(昭和 43 年 9 月 11 日 受理)

再生セルロースフィルムにおけるセルロース II 結晶の面配向について

福井大学工学部 高 橋 利 禎

STUDIES ON THE SELECTIVE UNIPLANAR ORIENTATION OF (101) PLANES OF CELLULOSE II CRYSTALS IN REGENERATED CELLULOSE FILMS

By Toshisada Takahashi

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui City, Fukui Prefecture, Japan)

It is well known that b-axes of cellulose II crystals tend to orient parallel to a drawing direction, and (101) planes prefer to orient perpendicular to a direction in which a bulk dimension decreases on rolling. However, in most literatures the former orientation (classified as uniaxial orientation) has only been concerned in relation to mechanical properties, spinning conditions and anisotropic swelling behaviors of regenerated cellulose fibers, though the latter orientation (classified as selective uniplanar orientation) could have also the important role. It is, therefore, interesting to make further investigations on these problems, putting the emphasis on the selective uniplanar orientation of (101) planes and its relation to the bulk properties.

In this paper, the first one of the series, the selective uniplanar orientation of (101) planes is studied in relation to coagulation and regeneration conditions, and then the explanation of the anisotropic swelling of films is given in these terms.

The dominant selective uniplanar orientation of (101) planes is found for the films which are regenerated from viscose in regeneration bath containing a large amount of salt. The degree of orientation depends significantly on the concentration of sulfate. The lower the degree of swelling of fresh cellulose films are, the higher degree of orientation the dried cellulose films have. These results may be explained in the way that the orientation in this case is forced by osmotic compression, accompanied by dehydration normal to the film surface during the coagulation and regeneration process, which is different from the current explanation ascribing it to mechanical compression.

The cellulose films, in which (101) planes of cellulose II crystals orient parallel to the film surface, exhibit higher swelling and shrinkage in thickness. These behaviors may be explained on the basis of the distribution of hydroxyl groups in material. Because most hydroxyl groups locate on (101) surfaces of cellulose crystallite, these surfaces are hydrophilic, and water may permeate between them in the similar way that water may permeate between hydrophilic groups in soap micells.

It may be concluded from the results of x-ray investigations that the orientation of (101) planes takes place during the coagulation and regeneration process and not during the drying process.

(Received September 11, 1968)

1. 緒 言

ビスコース法再生繊維は、その紡糸条件によって製品の性能がいちじるしく異なる。これを解明するために行

なわれたのが、繊維形成機構に関する研究であり、1930年台にその端緒がひらかれた。まず Preston¹⁾ は、スキンおよびコアと彼が名づけた密度および配列度のことなる組織をビスコースレーヨンに見出し、これを紡糸時の

流力学的配向にもとづくものとした。これに対し小林²⁾らは組織形成の要因を紡浴とビスコースの相互作用に帰し、リーゼガング現象の一種であることを明らかにした。

その後 Sisson³⁾、中井⁴⁾らによって同じような方向の研究が詳細に行なわれたが、まだ事実の説明に不充分な点が多い。これはもっぱら偏光顕微鏡による複屈折度測定のみにより、繊維素分子を回転楕円体として近似して扱ったからであり、以下にのべるような繊維素分子のことなる2方向における性質のいちじるしい相違が無視されてきたためと考えられる。このため、膨潤現象のように水酸基と結びつけられるべき性質については、きわめて貧弱な説明しか与えられていない。

セルロース繊維においては単なるミセルの繊維軸配向のほかに、結晶面の配向も本質的意義をもつものと考えられるので、以下の研究を行なった。この報告では、まずフィルムに関しその面配向の生ずる現象を紡糸条件と照合しつつ追求し、さらに面配向性と膨潤および収縮の異方性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料調製

ガラス板上に厚さ0.5 mmの塩化ビニールの枠をおき、 η 値40のビスコースを均一に塗布し、枠をとりはずした後、それぞれの浴中で自由収縮状態で凝固再生し、水洗後に自由収縮状態で風乾する。

2.2 X線回折

フィルム面をX線に対し平行になるように調整し、フィルム面のゴニオメータ軸まわりの回転 θ に対し、計数管を 2θ 回転させて、回折強度を測定した。この測定法を以下反射法と称するが、フィルム面に平行に配向している結晶面 $[(101)\text{面}]$ からのX線回折強度が計数されるが (101) 面とほぼ垂直な結晶面 $[(10\bar{1})\text{面}, (002)\text{面}]$ はBragg条件を満足しないので計数されない。次にX線に対しフィルム面を垂直に調整し同じようにして測定した。この方法を以下透過法と称するが、この方法では、フィルム面に垂直な結晶面からの回折X線が計数されるが、フィルムに平行な結晶面はBragg条件を

満足しないので計数されない。

反射法でえたX線回折強度曲線の $2\theta=12^\circ$, $2\theta=21^\circ$ 付近のピークの谷間をなめらかな曲線でつなぎ、 (101) 面と $[(10\bar{1})+(002)]$ 面の強度 $I_{(101)}$ と $I_{(10\bar{1})+(002)}$ を求めた。これから

$$\frac{I_{(10\bar{1})+(002)} - I_{(101)+(002)} \times \frac{i_{(101)}}{i_{(10\bar{1})+(002)}}}{I_{(101)}}$$

を面配向性のパラメータとして求めた。 $i_{(101)}$ はランダム配向試料の (101) 面の回折強度、 $i_{(10\bar{1})+(002)}$ はやはりランダム配向試料の $[(10\bar{1})+(002)]$ 面の回折強度である。その比は (101) 面と $[(10\bar{1})+(002)]$ 面の構造因子の違いを修正する値で面配向度を0から1の間の値で評価するためかけた値である。ランダム配向試料としては H_2SO_4 50 g/lの浴中で再生してえたフィルムを用いた。ランダム配向試料では $I_{(10\bar{1})+(002)} \times [i_{(10\bar{1})}/i_{(101)+(002)}]$ は $I_{(101)}$ と等しくなり、面配向度は0、また完全に平行に面が配向した試料では $I_{(101)+(002)}$ は0であるから面配向度は1となる。

2.3 膨潤と収縮の異方性

一辺の長さとし厚さ既知の正方形のビスコース膜から出発し、ビスコース→フレッシュセルロース(乾燥未経験)→乾燥セルロース→再膨潤セルロースの各段階においてフィルムの面積と厚さの変化を測定した。

2.4 含水率の測定

乾燥未経験のフレッシュセルロースの表面に付着している水をろ紙でとり除いたあとの重量と、 105°C 3時間乾燥後の重量比をもって含水率とした。

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of cellulose films as a function of the composition of regeneration baths.
(1) Reflection method (2) Transmission method

3. 実験結果と考察

3.1 同時凝固再生フィルムにおける面配向と膨潤および収縮挙動

従来、繊維素結晶の繊維軸が延伸方向に、また圧延方向に直角に(101)面が配向することが知られている⁵⁾。実験の結果、(101)面が機械的力によらずコロイド化学的力だけでも面配向することがわかった。まず硫酸浴、(硫酸+ボウ硝)浴、ミューラー浴を用いて凝固と再生を同時に行なってえたフィルムについて検討した結果についてのべる。主な試料に関し、反射法と透過法によるX線回折強度曲線を第1図に、またフィルムの面配向度と含水率の関係を第2図に示す。

(i) 硫酸単浴

硫酸濃度の低い場合、酸のフィルム中へのまたアルカリ、水のフィルム外への相互拡散はゆるやかに行なわれ、従ってpHの低下速度もゆるやかで、pHの低下にともなうザンテートの溶解度の減少によっておこる脱水凝固の程度の少ない段階でザンテート基の分解がおこって組織が完成されてしまう。このような条件の下では、今子鎖のうけるcompressionは少なく、含水率(膨潤度)の高い異方性の低いフレッシュセルロースがえられる。このようなフレッシュセルロースを自由収縮状態で乾燥しても面配向度は向上せず、乾燥後のフィルムの異方性も低い(第1図)。

硫酸濃度を上げると、比較的急速な脱水とH⁺自身の凝固能の増大にともない、脱水凝固程度のやや高い状態

Fig. 2. Degree of swelling of fresh cellulose films and orientation factor of (101) planes of dried cellulose films prepared in different regeneration baths.

で組織が固定され面配向性のやや高いフィルムをうる。しかしいずれにしても、硫酸単浴の場合は面配向性は低い。

(ii) (硫酸+ボウ硝)浴

ボウ硝濃度を高くしてゆくと、第1図、第2図のように、フレッシュセルロースの含水率とフィルム内の結晶の配向性にいちじるしい変化があらわれる。ボウ硝 200 g/l、付近から面配向性は急に高くなるが、これは含水率の急に低下しはじめるボウ硝濃度と一致しており、浴の脱水能力と面配向性とが密接な関係にあることを示す。ボウ硝濃度が増大すると、その速い脱水凝固速度によって、H⁺によるザンテート基の分解、すなわち組織の固定の前にビスコースフィルムは充分脱水されることになる。しかもNa⁺はH⁺と共存すると、H⁺の作用を抑制することが堀尾⁶⁾によって見出されており、上記の脱水はますます効果的に行なわれる。脱水方向はフィルムに垂直な一定の方向をもっており、従って膜面に垂直方向にcompressionが作用し、その結果(101)面で膜面に平行に配向してくることになる。

面配向性の高いフィルムと低いフィルムとでは、ビスコース→フレッシュセルロース→乾燥セルロースの収縮

Fig. 3. Contraction of thickness and area of coagulation and drying.
V: Viscose, F: Fresh cellulose, D: Dried cellulose

Fig. 4. Increase in thickness and area with swelling for cellulose films prepared in different regeneration baths.

過程と、乾燥セルロース→再膨潤セルロースの膨潤過程での挙動がいじしく異なる。第3図は収縮過程における面積と厚さの収縮挙動を示すものであり、ボウ硝の共存量の多い浴で再生した面配向性の高いフィルムほど、面積収縮率が小で、厚さの収縮率は大きい。再膨潤過程では第4図のように面配向性の高いフィルムほど、面積膨潤率小で厚さの膨潤率は大きくなる。

セルロースの吸湿現象や膨潤現象は、多くの場合非晶領域にもとづいて説明されてきた。最近高原ら⁷⁾もセロハンの異方性膨潤現象を、全複屈折から結晶領域による寄与を差引くことによってえた非晶セグメントの面内配向度とその膨潤異方性によって説明した。この機構は、膨潤により非晶セグメントの配向性は乱れてくることや、セルロースセグメントに水とできる水の量も限られていることより、低い吸水率の範囲内に限られよう。しかし面配向した乾燥未経験のフィルムでは200~300%の水がほとんど厚さ方向に分布している現象や、再膨潤の場合も100%程度の水がほとんど厚さ方向に浸入してくるなどの現象のように、非晶セグメントだけでは説明の難しい現象もある。

ところでX線非晶性散乱は、バラクリスタルのひずみとしても解釈されることは、今日一般的に受け入れられているが、非晶セグメントが存在するとしてもその面内配向性は低い。すなわち(101)面の面配向したフィルム

Fig. 5. Unit cell and crystallite of cellulose II
(1) Unit cell of cellulose II and arrangement of molecules in it.
(2) Cross-section of cellulose II crystallite, whose (101) plane orients parallel to film surface.

に平行にX線を入射してうるX線図をみても、非晶性散乱の配向性はみとめられない。高原らもX線の非晶性散乱の分布がランダムであることをみとめている(ただしこれは非晶セグメントの配向とは無関係としている)。桜田らも延伸ポリビニルアルコールの非晶性散乱が方位角に依存しないことを観測している。われわれの場合も、X線的には非晶セグメントは面内で無配向であるとしてよいと考える。そこで次のような点を考察してみる。

1.4 グルコシッド結合によって連結された2個の椅子形のβ-グルコース基をうすい板と考えると、炭素原子と結合している水素原子はその上下に突き出しており、親水性の水酸基はその側面に突き出している⁵⁾。第5図(1)のセルロース(II)の単位胞において分子鎖の両側面の黒い部分は水酸基を含む親水性の領域である。第5図(2)の微結晶の断面において単位胞を図のように配置すると、結局微結晶の(101)表面に水酸基が集中することになり、この上下の面は、他の両側面に比較すると親水性であると考えてよい。脱水力の強い浴で凝固再生したフィルムでは、(101)面がフィルム表面に平行に配向しているが、この状態で水は対向する微結晶の(101)面の間に残存していることになる。その結果、面配向性の高いフィルムの乾燥時の厚さ方向の収縮率は大きくなる。一方[(101)+(002)]面間には水が保持されず面積収縮率

Fig. 6. Schematic representation of reversible swelling and shrinkage process of regenerated cellulose film having selective uniplanar orientation of (101) planes along film surface.

Fig. 7. Curling of cellulose film regenerated on glass plate in the bath containing mush salt.

は小さい。再膨潤およびその後の収縮挙動も同じように説明される。(101)面は水に対し鋭敏であるので、水に浸せきすることにより、セルロース結晶は(101)面に垂直な方向で裂開され水に押しひろげられる。結果として水は微結晶の(101)面の間に入りやすくなるので、面配向性の大きなフィルムの厚さ方向の膨潤率と収縮率は大きくなる。第6図はこの過程をモデル的に示したものである。当然のことであるが、膨潤率と収縮率にいちじるしい変化のおこりは始める時の共存する硫酸ソーダの濃度は、含水率と面配向度にいちじるしい変化のおこりは始める濃度とよく一致している。

乾燥経験のない高膨潤フレッシュセルロースは、自己の数倍の水を包含している場合がある。いわゆる非晶領域がこのような大量の水を吸収して膨潤できるかどうか疑問な点がある。また包含されている水がほとんど自由水であるならば、そのフィルム内の分布は三次元的にランダムなはずであり、乾燥によってこの水が放出されるならばフィルムは等方的に収縮しなければならない。しかし大量の水はその大部分が厚さ方向に分布しており、結晶の(101)面間に構造化されて保持されていると考えた方がよい。というのは自由収縮状態での乾燥により、大量の水が放出されるにもかかわらず、フレッシュセル

ロースの面配向性が一層強くなるのが次の項の実験で確かめられた。極端にいうと、親水性基の突き出している石けんミセルの表面に水分子が浸入してくる現象に似ている。

面配向フィルムの膨潤および収縮の異方性に関連して次の現象がある。第7図のようにガラス板上で直接再生した面配向性の高いフィルムを乾燥後再膨潤すると、再生浴側を中心にいちじるしくカールする。Sisson⁹⁾と Morehead は、この現象をスキンを形成するようなミューラー浴で再生したフィルムについて認められるとして、スキン層よりもガラス側のコア層のほうが

膨潤度の高いためであると説明している。しかしこれは次のように説明されるべきである。浴側のほうがガラス側よりも、脱水による compression 効果を有効にうけており、面配向度の高いことは考えられることである。このフィルムを再膨潤すると、浴側のほうが厚さ膨潤度が高く面積膨潤度が低い。一方ガラス側はその逆であると考え、フィルムは浴側を内にしてカールすることになる。実際、いわゆるスキン層を形成するミューラー浴を使用しないでも、フィルムは前述の面配向の程度に応じてカールする。凝固後再生フィルムはどれもカールしない。

ビスコース繊維のスキン層の断面での非対称性にもとづいて捲縮の発現を説明する場合も、単にスキンとコアの膨潤性の相違だけでなく、面配向性のこともあわせて考慮するほうが合理的である。

(iii) (硫酸+ボウ硝+硫酸亜鉛)浴・ミューラー浴
第1図と第2図のように、硫酸亜鉛の添加によつて、(101)面の面配向性と膨潤および収縮の異方性は大きくなる。硫酸亜鉛の効果は、それ自体の凝固能によるものと、ボウ硝との共存によりその凝固能を増大させる sensitizing action⁹⁾、亜鉛ゼンテートの形成により H^+ による再生を遅延させることによるものなどがある。これらの効果により、セルロースの再生の前に脱水が一層強力に行なわれ、(101)面の選択的配向に対し compression がより効果的に作用する。ボウ硝の含まれない場合は、硫酸亜鉛濃度を高くしても面配向度は低い。

3.2 凝固後再生フィルムにおける面配向と膨潤および収縮挙動

ボウ硝単浴および(ボウ硝+硫酸亜鉛)浴でじゅうぶんにゲル化後に再生したフィルムにおける面配向性を検討した。第8図に、ボウ硝 100 g/l, ボウ硝 300 g/l, ボ

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of cellulose films regenerated after coaguration.

(//) X-ray beam parallel to the film surface.
(⊥) X-ray beam perpendicular to the film surface.

Fig. 9. Degree of the swelling of fresh cellulose films regenerated after coagulation.

ウ硝 300 g/l + 硫酸亜鉛 100 g/l で凝固後再生した乾燥状態におけるX線図を、また第9図に含水率を示した。

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of fresh cellulose films.

(//) X-ray beam parallel to film surface
(⊥) X-ray beam perpendicular to film surface

低い脱水能力しか持たない凝固浴 (ボウ硝 100 g/l) で凝固後再生したフレッシュフィルムの含水率は高く、乾燥後の面配向性は低い。ボウ硝濃度をますと面配向性が強くなり、硫酸亜鉛を共存させるとその傾向はさらに強くなる。硫酸亜鉛単浴ではこのような高い面配向性はえられず、ボウ硝と硫酸亜鉛の強い相乗作用によって脱水能力が増大していることがわかる。

P. H. Hermans¹⁰⁾ は、凝固は秒のオーダーでおこり相当迅速な反応であるが、セルロース分子鎖のように大きい分子のビスコース中の動きは非常にゆるやかであり、凝固後のザンテートゲルの構造は、もとのビスコースの構造とあまりかわらず、高濃度のしかも強力な脱水力を持つ凝固浴から形成されたゲルもゾル状態の容積をほとんど保持しているとのべている。しかし前述のように、強力な脱水力をもつ浴で凝固後再生したセルロースの含水率は相当低く、容積減少もいちじるしい。強力な脱水力によって、ザンテートの結晶領域はその生長とともに(101)面が膜面に配向して行くのであり、ザンテートゲルはビスコース中の構造とは全く異なった構造をとっている。

ビスコース→フレッシュセルロース→乾燥セルロースの過程における収縮挙動および、再膨潤挙動は前述の同

時凝固再生の場合と全く同じであり、面配向性の高いフィルムほど面積収縮率および膨潤率が低く、厚さ収縮率および膨潤率は大である。

3.3 面配向のおこる段階

凝固過程、再生過程、乾燥過程でそれぞれ水が放出されるので、このどの段階で面配向がおこっているのか検討する必要がある。再生後未乾燥 フレッシュセルロースのX線図を第10図に示す。硫酸 100 g/l の浴で再生したフィルムでは、X線をフィルムに平行に入射した場合も垂直に入射した場合も、(101) 反射、(10 $\bar{1}$ +002) 反射とも Debye ring となっているが、ボウ硝と硫酸亜鉛を多量に含む浴で再生したフィルムでは、明らかに(101) 面がフィルム面に平行に配向していることがわかる。第10図のX線図において、 $2\theta=27^\circ$ 付近の強いハローは水による散乱である。以上の結果から、フィルム内の微結晶に面配向の与えられるのは、ビスコースからフレッシュセルロースの段階であることがわかる。乾燥過程は単にそれを強調する過程にすぎない。フレッシュセルロースの含水率は 2.5~4.5 と相当高く、セルロースの数倍の水を含んでおり、最高の面配向性を示す場合でも、まだかなり乱れた状態にある。第6図のように面配向性の高いフレッシュセルロースの場合、水は対向する水酸基間（微結晶表面の）で構造化されて残存しており、あとの自由収縮状態での乾燥過程では、水の放出とともに微結晶の(101) 面はますます対向してきて、面配向はかえって促進されている。ビスコースからフレッシュセルロースの過程で面配向のおこっていない場合は、水はフィルム内にランダムに存在し、乾燥過程では前者よりかえって多量の水を放出するにもかかわらず（フレッシュ

セルロースの含水率が高い）面配向は乾燥過程ではおこらない。

次にザンテートゲルにおける面配向の現象についてのべる。3.2 でのべたように塩濃度の高い場合は明らかに面配向性を示した。この場合ザンテートゲルの状態ですでに面配向しているかどうか検討する必要がある。第11図は、ボウ硝と硫酸亜鉛を含む強い脱水力をもつ浴で凝固したザンテートゲルを、自由収縮状態で完全に空気中で熱分解した後、水処理によって再結晶化したセルロースフィルムに、X線を平行に入射した時のX線図である。明らかに(101) 面の面配向が認められる。すなわち乾燥フィルムにおいておこっている面配向は、すでにザンテートゲルの状態でおこっていることが確かめられた。ボウ硝単浴 (100 g/l) の場合は面配向性はみとめられなかった。この実験で問題となること、すなわちザンテートゲルを空気中で熱分解する間に分子鎖凝集状態や配向状態には、根本的变化のおこらないことは確かめである。後報でのべるように、空気中で熱分解したザンテート試料は、元のザンテートゲルとほとんど全く同じX線回折強度分布曲線を与え、この間の面配向性に何らかの影響をもたらすような結晶の生長や回転などの現象は全くおこらない。すなわち空気中熱分解し、水処理した試料のX線図は、ザンテートゲルにおける「潜在的」な面配向性を反映しているものと考えてよい。この場合亜鉛ザンテートゲルが形成されているので、X線回折強度が微弱となっていて、直接面配向性を確かめることはできなかった。

4. 結 論

ビスコースから、同時凝固再生または凝固後再生したセルロースフィルムについて、紡浴組成と面配向性の関係、面配向性と膨潤収縮挙動との関係について検討し、さらにこのような面配向がどの過程でおこるのか検討し、次の結果をえた。

1. ビスコースからセルロースを再生する場合、硫酸と共存する塩類濃度が高い場合には、機械的圧縮によらなくても単なる脱溶媒和力によって、セルロース微結晶の(101) 面がフィルム面に平行に配向する。
2. 塩類濃度の高いほどフレッシュセルロースの含水率は小となり、面配向度は高い。
3. 面配向度の高いフィルムは、厚さの膨潤率および収縮率が大きく、面積収縮率および膨潤率が小となる。この現象は、微結晶の(101) 面が親水性であり、水がこの間に入ってくるものとして説明される。
4. じゅうぶん凝固した後で再生したフィルムについても、同時凝固再生の場合と同じ現象がみとめられた。

Fig. 11. X-ray diffraction pattern of cellulose film coagulated in a bath containing (Na_2SO_4 300 g/l + ZnSO_4 100 g/l), decomposed in hot air, treated with water and dried. X-ray beam parallel to film surface

5. セルロース微結晶の面配向は、同時凝固再生の場合はフレッシュセルロース状態ですでにおこっていることを、膨潤状態のままのX線図をえて確認した。また凝固後再生フィルムの場合には、塩濃度の高い浴で凝固したザンテートゲルにおいて、すでに面配向が潜在的におこっていることを間接的ではあるが確かめた。

付記 この研究は、オーミケンシ株式会社の派遣研究生として、京都大学工学部高分子化学教室堀尾研究室において行なったもので、終始ご指導ご鞭撻をいただいた堀尾正雄教授、小林恵之助教授ならびにオーミケンシ株式会社の方々に深く感謝致します。本研究の一部は1966年国際高分子学会（京都）で発表した。

文 献

- 1) J. M. Preston ; *J. Soc. Chem. Ind.*, 50, T 199

- (1939)
2) M. Horio, K. Kobayashi, K. Kondo ; *Text. Res. J.*, 17, 264 (1947)
3) F. F. Morehead, W. A. Sisson ; *Text. Res. J.*, 15, 443 (1945)
4) 中井章能 ; 織学誌, 15, 703, 708 (1959)
5) P. H. Hermans ; *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers* p. 11 (1949)
6) 桜田一郎, 温品恭彦, 森丹 ; 高化, 12, 302 (1955)
7) H. Takahara, S. Nomura, H. Kawai, Y. Yamaguchi, K. Okazaki and A. Fukushima ; *J. Polymer Sci.*, A-2, 6, 197 (1968)
8) W. A. Sisson ; *J. Phys. Chem.*, 44, 513 (1940)
9) M. Horio ; *Text. Res. J.*, 20, 373 (1950)
10) P. H. Hermans ; *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers* p. 376 (1949)