

氏 名	高 橋 利 禎 たか はし とし ざだ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 57 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 28 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ビスコース法再生繊維の紡糸過程に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 桜 田 一 郎 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、セルロースザンテートの凝固および再生過程において、セルロースの結晶のある特定の面が一定方向に配向する問題を取り扱うとともに、セルロースの種々な金属ザンテートの結晶性を観察し、これ等をビスコースの紡糸過程と結びつけて論じ、面配向が繊維およびフィルムの特性に顕著な影響を及ぼすことを明らかにしたもので6章からなっている。なおこの理論をポリビニルアルコールおよびナイロン6の結晶の面配向にも拡張し、それを実証している。

第1章の緒言に続き、第2章において、著者はまず偏光顕微鏡を用いる従来の研究方法および若干の結果を批判し、この方法では屈折率楕円体の長軸の配向を推定することはできるが、短軸方向に関しては、等方性であるという事実と反した仮定から出発しているために、たとえ結晶の特定の面の配向が起こっていても、それを観察するすべはなく、一軸配向以外のことについては論じ得ない欠点のあることを指摘している。また未乾燥の試料では可成り大きい一軸配向が起こっていても、複屈折はそれほど明瞭に現れないので、従来の光学的方法はビスコースの紡糸過程を研究する手段としては、非常に制約の多いことを示している。

第3章は本論文の主力となるものの一つであって、水和セルロース結晶の(101)面が、ビスコースの凝固および再生過程において起こる脱水の方向に直角に配向する傾向をもち、それが生成物の乾燥時の収縮および湿潤時の膨潤に著しい影響を及ぼすことを示している。著者はまずビスコースフィルムについて解析を行ない、その結果を繊維に対する実験に適用している。

フィルムにおける面配向度を評価する方法として、著者はフィルム面に平行にX線を投射して得られる回折像の(101)面反射の赤道線上の強度を、フィルム面に直角にX線を投射して得られる強度で除した商をもって示している。

凝固浴が流酸だけからなる場合、とくに濃度が低いときは、(101)面の配向は殆んど起こらず、概ね等方性の組織が得られ、未乾燥セルロースの含水率は高い。凝固浴中に硫酸ソーダを添加すると、その濃度

が増すほど(101)面の配向は顕著となる。さらに硫酸亜鉛を補充すると面配向は一層増進する。凝固浴中の硫酸塩の濃度が増すとともに、滲透圧現象に基づくビスコースの脱水は顕著となり、(101)面は脱水の起こる方向に直角に配向する。すなわち(101)面はフィルム表面に平行に配向する。(101)面の配向度が大きい程、予期されるごとく組織は密となり、未乾燥セルロースの含水率は小さい。(101)面が脱水方向に垂直に配向するのは、水和セルロースの結晶において、親水性の水酸基が(101)面にほぼ直角に突出していることに基づくものと考えられる。

(101)面は最も親水性であるから、水は主として(101)面間に集中する。それ故に、高度の配向を起こさせるような凝固浴を用いてフィルムをつくるときは、ビスコース層の厚さは著しく減少するが、面積の収縮は少ない。また面配向度の高いフィルムを乾燥するとき、フィルムの厚さは顕著に減少するが面積の変化は小さい。同様の関係は乾燥フィルムを湿潤したときの膨潤においても見られる。面配向度の大きいフィルムを湿潤すると厚さを増大するが面積の変化は少ない。これに反して面配向度の低いものを湿潤するときはより大きい面積の増大を伴う。

面配向が紡糸過程中的の如何なる段階において起こるかを知るために、著者はビスコースを予め硫酸塩浴にてゼンテートゲルに凝固し、それを硫酸で再生するという二段処理法によってフィルムをつくり、その面配向度を測定している。その結果脱水力の強い塩浴を用いた場合ほど面配向は大きく、(101)面の配向は凝固過程において主として起こり、再生過程が寄与するところが非常に少ないことを明らかにしている。これを一層裏づけるために著者は、ゼンテートゲル中においてすでに(101)面の配向の起こっていることを立証している。また未乾燥の湿潤フィルムの面配向度と乾燥後のそれとを比較し、乾燥による脱水が面配向の上にはほとんど寄与していないことを確認している。しかし未乾燥フィルムを強く圧延することにより面配向度を増進させることができる。

(101)面が圧延により配向され易いのは、セルロースミセルの形が(101)面に直角の方向に薄くリボン状を呈しているためであるとの見解を批判するため、著者は結晶の $[101]$ 方向の拡がり、 $[10\bar{1}]$ 方向の拡がりを回折強度および半価巾の測定によって推定し、両方向の拡がりにほとんど差異のないことを明らかにするとともに、微結晶の面配向は主として脱水により誘発されることを立証している。

次に著者は繊維について同様の研究を行ない、フィルムについて得られたことと全く同様の知見を得ている。繊維の構造は丁度フィルムを輪に巻いた構造に譬えることができる。繊維の各部の構造を見るために著者はマイクロスリットを用い、横断面各所の制限視野回折像を観察している。

凝固浴が脱水能力の少ない場合、たとえば50g/lの硫酸浴を用いた場合には繊維の各部は殆んど等方性で面配向は認められないが、凝固浴中に硫酸ソーダおよび硫酸亜鉛を添加すると、添加量が増すとともに面配向は次第に顕著になり、繊維の周辺部においては、(101)面が表面に平行に配向する。この場合にも凝固時における脱水が面配向を起こさせる主な原因となる。

面配向度が増すほど乾燥および湿潤の際の繊維長の変化は少なくなる。また面配向度が高いほど切線方向の形態変化も少なくなるから、繊維の全表面積の変化は面配向度が大きいほど僅少である。

ビスコースの紡糸過程においては、一般に可成り強い緊張が加えられる。緊張を加えると切線方向への圧縮が起こるので面配向に多少の乱れを生ずるが、脱水力の強い普通のミューラー浴、あるいは高亜鉛浴で

紡糸した繊維は40%の伸長を与えてもなお(101)面の配向は顕著に保持されている。

第4章はポリビニルアルコールおよびナイロン6の結晶の面配向を測定した結果を記している。ポリビニルアルコールの結晶では、水和セルロースの結晶の場合と同様に、水酸基の密度は(101)面上に高くなっている。従ってこの場合にも脱水力の強い浴で凝固させると(101)面は顕著に配向し、繊維あるいはフィルムの表面に平行となる。ただビスコースの場合と多少異なり、加熱脱水を行なうことによっても顕著な面配向が起こる。

次にナイロン6の蟻酸溶液から蟻酸を蒸発させると、主として γ 型の結晶を含むフィルムが得られる。これのX線回折像から判断すると、統計的に(101)面がフィルム面に平行に配向していることが推定される。これは、蟻酸に対して親和性をもつNH基が(101)面に直角に配向しているので、蟻酸が蒸発するとき(101)面は蒸発方向に直角に配向するためであると解せられる。

第5章はセルロースザンテートゲル中における分子鎖の集合状態について記している。ナトリウムセルロースザンテートをメタノールをもって凝固させると、(101)面の回折像は明瞭に認められるが、(101)面の干渉は極めて不鮮明である。これはザンテート生成反応が(101)面上にて起こり易いことと、(101)面が親水性であることに基づく。架橋を起こさない塩類、例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩あるいはマグネシウム塩で凝固させたゲルはメタノールで脱水凝固させたゲルと同様の回折像を示す。ところが、第二銅、第一鉄、亜鉛等二価の金属塩をもって凝固させたゲルは、ほとんどX線回折像を与えず、見掛けは完全な無定形であるように見える。第二鉄およびクロムの如く三価の金属塩をもって凝固させたものも、極めて不鮮明な回折を示すに過ぎない。多価金属ザンテートがX線回折像を示さないのは、(101)面間に架橋が起こり各々の結晶面に著しい乱れを生ずるからである。このことは、多価金属ザンテートを熱水で分解すると鮮明な水和セルロースの回折像を示すことから明らかである。またザンテートを空気中で加熱分解してセルロースを再生してもX線回折像は分解前のザンテートと全く変わらない。すなわち空気中での熱分解によって生じたセルロースはザンテートと同じ分子集合状態を保持している。ところがこのものを熱水で処理すると結晶化して水和セルロースの鮮明な回折像を示す。このことは、結晶化のためには水の介在が必要であることを物語る。

亜鉛ザンテートは既に述べたようにX線回折像を示さず、またこれを圧延しても依然回折像を示さないが、これを酸で分解してセルロースに再生すると(101)面の配向度の極めて高いフィルムを与える。すなわち多価金属ザンテートは回折像を与えず一見無定形に見えるが、圧延効果を内蔵し、架橋を除去すると規則正しい面配向をもつ結晶群に転移するもので、擬無定形とも称すべきものと考えられる。

第6章は金属ザンテートをセルロースに再生する際にセルロースⅣの変態を生ずる問題を取り扱っている。架橋を持たないザンテートゲルはどのような条件でセルロースに再生しても、常にセルロースⅡだけを生成し、セルロースⅣを生じない。しかるに、亜鉛ザンテートあるいは第一鉄ザンテートのように強く架橋されているゲルを熱水中で急激に分解すると相当高い率でセルロースⅣを生成する。架橋されたザンテートゲルが急激な分解によってセルロースⅣに遷移するのは、(101)面が架橋による互に強く牽引された状態から急激に解放されるために、その慣性によって(101)面間隔の小さいセルロースⅣに変化するものと推察される。

論文審査の結果の要旨

ビスコースの紡糸過程における分子の配向については、古くから大きい関心を持たれ、主として伸長に伴う分子軸の配向、すなわち一軸配向が問題となってきたが、セルロースの結晶は分子軸に直角の方向に関しても異方性であるから、単に分子軸の配向だけに止まらず、セルロースの結晶のある特定の面の配向をも観察し、それと繊維あるいはフィルム等の物性との関係を考えることは重要な事柄である。紡糸過程をこのような観点から研究した例は、これまでにほとんど見当たらないが、著者はビスコースの紡糸過程において、(101)面が脱水方向に直角に配向する性質をもつことを明らかにし、これに関連して一連の興味ある研究結果を得ている。

著者はフィルムについては膜面に平行にX線を投射して得られた回折像の(101)面反射の赤道線上の強度を膜面に垂直にX線を投射した時の強度で除した商をもって(101)面の配向度を定量的に表示し、繊維の場合には横断面の各所における制限視野X線回折像を求めて面配向度を評価し、紡糸条件と面配向度との関係および面配向度とフィルムあるいは繊維の性質との関係を求めている。

凝固浴中の硫酸塩濃度が増加し、滲透圧に基づく脱水作用が強くなるほど面配向度は増大する。水和セルロースの水酸基は(101)面上に最も密に存在し、その原子価方向は(101)面に対してほぼ直角である。脱水が起こるとき水酸基は脱水の方向に向うから、(101)面はフィルムあるいは繊維の表面に平行の方位をとる。面配向度の高い繊維およびフィルムは密度が高い。面配向度の高いフィルムを湿潤するとき厚さを増すが面積はさほど増大しない。また乾燥するとき厚さは著しく減少するが面積の収縮は僅少である。これは水が主として(101)面上に存在するからである。面配向度の高い繊維においては、湿潤および乾燥の作業に際して、長さの変化ならびに表面積の変化は少なく、形態安定度が高い。紡糸中に繊維を強く伸長すると一軸配向の傾向は顕著となるが、(101)面配向は充分に保持されている。

ポリビニルアルコールにおいても水酸基は(101)面上に集中しているので、この水溶液を脱水凝固してつくった繊維あるいはフィルムにおいては(101)面はそれらの表面に平行に配位している。ナイロン6の蟻酸溶液から蟻酸を蒸発してつくったフィルムにおいても(101)面が膜面に平行に配向している。これは蟻酸と親和性のあるNH基が(101)面にほぼ垂直に突出していることに基づくと解釈される。これら一連の実験から、溶媒が脱離するとき、親溶媒基が溶媒の流れの方向に配向するために面配向が起こるという一般的な法則が明らかとなった。

単純な脱水凝固によってつくられたセルロースザンテートゲルは結晶性のX線回折像を示すが、多価金属塩による凝固したザンテートゲルはX線回折像を与えない。しかしこれは擬無定形状態と称すべきもので、これを圧延すればその効果を内蔵し、架橋を取り除けば顕著な面配向の特徴を具えた鮮明なX線回折像を示す。

また多価金属ザンテートゲルにおいては、架橋は主として(101)面間に起こるため、(101)面は相互に強く牽引されている。この状態のもとで急激に分解して架橋を取り除くと、その慣性により(101)面は、面間距離がセルロースIIのそれよりも小さいセルロースIVの変態に移行する傾向を示すことが明らかにされた。

このように本研究は、ビスコースの紡糸過程における面配向を中心として、新しい多くの知見を明らかとなし、またセルロース以外の高分子にも適用できる一般的規則性を見出すなど学術的ならびに工業的にも貢献するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。