(昭和42年2月22日受理)

ポリビニルアルコール繊維のボイド

ニチボー株式会社繊維研究所 川上 博・森 昇
三好 明

VOIDS IN POLYVINYL ALCOHOL FIBERS

By Hiroshi Kawakami, Noboru Mori and Akira Miyoshi

(Textile Research Laboratory, Nichibō Co., Ltd., Akō City, Hyōgo Prefecture, Japan)

The effects of conditions of fiber-forming processes, such as spinning, drawing and formalization, on the void content in PVA fibers are studied.

The extremely small voids in fibers are measured by the diffuse scattering of X-rays at small angles. The larger voids are estimated by means of optical microscopic observation and measurement of visible ray transmittance. Wet-spinning of the aqueous solution of PVA gives fibers with higher void content and dry-spinning as well as semi-melt spinning with lower void content. The higher the rate of coagulation in wet-spinning is, the higher the void content is. Drawing of fibers increases the larger voids. Furthermore, the comparison of the void content of formalized fibers under various conditions suggests that the initial swelling power of formalization bath affects the void content in fibers.

(Received February, 22, 1967)

1. 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) は、湿式、乾式、半溶融式などの方法で紡糸され、これら糸条形成条件によつて、繊維の横断面形態や内部組織は著しく相違する。すなわち、湿式紡糸は PVA 濃厚水溶液をぼう硝、硫酸、か性ソーダなどの水溶液により脱溶媒する凝固料式であり、乾式および半溶融式紡糸はさらに濃厚な水溶液からの単純な濃縮固化形式であるが、こうした糸条形成条件に対応して、きわめて短時間内に複雑な構造を発生し、光学顕微鏡的に多孔質ないし均一質の種々の構造のものが得られる。著者らは PVA 繊維の各種の紡糸方式に従つて発生するボイドの量、あるいは大きさおよびその延伸、ホルマル化による変化について、検討しようとした。

従来、繊維中に形成されているボイドの大きさや容積については、主としてセルロース繊維およびアクリル繊維に関して、光学顕微鏡¹⁾、電子顕微鏡²⁾、密度³⁾、高圧水銀浸透⁴⁾、X線小角散乱⁵⁾ などによつて検討され、 μ オーダーの大きいものから数十Åの小さいものまで存在することが認められている。

繊維物質のX線小角散乱は、大別して明瞭な干渉と、diffuse scattering の二つのタイプあるいは両者の混合した図を与えるが、後者の強度は、X線の直射点を中心に散乱角度が大きくなるに従つて単調に減少する特徴を

有する。繊維の赤道線上の散乱強度曲線から、フィブリルの直径や、フィブリル間距離などを求める試み⁶⁾ がなされている一方、W. O. Statton⁷⁾ や P. H. Hermans⁸⁾ らは繊維中に存在するマイクロボイドの大きさ、分布、量等について興味ある知見を得ている。筆者らは、diffuse scattering は、繊維中のマイクロボイドの寄与によるものとする Statton らの考え方を PVA 繊維に大胆に適用し、比較的大きいボイドの量については白色光透過度をそのパラメータとして実験を進め、合理的な結果を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に使用した試料の略略を、第1表に記載した。原料 PVA は、すべて平均重合度 1200 の完全ケン化したものを用いた。

湿式紡糸試料 W-1, W-2, W-3 は、それぞれ、15% 水溶液を 0.08 mmφ, 50 孔のノズルを用いて浴長 2m の 40°C 飽和ぼう硝浴、飽和硫酸亜鉛浴および 20°C, 350 g/l か性ソーダ浴中に吐出し、4 m/min で巻取り、か性ソーダ浴で紡糸した糸条は硫酸で中和し、次に各試料共に無緊張状態でメタノールで十分洗じよう、風乾して得たものである。試料 W-1' は W-1 をメタノール洗じようせずに、室温の流水で 24 時間洗じようし風乾した試料である。乾式紡糸試料 D は、30% PVA 水溶液を

Table 1. Spinning conditions for preparing samples

Sample No.	Spinning method	Coagulation bath	Denier (d)	Note
W-1	Wet	Na ₂ SO ₄	15	Washed in water after spinning
W-1'	Wet	Na ₂ SO ₄	15	
W-2	Wet	ZnSO ₄	15	—
W-3	Wet	NaOH	15	—
D	Dry	Air	15	—
S M	Semi-melt	Air	30	—

100°C 空気浴中に吐出して風乾したものであり、半溶融紡糸試料は SM は PVA の含水粉末 (含水率 50%) をエクストルダを用いて高温空气中に吐出して巻取り風乾して得たもので、紡糸方式は本質的には乾式紡糸と異なる。

繊度は試料 W-1, W-1', W-2, W-3, および D では一率に 15 d であり, SM は 30 d である。

2.2 白色光透過度

繊維の白色光透過度を, 光電光度計を用いて求めた。光の透過方向の長さが 10 mm の石英セル中に, 透過方向の厚さが 250 mg/cm² になるように試料を入れ, 繊維表面の乱反射を防止する目的で PVA 繊維の屈折率とほぼ同一の屈折率を示すベンジルアルコール ($n_D^{20}=1.539$) を一定量加えて試料となじませ, 白熱タングステンランプを光源として光透過度を求めた。試料の白色光透過度は, ベンジルアルコールの白色光透過度を 100 として表示した。PVA の場合, 通常球晶の発生がないので, このようにして得られた白色光透過度は, 白色光の波長と同程度 (数千 Å) あるいはそれ以上のボイドの量のパラメータとしてよいと考える。

2.3 X線小角散乱

X線小角散乱写真の撮影およびガイガー計数装置による散乱曲線の測定に供する試料は, あらかじめ厚さが, 30 mg/cm² になるように繊維を可及的平行にならべて薄板状に成形した。

X線小角散乱写真撮影には, 理学電機 K K 製 X線小角散乱カメラを用いた。ニッケルはくでロ光した CuK_α 線を用い, 第 1 ビンホールスリット 0.5 mmφ, 第 2 ビンホールスリット 0.3 mmφ, 第 1 と第 2 のビンホールスリット間距離 250 mm の系でコリメートし, 第 2 スリットと試料間の距離を 10 mm, 試料とフィルム間距離を 300 mm とし, 試料フィルム間は真空にした。またビームストッパーは 1.5 mmφ である。X線強度は 35 kV, 20 mA, 露出時間は 30 時間とした。X線小角散乱強度は, 理学電機 K K 製小角散乱装置を用いて求めた。X線はニッケルはくでロ光した。30 kV, 20 mA の CuK_α 線 (線型焦点) を用い, X線束を 3 コの長隙スリットでコリメートして試料に照射し, 2 コの長隙スリットおよび 2 コのスリット間にソーラススリットを入れた系で受光した。各試料の小角散乱強度曲線の自記記録条件は, フルスケール 200 cps, 時定数 2 sec, チャート速度 1 cm/min, 走査速度 2°/min である。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 紡糸方法とボイドの発生

光学顕微鏡下に観察される各試料の横断面を, 第 1 図に示した。ぼう硝浴紡糸繊維 W-1 および硫酸亜鉛浴紡糸繊維 W-2 は, いわゆる均一質のスキンと粒状構造を示すコアの 2 相とからなる。また, ぼう硝浴紡糸繊維

Fig. 1. Cross sections of PVA fibers prepared by various pinning methods. (see Table 1.)

Fig. 2. Small angle X-ray scattering patterns of PVA fibers. (a) Fiber W-1, (b) Fiber D, (c) Fiber W-1 (drawn)

Table 2. Visible ray transmittance and X-ray small angle scattering power of PVA fibers prepared by various spinning methods

Sample No.	Coagulating power of spinning bath	Crystallinity	Visible ray transmittance (%)	X-ray small angle scattering power
W-1	8.37	0.290	4.2	177
W-1'	8.37	0.305	13.4	131
W-2	5.41	0.297	5.9	173
W-3	1.57	0.332	16.4	112
D	—	0.318	85.2	24
SM	—	0.321	89.3	18

W-1', 水性ソーダ浴紡糸繊維 W-3, 乾式紡糸繊維 D, 半熔融紡糸繊維 SM はいずれもみかけ上均一構造である。

白色光の波長, すなわち数千 Å 以上のマクロボイドの量は, 白色光透過度により推定することが可能であろう。第 2 表, 第 4 列に各繊維の白色光透過度を示した。

Fig. 3. Equatorial small angle X-ray scattering curves of PVA fibers prepared by various spinning methods.

Fig. 4. Relation between crystallinity and calculated scattering power of PVA.

白色光透過度は, 半熔融式>乾式>湿式の順に減少し, 湿式紡糸繊維系では第 2 表に示した凝析力の大きい紡浴で凝固した糸条ほど小さい傾向が認められる。紡浴の凝析力は, 濃度 15% の紡糸原液について長井⁹⁾の方法に従って求めた。またぼう硝浴紡糸繊維 W-1 を水洗するとコアの粒状構造が膨潤融合してみかけ上均一構造を呈し, 白色光透過度は増大する (W-1') が, その値は乾式,

半熔融式紡糸繊維 D, SM とくらべて小さい。これは水洗後も光学顕微鏡では観察されない程度の大きさのボイドが, コア構造の中になお残っているためと考えられる。水性ソーダ浴紡糸繊維 W-3 も同様にみかけ上均一ではあるが, その光透過度は乾式, 半熔融式繊維とくらべてかなり小さい。

次に, ぼう硝浴紡糸繊維 W-1 および乾式紡糸繊維 D の X 線小角散乱像を第 2 図 a, b に示す。ぼう硝浴紡糸繊維 W-1 は, 楕円形の比較的強い散乱図を与え, これに比べて乾式紡糸繊維 D は極めて弱い散乱図を与える。また参考として, W-1 を 230°C の空気浴中で 7 倍延伸した試料の子午線上に干渉が明瞭に認められる X 線小角散乱像を, 第 2 図 c に示した。

さらに計数管を用いて定量した各試料の赤道線小角散乱強度曲線を, 第 3 図に示す。各散乱強度は, 湿式>乾式>半熔融式の順に減少する。高分子の結晶, 非結晶の 2 相系から計算される散乱能 S は, 次式で与えられる¹⁰⁾。

$$S = 0.36 \frac{Z^2}{M} (\sigma_c - \sigma_a)^2 x (1-x) \frac{\sigma^2}{\sigma_c \sigma_a} \quad (1)$$

ここに Z および M はそれぞれポリマーのくり返し単位当りの電子数, 分子量であり, $\sigma, \sigma_c, \sigma_a$ はそれぞれ試料全

Fig. 5. Relation between visible ray transmittance and X-ray small angle scattering power.

体、結晶および非結晶の密度、 α は結晶領域の重量分率である。 σ_c, σ_a に桜田ら¹¹⁾の求めた値を適用して PVA の結晶化度と散乱能の関係を(1)から求め、第4図に示した。第4図から明らかなように、散乱能を結晶、非結晶の2相のみからの寄与であると考え、同一結晶化度であれば同一散乱能を示すことになる。各試料のX線法で求めた結晶化度は第2表に記載したように 0.31 ± 0.02 であるにもかかわらず、そのX線小角散乱強度は第3図のように大きく相違するので、結晶相、非結晶相のほかに第3相として密度0のマイクロボイドを考えねばならないであろう。このような理由から、筆者らは赤道線小角散乱強度曲線を解析することにより、繊維中のマイクロボイドに関する知見が得られるものと考えた。散乱能 S は、 θ を散乱角 (degree)、 $I(\theta)$ をX線小角散乱強度とすると次式によつて与えられる。

$$S \cong \int \theta I(\theta) d\theta \quad (2)$$

試料の厚さ、入射X線強度および測定装置のスリット系などについて、適当な補正をすることにより、散乱能が得られるが、ここでは相対散乱能を求めるに留めた。 $\theta = 0.5^\circ \sim 3^\circ$ のX線小角散乱能 S の相対値を第2表最終列に示す。X線小角散乱能は湿式>乾式>半溶融式の順に減少し、湿式紡糸系においては凝析力の大きい紡浴によつて形成された糸条ほど大きくなる。

第5図は、紡糸法の異なる各種 PVA 繊維の白色光透過度とX線小角散乱能との関係図である。白色光透過度が大きくなるに伴い、X線小角散乱能は小さくなり、マイクロボイドの多いものはマイクロボイドも多いことを物語っている。

さらに立入つて、マイクロボイドの大きさおよびその分布について吟味する。第2図に示したX線小角散乱図は、円形よりも楕円形に近く、繊維中のマイクロボイドは繊維軸方向を長径とする ellipsoid であるものと推定される。マイクロボイドの形を ellipsoid であるとして、Jellinek¹²⁾ によつて提案された方法を用いて、マイクロボイドの大きさおよびその相対量を求めた。X線小角散乱強度 I は、次式で示される。

$$I = I_e \rho_e^2 K \int_0^\infty M(R) R^3 e^{-\frac{AR^2}{4}} dR \quad (3)$$

ここに I_e は電子の散乱強度、 ρ_e は粒子の電子密度、 $M(R)$ は $R \sim R+dR$ なる半軸長をもつ粒子の質量分布関数、 A は $2\pi\epsilon/\lambda$ (ϵ は散乱角 (rad)、 λ はX線の波長) である。従つて、散乱曲線から e^2 対 $\log I_{10}$ 曲線を描き、この曲線の末端から切線を引き、次にこの切線による散乱強度を原散乱曲線から差し引いて第2の切線を引く操作を繰返し進め、その各切線の勾配から R を算出し、

Table 3. Size and proportion of voids calculated from X-ray small angle scattering data

Sample No.	Size, R (Å)	Proportion
W-1	12	100
	40	20
	75	11
D	16	18
	39	7
	97	13

Fig. 7. Effects of drawing on X-ray small angle scattering power of fiber D.

Fig. 6. Effects of drawing on visible ray transmittance of fiber D.

また切線と $\log I_{10}$ の軸との交点から相対量を計算する。

このようにして得られたぼう硝浴紡糸繊維および乾式紡糸繊維 W-1

D のマイクロボイドの大きさおよびその相対量を、第3表に示す。相対量は、試料 W-1 の最も大きい値を 100 として表示した。PVA 繊維中には、紡糸方法にかかわらず約 20~200 Å の径のマイクロボイドが存在することがわかる。また、ぼう硝浴紡糸繊維 W-1 と乾式紡糸繊維 D のボイドの相対量の各総計は、先に求めたそれぞれの小角散乱能の値と矛盾しない。

3-2 延伸試るボイドの変化

乾式紡糸繊維 D を 20°C, 120°C, 230°C の空気浴中で 1, 2, 3, 4 倍の延伸を行ない、X線小角散乱能および白色光透過度を求めた。第6図、第7図は延伸度と白色光透過度、X線小角散乱能の関係図である。第6図から、PVA 繊維は延伸度の増大に伴ってボイドを圧縮融着するよりも、むしろ“す”のかたちでマクロボイドを発生し、その傾向は低温ほど著しいことがわかる。しかし、第7図から明らかのように、この場合マイクロボイドの量は延伸によつてほとんど変化しない。

3-3 ホルマール化によるボイドの変化

繊維中のボイドが、ホルマール化によつてどのように変化するかを、比較的ボイドを多く含有するぼう硝浴紡糸繊維 W-1' を 230°C で 7 倍の熱延伸した試料について検討した。ホルマール化は、処理浴中のホルムアルデヒド、硫酸、ぼう硝の組成および処理温度を種々変えて行なつた。各ホルマール化法による繊維の初期膨潤度を第4表の第2列に示した。初期膨潤度は、繊維を処理浴に浸せし、1分後にひき上げて遠心脱水機にかけ、5000 rpm 下 10 分遠心脱水後の吸着溶液量を試料重量に対する百分率で示した値である。各1時間処理後水洗、風乾した繊維の白色光透過度および小角散乱能を第4表に一括して示した。初期膨潤度の大きいホルマール化浴で処理した試料ほど白色光透過度は小さく、小角散乱能は大きい。すなわち、マクロボイド、マイクロボイドともに多くなることがわかる。ホルマール化浴の持つ膨潤効果によつて、ホルマール化反応初期にボイドは一度大きくなり、ホルマール化の進行および乾燥における脱膨潤段階で、完全な回復ができずに局所的に凝集を起こしてボイドを増大するものと考えられる。これについてはさらに今後の検討を要するが、いずれにしてもホルマール化に

Table 4. Effect of formalization on void content in the fiber

Formalization No.	Degree of initial swelling power of formalization bath	Degree of formalization (mol %)	Visible ray transmittance (%)	X-ray small angle scattering power
(Untreated)	—	0	12.6	133
1	92	23	11.6	140
2	118	27	11.3	149
3	125	32	10.5	161
4	161	39	7.8	164

よるボイドの増大は、初期膨潤度が大きいほど大きい。

4. 総 括

PVA の糸条形成においては、いずれの紡糸方法に依つてにしても、溶剤に溶解した状態から脱溶媒により繊維を得るのであつて、その際生成するボイドの大きさおよび量は、一般に、湿式紡糸繊維 > 乾式紡糸繊維 > 半溶融紡糸繊維の順に減少する。湿式紡糸繊維の生成ボイドは脱溶媒速度に顕著に支配され、脱溶媒速度の大きい紡糸法によつた繊維ほど、ボイドの生成量は大きい。紡出繊維の延伸において、圧縮融着によるボイドの減少とこれとは逆にいわゆる“す”のかたちで新たにボイドの生成が考えられるが、PVA の融点近傍のかなり高温で延伸した場合でも延伸によりマクロボイドが増大することがわかつた。繊維をホルマール化浴で処理すると、ボイドを増大することが多く、このようにして生成するボイドの量は、ホルマール化による初期膨潤度が大きいほど大きい。

本研究は繊維学会昭和 40 年秋期研究発表会で大要を発表した。

文 献

- 1) M. Takahashi, Y. Nukushina, S. Kosugi; *Text. Res. J.*, **34**, 87 (1964)
- 2) J. P. Knudsen; *Text. Res. J.*, **33**, 13 (1963)
- 3) R. G. Quynn, M. A. Sieminski, T. L. Riley; *J. Tex. Inst.*, **55**, T 566 (1964)
- 4) R. G. Quynn; *Text. Res. J.*, **33**, 21 (1963)
- 5) W. O. Statton; *J. Polymer Sci.*, **22**, 385 (1956)
- 6) 角戸正夫, 笠井暢民; 桜田一郎編 “ポリビニルアルコール” p. 223 (1956)
- 7) W. O. Statton; *J. Polymer Sci.*, **58**, 205 (1962)
- 8) P. H. Hermans, A. Weidinger; *J. Polymer Sci.*, **35**, 145 (1959)
- 9) 長井栄一; 化繊講演集, **5**, 5 (1940)
- 10) P. H. Hermans, A. Weidinger; *Makromol. Chem.*, **39**, 67 (1960)
- 11) 桜田一郎, 温品恭彦; 高化, **12**, 506 (1955)
- 12) M. H. Jellinek; *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 172 (1946)