

# ビスコース糸状体の延伸に関する研究

隅田 隆太郎\*・池田 忠夫\*

Takataro SUDA and Tadao IKEDA : Studies on the Stretching of Gelatinized Viscose Filaments

(1955年12月10日受理)

## 緒 言

著者等は種々の繊維素誘導体皮膜りを用いて、その延伸が皮膜の機械的性質其他に如何に影響を与えるかを研究して来た。今回はビスコースの自然流下物を試料として延伸による機械的性質の変化を調べた。ビスコースの自然流下により作製される強膨潤等方性繊維素ゼンテート及び水和繊維素に就いて P. H. Hermans<sup>2)</sup> 氏が先に繊維素物質の偏形機構とその微細構造の研究に当つて実験材料として用いた所であるが、斯様な自然流下物を用いるのは、その出発点物質として理論的取扱いを容易にする目的で、構造内部のミセルの排列を可及的完全に乱雑均一にし度い為である。著者等の以前の研究に於ては繊維素誘導体皮膜を出発点物質として、できるだけミセル排列を乱雑均一ならしめる様努力した。然し皮膜を硝子板上で作成する場合は、硝子に接する部分で分子が硝子に直角な方向に並ぶと言われており、完全に等方性であるとは言い難い。そこで本報ではビスコースの自然流下物を用いて、今迄の少くとも二次元的に等方性である皮膜の代りに、三次元的にも等方性と考えられる所謂完全等方糸に就いて延伸による諸性質の変化を調査した。

## 実験方法

ビスコースはカナダ製亜硫酸パルプを原料とし常法により調製し、その組成を繊維素6.5%アルカリ6.5%とした。而して繊維素の重合度は260前後であつた。ビスコースの繊維素組成の多少による自然流下物及びビスコー

第1表 繊維素組成の変化によるビスコース及びその自然流下物の性質の変化

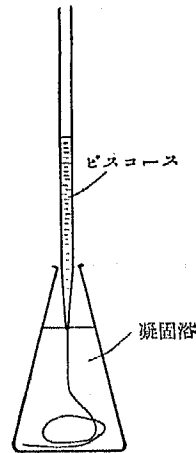
重合度	繊維素組成 重量 (%)	アルカリ量 重量 (%)	比重	粘度 poises	膨潤度* g	強度 (g/d)
280	4.0	5.4	1.09	7.8	16.1	0.57
280	6.0	5.3	1.10	22.1	13.1	1.01
280	8.0	5.5	1.11	8.5	9.75	1.34

\* 膨潤度は  $g = \frac{\text{膨潤後の容積}}{\text{乾燥試料の容積}}$  で定義される。

\* 信州大学繊維学部 繊維化学教室人造繊維化学研究室

スの性質については、Hermans氏に依つて第1表の如く与えられている。之によると自然流下物の強度は8%繊維素のものが最高値を示すが、8%繊維素ビスコースでは粘度が高過ぎて自然流下は困難になり、自然流下物の膨潤度も小さくなるので6.5%繊維素のものをを用いた。

上述の組成のビスコースを40°Cで2N又は4N(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液中へ第1図に示す様な装置を用いて、内径0.5~1mmの硝子管から自然流下せしめた。凝固液



第1図

としては芒硝浴、硫酸亜鉛浴等種々考えられるが、比重の関係で自然流下した糸状体が凝固しながら沈まずに液面に浮く場合が多く、糸状体が膠着したり、節が出来たりしてうまく行かない。斯様に自然流下して出来た繊維素ゼンテートの完全等方糸は少時風乾してから塩が析出して糸が傷められることのない様水洗、風乾して、皮膜の場合同様に張り次の延伸操作に供したが、一旦風乾した糸状体は膨潤剤中に持ち来たしても凝固糸そのままの程膨潤せず、可能延伸倍率も良膨潤剤中でさえ2倍延伸が3本に1本位の割合で成功するに過ぎない。そこで風乾せずに自然流下して凝固した膨潤繊維素ゼンテート糸そのままを試料として延伸器に取付け種々の膨潤剤中其他で延伸を行い風乾後その機械的性質を測定した。断面積は顕微鏡下で直接測定したが、風乾の際析出する塩を水で素早く洗い落した場合、延伸により比重に変化がないとして計算した断面積は実測値とよく一致した。

更に5%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中40°C延伸物及び空中延伸物について、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>1.5%、ZnSO<sub>4</sub>1%、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>23%、45°Cの浴中で10分間再生を行い、脱硫、硫酸洗、水洗を行つた試料の機械的性質も測定した。茲に空中延伸というのは、自然流下した膨潤ゼンテート糸状体そのままを空中で延伸したものである。

実験結果及び考察

第2表に延伸条件を種々変えた場合の膨潤繊維素ゼンテート等方系の機械的性質を示す。何れの膨潤条件の場合にも2倍延伸は容易であるが、2倍以上の延伸は困難であつた。第2表に示した以外に膨潤剤としては、種々の濃度のアルカリ、種々の濃度の濃硫酸等を用いたが、2倍以上の延伸は困難であつた。更に2倍延伸物はもう一度水中或は膨潤剤中に浸漬しても横への膨潤は殆んど見られず、従つて更に延伸を施す事は不可能である。

尙空中延伸の場合、延伸するに従つて膨潤糸状体内部の液が表面に析出して来、2倍にも延伸する時は糸状体に水滴が観察される。即ち膨潤物の延伸の際には分子又はミセルの排列と同時に脱液の行われている事が明らかになつたわけであつて、膨潤延伸の機構の考察には興味ある事実である。

切断強度について見れば何れの場合にも延伸倍率の増加と共に強度も増加するが、第2表からも分る様に膨潤能力の大きい膨潤剤中の延伸程その強度増加率が大きい。

伸度については前報の繊維素グリコール酸ソーダの場合同様、延伸に特徴的である伸度-延伸倍率曲線に於ける伸度の極大が存在せず、無延伸物自体相当大きな伸度を有し、延伸倍率の増加と共に急激に伸度が減少する。

第2表 延伸条件を変えた場合の膨潤繊維素ゼンテート等方系の機械的性質

延伸倍率	5% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液中延伸								
	(延伸温度)60°C			(延伸温度)40°C			(延伸温度)20°C		
	強度	伸度	ヤング率	強度	伸度	ヤング率	強度	伸度	ヤング率
1	9.6	51.7	130.	9.6	51.7	130.	9.6	51.7	130.
1.2	11.7	35.7	148.	11.2	29.3	156.	11.0	28.8	176.
1.5	15.6	23.5	243.	14.3	19.0	226.	14.1	19.0	273.
1.7	18.2	18.6	297.	16.5	14.9	285.	16.3	13.8	339.
2.0	21.8	12.3	346.	21.3	10.3	352.	19.9	9.2	401.

延伸倍率	水中 (20°C)			空中 (20°C)		
	強度	伸度	ヤング率	強度	伸度	ヤング率
1	9.3	51.7	130	9.6	51.7	130
1.2	13.3	30.5	154	10.2	33.6	144
1.5	17.9	17.8	273	13.1	22.1	195
1.7	20.5	13.5	339	15.8	16.9	241
2.0	23.9	9.2	408	19.6	3.3	312

強度：  
(kg/mm<sup>2</sup>)  
伸度：(%)  
ヤング率：  
(kg/mm<sup>2</sup>)

此の事はゼンテート分子が無延伸等方糸状体の中で相当伸びた状態で存在している事を示すと共に、多価イオンであるゼンテート分子相互の相当強い作用により網状構造に近い構造を有するものと考えられる。先に Hermans 氏等はビスコースの自然流下により作つた等方性強膨潤ゼンテート糸の偏形機構の説明に当つて、ミセル網模型と称せられる3次元的な網状構造を考えた。此の模型によると、最大延伸倍率は1.73倍であり、伸長によつて容積の収縮が起らねばならない。Hermans氏は更に改良を加えて第2の模型を提出した。之は Kratky 氏<sup>2)</sup>の所謂「小地域に於ける整列」の考えをとり入れ、各ミセルは扇子状に拡がった総状部分の副原子価結合によつて縦及び横に連絡していると考えている。糸の伸長に際しては伸長方向と直角をなす二つのミセルは離れ易く、平行のミセルは離れ難いため、伸長方向に平行なミセルはその関係位置を保つたまま偏形に従つて移動する。此の様に考えて糸の最大伸長度を計算すると2倍なる値が得られる。本報に於ける最大延伸倍率も2倍であり、此の模型では延伸による伸度の極大も存在しない。こう考えて来ると Hermans 氏の第2模型そのままではないにしても、何等かの種類の網状構造を考える事は妥当であると思われる。然しその網状構造は強固不動のものではなく、その結び目を切断する様な膨潤剤が発見されれば、勿論他の繊維素誘導体の場合と同様の結果を示すものと思われる。前報<sup>1)</sup>の繊維素グリコール酸ソーダ皮膜も可能延伸倍率が2.5倍であり、しかも多価イオンを有し、本報の場合と事情は同様である。

同一膨潤剤では延伸温度の高い程同一延伸倍率で大きい伸度を示している。

ヤング率については強度と同様何れの場合にも延伸倍率の増加と共に増加するが、同一膨潤剤では延伸温度の低い程その増加率が大きい。

次に第2表中、5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中40°C延伸物及び空中延伸物について、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>15%、ZnSO<sub>4</sub>1%、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>23%、45°Cの浴で10分間再生を行い、脱硫、硫酸洗、水洗を行つた再生繊維素試料について、強伸度及びヤング率を測定した結果を第3表に示す。再生は風乾ゼンテート糸を延伸器に取付け所謂等長再生を行つた。ゼンテート糸は再生に際して収縮しようとするので緊張再生とも言う事が出来る。第2表と比較すれば分る様に切断強度は再生により幾分大きくなる。無延伸物も同様再生により強度を増加しているのは緊張再生で収縮しようとする力で延伸が行われた事になつたためである。

第3表 自然流下ザンテート延伸糸の再生物の強伸度及びヤング率

延伸倍率	延 伸 条 件					
	空 中 (20°C)			5% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (40°C)		
	強 度	伸 度	ヤ ン グ 率	強 度	伸 度	ヤ ン グ 率
1	15.2	22.3	252	15.2	22.3	252
1.2	16.8	12.1	336	17.7	14.7	268
1.5	19.8	8.3	395	22.5	10.0	351
1.7	24.9	6.8	476	27.6	8.1	428
2.0	29.2	5.9	563	32.4	6.0	524

伸度については勿論延伸に特徴的な極大はなく、再生のために顕著に伸度の減少を求めている。而して伸度に於ても強度に於ても再生前の傾向がそのまま再生後に現われている。ヤング率についても事情は同じであり、再生のためにヤング率の増加を示している。

総 括

ビスコースの自然流下により作製される強膨潤等方性繊維素ザンテート及び再生繊維素の糸状体について、延伸がその機械的性質に及ぼす影響を調べた。その結果

- ①延伸方向に於ける切断強度及びヤング率は一般に延伸倍率の増加と共に増加する。
- ②伸度は延伸倍率の増加と共に減少し他の繊維素誘導体皮膜の延伸の際認められた延伸による伸度の極大点は認められなかつた。更にその原因についても考察を加えた。
- ③同様に多価イオンを有する繊維素グリコール酸ソーダ皮膜の延伸の場合と同じ傾向であり、糸状体と皮膜の差は現われなかつた。
- ④ザンテート糸状体は再生により強度及びヤング率を増大し伸度を減少する。

文 献

- 1) 隅田：繊維学会誌, 6, 253 (昭25)  
隅田：同上 8, 143, 146, 172 175, 272 (昭27)  
隅田, 池田：同上 8, 529 (昭27)  
隅田, 池田：同上 9, 518 (昭28)
- 2) P. H. HERMANS: Physics and Chemistry of Cellulose Fibers (1949)  
P. H. HERMANS: Kolloid z., 81, 143, 300 (1937)  
P. H. HERMANS: Kolloid z., 88, 68, 73, 172 (1939)
- 3) O. KRATKY: Kolloid z., 68, 347 (1934)
- 4) 隅田：信大繊維学部報告 3, 145 (昭28)

Summary

The changes caused by stretching under various conditions in the mechanical properties of those isotropic cellulose xanthate filaments and regenerated cellulose filaments which had been made by natural flowing were examined.

Regarding isotropic cellulose xanthate filaments, it was observed that their tensile strength and Young's modulus increased, and their elongation decreased, with the degree of stretching. In the elongation and degree-of-stretching curve the writer could not recognize the maximum point which was characteristic in the case of stretching of high molecular compound films. This showed the same tendency as in the case of stretching of sodium carboxymethyl cellulose films containing poly-valent ions, and no difference between the films and the filaments was observed.

It was observed that the tensile strength and Young's modulus of regenerated cellulose filaments increased, and their elongation decreased, with the degree of stretching.

(Laboratory of Synthetic Textile Chemistry, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University)