

酢酸纖維素溶液の曳糸性

隅田隆太郎*・池田忠夫*

Takataro SUMA, Tadao IKEDA: Spinnability of Cellulose Acetate Solutions.

(1959年9月20日受理)

緒言

曳糸性は古くから学問的にも工業的にも興味を持たれて来た現象である。このことは、吾々の日常生活においてもよく見掛ける所であり、また工業上でも、生物界に於ても屢々見掛ける所からであろう。

曳糸能力の測定は古くは Fano, Agazotti, G. Tammann, J. Jochims, O. Faust, Wo. Ostwald 等によつて定性的に行われ、H. Erbring, 川村, 喜多及び増田等によつて相当定量的に取扱われている。何れも曳糸性は粘度、表面張力、弾性および構造粘性等のいずれかと関係すると述べているが、一般的に成立する関係は得られていない。例えば G. Tammann は比較的高い粘性を有するものは曳糸能力があると言っているが、W. Rödiger はコールタールの研究から粘度が高くなると曳糸能力がなくなること指摘している。中島, 根岸は滴下法による見かけの表面張力と毛細管上昇法による表面張力の差を曳糸能(或は紡糸能)と名付け、硝酸纖維素—エーテル・アルコール溶液、酢酸纖維素—アセトン溶液について研究して、紡糸能力が主として表面張力および粘度によつて関係づけられる一つの力であるとし、紡糸能力と粘度はバラバラ曲線で表わし得ることを示している。また川村はグリセリン等について表面張力、密度、粘度、構造粘性との関係を研究し、曳糸性は構造粘性と密接な関係のあることを認め、表面張力は曳糸性と密接な関係はないと述べている。

最近レオロジーが高分子化学、高分子物理の急激な進歩に助けられて急速に発展しているが、曳糸性についてもレオロジカルな立場から研究されている。

初めて曳糸性を明瞭に分類して研究したのは中川である。彼は曳糸性を粘性型と粘弾性型に分け、後者の型について詳細な研究を行つた。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。

平井はさらに曳糸速度の立場から研究を進め、極めて多くの低分子液体が、

$$\eta \approx \frac{\gamma}{v_s}$$

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を満たす温度まで下げると、例外なく糸を曳き始めることを発見している。

稲垣は流動複屈折が緩和して行く時間の長さ¹⁴⁾と曳糸性との間に関係のあることを示した。

酢酸纖維素溶液の曳糸性については前田, 河合が濃度 5~25%, 温度: 20~30°C, 重合度: 200~350 の範囲で測定し、ある曳糸速度で曳糸性が最大となり、濃度が最大となる程この最大曳糸長は大となり、最適曳糸速度は小となること、および重合度の影響、溶媒力の影響についても知見を得ている。

本実験では酢酸纖維素—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。

実験方法

(1) 試料

酢酸纖維素は大日本セルロイド(株)製、重合度180、

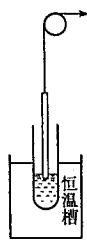
酢化度55のものを用い、之をアセトンに溶解し、重量%でその濃度を示した。

(2) 曳糸長 L の測定

第1図に示すような普通の方法を用いた。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 L とした。

(3) 粘度の測定

粘度の測定は簡単に落球法で行つた。即ちガラス管中の試料溶液中を一定の固



第1図

* 信州大学繊維学部人造繊維化学教室

体球が落下する速度より次式によつて粘度 η を求めた。

$$\eta = \frac{2}{9} g (\delta - \delta_l) \frac{r^2}{c_0}$$

δ : 固体球の密度, δ_l : 液体の密度

c_0 : 落下速度, r : 球の半径

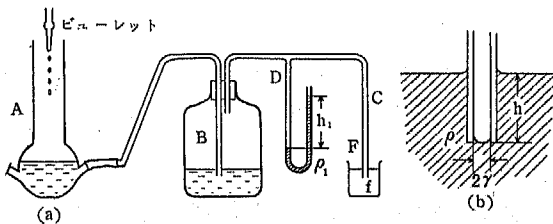
(4) 表面張力の測定

試料が高粘度の高分子溶液であるため、表面張力の測定は液滴法でも輪環法でも不可能であつた。平井はグリセリン溶液について Ramsay-Schild の式

$$\gamma = \{k/(Mv)^{\frac{2}{3}}\} (T_c - T - 6)$$

M : 分子量, v : 分子容, k : 定数

T_c : 臨界温度



第 2 図

によつて推定しているが、本実験の試料では k が不明である。そこで、毛管上昇法を改良した毛管圧力法を考案した。之を第2図(a)に示す。毛管Cは測定液F中に垂直に浸す。容器Aにはビュレットより水を滴下しBの液面を調節するようにした加圧装置でDはマンメーターである。今毛管中のメニスカスを徐々に押下げると、ついに第2図(b)の様に毛管の先端と同じ高さになる。その時のマンメーターを読むと表面張力 γ は次式より計算出来る。

$$\gamma = \frac{r g}{2} (\rho_1 h_1 - \rho h) + \frac{\rho g r^2}{6}$$

r : 毛管の先端の半径, g : 重力定数

h : 毛管の先端の水面からの深さ

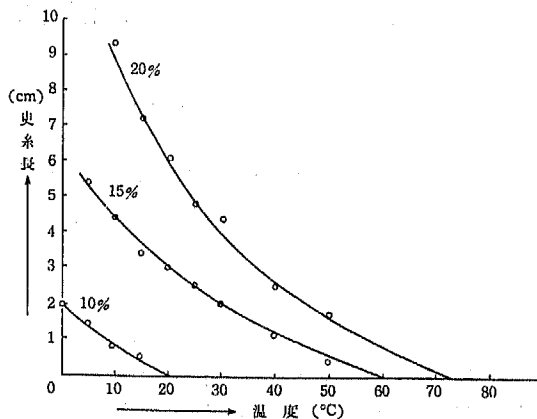
h_1 : マンメーターの高さの差

ρ : 測定液の密度

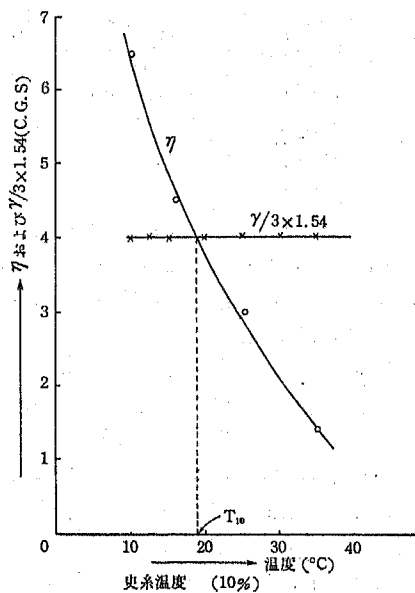
ρ_1 : マンメーターに用いた液体の密度

実験結果及び考察

最初に酢酸繊維素アセトン溶液の10%, 15%, 20%の試料溶液について、曳糸長が温度によつてどの様に変化するか調べた。この時の曳糸速度は1.54cm/secである。



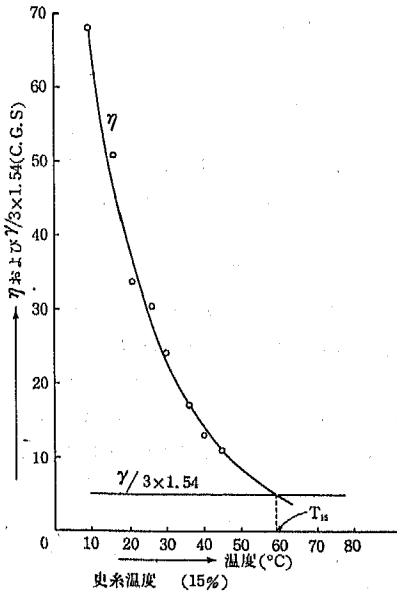
第 3 図



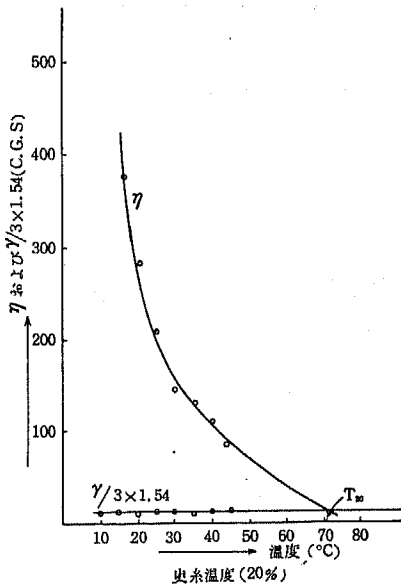
第 4 図

その結果を第3図に示す。今夫々の曲線を外挿して曳糸長が零になる点、即ち曳糸温度を推定した。曳糸温度とはこの温度以下で曳糸が可能になるという温度である。即ち曳糸温度は10%溶液で18~20°C, 15%で58~60°C, 20%で70~75°Cである。之より温度が高くなる程粘度低下をきたし表面張力の働きが大きくなり、曳糸長が低下すること、また低濃度のもの程低温にしなければ曳糸性を示さないことが分る。

次に同じ試料について温度を変えて η 及び γ を測定



第 5 図



第 6 図

し、醋酸纖維素濃度10%、15%、20%の結果を夫々第4図、第5図、第6図に示す。図には γ を $\gamma/3 \times 1.54 = \gamma/3v_0$ として図示してある。従つて η の曲線と γ の直線の交点

は $\eta = \frac{\gamma}{3v_0}$ を満足する。各図よりこの時の温度を求めると、濃度10%の時18°C、15%の時60°C、20%の時70°Cで、前に求めた夫々の曳糸温度とよく一致する。

一般に温度が上昇すると粘度が減少し、曳糸性を示さずに液滴状に分離する限界温度以上では、粘性が小さく表面張力が主として働いていることが分る。即ち曳糸現象が起り得るためには粘度と表面張力の間に一定の関係が成立する必要があることが推察出来る。我々の実験では

$$\eta = \frac{\gamma}{3v_0} \quad (1)$$

が曳糸温度を決定する条件であることが分つた。

今表面張力 γ (dyne/cm)に相当する仮想的弾性率 E (dyne/cm²)を考える。半径 R_0 、長さ $2R_0$ なる円壩が体積を変えずに軸方向に ΔL だけ伸びたとする。この変形による表面積の増加は ΔL が極めて小さいとすれば $\frac{\pi}{4}\Delta L^2$ となり、表面エネルギーの増加 ΔE_τ は

$$\Delta E_\tau = \frac{\pi}{4}\Delta L^2\gamma$$

となる。一方同じ変形が仮想的弾性率 E による弾性変形と考えれば伸長率が $\Delta L/2R_0$ であるから、弾性エネルギー

$$E_E \text{ は } \Delta E_E = \frac{\pi}{4}ER_0\Delta L^2$$

$$\text{しかるに } \Delta E_\tau = \Delta E_E$$

$$\therefore E = \frac{\gamma}{R_0} = 3G \quad (2) \quad (G: \text{仮想的剛性率})$$

この仮想的剛性率に対して一つの緩和時間

$$\tau = \eta/G = 3R_0 \cdot \eta/\gamma \quad (3)$$

を考える。いま糸が曳糸速度に関係なく(3)式で与えられる緩和時間後に切断すると仮定すると、曳糸長 L は、

$$L = v_0 \tau \quad (4)$$

v_0 : 曳糸速度

$$\therefore L = 3R_0 \cdot v_0 \eta/\gamma \quad (5)$$

で与えられる。さらに一つの無ジメンジョン量 $[S]$ を曳糸数と定義し次の如く表わすものとすれば、

$$[S] = L/R_0 = 3v_0 \eta/\gamma \quad (6)$$

$[S]$ は糸の長さ L がその太さ R_0 の何倍になるか、即ち曳糸の程度を示す量と考えられる。

ある液体が糸を曳くという場合、糸の長さ L が一応の目安として糸の太さ R_0 の何倍になるかを考えてよいから曳糸条件は $[S] > 1$ (7)

$$\text{すなわち } [S] = 1 \text{ 従つて } \eta = \frac{\gamma}{3v_0} \quad (1)$$

は曳糸条件の限界を示す。換言すれば(1)を満足する曳糸温度はこの温度以下で曳糸出来るという限界を表わす。

以上で実験的に得られた(1)式に一応理論的な意味を持たせることが出来た。

本研究実施に当り実験に御協力頂いた田中富次氏に感謝する。

文 献

- 1) G. TAMMANN, R. TAMPKE : Z. anorg. allg. Chem. 162, 1 (1927)
- 2) J. JOCHIMS : Kolloid Z., 43 361, (1927) ; 61, 250 (1932)
- 3) O. FAUST : Kolloid Z. 61, 257 (1932)
- 4) Wo. OSTWALD : Kolloid Z. 61, 249 (1932)
- 5) H. ERBRING : Kolloid Beih. 44, 171 (1936)
Kolloid Z. 77, 3213 (1936); 80, 20 (1937)
- 6) 川村直道 : 日化, 60, 88 (1939)
- 7) 喜多, 増田 : 織工, 4, 321 (1929)
- 8) G. TAMMANN : Z. anorg. allg. Chem. 192, 122 (1930)
- 9) W. RÖDIGER : Kolloid Z. 65, 17 (1933)
- 10) 中島, 根岸 : 工化, 38, 444 (1935)
- 11) T. NAKAGAWA : Bull. Chem. Soc. Japan, 25,

88, 93 (1952)

- 12) 平井西夫 : 日化, 75, 1019, 1022, 1024, (1954)
日化, 76, 531 (1955)
- 13) 後藤, 相田, 林, 平井 : 材料試験, 6, 245 (1957)
- 14) H. INAGAKI : J. Colloid Sci. 11, 226 (1956)
- 15) 故大島, 前田, 河合 : 工化, 60, 311 (1957)
- 16) 日本化学会編 : 実験化学構座, 7, 7 (1956)

Summary

The spinnability, the viscosity η and the surface tension γ of the cellulose acetate solutions in acetone were measured, and the relation between these properties was sought in the case of the constant velocity v_s in spinning by means of rasing rod.

In this experiment, we found that the temperature which satisfied the following equation (1) was the spinnable temperature i. e. the limit of spinnable condition.

$$\eta = \frac{\gamma}{3v_s} \dots\dots\dots(1)$$

The equation (1) could be derived theoretically.