(昭和41年10月3日受理)

アクリロニトリル重合体溶液の乾式紡糸について

帝人株式会社松山工場 内 山 修 一

THE DRY SPINNING OF POLYACRYLONITRILE SOLUTION

By Shūichi Uchiyama

(Matsuyama Plant, Teijin Ltd., No. 77, Kitayoshida, Matsuyama City, Ehime Prefecture, Japan)

The dry spinning condition to obtain continuous filaments of polyacrylonitrile from dimethylformamide solution was investigated as to residual solvent, yellowness (YI) and longitudinal dispersion of denier of undrawn filaments.

In this study, length and diameter of the spinning tower were fixed. Results obtained are ;

1) The higher the temperature of hot air and spinning tower, the smaller the residual solvent content ; and the increase of hot air intake results in the decrease of the residual solvent content of the undrawn filaments.

2) The spinning solution with larger yellowness (YI) results in the undrawn filaments with larger YI obtained under the same spinning condition.

3) The larger the volume of hot air, the higher the concentration of the spinning solution and the smaller the spinning draft, the smaller is the longitudinal dispersion of denier.

Optimum range for temperature and concentration of the spinning solution, and temperature of hot air also results in the smaller dispersion of denier.

4) The dispersion of denier is not so much influenced by the viscosity of the spinning solution.

5) The larger initial drying rate of dimethylformamide from the extruded filaments, which is thought to be proportional to the constant drying rate, makes the longitudinal dispersion of denier smaller.

(Received 3, 1966)

1. 緒 言

アクリロニトリル重合体溶液の乾式紡糸における紡糸条件が原糸の着色、糸むら等に如何に影響するかを調べることを目的として実験した。熱風量が大きくなり、紡糸筒温度が上昇し、熱風温度が上昇すると、糸条の溶剤残量が低下する傾向が見られる。これらについては、高橋、渡辺¹⁾らの乾式紡糸条件についての検討、水谷、白木、鈴木²⁾らの検討、小谷野、長尾、井上³⁾らの研究が見られるが、本報においては、更に、紡糸液と糸の着色の関係、糸むらの生成要因についての考察を行なった。

2. 実験方法

2.1 溶剤残量の測定法

原糸約1gを精秤し、ソックスレー抽出器を用いて、クロロホルム100cc.で4時間抽出し、抽出液を濃縮し濃硫酸10cc.、硫酸カリウム5g、硫酸銅0.3g、サッ

カロス0.1gを加えて4時間加熱分解し、窒素原子を硫酸アンモニウムに分解する。次いで蒸留装置を取付け、25%カセイソーダ溶液100ccを加えて蒸留し、発生したアンモニアを1/2N硫酸中に導き、過剰の硫酸をメチルオレンジを指示薬として1/2N、カセイソーダで逆滴定し、ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)量を算出する。また抽出後の糸を110°Cで2時間乾燥し、この重量とDMF量の関係から絶乾糸中のDMFの含量を求める。

2.2 溶液の黄色指数の測定法

溶液を日本精密光学製の光電光度計を用い、厚さ1cmのセルに入れ、A、B、Gを夫々求め、次式により求めた。

$$\text{黄色指数} = \frac{A-B}{G} \quad (\text{YI})$$

この場合の溶液の溶解条件は溶液中の重合体濃度が、

26 重量%となるように容量 5l の小型溶解機中で 50°C で 2 時間, 80°C 1 時間 30 分の条件で溶解した。溶剤は DMF を用いた。

2.3 糸の黄色指数の測定法

糸を 105°±1°C で 2 時間真空乾燥し, 乾燥糸の黄色指数を日本精密光学製の光電光度計を用いて A, B, G を求め,

$$\text{黄色指数} = \frac{\frac{A}{0.8} - \frac{B}{1.18}}{G} \quad (\text{YI})$$

の式により算出した。

Fig. 1. Dry spinning apparatus for acrylic filaments.

Fig. 2. Relationship between residual solvent content and volume of hot air.
(temperature of spinning tower 210°C, nozzle 0.15 mmφ, co-current hot air)

2.4 糸むらの試験方法

各ボビンより 22.5 cm の糸をトーションバランスにより 10 回連続測定し, 糸の重量 (例えば 2.5 mg) を 10.3 倍した値に対して R を与えてある (ただし total denier 100 d の場合)。

特に断わらない限り, 同一条件で 2 コのボビンを採取し, R の平均値 $\bar{R}$ を求めた。

2.5 溶液粘度の測定法

溶液粘度は 50°C において 1/8"φ 鋼球の 10 cm 落下秒数で表わした。

2.6 η_{sp}/c

重合体を濃度 2 g/l の DMF 溶液で 25°C で測定した。

3. アクリロニトリル重合体溶液の乾式紡糸についての予備実験

紡糸装置としては, Fig. 1 に示すような装置を用いた。この装置を用いて, 孔径 0.15 mmφ, 0.12 mmφ の並流送風, 孔径 0.12 mmφ の向流送風の条件で紡糸を行なつたがこの結果を以下に示す。

吐出速度はいずれも 130 m/min., ドラフト 2, 巻取速度 260 m/min, 溶液濃度 27%, 溶剤は DMF, 重合体の η_{sp}/c は 0.160 である。

3.1 孔径 0.15 mmφ 熱風風向並流の場合

3.1.1 風量と溶剤残量の関係

紡糸筒温度が一定の場合の風量と溶剤残量の関係を Fig. 2 に示す。

3.1.2 紡糸筒温度と溶剤残量の関係

風量を 70 m³/hr として, 紡糸筒温度と溶剤残量の間の関係を Fig. 3 に示す。

Fig. 2, 3 から熱風温度が高く, 送風量が大きいくほど溶剤残量が少なくなる傾向がみられ, 風量が一定の場合, 紡糸筒温度が高いほど溶剤残量は低下するようである。

3.1.3 熱風温度と溶剤残量の関係

紡糸筒温度が一定の場合, 各風量の下での熱風温度と溶剤残量の関係を Fig. 4 に示す。

3.2 孔径 0.12 mmφ 熱風風向並流の場合

3.2.1 風量と溶剤残量の関係

紡糸筒温度が一定の場合, 風量と溶剤残量の関係を Fig. 5 に示す。

Fig. 2 と同様な結果で風量が大きく, 熱風温度が高いほど, 溶剤残量は減少する。

3.2.2 紡糸筒温度と溶剤残量の関係

風量が一定の場合, 紡糸筒温度と溶剤残量の関係は Fig. 3 と同様な傾向がみられ, 紡糸筒温度が高く, 熱風

Fig. 3. Relationship between residual solvent content and temperature of spinning tower (volume of hot air 70 m³/hr, nozzle 0.15 mmφ, co-current hot air)

Fig. 4. Relationship between residual solvent content and temperature of hot air (temperature of spinning tower 210°C, nozzle 0.15 mmφ, co-current hot air)

Fig. 5. Relationship between residual solvent content and volume of hot air. (temperature of spinning tower 195°C, nozzle 0.12 mmφ, co-current hot air)

Fig. 6. Relationship between residual solvent content and volume of hot air. (temperature of spinning tower 225°C, nozzle 0.12 mmφ, counter-current hot air)

温度が高いほうが溶剤残量は減少する。

3.2.3 熱風温度と溶剤残量の関係

紡糸筒温度が一定の場合、熱風温度が上昇すると溶剤残量が減少する傾向が見られる。

Fig. 4 と同様な傾向がみられる。

3.3 孔径 0.12 mmφ 熱風風向向流の場合

3.3.1 風量と溶剤残量の関係

紡糸筒温度が一定の場合の結果を Fig. 6 に示す。

風量と熱風温度が増大すると溶剤残量が減少する傾向がみられる。

3.3.2 紡糸筒温度と溶剤残量の関係

紡糸筒温度が上昇すると、溶剤残量が減少する傾向がみとめられる。Fig. 7 にこの結果を示す。

3.3.3 熱風温度と溶剤残量の関係

風量が一定の場合、熱風温度と溶剤残量の関係を Fig. 8 に示す。熱風温度が上昇すると溶剤残量が低下するよう傾向が認められる。

熱風風向が並流の場合、風量が大きくなり、紡糸筒温度が上昇し、熱風温度が上昇すると溶剤残量が低下する傾向が認められる。風向が向流の場合も大体並流と同様な傾向が見られる。また孔径の大きいほうが溶剤残量は大きくなるようである¹⁾。

Fig. 7. Relationship between residual solvent content and temperature of spinning tower (volume of hot air 70 m³/hr, nozzle 0.12 mmφ counter-current hot air)

Fig. 9. Relationship between YI of the filaments and YI of the solution.

Fig. 8. Relationship between residual solvent content and temperature of hot air. (volume of hot air 70 m³/hr, nozzle 0.12 mmφ, counter-current hot air)

4. アクリロニトリル重合体溶液の 着色度と糸の着色度の関係について

紡糸に供した重合体の $\eta_{sp}/c=0.180$ であり、紡糸条件はキャップ 0.10 mmφ、原液予熱温度 140°C、紡糸筒温度 200°C、風量 17~18 Nm³/hr、ドラフト 1.8~2 で同一紡糸条件である。

この重合体溶液の着色度と糸の着色度の関係は Fig. 9に示すが、溶液の黄色指数が大きくなると、105°C 乾燥原糸の黄色指数が大きくなる傾向が見られる。

Fig. 10. Rectifier for hot air in the spinning tower.

Fig. 11. Relationship between the dispersion of denier ($\bar{R}$) and the volume of hot air. Arrows denote confidential limits of 95%.

Fig. 12. Relationship between the dispersion of denier ($\bar{R}$) and the temperature of spinning solution. Arrows denote confidential limits of 95%.

Fig. 13. Relationship between the dispersion of denier ($\bar{R}$) and the concentration of solution. Arrows denote confidential limits of 95%.

5. アクリロニトリル重合体溶液の乾式紡糸における糸むらについて

5.1 溶液の溶解方法

重合体の η_{sp}/c は 0.191 および 0.164 であり、特にことわらない限り、溶液濃度 26%，溶解条件は 50°C，3時間，80°C 1時間であり，溶解は 5l 容量の溶解機を用いた。紡糸は特にことわらない限り，紡糸筒温度 200°C，使用キャップは 0.10 mmφ 原液予熱温度 140°C，紡糸速度 215 m/min，風量は 11 Nm³/hr である。

5.2 実験結果

5.2.1 風量および整流板の影響

紡糸雰囲気媒体として空気および窒素ガスを用い，窒

Fig. 14. Relationship between the dispersion of denier and the temperature of spinning solution. Arrows denote confidential limits of 95%.

Fig. 15. Relationship between the dispersion of denier and the concentration of solution at temperature of spinning solution 140°C, 155°C.

素ガスは常温のまま送入したので，熱風温度は 80°C 程度となつた。整流板としては Fig. 10 のように，100 mesh ステンレス金網の円筒をキャップに被覆している。実験結果は Table 1. に示す。これを分散分析した結果，整流板の効果は見られず風量が増加すると $\bar{R}$ は減少することがわかり，Fig. 11 にこの平均値の信頼限界のグラフを示す。

5.2.2 原液温度，原液濃度の影響

溶液溶解濃度は重合体 $\eta_{sp}/c=0.191$ の場合 26，27% $\eta_{sp}/c=0.164$ の場合 27，28，29% である。熱風風量は 11 Nm³/hr で，紡糸速度は各原液濃度において原糸織度

が 100 d となるように調節した。

5.2.2.1 $\eta_{sp}/c=0.191$ の場合

実験結果は Table 2 に示す。これを分散分析すると、原液温度のみが有意で、Fig. 12 のように、原液温度の高いほうが $\bar{R}$ は少なくなる傾向がみられる。

Table 1. Effect of volume of hot air and rectifier on dispersion of denier

Volume of hot air Nm ³ /hr	1.5 (N ₂)	11	29
No. rectifier	7.4 12.0	6.1 5.4	2.6 4.8
With rectifier	7.0 7.2	4.4 2.1	3.4 4.3

Table 2. Effect of concentration and temperature of spinning solution on dispersion of denier. (η_{sp}/c of polymer 0.191)

Concentration of Solution %	26	27
Temperature of Spinning Solution °C		
140	6.1 5.4	4.5 4.6
155	4.2 3.8	4.2 2.5

Table 3. Effect of concentration and temperature of spinning solution on dispersion of denier (η_{sp}/c of polymer 0.164)

Concentration of solution %	27	28	29
Temperature of spinning solution °C			
140	5.0 6.4	3.6 4.2	2.9 2.5
155	3.2 3.4	3.2 3.1	3.6 3.4

Table 4. Effect of temperature of atmosphere around spinneret, volume of hot air and draft on dispersion of denier

Temperature of atmosphere around spinneret	145~150°C				160~165°C			
Volume of hot air Nm ³ /hr.	1.5 (N ₂)	5 (N ₂)	16	29	1.5 (N ₂)	5 (N ₂)	16	29
Draft 1.18	4.2 —	4.6 —	3.4 3.8	1.7 2.1	3.0 —	4.4 —	3.3 —	2.6 —
Draft 1.84	4.7 —	4.5 —	4.0 4.1	3.4 2.6	7.4 —	6.0 —	3.2 —	4.9 —

Table 5. Effect of temperature of spinning solution and temperature of hot air on dispersion of denier
volume of air 29 Nm³/hr, polymer concentration 27 %

Temperature of spinning solution / Temperature of hot air	125°C	140°C
140°C	3.2	6.1
180°C	2.6	4.2
195°C	2.5	4.0

Table 6. Effect of viscosity of spinning solution on dispersion of denier
polymer concentration of the solution 27 %

Viscosity of spinning solution	87(sec)	202(sec)	432(sec)
	3.0 3.6	3.6 5.3	3.8 3.0

5.2.2.2 $\eta_{sp}/c=0.164$ の場合

実験結果は Table 3 に示すが、分散分析すると、原液温度、原液濃度、この両者の交互作用が有意となり、原液温度が高く、原液濃度が高いほどデニールむらは減少する傾向が見られる。Fig. 13, 14 に平均値の信頼限界のグラフを示す。Fig. 15 に交互作用のグラフを示す。

5.2.3 熱風温度、風量、ドラフトの影響

使用キャップは、紡糸ドラフト 1.18 の場合 0.08 mmφ、ドラフト 1.84 の場合 0.10 mmφ であり、また原液温度は 145~150°C である。実験結果は Table 4 に示す。

この結果を、キャップ周辺温度、風量、紡糸ドラフトの三元配置として分散分析した所、有意となるものはないが、しかし風量、ドラフトの二元配置としてキャップ周辺温度が 145~150°C の結果を分散分析した所、風量の多いほうが、また紡糸ドラフトの小さいほうがデニールむらは小さくなる傾向がみられる。この平均値の信頼限界は Fig. 16, 17 に示す。

5.2.4 原液温度、熱風温度の影響
濃度 27% の場合の実験結果は、

Table 5 に示すが（風量は 29 Nm³/min である）これを分散分析すると、原液温度が低いほうがデニールむらは減少する傾向がみられる。平均値の信頼限界のグラフを Fig. 18 に、また熱風温度とデニールむらのグラフを Fig. 19 に示す。

Fig. 16. Relationship between the dispersion of denier and the volume of hot air. Arrows denote confidential limits of 95%

Fig. 17. Relationship between dispersion of denier and draft, Arrows denote confidential limits of 95%

Fig. 18. Relationship between the dispersion of denier and the temperature of spinning solution. Arrows denote confidential limits of 95%

Fig. 19. Relationship between the dispersion of denier and the temperature of hot air.

5-2-5 原液粘度の影響

原液の粘度を変更して紡糸した場合の結果を Table 6 に示す。原液濃度は 27% である。この場合の風量は 24 Nm³/hr である。これから、原液粘度が増大してもデニールむらに影響することはあまり考えられないようである。

6. 考 察

4における結果から、原液において着色の著るしい場合は原糸の着色も著るしいことがわかるが、このことから原液中にすでに存在している着色物が糸に残留して着色を呈しているということになり、紡糸過程における溶剤あるいは重合物の分解着色は影響がないとはいえないが、あまり大きい影響を有していないといえよう。

デニールむらに対する各種要因の影響を検討してみると、熱風量が大きくドラフトが小さく、原液濃度が大きく吐出糸条の初期の DMF の乾燥が大きいほうが原糸のデニールむらは少なくなるように考えられる。この初期の DMF の乾燥が早いと吐出糸条の中の重合体の濃度が大きくなり、したがって吐出糸条の粘度が非常に大きくなり、外部を流れる熱風の乱れが直ちに糸条に影響することが少なくなり糸条のゆれが少なくなるため、糸むらが少なくなると考えられる。ただし Table 6 によれば、粘度の影響は少ないようであるが、単に粘度のみが大きくなつたのみでは、乾燥速度が大きくはならず、熱風の乱れの影響を受けにくい状態にまではなり得ないと考えられる。原液温度、熱風温度、原液濃度の間には何らかの交互作用が存在していると考えられ、DMF の乾燥状

態が適当に大となるような場合にデニールむらが小さくなるのであろう。

また5.2の整流板がデニールむらに対して大きい影響を有していないことから、この型の整流板では糸条体からの溶剤の蒸発速度むらおよび糸ゆれを防止することができないと考えられる。

一応、初期すなわち吐出時の糸条からの溶剤の乾燥が糸条のデニールむらに大きな影響を有すると考えてこれを計算した。いま $(t-t_w)$ の値は不明であるが

ただし、 t : 空気温度 (°C)

R : 恒率乾燥速度

(kg/hr. m²-乾燥面)

t_w : 湿球温度 (°C)

r_w : 溶剤の蒸発潜熱

(kcal/kg) = (137.8 kcal/kg...)

DMF の場合)

h : 伝熱係数 (kcal/hr. m²·°C)

G : ガス質量速度 (kg/hr. m²)

Shepherd⁴⁾ によると $h=0.0176G^{0.8}$ は $2500 < G < 15000$ の場合に $\pm 25\%$ 以内で一致するといわれるのでこれを適用すると、恒率乾燥速度 R を (kg/hr. m²-乾燥面) として

$$R = h(t-t_w)/r_w$$

となると仮定する⁵⁾。

この $(t-t_w)$ の値がわからないと R の値は得られないが、一応 $(t-t_w)$ の値を一定と仮定し、 $h/r_w \times (\text{ドープ吐出面積})$ を計算し、これから 1 kg ドープ当りの DMF 乾燥量に比例すると考えられる。

$$\frac{h}{r_w} \times \frac{(\text{ドープ吐出面積})}{(\text{ドープ吐出量})}$$

の値を求めて、

デニールむらとこの $\frac{h}{r_w} \times \frac{(\text{ドープ吐出面積})}{(\text{ドープ吐出量})}$ の関係を Fig. 20 に示す。

Fig. 20 において $\frac{h}{r_w} \times \frac{(\text{ドープ吐出面積})}{(\text{ドープ吐出量})}$ の値が大きいほうがデニールむらは小さくなる傾向が見られる。

実際の紡糸において、恒率乾燥速度のみが、紡糸状態特にデニールむらなどの値に大きい影響を有することは考えられないが、しかし、初期の吐出時の紡糸糸条よりの溶剤の乾燥速度が大きいほうがデニールむらが少なくなるということもこの乾燥速度を一要因として考えれば、乾燥速度が大きいと、糸条の凝固が早い段階に行なわれ、送風の乱れなどによる影響を受けにくくなるため

Fig. 20. Relationship between the dispersion of denier and $h/r_w \times (\text{surface area of output spinning solution/kg spinning solution})$ h = heat transfer coefficient (kcal/hr. m²·°C) r_w = latent heat of evaporation of DMF. 137.8 kcal/kg.

糸むらが少なくなるのであろうと考えられる。

7. 総 括

アクリロニトリル重合体のジメチルホルムアミド溶液の乾式紡糸において、

1) 熱風温度が高く、送風量が大きく、紡糸筒温度が高いほど、原糸の溶剤残量が少なくなる傾向が見られる。

2) 同一紡糸条件で紡糸を行なった場合、原液の着色が大きいほうが、原糸の着色が大きくなる傾向が見られる。

3) 風量が大きく、原液濃度が高く、ドラフトが小さく、原液温度、原液濃度、熱風温度が最適の場合に、原糸のデニールむらは小さくなる傾向がみられる。

4) 原液粘度はデニールむらに対してあまり大きい影響を有していないと考えられる。

5) 吐出糸条の初期の DMF の乾燥速度に比例すると考えられる単位時間当りの DMF 乾燥量が大きいほど、得られた原糸のデニールむらは小さくなる傾向が認められるなどの知見を得た。

文 献

- 1) 高橋、渡辺; 織学誌, 16, 458, 545 (1960)
- 2) 水谷、白木、鈴木; 工化, 63, 2042 (1960)
- 3) 小谷野、長尾、井上; 織学誌, 22, 191 (1966)
- 4) Shepherd; Ind. Eng. Chem., 30, 388 (1938)
- 5) 化学工学協会編; 化学工学便覧 (丸善), p. 539, (1958)