(昭和 37 年 12 月 20 日受理)

ビスコース・レーヨンの紡糸機構について

第 I 報 凝固再生と引き出し効果, 紡糸糸条のプロファイル
および紡糸糸条の糸速分布第 II 報 脱膨潤の進行, 酸の滲透と中和再生および分解度,
紡糸張力ならびに最大緊張度帝人株式会社 秦 英雄*・土浪 平**・山田親治***
岩国研究所

STUDIES ON SPINNING MECHANISM OF VISCOSE RAYON (PART I, II)

By Shinji Yamada, Hitoshi Tonami and Hideo Hata

(Research Laboratory, Tejin Co., Ltd. 2-chōme Uchisaiwai-cho Chiyoda-ku, Tokyo, Japan)

(PART I) DRAWING EFFECT OF VISCOSE FROM NOZZLE, PROFILES OF THE SPINNING FILAMENTS AND VELOCITY DISTRIBUTION OF THE SPINNING FILAMENTS.

i) Spinning mechanism of viscose rayon was investigated by the measurements and observations of the drawing effects of viscose, the profiles of the spinning filaments and the velocity distribution of the spinning filaments.

Here, the typical features of the spinning mechanism in the spinning of usual viscose by müller bath and that of low alkali viscose by low acid concentration and low temperature bath were demonstrated.

ii) In the former case, the effluxed viscose stream is coagulated almost instantaneously so that the skin structure which is strong and resistable to the elongation is formed on the surface of viscose thread very close from nozzle. And thus liquid-like part of the viscose thread immediately after nozzle is elongated considerably.

iii) In the latter case, the effluxed viscose stream is coagulated very slowly so that the viscose thread of 10-100mm after nozzle is still very plastic. And thus the viscose thread is considerably elongated over that part. But this feature is considerably affected by the addition of a small amount of zinc-sulphate into the spinning bath.

(PART II) PROCEEDING OF DESWELLING, PROCEEDING OF ACID-PENETRATION AND NEUTRALIZATION AND DEGREE OF REGENERATION, TENSION AND MAXIMUM STRETCHABILITY OF THE SPINNING FILAMENTS

i) Further investigation was made by the measurements and observations of the process of deswelling, acid-penetration and neutralization in the spinning filaments and also degree of regeneration, spinning tension and the maximum stretchability of the spinning filaments.

Supports for the investigation results of part I, and further information are given by the results of more quantitative analyses.

ii) In the spinning of usual viscose by müller type bath, the action of coagulation is very strong and that of regeneration is considerably retarded, and the formation of the filament goes on rather un-uniformly (in the sense of radial direction of the filament).

* 現ナイロン建設部, ** 現生産研究所, *** 現中央研究所

iii) In the spinning of low alkali viscose by low acid concentration and low temperature bath, the action of coagulation is weak and slow but that of regeneration is rather rapid. The formation of the filament goes on very uniformly. But this feature is considerably affected by the addition of a small amount of zinc-sulphate into the spinning bath. (Received December. 20, 1962)

第 I 報 凝固再生と引き出し効果, 紡糸糸条のプロフィル および紡糸糸条の糸速分布

1. 緒 言

ビスコース・レーヨンの紡糸はいわゆる湿式紡糸法で, その紡糸過程には紡糸浴の凝固再生用などの化学変化と, 紡糸糸条に加えられる延伸などの物理的变化が含まれ非常に複雑である。

そのような複雑さのため, 従来のビスコース・レーヨンの紡糸に関する研究は, ともすればそのような糸での検討をさけ, 単純な糸におきかえて, そのような場で論じられてきた傾向がある。

われわれはより実際の紡糸に焦点を近づけ, そのような常に複雑に変化する糸でつかみうる要因を見出し, それをもとにして工業的なビスコース・レーヨンの紡糸の特性を把握しようとして一連の研究を行なった。

すなわち実際の紡糸をできるだけ直接的かつ多角的に観察し, 全般的な観察結果を関連づけて考察を行ない, どちらかといえば概念的に, また半経験的に得られている事実をより明確にしようところみた。紙面の都合上, ミュラー浴ならびにそれとは対照的な低酸浴による紡糸法に焦点をあわせ, 本報 (第 I 報) では標題にあげた観察から紡糸機構を解明し, 紡糸機構からみたそれぞれの紡糸法の特徴を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 引き出し効果は第 1 図に示すようにステンレス製曲管にストレイン・ゲージ圧力計を取り付け, 紡糸時における吐出圧を測定し, 後に述べるように引き出し効果について考察を行なった。浸せき距離は 20 cm で, 紡糸浴液面を出たところにガイド・フックがあり, さらに 70 cm 離れたところで直径 15 cm のゴデットに 4 回巻

Fig. 1. Diagram of test-spinning apparatus.
strain guage: PR-type, indicator: PS
-7L-type (Shinkō Tsūshin Co., Ltd.)

Fig. 2. Diagram of test-spinning apparatus with microscopic equipment.

objective: Leitz UM-3, $\times 12.9$

work distance 15.5 mm

eye piece: Leitz 4, $\times 10$

camera attachment: Cannon CM II, $\times 1/2$

lump: Chiyoda constant focus type 8V 40W

き, 最後にリールで巻き取った。

2.2 紡糸糸条のプロフィルは, 第 2 図に示すように単糸紡糸装置に顕微鏡および写真撮影装置をとりつけ紡糸時の様子を観察した。紡糸浴槽はアクリル系樹脂製の透明なものを用い, 清澄な紡糸浴液が適当に循環するようにした。紡糸口金は金, 白金製およびガラス製の単孔のものを用いた。なお対物レンズは保護具をつけてあり, 紡糸浴中に浸けて観察できるようにしてある。

ただ吐出量が小さいため恒圧吐出を採用せざるを得なかった。したがって本装置による紡糸時のドラフトはすべて再生糸条のデニールから逆算したものである。

2.3 紡糸中の糸条の速度をつぎのようにして測定した。

i) その一つは回転ローラによるもので, ステンレスのピボット・センターで支えるようにした直径 15 mm のエポナイト製のローラを, 糸条に軽く接触させると非常にスムーズに回転する。ローラの側面に白線をつけ, ストロボスコープでその回転数を測定し周速を求めて糸速とした。

ii) 他の一つは紡糸中の糸条を一定長に切り取って, そのセルロース重量から算出する方法である。よく切れる 2 組の平行な刃 (間隔 5 cm) をもつステンレス製カッターをつくり, 糸条束を 10 回切り取りそのセルロース重量を測り糸速を算出した。両方法ともほとんど正しくかつよく一致することを確認したので, 紡糸浴外の糸速については簡単なローラ法を, 紡糸浴液中はカッター法を用いた。

iii) いま一つ間接的な方法として糸条直径より算出する方法が考えられる。ただし実際の紡糸糸条は後に述べるように脱膨潤の影響を受けるからその影響を正しく補正する必要があるが、これは必ずしも簡単でない。

低酸浴紡糸の糸速分布の結果はこの方法によるものであって、次式により算出した。 $V_x = K \cdot V_0 \cdot (d_0/d_x)^2$ ここに d_0 は口金孔径, V_0 はビスコース吐出線速度, d_x は口金より x cm 離れた点での糸条直径, V_x はその点での糸速である。また K は実験的な補正係数で、巻き取りゴデットに近いところでの糸条速度は巻き取り速度にほぼ等しいことから、計算値がその点で実際の値に一致するように決めた。この方法は糸条直径に対する脱膨潤の影響を紡糸方向全般にわたって均等に補正したことになり若干事実と異なってくるが、延伸効果の特徴などをみるにあたっての全般的な糸条分布の傾向は把握できると思われる。

もちろん糸条直径の測定はプロフィールを求めるときと全く同様で、顕微鏡写真を撮影し拡大投影して計測した。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 凝固再生と引き出し効果

紡糸時の巻き取りによるビスコースの引き出し現象¹⁻³⁾は紡糸速度、ドラフト、糸条の凝固再生、紡糸浴液などの抵抗、糸条の軸方向への収縮などの諸因子が同時に関連している。われわれは巻き取りによりビスコースが引き出されることの直接のあらわれである紡糸時における吐出圧力の低下を測定することによりこの問題の解明を試みた。

なお引き出し効果と吐出圧力低下の関連について若干述べる。吐出圧力低下の原因としてはつぎのようなことが考えられる。

i) 口金孔内のビスコース流動抵抗、口金孔を出た瞬間における浴液の抵抗およびワイセンベルク効果に起因する応力など（正圧）が巻き取りによる引張り応力（負圧）のために減少する。

ii) 巻き取りのためにビスコース流が口金孔内において孔壁から離される⁸⁻⁹⁾。したがって流動摩擦抵抗が減少する。

しかしながらビスコース流の口金孔内離脱現象はわれわれも H. Klare¹⁰⁾ と同じくそれを実証することはできなかったし、その他のこと¹¹⁾ からわれわれは ii) に関しては否定的で少なくとも圧力低下の主因とはなりえないと結論した。

もちろんビスコース液体系の流動部の引き伸しとそれともなう張力の伝達については半径方向の速度分布^{12,13)}も考慮する必要があるが、さらにこの系が化学的・

物理的变化を含むために十分な解析は困難である。

まず通常のミューラー浴組成の紡糸浴で紡糸口金、吐出量、巻き取り速度などを種々変えた多数の紡糸実験からつぎのことが明らかになった。

i) 初圧 p_0 (巻き取り速度 0, いわゆる流れる糸の状態での吐出圧力) は一般にビスコース吐出線速度 V_0 の大きい程大きい (もちろんビスコースの粘度、口金孔形状についての考慮が必要)。

ii) 巻き取り速度 V をあげてゆくとドラフト (V/V_0) が 0.2 前後をこえる付近から吐出圧力の低下が始まる*。

iii) 吐出圧力低下の様子はドラフトに対しほとんど直線的に低下するが**、初圧が大きいほどその勾配は急で、勾配を初圧で割った値 ($-\Delta P/\Delta T)/p_0$ すなわち吐出圧力低下の割合はほぼ一定値 0.19 となる***。(ただし $T = V/V_0$)。

以上の知見をもとに引き出し効果にあらわれた凝固再生作用の影響について述べる。まず実験結果を第 3~5 図に示す。

以上の結果を通覧してわかることは、凝固再生がある程度以上強い紡糸浴の場合すべてほぼ同一の引き出し効果を示し、一方凝固再生が弱い時には全然引き出し効果がみられないという事実である。

i) まず第 3 図に着目してみると、 NH_4Cl のような塩浴においてはすでに知られているように、流出ビスコースは凝固はするが再生はほとんどもたない。またその凝固速度も引き出し効果に影響をおよぼす程速くないと思われる。それゆえ岡⁸⁾も観察したように、ビスコース糸は口金近辺ではもちろんのこと先の部分も非常に伸されやすくいくら紡速をあげても口金出口のビスコース液体系の円錐部分の形状は変わらない。すなわち、このような場合には巻き取りにもとづく張力は口金孔まではおおよそ液体系の引張りにもとづく吐出圧力低下の減少は観察されない。本実験結果もその事実を明瞭に示している。

ii) つぎに第 4, 5 図の分解再生が主体の硫酸単浴で

* ビスコース液体系の巻き取りまでの軸方向の収縮 (脱膨潤による収縮や吐出時におけるワイセンベルク効果や浴液抵抗による圧縮) が 80% におよぶこと⁹⁾を考えれば妥当である。

** 巻き取り速度が非常に大きい場合 (約 100 m/min 以上) は低下の割合が小さくなって直線からはなれてくる。これは高速になるにつれてフックや紡糸浴液の抵抗の影響が急にきいてくるためである。すなわち紡糸浴面を出たところの糸条速度を考慮した有効ドラフトを考えればほぼ直線関係がみだされることを確かめた。

*** ビスコース吐出速度の極端に小さい場合は圧力低下の割合は大きくなる傾向がある。

Fig. 3. Relation between draft and efflux pressure. (In the case of salt bath.)

Fig. 4. Relation between draft and efflux pressure. (In the case of simple sulphuric acid bath.)

Fig. 5. Relation between draft and efflux pressure. (In the cases of simple sulphuric acid and Müller bath)

の結果においてもその力が弱い場合、すなわち、希硫酸浴ではほとんど引き出し効果を示さずその力がある程度以上となるとほぼ同一の引き出し効果を示している。またこれらの結果においてビスコースの全アルカリ量の差異によって、引き出し効果のあらわれる酸濃度に差異が

あることもわかり、紡糸浴における凝固再生の程度が明確に引き出し効果に影響してくることが判明した。しかしここで注意すべき事柄はミューラー浴の場合と 90 g/l の硫酸単浴の場合の結果である。両者には紡糸上作用効果には相当の差異が期待されるにもかかわらず、圧力低下の面ではほとんど同一である。このことは凝固再生力がある程度以上になると複雑な要因のさくそうされた結果として同一の引き出し効果を示す。

以上の結果から一般的に紡糸浴の凝固再生作用と引き出し効果の関係はつぎのように推察される。

iii) すなわち、凝固再生力の強い場合には吐出ビスコース流は口金直後または口金近傍において少なくとも表面部分に凝固あるいは再生皮膜を生成する。その皮膜組織の強固さは巻き取りおよび浴液抵抗による引き伸しに十分耐える程度である。そして口金直後のビスコース流は流動性を保っているかあるいは十分可塑性が大きいので巻き取りの影響はその部分におよび、低ドラフトでは圧縮が打ち消され、さらにドラフトが大きくなると非常に延伸されるが、その部分はごく短い部分であるので張力の一部は口金孔内のビスコースにまで影響をおよぼし吐出圧力の低下がおこる。

iv) 一方凝固再生が十分弱い場合には、口金直後はもちろん口金近辺においても凝固再生皮膜が引き伸しに耐える程十分強固になっておらずこの部分で相当の延伸がおこり、またビスコースの流動性のある部分も長いために、口金直後あるいは口金孔内のビスコースまで張力は伝達されず吐出圧力低下はおこらない。

大体以上のように定性的には説明されるが、特に凝固再生皮膜の形成は口金から遠ざかるにつれてだんだん強固になっていく。すなわち連続的に変化していく。これらの挙動全体が影響をもつわけで、流動部についても同様なことがいえそれらを定量的におさえる手がかりは現段階ではほとんどない。ただ引き出し効果はある範囲内で凝固再生の目安といい得る。

3.2 紡糸糸条のプロフィル

H. Klare らの一連の研究^{10その他})にみられるように紡糸糸条全体の側面形状が口金孔を出た直後から紡糸浴面を出るまでにどのように変わっていくか、また紡糸条件によってそれらにどのような特徴がみられるかを観察し、さきの結果とあわせて若干の考察を行なった。

i) まず凝固再生力の強い紡糸浴の場合、例えばミューラー浴による紡糸の結果を代表的な例として示す。

第6図からわかるように、いずれのドラフトにおいても糸条の径は口金から離れるにつれて徐々に小となっていくが、これは脱水収縮の進行および延伸による当然の結果である。

Fig. 6. Profiles of filament. (In the case of strong coagulation.)

nozzle : 0.10 mm ϕ $\times$ 1 hole
viscose : C. C. 8.0% T. A. 6.0%, γ -value 40
bath : H_2SO_4 115 g/l, ZnSO_4 25 g/l
 Na_2SO_4 225 g/l 50°C
godet speed : 30~90 m/min

ただし口金直後の様子はドラフトによって異なっている。流れ糸あるいは低ドラフト時には口金直後 (0~0.2 mm 前後) は、口金孔径より大きい。この糸条直径の大きな原因については、さきにも少し述べたようにワイセンベルク効果が主因と考えられる。すなわち、極端に細い口金孔部から強い圧力で圧出されたために生ずる高いせん断力 ($10^4 \sim 10^5 \text{ sec}^{-1}$) にもとづくノーマル・ストレス (数気圧におよぶと推定される) が、ドラフトによる負圧が小さい状態では、口金直後なんらかの形で液体糸を膨れあがらせるものと想像してよいであろう。

負圧の増加、すなわちドラフトの大きなにつれて、この部分の直径は小となり、ドラフト 0.8 ぐらいで孔径と同じくらいになる。ドラフト 2.5 位では糸条直径は口金孔径の約 70% 程度にまで細くなっている。(3.1 と関連して合理的である。)

その他、同じビスコースを H_2SO_4 115 g/l 単浴 (50°C)、飽和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浴 (20°C) で紡糸した場合、あるいは低アルカリビスコース (セルロース量 6.0%, 全アルカリ量 3.0%) を H_2SO_4 40 g/l 単浴 (30°C)、 H_2SO_4 20 g/l + ZnSO_4 2.5 g/l (30°C) で紡糸した場合も同様の結果を示す。

これは吐出ビスコース流の凝固ないし再生がすでに口金近傍 (0.2~数 mm) でかなり進行していて少なくとも表面には巻き取りに耐えうる皮膜ができており、口金直後のまだ流動性の大きい部分が引き伸ばされるというこ

とを証明している。

ii) 一方凝固再生力の弱い場合*、例えば低アルカリビスコースを低酸低温浴で紡糸したときの糸条プロフィールを第 7 図に示す。

Fig. 7. Profiles of filament. (In the case of weak coagulation.)

nozzle : 0.10 mm ϕ $\times$ 1 hole
viscose : C. C. 6.0%, T. A. 3.0%, γ -value 50
bath : H_2SO_4 25 g/l, 30°C
godet speed : 25~40 m/min

この場合の様子は、前の場合と相違し、ドラフトが大きくなっても口金直後の糸条直径、さらには口金近傍の糸条直径も口金孔径より大きい。そして口金より 10~数 10 mm 位の間で径はかなり細くなっていく。20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浴 (30°C) などで紡糸する場合も、ほぼ同様の傾向にある。

このことは凝固再生の弱い場合、すなわち、凝固再生が非常にゆるやかに進行するとき、口金より 10 mm 程度まではほとんど液体状で、10 mm から数 10 mm の間で徐々に皮膜ができて始め、数 10 mm 以後はじめてかなり強固な組織ができる。したがって、ドラフトの高い場合実際の延伸は口金孔から 10~数 10 mm の部分で行なわれ、それより以前は上述の理由により糸条直径は口金孔径より大きくなっているということを証明している。(この結果は 3.1 で述べた引き出し効果からも妥当である。)

3.3 紡糸糸条の糸速分布

ビスコース・レーヨンの紡糸時における糸条の紡糸方向への速度分布は、紡糸工程中の各因子の作用を反映し

* 低アルカリビスコースを低酸低温浴で紡糸した場合などの分解度はミューラー浴と比較するとむしろ大である(第 II 報参照)。ここで凝固再生力の弱いという意味は凝固を主体に考えた総括的な意味である。

影響を受ける。したがって糸条の速度分布を知ることはビスコース・レーヨンの紡糸解明の一手段でもある。すなわち、糸速分布は糸条の凝固再生状態とも関連をもち、紡糸浴やフックその他の摩擦抵抗にも関係する。それゆえ紡糸工程中の各所の糸条速度を知ることが糸条に対する実際の緊張、延伸がどのようにかかっているかを明瞭なものとし、工業的な紡糸に対しても非常に参考となる結果を与える。

一般的なビスコースレーヨンの紡糸、すなわち、ミューラー浴での紡糸における紡糸糸条の各点の速度、すなわち、速度分布については P. H. Hermans⁽⁴⁾ 以来一つの概念が確立されてきた。通常のミューラー浴紡糸においては、口金を出てわずかのところで糸条速度は巻き取り速度にほぼ等しく、糸条は口金直後で急激に延伸され、その後は徐々に全体としてわずかの緊張がかかるだけとされてきた。

しかし糸速の定量的な測定ないしは測定しようという試みとなると非常に少ない^(15~17)。これは実験技術の点から直接的あるいは間接的にも測定が困難で誤差が大きいためであろう。われわれはさきに述べたようにローラ法その他により糸速分布を実測し、また糸条直径などの測定から糸速分布の推定を行なった。以下に紡糸浴のタイプの違いによる大きな特徴を示す結果をあげ前述の諸結果と関連して考察を行なう。

i) まずミューラー浴紡糸における結果を示す。

まず第8図において紡糸速度がビスコース吐出線速度より十分大きい場合には、糸条速度は口金直後で急激に

Fig. 8. Velocity distribution of filaments.
nozzle : 0.08 mm ϕ $\times$ 50 holes, feed : 10.2 cc/min
viscose : C. C. 8.0%, T. A. 6.0%, γ -value 40
bath : H₂SO₄ 115 g/l, ZnSO₄ 25 g/l
Na₂SO₄ 225 g/l, 50°C
imm. length : 20 cm, air imm. length 110 cm

Fig. 9. Velocity distribution of filaments.
nozzle : 0.10 mm ϕ $\times$ 1 hole, jet speed : Ca. 11 m/min
viscose : C. C. 6.0%, T. A. 3.0%, γ -value 50
bath : H₂SO₄ 20 g/l, 30°C
imm. length : 40 cm

上昇している。これは口金直後のほとんど液体糸に近いところに巻き取りによる引張りすなわちドラフトがかかっていることを明瞭に示している。また紡糸速度がビスコース吐出線速度より小さいときは、糸条の速度は口金直後でビスコース吐出線速度より小さくなっている。これはビスコース吐出流がワイセンベルク効果その他にもとづいて低速化することを物語っている。

つぎに口金から若干離れた位置の糸条速度変化は、上述の口金周辺の速度変化と比較すれば非常にゆるやかではあるが、口金からの距離がはなれるにつれて徐々に上昇してゴデットのところで大体巻き取り速度と一致する。またそのゆるやかな速度勾配は巻き取り速度が大きくなれば大きいほど大で、これは巻き取り速度の上昇につれて紡糸浴液やフックの摩擦抵抗が増大することに起因する。

以上は普通ミューラー浴組成の紡糸における糸条速度変化の状況を観察した結果であるが、大別して口金周辺における顕著な速度変化とそれ以降のゆるやかな速度勾配さらには結果は示さなかったが、ゴデット、ゴデット間の緊張による速度変化と3段階の糸速変化によって特徴づけられるようである。

ii) つぎに低アルカリビスコースを低酸低温浴で紡糸した際の特に紡糸浴中における糸条速度変化を観察した結果を示す。ただし1・3で述べたように顕微鏡測定による糸条直径から逆算する方法で求めた推定結果でありまたそれゆえ紡糸はすべて単糸紡糸である。

第9図は H₂SO₄ 20 g/l 単浴で紡糸速度を変化した一連の結果であるが、いずれの場合にも糸条速度は口金直後で一度低下し、その後口金から 1~20 cm の間で上昇する。この挙動は前述の普通レーヨン紡糸の場合とは全く対照的である。

すなわち、このように凝固再生の十分弱い紡糸浴で紡

Fig. 10. Velocity distribution of filaments.

nozzle : 0.10 mm ϕ $\times$ 1 hole
jet speed : Ca. 11 m/min.
viscose : C. C. 6.6%, T. A. 3.0%
 r -value 50
bath : H₂SO₄ 20 g/l 30°C
imm. length : 40 cm

糸する際には、口金から数 cm 前後の糸条はまだ十分強固な組織が形成されず、そのためその部分に巻き取りによる延伸がかかる。この巻き取りによる紡糸方向への力は口金から数 cm の糸条部分で消費されて口金直後のビスコース流にまではおよばず、巻き取り速度を上昇しても口金から 1~20 cm の間の糸条が延伸されるのみの結果となる。

iii) この関係は第 10 図でさらに明瞭となる。

この結果は巻き取り速度などは一定に保って紡糸浴組成のみを変化した一連の結果であるが、紡糸浴を 20 g/l の硫酸単浴から酸濃度の上昇、また硫酸亜鉛の付加を行なうと、糸条の延伸状態は急激に変化する。特に硫酸亜鉛を 12.5 g/l 付加した浴においてはさきの普通レーヨン紡糸の際と同様、口金孔吐出直後に延伸に耐えうる強固な皮膜が糸条表面に形成されて、口金直後において急激な糸速上昇を示すようになる。

以上のように低酸低温浴紡糸においては前述の普通レーヨンの紡糸の糸速分布とは全く異なった挙動を示すが、これはそれぞれの紡糸浴の作用効果が根本的に違いを示す結果である。

4. 総 括

i) ビスコース・レーヨン紡糸時の引き出し効果、糸条プロファイルおよび糸速分布の測定ならびに観察を行なった。

ii) 特に普通ビスコースのミューラー浴での紡糸と低アルカリビスコースの低酸低温浴での紡糸の紡糸機構における対照的な特徴を明示した。

iii) すなわち前者の紡糸においては、吐出ビスコース流はほとんど瞬間的に凝固され、したがって口金直後においてビスコース液体系の著しい延伸が行なわれる。

iv) これに対し、後者の紡糸においては、凝固は緩慢で、吐出ビスコース流は口金より 10~数 10 mm 離れたところでなお十分の流動性を保ち、その部分で著しい延伸が行なわれる。なお紡糸浴への硫酸亜鉛の付加は上述の様に著しい影響を与える。

文 献

- 1) 秦; 紡織界, 40, 224 (1949)
- 堀尾; 最新の化学とその応用 7, 64 (1955)
- 2) H. L. Bredée, J. Booy; *Kolloid Z.*, 96, 24 (1941)
- 3) 岡, 沼田, 莊原; 横内; 織学誌, 9, 590 (1953)
- 4) W. Mattaes; *Dies Kunstseide*, 13, 334 (1936)
- 5) 岡, 沼田, 横内; 織学誌, 9, 594 (1953)
- 6) J. M. Preston; *J. Soc. Chem. Ind.*, 12, 199 T (1931)
- 7) Gaebel; *Kunstseide u. Zellwolle*, 27, 153 (1949)
- 8) E. Elöd, K. Götze, H. Rausch; *Rayon*, 754 (1951)
- 9) P. H. Hermans; *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*, p. 362 (1949)
- 10) H. Klare, A. Gröbe; *Faserforsch. u. Textiltech.*, 3, 97 (1955)
- 11) 例えば 秦, 土浪, 打田; 第 20 回ビスコース研究会, (昭和 30 年 9 月), の紡糸口金塞りに関する研究発表など。
- 12) W. Schrameck, E. Zehrmisch; *Kolloid Beih.*, 48, 93 (1938)
- 13) D. Entwistle; *J. Soc. Dyer. Col.*, 62, 261 (1946)
- 14) P. H. Hermans; *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*, p. 358 (1949)
- 15) V. Elsaesser; *Kolloid Z.*, 112, 120 (1949)
- 16) G. Krebs; *Kolloid Z.*, 98, 200 (1942)
- 17) 岡; 織学誌, 9, 594 (1953)

第 II 報 脱膨潤の進行、酸の滲透と中和再生および分解度、紡糸張力ならびに最大緊張度

1. 緒 言

前報 (第 I 報) でミューラー浴ならびに低酸浴による紡糸法における紡糸機構について、凝固再生と引き出し

効果、紡糸糸条のプロファイル、また紡糸糸条の糸速分布などの観点からの解明を行ない、まずそれぞれの紡糸法の特徴を明らかにしたが、本報 (第 II 報) ではさらに標題にあげた諸観点からのより定量的な解析を行ない、前

報で得た知見と関連づけながら、紡糸機構についてのより全般的な考察説明を行なった。

2. 実験方法

2.1 前報 3.2 で糸条プロフィルの観察について述べたが、さらに糸条直径の時間的変化を追求し、その結果実験的な関係式を見出し脱膨潤の指標とした。装置などは前報 2.2 と全く同じである。

2.2 脱膨潤作用と平行して酸の浸透および中和再生を観察するため、ビスコース中に Brom Cresol Purple (B.C.P.) を 0.1% 混入してやはり前報 1.2 で述べたように紡糸し、紡糸糸条の変色の様子を顕微鏡により観察し同時に中和距離ならびに中和時間の測定を行なった。

2.3 i) 分解度はつぎのようにして求めた。すなわち、第 1 図に示すように紡糸糸条を紡糸浴を出たところで分解停止液槽 (酢酸ソーダ 50 g/l, 食塩 25 g/l 10°C) を通過させて分解を停止した後、さらにビーカ中の分解停止液で完全に分解を停止しそのあと飽和食塩水 (10°C) で洗浄を行ない直ちに常法により結合アルカリ量を分析する。試料採取時間は約 60 秒 (1~2 g) である。したがって分解度の表示は紡糸ビスコースの結合アルカリに対して紡糸糸条の結合アルカリが何%低下 (分解による減少) したかを算出して示したもので分解再生の相対的な指標である。

Fig. 1. Procedure of spinning and stopping of regeneration.

ii) 紡糸張力はつぎのようにして求めた。すなわちストレインゲージ・テンションメータを試作し、紡糸時の糸条張力を主として分解度の結果と対比する意味からも第 1 図の第 1 ゴデットと第 2 ゴデットの間で測定した。テンションメータの糸条との接触部分は非常にスムーズに回転するピボットセンター式の 3 コの回転ローラになっており、その他できるだけ紡糸状態を変えないよう工夫し測定を行なった。

iii) 最大緊張度も上述の測定と関連して、第 1 図の第 1 ゴデット速度を一定に保ったまま第 2 ゴデット速度を上昇していき、糸条のすり抜けあるいは切断がおこるときの速度を測定し、最大緊張度として (第 2 ゴデット速度 / 第 1 ゴデット速度) をもって表示した。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 第 I 報において、糸条形成の概略について述べたが、紡糸浴中において紡糸糸条は脱水収縮をおこす。また巻き取りにもとづく延伸も同時に行なわれる。そのような場において、ドラフトにもとづく延伸の効果をできるだけ除去し、純粋な脱水収縮 (凝固再生にもとづく) の要因を取り出し、紡糸中における紡糸浴組成にもとづく化学反応の特質を見出すことは重要である。それゆえここで脱膨潤の速さや程度を示す一、二の測定法を検討し、定量的な結果として紡糸浴組成の影響を考察することにした。

1) ドラフトと脱膨潤

糸条の直径、すなわち、プロフィルの巾 (糸条の横断面は円形でない場合が多いが近似的に円形と考える) の減少は、脱膨潤の他に糸条の延伸の影響が重なっている。したがってプロフィルの巾から脱膨潤の效果を知るにはドラフトの影響を除去しなければならない。例えば同じドラフトのもとで各プロフィルを比較するのも一つの方法である。

また Klare^{1,2)} のいう残存断面比 Q_B とドラフトの関係から求められる K-Value も脱膨潤の一つの指標である。われわれの実験においても同様の結果が得られることがわかった。しかし紡糸条件によっては問題となる点もありまたこの方法では脱膨潤の進行状態についての知見が不十分と思われたので、われわれはさらに検討の結果つぎのようにして解析を行なった。

2) 脱膨潤の進行

すなわち、まず紡糸時の引き伸しの影響をできるだけ除くために、ドラフトをできるだけ小とし、紡糸糸条がちょうどたるみも引張りも受けない速度で巻き取る*。

この際口金孔吐出直後の紡糸糸条は、すでに説明したように、口金孔の直径より若干大きくなっている。したがって、ビスコース吐出などの違いによる圧縮の差を除くために、脱膨潤を受ける前の紡糸糸条の直径の基準として口金より 0.2 mm の位置の糸条直径 ($d_{0.2}$)** を採用し、その値と諸種の位置における糸条直径 (d) の比 ($d/d_{0.2}$) を脱膨潤の目安とした。また、糸条と紡糸溶液との反応時間 (t)*** としては (口金からの距離/巻き取り速度) を採用した。

* ビスコースと紡糸溶液の比重が異なるため吐出ビスコース糸条は若干浮くか沈むかどちらかの傾向を示す。したがってこれを水平に保つためには厳密には若干の引張りが加わっている。

** この実験の範囲では口金から 0.2 mm 前後のところの糸条直径が最大となるので一応の基準とした。

*** 厳密には糸条の各点の速度は各々異なるから正確な反応時間は求め難い。したがってここに算出したものは近似的な値である。

Fig. 2. Relation between reaction time and ratio of diameter of filament.

Spinning condition A	B
nozzle : 0.07mmφ×1hole	0.07mmφ×1hole
viscose : C. C. 7.0%, T. A. 6.0%, γ -value 40	C. C. 6.0%, T. A. 3.0%, γ -value 40
bath : H ₂ SO ₄ 115 g/l	H ₂ SO ₄ 20 g/l
ZnSO ₄ 25 g/l	Temp. 20 °C
Na ₂ SO ₄ 225 g/l	
Temp. 50 °C	
godet speed : 6.42 m/min	5.10 m/min
draft : 0.86	0.81

そうして反応時間の対数に対して上記 $(d/d_{0.2})$ をプロットすると第2図のようになる。

第2図のAはミューラー浴の場合の1例であるが、凝固再生の強い種々の紡糸浴組成の場合には、この結果と同様に $(d/d_{0.2} \sim \log t)$ の関係は、ほぼ1本の直線となる。ただしこの直線の勾配は各種紡糸浴によつて異なり、この直線の勾配が急である程脱膨潤速度が大きいことになる。われわれはこの直線の勾配の絶対値 K を脱膨潤速度の目安とした。しかし、凝固再生の極端に弱い条件の場合には、第2図のBのように必ずしも直線とならない。これは凝固再生が非常にゆっくり進行するため、前述したように口金から数10 mm離れたところでかなりの延伸が行なわれるため、引き伸しの影響はいつて直線性を失なうものであり、この結果からは直ちに脱膨潤の目安は得られない。このような凝固再生の極端に弱い紡糸浴の場合は例外として、その他のものについては、一般には $(d/d_{0.2} \sim \log t)$ の関係は直線となる。この関係式から直線の勾配の絶対値 K を諸種の紡糸浴に適用し求めてみると第1表および第2表のような結果となる。

i) まず通常のビスコースの場合、第1表の結果から

Table 1. K -values in spinning of usual viscose.

Bath composition (g/l), 50 °C				K -value
H ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	
115	25	225	—	0.33
80	86	145	—	0.32
115	—	—	—	0.12
80	—	—	—	0.05
—	—	—	420	0.17
—	—	—	225	0.12

nozzle : 0.07 mmφ×1 hole

viscose : C. C. 7.0%, T. A. 6.5%, γ -value 50

godet speed : 5~8 m/min, draft : Ca. 0.85

Table 2. K -values in spinning of low alkali viscose.

Bath composition (g/l), 30 °C			K -value
H ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	
30	—	—	0.17
35	—	—	0.20
40	—	—	0.20
20	2.5	—	0.10
20	25	—	0.12
20	62	—	0.26
20	250	—	0.31
20	—	100	0.17
20	—	250	0.18
20	—	340	0.23

nozzle : 0.07 mmφ×1 hole

viscose : C. C. 6.0%, T. A. 3.0%, γ -value 50

godet speed : 2~5 m/min, draft Ca. 0.8

わかることは、ミューラー浴の場合値は大である。すなわちミューラー浴の場合脱膨潤速度は大きく、硫酸単浴あるいは硫酸単浴では脱膨潤速度は小さい。さらにミューラー浴間ではあまり差はみられないが、硫酸あるいは硫酸単浴では濃度の高いほうが K 値は大きくなっている。

ii) 一方低アルカリビスコースの第2表の結果であるが、低酸低温紡糸の場合には前述のように脱膨潤速度も小で、延伸の影響も入り、明確な K 値は求められないが若干酸濃度をあげたり、塩を付加すると延伸の影響は少なくなってくる。すなわち、 $(d/d_{0.2} \sim \log t)$ は直線となり、その K 値は濃度の増加につれて大となる。われわれの結果では H₂SO₄ 20 g/l 単浴では $(d/d_{0.2} \sim \log t)$ は曲線であるが、30 g/l になるとほぼ直線となる。また H₂SO₄ 20 g/l の浴に塩を付加した場合、100 g/l 以上の Na₂SO₄ 2.5 g/l 以上の ZnSO₄ の付加で直線となる。

これらの結果は凝固再生について、一般的にいわれている事実を裏づける資料を提供するが、さらに詳細な脱膨潤機構については恒圧吐出紡糸などによる装置上の誤

差, 実験精度に関する問題をさらに検討改善していけば, より明確な議論ができるかもしれない。

3.2 酸の透過と中和再生

2.2 で述べたように, B.C.P. の変色の様子を観察したが, ここで追跡されたものは紡糸糸条の pH 移行であつて必ずしも分解再生と同義には論じられない。しかしながら pH の移行は少なくとも再生反応の前提であるといえる。したがつて以下にその結果を示し若干の考察を行なう。

紡糸の 20~30 分前に, ビスコースに B.C.P. を 0.1 % 混入する。B.C.P. は pH 6.8 以上で青紫色, pH 5.2 以下で黄色を呈する。したがつて青紫色のビスコース流の表面から, 酸が同心円筒的に透過していくとき外側から黄色に変化していく。

i) その状況の概要は, 口金直後ではプロフィール全体が明瞭な青紫色である。最外縁が青白く輝いて観察されるが, これは表面の反射か, ベッケラインであろう。先に進んでいくと, 青紫色が淡くなるとともに外層部から黄色に変化する。黄色部が半分程度になると, 中央部の青紫色部の色は相当あせた感じでどちらかといえば透明な感じとなる。その後, 淡い青紫色部は中央部にわずかに認められ, やがて全部黄色となる。さらに進むと黄色が濃くなつて, 巻き取り付近ではあざやかな黄色を呈する。このような観察を諸種の紡糸浴について行なつた一連の結果を示すと第 3 図のようである。また直接肉眼観察から透明にみえる点を中和距離とし, (中和距離/巻き取り速度) を中和時間とし第 3 表に示した。

これらの一連の結果について, これまでの結果, ならびにプロフィール, 糸条表面の状態を参照しながら紡糸浴による特徴を考察してみる。

ii) まず普通ビスコースの場合, 硫酸単浴に比べミューラー浴では中和時間がかなり長い。しかもすでに示し

Fig. 3. Profiles of filament from viscose with 0.1% Bromocresol Purple.

た結果のように脱膨潤速度は後者のほうが速い。また, 硫酸単浴では糸条のしわ(側面から黒い筋として観察される)が比較的少なく, 口金から 10mm 離れたあたりから若干見えはじめる程度であるのに対してミューラー浴では 10mm 以内ですでに細かいしわがかなり多く, それがだんだん太く明確になつていくのが観察される。

iii) これらの事実は紡糸浴中における凝固再生におよぼす塩類の効果を単的に示すもので, ビスコース中に添加剤⁸⁾を添加したものでは中和時間はさらに大きくなっている。すなわち, ミューラー浴での紡糸, 特に低酸高温浴での紡糸においては凝固が先行し再生を遅らせる方向のものであり, ビスコース添加剤の併用はそれを助長するものであるということに対する一つの支持を与える。

iv) つぎに低アルカリビスコースを低酸低温浴で紡糸する場合, 硫酸単浴で濃度を 28 g/l, 20 g/l と順次低下すると, 中和時間は大きくなる。それに ZnSO₄, 2.5 g/l を付加した紡糸浴では, さらに中和時間は延びる。

このような脱膨潤速度のおそい紡糸浴を使用する場合, そのプロフィールには脱膨潤と延伸の両方の影響がみられることはすでに述べたが, 上述の中和の進行状況を考慮してもう少し詳細に考察すると, 第 3 図の H₂SO₄ 20 g/l の例に見られるように, プロフィールの青紫色が淡くなる部分, すなわち, 中和がおこり始めたあたりから内

Table 3. Neutralization length and neutralization time.

Spinning condition							Neutra- lization length (mm)	Neutraliza- tion time (sec)
Viscose	Batht composition (g/l)				Godet speed (m/min)	Draft		
	H ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	Temp.				
C. C. 7.0%	115	—	—	50°C	10.0	1.0	20~25	0.12~0.15
T. A. 6.5%	100	86	45	50°C	10.0	0.8	40~50	0.24~0.30
<i>r</i> -value 50	100	86	45	50°C	10.0	0.8	65~70*	0.39~0.42*
C. C. 6.0%	28	—	—	30°C	22.0	2.0	25~70	0.07~0.10
T. A. 3.0%	20	—	—	30°C	22.0	2.0	65~70	0.18~0.19
<i>r</i> -value 50	20	2.5	—	30°C	5.0	0.5	50~70	0.60~0.72

nozzle: 0.07mmφ×1 hole indicator: Bromocresol purple (0.1% in viscose)

*: viscose with modifier 0.1% in viscose)

部まで完全に中和されるまでの間で糸条は延伸されており、完全に中和が進んだ以後では、ほとんど延伸されていない。すなわち、低酸低温浴紡糸の特徴は、脱膨潤は非常にゆるやかに進行し、紡糸糸条がまだ中和されない部分はやわらかく流動的で、中和が進行した部分もまだ延伸されやすく、全部中和された部分では、おそらく表面部分は分解再生をおこし、延伸に耐え得るような組織となつてゐることを示している。

v) また、そのような場合に少量の ZnSO_4 を付加した場合には、中和再生は一層遅れるが、前記単浴のような途中での延伸はみられず、口金直後に延伸の影響がおよんでいる。この事実は紡糸浴の塩付加、特に ZnSO_4 の影響がいかに大きいのか、すなわち、糸条表面の極く薄い皮膜形成に対して、 ZnSO_4 がいかに寄与しているかを示す実験事実である。

3.3 紡糸糸条の分解度、紡糸張力ならびに最大緊張度

これまで種々の方法で主として紡糸浴中での糸条形成について、特に紡糸浴の凝固再生作用ならびに巻き取り紡糸浴液などの抵抗による延伸作用について考察を行なつてきたが、さらにその延長である紡糸浴外での糸条の状態性質について若干の解析を行ない紡糸機構におよぼす諸因子の作用をより明確にした。

i) ビスコースの分解再生を定量的に解明しようとした研究は、モデル的なもの⁽⁶⁻⁷⁾および実際の紡糸を対象にしたもの⁽⁸⁻¹⁰⁾が若干みられる。また最近では分解再生の指標としてさきに述べた中和距離(時間)がしばしばあ

げられている。

われわれは参木、井上¹⁰⁾の方法を参考にしてさきに述べた方法で分解度の測定を行なつた。

ii) また紡糸糸条の紡糸張力の一つには糸条の内部組織を反映し、他方においては紡糸工程において生じる糸条の緊張状態をも示す。したがつて紡糸張力は紡糸工程中でどのような凝固再生を経てきたかということおよび糸条が受けている緊張延伸についての指標となる。

この紡糸張力に関しては友成の古い研究¹¹⁾があり、最近では工業的紡糸の管理などにもしばしば利用されている。また同様な観点からゲル糸条の弾性回復や応力緩和の測定などのモデル的な研究¹²⁻¹⁴⁾もみられる。

われわれはさきに述べた方法で紡糸糸条の張力を測定した。

iii) 最後にはいまつ測定値として最大緊張度を取りあげた。上述の紡糸張力と関連してその糸条の物理的性質を知る意味からも、紡糸糸条がどの程度の延伸に耐え得るかをすることは意義がある。

以下に紡糸浴による特徴を示す結果をあげて若干の考察を行なう。

これらの結果から、硫酸単浴では硫酸濃度の低い場合には、分解度および紡糸張力は小さく、最大緊張度は逆に大きくなつてゐることがわかる。

またミュラー浴では、分解度は非常に低下するが紡糸張力は逆に著るしく増大し、最大緊張度は低下している。

Fig. 4. Relation between degree of regeneration, spinning tension,* maximum stretchability and bath composition.

nozzle : 0.8 mmφ × 50 holes feed : 10.2 cc/min, 1st godet speed : 30 m/min, 2nd godet speed : 40 m/min, viscose : C.C. 60%, T.A. 3.0%, τ -value 50, imm. length : 20 cm, air imm. length : 140 cm, bath : simple sulphuric acid bath 30, 60, 115 g/l 30°C, Müller bath, H_2SO_4 115 g/l, ZnSO_4 25 g/l, Na_2SO_4 225 g/l 30°C.

iv) この実験事実は硫酸単浴の場合には、酸濃度を低下していくとき凝固再生（特に再生）がゆるくなり、分解度は低下し、糸条の構造は一般的にはルーズでしかもその糸条断面形状（円形に近づく）からわかるように均一性が比較的良好で、したがって紡糸張力の低下と最大緊張度の増加がもたらされることを示している。

v) 一方ミューラ浴においては、多量の付加塩のために酸の再生力は抑制され、しかも亜鉛ゼンデートの形成はさらに分解再生を遅延し同濃度（115 g/l）の硫酸単浴の場に比較して著しく小さい分解度を示し、その値は H_2SO_4 30 g/l の場合より小さい。しかしこの場合凝固作用は非常に強力ではしたがって紡糸糸条の組織はすでに強固であり、また酸濃度が高いため糸条の表面層にかなり固い再生皮膜が形成され、均一性も悪く、糸条の断面もよく知られているようにスキン・コアの二層構造を示し¹⁵⁾その結果として紡糸張力の増大、最大緊張度の低下をきたすものと解釈される。なお結果は省略したが、普通ビスコースの紡糸においても全く同様のことがいえる。

すなわちここでの解析結果も紡糸浴中の糸条形成過程について得た実験結果や考察を支持しより明確にするものといえよう。

4. 総 括

i) ビスコースレーヨン紡糸時の脱膨潤および酸の滲

* 種々の組成の紡糸浴について紡糸張力と緊張度の関係をしらべ、その結果いずれもほぼ同様の傾向がみられることがわかった。したがって、ここでは緊張率 1.33 の結果を 1 例として示した。

透と中和再生の進行状況を観察し、あわせて紡糸糸条の分解度、紡糸張力および最大緊張度を測定した。

ii) 第 I 報に示した紡糸浴タイプの相違による紡糸機構の対照的な違いをより定量的に裏づけた。

iii) すなわち普通ビスコースのミューラ浴による紡糸においては、凝固作用は極めて強く、再生作用は著るしく抑制され、不均一性（糸条の半径方向における）の大きい状態で糸条形成が進んでいく。

iv) これに対し低アルカリビスコースの低酸低温浴による紡糸においては、凝固作用は極めて弱くかつ緩慢でしかも、分解再生はかなりのやくおこり不均一性の少ない状態で糸条形成が進んでいく。硫酸亜鉛の付加は上述の様子に著しい影響を与える。

文 献

- 1) H. Klare, A. Gröbe ; *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 6, 97 (1955)
- 2) H. Klare, A. Gröbe ; *ibid.*, 8, 348 (1957)
- 3) W. A. Sisson ; *Text. Res. J.*, 30, 153 (1960)
- 4) 長野, 吉岡 ; 繊維誌, 6, 90 (1950)
- 5) 中井 ; 同上 14, 9 (1959)
- 6) A. Gröbe, H. Klare, E. Riedel ; *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 11, 113, (1960)
- 7) B. Philipp, C. Fichte ; *ibid.*, 11, 118 (1960)
- 8) 堀尾, 永田 ; 工化誌, 46, 706 (1943)
- 9) 参木, 吉川, 大山 ; 同上 46, 944 (1943)
- 10) 井上 ; 同上, 41, 658, 720 (1938), 42, 23 (1939)
- 11) 友成 ; *J. Cell. Inst. Japan*, 13, 33 (1937)
- 12) 中山 ; 繊維界, 40, 230 (1949)
- 13) H. Klare, A. Gröbe ; *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 8, 310 (1957)
- 14) 小松, 大野 ; 繊維誌, 14, 536 (1959)
- 15) W. A. Sisson ; *Text. Res. J.*, 30, 158, 166 (1960)