(昭和 35 年 10 月 27 日 受理)

アクリル繊維の研究 (第42報)

 γ -ブチロラクトン溶液の紡糸

東洋レーヨン株式会社中央研究所 高 橋 正 夫

STUDIES ON ACRYLIC FIBER (XLII)

SPINNING OF ACRYLONITRILE POLYMER SOLUTION IN γ -BUTYROLACTONE

By Masao Takahashi

(Central Research Institute, Toyo Rayon Co. Ltd, Otsu City, Shiga Prefecture, Japan)

By using the mixture of γ -butyrolactone-water as coagulating bath, the coagulation process of polymer solution in γ -butyrolactone in this coagulating bath became very suitable to obtain better filaments which had no microscopic hole in their structures. The minimum water content in the coagulating bath required to coagulate polymer solution is much larger than those in other solvent-water bathes such as dimethyl formamide-water and dimethyl sulfoxide-water. By using butanol as a coagulating bath, it is also possible to obtain good coagulating process and better filaments which has superior mechanical properties and fine textures. (Received October 27, 1960)

1. 緒 言

γ -ブチロラクトン (γ -BL) はアクリル重合体のすぐれた溶媒の1つであることが知られている¹⁾。筆者は γ -BL を溶媒として安定かつ濃厚な紡糸原液を形成し得ることを述べた²⁾。また γ -BL 溶液の凝固性についても検討し、種々の凝固剤の凝固力が他の溶剤を用いたときにくらべて一般に弱いことを見出した。とくに水系凝固浴を用いた場合、他の溶媒の場合のような糸条中の空洞の生成がないという特長的な結果を得た³⁾。これらの結果にもとづいて凝固浴として γ -BL と水の混合液を用いて紡糸を行ない良好な強伸度の性質を示す繊維を得た。またブタノール (BA) を用いる場合にも良好な結果が得られた。これらは既報³⁾ の凝固力と繊維の性質についての考察を支持する1つの結果である。ここではこれらの点について述べる。

2. 実験方法

2-1 試料

2-1-1 重合体

表1に示すようなアクリロニトリル (AN) アクリル酸メチル (MA) 共

重合体を用いた。

2-1-2 溶媒

γ -BL は市販品を脱水後1回減圧蒸留して用いた。

Table. 1 AN-MA Copolymers Used in this Experiment

	1	2
Mark	po 172	po 114
$\bar{M}_n (\times 10^{-3})$	78	67
N (%)	24.2	25.5
AN % (mol %)	94.7	97.9

Table. 2 Spinning Conditions

Coagulating bath		γ -BL-H ₂ O	BA
Sp. no.		Wo-80	Wo-112
Output	g/min	4.6	4.5
Nozzle	mm $\phi \times$ hole	0.10 $\times$ 200	0.10 $\times$ 200
Bath temperature	°C	30 & 50	30
Immersion	cm	50	120
Winding speed	m/min	3	2.5 & 3
Drawing temperature	°C	120	120
Bath		Glycerine	Glycerine
Immersion	cm	50	50
Feed speed	m/min	3	—

2-1-3 溶媒

γ -BL と重合体を 16% 溶液となるように混合し、常温で 1.0~1.5 時間よくかくはんして均一なスラリーとしてから 80~100°C に約 1 時間加熱して溶解した。

2-2 紡糸

上述のようにして形成した溶液を 80~90°C に保温しつつ 0.3 cc/rev のギヤーポンプを通して表 2 に示すような条件で紡糸を行なった。凝固浴として γ -BL-H₂O を用いた場合には種々の浴組成に対する可紡性を測定した。

2-3 繊維の諸性質の測定

第 8 報⁵⁾において述べたと同様な方法を用いた。

3. 実験結果および考察

3-1 γ -BL-H₂O 系凝固浴に関する結果

3-1-1 可紡性 (最大ドラフト)

凝固浴組成に対して図示すると図 1 のようになる。浴中の γ -BL の含有量が多くなればなるほど可紡性 (最大ドラフト) は低下する。 γ -BL の量が 60% 程度になる

Fig. 1. The effects of the composition of coagulating bath on the maximum draft.

BATH TEMP. (°C) COMPOSITION (%)	30	50
γ -BL 20-H ₂ O 80		
40-60		

Fig. 2. Cross-sections of undrawn filaments formed by the spinning of γ -butyrolactone solution into γ -butyrolactone-water mixture.

と凝固不十分で紡糸は困難となる。ジメチルホルムアミド (DMF) 一水系あるいはジメチルスルホキシド (DMSO) 一水系の場合は溶媒量が 60~70% の付近に最適点がある⁹⁾というのにくらべて γ -BL 一水系の凝固力は弱い。

3-1-2 未延伸糸の性質

未延伸糸の断面形状を図 2 に示す。

モデルフィラメント紡糸の場合⁹⁾と同様に、空洞のない円形に近い形状である。溶媒と水との組成が 20/80 あるいは 40/60 の場合には前項でも述べたように DMSO 一水系あるいは DMF 一水系などでは空洞の多い好ましくない断面形状を示すが、これらに比べて γ -BL 一水系浴の凝固性は良好な繊維形成に適當である。このような未延伸糸の性質を表 3 に示す。 γ -BL/H₂O=20/80 の場合よりも 40/60 の場合のほうが強度が大きくなっている。

3-1-3 延伸糸の性質

未延伸糸を形成し得たのは γ -BL/H₂O=40/60 までであるので、浴組成が 20/80 および 40/60 の場合の未延伸糸をグリセリン浴 (浸長=50 cm, 温度 120°C, 送り速度 3 m/min) で延伸可能な範囲で最大限に延伸して、延伸糸を作成した。表 3 には延伸結果と延伸糸の性質を示したが、浴組成が γ -BL/H₂O=20/80 で、50°C のように用いた 4 条件のうち最も凝固が急激であると考えられる条件で未延伸糸の最大延伸倍率は 7 倍であるが、その他はいずれも 10 倍まで延伸が可能であった。延伸糸の引張強度は 9~10 倍で 3 g/d 以上になつてはいるが、伸度は一般に小さい。また結節強度はあまりよいとはいえない。これらのことは γ -BL 一水系においても他の溶媒水系の場合と同様に「溶媒一水系浴での紡糸においては紡糸条件の適当な選定がきわめて重要である」ということがあてはまることを示すものである。

3-2 ブタノールを凝固浴とした場合の結果

ブタノールを凝固浴として紡糸を行なった場合には、紡糸後直ちに第 2 浴をグリセリン浴として延伸するという方法をとった。これによって得られた結果を、図 3 および図 4 に示す。ブタノール浴で紡糸した場合の断面形

Fig. 3. Cross-sections of filaments formed by the coagulating bath of butanol.

Table. 3 Properties of Undrawn and Drawn Filaments Formed by the Coagulating Bath of γ -BL-Water Mixture

Spinning and drawing conditions			Denier (d)	Dry tensile		Dry knot				Shrinkage in hot water (%)
Bath composition	Bath temp (°C)	Draw ratio		strength (g/d)	Elongation (%)	Strength (g/d)	Ratio (%)	Elongation (%)	Ratio (%)	
γ -BL/H ₂ O = 20/80	30	1	2,700	0.31	3.1	—	—	—	—	—
		9	285	3.26	10.6	1.73	53	5.4	51	20.5
		10	228	3.88	9.4	2.07	53	6.8	72	18.3
	50	1	2,862	0.35	15.6	—	—	—	—	—
		6	505	1.78	12.2	1.17	66	7.9	65	21.4
		7	425	1.85	13.3	1.12	61	4.4	43	21.1
40/60	30	1	2,797	0.46	3.6	—	—	—	—	—
		9	281	2.86	8.3	2.01	70	4.5	54	19.8
		10	260	3.77	11.1	2.01	53	5.7	51	19.3
	50	1	2,972	0.49	5.3	—	—	—	—	—
		9	304	3.25	10.4	2.29	70	6.3	61	20.2
		10	261	3.29	8.0	2.32	71	3.7	46	18.6

Fig. 4. Properties of drawn filaments formed in the butanol coagulating bath.

状は亜鈴形である。ブタノールを凝固浴として用いた場合には溶媒として γ -BLを用いたこの報告での結果に限らず、DMF⁸⁾あるいはDMSO⁸⁾を用いても亜鈴形となる傾向がある。

これらの共通点は浴中へ吐出された原液の表面が凝固した場合に、その境界面を通して凝固が進行する様子が共通した点を有することを意味するのである。ブタノール浴ではこのような境界面を通して溶媒が浴中に滲透拡散する傾向のために、すでに形成されて境界面が内部容積の減少にともなって亜鈴形にくぼむものと考えられる。ブタノール浴を用いた場合の延伸糸の特長は伸度が著しく大きいことである。強度は2g/dあって伸度が大きいということは後処理工程にとって非常に好ましい。結節強度も大きく引張強度に対する比率も75%以上であり、これは凝固が非常に適当に行なわれたことを示すものである。以上のように γ -BL溶液に対してブタノール浴は非常によい凝固浴であると考えられる。

4. 総 括

γ -ブチロラク톤を溶媒とした溶液の紡糸について、2, 3の検討を行ない次の結果を得た。

γ -ブチロラク톤-水系凝固浴を用いた場合には、他の溶媒・水系浴の紡糸の場合にみられるような空洞を繊維中に発生することなく、凝固状態は良好であるが、紡糸可能な組成範囲は比較的せまい。

延伸糸の性質は他の溶媒・水系浴の紡糸の場合と同様に、紡糸条件を適当にかつ十分注意して選定することに

よって、良好な延伸糸を得ることが可能となることを示唆している。ブタノール浴は γ -ブチロラクトン溶液に対して良好な凝固性を示し、強伸度の性質のきわめて良好な延伸糸が得られる。

付記 本研究に対して終始御指導を賜わりかつ発表を許可された研究部長小林治男博士および主任研究員渡辺正元博士に謝意を表する。

文 献

- 1) たとえば E. E. Walker ; *J. Applied Chem.*, 2, 470 (1952)
  - 2) 高橋, 渡辺 ; 織学誌, 15, 951 (1959)
  - 3) 高橋, 渡辺 ; 織学誌, 16, 628 (1960)
  - 4) 片山, 神原 ; 織学誌, 9, 328 (1953)
  - 5) 高橋, 渡辺 ; 織学誌, 16 7 (1960)
-