ビスコース工業とレオロジー*

若 狭 良 一** 寺 崎 巖**

Rheology in Viscose Industry

by

Ryōichi WAKASA and Iwao TERASAKI

(Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Rayon Factory, Nobeoka)

The rheological behavior in viscose industry (especially, in rayon industry) is discussed to obtain the fundamental knowledges related to the manufactural processes.

(1) Viscose (Spinning Solution)

The properties of viscose rayon are influenced essentially by the network structures which are constructed in the initial spinning step and relate to the internal structure in viscose solution. It is appropriate by measuring structural viscosity, dynamic viscoelasticity, spinnability and tensile viscosity of viscose in order to detect the internal structure of viscose, which widely changes with conditions and components of viscose. It was found that there exists the considerable relation between these measuring data and maximum draft of spinning and properties of rayon, then we can explain the internal structure of viscose by a distinct conceptions.

(2) Coagulation and Regeneration of Viscose (Gelation and Orientation with Spinning)

At the spinning of viscose, it takes place the coagulation, orientation and regeneration of cellulose xanthate by physical and chemical reaction in contacted with spinning bath, then these transition processes are first step to fix the fiber structure and important step effecting to fiber properties. In these view point, it is possible to obtain the some suggestions for stretch spinning technics by measuring of stretching form, stress and stress relaxation, birefringence change in connection with these spinning processes.

(3) Internal Structure Changes of Regenerated Cellulose Fibers

Fiber structure is completely fixed through washing, refining and drying of regenerated fresh cellulose gels. Then, it is considered that crystallization (corning) and shrinkage of cellulose molecules take place on the several types correspond to the deswelling conditions, and reflect sharply upon the dyeability, feeling *etc.* From the experiments of stress relaxation, it could be estimated these slight effects of deswelling process upon the many properties of rayon fibers. And, by the measurements of both stress relaxation and stress recovery, it was found that regenerated cellulose fiber has a interesting properties, particularly in stress recovery, which shows the stress increase after returning the strain.

(Received Dec. 24, 1959)

1. ま え が き

ビスコース工業のうち、ビスコースレーヨン製造の技術は、発足以来すでに50年を経過して高度に発達し完成された工業と考えられているが、現在なお工程の改良、品質の向上が細部にわたって着実にみられ、将来もまたその可能性は多い。しかしながら、その製造工程は物理的ならびに化学的に非常に複雑であり、今後さらに飛躍的に前進させるためには各工程における基礎的な知見をあらゆる角度から研究し、解明する必要がある。そのような意味で、ビスコース工業を基礎的なレオロジーの立場から工程現象と関連させなが

ら、ビスコース(紡糸液)、ビスコースの紡糸過程およびレーヨン糸(再生繊維索繊維固体)のレオロジーに大別して述べてみたい。

2. ビスコース(紡糸液)のレオロジー的性質

ビスコース化の各工程の条件を変化させると、得られたビスコースを紡糸して形成される繊維の性能はいちじるしく変化する。

これらに影響を及ぼすもっとも基本的な因子は、ビスコース液内部に存在していた液体構造と密接な関係があると考えられる。したがって、このような構造の強さを組成、条件の異なったビスコースについて測定することは重要なことである。

* 原稿受付 昭和34年12月24日

** 旭化成工業株式会社レーヨン工場

(I) 構造粘性

ビスコースの液体構造が繊維形成過程において重要な役割を果すことは堀尾¹⁾により論述されており、また古くから構造粘性は多くのビスコース研究者の研究対象となってきた。紡糸液内に強固な構造要素が多すぎるとは、均質な繊維をつくるうえに大変不適切であり、その意味でせん断応力またはせん断速度を広範囲に変化して、各種組成条件の異なるビスコースの構造粘性を調査することは意義あることと考えられる。最近、佐々木¹¹⁾は Krieger-Maron 型粘度計を用い、多くのビスコースについてその粘度を Krieger-Maron および Clark-Deutsch¹⁶⁾ の式を用いて算出した結果、粘度の対数をせん断速度の平方根に対してプロットすると直線関係を与え、その傾斜の値 $(-\partial \log \eta / \partial D^{1/2}) \times 10^2$ をもって構造粘性指数 $\Delta \eta$ としうることを見出した。アルカリ濃度を 6% と一定に保って繊維素濃度および重合度を变化したビスコースの $\Delta \eta$ は、落球粘度(ほぼ零せん断粘度に等しい)の平方根 $\eta_0^{1/2}$ と原点を通る直線関係で示され、その傾斜は重合度およびアルカリ濃度の関数であることを実験的に見出し、構造粘性がきれいに統一されることを報告している (Fig. 1)。Fig. 1 より、各種ビスコースの中で落球粘度の等しいものでも構造粘性 $\Delta \eta$ は同一値を与えず、高重合度のものほど大きいことがわかる。したがって、低重合度のものほど構造性の少ない良好な紡糸液と考えられる。

(II) 動的粘弾性

ビスコース溶液の動的粘弾性を測定することは、上述の構造粘性とともに、液体構造に対しさらに深い知見を提供するものである。高分子濃厚溶液の動力学的測定は Philippoff¹⁷⁾, Ferry¹³⁾, DeWitt²¹⁾ らの研究をあげることができるが、Ferry らの電磁変換器法を改良して、ビスコース熟成過程での動的粘弾性の变化を追究した小野木²⁴⁾, 平井²³⁾らの研究は興味深い。Fig. 2 および 3 はそれらの結果を示したもので、 η_v は Voigt 型模型における純粘性流動機構に対応するものである。熟成度 (H.N.) 12~8 付近より G' , η' が急激に増大しはじめているが、この点は溶質分子相互間に強い結合が形成

Fig. 1 Structural viscosity of viscose

されはじめながらもなお流動性を保持していると考えられる最適の状態であって、実際の紡糸工程の最適点とまったく一致する。

(III) 曳糸性

液体構造の例証としてさらに曳糸性に関する実験結果を述べ、構造粘性、紡糸性ならびに糸質との関係を示してみたい。液体中の構成要素たとえば鎖状分子の配列がおこりやすいときには、曳糸性が高くなる。このためには鎖状分子間に先天的な結合あるいは構造がなく、弱いけん引により配列が容易におこることが望ましく、かかるビスコースから紡糸して得られる糸の性質は良好であろう。曳糸性(破壊点における最大液体糸長, L , cm)は曳糸速度 (V , cm/sec) に対してそれぞれ異なった二個の極大値をもつ曲線で示され、落球粘度の等しい各ビスコースの曳糸性は重合度に大きく依存し、重合度が低いほど曳糸性は高い (Fig. 4)。大きい曳糸速度範囲での曳糸性は、小さいところで考えられる曳糸棒からの付着ビスコースの流下の影響はなく、本質的な引き伸し曳糸であり曳糸曲線は 1 個の極大値 (V_{max} , L_{max}) をもつ放物線でよく表わすことができ、実験値よりこれら極大値の値を決定できる。 V_{max} , L_{max} は本質的にビスコースの構造の強さ、大きさおよび数などに関連するものと考えられる。Fig. 5 は落球粘度に対して V_{max} , L_{max} をプロットしたも

Fig. 2 Dynamic rigidity vs. degree of ripeness of viscose

Fig. 3 Dynamic viscosity vs. degree of ripeness of viscose

のである。 V_{max} はビスコース組成によらず一本の曲線で統一されるが、 L_{max} は重合度によって規定される特徴的な曲線を示し、 Fig. 1 と同様の挙動を示す。 V_{max} はビスコース液柱の破壊にいたる最大延伸点での速度を意味するが、この値と通常の紡糸浴組成を用

いて紡糸したときの可紡速度 V_s (ビスコースの紡糸で紡口付近で単糸切断の発生をみる最大巻取速度) と一義的関係をもつことはきわめて興味深い (Fig. 6)。 いっぽう L_{max} と既述した構造粘性 $\Delta\eta$ との間には、ビスコース組成によらず負の相関関係が存在する (Fig. 7)。 すなわち、構造の少ないものほど、よく曳糸が行なわれ、かかるビスコースからは紡糸時において良好な分子配列または最適繊維構造が形成され、優秀な糸質を取得しうることが期待される。 実際に各ビスコースの L_{max} と紡糸して得られた糸質との関係を示すと、 Fig. 8 のように正の相関が認められるようである。 L_{max} (いいかえれば $1/\Delta\eta$) と糸質との間に深い関連性のあることは意義深い。

(IV) 引張粘性

曳糸性は曳糸過程での破壊特性に関するものであるが、その変形過程の解明は固体の応力-ひずみ曲線に対応するものとして液体系の変形機構に新しい知見を与えるものと考えられる。 これについては Nitschmann-Schrade³⁰⁾、山本³¹⁾が指摘しているが、佐々木³²⁾は曳糸天びんを試作し、ビスコースの引張粘性 η^* ($\eta^* = 1/3 \cdot \sigma / \lambda$, σ : 伸長応力, λ : 伸びの速度勾配) を測定している。

Fig. 9 は繊維素濃度の変化したビスコースの η^* を λ

Fig. 4 Spinnability of isoviscous viscose having various components

Fig. 5 V_{max} , L_{max} of spinnability vs. falling-ball viscosity of viscose

Fig. 6 Falling-ball viscosity vs. V_{max} of spinnability and maximum draft of spinning of viscose, V_s

Fig. 7 Relation between L_{max} of spinnability and structural viscosity of viscose

Fig. 8 L_{max} of spinnability vs. mechanical properties of rayon

に対してプロットしたもので、 η^* に極大値がある。初期の上昇は網目鎖の相互配向による引き締め作用に、それに続く減少は応力の増大に基づく網目結節点の破壊によるものと推察される。落球粘度の高いビスコースほど極大値を示す λ が小さくなる傾向がある。網目結合点の数が多いため、かかる傾向を示すことは妥当であろう。

(V) ビスコースへの自動熱成度試験機および自動粘度測定機の応用

ビスコースに対する純科学的なレオロジー的研究とともに、レオロジカルにビスコースのプロセスコントロールを目的としてレオメーターを駆使することは industrial rheology の面から考えて有意義な応用面の一つである。ビスコース工業へのレオメーターの応用について、最近小野木らは機械的トルクを電気量に変換して測定する自動熱成度試験機および自動粘度測定機を試作し、実用化試験を行なっている。筆者らも本測定機を使用して検討した結果、従来の測定法による値と一致し、充分実用に耐えうることを見出した。これらの装置は今後ビスコース製造工程の管理ならびにレオロジーの特性の操業的管理に利用され、工程の合理化の面から考えてきわめて重要なことであろう。

3. ビスコースの紡糸過程におけるレオロジー

ビスコースを紡糸し、繊維を形成させる紡糸過程は繊維素ゼンテート濃厚溶液の紡糸浴中での凝固再生、緊張による分子配列度の上昇、結晶化の促進などの現象が短時間内で惹起する過渡現象であり、かかる過程をレオロジカルにながめ把握することは学術的に興味あるばかりでなく、工業的にもきわめて重要なものである。

(I) ビスコース凝固ゲルの応力緩和と配列度変化

従来ビスコースの紡糸過程におけるレオロジー的研究に関連して数多くの研究が行なわれているが、これらはいずれも張力を除き長時間経過した後の配列度と伸長度などに関するものであり、したがって、直接的な紡糸過程での過渡現象と若干はずれている。実際の紡糸過程では2個のゴデット間で急激に一定延伸を与

Fig. 9 Tensile viscosity of viscose η^* ; tensile viscosity, λ ; velocity gradient of elongation

え、分子配向を良好ならしめているが、この過程を可及的に簡単化して追究する目的のため、繊維素ゼンテートの応力緩和と配列度の経時の変化(光粘弾性)^{(46)~(48)}を自動的に測定した近土らの実験は興味深い(Fig. 10)。すなわち、 γ 値20の繊維素ゼンテートの応力緩和は時間の対数に対して直線的に減少し、緩和機構の均質な分布が想像されるが、配向度(複屈折)はつねに増大する。Fig. 10の伸長度20, 40, 60%において緊張保持時間を2秒とすれば、その間、自己配向度はそれぞれ36, 25, 12%急激に増加し、緊張紡糸下では(とくにゼンテート紡糸法において)鎖員の相互凝集に基づく配向度の向上と結晶化により応力に減少するものと推察される。実際の紡糸過程は、さらに繊維素ゼンテートが繊維素に再生する化学反応を伴う緊張再生過程で

Fig. 10 Stress relaxation and birefringence change after stretching of cellulose xanthate gels

Fig. 11 Change of stress and orientation degree during alkali saponification of stretched cellulose acetate

ある。このような過程での応力と配向度変化を実測するには、繊維素ゼンテートは不安定であるので、繊維素エステル同族列として第2次酢酸繊維素を用いた結果より類推することができよう。Fig. 11 は水中で長時間応力緩和された酢酸繊維素にアルカリを添加し、緊張再生過程における応力 (F_t) と配向度 f_t , Kratky, Wiener の式より膨潤ならびに固有複屈折効果を補正した実配向度) の経時の変化率を示したものである。アルカリ鹼化反応によりアセチル基は強い凝集基(OH基)に変化するが、低緊張率では自然伸長により応力が大きく減少し、また高緊張率では収縮力が発生するものと考えられるが、いずれの場合でも配向度は数倍も増加する。上述の二つの事実より繊維素ゼンテートが酸で緊張再生する場合も、鎖員の配向向上、結晶化による内部構造の変化が推察される。実際の紡糸のさい、再生緊張浴長をできるかぎり長くし、鎖員自身の自発的な配向度の向上を経時的に行なったほうが内部ひずみの小さい安定化された優秀な糸質をもった繊維が形成されうものと推察される。

(II) 紡糸過程における応力と引伸し型態

再生繊維素系もある条件下での引伸しにより、いわ

[Fig. 12 Stretching forms of cellulose xanthate gel between godets I and II at spinning

Fig. 13 Stretching stress of cellulose gel between godets I and II at spinning

ゆる“ネッキング現象”をおこすことが報告されている。⁵³⁾⁵⁴⁾⁵⁵⁾筆者らのところではLilienfeld式紡糸過程で緊張ゴデット間の距離を変化し、各点の引伸し型態ならびに中間位置の応力を実測した(Fig. 12, 13)。その結果全体の緊張率を70%一定にした場合、緊張延伸の初期において全体の延伸率の約40~60%が急激に行なわれ、後はきわめて徐々に延伸が行なわれることを示している。緊張ゴデット間隔が短い場合、すなわち、短時間に急激な延伸を行なうさいに、その割合がとくに大きく、間隔が長くなると、緩慢な均一延伸型態をとるようになる。とくに前者の場合、顕著な“ネッキング現象”を示すことが知れる。また、ゴデット間距離が長い場合(緊張緩和時間が長い場合)の延伸で張力が大幅に低下する現象は、上述の応力緩和現象と配向度の経時の変化にまったく対応し基因するものであり、均一な延伸型態とともに構造が均斉化された優秀な繊維が得られるものと考えられる。

4. レーヨン糸(再生繊維素繊維固体)のレオロジー

繊維素繊維固体に関するレオロジー的研究はすこぶる多く多岐にわたっているが、緩和時間の分布曲線を最終的な目的とされているようである。⁵⁶⁾ここでは従来報告をみない以下の2項目について述べよう。

(I) 乾燥条件が製品糸の応力緩和に及ぼす効果⁵⁷⁾

紡糸工程で再生された繊維素ゲルは、精練後乾燥されて繊維組織が最終的に固定される。このうち乾燥工程は一定の温湿度で行なわれるが、この条件に応じて脱膨潤過程での繊維素の結晶化(角質化)、収縮などが各種の型態で惹起し、この脱膨潤速度の変化により糸質に微妙な影響が与えられ、製品の染色性、触感などに鋭敏に反映する。温湿度を変化して乾燥した繊維の破壊強伸度、結節強伸度、荷重-伸長率曲線ではいずれも顕著な差は認められないが、応力緩和実験より初期応力(f_0)、代表的緩和時間(f_0 が $2/e$ になる時間)を用いて指示すれば、乾燥条件の差がいちじるしく検出され、また膨潤度と関連をもつことが判明する(Fig. 14, 15)。ビスコース繊維の製造工程における紡糸精練後の乾燥過程を検討し、乾燥条件の変化による繊維の物理的性質の差異は、応力緩和を測定することによりもっとも端的に把握しうることが判明している。高温高湿長時間乾燥方式を実施すると、膨潤度が低下し、レーヨン織物の収縮防皺性を改善しうるのである。⁵⁸⁾⁵⁹⁾

(II) 再生繊維素繊維の応力回復

一般に繊維の有用性は、粘弾性的性質に負うところが大きく、従来、応力-ひずみ曲線、クリープ、クリープ回復、応力緩和、弾性度などの測定により繊維の微細構造との関係を求める努力がなされている。最近、平井により新しい「応力回復現象」すなわち繊維に一定変形を加えてある一定時間応力緩和させた後、変形

を急に小さくして保持した場合、弾性的に急激に減少した応力が経時的に徐々に増加して回復する現象が見出された (Fig. 16). この現象に関して多くの繊維構造との関連性を検討したところ、再生繊維素繊維はこの現象がいちじるしく大きい。一般的に分子鎖間の相互作用が強く、結晶性が大きく、フィブリル構造を有し、分子鎖あるいはフィブリルのたわみかたさの大きいものは応力回復現象が顕著であると考えられる。また、最大回復応力値 $f_{\max}$ は、延伸を縮小するまでに試料が受けた応力緩和経過時間 t の対数にほぼ比例して減

Fig. 14 Effect of drying condition of fresh cellulose gel upon rayon properties

Fig. 15 Degree of swelling vs. initial stress and typical relaxation time of rayon obtained by various drying condition

Fig. 16 Stress recovery of several kinds of fibers

少し、また $f_{\max}$ に到着するまでの時間 $t_{\max}$ と t との対数はほとんど直線的に増加する。

本内容は京都大学工学部繊維化学教室堀尾研究室から御指導、御教示を賜わったところが多であり、深甚なる謝意を表する。また発表を許可された当社レーヨン工場伊東富士馬工場長に厚く感謝する。

参考文献

- 堀尾, “最新の化学とその応用” 第7集, p. 64 (1955)
- Philippoff, Kruger, Kolloid-Z., **88**, 215 (1939)
- 岩崎, 杉野, 工化, **35**, 872 (1933), **37**, 774 (1934)
- Bredée, Booyss, Kolloid-Z., **96**, 24 (1941)
- Bergek, Ouchterloney, Svensk papperstidn., **94**, 470
- 桜田, 人網界, **5**, (1936)
- Herrent, Lude, Mouroux, Bull. Soc., Chem. Belg., **60**, 164 (1951)
- Schulz, Kolloid-Z., **138**, 149 (1954)
- Schulz, Das Papier, **9**, 45 (1955)
- 祖父江, 松崎, 田畑, 第一回東京化繊研究会講演集, p. 37
- 佐々木, 第21回ビスコース研究会講演集, p. 79 (1956)
- Krieger, Maron, J. Appl. Phys., **23**, 147, 1412 (1952)
- Krieger, Maron, J. Appl. Phys., **24**, 134 (1953)
- Krieger, Maron, J. Appl. Phys., **25**, 72 (1954)
- Maron, Krieger *et al.*, J. Appl. Phys., **25**, 97 (1954)
- Clark, Deutsch, J. Appl. Phys., **21**, 713 (1950)
- Philippoff, Physik-Z., **35**, 884, 900 (1934)
- Plazek, Ferry, J. Phys. Chem., **60**, 289 (1956)
- Landel, Ferry, J. Phys. Chem., **59**, 658 (1955)
- Ferry, Jordan, Evans, J. Polymer. Sci., **14**, 261 (1954)
- DeWitt, Markovitz, Padden, Zapas, J. Colloid Sci., **10**, 174 (1955)
- 小野木, 平井, 寺崎, 近藤, 工化, **61**, 589 (1958)
- 平井, 近藤, 寺崎, 小野木, 工化, **61**, 596 (1958)
- Smith, Ferry, Schremp, J. Appl. Phys., **20**, 144 (1949)
- 近藤, 佐々木, 第22回ビスコース研究会講演集, p. 74 (1956)
- 佐々木, 第23回ビスコース研究会講演集, p. 89 (昭33)
- 稲垣, 第11回日本化学繊維研究所講演集, p. 144 (昭29)
- 完戸, 伊藤, 日化, **78**, 14, 686 (1957)
- 完戸, 伊藤, 日化, **79**, 156 (1958)
- Nitschmann, Schrade, Helv. Chim. Acta., **31**, 312 (1948)
- 山本, 物性論研究, **67**, 17 (1953)
- 佐々木, 日化第12年会講演 (1959)
- 竹中, 工化, **61**, 1389 (1958)
- 小野木, 小松, 大鼎, 材料試験(レオロジー), **8**, 341 (1959)
- 小野木, 林, 第22回ビスコース研究会講演集, p. 43 (1957); Text. Res. J., **29**, 873 (1959)
- 小野木, 小松, 大鼎, 第23回ビスコース研究会講演集, p. 65 (1958)
- 小野木, 材料試験(レオロジー), **8**, 345 (1959)
- P.H. Hermans, “Physics and Chemistry of Cellulose Fibres,” p. 204 (1949)
- J.J. Hermans, “Flow Properties of Dispersed Systems,” p. 103 (1953)
- Horio, Text. Res. J., **20**, 273 (1950)
- 篠原, 丹沢, 材料試験, **6**, 250 (1957)
- 桜田, 温品, 高分子化学, **11**, 472 (1954)
- 向山, 丹沢, 温品, 高分子化学, **15**, 751 (1958)
- 岡島, 工化, **43**, 1463 (1942)
- De Vries, “On the Elastic and Optical Properties of Cellulose Fibres,” (1953)
- 近土, 寺崎, 山田, 日本化学繊維研究所講演集, 第13回, p. 29 (956)
- 近土, 内海, 木下, 小池, 日本化学繊維研究所講演集, 第14回, p. 15 (1957)
- 堀尾, 近土, 材料試験, **6**, 256 (1957)
- 寺崎, “高分子物質の光粘弾性” (1956)
- Kratky, Platzek, Kolloid-Z., **84**, 268 (1938), **88**, 78 (1939)
- Wiener, Kolloid-Z., **191** (1926)
- 辻, 北丸, 高分子学会第7回年次大会講演 (1958)
- 向山, 丹沢, 高分子学会第7回年次大会講演 (1958)
- 鶴田, 有元, 山田, 高分子化学, **15**, 628 (1958)
- 若菜, 小松, 浅見, 旭化成社内報告 (1956)
- Fujino, Kawai, Horino, Text. Res. J., **25**, 722 (1955)
- 山口, 七条, 平井, 久保田, 第23回ビスコース研究会講演集, p. 155 (1958)
- 長野, 繊維学会誌, **15**, 144 (1959)
- 平井, 化学関係学会連合秋季研究発表会 (1956)