位から考えると、フィブリルの集束は繊維軸に略々平行に中心部程密に配列している部位と粗雑に配列している部位とがあって、フィブリレとフィブリレとの間隙は主に非結晶領域 II で充填され、繊維の表面は主として非結晶領域 I が包んでいる。

5. 絹フィブロインの結晶領域は中心部程多く存在するが外側部にも存在する。又非結晶領域はアルカリに易溶性で $\ominus$ 荷電をもったフィブロインに近いセリシン類似物質であって、外側部に多く存在するが中心部にも存在する。

本研究を行うに当り、御懇切な御指導を賜った九大佐々木周郁教授並に蚕糸科学研究所中島茂博士に深謝します。

文 献

- 1) 佐々木周郁, 中西正喜, 林勝哉; 日本農芸化学会誌, 28, 657 (1954)
- 2) 林勝哉, 小林啓, 中西正喜; 日本農芸化学会誌, 28, 661 (1954)
- 3) 中西正喜; 九州大学農学部学芸雑誌, 13, 171 (1951)
- 4) 中西正喜, 矢崎久衛; 繊維学会誌 10, 159 (1954)
- 5) 赤堀四郎, 成田耕造; 繊維科学研究所年報 (6) 54 (1952)
- 6) 小原亀太郎; 顕微鏡による繊維研究法, 79 (1941)
- 7) 小原亀太郎; 日本蚕糸学雑誌, 6, 105 (1935)
- 8) 金丸競; 繊維工業学会誌, 7, 384 (1958)
- 9) 宮坂和雄, 大西耀; 繊維学会誌, 7, 389 (1951)

(昭和 30 年 5 月 18 日 受 理)

アクリルニトリル系合成繊維に関する研究

第 20 報 ポリアクリルニトリルのジメチルホルムアミド濃厚溶液の構造粘性, 曳糸性及び紡糸性について

日東紡績株式会社 片山 将道・坂場 謙二
化 繊 研 究 所

STUDIES ON ACRYLIC SYNTHETIC FIBERS (XX). STRUCTURAL VISCOSITY AND SPINABILITY OF THE DI-METHYL FORMIDE CONCENTRATED SOLUTION OF POLYACRYLONITRILE.

By Masamichi Katayama and Kenji Sakaba

The relationship between structural viscosity and spinability of the di-methyl formamide concentrated solution (6~19%) of polyacrylonitrile ($\bar{P}=550, 1400, 3250$) was examined and the following results were obtained.

- (1) The solution shows the structural viscosity and it resembles the P. V. A-H₂O solution.
- (2) Spinability by the prolong of solution is an indication for the good spinning.

(Received 18. 5. 1955)

緒 言

高分子濃厚溶液の構造粘度, 曳糸性, 紡糸性の関連性に関しては、古くより注目されているところであり^{1), 2)}, これらの現象をレオロジーの面から検討することも試みられている³⁾。ポリアクリロニトリル (PAN) のジメチルホルムアミド (D.M.F) 濃厚溶液のチクソトロピー的な傾向に関しては既に述べた⁴⁾。粘度

の時間的变化と圧力依存性とは本質的には別問題であるとはいいいながら構造粘度はコロイド溶液中にゲル組織のできているとき、又纏れた状態にある鎖状分子が偏形して長い状態になった時によく発達するといわれている。とすれば、前報に述べたゲル化傾向から構造粘度を期待することも可能である。次に溶液濃度と紡糸性との関係についても亦ゲル化傾向と深い関係のあることを報告した⁵⁾。従って構造粘度, 紡糸性, 曳糸

性の関連を知ることは紡糸原液及び紡糸法の研究手段としてこのような方法を用いる場合にも、実際の作業の指針としてこれらの手段を使用する場合にも有意義なことであると思い定性的実験を試みた。

実験結果及び考察

測定は前報と同様に $\bar{P}=550, 1,400, 3,250$ の未分別ポリマーをそれぞれの濃度に 60°C で溶解した溶液について常温で行った。流量は直径 0.5mm のニッケルノズルを使用し、水銀柱 $750, 600, 450, 300\text{mm}$ の圧力下で1分間に流出する液量 (mg) で測定し、紡糸性はわれわれの以前の報告⁵⁾と同様にして n -ブタノール浴を使用した。曳糸性は径 1mm の白金線を 7mm 溶液中に浸し 1cm/sec の速度で引上げたとき切れる

第1表 構造粘度指数及び紡糸性

$\bar{P}$	圧力 (mmHg)	300~ 450	450~ 600	600~ 750	紡糸性 (m/min)
	濃度(%)				
550	16.4	1.0			70以上
	18.3	1.15		1.20	33
1,400	14.5	1.0		1.13	30
	15.3	1.14	1.27		21
	16.4	1.35		1.60	—
	6.4	1.10	1.20	1.27	14
3,250	7.8	1.31	1.47		10

Fig. 1

までの長さ (cm) を測定した。

構造粘性について 結果を第1図に示す。これらの溶液の濃度は、前報を参考としてそれぞれ紡糸に適すると思われる範囲を選んだ。即ち $\bar{P}=550$ は 16.4, 18.3%, $\bar{P}=1,400$ は 14.5, 15.3, 16.4%, $\bar{P}=3,250$ は 6.4, 7.8 %である。この関係を W.O. Ostwald 氏の表現法に従い構造粘度指数 n を求めると第1表の如くなる。濃度が紡糸最適濃度 (後述) より低い点では $n=1$ を示し、それより高濃度及び圧力が増加すると共に n は1より大となり構造粘性を示す。

$$v = kp^n$$

v : 流出量 p : 適用圧力 k : 恒数 n : 構造粘度指数

従って PAN の D. M. F 濃厚溶液は構造粘性を示すがビスコース溶液程顕著ではなく、PVA 水溶液に類似している。

曳糸性について 濃厚溶液の流動特性としての曳糸性は、溶媒中における或いは熔融状態にある鎖状高分子の性質を示す測定値として、又実際の工場現場作業での指針として重要視されて来た。ここでは曳糸性に関する定量的な解析はさけ、われわれはこのような測定値が紡糸性の尺度としてどのような位置にあるかを知るために重合度の異ったポリマーについて実験を行った。結果を第2表に示す。

第2表 曳糸性

$\bar{P}=550$	濃度 (%)	20.1	19.4	18.3	17.2	16.2
	曳糸性 (cm)	0.78	0.96	0.91	0.80	0.75
$\bar{P}=1,400$	濃度 (%)	19.6	18.8	16.4	15.3	14.5
	曳糸性 (cm)	0.51	0.66	0.92	0.98	0.86
$\bar{P}=3,250$	濃度 (%)	9.2	7.8	6.4	5.5	4.3
	曳糸性 (cm)	0.62	0.60	0.74	0.65	0.36

第2表に示す如く重合度により最高の曳糸性を示す濃度がある。高分子溶液の一部が引上げられるということは、そのような操作によって生じた溶液糸状体中には速度勾配ができる結果となり、そして溶質たる鎖状分子には延伸、配列されて分子間に相互作用が発現するため構造粘性における場合と同様な機構が考えられる。即ちややゲル化傾向の認められる程度、換言すれば構造粘性の現われ始める濃度に曳糸性の山ができるものであると考えられる。このような構造粘度、ゲル化度、曳糸性の相互関係については多くの研究^{2), 3)}

があり、現象としてわれわれもこれを再認識したに過ぎず、より立入った考察を行うためには、前項と同様に実験法そのものにもなお考慮の余地が多分にあることを附言する。

紡糸性について 構造粘性も曳糸性も共に繊維製造工程中にある高分子溶液の状態の一部を採り挙げて推論の手段にしているものであって、現象そのものの再現ではない。例えば紡糸ノズル孔における剪断速度は 10^4 秒^{-1} であり、曳糸性の測定の際のそれは $10^0 \sim 10^2 \text{ 秒}^{-1}$ の差があると言われている²⁾。又この剪断速度の差も紡糸機構によるノズル近辺における液体系の状態にも左右されると思う。勿論これらの測定値は充分有意義なものではあるが、これらの数値とそしてできるだけ実際の紡糸に近い状態で行った紡糸性との関連を知ることも亦興味がある。そこでわれわれは、前項と同一の試料を使用しそれぞれの濃度で以前に報告⁵⁾したと同様にして、ガラス製紡糸管で最高紡糸速度を求め紡糸性とした、結果の一部を第1表に掲げる。濃度と最高紡糸速度との関係は前報と同様の型の曲線を示し、その中心点の濃度を紡糸最適濃度とすれば曳糸性とほぼ平行関係があり、それよりやや低濃度側に片寄る。そして三つの測定値は、下記の如く互に関連のあることがわかる。

重 合 度 ($\bar{P}$)	構造粘度の ための極限 濃度 (%)	曳糸性のた めの最適濃 度 (%)	紡糸のため の最適濃度 (%)
550	18	19	18
1,400	15	15	14
3,250	6.4	6.4	5.5

この結果を一括して第2図に示す。

Fig. 2

即ち原液は浴中にノズル孔を通して吐出されると同時に凝固浴により脱溶媒、凝固作用が行われてゲル状態に移行すると同時に捲取により浴中で延伸が行われるため、延伸作用のみから求めた曳糸性最適濃度より

低濃度側に片寄るものと考えられる。なお、ギヤーポンプを使用して行う実際操業では、ガラス管紡糸において凝固繊維が未凝固原液を引出すが如き作用がないため最適紡糸速度は上記よりも低速となり、原液濃度も脱泡、濾過等の実際的操業面からもより低濃度（低粘度）が望ましいこともある。紡糸の型式には乾式、湿式あり、湿式にもグリセリンの如き高温凝固浴を使用する方法があり、このように全般に高温が使われる時には第2図に示す線より更に高濃度に最適濃度に移ることはあり得る。いずれにしても曳糸性による紡糸性の検討は粘度（静的な）のみによる場合よりも有意義なことがわかる。

結 論

PAN の D. M. F 濃厚溶液の粘性をその構造粘性、曳糸性及び紡糸性から検討し、次の結果を得た。

- (1) PAN の D. M. F 濃厚溶液は濃度が低いときは構造粘性を示さないが、濃度大にして加圧された時には構造粘性が認められる。しかしながらビスコースにおけるほど顕著ではなく PVA 水溶液に類似している。
- (2) 曳糸性は重合度によりそれぞれ最適濃度があり、構造粘度とも関係し紡糸性のよい尺度である。
- (3) 紡糸性は n-ブタノールを紡糸浴とするととき(1)、(2)から判断した濃度よりやや低濃度側に最適点がある。

終りにのぞみ、本研究の発表を許可された会社当局に感謝致します。

文 献

- 1) 道堯繁治, 化繊講演集 8, 109 (昭17)
- 2) 稲垣博, 化繊講演集 11, 144 (昭29)
- 3) 金丸競, 有機材料科学, p. 211
- 4) 片山将道, 坂場謙二, 高分化, 投稿中
- 5) 片山将道, 神原周 本誌 9, 268 (昭28)
- 6) 岡部太郎他 ヴィスコース研究会講演集 No. 16 (昭26)

(訂正) 以前の報告⁵⁾の重合度に誤りがありますので、今回訂正致します。 $\bar{P}$ は Staudinger の式に 1g/l の η_{sp}/C を代入して求めたものです。

(誤)	(正)
3090	1,960
2580	1,430
1260	820
1020	680