

酢酸纖維素溶液の曳糸性と粘弾性

隅田 隆太郎*・池田 忠夫**

Takataro SUDA and Tadao IKEDA : Spinnability and Visco-elastic Property
of Cellulose Acetate Solution

(1960年9月1日受理)

緒 言

人造纖維工業において、紡糸液の紡糸能を知ることは最も重要なことの一つである。曳糸性は紡糸能そのものではないが、紡糸能に密接に関連する性質であることは古くより知られている。曳糸性の研究は、それが日常生活でも見受けられる現象であるためもあつて、古くより多くの研究者¹⁾により手をつけられているが、最近、レオロジーが高分子科学の急激な進歩に刺戟されて急速に発展し、曳糸性もレオロジカルな立場から研究されるようになった。中川²⁾は曳糸性を粘性型と粘弾性型に分類し、粘弾性型曳糸性において糸を曳くものは Maxwell モデルで、糸を曳かないものは Voigt モデルで示されることを認めている。稲垣³⁾は重硫酸パルプからつくつたビスコースでは構造粘性が大きく曳糸性が小さいこと、所が硫化前に今一度 18%NaOH 溶液中に浸漬して圧搾しヘミセルローズを除去したものである、ビスコースの状態が改良され構造粘性が減少し曳糸性は向上して、それとともに繊維の機械的性質が改良されることを認めている。

酢酸纖維素溶液の曳糸性については前田、河合⁴⁾が、ある曳糸速度で曳糸性が極大となること、濃度が大となる程この極大曳糸長は大となり、最適曳糸速度は小となること、および重合度、溶媒力の影響についても知見を得ている。

著者等は前報⁵⁾において、酢酸纖維素—アセトン溶液について、その曳糸条件が粘性と表面張力によつて、どのように規定されるかを調査した結果、

$$\eta = \frac{\gamma}{3v_s}$$

η : 粘度(c.g.s.) v_s : 曳糸速度(cm/sec) γ : 表面張力(c.g.s.)

で示される曳糸条件⁶⁾を満す温度まで下げると、糸を曳き始めることを報告した。

本報では酢酸纖維素—アセトン溶液について、曳糸性と曳糸速度、濃度、温度、さらに粘弾性との関係を調査し、アセテート紡糸の基礎的研究の一助とした。

実 験 方 法

酢酸纖維素は大日本セルロイド(株)製、重合度 180、酢化度 55 のものを用い、之をアセトンに溶解し、重量%でその濃度を示した。

曳糸長の測定は前報⁵⁾で報告した方法を用いた。即ち溶液中に浸したガラス棒を一定速度で引き上げ、切断時の長さを以て曳糸長とした。

* 信州大学繊維学部人造繊維化学教室

** 東洋レーヨン株式会社研究部

粘弾性の測定は竹中の考案によるオシレイショナルレオメーターにより, Hatschek⁷⁾, Schwedoff⁸⁾ の式

$$\eta = \frac{R}{4\pi l} \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right)$$

$$G = \frac{E}{4\pi l} \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right)$$

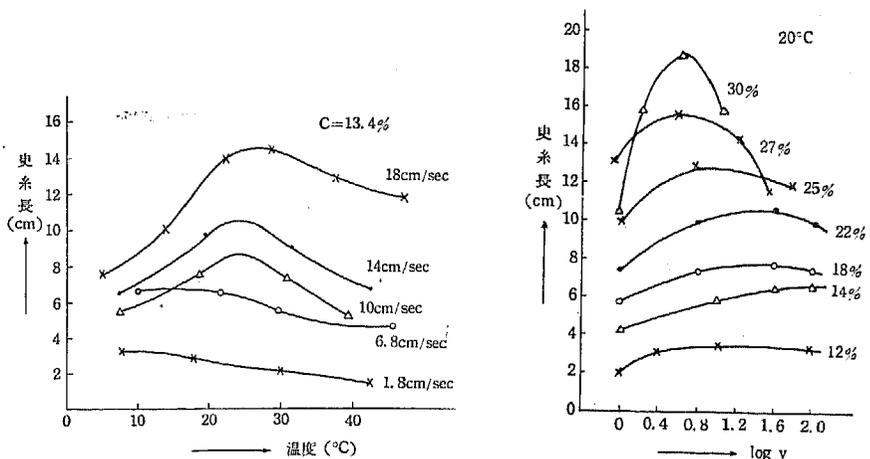
を用いて, 溶液の動的な粘性係数 η および剛性率 G を求めた。RおよびEはそれぞれ試料溶液の粘性抵抗係数および弾性抵抗係数であり, リサーチー図法により測定される。なお r_1 および r_2 はそれぞれ内筒および外筒の半径, l は内筒の試料溶液に浸った部分の長さである。このリサーチー図法⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾によるRおよびEの測定は, 試料の粘弾性が線型であるという仮定の上に立っている。また此の方法による粘弾性の測定はすべて試料溶液の慣性抵抗を無視した運動方程式から出発しているため, 実験は極低周波領域で行なうよう留意した。

実験結果及び考察

先ず, 酢酸繊維素濃度 $C = 13.4\%$ の溶液につき, 曳糸長と温度との関係を曳糸速度, 18cm/sec, 14cm/sec, 10cm/sec, 6.8cm/sec, 1.8cm/sec それぞれにつき求めると第1図の如くなる。第1図より, 曳糸速度を増加すると曳糸長の増加することは勿論であるが, 曳糸長はある温度で極大を示し, 極大曳糸長附近の曳糸長を示す温度範囲は曳糸速度の増加と共に狭くなり, 極大曳糸長を示す温度が, 曳糸速度の増加と共に高温側へ移行することが分る。

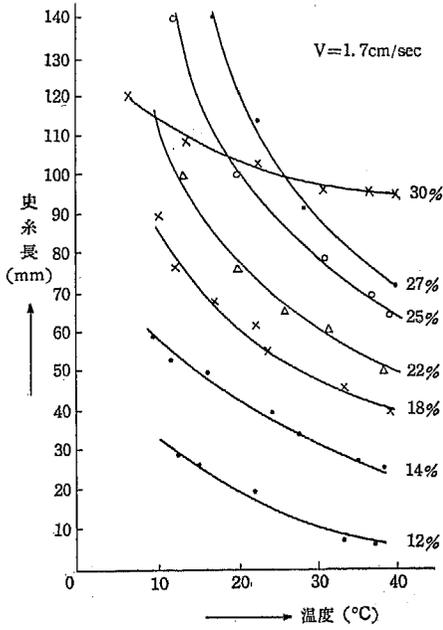
次に 20°C において試料濃度を12%から最高30%までとり曳糸速度の常用対数 $\log v$ と曳糸長との関係を求めると第2図のようになる。第2図より, 濃度が増加するにつれて極大曳糸長も大となるが, それは徐々に曳糸速度小の方向に移動して来る。また極大曳糸長附近の曳糸長を与える $\log v$ の範囲が試料濃度の上昇と共に狭くなつて来ることが分る。

第3図には曳糸速度 1.7cm/sec における温度と曳糸長との関係を試料濃度をパラメーター



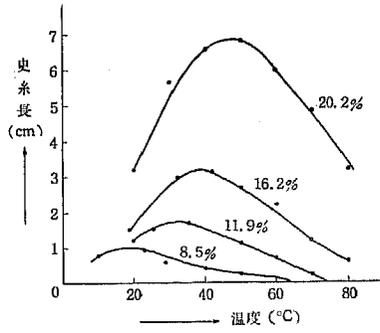
第 1 図

第 2 図

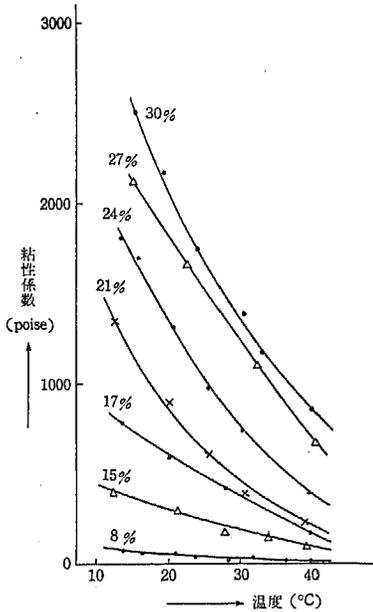


第 3 図

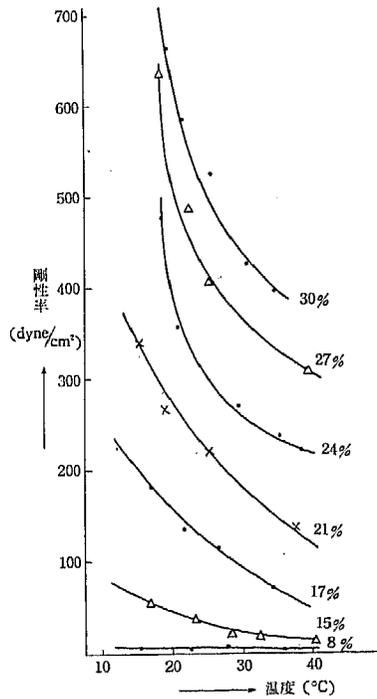
として示す。ポリビニルアルコール溶液¹³⁾について同様の関係を求めたのが第4図であるが、第4図では各濃度につき、ある温度の所で極大曳糸長があり、しかもその極大点が濃度と共に高温側に移行している。酢酸纖維素の場合、もう



第 4 図 ポリビニルアルコール



第 5 図



第 6 図

少し低温まで測定すれば同様のことが言えるのでないかと思われ、第3図はあたかも第4図の極大点より右側を測定したもののようである。

第5図には濃度をパラメーターとして粘性係数 η と温度との関係を示す。また第6図に同様剛性率 G と温度の関係を示した。曳糸長についての同様の関係は第3図に示されているが、三つの図は大体よく似た傾向を示している。すなわち曳糸性と粘性係数 η および剛性率 G とは密接な関係にあることが分る。以上より弾性に比して粘性が小さすぎるために糸が切断する場合は、溶質濃度を大とし、温度を下げるか、或いは曳糸速度を大とすることにより曳糸長は大となり又粘性が高すぎるため曳糸性が悪い場合には之と逆になることが分る。

文 献

- 1) G. TAMMANN, R. TAMPKE : Z. anorg. allg. Chem. 162, 1 (1927)
J. JOCHIMS : Kolloid Z., 43, 361 (1927); 61, 250 (1932)
喜多・増田 : 織工, 4, 321 (1929)
G. TAMMANN : Z. anorg. allg. chem. 192, 122 (1930)
O. FAUST : Kolloid Z., 61, 257 (1932)
Wo. OSTWALD : Kolloid Z., 61, 249 (1932)
W. RÖDIGER : Kolloid Z., 65, 17 (1933)
中島・根岸 : 工化, 38, 444 (1935)
H. ERBRING : Kolloid Beih. 44, 171 (1936)
H. ERBRING : Kolloid Z. 77, 3213 (1936); 80, 20 (1937)
川村 : 日化, 60, 88 (1939)
- 2) T. NAKAGAWA : Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 88, 93 (1952)
- 3) H. INAGAKI : J. Colloid Sci., 11, 226 (1956)
最新の化学とその応用, 第7集 64 (1955)
- 4) 故大島・前田・河合 : 工化 60, 311 (1957)
- 5) 隅田・池田 : 本誌, 9, 161 (1959)
- 6) 平井 : 日化, 75, 1019, 1022, 1024 (1954)
日化, 76, 531 (1955)
後藤・相田・林・平井 : 材料試験, 6, 245 (1957)
- 7) E. HATSCHKE : "The Viscosity of Liquids" (London) (1928)
- 8) Th. SCHWEDOFF : J. de phys. [2] 8, 341 (1889)
- 9) 久山 : 科学 16, 149 (1946)
中川 : 日化 72, 759 (1951)
- 10) T. NAKAGAWA, M. SENO : Bull. Chem. Soc. Japan 29, 471 (1956)
- 11) 中川 : "実験化学講座" 8 高分子化学(下), 263 (1957)
妹尾 : "高分子実験学講座" 5 高分子の物性Ⅲ, 211 (1958)
中川・神戸 : "レオロジー" 220, 239, 550 (1959)
- 12) 黒岩 : 工化 63, 106 (1960)
- 13) 隅田 : 未発表

Summary

The spinnability and visco-elastic properties of cellulose acetate solution in acetone were measured under various conditions, and the relation between these properties was sought for. In this experiment we found the following facts:

(1) In the spinnability-temperature curve under constant concentration and constant velocity of spinning, we could find the maximum point, and this maximum point was higher in high velocity of spinning than in low velocity, and moved to high temperatures with increased velocity of spinning.

(2) In the spinnability- $\log v$ curve under constant temperature and constant concentration, we could find the maximum point. The maximum point was high in high concentration and moved to the low $\log v$ with increased concentration.

(3) The spinnability was closely connected with the visco-elastic properties.