

セルローストリアセテートの塩化メチレン・メタノール系溶剤による濃厚溶液の粘度

木戸猪一郎^{*}・鈴木公宏^{**}・道谷寛治^{***}

Dope Viscosity of Cellulose Triacetate in Methylenechloride-Methanol Solvent

Iichiro KIDO , Kimihiro SUZUKI , Kanji MICHIIYA

The cellulose triacetate fiber can be dry or wet spun from its dope in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{-OH}$ solvent industrially. As the dope viscosity is one of the most important conditions on the spinning, the influence of various factors upon it was examined.

The viscosity was measured by the B type rotational viscometer, and the influence of those dope concentrations, degrees of polymerization (DPs) of the triacetate flakes, and solvent compositions or dope temperatures upon the viscosity was investigated.

Apparent activation energies of viscosities for different concentrations or DPs were sought.

The results obtained are as follows :

- (1) When the flakes are first wetted by methanol and then methylenechloride is added, the flakes dissolve apparently faster but the dope viscosity becomes unstable. When the flakes are dissolved by the mixture of CH_3OH and CH_2Cl_2 , the viscosity becomes stable.
- (2) Log of the dope viscosity increases linearly with the dope concentration.
- (3) The dope viscosity becomes minimum at the solvent composition of $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{-OH} = 8 : 2$ (volume).
- (4) Apparent activation energies of viscosities at different solvent compositions or DP-s increase parallel-linearly with the dope concentration. It becomes minimum when the solvent composition is $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 8 : 2$ (volume) or the DP is the smallest. The values obtained are 9~18 Kcal/mol.

1. 緒 言

セルローストリアセテート繊維の研究の歴史は古いが、商品となったのは比較的新しく1954年アメリカのセラニース社がアーネルの名で売出したのが始めてであり、その後諸外国でも製造されるようになったが¹⁾、わが国ではまだ工業化されていない。

トリアセテートの紡糸には溶剤として塩化メチレン・アルコール系混合溶剤が工業的に用いられるものと思われる¹⁾。トリアセテートフレックをこの溶剤に溶解して紡糸液をつくるとき、紡糸液の粘度は紡糸技術において最も重要な条件の一つであるから、本報告においてはこの粘度に及ぼすフレックの濃度、重合度、溶剤組成、温度などの影響を調べた。このとき溶剤として塩化メチレン・メタノール系を用い、粘度はB型回転粘度計によって測定した。この粘度計による測定には、桜田らのポパール溶液についての報告²⁾、荒井らの同溶液についての報告³⁾、吉岡のポリ塩化ビニール溶液についての報告⁴⁾、⁵⁾ などがあつた。いずれも高分子濃厚溶液では非ニュートン流動となるため測定結果がせん断力によって変わり、ある測定条件の見かけの粘度より求められないことを述べている。

* 教授 ** 講師 *** 学生 (現在興国織染K.K)

2. 実験方法

1. 試料とその溶解

トリアセートフレックとしては第1表に示す3種類(D社製)を用い、これを100°C、2hr乾燥したのち、塩化メチレン・メタノール系溶剤に30°Cで48hr以上かけて溶解機により溶解し、脱泡してドープを作製した。

第1表 トリアセートフレック試料

	A	B	C
酢酸価%	60.6	60.5	60.6
平均重合度	376	310	276

2. 粘度測定装置

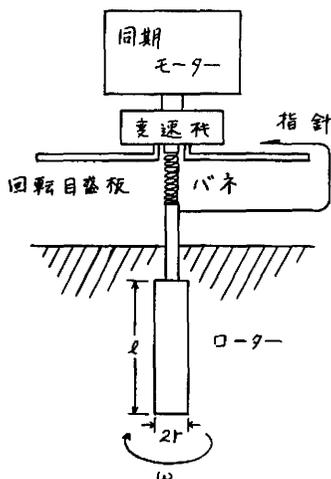
溶液粘度は東京計器社製B型回転粘度計BH型を用いて測定したが、その原理は次のようである。

粘度 μ の粘性体中において角速度 ω で定常回転運動する半径 r の無限円壱が単位長さ当りに受ける粘性抵抗トルクは次のようになる⁶⁾。

$$M = 4\pi\mu\omega r^2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

また無限円盤において半径 r の部分の受ける粘性抵抗トルクは次のようになる⁶⁾。

$$M = \frac{32}{3}\mu\omega r^3 \quad \dots\dots\dots(2)$$



第1図 B型回転粘度計模型図

いま第1図のような半径 r 、長さ l の円壱が上記の無限円壱と円盤との重ね合わせに置換できるとすれば次式が得られる。

$$M = 4\pi\mu\omega r^2 l + \frac{32}{3}\mu\omega r^3 \quad \dots\dots\dots(3)$$

これから次式が得られる。

$$\mu = \frac{1}{4\pi r^2 l + \frac{32}{3} \cdot r^3} \cdot \frac{1}{\omega} \cdot M \quad \dots\dots\dots(4)$$

他方角 θ だけ捩られたバネ(剛さ c)の釣合いを考えれば次式が得られる。

$$M = \theta / c \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\therefore \mu = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{\omega} \cdot \theta \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$K = \text{計器常数} = 4\pi r^2 + \frac{32}{3} \cdot r^3 \quad \dots\dots\dots(7)$$

ニュートン粘性の場合(6)、(7)から回転数とバネ捩角とを知れば、ただちに絶対粘度を読取ることができるが、非ニュートン粘性の場合はその回転数に対する見かけの粘度が求められる。

3. 粘度測定方法

密栓できる300ml三角フラスコにドープを入れ、BH型7号ローターを用いて測定した。その際容器の器壁の影響を考慮する必要があるが、半径 R の円形容器の中央で半径 r のローターを回転する場合には、粘性抵抗トルクは単位長さ当り(1)式の代りに次式のようなになる⁶⁾。

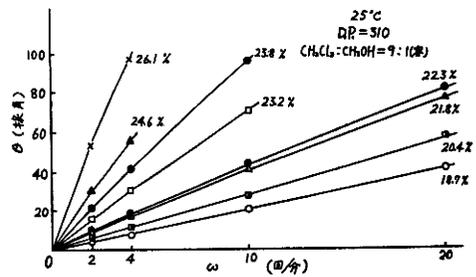
$$\begin{aligned}
 M &= 4\pi\mu\omega \frac{R^2 \cdot r^2}{R^2 - r^2} \\
 &= 4\pi\mu\omega r^2 \frac{1}{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2} \\
 &= 4\pi\mu\omega r^2 \left[1 + \left(\frac{r}{R}\right)^2 + \left(\frac{r}{R}\right)^4 + \dots \right] \dots\dots\dots(8)
 \end{aligned}$$

(8)式において $\left(\frac{r}{R}\right)^2$ 以上が1%以下で省略できるとすれば次式が得られる。

$$r/R < 1/10 \quad \therefore R > 10r \quad \dots\dots\dots(9)$$

(9)式の成立する場合にはMは(1)式に近似することになり、半径Rの円形容器の影響がないこととなる。

実験においては三角フラスコの底から液面までの高さが7cmであり、その点における三角フラスコの半径Rは3.25cmであり、7号ローターの半径rは0.16cmであって、(9)の関係を満足するから器壁の影響はないものとした。ドープを入れた三角フラスコは密栓して恒温槽に24hr以上つけてから栓を取り、ローターを入れて回転させ、回転し始めてから30分以上を経て目盛を読んで第1回目の測定を行なう。ついで24hrごとに数回の測定を行ない、それらの平均を取るようにした。ローターの回転数は2, 4, 10, 20r.p.m.に変えることができるが、大体2,000ポイズまでは20r.p.m.で測定し、それ以上高粘度のものは回転数を変えて測定を行なわねばならなかった。回転数を変えた場合に、(6)式からニュートン粘性のときはローター回転数 ω と振り角 θ とは正比例するはずであるが、各種濃度(低粘度フレック)のドープについて測定した結果は第2図のようになり、ほぼ20%までは ω - θ 関係が直線で、それ以上の濃度では直線にならない。従ってほぼ20%以上は見かけの粘度より測定できないことになる。

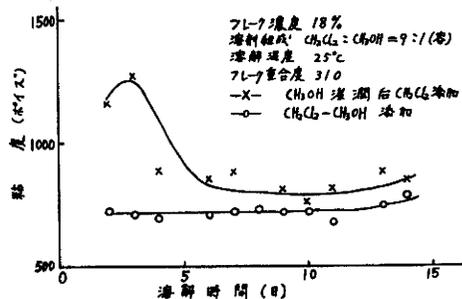


第2図 各種濃度における回転粘度計の回転数と振り角との関係

3. 実験結果および考察

1. 溶解方法の相違による粘度の経時変化

フレックは第1表Bを用い、 $CH_2Cl_2:CH_3OH=9:1$ (容)の混合溶剤(混合による容積変化は実際上ない)に18%濃度に溶解するのであるが、そのとき始めフレックを CH_3OH で湿潤したのち CH_2Cl_2 を加えて溶解する場合と、始めから混合溶剤を加えて溶解する場合とを比較した。そして粘度の経時変化は第2表及び第3図のようになった。これによると CH_3OH で湿潤してから CH_2Cl_2 で溶解する場合は見かけの溶解が速やかであるが、粘度が不安定で一定になりにくく実用には不適当であることが分る。



第3図 溶解方法の相違による粘度の経時変化

2. 粘度と濃度との関係

フレックは第1表のBを用い、フレック濃度は12~24%、溶剤組成は $CH_2Cl_2:CH_3OH=10:0$

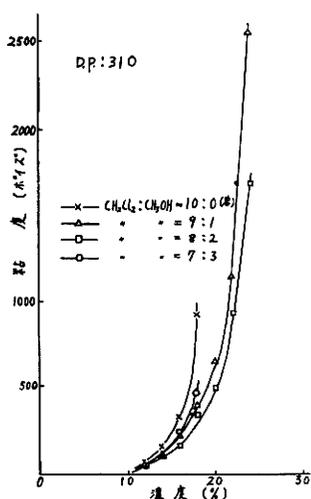
～7:3(容)の範囲に変えたとき、各溶剤組成における粘度と濃度との関係は第3表および第4図のようである。

第2表 溶解方法の相違による粘度の経時変化

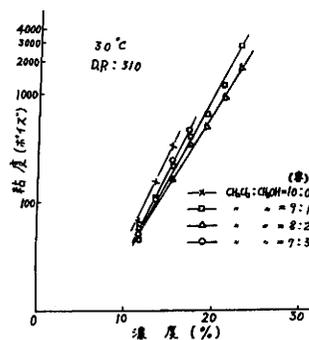
溶解方法	時間(日)											
	ポイズ	2	3	4	6	7	8	9	10	11	13	14
CH ₃ OHで湿潤した後CH ₂ Cl ₂ で溶解		1,152	1,264	890	852	884	760	812	770	812	880	844
始めから混合溶剤で溶解		726	710	696	708	716	726	714	676	676	746	812

第3表 各種ドープの粘度(30°C)

フレーク濃度 ポイズ CH ₂ Cl ₂ :CH ₃ OH	濃度(%)						
	12	14	16	18	20	22	24
10:0	66	151	321	910	—	—	—
9:1	45	107	214	390	639	1,142	2,670
8:2	57	107	159	337	494	930	1,678
7:3	51	102	235	460	—	—	—



第4図 各種溶剤組成における粘度と濃度との関係



第5図 各種溶剤組成における粘度の対数と濃度との関係

この結果から粘度と濃度との間には指数曲線関係が見られるので、粘度の対数と濃度との関係を図示すると第5図のようにほぼ直線関係が得られた。それ故に測定範囲内においては次式が成立することになる。

$$\eta = k \exp(b'c) \quad (9); k, b' \text{は定数, } k \text{は } c=0 \text{ のときの } \eta$$

$$\ln \eta = \ln k + b'c \quad (10); c \text{は濃度}(\%), \eta \text{は粘度}$$

$$\log \eta = a + bc \quad (11); a, b \text{は定数}$$

CH₂Cl₂:CH₃OHが10:0および7:3の溶剤は20%以上のフレーク濃度ではゲル状になって粘度を測定することが不可能であった。(11)式においてaは溶剤の組成によってほとんど変わらないが、bは変わり、溶剤組成8:2(容)のときbは最小になっている。

第4表 $\overline{DP} : 310$ のフレークのドーブのb値 (30°C)

溶剤組成	10 : 0	9 : 1	8 : 2	7 : 3
b値	0.19	0.15	0.12	0.17

3. 粘度と溶剤組成との関係

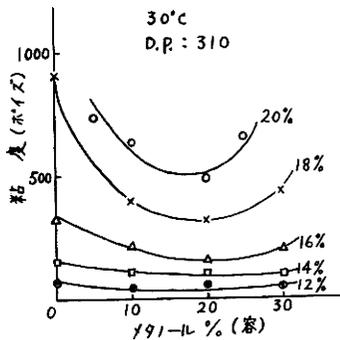
混合溶剤中のメタノール濃度 (容%) に対してドーブ粘度を図示すると第6図のようになる。これによってもメタノール20% (容) すなわち溶剤組成 8 : 2 (容) において粘度が最低になることが明らかである。各種ドーブの30°Cにおける粘度は第5表のようである。

第5表 各種ドーブの粘度 (30°C)

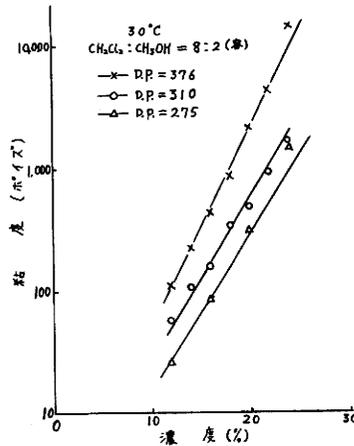
メタノール ポイズ % (容)	0%	5%	10%	20%	25%	30%	35%
1 2 %	66	—	45	57	—	46	—
1 4 %	151	—	107	107	—	88	—
1 6 %	321	—	214	159	—	195	—
1 8 %	910	—	390	337	—	440	—
2 0 %	—	734	639	494	713	—	—

4. 粘度と重合度との関係

第1表の重合度の異なる A, B, C 3種のフレークを用い、フレーク濃度 12~24% の範囲において粘度を測定して粘度と濃度との関係を求めた結果は第6表のようである。



第6図 各種濃度における粘度と溶剤組成 (メタノール容%) との関係



第7図 各種D.Pにおける粘度の対数と濃度との関係

第6表 CH₂Cl₂ : CH₃OH = 8 : 2 (容) における各種フレークのドーブ粘度 (30°C)

フレーク濃度	12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
\overline{DP} ポイズ							
275	25	—	85	—	316	—	1,526
310	57	107	159	337	494	930	1,678
376	111	222	424	866	2,144	4,507	14,300

第6表により粘度の対数を濃度に対して図示すると第7図になる。この場合にも(11)式が成立つから、第6図の直線群は一点に収斂するはずであり、重合度の高いものはこの直線の傾斜 b が大きく、重合度の低いものは b が小さく、これら b の値は第7表のようになる。

第7表 各種重合度に対する b 値 (30°C)

D.P.	275	310	376
b 値	0.14	0.15	0.17

5. 粘度と温度との関係

フレークは第1表のBを用い、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 10 : 0 \sim 7 : 3$ (容), フレーク濃度12~24%の範囲で、10, 20, 30°Cにおける粘度を測定した結果は第8表のようである。

第8表 各種ドーブ粘度の温度変化 (フレーク B)

フレーク濃度 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$ (容)	ポイズ 温度	濃度						
		12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
10 : 0	10°C	302	658	1,348	—	—	—	—
	20°C	127	244	578	—	—	—	—
	30°C	66	151	321	910	—	—	—
9 : 1	10°C	150	337	677	1,252	2,581	5,356	15,493
	20°C	57	193	410	670	1,242	2,560	6,330
	30°C	45	107	214	390	639	1,142	2,670
8 : 2	10°C	202	413	776	1,471	2,329	4,221	9,940
	20°C	104	186	379	732	991	1,830	4,104
	30°C	57	107	159	337	494	930	1,678
7 : 3	10°C	150	297	619	1,401	—	—	—
	20°C	80	140	321	777	—	—	—
	30°C	51	102	235	460	—	—	—

次にフレーク A, C を用いた場合は第9表のようである。

第9表 各種ドーブ粘度の温度変化 (フレーク A, C)

$\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$ (容)	フレーク	濃度 ポイズ 温度	濃度						
			12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
8 : 2	A	10°C	387	815	1,524	3,970	9,086	17,900	—
		20°C	203	398	812	1,634	3,560	10,300	—
		30°C	111	222	424	866	2,144	4,507	14,300
	C	10°C	68	—	304	—	1,380	—	8,960
		20°C	39	—	150	—	580	—	3,735
		30°C	25	—	85	—	316	—	1,526

第8, 9表から $\log \eta$ と $1/T$ とを図示すると第8図のようになり、両者は直線関係にあること、しかも濃度の上昇と共に直線の傾斜が大きくなることが分る。このことは粘度が次式に当てはまることを示している。

$$\eta = A \exp(E/RT) \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$\ln \eta = \ln A + E/RT \quad \dots\dots\dots(13)$$

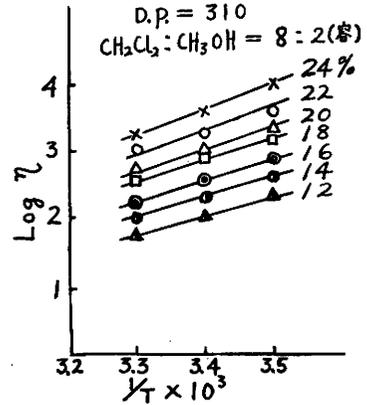
$$\log \eta = \log A + \frac{E}{4.574} \cdot \frac{1}{T} \quad \dots\dots\dots(4)$$

A : 定数, E : 粘性の活性化エネルギー, R : ガス定数

6. 粘性の見かけの活性化エネルギー

前記の粘度の温度変化からアレニウス法により粘性の見かけの活性化エネルギーを求めると第10表のようになる。これらの値はアセテートをアセトンに溶解する場合と近似している^{7), 8)}。

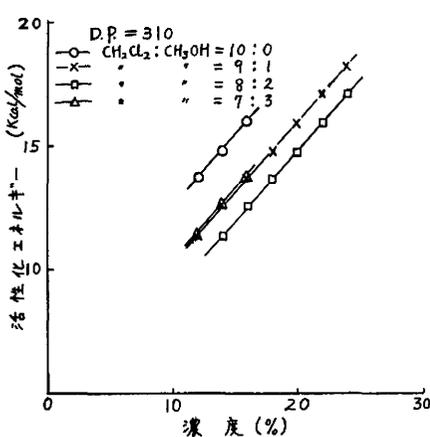
第10表にもとづいて活性化エネルギーを濃度に対して図示すると第9図のようになり、活性化エネルギーは濃度と共に直線的に増加すること、各種溶剤組成について平行線的に増加するが、CH₂Cl₂:CH₃OH=8:2(容)において最低であることが明らかである。



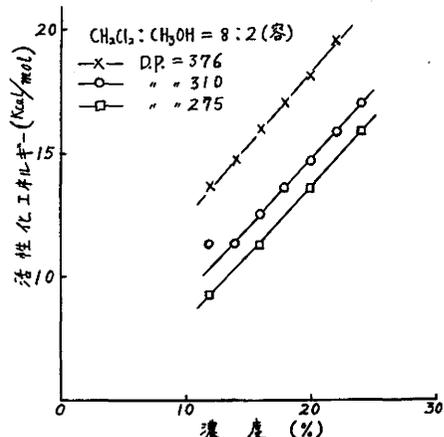
第8図 各種濃度における粘度の対数と1/Tとの関係

第10表 各種ドーブの粘性の見かけの活性化エネルギー

DP	フレック濃度		E Kcal/mol						
	CH ₂ Cl ₂ :CH ₃ OH(容)		12%	14%	16%	18%	20%	22%	24%
310	1 0 : 0		13.7	14.7	15.9	—	—	—	—
	9 : 1		11.4	12.6	13.7	14.7	15.9	17.1	18.2
	8 : 2		11.4	11.4	12.6	13.7	14.7	15.9	17.1
	7 : 3		11.4	12.6	13.7	14.7	—	—	—
376	8 : 2		13.7	14.8	16.0	17.1	18.2	19.2	—
275	8 : 2		9.3	—	11.4	—	13.7	—	16.0



第9図 各種溶剤組成における活性化エネルギーと濃度との関係



第10図 各種重合度における活性化エネルギーと濃度との関係

次にCH₂Cl₂:CH₃OH=8:2(容)において、各種重合度フレックのドーブの活性化エネルギーを濃度に対して図示すると第10図のようにはほぼ平行な直線群となり、重合度の低下に従って活性化エネルギーも減少することが分る。

4. 総 括

セルローストリアセテートフレークを塩化メチレン・メタノール混合溶剤に溶解してドープをつくる時、その溶解方法やドープ粘度につき実験を行なって次の結果を得た。

- (1) フレークを溶解するとき、始めメタノールで浸潤させておいてから塩化メチレンを加えると、見かけの溶解は速やかであるが粘度が不安定であり、始めから混合溶剤を用いると見かけの溶解はおそいが粘度は一定になりやすい。
- (2) ドープ粘度の対数はフレーク濃度に対して直線的に増加する。
- (3) 溶剤組成 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 8 : 2$ (容)付近でドープ粘度は最低を示す。
- (4) 粘性の見かけの活性化エネルギーは溶剤組成および重合度によって変わるが、何れも濃度に対して平行直線的に増加する。そして活性化エネルギーは溶剤組成が $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 8 : 2$ (容)のとき、および重合度が最小のときに最低となる。またその値は $9 \sim 18 \text{ Kcal/mol}$ であった。

終わりに塩化メチレンを御寄贈賜わった三井化学取締役中央研究所長門脇晴二氏に深謝申し上げます。

文 献

- 1) 繊維学会 ; 化繊便覧, 302 (1963)
- 2) 桜田一郎, 曾根康夫 ; 高化, **10**, 197 (1953)
- 3) 荒井溪吉, 鈴木恵 ; 高化, **13**, 1 (1956)
- 4) 吉岡民雄 ; 工化, **59**, 936 (1956)
- 5) 吉岡民雄 ; 工化, **60**, 199 (1957)
- 6) 真島正市 ; 粘性測定法, 52, 58 (1933)
- 7) 木戸, 鈴木, 米野 ; 福井大学工学部研究報告, **8**, 79 (1959)
- 8) 小西彦市 ; 織学誌, **18**, 42 (1962)

(昭和39年9月18日受理)