報 文

(昭和34年3月2日受理)

ビスコースの凝固機構——特に脱水収縮に伴なう compression による配向効果について

京都大学農学部 中 井 章 能
農芸化学教室

THE COURSE OF FIBRE FORMATION FROM VISCOSE —ORIENTING EFFECT OF COMPRESSION CAUSED BY SHRINKAGE DURING THE PROCESS OF COAGULATION—

By Akiyoshi Nakai

(Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture,
Kyoto University, Kyoto, Japan)

Optical behaviours of cross sections of model "fresh" cellulose filaments, coagulated freely with various compositions of the bath, were examined with a polarizing microscope and the orienting effects of compression caused by shrinkage during coagulation are discussed.

The orienting effects of compression are distinctly dependent on the composition of the coagulating bath and, consequently, on the course of coagulation. The more strongly gelatination takes place before regeneration, the less the orienting effect show up. Then the orienting of compression is exhibited more remarkably in the β -type coagulation, such as those by Na^+ or H^+ , than in the α -type coagulation, such as that by Zn^{++} . When the multilayer structure consisted of the alternative succession of α - and β -layers is formed by the bath similar to Müller bath, the radial gradient in orientation shows an intermittent distribution.

(Received March 2, 1959)

緒 言

前報¹⁾ではビスコースの凝固機構をコロイド化学的な面より吟味して α 組織と β 組織との層状組織の形成過程について推論を試みた。ビスコースの凝固再生過程においてはこのような層状組織の形成と同時に、凝固組織の脱水収縮が起る。この収縮に伴なう osmotic compression の効果は凝固機構を論ずる上に当然考慮されなければならない。

Sisson²⁾ がビスコース繊維の横断面配向性の観察から凝固再生時の compression 効果を始めて論じて以来、Hermans³⁾、堀尾⁴⁾、Preston^{5,6)}、Morehead⁷⁾ あるいは Heyn⁸⁾ らによつて種々の観察や推論が行なわれてきたが、その本質を完全に解明するに至っていない。従来のこれらの諸研究は次の二つの点で十分ではないと思われ

る。

(1) ゲル組織の脱水収縮による compression の配向効果は従来論議されてきた凝固再生過程だけではなく、再生後最初の乾燥過程（いわゆる fresh フィラメントの脱水乾燥）においても認められる。この乾燥過程の compression 効果については次報で説明するが、この効果は無視できないほど大きいものであるだけでなく、繊維形成の上に極めて重要な影響を与えるものである。従来の研究では fresh 繊維の乾燥過程における効果を全く考えないで、乾燥繊維の観察所見を直ちに凝固再生時の osmotic compression 効果に結びつけて論議している。

(2) 従来の研究では凝固再生時の osmotic compression 効果が凝固機構と全く関係なしに論議されている。当然、compression が働くゲル組織がどのような過程を経てどのような機構によつて凝固再生されているか

ということが考えられねばならない。先に明らかにしたように⁹⁾、凝固の行なわれ方によつて凝固時やその後の再生時のゲル組織の脱水収縮の挙動が異なるから、たとえ同じ圧縮力が働いたとしてもその組織の凝固機構によつて圧縮による配向効果は異なつて発揮されるにちがいない。特に凝固機構が異なる組織が交互に形成される層状組織の場合には、このことは非常に重要であろう。

そこで、fresh 繊維の乾燥時の compression 効果を切り離して、凝固再生時の osmotic compression の効果を検討するには、fresh 繊維の光学特性を観察する必要がある。このために、通常紡糸の fresh 繊維の断面切片を調整することは技術的にすこぶるむずかしい。そこで、本報では前報¹⁾の凝固機構の検討に用いた fresh なモデル・フィラメントを試料にして、その断面切片の光学的挙動を偏光観察し、凝固再生過程の osmotic compression の効果を基本的に検討することにした。このような fresh なモデル・フィラメントは比較的太いのでその断面切片の調整はかなり容易であり、断面がほぼ円形に近いので断面形態の不規則化に伴う複雑な効果と切り離して、しかも無緊張状態で凝固再生されているので凝固再生時でのノズル孔壁との摩擦や延伸の影響の介入を避けて、osmotic compression の基本的な効果を求めることができると思う。以下実験、結果の概要を説明する。

実験方法

モデル・フィラメントは前報¹⁾と同様に、fresh なセルロース円筒膜に腸詰状に充填したビスコース円柱体が無緊張状態で凝固再生（温度は 30°C）して作成した。これら fresh フィラメントから厚さ約 0.1 mm の横断並びに縦断の両切片を、埋没剤を用いることなく直接マイクロトームを用いて切断し、水にマウントして、偏光顕微鏡下で観察した。観察方法は次の通り。

(1) Berek コンペンセータを用いて断面切片の各部分のレターデーションを測定、後切片を再度マイクロトームで切断して断面を作り顕微鏡下マイクロメータで試片の厚さを測定した。レターデーション値をはずべて膨潤切片の厚さ 0.10 mm での値として表示した。

(2) 第一列赤色石膏板を直交ニコル間に挿入して断面切片を偏光観察し、断面各部分の干渉色の分布から最大屈折率の方向を求めるとともに、断面における微細なレターデーションの分布状態を観察して、上記 (1) の測定結果と合わせて断面の光学特性を求めた。（第一列赤色石膏板を用いて観察した断面の干渉色をカラー写真で示せば結果が実に判然とするのであるが、本報では単に直交ニコル下の顕微鏡写真にのみとどめる）。

本実験では fresh フィラメントの光学特性を対象にす

る必要上、その切片は水で膨潤された状態で測定に供されている。従つて測定されたレターデーション値、換言すると観察した光学特性は固有特性と形態特性との複合した全特性値である。この意味で、本報ではおもにレターデーション値の相対的な吟味に重点をおきたい。

実験結果並びに考察

(1) 凝固と再生とを別段階で行なう場合

まず、塩浴凝固のゼンテート・フィラメントとそれを酸再生した fresh セルロース・フィラメントとの断面の偏光観察を行なつた。ただし、ゼンテート・フィラメント断面はその凝固に用いた塩溶液でマウントして観察に供した。

たとえば、第 1 図は 10% 硫酸ソーダ溶液で凝固した

Fig. 1. Transverse (A) and longitudinal (B) sections of cellulose xanthate filament gelatinized freely at 30°C with 10% Na_2SO_4 solution, observed by polarized light between crossed Nicols ($\times 16$).

NOTE: In the photographs the brightened outermost thin part is the film of cellulose sack used in preparing the model filament.

Fig. 2. Transverse (A) and longitudinal (B) sections of fresh cellulose filament regenerated freely at 30°C with 5% H_2SO_4 solution from the xanthate filament shown in Fig. 1, observed by polarized light between crossed Nicols ($\times 16$).

Fig. 3. Diagram showing optical behaviours of fresh filament sections.
(A) transverse section.
(B) longitudinal section.

ザンテート・フィラメントの、第2図はこれをさらに5%硫酸溶液で再生した fresh なセルロース・フィラメントの横断、縦断両切片の直交ニコル下での顕微鏡写真である。第3図に示すように、断面の周辺付近では断面輪郭に沿って異方性の軸が認められ——横断面では切線方向、縦断面では繊維軸方向——、内部に至るほど異方性がなくなつて中心部ではほぼ等方性である。しかもこの異方性の分布は断面の中心軸に対して対称的である。このような光学的異方性はザンテート・フィラメントの再生によって著しく増大する。

これらの観察は凝固および再生の過程でフィラメントがおもに半径方向の compression をうけたことを示している。これらの過程では、凝固液や再生液とフィラメントとの浸透圧の差異に起因して組織の収縮が起る。収縮すなわち組織の内部に向つての移動は脱水圧に釣り合つて漸次進行するが、この離脱水の流れはフィラメントの中心軸を基点にした半径方向に放射状に起ると考えられる。これがフィラメント各部分を半径方向に圧縮するのであろう。そしてフィラメントの外側ほど、この流水圧を強くうける結果、周辺部分ほど強い配向が生じたものと思われる。これらフィラメントはノズル孔壁との摩擦や延伸張力などの機械的要素を全然うけていないから異方性の原因は脱水収縮時の compression 以外にはないはずである。

上記の半径方向の compression の外に、もう一つの compression が考えられる。脱水収縮はフィラメントの外側より漸次内側に向つて進むから、すでに脱水された外側の部分はその内側の部分の脱水収縮によって横断面的に切線方向に圧縮される可能性がある。この可能性を実証するような横断面における半径方向の配向は、fresh フィラメントの観察の範囲内では以下にのべる他のすべての例を含めて全く観察されなかつた。これはおそらく凝固再生によってビスコース時の容積の約半分まで収縮するが⁹⁾、fresh セルロースはなお極度の膨潤状態を保っていることから、内側部分の収縮がすでに収縮している外側部分にたとえ切線方向の compression を及ぼしたとしても効果的に働かないためであろう。次報でのべる fresh セルロースの乾燥過程 (fresh 時の容積の約 1/5~1/15 に収縮される) ではこの compression 効果が顕著に見られることから、上の推論は正しいものと思う。

第4図および第5図は種々の条件で凝固したザンテート・フィラメント並びにその再生フィラメントにおけるレターデーションの分布状態を示したものである。凝固が高濃度の塩溶液あるいは Zn^{++} のとき凝固能の強い条件で行なわれるほど凝固時の compression 効果は大きい、その再生時の効果は非常に小さく、異方性の低い

Fig. 4. Radial distribution in retardation determined on 0.10 mm-thick sections of cellulose xanthate filament and fresh cellulose filament regenerated from the above xanthate.

(upper) transverse section; positive tangentially.

(lower) longitudinal section; positive axially.

Fig. 5. Radial distribution in retardation determined on 0.10 mm-thick transverse sections of cellulose xanthate filament and fresh cellulose filament regenerated from the above xanthate (positive tangentially)

fresh セルロース・フィラメントを与える。この現象は既報の収縮挙動の知見⁹⁾と完全に一致するし、また凝固再生時の結晶化過程に試みに解釈¹⁰⁾と全く同じ見解から

説明できる。脱水凝固が強く起るときにはそれに伴う収縮が大きくて compression 効果も著しく発揮されるがその凝固組織は強固で分子鎖の固定すなわち固体化が強く起っているから再生時には分子鎖の運動の自由性がすでに失われていて凝集が円滑に進まないの、収縮が十分に行なわれずそれに伴う compression 効果が少ない。この解釈はゼンテート・ゲルはマクロ的には一種の固体構造で、凝固が強固なほどその骨格組織は酸分解によっても影響されることが少ないという考え方を基礎にしている。

この解釈は次の観察によつて一そう明瞭である。すなわち、ビスコース円柱体を硫酸亜鉛溶液と硫酸溶液とに交互に一定時間ずつ連続して浸せきする操作を反覆すると、 Zn^{++} 凝固組織層と H^+ 凝固組織層とが交互に発生した層状組織のフィラメントが作成される。この観察結果の一例を第6図および第7図に示した。 H^+ 凝固組織

Fig. 6. Transverse (A) and longitudinal (B) sections of fresh cellulose filament prepared by the alternative operations of Zn^{++} - and H^+ -coagulation, observed by polarized light between crossed Nicols ($\times 16$).

Fig. 7. Radial distribution in retardation determined on 0.10 mm-thick sections of fresh filament shown in Fig. 6.

▨ layer coagulated by Zn^{++}
□ layer coagulated by H^+

層の配向性は Zn^{++} 凝固組織層のそれよりも高く、断続的な配向分布を示しており、しかも両組織層の境界における配向度の断続性はかなり sharp である。

(2) 凝固と再生とを連続的に行なう場合

前報¹⁾で詳細にのべたように、凝固浴組成によつて再

生フィラメントの α 組織と β 組織の組み合わせで構成される組織分化は様々な変化をする。 α 組織は脱水凝固が瞬間的に起つて強固な凝固組織が形成されて後に再生されたものであり、 β 組織は脱水凝固が比較的緩漫に起つて分子鎖の固定が十分に行なわれない中に再生されたものである¹⁰⁾。前節での知見から推察すれば、一般的な傾向としては α 組織よりも β 組織において compression 効果は発揮され易いはずである。以下、2, 3 の観察例について説明を試みる。

硫酸浴凝固の場合：この場合には α 組織の薄い最外層と β 組織の内層との二層組織が形成される。この偏光観察の一例を第8図に示した。横断面では先の観察と同様に繊維中心軸に対して対称的な切線方向の配向分布が見られ、しかも α 組織の最外薄層のレターデーションは β 組織の内層の外側部分よりもはるかに低く、両層の境

Fig. 8. Transverse sections of fresh cellulose filament coagulated freely at $30^\circ C$ with 3% H_2SO_4 solution, observed by polarized light between crossed Nicols: (A) $\times 16$, (B) $\times 80$, cf. Fig. 1 in the previous paper¹⁾.

界において断続的である。この事実は上述の推論から容易に理解できる。

第8図Bを詳細に観察すると、 β 組織の内層の中でさらにレターデーションが若干異なる細かい分布が存在しているように見える。このことは結晶化状態の上では一つの組織層と考えられる β 組織の内層は、断面配向性の上ではさらに細分化される可能性を暗示しているものと思われる。この問題の解明にはなお研究が必要であるがおそらく凝固再生速度と脱水収縮速度とのずれに関係して生じた現象ではないかと思われる。

硫酸浴濃度の影響を第9図に示した。浴の硫酸濃度が増加するほど酸・アルカリ相互拡散速度は増大して、フィラメント内の酸の拡散濃度勾配は急になる。そのため内側の脱水収縮が起り始めるときにはその外側部分の再生がすでにある程度まで進んでおり分子鎖の凝集固定が行なわれてしまつていて、内側部分の脱水による compression をうけてもその配向効果が発揮されない。硫酸濃度が高いほど断面配向性が高度に達せず、しかも β 組織の内層の外側と内側との間の配向性の差が増大して不均斉分布が生じることは、高濃度硫酸紡糸の Lilienfeld 糸と低濃度硫酸紡糸の新虎木綿との間の断面染色

Fig. 9. Radial distribution in retardation determined on 0.10 mm-thick transverse sections of fresh filament coagulated freely with H_2SO_4 -bath (positive tangentially) : rf. Fig 8.

Fig. 10. Radial distribution in retardation determined on 0.10 mm-thick transverse sections of fresh filament coagulated freely with H_2SO_4 - Na_2SO_4 bath (positive tangentially)

性¹¹⁾に関連して興味のある現象であるが、後報で改めてのべたい。

硫酸・硫酸ソーダ浴凝固の場合： この場合も基本的には硫酸浴と同様であり、結果の一例を第 10 図に示した。浴の Na^+ 濃度が増加して凝固能が増大するほど、ザンテートの分解までに脱水凝固する程度が大きくなるため、compression の配向効果が抑制される。

Müller 浴凝固の場合： 最も通常の浴組成の一例を第 11 図および第 12 図に示した。この試料は前報¹⁾の第 3 図に示したもので、四層組織を示している。比較的外側に位置する β 型凝固の第 2 層の配向性がかなり高く、第 3 層の α 組織との境界で sharp な断続性を示している。第 4 層は β 型凝固であつても最内部に位置するからその配向性は低い。この α, β 組織の発生とそれに伴なつて発揮される断続的な配向分布は skin・core 分化

Fig. 11. Transverse (A) and longitudinal (B) sections of fresh cellulose filament coagulated freely at 30°C with Müller bath (10% H_2SO_4 , 25% Na_2SO_4 , 2% ZnSO_4), observed by polarized light between crossed Nicols ($\times 16$). [rf. Fig. 3 in the previous paper¹⁾]

Fig. 12. Radial distribution in retardation determined on 0.10 mm-thick sections of fresh filament coagulated freely with Müller bath (10% H_2SO_4 , 25% Na_2SO_4 , 2% ZnSO_4): rf. Fig 11.

(第 2 層が skin の主部分に相当する) に関連して注目すべき現象である。

このような層状組織においては先に述べた内隣層の収縮が外隣層に及ぼす切線方向の compression を特に考える必要があるが、そのような効果は本観察でもやはり認められなかった。これは前述の fresh フィラメントとしての一般的な理由の外に、(1)凝固再生過程では β 組織の収縮が α 組織より大きいために⁹⁾、内隣 α 組織層の収縮効果が外隣 β 組織層に効果的に働かないこと、および (2) 内隣 β 組織の収縮が外隣 α 組織層に影響するとしても、 α 組織層はすでに強固に凝固されているのでその効果が強く発揮されないことが考えられる。

本報では特に凝固機構の観点から凝固再生時の compression 効果を吟味し、その基本的現象を明らかにし得たと思う。実際紡糸のように断面形態の不規則化や緊張延伸効果が介入するときには、基本効果は変わらないはずであるが、局部的にはかなり複雑になる。このような問題については漸次検討していきたいと思う。

総 括

1. 種々の組成の浴で凝固再生した fresh モデル・フィラメントの断面切片を偏光観察して、凝固再生時の収縮による compression の配向効果について検討した。

2. compression の配向効果は凝固機構と密接な関係の下に発揮され、再生前に強固な凝固が行なわれる場合ほどその効果は抑制される。特に Zn^{++} 凝固による α 組織では β 組織に比してその効果は非常に小さく、層状組織の形成において配向性は断続性分布を示す。

(付記) 本研究は昭和 32 年 11 月日本化学会秋期発表会で報告した。実験に協力頂いた平岡三郎君に深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) 中井; 織学誌, 15, 527 (1959)
- 2) Sisson, W. A.; *J. Phys. Chem.*, 44, 513 (1940)
- 3) Hermans, P. H.; *XIth Intern. Congr. Pure Applied Chem.*, 5, 85 (1947)
- 4) 堀尾ら; *Text. Res. J.*, 17, 264 (1947)
- 5) Preston, J. M., Narasimhan, K. I.; *J. Text. Inst.*, 40, T 327 (1949)
- 6) Joshi, G. D., Preston, J. M.; *Text. Res. J.*, 24, 971 (1954)
- 7) Sisson, W. A., Morehead, F. F., *Text. Res. J.*, 23, 152 (1953)
- 8) Heyn, A. N. J.; *Text. Res. J.*, 27, 449 (1957)
- 9) 中井; 織学誌, 15, 9 (1959)
- 10) 中井; 織学誌, 15, 90, 166, 170 (1959)
- 11) 加藤; 織学誌, 14, 678 (1958)

スエーデン Chalmers 工業大学教授 Tryggve Eeg-Olofsson

氏の来日について

Olofsson 教授は昨年末本学会あてに来日の希望を表明しておりましたが本年 9 月 1 日 (予定) に到着します。同教授は御承知の如く先にスエーデン繊維研究所 (SVENSKA TEXTILFORSKNINGSINSTITUTET) に勤務され、N. Gralén 教授共著で繊維の摩擦に関する多数の報告を *Textile Research Journal* 等に発表されています。

在日中は特に繊維・糸・織物の力学的性質およびそれらの測定装置、方法並に日本の紡績、製織、仕上工業等についての知見を得たいという希望がありました。関係各位の御協力をお願いいたします。本学会といたしましては繊維・糸・織物の力学的性質について討論の機会を予定したいと思いますが時間の都合上会誌に開催の場所日時等を掲載することができませんので、関係各位には本学会より直接御連絡いたします。また特に討論に出席御希望の方は本学会事務局まで 8 月 25 日までに申込下さい。