素重合度 360、ビスコース中の繊維素濃度 8.0% のビスコースを作り構造粘性を測定した。第3図に示すごとく ΔS_m は全アルカリ濃度の上昇につれて低下した。他方落球粘度は第4図のごとく全アルカリ濃度 8.0% 付近で最低値を取り、10.0% に至ると再び上昇するような傾向を示した。しかし落球粘度をおおの溶媒粘度で割って相対粘度で示すと第5図のごとく、全アルカリ濃度 8.0% と 10.0% の相対粘度は大差なかった。

前述のごとくこの程度の高いアルカリ濃度においては繊維素ゼンテートの高分子電解質としての性質は考慮しなくてもよいと思われるので、全アルカリ濃度の上昇にともなう ΔS_m の低下は、高分子濃厚溶液の内部構造を決定する高分子鎖間の相互作用が全アルカリ濃度の上昇

Fig. 3 Total alkali concentration dependence on ΔS_m .

によって低下したためと考えるのが妥当と思われる。

3) ビスコース中の繊維素濃度ならびに重合度の影響

繊維素濃度を 4.0~10.0% に変化して、繊維素重合度

Fig. 4 Total alkali concentration dependence on falling ball viscosity.

Fig. 5 Total alkali concentration dependence on relative viscosity.

Fig. 6 Cellulose concentration dependency on ΔS_m .

330, 全アルカリ濃度 6.0% のビスコースを作り ΔS_m ならびに落球粘度を測定した。その結果を第 6 図に示す。

また重合度の影響を検討するため繊維素重合度を变化して、ビスコース中の全アルカリ濃度 6.0%, 繊維素濃度 8.0% または 6.0% のビスコースを作り, ΔS_m ならびに落球粘度を測定した。その結果を第 7 図に示す。

Fig. 7 Degree of polymerization dependency on ΔS_m .

繊維素濃度を变化した場合には落球粘度は繊維素濃度が 8.0~10.0% になるにしたがい急激に上昇するが、構造粘性は単調に上昇するのみであった。一方、繊維素重合度を变化した場合には落球粘度ならびに構造粘性は両者とも高重合度部分において重合度の上昇につれて急激に上昇した。したがってかりに繊維素濃度と重合度を变化して落球粘度のほぼ等しいビスコースを作った場合、つねに繊維素濃度が小であっても、重合度の大なるビスコースの方が構造粘性が大きい。この例を示すと第 2 表のごとくである。

第 2 表 同一落球粘度で繊維素濃度ならびに重合度の異なるビスコースの構造粘性

落球粘度 (Poise)	繊維素 重合度	ビスコース中の		ΔS_m
		繊維素濃度 (%)	全アルカリ 濃度 (%)	
52.8	260	8.0	6.0	0.041
50.5	360	6.6	6.0	0.076
304.0	360	9.2	6.0	0.102
299.3	395	8.0	6.0	0.135

このように繊維素重合度を变化する場合には高重合度部分において構造粘性の著しい上昇が認められるが、このことはつぎのような実験でも立証しうる。すなわち繊維素濃度 6.0%, 全アルカリ濃度 6.0% で繊維素重合度 240 ならびに 450 のビスコースを作り、種々の割合に混合し高重合度ビスコースの混合率または重量平均重合度

に関して ΔS_m を示すと第 8 図実線のごとくなる。比較のために老成時間を変えて重合度を变化した場合 (第 7 図中繊維素濃度 6.0%) を示すと点線のごとくである。今 2 つの曲線を比較すると、低重合度ビスコースに少量の高重合度ビスコースが混合した場合の方が、高重合度ビスコースに少量の低重合度ビスコースが入った場合より ΔS_m におよぼす影響は非常に大きかった。

Fig. 8 High D.P. viscose content dependency on ΔS_m .

せん断応力の増加につれて粘度が低下する原因が溶液中の分子の配列のためか、あるいは網目構造の破壊のためか、あるいはまた別な理由によるかは本実験で判断することはできないが、この測定条件の範囲内では繊維素の高重合度部分が構造粘性に非常に大きな影響をおよぼすものと考えられる。

4. 総 括

ビスコースよりの紡糸機構解明の基本的課題としてビスコース中の内部構造を検討するため、二硫化炭素使用量、熟成度、ビスコース中の繊維素濃度または重合度、あるいは全アルカリ濃度を变化してその構造粘性を測定した。われわれの実験は限られたせん断応力範囲のためビスコースの正確な内部構造の解明はできなかったが、 $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^2$ dynes/cm² のせん断応力範囲内で表われるビスコースの内部構造は、繊維素ゼンテート分子の高分子電解質としての特性よりもビスコースが高分子濃厚溶液であるということが支配的に決定していると考えべきである。すなわち高分子電解質的特性を変化させるような因子、たとえば二硫化炭素使用量、熟成度などの内部構造におよぼす影響はこの実験範囲内では二次的なもので、濃厚溶液中の分子鎖間の相互作用を左右する全アルカリ濃度および繊維素濃度とくに分子鎖の分布を決定する繊維素重合度がビスコースの内部構造を大きく左右することが明らかとなった。

(日本化学会第 11 年会講演)

本実験にあたり御指導いただいた当社高松勇治郎常務取締役、野田清之助取締役役に深謝するとともに、実験に協力いただいた大津 守君に深謝する。

第 2 報 繊維素ザンテートゲルの内部構造について

1. 緒 言

ビスコースが繊維を形成するときの機構は非常に複雑であり、数多くの条件によって左右されるが、もっとも基本的な因子は紡糸過程のごく初期に形成される繊維素分子鎖の網目構造であり、この一次的な繊維の微細構造はもとのビスコース内に存在していた内部構造と凝固液の性質とに密接な関係があると考えられる。

そこで前報でえた知見をもととし、溶解状態の異なる数種類のビスコースを 2 種類の凝固剤でザンテートフィラメントを作り、凝固直後の膨潤系の性質を検討することにより、紡糸過程における繊維素分子鎖の網目構造形成の一端を知ることができると考えて実験を行なった。

2. 実験方法

(1) 試料の調製

ビスコースより P. H. Hermans¹⁾の方法に準じて等方性 NH₄-ザンテートフィラメントを作り、これを基本として等方性 Zn-ザンテートフィラメントを作って実験に使用した。

第 1 表 ビスコース製造条件

ビスコース No.	繊維素の平均重量割合	二硫化炭素使用量 %/α-cellulose	ビスコース組成		構造粘性 ΔS _m *
			繊維素濃度 (%)	全アルカリ濃度 (%)	
1	350	34	8.2	6.2	0.076
2			6.0	6.2	0.064
3	450	34	8.2	6.2	0.140
4			6.0	6.2	0.093

* 第 1 報参照のこと

等方性 NH₄-ザンテートフィラメントは、亜硫酸パルプより普通法にしたがい第 1 表に示すように繊維素重合度ならびにビスコース中の繊維素濃度の異なる 4 種のビスコースを作り、二色性測定のため、それぞれに染料として Chlorazol Sky Blue F. F. をビスコースに対して 1×10⁻³% 添加し 20°C にて熟成した。このビスコースを塩化アンモン価 10.0 ± 0.3 の熟成度でガラスノズルより 10°C 比重 1.084 の硫酸溶液中に噴出し、30 分間反応させ等方性 NH₄-ザンテートフィラメント (以下 X-糸と省略) をえた。次に X-糸を 10°C 0.1 mol/l の硫酸亜鉛

文 献

- 1) S. H. Maron, I. M. Kriegen; *J. Appl. Phys.*, 25, 971 (1954)
- 2) I. M. Krieger, S. H. Maron; *ibid* 23, 147(1952)

溶液に浸し、4 時間反応せしめて等方性 Zn-ザンテートフィラメント (以下 X-Z 糸と省略) をえた。

(2) 二色性ならびに応力緩和

偏光顕微鏡のもとで試料を 11%/sec の延伸速度で延伸し、固定後一定時間ごとに応力を抵抗線歪型で測定し同時に二色性も測定した。二色性による配向度については光電子増倍管で、繊維軸方向および直角方向に振動する光を使ったときにえた吸光係数 $D_{//}$, $D_{\perp}$ を測定し、配向度 f_D は

$$f_D = \frac{100(D_{//}D_{\perp}-1)}{D_{//}D_{\perp}+2} (\%) \quad \cdots (1)$$

で表わした。

なお、測定はすべて 20 ± 0.1°C で行い浸液は約 15% ブチルステアレートと約 85% トリクレアジールフオスフェイトを適当に混合し、試料の屈折率と一致させて用いた。

(3) 弾性回復量

長さ l_1 の等方性ザンテートフィラメントをそれぞれ 20°C の凝固浴中で 11%/sec. の延伸速度で長さ l_2 まで延伸し、3 分間放置後弛緩した場合 l_3 の長さになったとすると、弾性回復量 ε は

$$\varepsilon = \frac{l_2 - l_3}{l_2 - l_1} \quad \cdots (2)$$

で表わした。

(4) 延 伸 率

一般に糸の延伸率は

$$V_2 = l_2/l_1 \text{ または } V_3 = l_3/l_1 \quad \cdots (3)$$

で表わされるが、ここで延伸と同時にもし膨潤変化がともなうならばこれを考慮する必要がある。なぜなら膨潤度の変化そのものも物体の長さの変化をとともなうからである。本実験においても延伸により膨潤度の変化をとともなうから、最初ならびに最後の長さを全く同一の膨潤度に関係づけた延伸率を用いるのが合理的と考え、P. H. Hermans により提案された延伸率²⁾

$$V_t = V_2/\lambda \times q_1^{1/3} \quad \cdots (4)$$

ただし $\lambda = l_2/l_1$

q_1 : 延伸前の等方性糸の膨潤度

l_t : l_2 なる糸を絶乾状態にしたときの長さをを用いた。