(昭和40年2月28日受理)

ポリノジック繊維に関する研究

第2報 凍結によるポリノジック繊維の構造変化について

東洋紡績株式会社 繊維技術研究所 井 下 景 信

THE STUDY ON POLYNOSIC FIBER.

(1) CHANGES IN PHYSICAL PROPERTY OF FIBER BY FREEZING.

By Kagenobu Inoshita

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

Polynosic fiber and tire yarn was frozen in water and dil. NaOH solution, and following results are obtained, as to changes in physical property compared with both fibers.

1) When freezing the fiber was repeated in water, the increase in iodine absorption and the decrease in degree of polymerization of tire yarn was more than that of polynosic fiber.

This is due to the fact that the increase in inner surface area of tire yarn is greater than that of polynosic fiber during freezing, and a part of para-stable structure breaks down easily.

2) When freezing was repeated in NaOH (0-10 g/l) solution, wet strength/dry strength of tire yarn increased and the ratio became more than 90%.

3) The action of ordinary alkali treatment could not be replaced by the action of freezing in NaOH solution.

(Received February 28, 1965)

1. 緒 言

A. N. Vykhodtsev は、ビスコース・スフを水中で凍結する時重合度、強度が低下し染料吸着量の増大を報告している。

本報文においては、ポリノジック繊維(新虎木綿)と変態剤紡糸した高強力レーヨン糸との2種類について凍結処理を行ない物性の変化を調べた。

2. 実験方法

(1) 凍結溶融の方法

寒剤として液体窒素(-180°C)を用いた。水中凍結の場合、試験管中に蒸留水を満たし、その内に試料を懸垂させこれを液体窒素中に10分間凍結させた後、試験管のまま取り出し30°Cの恒温槽中で溶融させる。この操作を所定の回数繰返し風乾する。

NaOH 溶液中の凍結の場合は、水の代りに所定濃度のアルカリ溶液を用い凍結後水洗し、1% 酢酸で中和後更に完全水洗し風乾した。

(2) 平均重合度

溶媒として銅エチレンジアミンを使用し、Schulz および Blaschke²⁾ の式により1点法で極限粘度を求め、

Staudinger の式から重合度を計算した。なお、 $K_m = 7.7 \times 10^{-4}$ を使用した³⁾。

(3) 水膨潤値

20°C の蒸留水中に10分間浸せし、約1000 G の遠心力の場で5分間脱水後次式により求めた。

$$\text{水膨潤値} = \frac{\text{脱水後の重量} - \text{絶乾重量}}{\text{絶乾重量}} \times 100$$

(4) 配列度

呉、久保の方法⁴⁾により、(002)面の環上干渉強度の半価幅より求めた。

(5) 沃度吸着

Hessler の方法⁵⁾による。

(6) 密 度

Hermans の方法⁶⁾による。

3. 実験結果と考察

3.1. 水中凍結

ポリノジック繊維および高強力レーヨンについて、水中で0, 1, 3, 5回凍結を繰返した場合の種々の特性値の変化を第1表に示した。

水中凍結の繰返しにより、乾、湿強度は、ポリノジック繊維および高強力レーヨンともほぼ同程度低下する

Table. 1. Changes in physical properties of fibers by freezing in water

	Freezing No.	Denier	Strength (g/d)			Elongation (%)		Swelling Value (%)	$\overline{DP}$	f_x (%)	Density	Iodine Absorption
			Dry	Wet	Knot	Dry	Wet					
Polynosic Fiber	Original	1.19	3.51	3.07	1.25	7.7	7.7	57.0	535	92.2	1,522	203
	1	1.19	3.45	2.94	1.10	7.6	7.5	57.3	522		1,526	198
	3	1.19	3.58	2.97	1.08	7.5	7.5	57.9	521		1,526	201
	5	1.19	3.36	2.79	1.11	7.2	7.3	58.2	519	92.2	1,523	201
Tire Yarn	Original	1.51	4.14	3.47	3.80	21.7	26.6	69.2	375	89.0	1,501	201
	1	1.49	3.93	3.23	3.90	21.1	26.0	69.2	361		1,503	207
	3	1.49	3.73	3.14	3.77	18.4	21.7	70.0	355		1,498	210
	5	1.49	3.89	3.05	3.75	14.9	22.0	71.0	342	89.0	1,493	215

が、乾、湿伸度は、高強力レーヨンの低下が大きい。

膨潤度は、両繊維ともに凍結回数とともに僅かに大きくなっている。

重合度は、第1表に示すように、両繊維共に凍結とともに低下を示すが、高強力レーヨンのほうが低下が大きい。

沃度吸着は、第1表に示したようにポリノジック繊維では凍結を繰返してもほとんど変化しないのに、高強力レーヨンは回数とともに増加し、内部表面積の増加を示している。

いつぼう密度は第1表に示したように、ポリノジック繊維の場合その変化が少なく、第1回目の凍結でやや増大し、5回目になると僅かに低下する傾向を示すが、高強力レーヨンではこれが顕著で5回凍結では原料試料の1,501から1,493にまで低下し、結晶の非晶への移行を示唆している。しかし配列度(f_x)は、両繊維とも凍結により影響を受けない。

上記の結果から、水中凍結により配列度が変わらないことは、X線で検出される結晶の乱れをひき起こさないことを意味している。さらに、沃度吸着の増加、密度の低下等は、水による浸透だけでは破壊し得ない水素結合領域が水の凍結による体積膨張(約11%)により始めて破壊されたと考えらるべきであろう。その際、一部で主鎖の切断を伴う結果重合度の低下をみたと考えられる。

沃度吸着量の増大率が大きく、密度低下の大きい高強力レーヨンでは、このような中間オーダーの結合領域が多数存在することを意味する。これに反して、ポリノジック繊維は極めて高オーダーの領域と、低オーダー領域の2層が存在し、かかる中間領域の少ない微細構造を有しているものと解釈される。

3.2 低濃度アルカリ中における凍結

NaOH 濃度 0, 2, 5 および 10 g/l の溶液中で 5 回凍結した結果を第2表に示す。凍結 5 回繰返した場合の媒

体の影響を第1図に示す。

凍結 0 回、すなわちその濃度の NaOH 溶液に 20°C で処理したものはほとんど機械的性質は変化しない。しかし、凍結を 5 回繰返す時、ポリノジック繊維は、NaOH 濃度の増加とともに、乾、湿強度何れもほぼ直線的に低

Fig. 1-a Effects of the concentration of NaOH on the ratio of wet strength/dry-strength after 5 freezing steps

Fig. 1-b Effects of the concentration of NaOH on the wet and dry strength after 5 freezing steps

Table. 2. Changes in mechanical properties of fibers by freezing in dil. NaOH solution.

	NaOH (g/l)	Freezing No.	Denier	Strength			Elongation	
				Dry(g/d)	Wet(g/d)	Wet/Dry (%)	Dry (%)	Wet (%)
Pdynosic Fiber	0	0	1.19	3.51	3.07	83.0	7.7	7.7
		5	1.19	3.36	2.79		7.2	7.3
	2	0	1.18	3.78	2.83	81.2	8.0	8.4
		5	1.17	3.20	2.60		7.1	7.4
	5	0	1.22	3.59	2.80	75.5	7.1	7.9
		5	1.20	2.85	2.15		6.4	4.3
	10	0	1.18	3.63	2.87	69.7	7.0	7.4
		5	1.20	2.72	1.90		6.4	5.2
Tire Yarn	0	0	1.51	4.14	3.47	78.4	21.7	26.6
		5	1.49	3.89	3.05		14.9	22.1
	2	0	1.45	4.05	3.64	74.4	20.2	26.9
		5	1.45	3.70	2.74		20.6	20.4
	5	0	1.44	4.10	3.33	93.2	20.3	27.2
		5	1.48	2.74	2.55		18.6	20.8
	10	0	1.45	4.19	3.55	94.2	21.3	29.5
		5	1.55	1.94	1.83		12.7	17.1

Table. 3. Changes in physical properties of fibers by freezing in 20 g/l NaOH solution.

	Freezing No.	Denier	Strength		Elongation		Sweeling Value (%)	DP	f_x (%)
			Dry(g/d)	Wet(g/d)	Dry (%)	Wet (%)			
Polynosic Fiber	Original	1.18	3.55	2.84	7.5	7.5	57.0	536	92.2
	1	1.23	3.18	2.11	9.0	8.0	65.3	525	
	3	1.23	2.41	1.83	8.7	7.4	71.0	530	
	5	1.23	2.18	1.61	8.4	8.0	73.1	532	
Tire Yarn	Original	1.57	3.77	3.31	23.7	29.7	69.2	350	88.5
	1	1.62	2.17	1.78	20.2	27.7	74.4	346	
	2	1.64	1.51	1.15	13.9	20.9	79.7	354	
	5	1.71	1.15	1.15	14.9	21.8	79.9	357	

Table. 4. Changes in physical properties of fibers by treatment with NaOH solution

	NaOH (g/l)	Denier	Strength		Elongation		Swelling Value (%)	f_x (%)
			Dry(g/d)	Wet(g/d)	Dry (%)	Wet (%)		
Polynosic Fiber	Original	1.19	3.51	3.07	7.7	7.7	57.0	92.2
	30	1.20	3.51	2.87	8.2	10.4	68.2	92.4
	40	1.21	3.80	2.71	9.0	10.0	72.1	90.7
	50	1.24	3.29	2.44	14.0	20.0	77.9	89.6
Tire Yarn	Original	1.51	4.30	3.47	21.7	26.6	69.2	89.0
	30	1.47	3.53	3.13	23.1	37.0	82.1	87.5
	40	1.64	2.84	2.55	23.8	51.6	86.8	83.2
	50	1.69	2.42	1.86	47.5	59.9	91.4	80.2

下し、WS/DS は徐々に低下の方向に変化する。

いつぼう、高強力レーヨンでは、NaOH 濃度の増加により、乾強度は NaOH 2~5 g/l の間で急激に低下するが、湿強度はポリノジック繊維に似て漸次低下する。そのために、NaOH 5 g/l 以上になると、乾、湿強度が互

に極めて接近して WS/DS が 90% 以上に達するといふ興味ある結果を示す。

この原因は、高強力レーヨンの場合の乾強度は Secondary Network の寄与率が大きく、これが NaOH 中の凍結により切断され、primary network だけの力に

なるため急激な乾強度の低下をきたすが、湿強度はもともと primary network が主役を演じるため徐々にしか低下しないので WS/DS が 90% にまでも増加したと考えられる。

いつぼう、ポリノジック繊維の場合は、アルカリの膨潤力のために primary network の奥深く浸入した水の体積増加のために押し広げられ、primary network の破壊の進行とともに湿、乾強度ともに漸次低下し、WS/DS の比が僅かしか変化しないものと考えられる。

すなわち、primary network の破壊速度は、高強力レーヨンおよびポリノジック繊維ともに大略同等であるが、secondary および semiprimary network の破壊は高強力レーヨンのほうが遙かに大きくなるような内部構造を有するものと考えられる。

3.3. 20 g/l NaOH 中における凍結

水中の凍結に対応して、NaOH 中の凍結時の種々の物性の変化を求めるために、20 g/l NaOH 中で 0, 1, 3 および 5 回凍結を繰返えした (第 3 表)。

これによれば、20 g/l NaOH の凍結では両繊維とも重合度低下はほとんど起こらず、配列度の低下が起こるがその度合は高強力レーヨンのほうが大である。

膨潤度は高強力レーヨンよりポリノジック繊維のほうが増大率が著るしく大きい。これは再結晶の度合に支配されているものと考えられる。いつぼうこれと関連して、高強力レーヨンの強度低下は凍結回数とともに急激に低下する。

このような現象は、凍結による内部での水溶液の体積膨潤による影響か、単なるアルカリ濃度増大に伴う作用と同一であるかを判別するためにこの両繊維に対して凍結せずに単に濃厚な NaOH 中に浸せき処理後水洗風乾して、その物性を調べ第 4 表を得た。

第 3 表と第 4 表とを対比してみれば、配列度と強度と

Fig. 2. Effects of ordinary alkali treatment and freezing cycles in 20 g/l NaOH solution upon Swelling value

の関係、同一強度に対する膨潤度が、NaOH 溶液中の凍結と単なるアルカリ処理と同一関係にないことは明確である。一例として膨潤を比較すると第 2 図のようである。

これによると、NaOH で処理するだけならば濃度の上昇とともに膨潤度は急激に増大する方向に両繊維共変化するのに反し、20 g/l NaOH 中で凍結を繰返えす時、最初の 1 回で急激に増大するが以後は繰返えしとともに増大する比率が減少し、かつポリノジック繊維が高強力レーヨンより大きな変化率を示す。

これらからみて、凍結の作用は、単なるアルカリ処理における NaOH の高濃度では置換できず、特異な挙動をする。

4. 総 括

ポリノジック繊維と高強力レーヨンの微細構造を対比する手段として、凍結処理を行ない次のことがわかった。

(1) 水中凍結を繰返えすとき、高強力レーヨンのほうがポリノジック繊維より沃度吸着量の増加率および重合度の低下率ともに大きく、凍結による内部表面積が拡大され、一部準安定状態の組織が破壊されやすいものと考えられる。いつぼうポリノジック繊維のほうは、その領域が少ない。

(2) 0~10 g/l の低濃度アルカリ中で凍結を繰返えす場合は、ポリノジック繊維の WS/DS はわずかに低下する傾向を示すが、高強力レーヨンのほうは WS/DS が逆に増大して 90% 以上に達する。

(3) 20 g/l の NaOH 中で凍結する場合の挙動を、単なる NaOH 処理だけの場合と対比するとき、凍結作用は濃度の増大とは全く異なつた作用を有する。

以上のごとから、凍結の手段を用い、ポリノジック繊維と高強力レーヨンの両者間には、内部微細構造に明らかな差異の存在があることを推定した。

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いたします。また、本研究の初めから終わりにいたる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、有益な御助言を賜つた越村岩国工場長と本研究に協力された鈴木所員に感謝いたします。

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) A. N. Vykoř; *Khim. Volokna*, No. 33~37(1960)
- 2) G. V. Schulz; F. Blaschke; *J. Prakt. Chem.*, 158, 136 (1941)
- 3) Marianne Marx; *Das papier*, 10, 135 (1956)
- 4) 呉久, 保; 工化, 39, 651 (1944)
- 5) L. H. Hessler; *Text. Res. J.*, 24, 882 (1954)
- 6) P. H. Hermans; *J. Polymer Sci.*, 1, 156(1946)