

纖維素誘導体皮膜及びその延伸に就いて

隅田 隆太郎*

Takatara SUDA : On the Cellulose Derivative Film and its Stretching

(1954年9月5日受理)

緒言

著者は纖維素誘導体皮膜の延伸に就いて組織的な研究⁽¹⁾を行い、延伸により延伸方向の強伸度及びヤング率は何れの材料に於ても、略々同様の傾向で変化する事を認めた。本報では延伸方向以外の方向に於ける性質が如何に変化するかに就き実験を行つた。更に前報の研究では延伸速度として原長10mmに対し1mm/secの速度を標準にして来たが、延伸速度の遅速が延伸皮膜の性質に相当影響を与えるであろうと想像されるので、延伸速度を極端に変化せしめて、延伸速度が延伸物の強伸度及びヤング率に及ぼす影響を検討した。尙実験には総べて皮膜を採用しているが、皮膜作製の際屢々皮膜に白濁を生じたのでその原因をも究明した。

実験結果及び考察

(1) 皮膜白濁の原因

皮膜は水銀面上に浮べた手札型硝子板上に試料の3~

5%溶液を適量流してデシケーター中で徐々に蒸発し、更に真空乾燥を行つて作製しているが、此の際往々皮膜に白濁を生ずる。之は工業的にもミルクフィルムと言われる白濁フィルムの生成とも関係するので、その原因を究明した。此の場合白濁の原因と考えられるのは①溶剤の蒸発速度が急速な爲に皮膜に極く微細な気孔が出来る事、②空気中の湿気が凝縮してアセトン溶液中の醋酸纖維素を沈澱せしめる事、③溶剤中に水の混入する事及び試料中に不純物の存在する事等である。そこで次の様に実験を行つた。即ち絶乾せる醋酸纖維素を約3%アセトン溶液とし、之を四部に分ち、その各々に適量の水を混入して夫々0%、2%、5%、10%、(アセトンに対し)のアセトン溶液とし、之等を夫々空中(30°C、関係湿度66%)、アセトン氣中、氷醋酸氣中、ピリヂン氣中、エチルアルコール氣中、ベンゾール氣中で乾燥して皮膜白濁の程度を調べた。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 White Turbidity of the Films made in Vapour of various Solvents
(Drying Temperature; 30°C)

Water % in Solution		0	2	5	10
in Air	Relative Humidity 66% after Drying	white	treeshaped perfectly white	perfectly white	perfectly white
	in Drying	transparent	white	white	perfectly white
in Aceton Vapour	after Drying	transparent	transparent	transparent	only a little white
	in Drying	transparent	a little white	white	perfectly white
in Acetic Acid Vapour	after Drying	transparent	transparent	transparent	only a little white
	in Drying	transparent here and there	perfectly white	perfectly white	perfectly white
in Pyridine Vapour	after Drying	nearly transparent	light white	white	perfectly white
	in Drying	white	perfectly white	perfectly white	perfectly white
in Ethylalcohol Vapour	after Drying	nearly transparent	light white	white	perfectly white
	in Drying	perfectly white	perfectly white	perfectly white	perfectly white
in Benzene Vapour	after Drying	perfectly white	perfectly white	perfectly white	perfectly white

* 信州大学纖維学部纖維化学教室人造纖維学研究室

Table 1 は定性的ではあるが皮膜白濁の原因を或る程度明かにしている。即ちアセトン、氷醋酸の様な良溶剤気中では試料溶液中に5%の水分を含有していても得られた皮膜は透明である。乾燥中は良溶剤中でも2%の水分含有試料溶液で白く見えるが、之は溶液中のアセトンが先づ蒸発して水分の濃度が高くなる為で、水分もアセトンと共に蒸発してしまふと透明の皮膜になる。然し乾燥中の皮膜の白さは高沸点である氷醋酸気中の場合の方が薄い。ベンゾールの様な非溶剤気中では例え試料溶液中に水分皆無であつても真白な皮膜が得られる。湿度66%の空气中乾燥でも白い皮膜が得られる。之は溶液中のアセトンの蒸発によつてその蒸発潜熱の為皮膜が急冷しそこに水分が凝結するものと考えられる。此の事は一度得られた透明な皮膜に硝子棒の先でアセトンを落してやるとその部分が忽ち白濁するが、アセトンの代りに氷醋酸を落したのでは全然白濁しない事により容易に分る。即ち之はアセトンの沸点56°C、氷醋酸の沸点118°C水の沸点100°Cに原因するものである。更に溶剤の蒸発速度の影響を調べる為、50°C、90°Cの恒温乾燥器中で皮膜を作成したが、良溶剤気中の場合と同様に溶液中の水分が少い場合に透明な皮膜が得られた。

以上より皮膜白濁の最大の原因は非溶剤の存在であり実際問題としては空气中の湿気が白濁の原因になる。上述の様に予想された原因の中、溶剤中に水の混入する事及び試料中に不純物の存在する事は本研究では考えられず、又溶液中の微量の水分は上述の様に白濁の原因たり得ない。急速な蒸発速度も極微の気孔を作つて皮膜を白濁せしめるのではなくて、急激な蒸発による温度の低下が非溶剤を凝縮せしめて白濁の原因になるのであつて、非溶剤が存在しなければ皮膜は白濁しない事が分つた。結局空气中の湿気が凝縮してアセトン溶液中の醋酸纖維素を沈澱せしめる事が白濁の原因である。従つて溶剤に

沸点の高いものを用いれば白濁の危険が非常に少くなる。更に良溶剤気中で作成した透明な皮膜もまだ充分乾燥されない内に取り出すと曇つて来るが、その原因も上述の通り水解した。然し皮膜が透明であるから急激に蒸発せしめて作つた皮膜も緩慢に蒸発せしめたものもその性質が等しいとは言ひ得ない事勿論である。

(2) 延伸による他方向への強伸度の変化

一般に延伸により延伸方向の強度及びヤング率は延伸と共に増加し、伸度は一定延伸倍率の所に極大値が存在しそれ以後は延伸倍率の増加と共に次第に減少の傾向をたどる。延伸方向以外の方向に於ける性質は果して如何に変化するだろうか。特に纖維素系纖維に於てはそのミセル又は分子の排列を余り良くする時は、針金の様になり柔軟性をなくし脆くなつて纖維としての価値をも低下する事はよく知られた所である。H. Lohmann 氏は醋酸人絹の膨潤剤中延伸実験の結果より、分子排列度がよくなると切斷強度は著しく高くなるが、伸度、結節強度、屈曲強度は著しく低下し、纖維は脆くなると結論している。

先づアセトン可溶性第2次醋酸纖維素(日産水俣工場製ミナリット # 217)に就いて無延伸皮膜が方向により殆ど同一の強伸度を示す事を確めた後、その50×50mm²角皮膜を25°C、デオキサン対水(1:1)中で延伸して種々の方向の強伸度を測定した。皮膜の厚さは20/1000mm前後であつた。更に硝酸纖維素(大日本セルロイド製、窒素量10.9%、重合度225)皮膜に就いても同様25°C、アセトン対水(2:1)中で延伸して種々の方向の強伸度を測定した。以上の測定結果をTable 2に示す。巾の広い皮膜の延伸に於ては、巾の方向に著しく収縮を起して延伸前後の面積の変化は極めて少なく、延伸は殆ど巾の減少となつて現われている。皮膜の端は延伸器に固定されている故皮膜は凹レンズ状になつて延伸される。

Table 2. The Changes of Mechanical Properties of Cellulose Acetate Film and Cellulose Nitrate Film in various Directions by Stretching

Cellulose Acetate (Swelling Agents ; Dioxan : Water=1:1, Temperature of Stretching ; 25°C)

Stretching Degree (Times)	at the Direction of Stretching		at Right Angles to the Direction of Stretching		at 45° to the Direction of Stretching	
	Breaking Strength	Elongation	Breaking Strength	Elongation	Breaking Strength	Elongation
0	6.0	10.6	6.0	10.6	6.0	10.6
1.5	8.3	10.8	5.7	8.5	6.2	9.7
2	11.7	8.4	2.1	5.0	4.2	6.9

Cellulose Nitrate (Swelling Agents; Aceton : Water = 2:1, Temperature of Stretching; 25°C)

Stretching Degree (Times)	at the Direction of Stretching		at Right Angles to the Direction of Stretching		at 45° to the Direction of Stretching	
	Breaking Strength	Elongation	Breaking Strength	Elongation	Breaking Strength	Elongation
0	11.9	20.9	11.9	20.9	11.9	20.9
1.5	17.5	34.4	10.6	16.3	13.3	24.6
2	19.2	34.8	6.1	8.7	8.2	13.8

Breaking Strength(kg/mm²), Elongation(%)

Table 2 より延伸方向に直角な方向に於ては予想通り強伸度共著しく低下し、2倍延伸迄はともかく、それ以上延伸した試料では殆ど強伸度の測定が不可能な程脆く、又2倍以上の倍率の延伸は非常に困難になる。硝酸纖維素の場合伸度は延伸方向に於て、かかる低延伸倍率の所で延伸により顯著に増加するのであるが、延伸方向に直角方向では延伸により顯著に減少している。延伸方向に45°をなす方向の強伸度はいずれの材料でも、延伸方向とそれに直角な方向との強伸度の丁度中間の値を示している。即ち硝酸纖維素では強度は1.5倍の所に極大値を有する様になり伸度は延伸と共に減少し、硝酸纖維素では強伸度共1.5倍の所に極大値を持つている。糸状分子よりなる之等の纖維素誘導体皮膜を膨潤剤中で延伸を行う時は、屈曲の多い分子は引伸ばされつつその方向に排列し、一部は分子間の滑り及び結晶化も起つて安定な構造に変化する。従つて延伸方向と直角の単位断面を通過する糸状分子数は増加して強度は延伸と共に増加し、延伸と直角方向に於ては単位断面積当りの糸状分子数は顯著に減少する為強度も減少し、延伸と45°方向ではその中間にあると定性的に考える事が出来る。伸度に就いても、延伸方向で延伸により伸度の増加するのは、無延伸皮膜は糸状分子の屈曲度最大の状態にあるが、測定温度 20°C では屈曲が伸びて伸度が充分出る前に切断してしまふに反し、或程度延伸して分子の排列がよくなつた皮膜では分子相互間の牽引力が分子の屈曲を充分伸ばし得るだけの力になつて大きな伸度を示すものと考えられるのであつて、上の強度の事と思ひ合はすとTable 2の値は首肯出来る。

以上延伸方向以外の強伸度を測定したが、巾の広い皮膜の延伸では凹レンズ状に著しく巾の収縮を來して、皮膜の部分部分による不均一性等の為に測定結果の再現性が不良となり、更に延伸自体も低延伸以外極めて困難であるので、此の実験は此の程度で中止した。

(3) 延伸速度の影響

皮膜を延伸する場合、皮膜は弾性と可塑性を併せ有する様な状態で延伸が行われる。乾熱延伸に於ては温度の上昇と共に次第に弾性を増し、更に温度が上昇すると之に可塑性を交え此の様な状態で延伸される。従つて延伸によつて糸状分子が排列を起すと同時に一方では分子の熱運動の為弛緩の起る事も当然である。又膨潤延伸では延伸により糸状分子が排列を起し皮膜より膨潤剤がしぼり出されるが、一方皮膜への膨潤剤の拡散浸透により分子の無排列化乃至弛緩も行われる。従つて延伸速度が延伸皮膜の性質に相当影響を与えるであろう事が想像される。最も簡単には切断の起らない範囲内では延伸速度が大になる程延伸効果が大きくなると想像されるが、実際には左程簡単ではなく、延伸の際の分子排列の無理を時間的な後れの間安定な排列にする事が行われるもの様である。従つてある延伸条件に対して最適の延伸速度が存在する事となる。

延伸の方法は延伸器を用い手働でスクリュウを廻転して行つてゐる為、延伸速度を厳密に一定にして実験を行う事は不可能であるが、上述の硝酸纖維素に就いて極端に延伸速度を変化せしめて、延伸速度が延伸物の強伸度及びヤング率に及ぼす影響を検討した。現在迄延伸実験に於ては標準速度として、原長10mmに対して1mm/secを採用して來たが、5 mm/sec、及び0.2mm/sec、0.05 mm/sec の3種に就いて3倍延伸せる皮膜の機械的性質を測定した。その結果をTable 3に示す。

延伸速度 1 mm/sec 附近に於ては延伸速度の強伸度及びヤング率に及ぼす影響は予想外に小さい事が本表より分る。

切断強度に就いては膨潤剤の膨潤能の大きい時は延伸速度の早い程強度も大きくなつてゐるが、一般に最高強度を示す延伸速度が夫々の膨潤剤に就いて存在する様である。アセトン対水(5:2)の場合の0.05mm/sec では皮膜が延伸の途中でたるんで、膨潤能による弛緩が延伸による分子の排列化に打勝つ事を示してゐた。伸度に就

Table 3. Effects of Stretching Speed on the Mechanical Properties of the stretched Film of Cellulose Nitrate

(3 Times Stretched Film)

Stretching Speed (mm/sec)	Composition of Swelling Agents (Aceton : Water)					
	5 : 2			2 : 1		
	Breaking Strength	Elongation	Young's Modulus	Breaking Strength	Elongation	Young's modulus
5	19.2	30.4	336	19.6	29.8	324
1	18.7	35.0	318	20.2	33.0	343
0.2	17.2	40.6	302	19.5	35.4	325
0.05	13.5	37.9	243	18.1	38.6	308

Breaking Strength (kg/mm²), Elongation (%), Young's Modulus (kg/mm²)

いても最高伸度を示す延伸速度が存在するが、最高強度を示す延伸速度とは一致しない。ヤング率は強度と平行的に変化している。

以上延伸速度の強伸度及びヤング率に及ぼす影響は極端な延伸速度を除けば予想外に小さく、手動式で延伸を行う場合の延伸速度の不同より来る誤差は考慮に入れなくてよい事が確かめられた。

総 括

醋酸纖維素及び硝酸纖維素を試料として、皮膜作成の際の白濁の原因、延伸方向以外の方向に於ける強伸度の延伸による変化、及び延伸速度の機械的性質に及ぼす影響を調べた。その結果①皮膜白濁の原因は非溶剤の存在即ち実際には空中の湿気である。②延伸方向に直角方向の強伸度は延伸により顕著に低下し、それに45°の方向の強伸度は延伸方向とそれに直角方向の強伸度の丁度中間の値を示す。③延伸速度の機械的性質に及ぼす影響は極端な場合を除けば予想外に小さく、夫々の膨潤剤に就いて最高強度最高伸度を示す延伸速度が別々に存在する。

本研究に御指導賜った桜田教授に厚く感謝の意を表する。

文 献

- (1) 隅田：繊維学会誌, 6, 253 (昭25)
隅田：同上 7, 549 (昭26)
隅田：同上 8, 143, 146, 172, 175, 272 (昭27)
隅田：池田：繊維学会誌, 8, 529 (昭27)
隅田, 池田：同上 9, 518 (昭28)
- (2) H. Lohmann; Angew. Chem., 53, 107(1940)
- (3) 舟橋: パンフレット「合成高分子物皮膜の延伸に関する研究」

(4) 桜田：化繊講演集, 第7輯 127 (昭17)

Summary

The mechanical properties of stretched cellulose acetate films and stretched cellulose nitrate films in various direction to stretching, the cause of whitening in making films, and effects of stretching speed on the mechanical properties of the stretched films were examined.

The following were the observations:

- (1) The cause of whitening in making films was existence of non solvent, i. e. practically moisture.
- (2) The mechanical properties of the films at right angles to the direction of stretching were degraded remarkably by stretching, and those at 45° to the direction of stretching showed intermediate values between those at the direction of stretching and those at right angles to it.
- (3) The effects of stretching speed on the mechanical properties were unexpectedly very small except in the case of extreme stretching speed.

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