(昭和41年2月29日受理)

ポリノジック繊維に関する研究

第1報 アリカリ処理による微細構造の変化について

東洋紡績株式会社 繊維技術研究所 井 下 景 信

INVESTIGATION ON POLYNOSIC FIBER. (I) CHANGES IN FINE STRUCTURE BY TREATMENT WITH CAUSTIC SODA SOLUTION.

By Kagenobu Inoshita

(Textile Research Institute, Toyobo Co. Ltd., Katata Town, Shiga Prefecture, Japan)

Changes in the fine structure of polynosic fiber (Shin-Teramomen), regular type rayon and modified type high tenacity rayon (Tire yarn), by treating with NaOH solution of various concentrations, are discussed.

The results obtained as follows.

1) Untreated and diluted NaOH solution treated polynosic fiber show less degree of expansion in the cross-section area at wet state than the degree of water absorption, but they show much the same by concentrated NaOH treatment.

2) Polynosic fiber does not increase in crystallinity (by the X-ray method) with NaOH concentration, but increase in crystallinity by iodine absorption and density method. The increase in the density may be caused by the decrease of void in the fiber.

Regular type rayon and tire yarn which have a number of unstable crystals show increase in crystallinity by X-ray, acid-hydrolysis, iodine absorption and density method.

3) Both length and width/thickness of crystal in tire yarn by treatment with NaOH solution increase, but regular type rayon and polynosic fiber show only increase in length.

4) Polynosic fiber has the character in which disorder of plane orientation of (002) and (101) increases in same ratio by the treatment with NaOH solution, but (002) plane of regular type rayon and tire yarn disorient faster than (101) plane. This is due to the difference between random and concentric circular orientations in the planes of crystal formed during the regeneration.

(Received February 28, 1966)

1. 緒 言

ポリノジック繊維に比較して、普通レーヨンおよび高強力レーヨンは、アルカリ性膨潤剤に対して非常に鋭敏である。その結果、ポリノジック繊維に比べて顕著に機械的性質、特に強度およびヤング率の低下、伸度が増加し、微細構造においては配列度の低下、結晶化度の増加などの変化の起こることが、前田¹⁾、Drish²⁾、Voster³⁾らにより報告されている。

本報では、ポリノジック繊維(新虎木綿)、変態剤使用の高強力レーヨンおよび普通レーヨン、ステープルの3者について、アルカリ処理による物性および内部組織構造の変化を詳細に検討し、このようなアルカリ処理を通して、ポリノジック繊維の有する一般的基本的性質の

特異さの解明を目的とした。

2. 実験方法

2-1 試料

第1表に各試料の性質を示した。

2-2 アルカリ処理法

所定濃度のアルカリ水溶液を試料重量の約100倍量を用いて、無緊張下20°Cで5分間浸せき後水洗し、0.5%の酢酸に浸せきした後、完全に水洗風乾した。

2-3 結晶化度の測定

2-3-1 密度 四塩化炭素を用いる Hermans の方法⁴⁾による。

2-3-2 X線法 桜田、温品の方法⁵⁾による。

2-3-3 沃度吸着法 Hessler の方法⁶⁾を用い測定のみ

Table 1. Changes in mechanical property of viscose fibers by treatment with NaOH solution

NaOH (g/l)	Deni -er	Strength				Elongation	
		Dry (g/d)	Wet (g/d)	Knot (g/d)	Wet/Dry (%)	Dry (%)	Wet (%)
Regular Rayon Staple							
Original	1.59	2.94	1.84	1.80	62.6	18.0	22.4
20	1.61	2.43	1.73	1.69	71.2	26.4	29.9
30	1.64	2.27	1.51	1.84	66.5	31.2	35.0
40	1.67	1.99	1.25	1.90	62.8	39.8	39.6
50	1.76	1.64	1.08	1.63	65.9	41.1	43.5
High Tenacity Rayon							
Original	2.43	3.31	2.78	2.59	81.8	23.7	34.1
20	2.65	2.65	2.21	2.30	83.4	32.3	45.1
30	2.65	2.28	1.82	2.15	79.9	40.4	56.3
40	2.70	1.81	1.21	1.59	67.0	59.7	60.3
50	2.63	1.40	1.03	1.26	73.6	27.2	50.4
Polynosic Fiber							
Original	1.20	3.64	3.34	1.00	91.8	6.6	10.5
30	1.20	3.65	3.24	1.46	88.9	9.3	11.1
40	1.28	3.61	3.20	1.84	88.7	12.6	18.0
50	1.29	3.13	2.74	2.46	87.6	20.1	22.3
60	1.29	3.12	2.46	2.63	78.6	28.6	26.9

30°C で行なつたため結 晶 化度の値としては低くなるが相対比較は充分可能であると考えられる。

2-3-4 酸加水分解法、前田の方法⁷⁾により、2% H₂SO₄ 中で 100°C、5 時間加水分解後、1% NaOH で 1 時間煮沸しその残渣から真の結晶化度を計算した。

2-4 結晶面の配列度の測定

測定する結晶面、例えば、(002) の環上干渉強度から非晶干渉を差引いた結晶部分の干渉強度曲線の半価幅から、呉、久保の方法⁸⁾により配列度 (f_x) を求めた。

2-5 結晶の大きさの測定

2-5-1 ミセルの幅、厚みおよび長周期 広角干渉において、(101), (002) および (040) の干渉強度分布を描き、その半価幅から計算した。正確な半価幅を求めることは困難であるが、同一手法に従つて計算したので、その相対的な目安となると考えられる。

2-5-2 薄層間隔 赤道線上の小角干渉強度について検討したところ、Kratky の薄層モデルの適用が可能なので、その方法⁹⁾に従つて湿潤および乾燥時の薄層間隔を計算した。円柱状フィブリルを仮定した Guinier の式は適合しなかつた。

3. 実験結果および考察

3-1 アルカリ処理による機械的性質の変化

第 1 表に示したように、普通レーヨンおよび高強力レーヨンはアルカリ濃度の上昇と共に著しい強度低下および結節強度の低下を来すが、ポリノジック繊維は僅

かな強度低下で、著るしい伸度増大と共に、結節強度の顕著な改善が同時に得られる。

これについては、前田¹⁾の結果に一致する。

3-2 アルカリ処理繊維の膨潤及び電顕による断面変化

断面がほとんど円形に近いポリノジック繊維について水膨潤度と、顕微鏡で乾燥および湿潤時の直径を 50 宛測定し、その半径から断面の膨張度を計算し比較した。この場合、湿潤による長さ方向の変化を無視して計算した。その結果を第 2 表に示す。

アルカリ処理濃度の低い場合、水膨潤度のはうが湿潤による断面膨張度より大きい、処理アルカリ濃度が増大するに従つて、両者が接近する。原繊維の場合には断面の膨張がさほど起こらず膨潤度だけが増大している。すな

わち水の吸収は体積の増加を伴わずに起こつたことを示す。

この変化は、次に示す第 1 図の電子顕微鏡写真で明らかのように、原繊維には多数の空孔 (直径 120μ 程度) が存在するが、アルカリ処理濃度の増加と共に減少し、NaOH 60g/l ではほとんど完全に消滅することから原繊維または低アルカリ処理の範囲では、水は繊維中に存在する空隙に入る部分がかなりあるため、このような現象を示すものと考えられる。

3-3 アルカリ処理による結晶化度および結晶の大きさの変化

結果を第 3 表に示したが、結晶化度の各測定法の値はそれぞれ同一でない、原繊維の結晶化度を 100 と仮定してこれに対する相対値を計算し第 2 図に示す。これから、ポリノジック繊維と普通レーヨンを比較する。

Table 2. Comparison between swelling value and expansion of Cross-section of Polynosic fiber at wet state

NaOH (g/l)	Length at Wet Length at Dry (%)	Swelling of Cross- Section at Wet (B)		(A)-(B)
		Value (A)	Expansion of Cross- Section at Wet (B)	
Original	+ 0.18	1.63	1.42	0.21
30	- 0.65	1.64	1.54	0.10
40	- 0.21	1.68	1.61	0.07
50	+ 1.25	1.72	1.64	0.08
60	+ 1.88	1.83	1.85	-0.02

ORIGINAL
($\times 7500$)

TREATED WITH
40 g/l NaOH
($\times 7500$)

TREATED WITH
60 g/l NaOH
($\times 7500$)

Fig. 1. Changes in the cross-section of Polynosic fiber by alkali treatment.

普通レーヨンの場合、四つの測定法による結晶化度は何れの場合にも明らかにアルカリ処理濃度と共に増大するが、ポリノジック繊維の場合、酸加水分解法およびX線法では、アルカリ濃度が増加しても結晶化度にはほと

Fig. 2-a. Effects of NaOH concentration on the density

Fig. 2-b. Effects of NaOH concentration on the percent of change in the crystallinity by iodine absorption method.

Fig. 2-c. Effects of NaOH concentration on the percent of change in the crystallinity by X-ray method.

んど変化は起こらないが、沃度吸着法および比重法においては、結晶化度の増加が明らかに認められる。この実験の場合、酸加水分解法による結晶化度の増大は、アルカリ処理による結晶化度の増大、これを風乾する時に起こる結晶化度の増大および酸加水分解時に起こる再結晶化の3者が重なった結果と考えてもよいだろう¹⁰⁾。

Table 3. Changes in crystallinity and crystallite size of fibers by treatment with NaOH solution

	NaOH (g/l)	Crystallinity (%)				Crystallite Size (Å)				
		Density	Acid Hydro- lysis	X-ray	Iodine Absorp- tion	Large-angle Diffraction			Small-angle Diffraction (Equator)	
						(101)	(002)	(040)	Wet	Dry
Regular Rayon Staple	Original	1.524	38	30	20	24	46	113	76	51
	20	1.527	41	35	28					
	30	1.530	46	37	31	34	84	196	82	62
	40	1.531	49	—	36					
	50	1.535	51	39	38	45	90	236	96	37
Tire Yarn	Original	—	31	34	32	23	57	132	—	—
	30	—	38	38	42					
	40	—	42	39	41	33	123	201	—	—
	50	—	48	—	45					
	60	—	50	39	44	31	123	252	—	—
Polynosic Fiber	Original	1.523	52	49	30	33	61	171	56	47
	30	1.534	52	48	43					
	40	1.539	54	—	46	45	84	183	72	57
	50	1.544	53	47	50					
	60	1.547	57	47	51	44	99	200	82	60

Fig. 2-d. Effects of NaOH concentration on the percent of change in the crystallinity by acid-hydrolysis method.

ポリノジック繊維の場合は初めから結晶化度高く、しかも安定な結晶が大部分でアルカリ処理および乾燥によつてはX線法で検出されるようなある大きさ以上の結晶領域があらたに生ずることはないが、非晶領域において局所的な微細結晶が生起することのために、沃度吸着および密度においては結晶化度の増大が検出されるのであろう。

普通レーヨンの場合には、これは逆に不安定領域が多く再結晶領域の大きさがかなり大きく、X線のにも検出され他の方法によつて測定されるものと考えられる。

酸加水分解法、X線法及び沃度吸着法においては、アルカリ濃度の増大と共に普通レーヨンの結晶化度の増大率が大いにもかかわらず、比重法においてポリノジック繊維の増大率が大いのは、ポリノジック繊維組織中に存在する空泡 (Void) がアルカリ処理により消失していったために、実際の非晶部分における沃度吸着により検出される結晶化度の増大以上に比重が増大していったためと考えられる。

原繊維において、ポリノジック繊維のほうが、普通レーヨンより明らかに結晶化度が大きくあるにもかかわらず比重値としては両者が大略同一の値を示すことも、ポリノジック繊維内のボイドのために比重値が不明確になったのであろう。これに関して、Hermans⁴⁾も既に指摘しているように、顕微鏡観察により内部に独立したボイドの存在する繊維は本法のような測定法の適用は適切でないと考えられる。

広角干渉の半価幅から求めた値で(101), (002)をそれぞれラメラの厚みおよび幅と考えると、第3表に示したように3種の繊維は何れもアルカリ処理濃度の増大と共に厚みおよび幅が大きくなる傾向が認められる。

これは、Kratkyの薄層モデルとして解析した薄層間隔の間隔も、やはり濃度と共に増大していることと一致する。

ポリノジック繊維の場合X線法による結晶化度ではア

Fig. 3. Changes in long period of fibers by treatment with NaOH.

アルカリ処理により全く増大は認められないのに、結晶の大きさが大きくなる現象は結晶間の小さなimperfectionが消失することにより、結晶化度への寄与は小さく、大きさへの寄与が大きくなっていると考えられる。

(040)による繊維の長周期の変化を第3図に示したが、これによれば、アルカリ処理によって、ポリノジック繊維はわずかに長周期の増大が見られるのに反し、普通レーヨンおよび高強力レーヨンはかなり著しい増大が認められる。

アルカリ処理によりラメラの厚みおよび幅が同時に変化するが、幅/厚みの相対的变化を第4図に示す。これによれば、未処理の高強力レーヨンは他の2者より厚みの小さいラメラを形成しているが、アルカリ処理により幅の成長のほうが更に大きくなります。扁平化したことが推定できる。ポリノジック繊維および普通レーヨンは同処理によって幅厚みは大略一定のままにとどまっている。

3.4 アルカリ処理による結晶面の配列度の変化

ポリノジック繊維、高強力レーヨンおよび普通レーヨンステープルのアルカリ処理による(101)および(002)面の配向度の変化を第4表に示した。なおアルカリ処理による相対的变化率は、原繊維の配列度を100として算出した。

Fig. 4. Changes in the ratio of width to thickness of lamella by treatment with NaOH.

Table 4. Changes in orientation of viscose fibers by treatment with NaOH solution

	NaOH (g/l)	Orientation (%)		Changes in Orientation (%)	
		(101)	(002)	(101)	(002)
Regular Rayon Staple	Original	84.9	86.2	100.0	100.0
	20	85.0	86.0	100.1	99.8
	30	85.6	84.7	100.8	98.3
	40	83.7	80.2	98.6	93.0
	50	81.3	77.6	95.8	90.1
Tire Yarn	Original	86.0	88.2	100.0	100.0
	30	86.4	86.9	104.0	98.6
	40	84.9	82.3	98.8	93.3
	50	82.0	77.6	95.4	88.0
	60	78.9	71.8	91.8	81.4
Polynosic Fiber	Original	91.7	92.3	100.0	100.0
	30	91.9	92.4	100.2	100.1
	40	89.1	90.7	97.2	98.3
	50	89.2	89.6	97.3	97.1
	60	88.2	88.6	96.2	96.0

これによると NaOH 濃度増大と共に高強力レーヨンおよび普通レーヨンでは (002) 面配列の乱れが (101) 面の乱れより先行するが、両者の面の乱れの度合はほぼ同一である。一方ポリノジック繊維では、両者の面の乱れは前者の場合と異なり、同一の変化率で進行していることがわかりポリノジック繊維の特異な結晶配向の存在を意味している。すなわち、1 浴に ZnSO_4 を多量に用いる普通レーヨン特に高強力レーヨンの場合には、ビスコースの再生過程に生成された結晶は、(101) 面を繊維の円周方向に保持したまま繊維の外周に沈着して同心構造を取っている。この繊維をアルカリにより膨潤させる場合は、たがいに広い面で積層され押し合っている (101) 面の乱れは起こりにくいのに対し、(101) 面の滑りによる乱れすなわち、(002) 面の乱れは容易に起こるものと推定される。

いつばう、ポリノジック繊維のように 1 浴にほとんど亜鉛を用いずに紡糸した繊維では、再生された結晶は方向がランダムのまま相互に固定された延伸配向をしているため繊維の内部でアルカリ膨潤の際に同一種の面同志がたがいに乱れを抑制し合う作用は全く起こらず、このために (002) と (101) とが同一比率で乱れるものと考えられる。これについては、すでに井下らにより報告されている¹¹⁾。

このことは、小林ら¹²⁾は、「ビスコース法再生繊維における結晶面配列について」の研究において電子線回折により実験的にこの考え方の正しいことを証明している。

ポリノジック繊維の微細構造的特色は、その結晶の面配向のランダム性にあると考えられる。

4. 総 括

アルカリ処理による普通レーヨンステープル、高強力レーヨンおよびポリノジック繊維（新虎木綿）の微細構造の変化を追跡して相互の対比を行なった。

(1) アルカリ濃度の増大と共に3者共強度減少、伸度上昇および結節強度上昇の現象を示す。

(2) ポリノジック繊維の場合、原繊維および低アルカリ処理した繊維は水膨潤の際、断面の増大率は水の吸収率より小さい。空隙に体積の膨張なしに水が入ったものと考えた。高濃度でアルカリ処理した繊維は両者がほぼ一致する。

(3) ポリノジック繊維はアルカリ濃度の増大によつて、温品、桜田法によるX線法で検出される範囲の結晶量の増大は起こらないが沃度吸着、密度法による値は大きくなる。とくに密度法では内部空隙の減少も寄与しているものと考えた。

不安定性結晶の多い普通レーヨンと高強力レーヨンでは酸加水分解法線法、X線法、沃度吸着法および密度法などのすべての方法で結晶化度の増大が検出された。

(4) 強力レーヨンでは、アルカリ処理により扁平度を増しながら結晶が大きくなるが、ポリノジックおよび普通レーヨンでは、結晶の扁平度は同一形態のまま大きくなる。

(5) ポリノジック繊維の特色は、アルカリ処理によ

り(002)と(101)の面配列が同一率で乱れるのに対し、普通レーヨンおよび高強力レーヨンは、(002)面の配列が先に乱れ始める。これは分解時に形成される結晶の面がランダム配列か、同心円の配列かによる差異と考えた。

付記 研究に際し御懇篤な御助言を賜つた京都大学の堀尾正雄先生並びに小林恵之助先生に厚く感謝致します。

また、本研究の初めから終わりまで御鞭撻を賜わり研究の発表を許可されました当社の森本佐一研究所長、有益な御助言を賜わつた越村斜岩国工場長と本研究に協力された鈴木所員に感謝致します。

本報告は京都大学審査学位論文「ポリノジック繊維に関する研究」の一部である。

文 献

- 1) 前田；織学誌, 4, 40 (1948)
- 2) N. Drisch; *Svensk. Papperstid*, 65, 118 (1962)
- 3) H. L. Voster; *ibid.* 65, 65 (1962)
- 4) P. H. Hermans; *J. Polymer Sci.* 1, 156 (1946)
- 5) 桜田, 温品; 日本化学繊維研究所第13回講演集, p. 143 (1956)
- 6) L. H. Hessler, & S. E. Power; *Text. Res. J.* 24, 822 (1954)
- 7) 前田；織学誌, 1, 651 (1944)
- 8) 呉, 久保; 工化, 39, 929 (1936)
- 9) O. Kratky; *Z. Physik. Chem.* B 50, 255 (1941)
- 10) 中井; 織学誌, 15, 3 (1959), 15, 85 (1959)
- 11) 井下, 外; 日本化学会第14年会, 1961 (4月)
- 12) 小林, 高橋; 繊維学会春季研究発表会, 1961 (5月)