図 10 延伸、再生セルロース膜のスペクトル
(光研 301 型、偏光子なし) A: 重水素化前 B: 重水素化後

でも延伸膜では前述のように分光器自体の偏光性のために強度を見かけ上減じるが、逆に 1200, 1235, 1265 cm^{-1} 付近の吸収は $\perp$ 偏光なので強度を増す現象を示す)。

1200~1300 cm^{-1} 領域の吸収の assignment として Forziati¹⁰⁾ らは 1250 cm^{-1} の吸収を ring 中の rocking であるとし、坪井¹¹⁾は 1275~1204 cm^{-1} 領域の吸収を CH_2 wagging, CH または OH deformation であるとした。

重水素化によって以上述べた各吸収のピークが不明瞭になる原因としては、これらの吸収帯に相当する振動には OH の変角振動

が coupling していることが考えられるが詳細は明瞭でない。

(昭和 33 年 11 月 23 日、化学関係学会連合秋季研究発表会講演)

本研究にあたり有益な討論をして頂き、かつ重水素化に御協力して頂いた坪井正道氏に感謝の意を表わす。

10 F. H. Forziati, J. W. Rowen, *J. Research Natl. Bur. Standards* 46, 38 (1951).

11) M. Tsuboi, *J. Polymer Sci.* 25, 159 (1957).

ビスコースレーヨンの低温熱処理効果

(昭和 34 年 4 月 3 日 受理)

金 丸 競*・小谷野 和郎**

1) ビスコース人絹は、これが最大膨潤度を示す pH (3.0~5.0) の酸性浴に浸漬して膨潤処理を施した後、再生セルロースのガラス転移域 60~70°C に当る空気浴で熱処理を施すことにより、種々の物理的および機械的諸性質を追究した結果から、繊維構造を損うことなく、しかも熱力学的にこれを安定化ならしめる熱処理効果をもっとも強く発現する事実を、膨潤剤として硫酸溶液を用いた場合につき既報において明らかにしたが、本報ではさらに、膨潤剤として、硫酸の代わりに、セルロースに対し熱処理時、阻害的效果の少ないとみられる酢酸を用いた場合につき追究し、硫酸の場合とほぼ類似の低温熱処理効果を認めた。

2) Marrinan および Mann の重水素化を併用する赤外線吸収スペクトル法によって熱処理に基づく微細構造の変化を追究した。すなわち重水素化前いったん種々の前処理(膨潤および熱処理)を施した後、重水素化を行った重水素化セロファン膜の赤外線吸収スペクトルを OD 基の吸収域(波数、2700~2400 cm^{-1})を中心として観察した結果から酸性浴 (pH=3.0) で膨潤前処理後、熱処理した再生セルロースの結晶効果は熱処理温度 55~70°C 以上でようやく顕現することを明らかにした。

3) 種々の熱処理条件におけるビスコース人絹繊維の、X 線計数管による X 線干渉曲線を Hermans-Weidinger の手法にしたがい、結晶部に基づく干渉強度と非晶部に基づくそれに分離した。この結果から、低温熱処理効果をもっともよく発現する条件 (pH=3.0 の浴で膨潤、70°C で熱処理) での試料の結晶化度は無処理試料のそれにくらべ約 3% 大きいことを明らかにした。

1 序 説

ビスコース人絹は、その種々の物理的および機械的諸性質を追究した結果から、これが最大膨潤度を示す pH (3.0~5.0) の希薄硫酸浴に浸漬して膨潤処理を施した後、再生セルロースのガラス転移域とみられる 60~70°C 付近の比較的低温の空気浴で熱処

理を施す場合に、繊維構造を損うことなく、しかも熱力学的にこれを安定化ならしめる熱処理効果をもっともよく発現する事実については既報¹⁾したところである。

本報告では膨潤剤として、硫酸のごとく熱処理時、繊維組織内に多少残存しセルロース分子ないし繊維構造に対し阻害的效果を示すとみられる強い無機酸の代わりに、揮発性に富んだ弱い有機

* 東京工業大学：東京都目黒区大岡山。

** 帝国人絹研究所：岩国市今津。

1) K. Kanamaru, S. Noyama, N. Tokita, *J. Polymer Sci.* 31, 359 (1958); 金丸, 時田, 野山, 工化 60, 624 (1957).

酸として酢酸を用いビスコース人絹がその最大膨潤度を示す付近のその希薄な浴で膨潤前処理を施した場合の熱処理効果を前報同様に追究した結果について報告するとともに、既報において多少定性的観察ないし推定にとどまった熱処理に基づく微細構造の変化を、X線回折ならびに赤外線スペクトルの方法によって究明し多少定量的に取扱った結果についてもあわせ報告する。

2 実験の部

2.1 ビスコース人絹試料

原試料は帝人三原工場製、50 デニール (20 フィラメント) のもので使用前ベンゼン:エタノール=1:1の混溶媒で抽出、温度を常に 30°C 以下に保つように注意しながら抽出処理を施した。抽出試料は風乾後 CaCl_2 のデシケーター中に約 1 週間貯蔵した後次の前処理を施した。

2.2 前処理方法

a) 酢酸浴における膨潤前処理 室温でこれに浸した再生セルロースの平衡後の最大膨潤度付近を中心とする pH 域 2.5~5.8 に入る種々の pH の一連の酢酸浴を調製し、それぞれその 500cc の浴に上記抽出人絹試料 3g を、適当なガラス棒に巻いて、25°C で 5 時間浸漬した後求めた浴の pH を膨潤平衡後の pH とする。膨潤試料はついで搾液し、室温で真空乾燥後 P_2O_5 のデシケーター中に 1 昼夜 (20~30 時間) 放置したものを次の熱処理に付した。

b) 熱処理 既報のように、熱処理温度としては 50~150°C の範囲の温度を適当に選び、加熱媒体としては液状パラフィン浴を用いた。

熱処理方法: 熱処理繊維の取扱いは大体既報¹⁾に準じた。すなわち熱処理後各試料は付着したパラフィンを洗い落した後相ついで石油エーテルおよびベンゼン-エタノール (1:1) 混溶媒で抽出してから、25°C で 2 時間真空乾燥後 CaCl_2 のデシケーター中に 1 週間貯蔵したものを下記諸試験の試料とした。

2.3 熱処理安定化効果の実験的検討

a) 強伸度および静的弾性率 上記各試片はそれぞれの処理条件のものにつき 60 本ずつ用意し、これをいったん 55% R.H. の硫酸デシケーター中に 5 日間保有したものを Stress-Strain 曲線作製の試片とした。測定は実験長 20 mm を用い、すべて 25°C, 60% R.H. で行った。得られた Stress-Strain 図形から抗張力、破壊伸びのほか、Eyring-Halsey の解析法²⁾による静的弾性率を求めた。方法の詳細は既報³⁾を参照されたい。

b) 動的弾性率 動的複素弾性率、内部粘性の測定も既報⁴⁾のように付加質量法により、周波数 200 c/sec, 相对湿度 60%, 温度 25°C で行った。

2.4 熱処理による構造の変化

a) 赤外線スペクトル法による研究 Marrinan および Mann⁵⁾の重水素化法を併用する赤外線吸収スペクトル法によって熱処理に基づく微細構造の変化を追究した。

D_2O 蒸気中で重水素化を行うこの方法は無定形領域における水素基を結晶領域におけるそれと分離解析するに便利である⁶⁾。

再生セルロース試料としては、散乱効果に基づく赤外線スペクトルの強度の低下する可能性を考慮し、人絹繊維の代わりに赤外線スペクトル分析に付する好都合なビスコース皮膜(セロファン)を用いた。

Mann および Marrinan⁶⁾ によるに、重水素化ビスコース皮膜は、水に浸して再水素化 (rehydrogenation) を行う前に、いったん 60°C に乾燥すると、再水素化されなかった結晶領域の OD 基に帰せらるべき吸収バンドを示すことが知られている。

この抵抗性吸収バンドは、重水素化セルロース分子からなる無定形領域の一部が、浸水前いったん乾燥することにより重水素化のまま結晶化を起したため、重水素化分子からなる結晶核の OD 基に基づいて現われたものとみられるが、この抵抗性ピークの生成条件、たとえば重水素化試料加熱乾燥の温度、時間等についてはなお詳細に究明されていない。これらの点を考慮し、重水素化法を併用する赤外線スペクトル法によって本研究の熱処理効果を究明するため次の試料を用いた。

1. 無処理試料 (試料 1):—

セロファン膜 (原さ 20 μ) をエタノール・ベンゼン混合溶媒で抽出してよく蒸留水で水洗後室温で十分風乾したもの

2. 処理試料:—

a) 試料 2

試料 1 を pH 3.0 の硫酸浴で 1 hr 膨潤、風乾 → 重水素化 → 1 hr, 54°C で熱処理 → 再水素化 (蒸留水中に 1 hr 浸す)

b) 試料 3

試料 1 を pH 3 の硫酸浴で 1 hr 膨潤、風乾 → 重水素化 → 1 hr, 70°C で熱処理 → 同 上

c) 試料 4

同 上 → 同 上 → 1 hr, 90°C で熱処理 → 同 上

d) 試料 5

同 上 → 同 上 → 1 hr, 150°C で熱処理 → 同 上

3. 比較試験用試料:—

a) 試料 6

同 上 → 同 上 → 熱処理をせず、重水素化後、再水素化 (蒸留水中に 1 hr 浸す)

b) 試料 7

液状重水素中で 4 hr 重水素化 (重水中 → 風乾 → 再水素化 (蒸留水中に 1 hr 浸す) → 4 hr 浸す)

重水蒸気中の重水素化は Mann および Marrinan⁶⁾ の用いたものに準じ図 1 のようなセルによって行った。赤外線吸収スペクトル測定には LiF プリズムを用いる Perkin-Elmer 112 型赤外分光器を使用した。

X線回折および赤外線スペクトル分析用の試料の膨潤前処理剤としては酢酸の代わりに硫酸を用いたが、これは既報で機械的、物理的諸性質の変化からとくにその詳細に究明した硫酸浴の効果と比較考察するためである。

b) X線回折 1) 再生セルロース (ビスコース人絹) の結晶化度はX線計数管によるX線干渉曲線を Hermans および Wei-

2) H. Eyring, G. Halsey, High Polymer Physics, Symposium (New York, 1948).

3) 金丸, 金子, 繊維誌 8, 196 (1951).

4) 河合, 時田, 物理学会誌 5, 17 (1950); N. Tokita, J. Polymer Sci. 20, 515 (1956).

5) H. J. Marrinan, J. Mann, J. Applied Chem. 4, 204 (1954).

6) J. Mann, H. J. Marrinan, Trans. Faraday Soc. 52, 481 (1956).

図1 セロファン膜重水素化装置略図

dinger 法⁷⁾に準じ解析して求めた。Hermans および Weidinger はX線写真による干渉強度曲線に⁷⁾ 空気の散乱, 2) 熱的運動に起因する散乱および Compton 散乱 (非干渉散乱) のそれぞれの補正を行って, これを (110), (101) および (002) 面からの反射 (A_0 , A_3 , および A_4) に基づく結晶部分と無定形部分にもとづくそれとに分離し得るものとした。本研究に用いた方法も干渉曲線の解析は Hermans 等の方法にしたがったが, 干渉曲線はX線写真法による代わりにX線計数管を用いる自動記録装置 Geigerflex (理学電機 KK) によった。また, 膨潤前処理および熱処理中クリスリットの配向には著しい変化がないことを予想し, かつ熱処理に基づく結晶化効果に対する相対的尺度を得ようとする本研究の目的を考慮し, クリスリットの配向効果を排除するために Hermans および Weidinger⁷⁾ の用いたとき繊維塊 (fiberpellet) のような無配向試料の調製は行わず, 繊維集束をX線照射試料とした。すなわち, 繊維軸に直角に照射した $\text{CuK}\alpha$ 線の繊維集束によるX線回折の, 赤道線に沿って記録した, 強度曲線を求め 7° から 30° に至る回折角を含む強度曲線を, Hermans および Weidinger の手法⁷⁾ にしたがって結晶部に基づく干渉強度と非晶部に基づくそれとに分離した。図2は代表的な人絹試料の最も典型的な干渉 A_0 , A_3 および A_4 の Geiger 計数管記録図形である。

Hermans および Weidinger⁷⁾ は, 再生セルロースの非結晶性曲線 (図2曲線 a の破線にて示す) は A_0 および A_3 , A_4 ピークの間の谷のすそで “結晶性干渉曲線” に接し, この上にこの曲線の重なるものと考えた。 A_3 , A_4 のピークのすそを外挿して丁度上記谷のすそを経て A_0 のすそに至るよう円滑に描いたこの曲線にX線カメラ内の空気の散乱強度 (図2A, 曲線 b) の補正を行うと両結晶性ピークの間位置に極大強度を示すならかな background の曲線が得られる (図2B, 曲線 c)。この曲線にさらに熱的運動に起因する散乱および Compton 散乱の補正 (図2A 斜部) を施すと, 回折角 17°C の位置になだらかな maximum をもち, これを中心として左右にきわめて対称的な非結晶干渉曲線 (図2B, 曲線 d) が得られる。この熱的運動に起因する散乱および Compton 散乱の補正はセルロースのそれがシヨ糖の結晶のそれに等しいものと仮定し同一の条件に求めたシヨ糖の結晶の干渉曲線のすそをつらねることによって求められる。このように得られた非結晶干渉曲線の下上記回折角の間にある部分の面積は, 試料のこの干渉部分に当る無定形領域の相対的尺度を表わすものとみることができ。結晶部分の相対的尺度は, 二つの

7) P. H. Hermans, A. Weidinger, *J. Applied Phys.*, 19, 491 (1948).

図2 計数管記録による人絹試料の干渉曲線およびその結晶および非晶ピークへの分離

- a. background 曲線
- b. 空気散乱強度曲線
- c. 空気の散乱の補正を行った background 曲線
- d. 非晶域の補正干渉強度曲線
- f. 結晶域の補正干渉強度曲線
- 斜影部 非干渉散乱補正

重要なピーク A_0 および A_3 , A_4 の表面の曲線とこれに接する background の曲線 (図2A の e) の間の, しかも上記回折角の間にある部分の面積によって表わされる。図2B にはこのように図式的に background を差引いた結晶部に対応する補正強度分布曲線 (曲線 f) および上記のように補正した非晶部に対応する分布曲線 (曲線 d) を示す。このように補正されたものは非晶部の強度分布と同様, 結晶部のそれも A_3 および A_4 ピークが互に接近して単一ピークのようにみられる点を考慮するに, 左右きわめて対称の分布曲線をあたえる。入射X線強度, 照射試料の量, 照射時間等をできるだけ一定にするX線回折条件では, 結晶性ピークの全積分強度 (プラニメーターによる面積) I_{cr} の, 非晶性 background のそれ I_a に対する比は, 結晶部と非晶部の割合 M_c/M_a と

$$M_c/M_a = \alpha/(1-\alpha) = A/B \cdot I_{cr}/I_a \quad (1)$$

のように関係づけられまた結晶化度 α は

$$\alpha = I_{cr}/\{I_{cr} + (B/A) \cdot I_a\} \quad (2)$$

のように表わされる⁸⁾。

ここに B/A なる比は, 再生セルロースの結晶部および非晶部の単位量当りの散乱効果の相対量に關係する定数であるが, 入射X線強度, 照射試料の量, 照射時間等をできるだけ一定にするよ

8) W. Kast, *Die Physik der Hochpolymeren* (H. Stuart), Bd. III, 237 (1955).

うに特に考慮したわれわれの実験条件では、次のようなかんたんな近似計算から、

$$B/A \approx 1.0$$

なる近似が一応許されるものと仮定して、 α の計算を行うこととした。多くの再生セルロースの結晶化度 α は、激しい化学的劣化を伴なわないかぎり、再生の条件、緩慢な物理的処理のいかんにかかわらず 39% というかなり一定した値をあたえる傾向のあることはよく知られている⁹⁾。この事実を考慮して、われわれの用いた典型的な三つの試料

- 1) 前処理を行うことなく 70°C で熱処理した試料 (試料 2)
- 2) pH 3 の硫酸浴で膨潤前処理後の熱処理 (70°C) 試料 (試料 3)
- 3) 原無処理試料 (試料 4)

が今いづれも近似的に 39% なる α をもつものと一応仮定しよう。このような仮定にしたがい、三つの試料の図式的に求めた積分面積比 I_{cr}/I_a から (2) 式にしたがって求めた B/A - 値は次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{試料 2: } \frac{39}{61} &= \frac{A}{B} \cdot \frac{I_{cr}}{I_a} = \frac{A}{B} \cdot \frac{450}{734}, \quad \frac{A}{B} = 1.04 \\ \text{3: } \frac{39}{61} &= \frac{A}{B} \cdot \frac{I_{cr}}{I_a} = \frac{A}{B} \cdot \frac{481}{708}, \quad \frac{A}{B} = 0.94 \\ \text{4: } \frac{39}{61} &= \frac{A}{B} \cdot \frac{I_{cr}}{I_a} = \frac{A}{B} \cdot \frac{435}{735}, \quad \frac{A}{B} = 1.08 \\ &\text{av, } A/B = 1.02 \end{aligned}$$

この事実を考慮して、X線回折法によるレーヨン試料における再生セルロースの結晶化度を得るに、上記のように注意深く一定にしたX線回折および回折強度記録の条件において得られた積分面積比 $I_{cr}/(I_{cr} + I_a)$ は飽くまでも結晶化度の相対的な目安にすぎず、けっして繊維の全体の構造を反映する真の結晶化度を表わすものではない点には留意しなければならない。赤道線上の結晶性ピーク A_0 および A_s, A_t については前処理条件を反映すべきピークの赤道線に沿ってのピークの広がり、ないし尖鋭化の一つの目安としてピークの角度で表わしたこの方向の半値幅, half maximum angle を求めた。これは常法のように最高強度の 1/2 に当る強度のところでゼロ強度線に平行に直線を引いて常法のように

図 3 種々濃度 (pH) の酢酸浴で膨潤前処理を施した人絹の種々温度における熱処理試料の動的弾性率 E' (E' -熱処理温度曲線)

図 4 種々濃度 (pH) の酢酸浴で膨潤前処理を施した人絹の種々温度における熱処理試料の動的弾性率 E' (E' -前処理膨潤浴 pH 曲線)

—○— 50°C —●— 70°C —×— 90°C —△— 150°C

図 5 種々濃度 (pH) の酢酸浴で膨潤前処理を施した人絹の種々温度における熱処理試料の切断抗張力 f_{max} (f_{max} -熱処理温度)

—○— pH 2.7 —×— pH 2.9 —△— pH 3.5
—□— pH 4.0 —●— pH 5.8
—+— Heat treated without preswelling

図 6 種々濃度 (pH) の酢酸浴で膨潤前処理を施した人絹の種々温度における熱処理試料の切断抗張力 f_{max} (f_{max} -pH) T (°C) —△— 50°C —×— 70°C —○— 90°C —□— 150°C に求めた。

3 結果および考察

3.1 弾性率および切断強伸度

結果は表 1 および図 3~6 に示す。

9) P. H. Hermans, Z. makrom. Chem. 6, 25 (1951); H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III, 276 (1955).

表 1 ビスコース人絹の前処理条件と機械的性質との関係

熱処理条件	酢酸浴の pH	静的弾性率 G_1 (g/den)	動的弾性率 $E \times 10^{-11}$ (dyne/cm ²)	切断抗張力 f_{max} (g/den)	切断伸度 E_{lmax} (%)
(50°C, 1 hr)	2.7	—	2.0	2.1	17
	2.9	0.5	2.1	2.1	18
	3.5	0.5	2.0	2.3	18
	4.0	—	2.1	2.3	17
	5.8	0.4	2.1	2.2	19
	2.7	0.5	2.2	2.2	16
(70°C, 1 hr)	2.9	—	2.3	2.3	18
	3.5	0.6	2.2	2.2	18
	4.0	0.6	2.1	2.5	19
	5.8	0.4	2.1	2.2	19
	2.7	0.5	2.0	1.8	16
	2.9	0.5	2.3	2.1	16
(90°C, 1 hr)	3.5	0.6	2.2	2.2	18
	4.0	0.4	2.0	2.2	18
	5.8	0.4	2.1	2.3	16
	2.7	—	—	—	—
	2.9	—	2.3	1.9	13
(150°C, 1 hr)	3.5	0.6	2.4	1.9	13
	4.0	0.5	2.1	1.8	14
	5.8	0.5	2.2	2.0	15
Untreated Sample		0.4	2.1	1.7	16

膨潤前処理浴の pH および熱処理温度の効果を反映する曲線の大体の傾向は膨潤媒体として酢酸の代わりに硫酸浴を用いた既報⁹⁾の結果にみられたものと次の諸点において類似している。

(1) 室温ないし 150°C の温度範囲で、動的弾性率 E' においても、切断抗張力 f_{max} においても pH 範囲 3.0~3.5 に大体それらの極大点を示す傾向がある。この pH 域は再生セルロースの極大膨潤度の pH 域にほぼ相当する。

(2) この pH 域を中心とする pH 域 2.7~5.8 では、これらの値をそれぞれの前処理浴の pH において熱処理温度に対し plot すると熱処理温度 70°C 付近で大体それらの値の極大点に達する傾向がみられる。

ただ E' -値は、硫酸浴を用いた場合は、比較的高温 (90~150°C) では熱処理温度とともに減少する傾向を示したのに対し、酢酸浴を用いた場合は、とくにつよい酸性の浴 (pH 2.7) を例外としてほとんどすべての pH の浴で、熱処理温度とともにかえって上昇する傾向を示している (もっとも 70°C 以上でのこの上昇の傾向は緩慢である)。しかも E' -値のこの上昇の傾向は赤外線スペクトル分析の結果に関連して後述するように、熱処理温度の上昇に伴う結晶化度の増加に併行している。このことは、弾性率が、破壊的性質と異なり、きわめて微小な可逆変形においての高分子構造の微細領域の挙動を反映するものとするならば、期待できる結果である。

このように、弾性率が処理温度とともに 70°C 以上で緩慢な上昇を示したのに対し、切断抗張力はこの温度以上で熱処理温度とともに低下する傾向を示している。このことは、抗張力のような破壊的性質と弾性率のような平衡的性質との本質的な差違を考慮するならば理解できる。すなわち前者に対し後者では比較的大きい領域の干渉する大変形を伴うから、破壊的性質に対しては、応力の集中すべきさけめ (flaw) または孔 (void) のような空隙または欠陥部分が支配的意義をもち¹⁰⁾、しかもこれらの箇所は分子鎖の高温における加水的ないし酸化的切断で生成される可能性が考慮されるからである。

10) たとえば R. Houwink, The Phenomena of Polymerization and Condensation, A. general discussion, *Farad. Soc.* 129 (1935) 参照。

しかしながら、後述するように、高温における繊維構造の崩壊に伴う結晶化、あるいはミセル間における無配列分子鎖の切断によってかえって促され易い結晶化は、このような分子鎖の切断を伴わないで進行し、70°C 付近で典型的にみられる結晶化 (微小核生成) と、その機作において多少異なるものが推及される。

膨潤前処理浴として酢酸を用いた場合に対し、硫酸を用いた場合、熱処理温度 80~90°C 以上で切断強度のみならず弾性率も同時に低下する傾向を示したことは、対応する浴の pH 域で酢酸のそれに対し硫酸の加水分解作用がいっそうはげしく、かつ無定形領域を通じていっそう均一に行われることを示唆するものとみられる。

前処理膨潤剤として硫酸の代わりに酢酸を用いたのは、既述のように酢酸の揮発性を考慮し、熱処理時、繊維の受ける軽微な阻害的效果と、これに基づく実際の見地からより有効な安定化熱処理効果を期待したからであるが、実験結果の範囲ではこの点 (たとえば切断強伸度) で酢酸のとくに顕著な効果はみられないようである。

3・2 微細構造の変化

a) 赤外線吸収スペクトルの結果 図 7 の吸収スペクトルの結

図 7 再水素前、種々条件下で前処理を施した重水素化ビスコース皮膜の再水素化後の、OD 基の吸収域 (波数 2600~2400 cm⁻¹ 範囲) の赤外線吸収スペクトル

① 試料 1 (無処理)	③ 試料 2 (54°C)
② " 3 (70°C)	④ " 4 (90°C)
⑤ " 5 (150°C)	⑥ " 6 (本文参照)
⑦ " 7 (本文参照)	

果にみられるように、重水素化後、加熱処理した試料は、これを再水素化した後では再水素化をうけなかった結晶領域における OD 基特有の吸収バンド、すなわち、いわゆる抵抗性 OD 基に基づく吸収を表わす。しかも、この“結晶性”ピークは重水素化ビスコース皮膜の熱処理温度の上昇とともにいっそう顕著となる傾向を示している。しかも重水素化後単に室温で乾燥した試料ではこの抵抗性 OD 基に基づくとみられる結晶性ピークの発現はきわめて軽微である。もっとも、重水素化試料はすべて CaCl₂ のデシケーターに 2 カ月間貯蔵したものであるから、生成した抵抗性 OD 基の一部はこの貯蔵中の老成現象とこれに基づく結晶化に由来する可能性も考慮しなければならない。一般に重水素化試料が無処理試料 (試料 1) にくらべ、結晶性 OD 基の吸収バンドに特有な波長 2600~2400 cm⁻¹ に対応する周波数域を通じて明らかに高い吸収を示している事実は、一部にはこの老成効果に帰せられよう。

“結晶性”ピーク、つまり抵抗性 OD 基の生成は重水素化された無定形領域における分子鎖がその OD 構造のまま結晶化を起し

たことに基因すべきこと⁹⁾を考慮するに、上記赤外線吸収スペクトルの結果はあらかじめ酸性浴 (pH=3.0) で膨潤前処理を施した後熱処理した再生セルロースの結晶化効果が 55~70°C 付近の熱処理温度以上において漸くこれを顕現しはじめることを示唆している。

しかしながら、これら赤外線吸収スペクトルの結果からは、物理的ないし機械的諸性質に関する既報の結果にみられたような再生セルロースを安定化する典型的な熱処理安定化効果 (弾性率および抗張力の顕著な向上, accessibility の鋭い低下, 吸水率の著しい低下等) をもっとも顕著に発現したちょうど 70°C 付近の温度からとくに顕著な結晶化効果の現われはじめるという傾向は格別みられず、著しい結晶化効果はむしろ 100°C 以上の高温で現われるようである。

b) X線的研究の結果

表 2 X線解析の結果

前処理条件	積分強度 (ブランチメータ ーによる面積 単位は任意) I_{cr}			結晶化度 (%) $\alpha(^{\circ})$	積分強度比 $\frac{I_{A_3A_4}}{I_{A_0}}$	半値角幅 θ	
	I_{A_0}	$I_{A_3A_4}$	I_{α}			θ_A	$\theta_{A_3A_4}$
(pH=3.0, 150°C) (試料 1)	39	458	511	49.3(51.0)	11.7	2.6	4.3
(前処理膨潤せず 70°C, 加熱) (試料 2)	33	418	734	36.5(39.9)	12.0	2.6	4.4
(pH=3.0, 70°C) (試料 3)	42	439	708	40.5(42.3)	10.4	2.6	4.1
無処理 (試料 4)	37	398	735	37.2(39.0)	10.8	2.6	4.2

* カッコ内の数値は $B/A=1$ とする代わりに、無処理試料 (試料 4) の結晶化度 α 39.0% を仮定して図形的に得られた積分強度比 I_{cr}/I_{α} から求めた $B/A=1.08$ を用いて得られたもの

表 2 の結果からも明らかなように、物理的、機械的諸性質の結果からビスコース人絹を安定化する最適条件で得られた試料 (試料 3) (pH=3.0 の硫酸浴で膨潤, 70°C で熱処理) は無処理試料 (試料 4) にくらべ、たしかに、高い結晶化度を示すが、この前処理条件で得られた試料の物理的諸性質の顕著な変化から期待し得るほどの著しい結晶化度の向上は示していない。

Mann および Marrinan¹¹⁾ は再水素化されなかった結晶領域における抵抗性 OD 基に特有な吸収バンドの強度から重水素化試料を再水素化前いったん 60°C で乾燥すると約 3% の結晶化度の上昇することを認めた。この上昇は、無処理試料のそれに対する、最適条件での熱処理試料 (pH=3.0, 70°C) の結晶化度の、X線的に求めた増加にほぼ相当する。しかしながら、この僅かな結晶化度の上昇は、次の諸点を考慮するに、必ずしも問題の条件での熱処理効果が成規的水素結合構造をもつ結晶的配位を発生するに輕微であったことを意味しない。

(1) 明瞭な X線干渉効果を生起するに至らないほどの微小な成規的空間配位を発生する可能性がある。

(2) このような微小な成規配位域は、それが再水素化の際、大部分再水素化を起して抵抗性 OD 基を残さない可能性も考慮される。

(3) しかも、このような微小核もこれが問題の熱処理条件で繊維組織内に極めて多数かつ均一に発生するならば、われわれの実験結果の示すように繊維の物理的、機械的諸性質に顕著な効果を表わす可能性も十分期待できる。

pH=3.0, 温度=150°C なる熱処理条件での試料 (試料 1) で

11) J. Mann, H. J. Marrinan, *Trans. Faraday Soc.* 52, 482 (1956).

は著しい結晶化度の向上がみられる。既報のようにこのような激しい熱処理条件下の試料では切断強度および伸度のかかなり著しい低下から、相当著しい分子鎖の化学的崩壊を起していることが推定される。

この場合の全再生セルロース量の約 10% に当る結晶化度の向上は、Hermans および Weidinger¹²⁾ が同じくビスコース繊維を 2.5 N の硫酸溶液で 30 分間煮沸することによって認めた結晶化度の向上に大体一致する。

2.5 N 硫酸溶液で加水分解したビスコース繊維の原試料に対する重量百分率で示した結晶化度が、繊維をこの溶液内で少なくとも 30 分間以上煮沸した場合、煮沸時間によらずほぼ一定の 49.5% なる値を示したという Hermans および Weidinger の実験的事実¹³⁾、ならびに Hermans らのそれと全く異なる熱処理の加水分離条件での試料の結晶化度が、ほぼこれに等しい値を示したわれわれの結果を考慮するに、このような一致は単なる偶然の結果ではなく、加水的条件がとくに苛酷でないかぎり、加水的熱処理によって到達し得る窮極の結晶化度のある範囲のあることを示唆するようである。

再生セルロースの酸加水分解による結晶化度の著しい向上は、Hermans および Weidinger¹³⁾ の理解したように、結晶領域 (ミセル) をつらねる分子鎖の加水的切断によってミセル間域にあっていっそうの結晶化を阻害していたからみ合い (entanglement) が除去せられ、あるいは、いわゆる強制された無定形構造 (Verspannt amorphe Struktur) をなす分子鎖のセグメント的運動がこの切断によっていっそう促されたためとみることができる。

このような結晶化度向上の機作は、われわれの実験にみられるような、ガラス転移域付近での低温熱処理の場合のそれと大いにその趣を異にする。

後者の熱処理効果は、前者が化学的機作で促されるに對し、いっそう物理的で、あらかじめ膨潤によって構造を弛解することにより多少容易となしたセグメントの運動を、さらに熱処理によっていっそう促し、成規配位へ熱運動的に再配置せしめる温度を低下せしめるにある。すなわち結晶化のためのセグメントの運動を促がすに、後者ではからみ合い、ないし強制構造における分子鎖の化学的切断を用いたのに對し、前者では凍結構造の膨潤を利用したものともみることができる。

60~70°C なる熱処理温度域は分子鎖の熱的ないし加水的崩壊を伴わずに繊維構造の結晶化を生起せしめる最適な温度域で、これ以下では十分認め得る程度の結晶化は起らず、それ以上ではすでに繊維構造の崩壊がようやく顕著となるものとみられ、物理的ないし機械的諸性質に反映する最も安定した繊維構造を与えるに最も好適した熱処理条件とみられる。

半値角幅 θ の結果については対応する干渉の積分強度との関連において Hermans および Weidinger^{13,14)} が加水分解セルロースにおいて認めたような、傾向的な変化は格別みられない。干渉 A_0 の半値角幅 θ_{A_0} は処理条件を異にする試片の種類のいかんにかかわらずほぼ一定であるに對し、積分強度比 $I_{A_3A_4}/I_0$ の比較的

12) P. H. Hermans, A. Weidinger, *J. Polymer Sci.* 4, 145 (1949).

13) P. H. Hermans, A. Weidinger, *J. Polymer Sci.* 4, 317 (1948).

14) P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres (Elsevier, 1946) Chapt. III.

大きい試料1および2の $\overline{A_3 A_4}$ のピークの θ_{A_3, A_4} は比較的広く、同じくこの積分強度比の比較的小さい試料3のそれ (θ_{A_3, A_4}) は多少狭い。この結果は、 $A_3 \cdot A_4$ ピークの半値幅 θ_{A_3, A_4} および積分強度 I_{A_3, A_4} が加水分解度にかかわらず一定で A_0 に対応する θ_{A_0} および I_{A_0} が加水分解の進行に応じ同時に減少する（あるいは強度比 $I_{A_3, A_4}/I_{A_0}$ が増大する）ことを認めた Hermans および Weidinger の結果と鋭く対蹠的である。

この Hermans-Weidinger の認めた半値幅および強度の変化の傾向は、ある方向における成規配位だけが他の方向におけるそれに効果することなく乱されることを意味するものであるが、この結果から彼らは、加水的結晶化の場合は3次元的成規配位が2

次元的それに变化したこと、つまり2次元的再結晶化の起ったことを推論した。この Hermans-Weidinger の結果に一致しない表2の数値の傾向が、繊維試料の配向効果を排除しなかったわれわれの実験条件に基因するのか、加水的結晶化のそれと多少異なる物理的熱処理による結晶化の特異な機作に由来するのかは明らかでない。さらに今後の検討にまわたい。

本研究の赤外線吸収スペクトルは東京工業大学児島研究室の分光装置によるもので種々御助言を与えられた児島邦夫教授に深謝する。また試料の重水素化に関する装置ならびに手法はもっぱら国策パルプ株式会社付属農林科学研究所 吉野勇博士の御好意にまつもので同博士に深甚の謝意を表したい。

赤外スペクトルによるアクリル繊維の分析

(昭和34年4月9日受理)

三 宅 昭 久*

アクリロニトリル共重合体の共重合成分を化学的な方法で明らかにすることは難しいが、赤外スペクトルによるならばその分析は容易である。すなわち、種々のビニル重合体の赤外スペクトルがわかっているれば、それと共重合体のスペクトルとを比較することによって多くの場合、直ちに共重合成分を知ることができる。これは第1にアクリロニトリル残基の吸収にくらべて共重合成分の吸収の方が一般に強いこと、第2に共重合体の赤外スペクトルは共重合成分だけの重合体とポリアクリロニトリルとの混合物のそれとほとんど同じであることによる。この第2の理由によって共重合成分の定量分析もきわめて容易に行える。

外国製アクリル繊維のいくつかについて、その組成を明らかにし、合わせて赤外スペクトル分析の適用限界について述べた。

1 緒 言

現在各国で生産されているアクリル繊維は、多くのものがアクリロニトリル以外の成分を含んだ共重合体からつくられている。与えられたアクリロニトリル共重合体の共重合成分を知るの是一般に難しい問題である。それはこうした共重合体が縮重合体のようには解重合されないことにもよるし、共重合成分が少ないことにもよる。X線回折もアクリル繊維の識別には無力である。このために往々共重合成分を誤って推定した例がある。しかし、赤外スペクトルを用いるならば共重合成分の分析はきわめて容易である。アクリル繊維の定性分析にはことに赤外スペクトルが有利となる事情がある。外国製アクリル繊維を題材としてその組成を明らかにしつつ、この方法の特長とその限界について述べる。

2 実 験 法

アクリル繊維をジメチルホルムアミドにとかす。この溶液をガラス板上に流してジメチルホルムアミドを蒸発させればフィルムとなる。少量のジメチルホルムアミドが残る易いから多くの場合更にそのフィルムをメタノールその他の揮発性溶剤で抽出し乾燥する方がよい。適当な厚さの部分をえらんで赤外スペクトルを測定する。この実験に使用した分光器はPerkin-Elmer社のModel 21型(NaClプリズム)である。

フィルムにした場合のスペクトルが一番きれいであるが、アクリル共重合体の吸収はポリアミドやポリエステルにくらべて弱いから、繊維をそのままいいねいにそろえて並べ、流動パラフィン

でぬらして試料としてもかなりきれいなスペクトルが得られる。この方法はもとの繊維をそのまましらべられるところが利点であって、残存する紡糸溶剤をしらべることができる。単繊維を赤外顕微鏡でしらべることできるが、多くの場合、上の方法の方が細かい違いまでわかる。

3 定 性 分 析

3.1 Orlon

Orlon※1 42の赤外スペクトルを図1Bに示す。これには図1Aのポリアクリロニトリルにない吸収がいくつかある。その中でも特に目立つのは 1736 cm^{-1} にある吸収である。これは脂肪族エステル C=O 振動である。そこでエステル結合をもっている重合体としてポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のスペクトルをしらべてみると、ポリアクリル酸メチル(図1C)がOrlon 42に一番よく似ている。ことに $1240\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ にある四つの吸収の有様がよく似ている。これだけでOrlon 42はアクリロニトリルとアクリル酸メチルとの共重合体であることが推定できる。それを更に確かめるのには実際に共重合体をつくってくらべればよい。Orlonの 2240 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ 振動)と 1736 cm^{-1} (C=O 振動)との二つの吸収は大体同じ強度をもっている。ニトリル基の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動の分子吸光係数は $13\sim 17^{1)}$ 、エステル基の C=O 伸縮振動のそれは $400\sim 700^{2)}$ であ

※1 米国 Du Pont 社のアクリル繊維。

- 1) M. W. Skinner, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* 1955, 487.
- 2) R. R. Hampton, J. E. Newell, *Anal. Chem.* 21, 914 (1949).

* 東洋レーヨン株式会社中央研究所：大津市石山。