(昭和 41 年 2 月 9 日受理)

アセチルセルロースとポリアクリロニトリルの乾式紡糸について

帝人株式会社 松山工場 内 山 修 一

DRY SPINNING OF CELLULOSE ACETATE AND
POLYACRYLONITRILE SOLUTION.

By Shūichi Uchiyama*

(Research Laboratory, Teijin Ltd., Imazu, Iwakuni)
City, Yamaguchi Prefecture, Japan

* Present address

(Matsuyama Plant, Teijin Ltd., 77, Kitayoshida,)
Matsuyama City, Ehime Prefecture, Japan

Investigation of dry spinning was made on the evaporation mechanism of solvent and rheological properties of the filament in the following cases; spinning of cellulose acetate from the acetone solution and polyacrylonitrile from the dimethyl formamide solution.

The results obtained are as follows:

- 1) The quantity τ of the filament has a great influence upon the maximum draft.
- 2) In the case of cellulose acetate fiber, the spinning solution with large activation energy for flow has a smaller value of maximum draft and smaller spinnability.

(Received February 9, 1966)

1. 緒 言

従来、乾式紡糸における曳糸性、ないし可紡性については、多くの研究が見られ^{1,2)}、また曳糸性そのものについては、基礎的な研究が行なわれている³⁻²³⁾。

いづれも滴下曳糸性に関する詳細な研究が見られる²⁴⁻³¹⁾。またポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド濃厚溶液の曳糸性、紡糸性については、片山、坂場³²⁾が検討を行ない、その他、長野³³⁾は、紡糸の基礎理論、湿式紡糸、乾式紡糸、熔融紡糸について詳細に考察しており、最近紡糸工学の研究も盛んに行なわれ、総説が見られる³⁴⁾。また高分子の粘弾性と紡糸性については、金丸の³⁵⁾総説があり、アセテートの乾式紡糸については片岡の総説がある⁵⁷⁾。当報告は乾式紡糸によつて生産されている、繊維素系高分子およびビニル系高分子の中から、アセチルセルロースおよびポリアクリロニトリルを選び、おのおのの乾式紡糸において、紡糸性に関して、考察を試みたものである。

2. 理 論

曳糸性に関する戸戸、伊藤^{29,30,31)}のアセチルセルロースのアセトン溶液における実験結果によると、大きな緩和

和時間 ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ sec) を有する溶液の曳糸性は粘弾性体の緩和現象によるといわれる。また、緩和時間 (η/G) が 6×10^{-2} sec 以下では曳糸能が観測されず、緩和時間の大きい場合は引上速度が大であると弾性変形から粘性流への移行が遅れ、緩和現象による曳糸から、粘性流による曳糸になめらかに移行せず、ちぎれが起こるといわれる。

この場合の曳糸性は、浸せき深さ 0 cm の場合の曳糸長 l_0 は

$$l_0 = A(\eta/\eta_c)^{0.6} Rv + Bv \quad (1)$$

l_0 : 浸漬深さ 0 cm の時の曳糸長 (cm)

η_c : 曳糸臨界粘度 (poise)

η : 粘度 (poise)

v : 曳糸速度 (cm/sec)

R : 曳糸棒の径 (cm)

A , (sec/cm); B (sec) は定数

で表わされるという。

また、河合^{4,5)}は冷却、乾燥を生じないで落下している場合には Maxwell モデルで

$$\frac{dl}{dl_0} = \frac{1}{1 - \frac{Q}{6\eta A_0}(2t_w - t)t} \quad (2)$$

η : ずれ粘性係数

A_0 : 口金断面積 (cm²)

Q : 単位時間の射出量 (cc/min)

dl : t 秒度の液状糸の微小単位体積長さ (cm)

dl_0 : 吐出したときの微小単位体積長さ (cm)

A : t 秒後の微小単位体積の断面積 (cm²)

t : 時間 (sec)

t_w : 自重による落下で床面に達する迄の時間 (sec)

といわれる。

いつばう, 長野³⁸⁾によると高分子溶液を Maxwell 型の粘弾性体と仮定して, 溶液の表面張力を考慮して理論的計算を行ない, 曳糸性を示す因子として

$$v_2/v_1 = \lambda T/r\eta_0 - (8\lambda l/r^2)v_1 \quad (3)$$

ここで v_2 : 切断までの引張り速度 (cm/sec)

v_1 : ノズルよりの射出速度 (cm/sec)

λ : 緩和時間 (sec)

r : ノズルの半径 (cm)

η_0 : 粘度 (g/cm·sec)

l : ノズルの長さ (cm)

T : 表面張力 (dyne/cm)

の式を得ている。

また金丸^{38, 55)}によると, 可紡性は適度の構造粘性係数 n' で表され, Schulz は differential viscosity $\eta_a = \partial a/\partial D$ が液体の曳糸性に対応しているとのべ, また稲垣^{32, 19)}

$$-d\log \eta/d\log D \quad (4)$$

が適当のとき曳糸性が大となるとのべた。

D : 速度勾配 (sec⁻¹)

η : 粘度 (g/cm·sec)

σ : tensile stress (dyne/cm²)

いずれにしても, 可紡性は分子間相互作用あるいは緩和時間 τ と転位に与える時間の相互関係で規定されるという³⁵⁾。この場合, 紡糸する糸条の進行方向を x として, x 方向に速度が定常的に増加すると仮定すると,

速度勾配

$$G = \partial V_x / \partial x = \alpha \quad (\text{平均}) \quad (\text{min}^{-1}) \quad (5)$$

ただし V_x : 速度 (m/min)

いま, 糸条径を r (cm) として $\partial V_x / \partial r = 0$ (6)

であれば viscous traction のほうが, Newtonian shear flow よりも大きく, この場合に1つの単位 of 1つの安定点から次の

安定点までの平均的な長さを m として,

移動の時間 $[t]$ (min) は

$$[t] = \frac{m}{V_0 + \alpha x} \quad (7)$$

ただし V_0 : 吐出速度 (m/min)

m : 1つの安定点から次の安定点迄の平均的な長さ (m)

x : 紡糸方向のノズルよりの距離 (m)

の $[t]$ が緩和時間と comparable となると, 紡糸は臨界条件になる。 $[t]$ と τ がほぼ等しい所で極限となりそれ以上では, 切断する。このとき $[t] = \tau$

$$x = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{m \times 60}{\tau} - V_0 \right) = \frac{60m/\tau - V_0}{G} \quad (8)$$

ここで τ : 緩和時間 (sec)

となるという。

本報においては, 乾式紡糸の際に糸条は, 溶剤の蒸発を伴いながら紡糸されるため, 各時点における液状糸の η' , G' の値は刻々変化しており, またこれらの値の実測も不可能であるため, すでにアセチルセルロースのアセトン溶液, およびポリアクリロニトリル (PAN) のジメチルホルムアミド (DMF) 溶液よりの溶剤の蒸発機構について考察した結果を用い, またアセチルセルロースのアセトン溶液, PAN の DMF 溶液に関する動的粘弾性の結果を用いて考察した。これら粘弾性の測定はそれぞれ T_1 °K, 濃度 c_1 において行なわれているので De Witt^{38, 39)} の濃度と温度の両方の効果を組合わせた換算変数 (reduced variable) はそれぞれポリイソブチレン-デカリン系で

$$G_r' = G' T_0 f(c_0) / T f(c) \quad (9)$$

Fig. 1. Change of various quantities in the dry spinning.

Fig. 2. Relationship between the concentration of solvent and square root of evaporation time.

$$\eta_r' = \eta' / \eta \quad (10)$$

$$\omega_r = \omega \eta T_0 f(c_0) / T f(c) \quad (11)$$

であり, $c \geq 0.08$ g/ml の場合 $f(c) = c^2$ とし, また Ferry^{41,42)} によると $c_0 = 1$ とするといわれており,

G' : 基準温度 $T_0^\circ\text{K}$ 以外の温度 $T^\circ\text{K}$ における複素剛性率の実数部 (dyne/cm²)

η' : $T^\circ\text{K}$ における動的粘性 (poise)

ω : 角周波数 (rad/sec)

η : 定常流粘度 (poise)

c_0 : 基準濃度

c : 濃度

であるので, 温度 $T_1^\circ\text{K}$, 濃度 c_1 での η', G' の値を紡糸されつつある糸条の温度 $T_2^\circ\text{K}$, 濃度 c_2 での値に換算し得る。この場合に, 単純な Maxwell モデルとして

$$G' = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{dyne/cm}^2) \quad (12)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} = \frac{G\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\eta}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{poise}) \quad (13)$$

の式によりあらかじめ η と c の関係より推察した η と (13) 式より $\omega^2 \tau^2$ が求まる。あらかじめ仮定した紡糸速度および吐出速度をそれぞれ, V_E, V_0 (m/min) とし, 紡糸筒長を L (m) とする。ここでいま仮りに De Witt^{38,39)} の報告における結果から, 周波数および速度 τ が小さく, たかだか 10 sec^{-1} 以下である場合に, 動的粘性率の振動数依存性と, 定常流におけるずれ速度依存性がよく似ていること, および速度が定常的に増加する場合を仮定して, ω を速度勾配の代りにとり,

$$\omega = \frac{V_E - V_0}{L \times 60} \quad (14)$$

ただし V_E : 紡糸速度 (m/min)

V_0 : 吐出速度 (m/min)

L : 紡糸筒長 (m)

と仮定し, τ を求め, また (8) 式を変形して, $V_E \approx V_0 + \alpha x$ とすると,

$$\text{最高ドラフト} = \frac{V_E}{V_0} \approx \frac{60m}{\tau V_0} \quad (15)$$

となり m, V_0 を一定とすると, 最高ドラフトは $1/\tau$ に比例していることから, 仮りにここで

糸条速度が $L \cdot f(\tau)$ なる速度で紡糸されるとき, 最高ドラフトとなると考えると, $f(\tau) = \frac{k}{\tau}$, (k : constant) としてよいであろう。従つて τ の大きいスキンの所が先ず臨界の紡糸条件になる¹³⁾ということから, 糸の表面に固化膜の完成するあたりの糸条の緩和時間が最高ドラフトに何等かの影響を有すると考えこの τ を用いて, 糸の速度の代用値は

$$\frac{kL \times 60}{\tau} \quad (\text{m/min}) \quad (16)$$

と表わされ, 最高ドラフトは,

$$\frac{V_E}{V_0} = \frac{kL \times 60}{\tau V_0} \quad (17)$$

となるであろう。

(17) 式により求めた値は, ある程度, 最高ドラフトに比例した値を表わすと考えてよいであろうと思われる。

Fig. 1. にこれらの関係, ポリマー濃度, 溶剤濃度 (乾量基準, η', G', η, τ , 糸条速度 V の傾向を図示する (第 3 表, 第 7 表参照)。

3. 考 察

3-1. アセチルセルロース-アセトン溶液よりのアセトートの乾式紡糸

大竹, 八浜³⁶⁾によるとアセチルセルロース-アセトン溶液よりのアセトンの蒸発においては溶剤濃度 W を乾量基準で考えて, 限界濃度すなわち, $W_c = 1.2$ のとき

$$(1.2/1 + 1.2) \times 100 = 54.5 \text{ 重量\%}$$

のときのアセチルセルロース濃度は 45.5 重量%において固化膜が完成され, その後減率乾燥となり, 糸条の収縮は起こさなくなるという。この場合, 固化膜完成期においては

$$dW/d\theta = -k_d (W_0 - W_c)^{1/2} / L \theta^{1/2} \quad (18)$$

ただし W : 溶剤濃度 (乾量基準)

W_0 : 液状体中の溶剤濃度 (乾量基準)

W_c : 限界濃度 (表面濃度) (乾量基準)

θ : 時間 (min)

L : 拡散膜の厚さ (cm)

であり, いま ρ_d : 乾材の密度 (g/cm³)

L_d : 乾材の厚さ (cm)

Table. 1. G_r', η_r', ω_r calculated from η', G' of 25% solution at 30°C

Period (sec)	Frequency (sec ⁻¹)	$\omega=2\pi n$ (sec ⁻¹)	η' (poise)	G' (dyne/cm ²)	G_r'	η_r'	ω_r
7.7	0.1282	0.805	560	92	1902	0.566	16490
14.5	0.0690	0.433	680	55	1136	0.687	8860
20	0.0500	0.314	880	43	888	0.889	6430
30	0.0333	0.209	950	40	827	0.959	4280

(η is estimated to be 990 poises.)

Table. 2. η, η' and G' of acetylcellulose solution at 65°C.

Concentration (wt. %)	η_r'	G_r'	ω_r	η' (poise)	G' (dyne/cm ²)	η (poise)
25	—	—	—	—	—	50
30	—	—	—	—	—	170
43	0.62	6.26	13160	3250	259	5250
45.5	0.485	5.58	22300	4630	395	9550

として、大竹、八浜の結果で雰囲気が 65°C の場合に原液濃度が 25 重量%で $\rho_d=1.30$ 、また L_d として仮りに糸条の半径をとると、単糸織度 3 d と仮定して $L_d=0.903 \times 10^{-3}$ cm となり、従つて

$$\rho_d L_d = (1.30)(0.903 \times 10^{-3}) = 0.00117$$

となる。また、大竹、八浜³⁶⁾による報告の第 6 図の $\Delta W/\Delta \theta^{1/2}$ と $\rho_d L_d$ のグラフで前記の $\rho_d L_d$ の値に外挿して $\Delta W/\Delta \theta^{1/2} = -23$ の値を得る。一方第 7 図の k_d と温度のグラフから温度を 65°C と仮定して、 $k_d=0.017$ の値を読み取る。

この $\Delta W/\Delta \theta^{1/2}$ の値と $W_0=3$ 、 $W_c=1.2$ と仮定して第 2 図のような関係を利用して

$$\frac{3-1.2}{-\Delta \theta^{1/2}} = -23$$

(ただし、時間 0 より考えて $\Delta \theta^{1/2} = \theta^{1/2}$ と考えてよい。) から $\theta^{1/2} = 0.0782$ 故に $\theta = 0.00612$ (min)

$$= 0.367 \text{ (sec)}$$

なる値が得られる。

いま筒内糸条温度が 65°C であると仮定して、定常流粘度および動的粘性率の線形性、非線形性の点から問題にあるにしても³⁷⁾ De Witt^{38,39,40)} のポリイソブチレン—デカリン系についての (9), (10), (11) 式において、基準温度は

$$T_0 = T_g + 50 = 68.6 + 50 = 118.6^\circ\text{C} = 391.6^\circ\text{K},$$

ただしアセチルセルロースの二次転移点を 68.6°C ⁴⁵⁾ と仮定している。この他に、アセチルセルロースの濃厚溶液の落球法による粘度がほとんど零ずれ粘度に近いことから⁴⁶⁾、定常流粘度 η として、神谷、広川⁴³⁾の落球粘度の結果を用い、アセチルセルロース—アセトン溶液について、各濃度における η が、

$$\log \eta = a \cdot c + b \quad (19)$$

ただし、 η : 粘度 (poise)

c : 濃度 (%)

a, b : 定数

の式に従うと仮定して a, b を計算すると

$$\eta = 0.1381 e^{0.245c} \quad (20)$$

の関係を得る。

また、アセチルセルロースの濃厚溶液における動的粘弾性の測定結果⁴⁴⁾から、 η', G' を換算して G_r', η_r', ω_r を^{47,48)}求める第 1 表のようになる。

次にこの値から 65°C のアセチルセルロースにおける η, η', G' を推算して第 2 表を得る。

この第 2 表において、神谷⁴³⁾の結果を参考にし、吐出速度 80 m/min、紡糸速度 200 m/min とし、筒長を 5 m と仮定する。またここで、(14) 式より

$$\omega = \frac{200-80}{5 \times 60} = 0.4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

となるが、この場合に第 3 表において各濃度における振動数の異なるときの動的粘弾性の測定を行なつておらず、3 要素 Maxwell 模型を適用できないので、単純な Maxwell モデルによつて、すでに求めてある η', η, ω より (13) 式に従つて τ を求め、また (12) 式により G を求めた結果を示す。

従来、緩和時間が可紡性に何等かの関係を有するといわれるが^{29,30,31,33,35)}、特に τ を代表値として、この緩和時間で規制される糸条の最高速度を最高紡糸速度と考え、仮りに ω を平均の速度勾配とすると、金丸³⁵⁾によれば τ の大きい skin の所でまず臨界の紡糸条件になるといので、糸条の表面に固化膜が完成するあたりの糸条の緩和時間が最高ドラフトに何等かの影響を有すると考

Table. 3. η, G , and τ of acetylcellulose solution at various concentration.

Concentration (wt. %)	30	43	45.5
η' (poise)	—	3250	4630
G' (dyne/cm ²)	—	259	385
η (poise)	—	5250	9550
G (dyne/cm ²)	—	678	755
τ (sec)	—	1.96	2.55
(η/G) (sec)	—	7.74	12.64
$\theta^{1/2}$ (min ^{1/2})	0.0291	0.0729	0.0782
θ (sec)	0.0508	0.318	0.367

Table 4. Maximum draft of acetylcellulose solution and activation energy for flow, and physical properties of the fiber obtained from the solution.

Compound added	Concentration of the Compounds wt. %	Activation energy for flow kcal/mol.	Maximum draft	Denier	Dry strength g/d	Dry elongation %	Wet strength g/d	Wet elongation %	τ calculated from 3 element Maxwell model
CaCl ₂	0.0011	10.7	—*	—	—	—	—	—	2.89 sec
CCl ₄	4	10.7	1.99	3.00	1.18	24.9	0.70	40.2	2.45
Glyoxal	0.01	11.6	—*	—	—	—	—	—	2.82
Polymethyl methacrylate	0.5	—	—*	—	—	—	—	—	—
Polyvinyl chloride	0.15	10.6	—*	—	—	—	—	—	—
Blank	—	10.1	2.65	1.90	1.26	24.2	0.72	33.6	2.23
Chloroform	4	10.6	2.52	2.11	1.29	23.3	0.76	38.0	2.00
Methanol	6	—	2.13	2.95	1.19	29.3	0.75	42.0	2.00
Polyvinyl acetate	0.13	10.1	1.81	3.18	1.18	27.1	0.70	42.2	—

* Draft is very small.

えられるので一応この点における τ を用い(第2図参照) 神谷, 広川⁽⁴³⁾の最高ドラフト 2.6~3.2 の値の平均値 2.9 を用いて, (16) 式より, $k \times 5 \times 60 / 2.55 (80) = 2.9$ より $k=1.97$ となる。この値の誤差の原因として考えられるのは, 糸条の表面に固化膜の完成したときの τ が最高紡速に影響を有すると仮定したこと, 実験上の原液温度, 糸条温度の相違, 粘度, 濃度関係における誤差, 粘弾性についての外挿の誤差などである。

第3表において τ と η/G の値が著しく異なるが, この原因は単純な Maxwell モデルを用いたため, 適合しないことになったためと思われる。一応 η の推定値から直接計算した τ を用いた。またアセチルセルロースのアセトン溶液よりのアセテートの紡糸において原液の性質について検討してみると, 各種の添加物質を添加した溶液⁽⁴⁴⁾について, 下記の紡糸条件で紡糸を行なった。

Fig. 3. Dry spinning of cellulose acetate.

Table 5. G_r' , η_r' , and ω_r calculated from η', G' of the solution (24% concn.) at 50°C.

Frequency (cc/sec)	$\omega = 2\pi n$ (sec ⁻¹)	η' (poise)	G' (dyne/cm ²)	G_r'	η_r'	ω_r
6.67	41.9	100.8	2399	53300	0.1991	47100
4.17	57.6	78.0	2410	53500	0.1543	64700
11.67	73.3	65.8	2495	55300	0.130	82400

(η is estimated to be 506 poises from the measurement.)

Table 6. η , η' , and G' of polyacrylonitrile solution at 160°C.

Concentration (wt. %)	η_r'	G_r'	ω_r	η' (poise)	G' (dyne/cm ²)	η (poise)
24	—	—	—	—	—	—
30	0.430	45000	17920	519	4250	1208
40	0.610	43000	11690	855	7130	1401
45.5	0.400	45500	19560	1213	9680	3034

乾式紡糸条件 紡糸ノズル 0.06 mmφ×40 H

原液中アセチルセルロース濃度 25 重量 %

溶剤 アセトン

溶剤中水分 1.2 重量 %

原液吐出量 17~20 cc/min

ノズル周辺温度 55~60°C

原液予熱温度 60°C

紡糸筒ジャケット温度 80°C

この紡糸の結果、原液の流動の活性化エネルギーと、紡糸時の最高ドラフト、繊維の強伸度、原液の3要素Maxwellモデルと考えた場合の緩和時間 τ の値を第4表に示す。

第4表の結果をみると、流動の活性化エネルギーの大きい原液（粘度の測定温度は20, 30, 40, 45°C）の場合は、紡糸性が悪く、最高ドラフトが小さく、3要素Maxwellモデルとして考えた緩和時間が大きい。この緩和時間が全般的に大きいのは、粘弾性の測定温度が低いためであろう。

流動の活性化エネルギーの大きい原液より紡糸した場合は、繊維の強度が低下する傾向が見られる。

別報^{44,52)}に示すように、全く偶然で得られた結果としても、流動の活性化エネルギーの大きい溶液では、動的粘性率の強制振動周波数依存性が大いことから、稲垣¹⁹⁾の指摘するように、構造粘性の尺度たる粘度のずれ速度依存性 ($\log \eta / \log S$)、ただし η は溶液粘度、 S は速度勾配)が増大すると、曳糸能が低下するという結果と一致しており、曳糸性ないし可紡性が低下している現象が認められ、アセチルセルロース分子鎖の配向不良が考

Fig. 4. Dry spinning of acrylonitrile polymer.

えられ、このために機械的性質の劣化が推察できる。

3-2. ポリアクリロニトリル—ジメチルホルムアミド 溶液よりのアクリル繊維の紡糸

3-1 におけるアセテートの紡糸の場合と同様にして、 $W_c=1.2$ の場合に固化膜が完成され、その後減率乾燥となる⁴⁶⁾。

ポリアクリロニトリル—ジメチルホルムアミド溶液では雰囲気温度 130°C の場合に、原糸織度 12 d、

乾材密度 $\rho_d=1.17\text{ g/cm}_3$ 、濃度 24 重量%、すなわち

$$W_0=\frac{76}{24}=3.16 \text{ として、} L_d=\text{糸の半径}=1.90 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

であり、 $\rho_d L_d=1.17(1.90) \times 10^{-3}=0.00222$ このときの k_d は前報⁴⁶⁾ の第 5 図の k_d と温度のグラフより 0.016 となる。また、ノズル付近の温度 130°C においては(18)式より

$$\Delta W/\Delta \theta^{1/2} \approx 2 \theta^{1/2} \frac{dW}{d\theta} = -\frac{2k_d(W_0-W_c)^{1/2}}{L}$$

従つて

$$\Delta W/\Delta \theta^{1/2} = -\frac{2(0.016)(3.16-1.2)^{1/2}}{1.90 \times 10^{-3}} = -23.6$$

ゆえに $\frac{1.96}{\theta^{1/2}} = 23.6$ より

$$\theta^{1/2}=0.0831, \theta=0.00690(\text{min})=0.414(\text{sec})$$

である。

ここでポリビニルアルコールについての濃度—粘度関係を求めた小野木^{47,48)}の結果およびアクリル重合体溶液に関する柚口⁴⁹⁾の結果を参考にして $\eta=Kc^6$

ただし η : 粘度 (poise), K : 定数, c : 濃度(重量%) の式が成立すると仮定し、また高橋⁵⁰⁾の結果を用いて $|K|$ の値を求めると $K=3.42 \times 10^{-7}$ となる。ただしこのときの $\bar{M}_n=80 \times 10^3$ である。次に測定温度 50°C の場合の η' , G' の測定結果⁵¹⁾を $T_0=T_g+50^\circ\text{C}=90+50=140^\circ\text{C}=413^\circ\text{K}$ に換算した結果を第 5 表に示す。この場合アクリル重合体の二次転移点を 90°C と仮定した⁵⁶⁾。

次に第 5 表を用いて 160°C のアクリル重合体溶液における η , η' , G' を推算して第 6 表を得る。

実際のアクリル繊維の乾式紡糸においては、高橋、渡辺⁵⁴⁾の結果を参考にして、吐出速度 60 m/min

捲取速度 480 m/min

筒 長 5 m

と仮定すると

$$\omega = \frac{480-60}{5 \times 60} = 1.4 (\text{sec}^{-1})$$

以上の結果から Maxwell モデルに従うとして、 η , G を推定した結果を第 7 表に示す。

ここで τ として求めた値と η/G として求めた値との間にいく違いが見られる。この原因としては単純な Ma-

Table. 7. η and G of polyacrylonitrile solution.

Concentration (wt. %)	30	40	45.5
η' (poise)	519	855	1213
G' (dyne/cm ²)	4250	7130	9680
τ (sec)	0.824	0.572	0.875
η (poise)	1208	1401	3034
G (dyne/cm ²)	7450	18200	16170
(η/G) (sec)	0.162	0.077	0.187
$\theta^{1/2}$ (min ^{1/2})	0.0352	0.0705	0.0831
θ (sec)	0.0744	0.298	0.414

xwell モデルに従うとしたことが考えられる。いまやはり τ として η の推定値より直接計算した値 0.875 sec を用いて、高橋、渡辺⁵¹⁾の結果による最高ドラフト 8~11 の平均値 9.5 を用いて $k \times 5 \times 60/0.875(60) = 9.5$

より $k=1.67$

の値となる。この値はアセテートの場合に求めた k の値とあまり異ならないようである。このことから最高ドラフトに対して τ が大きい影響を有すると考えてよいであろう。第 3, 7 表において η の推定値より求めた τ が、 G を求めて後 η/G として求めた値よりも実験値に近いのではないかと考えられる。また(15), (17)式より $m \approx kL$ となるので仮に (15)式の m 値を求めてみるとアセテートについては 9.80 m, ポリアクリロニトリルについては 8.35 m となる。

4. 総 括

アセチルセルロース—アセトン溶液よりのアセテートの乾式紡糸およびポリアクリロニトリル—ジメチルホルムアミド溶液よりのアクリル繊維の乾式紡糸において、溶剤の蒸発機構と、糸条の粘弾性的性質より考察を行ない、

4-1. 糸条の緩和時間(τ)が最高ドラフトに対して相対に大きい影響を有すること

4-2. アセテートの場合、原液の流動の活性化エネルギーが大となると、最高ドラフトが小となり、可紡性が低下すること

を見出した。

文 献

- 1) 道亮; 京大日本化繊研講演集, 8, 109 (1942)
- 2) 稻垣; 京大日本化繊研講演集, 11, 144 (1954)
- 3) G. Tammann, R. Tampke; *Z. anorg. allg. chem.*, 162, 1 (1927)
- 4) 河合; 材料試験, 9, 278 (1960)
- 5) 河合; 高分子, 9, 248 (1960)
- 6) O. Faust; *Kolloid Z.*, 61, 257 (1932)
- 7) Wo. Ostwald; *Kolloid Z.*, 61, 249 (1932)
- 8) 中島, 根岸; 工化, 38, 444 (1935)

- 9) 平井; 日化, 75, 1019 (1954)
 - 10) 平井; 日化, 75, 1022 (1954)
 - 11) 平井; 日化, 76, 1024 (1954)
 - 12) 平井; 日化, 76, 531 (1955)
 - 13) 川村; 日化, 60, 88 (1939)
 - 14) J. Jochims; *Kolloid Z.*, 43, 361 (1927)
 - 15) J. Jochims; *Kolloid Z.*, 61, 250 (1932)
 - 16) J. Jochims; *Biochem. Z.*, 203, 142 (1928)
 - 17) H. Erbring; *Kolloid Beih.*, 44, 171 (1936)
 - 18) Hs. Nitschmann, J. Schrader; *Helv. Chim. Acta*, 31, 297 (1948)
 - 19) H. Inagaki; *J. Colloid Sci.*, 11, 226 (1956)
 - 20) T. Nakagawa; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 88 (1952)
 - 21) T. Nakagawa; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 93 (1952)
 - 22) 大島, 前田, 河合; 工化, 60, 311 (1957)
 - 23) W. Rödiger; *Kolloid Z.*, 65, 11 (1933)
 - 24) 完戸, 伊藤; 日化, 79, 203 (1957)
 - 25) 完戸, 伊藤; 日化, 78, 686 (1957)
 - 26) 完戸, 伊藤; 日化, 79, 156 (1958)
 - 27) 完戸, 伊藤; 日化, 80, 587 (1959)
 - 28) 完戸, 伊藤; 日化, 80, 589 (1959)
 - 29) 完戸, 伊藤; 日化, 81, 1016 (1960)
 - 30) 完戸, 伊藤; 日化, 81, 1020 (1960)
 - 31) 完戸, 伊藤; 日化, 81, 1201 (1960)
 - 32) 片山, 坂場; 織学誌, 11, 793 (1955)
 - 33) 長野; 織学誌, 18, 373 (1962)
 - 34) 紡糸工学研究委員会; 繊維と工業(繊維学会誌), 19, S 35 (1963)
 - 35) 金丸; 織学誌, 19, 230 (1963)
 - 36) 大竹, 八浜; 繊維科研年報, No. 6, 126 (1952)
 - 37) 山本; 高分子工学講座, 2, 高分子の物理学, p. 192 (1963)
 - 38) T. W. De Witt; *J. Appl. Phys.*, 26, 889 (1955)
 - 39) F. J. Padden, T. W. De Witt; *J. Appl. Phys.*, 27, 984 (1956)
 - 40) T. W. De Witt, H. Markovitz, F. J. Padden, L. J. Zapas; *J. Colloid Sci.*, 10, 174 (1955)
 - 41) J. D. Ferry; "Structure and Mechanical Properties of Plastics" in H. A. Stuart "Die Physik der Hochpolymeren" Bd. 4, Chapt. 6, (1956)
 - 42) D. J. Plazek, J. D. Ferry; *J. Phys. Chem.*, 60, 289 (1950)
 - 43) 神谷, 広川; 織学誌, 19, 454 (1963)
 - 44) 内山; 織学誌, 22, 320 (1966)
 - 45) 河合; 高分子, 6, 348 (1957)
 - 46) 内山; 織学誌, 22, 330 (1966)
 - 47) S. Onogi, I. Hamana, H. Hirai; *J. Appl. Phys.*, 19, 1503 (1958)
 - 48) 小野木, 小高; 化学技術者のためのレオロジー p. 62. 槇書店 (1959)
 - 49) 袖口; 高化, 19, 113 (1962)
 - 50) 高橋, 渡辺; 高化, 16, 35 (1959)
 - 51) 高橋, 渡辺; 織学誌, 16, 545 (1960)
 - 52) 内山; 織学誌, 22, 326 (1966)
 - 53) 内山; 織学誌投稿中
 - 54) 高橋, 渡辺; 織学誌, 16, 458 (1960)
 - 55) 金丸; 高分子材料, p. 223 (1951)
 - 56) G. E. Ham; *Textile Research J.*, 24, 597 (1954)
 - 57) 片岡; 繊維と工業(繊維学会誌), 20, S 125 (1964)
-