昭和 37 年 3 月 第 18 卷 第 3 号 (通巻第 173 号)

報 文

(昭和 36 年 5 月 18 日受理)

カ性ソーダ浴によるポリビニルアルコール繊維の紡糸

大日本紡績株式会社 川上博・佐藤英史
坂越工場

SPINNING OF POLYVINYL ALCOHOL IN CAUSTIC SODA BATH

By Hiroshi Kawakami and Hideshi Sato

(Dai Nippon Spinning Co., Sakoshi Factory, Ako City, Hyogo Prefecture, Japan)

Spinning of polyvinyl alcohol in concentrated caustic soda bath is investigated. Spinning can be carried out smoothly and filaments thus spun have very characteristic properties as follows.

(1) Disk coefficient of cross section of fibers is influenced by the concentration of caustic soda and it is more than 90% when the concentration is lower than 350g/l. The cross section is found to be uniform and all skin type.

(2) Heat drawn fibers or heat treated fibers under constant length have excellent resistance to boiling water.

(3) Effects of draw ratio on the strength of fibers spun in caustic soda bath are slightly different from ordinary fibers.

(Received May 18, 1961)

I. 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) とカ性ソーダの反応に関しては、岡田¹⁾の X 線による研究があり、PVA はアルカリ類を選択的に結合して分子化合物を作る能力があることが指摘された。また長野²⁾は PVA はカ性ソーダ溶液中で特異な膨潤現象を示すことを見出している。さらに PVA 水溶液がカ性ソーダにより沈殿を生じることは岡田の実験においても述べられているが、いまだカ性ソーダ浴単独で PVA が紡糸された事実は見当たらない。われわれはカ性ソーダの高濃度溶液を凝固浴として用いることにより、比較的容易に紡糸しうることを見出した。カ性ソーダは凝析力は小さく、紡糸繊維の膨潤度は極めて大であるにもかかわらず順調に紡糸することが可能であり、しかも得られた繊維は他の塩類浴の場合に比して極めて特徴ある性質を示した。以下繊維の断面構造、耐熱水性、延伸と強伸度との関係について検討した結果を述べる。

II. 実験方法

1. 原料 PVA および原液組成

原料 PVA は $\bar{P}=1600$ 、残存酢酸基 0.5mol % のものを使用し、原液濃度は特記しないかぎり 18% とした。

2. 紡 糸

紡糸機としては常法の横引紡糸機を使用し、紡糸速度はネルソン型のゴデットローラで規正した後、巻取ボビンに巻取るようにした。紡糸延伸はゴデットローラと巻取ボビンの間で行ない、延伸率はそれぞれの速度の比率で示した。紡糸後の繊維は多量のカ性ソーダを含んでいるため酸性浴を用いて中和処理を行なった。中和後の繊維は高温塩類浴を用いて 2 浴処理を行なった後、流水で完全に付着塩類を除去して風乾し熱延伸および熱処理用の試料とした。紡糸条件の詳細は特記しないかぎり次のようである。

流出量 = 5 g/min, ノズル = 100 孔, 孔径 = 0.08 mm
浴長 = 1.5 m, 浴温 = 40°C, 凝固浴組成 = NaOH 350 g/l

紡糸速度 = 8 m/min, 紡糸延伸率 = 4 倍

酸処理 = H_2SO_4 : 100 g/l, Na_2SO_4 : 300 g/l, 温度 : 常温

2 浴処理 = Na_2SO_4 : 300 g/l, 温度 : 煮沸, 時間 : 1 分

3. 熱処理または熱延伸

試料は風乾後乾熱空気浴を用いて熱処理または熱延伸を連続的に行なった。処理条件は特記しないかぎり次のようである。

熱処理または熱延伸温度 = 225°C

同 上 時 間 = 10 秒

4. 断面構造の観察

熱処理後の試料を用い、通常用いられている方法で断

面を切断し顕微鏡下で観察した。充実度の測定は断面積をプランメータで測定し、最長径の円面積との百分率で示した。

5. 耐熱水性の測定

a. 水中軟化点の測定

試料約 10 cm を採り 1/1000 g/d の荷重を吊して水中に浸し、徐々に水温を上昇させて試料が切断するまでの水中における収縮率を測定した。昇温速度は 2°C/min である。

b. 熱水収縮率の測定

試長約 10 cm を採り繊維が乱れない程度の荷重を付して無緊張下 60 分煮沸し、収縮率を測定した。

c. 煮沸減量の測定

乾燥試料約 1 g を精秤し、ビーカー中で 60 分間無緊張下に煮沸を続けた後、残存試料を取り出し、これを絶乾し、その重量を測定して、次式により煮沸減量の計算をした。

$$\text{煮沸減量}(\%) = \frac{\text{煮沸前の重量} - \text{煮沸後の重量}}{\text{煮沸前の重量}} \times 100$$

6. 強伸度測定

繊維試験用の試料は熱処理あるいは熱延伸後の繊維をアセタール化しないで使用し、温度 20°C, RH65% の恒温室中で JIS 規格に準じて単繊維の強伸度を測定した。

III. 実験結果

1. 紡糸条件と断面構造の変化

PVA 繊維の湿式紡糸法による繊維形態および微細構

NaOH 613 g/L

NaOH 450 g/L

NaOH 350 g/L

Fig 1. Cross sections of the filaments coagulated in NaOH bath.

第1表 塩類およびカ性ソーダの最大凝析価
(カ性ソーダの他は長井測定値⁴⁾)

凝 固 浴 組 成	最 大 凝 析 価
(NH ₄) ₂ SO ₄	8.3
Na ₂ SO ₄	6.95
ZnSO ₄	4.65
H ₃ BO ₃	3.98
NaOH	4.14

第2表 繊維の断面構造に対する凝固浴濃度の影響

NaOH 濃度 (g/l)	充実度 (%)	断 面 構 造
613	56.2	均質, 扁平
450	67.3	均質, 楕円型
350	90.7	均質, 円型
216	—	均質, 円型
150	紡糸不能	—

第3表 繊維の断面構造に対する原液濃度の影響

原液濃度 (%)	断 面 構 造	繊維の状態
12	均 質 円 型	やや膠着
15	均 質 円 型	同 上
18	均 質 円 型	異状なし
20	均 質 円 型	同 上

第4表 繊維の断面構造に対する紡糸延伸率の影響

巻取速度 (m/min)	紡糸延伸率 (倍)	充 実 度 (%)
16	2.0	98.5
24	3.0	—
32	4.0	90.7
40	5.0	90.5
47	5.82	—

(註) 第1ゴデット速度は 8m/min に一定

第5表 繊維の断面構造に対する熱延伸率の影響

熱 延 伸 率 (倍)	充 実 度 (%)
1.0	90.7
1.99	—
2.94	90.5
3.35	—

造の研究はこれまでに数多くなされており、いずれも凝析力のかかなり弱いところで紡糸する場合に円形に近づき、かつ均一な断面を有する繊維が得られている³⁾。

カ性ソーダの凝析力は第1表に示すように、他の塩類に比して極めて小さいため、容易に円形化することが想

像できるがアルカリ浴濃度、原液濃度、紡糸延伸率、熱延伸率、などを变化した場合の断面構造を示す次の第2～5表のようである。

これらの表にみられるようにカ性ソーダを凝固浴に使用する場合、断面構造はカ性ソーダの濃度に支配され、350 g/l 以下においてはほとんど完全な円型となり、濃度の上昇に従つて次第に扁平な楕円型となる。これらの断面写真は第1図のようである。断面構造は顕微鏡観察の結果完全に均一であり、粒状構造は認められず、また内外層の変化もみられない。これを確認するために沃度 1g : 沃度カリ 2g/100cc の溶液を断面上に滴下し、繊維が溶解しない程度に加熱して沃度の吸着状態をみたが内外層の変化は全くなく、またその吸着量も極めて小で常法の湿式紡糸繊維におけるスキンの構造をとっているものと考えられる。

2. 延伸率と耐熱水性の変化

a. 熱処理温度と水中軟化点

いろいろの熱処理温度で熱処理した繊維の水中軟化点の測定結果を第2図に示す。図により、ボウ硝浴紡糸繊維と比較すれば同一熱処理条件において高い水中軟化点を示し、また 180℃ 以上の場合にはほとんど収縮しないで切断することがみられ、210℃ 以上においては全く変化が認められない。

Fig 2. Relations between the shrinkage of fibers spun in NaOH bath in hot water and the temperature of heat treatment.

b. 紡糸延伸率と熱水収縮率の変化

試料の紡糸延伸率を变化して熱処理後、煮沸 60 分による収縮率を測定した結果は第6表に示すように延伸率の増加により耐熱水性の向上することが認められた。

c. 熱延伸率と熱水収縮率の変化

紡糸延伸率 4 倍の試料を用い、熱延伸率を变化し煮沸 60 分後の収縮率を測定した結果は第7表に示すように熱延伸率 2.5 倍付近にやや耐熱水性の低下の傾向がみられている。

第6表

紡糸延伸率による熱処理繊維の熱水収縮率の変化

紡糸速度 (m/min)	巻取速度 (m/min)	延伸率 (倍)	熱水収縮率 (%)	繊維の状態
8	16	2	2	一部切断
"	24	3	3	同 上
"	32	4	0	異常なし
"	40	5	1	同 上
"	46.5	5.82	2	同 上

第7表 熱延伸率と熱延伸繊維の熱水収縮率との関係

熱延伸率 (倍)	熱延伸時間 (秒)	熱水収縮率 (%)	繊維の状態
1.0	10	0	異常なし
2.0	11	3	一部切断
2.5	10.2	7	同 上
3.0	8	3	異常なし
3.3	8	2	同 上

d. 熱延伸率と煮沸減量の関係

上述のようにカ性ソーダ浴で紡糸した繊維の耐熱水性はかなり良好であり、沸騰水中においてもほとんど収縮を起こさないため、その変化をより明瞭にするために煮沸時の溶解減量を測定して比較した。結果は第8表に示すように熱延伸率の上昇とともに溶解減量が一度増加してその後再び減少し、ボウ硝浴紡糸繊維の場合と同一の傾向がみられる⁵⁾。しかしその値はかなり少く同一測定方法によるボウ硝浴試料は延伸率 2 倍以下の場合には 100% 溶解するのに反し、カ性ソーダ浴の場合は低い値を示している。

第8表 熱延伸率と煮沸減量の関係

熱 延 伸 率 (倍)	煮 沸 減 量 (%)
1.0	9.9
2.0	31.7
3.0	0.8

e. 耐熱水性に関する諸要素の検討

PVA 繊維の耐熱水性を左右する因子としては残存酢酸基、結晶化度、配列度、微細構造、分子の配位、重合度などが考えられる。本試料は高濃度のカ性ソーダを用いるため、残存酢酸基、重合度などの変化が当然予想されるので以下これに関して吟味した。まず重合度低下の問題であるが結果は第9表のようになり、カ性ソーダで処理される時間も極めて短いため紡糸による重合度低下はほとんど考えなくてもよいようである。

次に紡糸前後の酢酸基の変化を測定した結果は第10表に示すように凝固浴により再ケン化を受けていることが

第9表

カ性ソーダ浴紡糸によるPVA繊維の重合度の変化

凝固浴濃度 (g/l)	紡出繊維の直径 (d)	原料PVAの重合度 ($\bar{P}$)	紡出繊維の重合度 ($\bar{P}$)	重合度の低下率 (%)
350	8.5	1650	1590	4.7
613	10.0	1650	1570	4.8

第10表

カ性ソーダ浴紡糸によるPVA繊維の残存酢酸基の変化

原料PVAの残存酢酸基 (mol %)	凝固浴濃度 (g/l)	紡出繊維の直径 (d)	紡出繊維の残存酢酸基 (mol %)
0.04	350	10	0.046
0.5	350	10	0.057
11.3	350	10	0.79

Fig. 3. Effects of acetic group in fibers to their shrinkage in water (Not heat treated fibers).

Content of acetic group	Spinning bath
—○— 0.06 mol %	Na_2SO_4
—●— 0.79 mol %	NaOH
—○— 0.057 mol %	NaOH
—●— 0.04 mol %	NaOH

明らかに認められる。

このように残存酢酸基は明瞭に低下し耐熱水性にも相当影響することが考えられる。そこで残存酢酸基の異なるカ性ソーダ浴紡糸繊維の水中軟化点、ならびに残存酢酸基のほぼ等しいカ性ソーダ浴紡糸繊維とボウ硝浴紡糸繊維の熱処理後の水中軟化点を測定し比較した。結果は第3図および第4図に示すように、これらの繊維の耐熱水性が残存酢酸基の低下のみに支配されているとはいいがたく、結晶化度および微細構造にかなりの変化があるものと予想される。

結晶化に関係する事項として繊維の平衡水分率ならび

Fig. 4. Effects of acetic group in fibers to their shrinkage in water (Heat treated fibers at 220°C)

Fig. 5. Relations between moisture regain of fiber and heat stretching.

Fig. 6. Relations between degree of swelling of fibers and temperature of water.

Fig. 7. Relations between tensile strength of fibers and the degree of stretching immediately after spinning.

に温水中における膨潤度の測定を行なつた。第5図は熱延伸倍数を変化した試料を用い、温度20°C、RH81%、放置時間96時間後の平衡水分率を測定した結果を示すが、ボウ硝浴にて紡糸した繊維と比較して低延伸部分を除いては大きな相違は認められない。しかし熱延伸率1倍ならびに3倍の試料を用いて各温度における温水中の膨潤度を測定しボウ硝浴の試料と比較した結果は第6図のようであり、この場合は両者に明瞭な差異が認められた。このような事実からカ性ソーダ浴で紡糸した繊維の非結晶領域の構造はボウ硝浴で紡糸した通常の繊維とはかなり異なっているものと考えられる。

なお、PVAはアルカリを吸着することが知られているので、紡糸後の繊維を用いて加熱溶解し、その吸着アルカリを分析したが見出すことはできなかった。

3. 紡糸延伸および熱延伸と強伸度の関係

紡糸時においてカ性ソーダを凝固浴として紡糸した繊維は第11表に示すように他の塩類浴に比して極めて高い膨潤度を示す。このような膨潤度の高い状態で延伸すると分子は滑りが生じやすく従つて強度の昇が少いことが予想される。そこで紡糸延伸率を変化した試料につ

第11表
種々の凝固浴による紡糸繊維の凝固直後の膨潤度
(膨潤度は水/PVAの比率を示す)

凝固浴組成	膨潤度
(NH ₄) ₂ SO ₄ : 547 g/l	0.39
Na ₂ SO ₄ : 415 g/l	0.66
MgSO ₄ : 431 g/l	0.45
ZnSO ₄ : 616 g/l	0.34
NaOH : 650 g/l	2.14

第12表 紡糸延伸率による強伸度の変化

紡糸延伸率 (倍)	繊度 (d)	強力 (g)	強度 (g/d)	伸度 (%)
2.0	5.01	9.32	1.86	53.8
3.08	3.25	9.68	2.98	30.1
3.63	2.76	8.81	3.19	24.5
4.63	2.16	7.98	3.70	20.9
4.68	2.14	7.67	3.58	20.3

第13表 熱延伸率による強伸度の変化

熱延伸率 (倍)	繊度 (d)	強力 (g)	強度 (g/d)	伸度 (%)
1.0	2.76	8.81	3.19	24.5
1.37	2.01	9.26	4.61	18.1
1.73	1.58	9.18	5.81	12.4
2.55	1.08	8.39	7.77	8.5
2.84	0.97	9.94	10.24	6.7
3.32	0.83	9.53	10.83	5.8

(註) 紡糸延伸率：4倍

いて強伸度を測定した結果を第12表および第7図に示す。

図および表にみられるように紡糸延伸率の昇により強力は昇せずかえつて低下の傾向を示す。従つて予想のように延伸後の強度の昇は少なく最高4g/dに過ぎない。また熱延伸率を変化して強伸度を測定した結果を第13表および第8図に示したが、ボウ硝浴繊維の場合は延伸率2倍以上において強力は低下が見られる⁹⁾にかかわらずカ性ソーダ浴を用いた繊維の場合は強力の変化はほとんどみられない。従つて延伸による強度昇は直線的であり、最高強度は11g/dに達し常法の場合と大差のない値を得ることができた。

Fig. 8. Relations between tensile strength of heat stretched fibers and the degree of stretching

IV. 総 括

高濃度のカ性ソーダ浴を用いて PVA 繊維を紡糸した結果、紡糸は順調に行なうことができ、得られた繊維は次に示すように極めて特徴ある性質を有することが明らかとなった。

(1) 断面の充実度は凝固浴の濃度により決定せられ、カ性ソーダ 350 g/l 以下において 90% 以上の真円に近い円形を示し、また断面構造はいずれも完全な無構造となり、オールスキンと考えられる。

(2) 熱処理および熱延伸繊維の耐熱水性は極めて良好であり、常法における熱処理においてアセタール化を

行なわなくとも充分煮沸水に耐えることができる。

(3) 紡糸延伸率および熱延伸率と強力変化との関係は、ボウ硝浴紡糸繊維の場合とやや異なり、紡糸延伸率の上昇により強力はやや低下し、熱延伸の場合はほとんど低下することなく変化のない値を示す。

文 献

- 1) 岡田, 桜田; 高化, 9, 13 (1952)
- 2) 長野, 吉岡; 高化, 9, 19 (1952)
- 3) 例えば, 倉敷レイヨンKK; 日特公, (昭 31—2370)
- 4) 長井; 化繊講演集, 第 5 輯 (1940)
- 5) 川上; 第 2 回ポリビニルアルコール討論会, 61 (1958)
- 6) 川上; 佐藤; 第 35 回ポパール会 (1959)