(昭和36年7月14日受理)

アセテートの乾式紡糸に関する研究

第1報 紡糸原液の性質

日窒アセテート株式会社 神谷卓郎・広川完二

第2報 紡糸原液成分と糸質

日窒アセテート株式会社 神谷卓郎・広川完二
今田稔穂STUDIES ON THE DRY SPINNING OF ACETATE FIBERS (PART I) (PART II).
PART I. THE VISCOSITY OF THE SPINNING SOLUTIONS*By Takuro Kamiya and Kanji Hirokawa*

(Nittitsu Acetate Co. Ltd., Soze-cho, Kita-ku, Ōsaka, Japan)

The following are the results of experiments on the viscosity of the spinning solutions.

- (1) Concentration of flakes vs. viscosity of the spinning solution.

$$\log \eta = aC + b$$

where η : viscosity (poise); C : concentration (%); a, b : constant

- (2) Temperature vs. viscosity of the spinning solution

$$\log \eta = c/t + d$$

where η : viscosity (poise); t : temperature (°C); c, d : constant

- (3) Composition of the solvent vs. viscosity of the spinning solution

In the case of acetone-methanol mixtures, the minimum viscosity was obtained at 15% methanol content.

In the case of acetone-water mixtures, the minimum viscosity was obtained at 10% water content.

- (4) Degree of polymerization of flakes vs. viscosity of the spinning solution.

The approximate formula is given in the following quadratic equation

$$\eta = 2615 - 31.9(D.P.) + 0.107(D.P.)^2$$

where η : viscosity (poise); D.P.: degree of polymerization

PART II. THE RELATION BETWEEN THE COMPOSITION OF THE SPINNING SOLUTION AND THE PROPERTIES OF THE FIBERS

By Takurō Kamiya, Kanji Hirokawa and Toshiho Imada

(Nittitsu Acetate Co. Ltd., Soze-cho, Kita-ku, Ōsaka, Japan)

In the case of industrial production, the following factors in the composition of the spinning solution have great effects on the quality and the spinnability of the fiber.

Concentration of flakes.

Composition of the solvents.

Degree of polymerization of the flakes.

The investigation has been concentrated on the above subjects. And it is concluded that the following conditions were adequate.

Concentration of flakes: more than 25%.

Composition of the solvents: acetone-methanol mixture, methanol content 5-13.5%.

Degree of polymerization of the flakes: 200-210.

(Received July 14, 1961)

第1報 紡糸原液の性質

1. 緒 言

アセテートの乾式紡糸については、古くはLipscomb¹⁾, Krüger²⁾の著、比較的最近では和田野³⁾, Hill⁴⁾, 岡・宗像・和田野⁵⁾の著などに記載され、荒木⁶⁾, Ohl⁷⁾などの研究報告がある。また、特許はきわめて多い。

アセテートの乾式紡糸用の溶剤としては、工業的生産の場合は、アセトンおよびアセトンを主体にした混合溶剤を用いるのが普通である。それらを大別すると、アセトン単独、アセトン-エタノール系、アセトン-メタノール系、アセトン-ベンゾール系、アセトン-水系である。これらのうち、アセトン-エタノール系およびアセトン-ベンゾール系は、溶剤回収時、常圧ではエタノール、ベンゾールはそれぞれ水と共沸組成をつくり、精留が困難となるので不適当と思う。

実際の見地より、紡糸原液の性質として最も大事なものは粘度である。これを支配する主要な因子は、フレックス(酢化度一定)の濃度、温度、溶剤組成、フレックスの重合度である。われわれはアセトン単独、アセトン-メタノール系、アセトン-水系の溶剤を用いて、上記主要因子と粘度との関係を、前述の文献よりも広範囲にわたって測定したので、その結果を報告する。

2. 実験方針

2.1 アセテートフレックスの濃度

アセテートの乾式紡糸では、そのフレックスの濃度は普通 18~25% であるが、20% 前後では予備試験の結果、糸質がかなりよくないことがわかっていたので(詳細は後報) 24~31% の範囲とした。

2.2 温度は耐圧粘度計を考案して、最高 85°C まで測定した。

2.3 溶剤組成は、予備試験の結果次のようなことがわかった。

アセトン単独では粘度が著しく高い。アセトン-メタノール系ではメタノール 15% 付近が最低粘度を示す。しかも、メタノール 13.5% は共沸組成をつくるので、溶剤回収時精留が容易である⁸⁾。アセトン-水系では、水 5~10% の付近で粘度が低い。

これらの事実を考えると、まずアセトン単独、アセトン 86.5%, メタノール 13.5%, アセトン 92.5%, 水 7.5% の粘度を比較測定した。

逐次、メタノールは 20% まで、水は 15% まで増大する。

2.4 アセテートフレックスの重合度はその紡糸した

糸の性質より考えて 160~230 の範囲とした。

3. 実験方法

3.1 供試試料

アセテートフレックスは自社製で、真空デシケーター中に一夜放置して用いる。したがってその場合のフレックス中の水分は 0.2~0.4% である。その種類は第1表のとおりである。

第 1 表

フレックス No.	1	2	3	4	5	6	7
重合度	163	175	183	203	210	223	232
酢化度(%)	54.56	54.78	54.75	54.55	54.66	54.60	54.70

アセトンおよびメタノールの純度は、それぞれ 99.70%, 99.75% であり、水は蒸留水を用いる。

3.2 測定装置および測定方法

25°C における測定は落球式粘度計(第1図)を用いる。

Fig. 1. Falling-ball viscometer.

その落球は 1/8 inφ スチールボールであつて、直径 3.10 ± 0.05 mm, 比重 7.85 である。その場合の粘度式としては、円筒半径と落球半径との割合の補正、および液の高さと落球半径との割合の補正を加味した Ladenburg の式⁹⁾が適当であることがわかつたので、これを採用した。すなわち

$$\eta = 2r^2(\sigma - \rho)gt / [9S(1 + 2.4r/R)(1 + 3.1r/L)]$$

r : 落球半径 g : 重力加速度

R : 円筒半径 t : 落下秒数

σ : 落球比重 S : 落下距離

ρ : 原液比重 L : 液の高さ

Fig. 2. Pressure-type falling-ball viscometer.

45°C, 65°C, 85°C の場合も測定した。その場合は、考案した耐圧粘度計落球式を用いる(第2図参照)。その仕様は

落 球: 直径 9.25 mm ± 0.06 mm スチールボール (比重 7.85)

落下距離: 50 mm

管 径: 14 mm

である。

外套に加熱した油をギヤーポンプにより循環させて、内管の原液を加熱する。温度は外套で測る。

昇温後 30 分間放置して円筒を 10 度傾斜させて Höppler 粘度計と同様に測定する。

4. 実験結果および考察

4.1 フレークスの濃度と原液粘度との関係

フレークスは No. 2 を使用した。その結果は第 3, 第

Fig. 3. Effects of concentration of flakes on viscosities of spinning solution at 25°C.

Fig. 4-A. Effects of concentration of flakes on viscosities of spinning solution at 45°, 65°, 85°C.

Fig. 4-B. Effects of concentration of flakes on viscosities of spinning solution at 45°, 65°, 85°C.

4-A, B, C 図を参照されたい。

これらの結果をみると、原液粘度 (ポイズ) の対数 ($\log \eta$) とフレークスの濃度 ($c\%$) との間には測定範囲内では

$$\log \eta = a \cdot c + b \quad [a, b: \text{定数}]$$

の直線的関係があてはまる。

また、アセトン 86.5%, メタノール 13.5% およびアセトン 92.5%, 水 7.5% の粘度は、アセトン単独の場合の粘度のおよそ 1/2 程度である。したがってこの溶剤組成は、原液の濾過圧力が少くその操作が容易であり、

Fig. 4-C. Effects of concentration of flakes on viscosities of spinning solution at 45°, 65°, 85°C.

Fig. 5. Effects of temperature on viscosities of spinning solution.

かつ後報にて述べるが、その可紡性もよいことが推定できるわけである。

4.2 温度と原液粘度との関係

フレークスとしては No. 2 を使用した。その測定結果

Fig. 6. Effects of temperature on viscosities of spinning solution.

Fig. 7. Effects of temperature on viscosities of spinning solution.

は第 5, 6, 7 図を参照されたい。

これらの図よりみると、測定範囲内では

$$\log \eta = c/t + d$$

[η : 粘度(ポイズ); t : 温度($^{\circ}\text{C}$); c, d : 定数]
の関係があらはまる。

粘度の温度変化を表す式として Bingham¹⁰⁾ は

$$\log \eta = A + B/T$$

η : 粘度, T : 絶対温度($^{\circ}\text{K}$), A, B : 定数
なる式をつくっているが, 上記の関係式はこれに類似している。

Fig. 8. Effects of composition of solvent on viscosities of spinning solution at 25°C .

Fig. 9. Effects of composition of solvent on viscosities of spinning solution at 45° , 65° , 85°C .

4.3 溶剤組成と原液粘度との関係

フレックスは No. 2 を使用した。その測定値をまとめたものが第 8, 9 図である。

これらの測定結果をみると, アセトン-メタノール系では, メタノール 15% で最低粘度を示し, メタノール 20% になるとやや上昇する。またアセトン-水系では, 水 10% で最低粘度を示し, 水 7.5% の粘度は水 10% の粘度よりわずかに大きい程度である。しかし, この系では水が 4% 以上になると鉄に錆を発生しやすくなるために, 原液装置はステンレス製を使用しなければならず, 建設費がかさむのが欠点であろう。

水およびメタノールのような非溶剤が加わると粘度がいちじるしく低下するのは, 下記の原因によると思う¹¹⁾。

- (1) フレックス中の微量の結合金属 (例えばカルシウム) のイオンの溶媒和および溶媒の透電恒数の増加。
- (2) 低溶媒能力のために集合しようとする性質
- (3) 不溶性の不純物の存在
- (4) 溶媒和効果が大きくなる

4.4 フレックスの重合度と原液粘度との関係

第 10 図はその測定結果をまとめたものである。

Fig. 10. Effects of degree of polymerization of flakes on viscosities of spinning solution at 25°C .

この図をみるとフレックスの重合度の増大とともに粘度は急上昇する。2 次式で近似すれば

$$\eta = 2615 - 31.9(\text{D.P.}) + 0.107(\text{D.P.})^2$$

η : 粘度(ポイズ), D.P.: 重合度

となる。

アセテートフレックス 24% 以上の高濃度における粘度と重合度との関係実験式は、われわれの知れる範囲ではみあたらない。ただ、

$$[\eta] = kM^\alpha + k'2^\alpha$$

[η]: 固有粘度, M : 分子量, α, k, k' : 定数
があるが¹²⁾, 上記実験式はこの式に類似していると思う。

5. 総 括

アセテートフレックスを溶剤に溶した紡糸原液の粘度は、紡糸作業上大いに問題となるので、実際の見地から充分検討した。すなわち、粘度を支配する因子は、フレックスの濃度、温度、溶剤組成、フレックスの重合度であるから、それらの関係を実験して相関関係を求めた。

第2報 紡糸原液成分と糸質

1. 緒 言

第1報において紡糸原液の粘度について述べた。工業的生産の場合を考慮して、糸質および可紡性などに影響の大きい紡糸原液の因子は、アセテートフレックスの濃度、溶剤組成、アセテートフレックスの重合度である。

したがって、今回は予備試験の結果適当と考えられる1鍾立の試験紡糸機を製作して、実際の見地にもとずいてこれらの影響因子についていろいろ実験して、適当な条件を見出した。

2. 実験方法

2.1 供試試料

アセテートフレックスは第1報記載のものを用いた。アセトン、メタノールおよび水は第1報と全品質のものを使用した。なお、比較のためにエタノール(無水物)、ベンゾール(化学用純)も用いて試験した。

2.2 紡糸原液の調整

リボン型かくはん機をそなえた溶解機内でフレックスを溶解した後、その原液を綿ネル、フェルト濾紙、羽二重、帆布を組合わせた濾材のフィルタープレスで3回濾過する。その濾過原液を約 40°C に保ちながら 48 h 静置して脱泡し、紡糸原液とする。

2.3 1鍾立紡糸機

いろいろの構造の紡糸塔を用いて予備実験した結果適当と考えられる1鍾立紡糸機を試作して実験に供した。第1図を参照さ

文 献

- 1) A. G. Lipscomb; Cellulose Acetate (1933)
- 2) D. Krüger; Zelluloseazetate (1933)
- 3) 和田野; 醋酸繊維 (1953)
- 4) R. Hill; Fibres from Synthetic Polymers (1953)
- 5) 岡, 宗像, 和田野; 化学繊維 (1959)
- 6) 荒木; 工化, 45, 148 (1942)
- 7) Fritz Ohl; Kunst-seide, 14, 320 (1932)
- 8) 新日窒; 特許 206059 (公告昭 29-1170)
- 9) Ladenburg; Ann. d. Phys., 23 (1907) 447.
- 10) E. C. Bingham; Fluidity and Plasticity, McGraw-Hill, New York (1922)
- 11) Emill Ott, Harold M. Spurlin, Mildred W. Graffin; Cellulose and Cellulose Derivatives, Part III (1955) 1091~1092
- 12) Emill Ott, Harold M. Spurlin, Mildred W. Graffin; Cellulose and Cellulose Derivatives, Part III (1955) 1227

れたい。

以下この図について説明しよう。

脱泡された紡糸原液は、ギヤーポンプをへて一定量づ

Fig. 1. Dry spinning apparatus.