

【224】

氏 名	村 上 瑛 一 むら かみ えい いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 238 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 年 1 月 23 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	ビスコースの紡糸機構に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 堀 尾 正 雄 教 授 小 野 木 重 治 教 授 辻 和 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

現在タイヤコード等に用いられている高強度レーヨン糸は、アミン、ポリエチレングリコールのようないわゆる変態剤と称せられる物質を少量添加したビスコースを亜鉛含有量の高い凝固浴中に紡出し、緊張紡糸を行なうことによって製造されている。変態剤の作用機構については、いまだ定説はないが、著者はまずビスコースの紡糸過程に起こる現象の解明につとめ、それを基礎として変態剤の作用を論じている。ビスコースの湿式紡糸によって繊維ができる過程においては、半透膜を透してビスコース中の水が浸透圧の作用により、凝固浴中に流出する現象と、凝固浴中の硫酸がビスコース中に拡散してセルロースを再生する現象とが重要な役割を果している。半透膜としては、セルロースザンテートの亜鉛塩がその働きをなすと考えられていたが、著者は系統的な研究によって、亜鉛とイオウ化合物との反応によって生成するコロイド状の物質が、ビスコースの凝固膜中に沈積して半透性を高め、水の浸透を助成する一方、硫酸の拡散を抑制し、脱水されたザンテート繊維を長期間伸長しつつセルロース繊維に転換することを可能にするものと考えている。もしここに変態剤が存在する場合には、酸に対して一層安定なコロイド物質が形成されるので、皮膜の半透性はさらに高まり、高強度繊維の製造を容易にするものであると説明している。

第1章は緒論で、ビスコースの凝固ならびにセルロースの再生に関連する重要な文献を列举し、これらの研究だけでは変態剤の作用が解明できないことを記している。

第2章はビスコースの湿式紡糸過程に起こる浸透現象を解明する数多の実験について記している。著者は浸透圧計を作成し、セロハン膜を介して 1N NaOH と 2N H₂SO₄ を置き、後者の液柱の高さを時間的に測定し、浸透速度の指標としている。

2N H₂SO₄ の代りに 2N H₂SO₄+2.81N Na₂SO₄ の混合物を用いるときは、イオン活量の増加に対応する程度の浸透速度の増加がみられる。しかし 2N H₂SO₄+2.81N Na₂SO₄+0.25N ZnSO₄ の混合溶液を用いるときは、イオン活量の増大から予想されるよりは遥かに大きい浸透速度の増加がみられる。また 1N NaOH 中に Na₂S、CS₂ 等のイオウ化合物を少量添加すると浸透速度はさらに増加する。ここに興味

あることは、アルカリ液中にシクロヘキシルアミン、ポリエチレングリコール等の変態剤を 2g/l 程度添加するだけで、浸透速度が極度に増大する点である。このことは、イオウ化合物および変態剤が存在するときセロハンの半透性が増大することを示唆する。著者は、これらの実験に用いたセロハンの横断面を鏡した結果その中にコロイドの沈積が明瞭に認められることを記している。またセロハン中のコロイド状物質を定量し、それを浸透速度と対比すると、両者が比例的関係を示すことを明らかにしている。変態剤が存在しないときの沈殿は ZnS あるいは ZnCS_3 などであるが、変態剤が存在するときに生成するコロイド状沈殿は酸に対してさらに高い安定性をもつことを明らかにしている。

第3章は、セロハンを介して NaOH および H_2SO_4 溶液を置いた場合の相互拡散について論じている。 SO_4 イオンおよび OH イオンのセロハン膜内の拡散係数は自由拡散の場合の値の約 $1/10$ である。しかるに NaOH 溶液中に少量の Na_2S あるいは CS_2 を添加し、 H_2SO_4 溶液中に ZnSO_4 を添加すると SO_4 イオンの拡散係数はさらに著しく低下する。これは、前に述べたように、セロハン内に ZnS 等のコロイドが沈積し H_2SO_4 の拡散を抑制するためであると考えられる。一方 OH イオンの拡散係数も低下するが、低下率は SO_4 イオンの場合よりもやや小さい。

第4章は、酸に安定な硫化物をつくる数多の金属イオンを凝固浴に添加した場合について記している。これらの金属は、紡糸過程において亜鉛と同様の作用を示すが、それらの硫化物の大部分は着色している上に、極めて強い酸性媒体内においても分解しないため二浴緊張を経たのちもなお繊維内に残留する欠点をもつ。これに対して亜鉛塩は物色であり、 $\text{pH}0.5$ 以下で溶解し繊維中に残留しない。これが亜鉛が最も優れた実用性をもつ理由であると説明している。

第5章は、変態剤が存在するとき酸に対して安定な化合物が生成し、それが皮膜中に沈積して皮膜の半透性を高めることを証明している。変態剤が存在しない場合の沈殿は主として ZnS あるいは ZnCS_3 であるが、これらは $\text{pH}2\sim3$ 以下で溶解する。これに対して、シクロヘキシルアルミンが存在するときは、安定な亜鉛化合物が生成し、それは $\text{pH}0.5$ 以上では分解しない。またポリエチレングリコールが存在するときは、 ZnS あるいは ZnCS_3 とキレート化合物をつくり酸に対して安定なコロイド状物質が生成する。これらの耐酸性コロイドは皮膜の半透性を助成し 水の浸透を促し、セルロースザンテート分子の凝集を助け、結晶化を容易とする。この段階において緊張が与えられ分子配列を向上しつつセルロースが再生されるので高い強度をもつ繊維が得られる。

第6章は、浸漬長とゲル膨潤度との関係について述べている。変態剤を加えたビスコースを紡糸する場合、著者の用いた実験条件のもとでは、ゲル糸の膨潤度は浸漬長と共に減少し、70cm において一定値に達し、それ以上浸漬長を増しても膨潤度は減少しない。また r 値の低下過程をみると浸漬長 70cm の所で変化点を示す。さらにゲル糸のヤング率ならびに最終繊維の強度もこの浸漬長で最高値を示す。このことは次のように説明される。ゲル膨潤度が最低値に達したことは、分子の集合が最も稠密になったことを意味する。一方ザンテートの分解はいまだ過剰ではなく、ゲル糸は十分な可塑性を有し、強度を高めるに必要な緊張を受けることができる。

第7章は、紡糸過程に生成するコロイド層を直接観察するために、着色イオウ化合物をつくる第一鉄およびニッケル塩を凝固浴中に添加し、種々の浸漬長における繊維の横断面をつくり、コロイド層の変化

と最終繊維の組織とを観察した結果について述べている。変態剤が存在するときはかなり厚いコロイド層をつくりつつ密度の高い繊維を形成する。コロイド層は内部に移動しつつ消滅する。これに反して変態剤のない場合は、最初表面に極めて薄いコロイド層ができるが短時間で消滅し、密度の低い繊維をつくる。

第8章は、変態剤がイオウおよび亜鉛と反応して生成する化合物の構造と耐酸性について記している。シクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミン、n-ブチルエタノールアミン、ジメチルアミン、等第一級、二級アミン類は NaOH および CS_2 の存在のもとでジチオカルバミン酸誘導体をつくり、亜鉛イオンと作用するときはキレート化合物を生成する。トリエチルアミン等の第三級アミンはジチオカルバミン酸をつくらないが ZnCS_3 の生成を促す。これらのキレート化合物の耐酸性は化学構造によって異なる。キレート化合物の耐酸性（溶解開始 pH）と、ゲル膨潤度とをプロットすると、耐酸性が高い程（溶解開始 pH が低い程）ゲル膨潤度は小さくなる。また中和距離も溶解開始 pH が低い程長くなる。最終繊維の強度もまた溶解開始 pH が低い程大きくなる。すなわち変態剤の作用は一にキレート化合物の耐酸性に係っていることが証明される。

エチレングリコール誘導体は ZnS および ZnCS_3 とキレート化合物をつくり、コロイドの耐酸性を増加する。この場合も耐酸性が高い程ゲル膨潤度は小さくなり、最終繊維の強度は高くなる。

第9章は変態剤の化学構造と効果との関係を論じている。著者は、ヘキサメチレンジアミンとチオ尿素をそれぞれジカルバミン酸誘導体となし、これを亜鉛イオンとキレートさせ、両者の耐酸性を比較している。ヘキサメチレンジアミンのジカルバミン酸誘導体の亜鉛キレート化合物の溶解開始 pH は0.5であるのに反して、チオ尿素のそれは2.0である。すなわち前者の方が遥かに耐酸性は大きい。これに対応して変態剤としての効果は前者の方が遥かに大きい。

次にシクロヘキシルアミンは変態剤として顕著な効果をもつが、オルソメチルシクロヘキシルアミンは変態剤としての効果を示さない。これは、オルソメチル安息香酸が、安息香酸、メタおよびパラメチル安息香酸より遥かに強酸である事実と関連していると考えられる。オルソメチル安息香酸では、オルソ位のメチル水素がカーボニルの酸素の間に水素結合をつくり、水酸基の酸素は求核性となる。これと同様にチオカーボニル基もまた電子吸引力であるから、オルソ位のメチル水素と作用し、カルバミン酸はオルソメチル基をもたないものよりは強酸となる。すなわちオルソメチルシクロヘキシルアミンのジカルバミン酸亜鉛塩は解離しやすく耐酸性は小さい。

第10章には本研究の総括を記している。

論文審査の結果の要旨

タイヤコードなどに用いられる高強度レーヨン糸の製造においては、ビスコース中にいわゆる変態剤と称する物質を少量添加し、亜鉛含有量の多い凝固浴を用い、強く伸長しながら紡糸する方法が広く行なわれている。しかし変態剤の作用機構に関しては、いまだ満足すべき説明がなされていない。著者は、変態剤がビスコース中のイオウ化合物ならびに凝固浴中の亜鉛と作用して、酸に安定なコロイド状物質を生成することを見出し、それがビスコースの凝固皮膜の半透性を助長し、浸透圧の上昇を招き、ビスコースの脱水を促進する一方、凝固浴中の酸の拡散を抑制することを明らかにし、変態剤の作用機構に適切な説明

を与えるとともに、その原理を応用して、強度の著しく高い繊維を製造することに成功している。

ビスコースの紡糸にあたっては、初期に生成するセルロースザンテートの亜鉛塩が半透膜の作用をなすものと考えられていた。これに対して著者は、上記の亜鉛塩は pH3 以下においては分解してセルロース皮膜になるので終局的には亜鉛塩は半透膜の作用を果さないことを実証するとともに、皮膜の半透性は、その膜内に沈積するコロイド状物質に負うことを明らかにしている。そしてこの物質が酸に対して安定なほど永続性が大きく、半透性を高める効果も大きい。変態剤を含まないときは、ビスコース中の Na_2S あるいは Na_2CS_3 が凝固浴中の ZnSO_4 と反応して ZnS あるいは ZnCS_3 を生成し、これらがコロイド状に沈積して皮膜の半透性を高め、浸透圧を上昇してビスコース中の水の流出を促進する一方、凝固浴中の硫酸の拡散を抑制することを定量的に示している。しかし、これらの亜鉛塩は pH2 以下では直ちに分解して溶出するために有効期間は極めて短い。ところが変態剤としてシクロヘキシルアミンをビスコース中に添加すると、pH0.5 においても安定な亜鉛化合物を生成し、長い期間にわたって皮膜の半透性を保持することができる。またポリエチレングリコールは ZnS あるいは ZnCS_3 と作用して酸に対する安定性を増し pH1 においても分解せず、皮膜の安定性を高める。

著者は種々の第一級、第二級モノアミン、ジアミンおよびポリアミンが NaOH と CS_2 の存在のもとで、ジチオカルバミン酸誘導体をつくり、それが亜鉛と作用して pH0.5 においても安定な亜鉛キレート化合物をつくることを見出している。またポリエチレングリコールならびにその誘導体は、 ZnS あるいは ZnCS_3 とキレート化合物をつくり、酸に対する安定度を増加することを見出している。

これら一連の変態剤の作用を検討した結果、それから得られる亜鉛キレート化合物の溶解開始 pH の低いものほど、すなわち耐酸性の高いものほど、皮膜の半透性を高め、浸透圧を増加してビスコースの脱水を助成し、高密度のザンテート糸を生成し、最終的には高い強度をもつレーヨン糸の得られることが実証されている。この場合、セルロースザンテート分子は、互いに接近して稠密な組織をつくる一方、ビスコース中への硫酸の拡散が半透膜によって抑制されるので、十分長い期間にわたって伸長を受けつつセルロースの再生が行なわれ、高密度で、高配列度をもつ繊維が形成される。著者はさらに顕微鏡による横断面の観察と繊維の X 線回折の測定を行ない上記の考察を支持している。このように、セルロース皮膜中に安定なコロイド状物質を沈積することがビスコースの凝固およびセルロースの再生過程を支配するという、従来全く注意されなかった点を明らかにしていることは誠に興味深いことである。

このように、この研究は、ビスコースの紡糸過程の解明に寄与するとともに、高強度繊維の製造技術の進歩をもたらしたもので、学術上ならびに実際上裨益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。