(昭和 39 年 2 月 3 日受理)

ビスコースの紡糸機構に関する研究

第 9 報 繊維形成過程の光学顕微鏡的観察

帝人株式会社 岩国工場 村 上 英 一

STUDIES ON SPINNING MECHANISM OF VISCOSE (IX) THE MICROSCOPIC OBSERVATIONS ON THE COURSE OF FIBER FORMATION

By Eiichi Murakami

(Iwakuni Plant, Teijin Ltd., Iwakuni City, Yamaguchi Prefecture, Japan)

In our previous studies, it has been considered that, due to the colloidal semi-permeable membrane formed as the cuticle layer at the first step of viscose spinning, the alkali-acid mutual diffusion is controlled and the dehydration based on the osmotic effect is accelerated, resulting in the lowering of gel swelling, and the retardation of neutralization rate of spinning filaments are brought about.

In the present paper, the formation of the colloidal cuticle layer is confirmed by the microscopic observations of the cross sections of filaments at the course of spinning in the baths containing respectively ferrous, nickel and zinc ions.

1. 緒 言

先に、ビスコースの紡糸過程は連続的に起こるが、コロイド皮膜層の形成、脱溶媒、再生の三素過程に分けられ、特に第一段階のコロイド皮膜層の形成が重要であり、紡糸浴中の重金属イオンとビスコース中の変態剤または副生物として存在する無機硫黄化合物との反応によつて生成する低 pH に比較的安定なコロイドによつて表皮層の半透性が高められ、ビスコース内成分と紡糸浴成分の相互拡散が抑制され、滲透効果に基づく脱水が円滑に進み、再生の遅延、ゲル膨潤度の低下効果が現われると考察した¹⁾。これらのコロイド皮膜層の形成過程については、既報においてモデルフィラメントを用いて観察したが、本報では亜鉛イオンと類似の作用を有する第一鉄およびニッケルイオンをそれぞれ含む紡糸浴を用いて変態ビスコースおよび普通ビスコースをそれぞれ紡糸し、繊維形成過程のフィラメントの横断面を比較観察し、コロイド皮膜層の形成を実証的に確認するとともに、これらのコロイド層の生成消失する過程を繊維形成過程との関連において考察した。

2. 実験方法

常法のように一定条件で調整したアルカリ量 6.0%、繊維素濃度 6.5% のビスコースを孔数 150、孔径 0.1mm

のノズルを用い、重金属硫酸塩の種類を変化した温度 50°C の紡糸浴中に捲取速度 15 m/min で紡糸した。

ビスコースは普通ビスコースおよびポリエチレングライコール系変態剤を 0.2% 添加した場合について検討し、紡糸浴組成はボウ硝 12%、硫酸 6.5%、重金属硫酸塩 3% とし、重金属塩としては第一鉄、ニッケルおよび亜鉛塩を使用した。

このような紡糸条件において糸条の浴中走行距離を変化し、一定距離浴中走行した糸条を 5% の重炭酸ソーダ水溶液に通し、これを適当量ゴデット上に巻取り後風乾し（単糸デニール 10 d の強力レーヨン糸に相当）、この糸条をパラフィン中に埋め、ミクロトームで切断しプレパラートを作成、無染色のまま顕微鏡で観察し、さらに、これを Solophenyl Fast Blue Green 染料 1%、ボウ硝 0.3% の水溶液で 3 時間染色して観察した。（写真倍率は 400 倍である）。

なお、第一鉄、ニッケルイオンを紡糸浴成分としてそれぞれ使用したのは、亜鉛イオンによつて生ずる各種反応物が白色であり直接観察できないのに対し、第一鉄の硫化物、トリチオン酸塩が黒色、第一鉄ゼンテートが褐色、ニッケルの硫化物は黒色、トリチオン酸塩が赤褐色ニッケルゼンテートが褐色となりコロイド層の色別が容易なためである。従つて第一鉄またはニッケルイオンによつて生ずるコロイド層の形成状態より亜鉛イオンの場

Fig. 1. The effects of the immersion length on the undyed and dyed cross-sections of filaments spun in the bath containing ferrous ions from the modified viscose.

A : immersion length 10 cm, undyed, a : dyed
 B : " 20 cm, undyed, b : dyed
 C : " 30 cm, undyed, c : dyed

合を類推した。亜鉛イオンの作用が紡糸過程において第一鉄イオンとニッケルの中間的な性質を有することは既報¹⁾において考察したところである。

3. 実験結果

(1) 第一鉄イオンを含む浴で紡糸した場合

変態ビスコースおよび普通ビスコースを同一組成の第一鉄イオンを含む浴でそれぞれ紡糸する場合、ともにビスコース中の無機硫黄化合物の第一鉄塩の黒色コロイドで表面がおおわれる結果、糸条は黒色で浴内も黒色コロイドが浮遊するようになる。ある程度浴中を走行すると退色するが、変態ビスコースに比べ、普通ビスコースでは著しく早く退色する。

変態ビスコースおよび普通ビスコースについてノズル表面より、10, 20, 30 cm それぞれ浴中走行したフィラメントの横断面の無染色および染色顕微鏡写真を示したのが第1図および第2図である。この観察の結果コロイ

Fig. 2. The effects of the immersion length on the undyed and dyed cross-sections of filaments spun in the bath containing ferrous ions from the unmodified viscose.

A : immersion length 10 cm, undyed, a : dyed
 B : " 20 cm, undyed, b : dyed
 C : " 30 cm, undyed, c : dyed

ド層は表面のみに形成されることが明らかとなった。

まず変態ビスコースの場合について説明する。第1図A, a はそれぞれ無染色および染色横断面で走行距離 10 cm の点における黒色コロイド層を示したものである。無染色の場合の表皮部分に黒色コロイドが観察され、表面の凹凸は糸条を採取した際変形したもので、実際にはこの点ではほぼ円形であると思われる。この程度走行したフィラメント表面は黒色コロイドでおおわれているためフィラメント採取の際多くコロイドが剥離するのがみられる。

走行距離 20 cm の点での第1図B, b では興味ある層状のコロイド層および染色層が観察される。すなわちBの無染色写真で黒い内部の環状層は黒色コロイドであるが、これを染色したbでは、コロイド層の部分のみが濃染色されている。染色の際にコロイドがかなり分散している。この部分の形状は比較的円形である。走行 30 cm の点での第1図C, c (以後大文字は無染色、小文字は

Fig. 3. The effects of the immersion length on the undyed and dyed cross-sections of filaments spun from the modified viscose in the bath containing nickel ions

A : immersion length 20 cm, undyed, a : dyed
B : " 30 cm, undyed, b : dyed

染色横断面を示す)を観察すると、Cでは黒色コロイドがほぼ溶解消失し、それとともに表面部分のくぼみがやや大きくなっているが、染色断面cでは、bと同様の層状の濃染色層が観察される。すなわち、コロイドが形成されている部分がコロイド消失後も濃く染色される組織となり、中井に⁹⁾よって認められているような四層構造が観察される。

次に、普通ビスコースの場合について観察する。この場合も変態ビスコースと類似の傾向がみられるが、コロイドが比較的早く消失するために表面部分の多層構造がやや不明瞭である。しかし、同一条件で染色したにもかかわらず内部が非常に濃く染色されている点が特徴的である。また、表面部分の凹凸が走行 30cm の点で比較するならば普通ビスコースの場合大きい。30cm 以内では横断面形状は比較的円形から不規則へと変化するが 30cm 程度以上ではほぼ一定の形状を与えるようになる。

これらの諸観察の場合、褐色の第一鉄ゼンテート層を明瞭に観察することができなかつたが、黒色コロイド層内に形成されるためではないかと思われる。ただ何れの場合においても、染色断面でスキン層となつてはいる染色されにくいいわゆる密な組織が形成されている部分に対応する部分は、無染色写真でも明かなように、第一鉄ゼンテートの褐色が認められない。この事実は、従来のスキン層の形成に重金属ゼンテートが直接関与するという考え方が妥当でないことを示すものと思われる。これ

Fig. 4. The effects of the immersion length on the undyed and dyed cross-section of filaments spun from the unmodified viscose in the bath containing nickel ions.

A : immersion length 20 cm undyed, a : dyed
B : " 30 cm, undyed, b : dyed

はニッケルイオンを含む浴で紡糸する場合においても同様の観察結果である。

表面部分における薄い濃染色層の表皮、その内側の染色されない層、その内部はさらに濃染色層、その内側の大部分はやや染色される肉質部となつて中井の主張する層状組織が変態ビスコースと普通ビスコースとで若干の様相の差はあるが明瞭に認められ、これがコロイド層の形成と直接関係することは、コロイド層に対応する部分に濃染色層が現われる事実から明らかであると思われる。

(2) ニッケルイオンを含む浴で紡糸した場合

上記同様、変態ビスコースおよび普通ビスコースをニッケルイオンを含む浴でそれぞれ紡糸した場合黒色コロイドおよび赤褐色をおびたコロイドで表面がおおわれ、紡糸直後は硫化ニッケルの黒色となり、次第にトリチオン酸ニッケルの赤褐色化が観察される。これらのコロイドは第一鉄塩コロイドより酸に安定であるため、退色しにくい、また変態ビスコースより普通ビスコースの場合のほうが著しく早く退色する。ニッケルイオンの場合には完全に退色するにはかなりの時間(5分程度)浴中に放置する必要がある。第3図、第4図は、変態ビスコースおよび普通ビスコースについて浴中走行 20cm, 30cm の点での横断面の無染色および染色写真である。

第3図A, aのように、変態ビスコースをニッケルイオンを含む浴で紡糸する場合、表皮コロイド膜層が明瞭

Fig. 5. The effects of the immersion length on the cross-sections of filaments spun from the modified viscose in the bath containing zinc ions.

A : immersion length 20cm, undyed, a : dyed
B : " 30cm, undyed, b : dyed

に認められ、B, bのように、30 cm 浴中走行過程でコロイド層が剥離および溶解して薄くなるのが観察される。この場合には、不明瞭ではあるが層状組織の形成が染色横断面にみられ、無染色横断面でも若干認められる。また、走行とともに凝固が進み体積減少により表面がやや不規則化する。

普通ビスコースの場合には、上記よりコロイド表皮層は厚くないがやはり明瞭に観察される。第4図のように形状は不規則となるが組織の層状構造は明瞭に観察され、走行とともに表面部分の凹凸の著しい増加がB, bのようにみられる。また内部に第一鉄イオンの場合、普通ビスコースを紡糸すると巨視的な空洞が観察されたが、この場合にもみられる。

(3) 亜鉛イオンを含む浴で紡糸する場合

変態ビスコースおよび普通ビスコースを亜鉛イオンを含む通常の浴で紡糸した場合の観察結果をそれぞれ示したのが第5図および第6図である。

無染色横断面ではコロイド層は白色のため色別できないが、染色横断面では第一鉄およびニッケルイオンの場合と類似した染色層となっている。従つて、亜鉛イオンの場合においても第一鉄、ニッケルイオンの場合同様コロイド皮膜層が形成されているものと推察される。

変態ビスコースの場合には横断面形状が円形化するのに対し、普通ビスコースでは不規則である。

これらの場合にも浴中走行中、横断面形状は不規則化

Fig. 6. The effects of immersion length on the unmodified viscose.

A : immersion length 20cm, undyed, a : dyed
B : " 30cm, undyed, b : dyed

Fig. 7. Cross-sections of two kinds of dyed all skin type high tenacity rayon.

する傾向が認められる。

最後に、最近の2種の超強力レーヨン糸（単糸デニール1.5d）の染色横断面を示した。本実験の観察結果について考察する。

4. 考 察

ビスコースの紡糸機構に関する一連の研究によつて、ビスコースの紡糸過程は連続的に極めて短時間に起こるが、コロイド皮膜層の形式、脱溶媒、再生の三素過程に分けられ、第一段階のコロイド層の形成消失過程が凝固再生過程を支配し、糸条の繊維構造形成に大きく影響すると考察した。すなわち、コロイド層の形成に基づく表皮膜層の半透性の向上によつてビスコース内成分と紡糸浴成分の相互拡散現象が抑制され、滲透による脱水が助長されゲル膨潤度の低下、再生の遅延効果が起こるものと考えられる。コロイド皮膜層は紡糸浴内の酸の拡散により、糸条表面のpHの低下とともにコロイドが

溶解し、紡糸過程で相互拡散が次第に助長されて再生が進行するようになるために、比較的低 pH に安定なほどこのような効果が大いことを指摘したり¹⁾。

このようなコロイド皮膜層形成については既報¹⁾においてモデルフィラメントの横断面を顕微鏡で観察し確認したところであるが、実際の凝固再生過程におけるコロイドの生成消失過程についてはその観察が困難のため行なっていなかった。本報では、上記のように亜鉛イオンと類似の作用を有する第一鉄およびニッケルイオンをそれぞれ含む浴で紡糸し、凝固再生過程におけるコロイドの生成消失過程を糸条の横断面を顕微鏡で観察確認するとともに、これを染色することによってコロイド形成層とコロイドが消失した後の染色内部組織との関係を明らかにしたいと考える。

本実験における観察結果を要約すると次のようになる。

- 1) 第一鉄、ニッケルイオンの場合、コロイド皮膜層の形式が確認され、浴中走行ともに次第に溶解消失する。
- 2) これらのコロイド層は変態ビスコースのほうが普通ビスコースの場合より安定であり、ニッケルイオンのほうが第一鉄イオンの場合より著しく安定である。
- 3) 変態ビスコースの場合には一般に普通ビスコースより横断面形状は円滑であり、内部組織の染色性は低い。
- 4) 糸条の横断面形状は凝固再生が進むに従って一般に不規則となる。しかし、ある程度凝固再生が進めばほぼ一定となる。
- 5) 表面部分のコロイド層は何れの場合にも層状に形成され、その部分が濃く染色する。
- 6) 金属ザンテートの着色相はスキン層に相当する低染色性組織層に相応する部分には観察されなかった。

これらの諸結果に基づいて繊維形成過程について考察する。

ポリエチレングライコール系変態剤の作用は、その求核性酸素原子により重金属塩の副原子価とキレート結合し、重金属塩コロイドを安定化すると考えたが¹⁾、本実験によつても、このような事実を実証することができた。また、溶解度積の小さいニッケル塩コロイドが安定であり、それが大きい第一鉄塩コロイドが比較的酸に不安定であることが繊維形成過程に影響することが明らかとなった。

紡糸過程のフィラメント表面においては、次のような三つの解離平衡が起こると考えられる。ビスコース中には無機イオウ化合物として硫化ソーダの他トリチオン酸ソーダなど多くの化合物を含むが簡単に硫化ソーダのみが存在するとする。重金属硫化物 MS の解離常数を K_b 、硫化水素のそれを K_a 、ポリエチレングライコール系変態剤 PEG と重金属硫化物のキレート化合物のそれを K_c で示す。解離は簡単のため一段で起こるとする。

コロイド表皮層の形成速度は変態剤と重金属硫化物のキレート化合物 $\text{MS} \cdots \text{PEG}$ の生成に比例するから、(1)(2)(3)式より次式により律速される。

$$d[\text{MS} \cdots \text{PEG}]/dt = k \frac{K_a}{K_b K_c} \frac{[\text{M}^{+2}][\text{PEG}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (4)$$

すなわち、コロイド皮膜層形成の反応速度定数 k 、 H_2S の解離定数 K_a および硫化水素濃度は一定とみなせるから、 K_b 、 K_c および水素イオン濃度の 2 乗に反比例し、重金属イオンおよび変態剤濃度に比例する。コロイドの消失速度はこの逆の関係になる。従つて、同一濃度系においては K_b 、 K_c に支配される。 K_b は重金属硫化物の溶解度積とみなすことができる。 K_c はキレートの安定化定数の逆数であるが、これを明瞭にすることができない。しかし、一般的には Mellor, Maley²⁾によつて指摘されているように二価イオンについては重金属塩の溶解度積と同様の傾向が認められている。

従つて、重金属硫化物の溶解度積の小さいほど、すなわち、第一鉄、亜鉛、ニッケルイオンの順にコロイド皮膜形成速度が大きく、安定となる。第一鉄イオンとニッケルイオンを比較した結果、第一鉄イオンの場合コロイド消失速度が速く、ニッケルの場合には遅く、変態剤がこの傾向を助長するのは、上記の理由によるものである。

しかし、実際の紡糸において、コロイド消失速度が遅すぎるのは好ましいことではない。この点については既報において指摘したり。

次に、コロイド層の形成と組織の層状構造との関係について考察する。

コロイド層は第一鉄イオンの場合最も明瞭に観察されるが、Liesegang 的に層状に形成され、コロイドの消失した後の組織もコロイド層に相応する部分が疎となる疎密が交番する層状組織となつていることは特に興味ある点である。

このような層状組織の形成はすでに堀尾ら、中井によつて認められ、その形成機構について諸説³⁾が提案されているが、コロイド層の形成については触れられていない。

しかし、このような層状組織の形成を含め、繊維形成過程をコロイド層の形成を無視して論ずることはできないように思われる。すなわち、コロイド層の形成に基づく表皮膜層の半透性の向上によつて滲透による脱水が助長され、相互拡散現象を抑制する効果は無視できないと

思われる。従つてコロイド層の形成は相互拡散と滲透による脱水現象が交番して起こることに起因し、上記(4)式で律達される条件が満たされる場合に起こると考えられる。

中井⁹⁾によつて指摘されているように疎な表皮膜層は亜鉛イオンを含まない浴で紡糸された虎木綿においても認められ、また、ビスコース繊維以外のポリビニールアルコールの紡糸のような場合にも認められていることから湿式紡糸の一般の現象と考えることができよう。

従つて、中井によつて考察されているように表皮膜層の形成はビスコースが紡糸浴と接触する瞬間急激に凝固するために起こると考えられる。この場合、重金属イオンが存在するとビスコース内の無機イオウ化合物と変態剤が同時に反応しコロイド沈殿層を形成しフィラメント表面をおおう。このコロイド半透膜により滲透が助長され相互拡散が抑制される結果表皮膜層の内側は速い脱水速度で凝固し密なゲル層となる。内部のゲル化により滲透速度は低下し浴内の酸の拡散による pH の低下によりコロイド層は溶解消失するとともに部分的には剥離し相互拡散が助長される結果酸のフィラメント内部への拡散が起こるが、表皮膜層の内側のゲル層はすでに脱水されているため部分的に反応が起こつても組織のち密さは変化しないのに対し、内部はなおビスコースと同様の状態のために紡糸浴成分との接触により急激な凝固が起こり、コロイドの生成、重金属ザンテートの生成も同時に起こり疎な組織が形成される。この層が内部のコロイド層であり、コロイド消失後も濃染色層となる疎な組織で中井の α_2 構造に相当する。コロイド層の形成によりフィラメント表面の凝固ゲル膜の半透性は再び向上し滲透が助長される結果内部の未凝固部分は脱水凝固し、比較密な組織になると考えられる。

すなわち疎な組織はアルカリの中和、金属ザンテートの生成および再生反応をとまなう紡糸浴成分による急激な塩析作用に基づくものであり、密な組織はコロイド半透膜の滲透効果に基づく脱水作用が本質的な役割をはたすと考えられる。

このような疎密の交番はコロイド層が(4)式の条件によつて、主として水素イオン濃度によるが、形成消失する結果起こると考えられる。密な組織層に相当するコロイドが形成されない部分に金属ザンテートの着色層が観察できないのは以上のような機構をうらづけるものと思われる。

すなわち、従来密な組織いわゆるスキン層の形成には金属ザンテートが形成される効果として考えられていたが、このような機構は妥当でないと思われる。

本実験においても中井らによつて指摘されているように四層程度の組織分化($\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$)しか見られないのは、コロイド形成にあずかるビスコース内成分が滲透流

により外部周辺に集りコロイド形成層に対応する部分でほぼ消費されるためと、同時に起こる表面から以て再生が進行することによる脱水、相互拡散速度の低下によりほぼ膨潤平衡に達するためではないかと思われる。

繊維形成過程においてノズルから紡出されるビスコースフィラメントは円形に近い横断面を有すると思われるが浴中走行とともにしわを作るようになるのは、表皮部分の再生の進行で表面が固化し、内部の脱水による体積減少が原因である。変態剤が存在する場合比較円形となるのはこの場合コロイドが安定化され相互拡散の抑制効果が大きく脱水が充分進んだ状態で再生が進行するためと考えられる。これらの点については既報における、横断面形状と変態剤コロイドの低 pH に対する安定性との考察結果と一致する。

中井によれば普通レーヨンのスキン層が α_1, β_1 、コア層が α_2, β_2 に相応するとしているが、本実験においても普通ビスコースの紡糸においては妥当と思われる。

しかし、変態ビスコースの場合にはこのような対応では説明できないように思われる。そこでオールスキンの強力レーヨンの染色横断面を注意して観察した結果、本実験の変態ビスコースの横断面と全く同様の構造を有していることが認められた。

第7図Aのオールスキンの場合にも中井の α_2 相当の染色層が認められ第7図Bの内部にコア部分を含む場合にも同様の染色層が認められる。従つて、既報においても触れたようにスキン部分は脱水が充分行なわれた後再生した組織であるのに対し、コア部分は脱溶媒が不完全の状態でも再生された組織と考えるほうが妥当であると思われる⁹⁾。

5. 総 括

亜鉛イオンと類似の作用を有する第一鉄、ニッケルイオンをそれぞれ含む紡糸浴を用いて変態ビスコースおよび普通ビスコースをそれぞれ紡糸し、凝固再生過程のフィラメントの横断面を比較観察し、コロイド皮膜層の形成を実証的に確認した。

また、これらのコロイド層の生成消失する過程と繊維組織形成過程との関係について考察した。

〔付 記〕

本研究について、御指導を賜つた京都大学堀尾正雄教授、古川淳二教授並びに小林恵の助教授に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 村上; ビスコースの紡糸機構に関する研究 (I ~ VIII) 織学誌投稿中
- 2) A. L. Martell, M. Calvin; 金属キレート化合物 p. 151 (小林ら訳) 共立出版 (1960)
- 3) 中井; 織学誌, 16, 899 (1960)
- 4) 平林; 日本化学繊維研究所講演集(第12集)(1955)
- 5) B. J. Spit; *Polymer*, 4, 109 (1963)