(昭和34年2月19日受理)

ポリビニルアルコールの紡糸機構に関する研究

第1報 延伸繊維の強伸度におよぼす離浴速度の影響

倉敷レイヨン株式会社研究所 大杉鉄郎・田辺健一・須田輝夫

森本 脩・宮崎貞丸

ON THE SPINNING MECHANISM OF POLYVINYL ALCOHOL SOLUTION. (I). THE EFFECT OF EMERGING VELOCITY OF FILAMENT FROM COAGULATING BATH ON TENACITY AND ELONGATION OF DRAWN FILAMENT

By Tetsuro Osugi, Kenichi Tanabe, Teruo Suda, Osamu Morimoto and Sadamaru Miyazaki
(Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co., Ltd., Kurashiki, Okayama Prefecture, Japan.)

After a polyvinyl alcohol filament was emerged from coagulating bath, it was drawn in wet state, in hot air, or in wet state and then in hot air. The maximum draw ratio and the maximum tenacity were obtained when the filament was drawn in hot air, or in wet state and then in hot air. The relation between tenacity ratio of drawn filament against the undrawn and the draw ratio is expressed by a straight line which passes through the original point, independent of the various drawing methods used. In filament which emerged from the coagulating bath at relatively lower velocity, the slope of the line is about 0.8. The relation between breaking tenacity and elongation is also expressed by a single curve independent of the drawing methods. As the emerging velocity is increased, tenacity at the same elongation and the maximum tenacity decrease.

(Received February 19, 1959)

緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) の湿式紡糸においては塩類による脱水凝固と凝固過程における延伸が起つている。この凝固過程で大体の凝固を完了した紡出繊維に対して、その後通常ガイド延伸、ローラ延伸、湿熱延伸、乾熱延伸などの延伸が行なわれている。PVA 系合成繊維ではこの延伸繊維の性能が重要である。本研究は凝固過程が延伸後の繊維の強伸度に及ぼす影響を調べ、さらにその機構を明らかにする目的で行なわれたものであり、本報ではある一定の紡糸条件で凝固浴を離れた繊維について延伸繊維の強伸度におよぼす延伸方法の影響を調べ、ついで離浴速度を変化して紡出した繊維について延伸繊維の強伸度におよぼす離浴速度の影響を検討した。

実 験 方 法

紡糸機：縦型紡糸機 (第1図)、浴長 1.5 m。

紡糸条件：PA 1570, 原液濃度 15%, 凝固浴: Na₂

SO₄ 420 g/l, 45°C, 凝固浴の流速 (細径部) 4 m/min; 口金 600 孔, 孔径 0.08 mm, 離浴時の織度 10 d, 離浴速度 (v) (浴面上 15 cm の距離における糸条速度を回転計により測定) 6~80 m/min。従つて v に対応して原液流出量を変化している。

延伸、熱処理、ホルマール化条件：離浴後ガイド延伸 (GD), ローラ延伸 (RD), 湿熱延伸 (WHD) (Na₂ SO₄ 310 g/l, 87°C, 浴長 0.8 m) (以上の3種の延伸は紡糸と直結して連続的に行なう), 乾熱延伸 (dHD) (空気浴, 230°C, 30 sec) またはこれらの組合わせにより種々の延伸度まで延伸し、ついで定長下で熱処理 (空気浴, 235°C, 30 sec) し、その後無緊張下でホルマール化 (HCHO 5%, H₂SO₄ 15%, Na₂SO₄ 15%, 浴比 50:1, 70°C, 1 hr) した。

強伸度の測定：ホルマール化後の試料について標準状態 (20°C, RH 65%) で強度 (g/d) および伸度 (%) を測定した。

Fig. 1. Sketch of vertical wet-spinning apparatus.

実験結果ならびに考察

(1) 強伸度に及ぼす延伸方法の影響

第1表 $v=10\text{ m/min}$ の結果

No.	ガイド 延伸 (倍)	ローラ 延伸 (倍)	湿熱 延伸 (倍)	繊度 (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	乾熱 延伸 (倍)	繊度 (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)
10-G-1	—	1.0	—	9.87	1.18	104.7	11.8*	1.00	9.44	5.0
-2	2.0	"	—	5.04	1.57	69.7	6.5*	0.87	9.12	4.8
-3	3.0	"	—	3.40	2.63	39.6	3.9*	0.98	9.25	5.6
-4	4.0*	"	—	2.87	2.93	28.1	3.1*	0.88	9.46	6.0
10-R-1	—	"	—	9.78	1.20	84.0	—	—	—	—
-2	—	2.0	—	5.26	1.86	50.6	5.7*	0.96	9.94	6.4
-3	—	3.0	—	3.53	2.77	34.8	3.5*	1.05	9.00	5.4
-4	—	4.0	—	2.46	4.00	14.9	2.7*	1.04	10.5	5.4
-5	—	5.0*	—	2.14	4.81	11.1	2.0*	1.21	7.81	6.9
10-W-1	—	1.0	9.87	1.12	89.0	11.2*	1.00	10.5	5.5	—
-2	—	"	2.0	4.97	2.03	41.2	5.8*	1.13	9.26	6.2
-3	—	"	3.0	3.74	2.83	31.2	3.5*	1.13	8.62	6.2
-4	—	"	4.0	2.83	3.27	23.6	2.7*	1.13	8.08	10.3
-5	—	"	5.0*	2.14	4.02	20.9	2.2*	1.11	7.90	7.2
10-C-1	—	"	—	9.04	1.45	74.2	—	—	—	—
-2	4.0	1.12*	—	1.95	4.51	14.6	2.5*	0.83	10.1	5.4
10-D-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-2	—	—	—	—	—	—	2.0	5.50	2.22	37.4
-3	—	—	—	—	—	—	3.0	3.77	3.32	21.9
-4	—	—	—	—	—	—	4.0	2.44	5.12	13.2
-5	—	—	—	—	—	—	5.0	2.14	5.88	13.3
-6	—	—	—	—	—	—	6.0	1.73	6.43	9.1
-7	—	—	—	—	—	—	7.0	1.72	6.81	7.5
-8	—	—	—	—	—	—	8.0	1.21	9.16	6.9
-9	—	—	—	—	—	—	9.0	1.17	9.60	6.6
-10	—	—	—	—	—	—	10.3*	1.00	10.7	6.3

(註) * は最高延伸度を示す

Fig. 2-a Relation between tenacity ratio and draw ratio of filaments drawn by various drawing methods (Emerging velocity, $v=10\text{ m/min}$).

$v=10\text{ m/min}$ で離浴させ、ガイド延伸、ローラ延伸、湿熱延伸、乾熱延伸またはこれらの組み合わせにより種々の延伸度に延伸し、定長下で熱処理後ホルマル化した繊維の強伸度を測定した。その結果を第1表に示し、これより延伸による強度上昇度(倍)と延伸度(倍)(繊度から計算した値を用いる)の関係を第2-a図、強度-伸度関係を第2-b図に示した。

第1表、第2-a図より明らかなくと延伸方法により最高延伸度は相当異なっており、ガイド延伸では3～4倍、ローラ延伸、湿熱延伸では4～5倍、ガイド延伸とローラ延伸の組み合わせでも4～5倍であるのに対し、乾熱延伸では約10倍、また前3者の延伸と乾熱延伸の併用によっても全延伸度約10倍またはこれに近い延伸が可能である。また後述するごとく延伸繊維の強度は延伸度にほぼ比例するので、その最高強度においても前者の3延伸方法では大体3～5g/dであるのに対し、乾熱延伸では約10g/dに達し、また前3者の延伸と乾熱延伸との併用においても約10g/dの結果が得られてお

り，明らかに乾熱延伸の優秀性を示している。

(●), (△), (×), (○) Undrawn filaments to which GD, RD, WHD or dHD is applied respectively.

Fig. 2-b Relation between tenacity and elongation of filaments drawn by various drawing methods ($v=10$ m/min)

つぎに第 2-a 図の強度上昇度—延伸度関係をみると，これは原点 1 を通る直線で示され，その傾斜は約 0.8 で 1 よりやや低い。すなわち 10 m/min で離浴した繊維をガイド延伸，ローラ延伸，湿熱延伸，乾熱延伸またはこれらの組合せで延伸しても，延伸による強度上昇割合は延伸方法に関せず同様であり，強度上昇度は延伸度より僅かに低い。また第 2-b 図の強度—伸度関係をみるに，乾熱延伸またはこれを併用したものはその他のものに比してより高強度，低伸度の繊維を得ることができるが，延伸による強度—伸度関係の変化の状況は延伸方法にほとんど関係なくほぼ 1 本の曲線で表わされる。

Fig. 3-a S^*-D^* relation ($v=6$ m/min).

Fig. 3-b $S-E$ relation ($v=6$ m/min)

Fig. 4-a S^*-D^* relation ($v=20$ m/min).

Fig. 4-b $S-E$ relation ($v=20$ m/min).

Fig. 5~8-a S^*-D^* relation ($v=30, 40, 50$ or 80 m/min, respectively).

Fig. 5~8-b $S-E$ relation ($v=30, 40, 50$ or 80 m/min, respectively).

以上述べた傾向は $v=10$ m/min の場合に限らず、実験した $v=6-80$ m/min の範囲でほぼ同様に認められ、その結果を第3-8図に示した。これらの結果より大体の凝固を完了して凝固浴を離れた繊維においては、これを通常の延伸条件においてガイド延伸、ローラ延伸、湿熱延伸、乾熱延伸など種々の方法で延伸した場合、その最高延伸度および得られる最高強度では乾熱延伸がとくに著しく優れているが、延伸による強度上昇割合および延伸による強伸度の変化の状況は延伸方法によらず同様である。

(2) 強伸度に及ぼす離浴速度の影響

第(2-8)-a 図より延伸による強度上昇割合、すなわ

ち強度上昇度一延伸度直線の傾斜は $v=6-40$ m/min の間では明瞭な傾向なく平均 0.8 の値を示しており、 $v>50$ m/min になると 0.6 に低下している。第9図は第(2-8)-b 図を1ケの図にまとめたものであり、その主要な数値を第2表に表示した。これより離浴速度の上昇とともに最高強度は顕著に低下し、その伸度は増加し、強度一伸度関係は低下し、同じ切断伸度における切断強度は低くなっている。一方未延伸繊維の強伸度をみると離浴速度による強度の差は比較的小であるが、伸度は明瞭に低下している。

Fig. 9. $S-E$ relations of filaments spun at various emerging velocities.

(3) 考 察

従来よりガイドによる延伸の効果、とくにその機構についてはこれを明確にした研究はほとんどなく、ガイド効果は凝固繊維の延伸による効果と対比して特異な効果をもつものと考えられてきた。たとえば川上氏¹⁾の研究によれば、ガイドを強くかけるほどその後の延伸による強度上昇率は大きく、また最高延伸繊維の強度も大であるとしてガイドの効果が強調されてい

第2表 強伸度に及ぼす離浴速度の影響

離浴速度 (m/min)	最高強度 (g/d)	最高強度における伸度(%)	伸度15%における強度 (g/d)	伸度30%における強度 (g/d)	未延伸繊維	
	最高値	(最高3ヶの平均)	最高値	(最高3ヶの平均)	強度 (g/d)	伸度 (%)
6	11.0 (10.6)	6.5 (7.1)	5.0	3.2	1.17	128
10	10.7 (10.3)	6.3 (6.0)	4.3	2.8	1.24	88
20	10.8 (9.8)	8.2 (7.6)	4.2	2.5	1.29	79
30	6.3 (5.9)	8.0 (8.1)	2.7	1.7	1.37	53
40	5.5 (5.3)	8.1 (8.6)	2.5	1.5	1.35	37
50	3.2 (3.0)	11.0 (10.4)	1.9	1.1	1.01	63
80	2.1 (1.9)	20.5 (18.9)	—	0.8	0.84	43

る。同氏らはガイド処理後を基準としてそれ以後の延伸を取扱っているが、われわれはガイドの効果をも他の延伸方法による効果と対等に比較しようと考え、そのために離浴時を基準としてガイド効果をも含めたそれ以後の延伸の効果を比較検討した。その結果既述のごとくガイド延伸とローラ延伸またはその他の延伸方法との間に最高延伸度には差があるが、延伸効果、すなわち延伸による強度上昇割合、強度、伸度の変化の状況には大差のないことが明らかとなった。また離浴速度の低下により最高強度が向上することを明らかにしたが、これは上述の川上氏らのガイドを強くした場合の結果と平行的であり同氏らの強調するガイド効果はガイドの抵抗により離浴速度が低下したことによる効果と考えることができる。離浴速度の低下が最高延伸率、最高強度、強度一伸度関係などの向上をもたらす理由については今後の研究にまたねばならないが、離浴速度の上昇によつて凝固時間が減少し、さらに本実験では原液流出量が増大し、これらは凝固不十分を招き、また一方では本紡糸機の場合一般に口金から射出された糸条は浴による抵抗のためその計算射出速度より失速し、離浴速度従つて射出速度の大きいものほど、この失速割合は著しくなる傾向がみられ²⁾、凝固過程における実際上の延伸が大となり、結局凝固不完全な状態における延伸が性能低下の原因をなすものと考えられる。

なお離浴後の延伸効果が延伸方法に関せず同様であるということは、普通に用いられているような条件下では妥当なものと思われるが、著しく凝固不良な紡糸条件におけるガイド延伸、ローラ延伸、極端に膨潤性に富む湿熱延伸、過度に高温下の乾熱延伸などでは背異することゝ当然考えられる。

最高強度を得る延伸方法については従来から認められているように乾熱延伸を付加することの必要なのは明白であるが、乾熱延伸単独とこれとその他の延伸方法の併用の間の優劣は明らかではなく、いくぶん後者の方が良好な傾向がみられた。しかし後者においてもガイド延伸との組合わせがその他の組合わせよりとくに優れているという傾向はみられず、川上氏らのガイド効果は離浴速度の低下による効果として理解される。

総 括

ある一定条件で離浴した PVA 繊維をガイド延伸、ローラ延伸、湿熱延伸、乾熱延伸またはこれらの組合せで延伸する場合、最高延伸度および最高強度は乾熱延伸またはこれを併用したものがとくに顕著に優れているが、延伸による強度上昇割合はこれらの延伸方法には関係せずほぼ同様であり、強度上昇度一伸度関係はほぼ原点 1 を通る直線で近似的に表わされ、通常の紡糸条件で紡出された繊維では強度上昇度は延伸度の約 0.8 である。

また延伸による強度一伸度関係も延伸方法によらず 1 本の曲線で表わされ、この関係は離浴速度の上昇とともに低下し、同じ伸度における強度は低下し、また最高強度も顕著に低下する。

本研究の概要は昭和 32 年 5 月繊維連合講演会において一部は昭和 30 年 11 月ポリビニルアルコール討論会において発表した。

文 献

- 1) 川上博, 李升基; 高化, 3, 13 (1946)
- 2) 大杉鉄郎; 未発表(紡糸途中から急激に着色原液に切りかえ, その境界点を写真撮影で追跡する方法による)

第 4 回リグニン化学討論会 (共 催)

日 時: 昭和 34 年 11 月 13 日 (金), 14 日 (土) の 2 日間

場 所: 京都大学楽友会館

プログラム: 追つて発表いたします

主 催: 日本化学会, 日本木材学会, 高分子学会, 紙パルプ技術協会, 繊維学会