(昭和 36 年 11 月 7 日 受理)

レーヨンの膨潤度低下に関する研究

第 11 報 熱処理により低下した膨潤度の安定性

第 12 報 レーヨンの含水量と熱処理による膨潤度低下率

東京都立大学工学部 岡島三郎・井上公雄

旭化成工業株式会社 矢沢将英・鍛塚康彦

STUDIES ON LOWERING OF THE DEGREE OF SWELLING OF RAYON (XI) (XII)

By Saburō Okajima, Kimio Inoue*, Masahide Yazawa** and Yasuhiko Kuwazuka***

(XI) RESISTIVITY OF THE HEAT-TREATED RAYON TO SWELLING

The heat-treated yarn was immersed in water for 1~7 days or boiled in water for 5~60min. and after being air dried the change in the degree of swelling was observed. In general, the degree of swelling of the treated yarn kept unchanged up to 7 days' immersion in the room temperature water or up to 60 min's boiling in water. The slightest increase in the degree of swelling was observed when the yarn was heat-treated at the temperatures lower than 170°C, when the steam-treated yarn was superior tolerably to these which had been treated with high temperature water.

The treated yarn swells in caustic soda solution but always in lesser degree than the untreated one. This difference disappears in the alkaline solution of concentration higher than 5% at room temperature.

(XII) OPTIMUM WATER CONTENT OF RAYON AT THE HIGH TEMPERATURE STEAM TREATMENT

It is generally known that the effect of the heat treatment of rayon with high temperature steam is dependent upon the water content of the rayon and the optimum water content is said to be 30~40%. In order to investigate this value, the authors batch-treated textile and tire-cord rayons of varying water contents and recognized that the optimum water content was 30~40% in the textile rayons while it was 50% in the case of the tire-cord rayon.

But these values are apparent. Because a part of the water vaporizes in the autoclave during the heating till saturation, so the water content of the yarn is decreased when it is actually heat treated. The amount of water which vaporizes in the autoclave is a function of the ratio of the amount of yarn taken to the volume of the autoclave, therefore the degree of swelling of the treated rayon varies according to this ratio.

The optimum water contents corrected from this vaporization are estimated to be 25% and 40% in the cases of textile rayon and tire-cord rayon respectively. (Received November 7, 1961)

1. 緒 言

前報までにレーヨンは高温の水または水蒸気で短時間

処理することにより膨潤度を 1.5 に、すなわち綿の程度にまでほとんど解重合を起こすことなく、あるいは起こしたとしても、極めて軽微な解重合をとまうだけで、低下させることができることを示した。このように処理した糸は洗たくで再び水に浸すこともあり、染色では 100° または 100°C 以上の水で処理されることもあり、

* Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Fukazawa-cho, Setagaya-ku, Tokyo, Japan

** Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

Fig. 1. Change in the degree of swelling of untreated and heat-treated (150°C, 3min. BS type) yarns during the immersing in water.

あるいは石けん水のように微アルカリ液に触れることもあろう。このような場合にも一旦低下した膨潤度は回復することなく安定に保たれることが望ましい。よって以下これらについて検討した結果について報告する。

従来このような高温処理により低下した膨潤度の安定性について検討されてはいないが、J. M. Preston ら¹⁾は 100~130°C で熱処理したものは pH 1.8~12 の水で煮沸しても安定であるといい、K. Lauer ら²⁾は一次乾燥糸の膨潤度は水と煮沸するとまた大きくなるといっている。

2. 実験結果

2.1 室温の水に長時間浸せきした場合

ペンベルグレーヨン H75 およびそれを BS 式で 150°C に 3 分間処理した糸を室温の水に 1~7 日浸せきした後取出して従来同様に遠心分離して求めた膨潤度 Q_w と一度風乾して 16 時間浸水後測定した Q_d (これが従来求めた Q であるが、 Q_w と区別する必要がある時だけ Q_d とする) とを比べると図 1 のようになる。 Q_w は 3 日まで不変であるが、それ以後次第に増大するが、一旦風乾すると元にもどり Q_d は全期間にわたり変化しない。このような変化は熱処理の有無に関係しないが、処理糸の Q はもちろん低く、3 日以上浸水による Q_w の増大量も少ない。

3 日以後の Q が何故増加するか不明であるが、普通の浸水期間では Q は不変に保たれていることは明らかである。タイヤコード C を CW 式で 1% ボウ硝溶液で 130°C, 2 分間, 10% 延伸率で処理した CB-7 と水道水で 150°C, 2 分間, 5% 延伸で処理した CA-5 を室温の水に浸して 1~12 日放置した後取出し、一旦風乾した後に従来同様 Q を測定すると図 2 に示すように変化する。3 日以内では図のように特異的な変化をするが、3 日以上になる

Fig. 2. Change in Q_d of tire-cord rayon during immersion in water, CB-7 and CA-5 were CW-treated at 130°C and 150°C for 2min respectively.

と一定となり図 1 と必ずしも同じではない。

最初の複雑な変化はその理由がわからない。浸水により次第に網目が破壊され、風乾するとき脱膨潤して元にもどるときその程度が次第に少くなるが、ある程度の強度の網目が破壊された直後ではそれまで風乾時の収縮の妨害が除かれるのでかえって Q が低下することがあるのかも知れない。もちろん単なる想像の域を出ないが、ともかく 150°C より 130°C 処理の方が Q の増加が大きい。150°C でも多小 Q の増加する傾向があるが、その程度はいたって小さい。これを図 1 と比べると高温水よりも高温水蒸気の方が安定な膨潤度に到達するようである。

2.2 煮沸水に対する安定性

タイヤコード C を CW 式で 2 分間 170°C で 10% 延伸率で熱処理した糸 (PE-6) と未処理糸とを水中で煮沸し、風乾後膨潤度を測定し、煮沸による変化をみると図 3 のように未処理糸は 1.8 より漸減して 60 分で 1.7 に達する。これは 100°C の熱水処理効果である。

Fig. 3. Change of the swelling of the tire-cord yarn, CS-treated, by boiling in water.

Fig. 4. Comparison of the types of treatment on the changes in swelling by boiling in water.

熱処理糸の方は1.62に低下したものが漸増して60分で1.66になる。この場合にも図2で指摘したように煮沸10分のところにQの山が見られる。170°CでもQは完全に安定とはいえないようである。

図4はタイヤコードBを170°CにCWとCS処理を行なつたものを煮沸して比較したもので、CS処理糸の方がCW処理糸より安定であることが認められる。この場合にもやはり煮沸初期にQの山が見られる。ビスコース糸の特性であるかも知れない。

ベンベルグレーヨンの1例を示すと下表のように155°C以下の処理では多少Qが大きくなるが、170°C以上では安定であつて、ビスコース糸と似ている。

表1 CS処理したベンベルグ糸の水煮沸による膨潤度の変化

熱処理条件	温度	未	155	155	171	171	191	
煮沸時間	°C	処						
(分)	時間	理	15	60	15	60	60	
(秒)								
0			1.80	1.51	1.52	1.49	1.49	1.50
5			1.69	1.59	1.54	1.49	1.50	1.47
30			1.69	1.56	1.54	1.48	1.49	1.49

以上から考えて適当な条件で処理すれば、例えば170°Cで15秒CS処理すれば、普通の染色条件に十分耐えるものと認められる。CW処理でも、やや劣るが、かなり安定な構造をとつていると考えられる。

2.3 100°C以上の高温水に対する安定性

CS処理糸を100°C以上の高温高圧水で処理したときの挙動は第8報中にあげた例でみることができる。例えば第8報の表2によると衣料用ビスコース糸を7および12kg/cm²の蒸気で15秒処理したものを170°Cの熱水中を30秒通しても1.61、1.66のQがそれぞれ1.68、1.65になる程度であり、機械的性能も変化なく保たれている。また表3のスフ績績糸では7kg/cm²の水蒸気で15秒間処理したもののQ1.60が130、155、170°Cの熱水中を15秒間通してそれぞれ1.69、1.69、1.66とわずかに増加の傾向にあるが、12kg/cm²の蒸気で

Fig. 5. Effects of caustic alkali on the swelling of the Bemberg yarns untreated and treated.

処理したものは150°Cの熱水中を通して変わっていない。

これらの事実は高温染色などで100°C以上に処理される場合があつても、それに耐える可能性を示すものである。

2.4 アルカリ溶液に対する安定性

アルカリ液に対する熱処理強力レーヨンの挙動は第8報図4,5に示したように1.5Nのカセイソーダ液中でも(図には複雑化を避けて1.25Nまでしか示していないが実験は1.5Nまで行なつてある)強伸度曲線は処理糸の方が常に未処理糸よりも同じ荷重に対して伸度が小さい。もちろんアルカリ濃度が高まるにつれて総体的に曲線は伸度軸に向つてねてくるが、処理の有無による差は明瞭に認められ、熱処理によりできた構造の差は保たれている。

図5はベンベルグレーヨンBFKの例で、155°C、30秒と171°C、30秒のCS処理糸と未処理糸とを室温で、0~10%のカセイソーダ液に1夜浸せきした後洗浄風乾して測定したQの変化を比較したものである。アルカリ濃度の増加とともにその差は漸減するが、未処理糸、150°C処理糸、171°C処理糸の順でQが低くなつていく。また曲線の形から、155°C処理糸では熱処理によりできた構造のかかなりの部分が1%程度のアルカリ液で破壊されるが、171°C処理糸ではその程度が余程減少していることもわかる。カセイソーダが5%以上になるとまた変曲

Fig 6. Effects of caustic alkali on the swelling of the viscose yarns untreated and treated.

- (1) textile yarn, untreated.
- (2) textile yarn, treated.
- (3) tire-cord yarn, untreated.
- (4) tire-cord yarn, treated.

点が現われるが、これは全てのセルロース繊維にみられる現象で熱処理糸の特性ではない。

図6はビスコース糸の室温のアルカリに対する挙動を示すものである。大体はベンベルグ糸と似ているが、カセイソーダ5%で処理糸の膨潤度は未処理糸に一致し、それ以上の濃度では逆転する。処理糸の方がかえって膨

潤度が低くなることはおそらく溶出セルロース分が処理糸よりも多くなっていることに関係があるろう。処理糸のアルカリ液中への溶出量はアルカリ5%以下ではほとんど0であり、7%では両試料ともに約20%が溶出した。

なほ衣料用レーヨンの熱処理糸が1%アルカリでも水中と同じ程度の膨潤度を保っていることは非常に興味がある。

以上により熱処理糸の耐アルカリ性の限度は精々5%であるが、1%程度のアルカリにはかなり抵抗性があると考えられる。これらの問題はセルロースの重合度、その分布が関係し、近來問題になつていゝポリノジックのように十分吟味して紡糸した糸であれば多少変わつてくゝるものと期待される。

文 献

- 1) J. M. Preston, S. P. Gundavda; *J. Soc. Dyer Col.*, 68, 511 (1952)
- 2) K. Lauer, O. Bezner, O. Dobberstein; *Kolloid Z.*, 116, 28 (1950)

付記 本研究をなすにあたり種々援助を与えられた野口研究所理事長宗像英二博士、同常務理事大島幹義博士に深謝する。また熱心に実験に従事した同所員淀沢義孝君および旭化成工業株式会社社員小中富哲夫君に感謝する。

第12報 レーヨンの含水量と熱処理による膨潤度低下率

1. 緒 言

水蒸気でレーヨンを熱処理して膨潤度を低下させるとき糸の含有水分量が効果を左右することは Preston¹⁾ 以来知られ、その最適水分量は Preston, また向山²⁾ ら、著者ら³⁾ により 30~40%といわれている。著者らは高温高圧水蒸気を使う連続処理法を考案し、膨潤度低下に極めて効果的であることは前報までに詳しく報告してきた。この処理に際しても糸の最適水分量を確かめ、その水分量で処理するのが最合理的であることは論をまたない。よつて上述の 30~40% が果して最適であるか否かを検討した結果一、二新しい事実を知つたので以下に報告する。

2. 実 験 法

従来使用したビスコースおよびベンベルグレーヨンをを使い、処理法は実験の目的によりパッチ式すなわち B S 式を採用した。その詳細は後に述べるが、試料の含有水分をいろいろに変えるためには、30%以下の場合には水またはいろいろの飽和塩類溶液を入れたデシケータ中に1週間 20°C に放置して調湿した。30% 以上の含水試

料は一旦浸水してしぼり、あるいはさらに低湿度のデシケータ中で徐々に脱湿させてつくつた。水分率は絶乾糸の重量に対する%で示した。

3. 結 果

内容 20cc の小型オートクレーブに図 1, 2 の横軸に示す各水分率の糸 800mg ずつをとり密封して加熱したときの水分率と 2.5 分処理による膨潤の変化との関係は図 1, 2 に示した。図 1 は衣料用、図 2 はタイヤコード用レーヨンの例である。これで見ると V-27 W では 30~35%, タイヤコード用レーヨン B では 50% 位に Q の最低値が現われている。図には省略したがベンベルグレーヨン H 75, SB, BFK も 30% に最低の Q を示し、タイヤコード用レーヨンを除いて Preston ちのいうところと一応一致した。

このような最適水分率の存在の意味を考えてみる。熱処理時に水の存在を必要とする意味はすでに述べたように水の可塑剤としての作用である。すなわち水の存在はセルロース繊維中の非晶質中の水素結合の比較的弱いものを切断してセグメントに運動性を与える。この解放されたセグメント間に強固な水素結合による網目構造の生

Fig 1. Relation between the swelling degree and the water contents of textile viscose yarn.

成が膨潤度低下を招来するわけであるが、そのときセグメントの周囲に水の存在はその濃度の増大とともにセルロース間の水素結合の生成に対し、セルロース、水間の水素結合の生成を競走的に促進し、さらに多量の存在は遊離水の存在による糸の膨潤度を高かめ、セグメント間の距離を水素結合に入るための有効距離以上に引離すことによつても網目の生成による膨潤度低下を妨げる。したがつて Q と含水率の間には最適値が存在するわけである。多量の水分の存在が膨潤度低下に有害であることは図1に明示されている。

図1の試料は V-27W で、紡糸直後のまだ一度も乾燥してない状態では Q_0 は 2.74 で、170°C、2.5 分 BW 式の処理により Q が 2.3 に低下し、風乾すると Q_0 が 2.45 となり、同じ条件で熱処理すると Q が 2.15 になることは第6報図3に示してある。 Q_0 に相当する含水率すなわち 174% と 145% を図1の横軸に、それぞれの Q を縦軸にとるとそれらの Q 点は ○ で囲んだように曲線上に

Fig 3. Degree of swelling of SB-treated at various water contents.

Fig 2. Relation between the swelling degree and the water contents of tire-cord yarn.

乗ってくる。

これにより図1、2の曲線は BW、CW 処理や CS 処理時の含水率と膨潤度低下の効果をあわせて示していることになる。いままで述べたように BW や CW 処理が BS や CS 処理に比べ処理効果が劣っていたのは処理糸の膨潤度が過大のために含水量が多過ぎたことに原因していたわけである。CW や BW 処理では膨潤水以外の水は単に熱媒体として働いているに過ぎず、この膨潤水は CS や BS 処理の含有水分と同じ役目をしているのである。

次に膨潤度低下の最適水分量について今少しく検討を続ける。図1～2に示すように衣料用の普通のビスコース糸またはペンベルグ糸では最適水分率は 30～40%、タイヤコード用レーヨンでは 50% 位である。図3は 30% に調湿した試料 SB を同一の小型オートクレーブに毎回入れる量を変えて 150°C に 3 分間熱処理した結果を示したものである。横軸の目盛は糸量を絶乾重量でとつてある。図によると膨潤度は一定に得られず採った糸量に関係し、600 mg の糸を入れたときに最低値が現われている。

含水量 30% の糸を小型オートクレーブに入れて密栓し、150°C の油槽に投入すると糸の温度は急上昇するが 150°C に達する前に含有水分は蒸発する。したがつて実際に 150°C に達したときの水分率は 30% より減少しているはずである。この蒸発はオートクレーブ内で飽和するまで続き、したがつて蒸発がおわつたときの糸の含水量は初めに 30% に調節しておいてもオートクレーブに入れた糸量によつて変わつていく。オートクレーブの内容と 150°C の水蒸気の密度より計算すると(1)目盛の糸量に対応するオートクレーブ内の関係湿度は目盛(2)にとつたようになり、残った糸の水分量は(3)の目盛のようになる。すなわち 100 mg 以下の糸量では完全に近く蒸発してもオートクレーブ内は飽和せず、150 mg 以上

の糸を入れて始めて飽和に達する。

したがって微量の糸量をとると水分は急激に蒸発して糸は乾燥してしまい、糸の温度が高くなつても熱処理は効かなくなる。図の試料 BS の Q_0 は 1.86 であるが、図の曲線を糸量 0 に外挿するとこの値をとるように見えるのはこのためである。オートクレーブ内を飽和させるに足りない糸量でも Q が漸次低下しているのは水分の蒸発してゆく間にも熱処理が進行しているためである。

したがって実際の熱処理は水分の減少、温度の上昇をともしつつ行なわれ、このような比較的簡単な実験でも最適水分量の意味は必ずしも明確でないが、23~24% 位に Q の最低値があり、図 1~2 で得られた最低値よりも真の意味の最適水分量に近い値であるといえよう。

図 1 の見掛けの最適値 35% よりオートクレーブ中に蒸発し去つた水分を除いて考えると最適水分量は 26% になる。また図 2 の 50% より同様に補正すると 40% となる。ゆえに衣料用では 25% 位、タイヤコード用レーヨンでは 40% 位が上述の意味の最適水分率と考えてよいであろう。レーヨンの種類による最適水分率の差は微細構造の差に基づくものであろう。衣料用レーヨンよりもタイヤコード用レーヨンの方が accessibility が大きいのであるから最適水分率が大きくても不思議ではない。

図 4 は曲線 I はビスコース・レーヨントウ VI-1 を横軸に示す含水量の糸を一定量づつ 150°C に 2.5 分熱処理したときの膨潤度の変化で見掛けの最適水分率が 45% 位にある。曲線 II は 7kg/cm² の水蒸気で 15 秒延伸率 10% で CS 処理したものを I 曲線のときと同様に処理したときの变化で、見掛けの最適水分率が 25% 位にある。これは CS 処理により accessibility が減少したために 2

Fig 4. I. Q -water content of before treatment.

II. Q -water contents relation of the CS treated yarn at 170°C for 15 seconds.

回目の熱処理時の最適水分量は見掛け上小さくなったもので、衣料用とタイヤコード用の差について上に述べた考え方を支持する現象である。

文 献

- 1) J. M. Preston, M. V. Nimkar, S. P. Gundavda ; 67, 169 (1951)
- 2) 向山, 津田 ; 工化, 60, 934 (1957)
- 3) 岡島, 菊地, 吉武 ; 工化, 64, 1665 (1961)

付記 本研究をなすにあたり種々援助を与えられた野口研究所理事長宗像英二博士、同常務理事大島幹義博士に深謝する。また終始熱心に実験に従事した同所員淀沢義孝君および旭化成工業株式会社社員小中富哲夫君に感謝する。