(昭和46年10月7日受理)

ポリグルタミン酸繊維の湿式紡糸条件*

高橋 重三・山崎 隆
京都工芸繊維大学繊維学部 武内 民男・相宅 省吾

WET SPINNING OF POLYGLUTAMIC ACID FIBER

By Jūzō Takahashi, Takashi Yamazaki, Tamio Takeuchi and Seigo Ōya

(Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

The polyglutamic acid (PGA) fibers were spun from concentrated poly-sodium-L-glutamate (PSLG) aqueous solution, using inorganic acids such as HCl, H₂SO₄ and H₃PO₄, as coagulant. The relations between the spinning conditions, such as drafting and drawing and the properties of the spun fibers, such as the molecular conformation the crystallinity and the mechanical properties were investigated.

The molecular chains of undrafted and undrawn fibers have the α -helix conformation regardless of acids used as coagulant, and the crystals were unoriented. On the other hand, the conformation of molecular chains of drafted and drawn fibers depended on acids as coagulant. The crystals comprised of molecular chains with β -structure were formed and the well-oriented fiber was obtained when H₃PO₄ was used as coagulant. The crystals of H₂SO₄-coagulated fiber were a mixture of α -helix and β -structure. However, with HCl-coagulant the α -helix conformation did not change and the crystals were oriented.

The mechanical properties and the stability of the fibers against hot water varied widely depending on the acids used as coagulant and the spinning conditions. The fiber spun with H₃PO₄ coagulant was more stable against water than those spun with other coagulants.

(Received October 7, 1971)

1. 緒 言

合成ポリ- α -アミノ酸は、繊維としての機能を発揮するのに必要な重合体として具備すべき数々の特性を持っているから、各種の重合体について繊維化の研究が行なわれてきた¹⁾。なかでもポリ(L-グルタミン酸- γ -メチル)(PMLG)の繊維化に関する研究は多数行なわれている²⁾。しかし繊維として具備すべき基本特性たとえば吸湿性、染色性などに考慮すべき点があるように思われる。

PMLGを水溶性化したポリ(L-グルタミン酸ナトリウム)(PSLG)を原料ポリマーとして繊維化し、ポリグルタミン酸(PGA)繊維を得ようとする試みは特許³⁾に見られるにすぎない。PSLGを原料ポリマーとする繊維化の方法としては、それが水溶性であり、溶融しない点か

ら湿式紡糸法が適当である。PSLGは直鎖状高分子で適度な柔軟性を持ち、かつ官能基を持つポリマーである。

PSLGからPGAへの化学変化は酸によって行なわれ

ることは、化学式からも容易に考えられることである。しかし、湿式紡糸における繊維形成過程は複雑で、得られる繊維の性質も広く異なる。

本報では3種の酸を凝固剤とし、紡糸条件を種々変化させて得られた繊維について、紡糸性、分子鎖の二次構造の変化、繊維性能などを検討した結果と、これから考察した繊維形成機構について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

ポリ(L-グルタミン酸- γ -メチル)(PMLG)二塩化エ

* この報文を「ポリアミノ酸繊維に関する研究(第1報) Studies on polyamino acid fibers (part 1)」とする。

チレン溶液からメタノールで PMLG を分離した。フレーク状 PMLG をアルコール性アルカリにて不均一化⁴⁾して得たポリ (L-グルタミン酸ナトリウム) (PSLG) を試料とした。分子量は 0.2 M 塩化ナトリウム水溶液 (pH 7.3) を溶媒とし、 $20^{\circ}\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ で粘度を測定し、四 точки法で固有粘度 $[\eta]$ を求め、和田⁵⁾ の式から求めた結果 $\bar{M}_w=45000$ であった。

2.2 紡糸原液

上記試料の 35% 水溶液を脱泡し原液とした。粘度は B 型粘度計を用い 20°C で測定した結果 38 ポイズであった。原液の pH は約 8.5 であった。重合体濃度と粘度の関係を図 1 に示した。

2.3 紡糸装置および条件

小型試験紡糸装置を使用した。装置の概要を図 2 に示した。紡糸原液をギヤポンプで一定量送り、キャンドルフィルターを通しノズル 3 から凝固浴中に押出した。第 1 ロールに巻き、第 2 ロール 6 との間で延伸した。緊張しながら 7 のボビンに巻取り、ボビンとともに流水にて水洗したのち風乾した。おもな紡糸条件を表 1 に示した。

2.4 繊維性能測定法

強伸度、ヤング率：島津オートグラフ IM-100 型を使用し、 20°C 、RH 65% で試料長 5cm、引張速度 100%/min で測定した。応力ひずみ曲線の立上り部分から初期弾性率 (ヤング率) を求めた。

X線回折：理学電機桌上型 X 線発生装置および 0.5

Fig.1. Change of viscosity with concentration of PSLG dissolved in water (20°C).

Fig.2. Apparatus for spinning.

1. Gear pump
2. Dope
3. Nozzle
4. Coagulating bath
5. First roller
6. Second roller
7. Bobbin

Table 1. Spinning condition

Dope	Polymer	$\bar{M}_w$	45,000
	Solvent		Water
	Concentration	(%, w/w)	35
	Viscosity	(Poise, 20°C)	38
Coagulation	Coagulant		HCl, 4N H ₂ SO ₄ , 4N H ₃ PO ₄ , 43% (w/w)
	Bath length	(cm)	100
	Temperature	($^{\circ}\text{C}$)	20
	Nozzle	(mm ϕ $\times$ holes)	0.07 $\times$ 50
	Output	(cc/min)	1.2
Winding	First-roller speed	(m/min)	6~100
	Second-roller speed	(m/min)	6~100
	Bobbin speed	(m/min)	6~100

Table 2. Model fiber-forming properties of PSLG solution using three kinds of acids as coagulant

Coagulant (vol. %)	Whitening time (min)	Notes
HCl	12	7
	6	9~10
	3	13
	1.5	15~16
H ₂ SO ₄	20	9~10
	15	9~10
	10	15
H ₃ PO ₄	50	Transparent
	37	Semitransparent
	16	Semitransparent

mm ϕ コリメータを用い、ラウエカメラで撮影した。

赤外吸収スペクトル：島津 IR-27 型を用い、錠剤法で測定した。

熱水収縮率：試料 1m をガーゼに包み沸騰水中に 30 分間浸せし、濾紙上で風乾したあとの試料長と、処理前の試料長から算出した。

3. 結果および考察

3.1 凝固剤濃度の選定

凝固剤としての酸濃度を变化し、得られる凝固体の状態を定性的に観察した。約 500cc の所定濃度の酸浴中に、注射針を用い原液を押し出し、糸条の状態を観察した結果を表 2 に示した。

塩酸および硫酸は濃度によって白化時間に多少の差は

あるが、ほぼ7～15分を要し得られた糸糸は柔軟性がない。それらに比較して、リン酸で凝固したものは半透明または透明であり白化現象は見られなかった。得られた糸糸は非常に柔軟性に富んでいる。

PGA 繊維の湿式紡糸では、酸によって PSLG から PGA に変化する化学反応による凝固と、脱溶媒ならびに脱塩による物理的凝固の両者が考えられる。したがって凝固剤の凝固能力を評価する場合にはこの両者を考慮する必要がある。従来湿式紡糸における凝固剤の凝固力を評価する方法⁶⁾として、大量の凝固剤中に重合体溶液を一滴おとしよく振とうして、凝固に至るときの凝固剤濃度をもって評価する方法、またある重合体濃度の溶液一定量に凝固剤をかきまぜながら滴下して、白濁またはゲル化などの状態変化をおこすに要した凝固剤の滴下量をもって評価する方法が用いられてきた。PSLG の濃厚溶液についても同様検討してみたが一義的に評価することは困難であった。

リン酸は 0.1 mol/l 程度の濃度において、同濃度の塩酸に比べ解離は約 1/3 であることと、上の結果とを考慮し、 H^+ 濃度がほぼ近いと思われる溶液濃度として表 1 の凝固剤濃度を選定した。湿式紡糸における凝固剤の種類、組成などは繊維形成の重要な因子であるから、これらに関しては続報で報告する予定である。

3.2 紡糸性

紡糸性は最大ドラフト比(巻取速度/理論吐出速度)をもって表わした。結果を表 3 に示した。最大ドラフト比は<塩酸<硫酸<リン酸の順であることがわかる。リン酸浴では紡糸速度 100 m/min 以上でも紡糸可能である。

紡糸性は凝固剤の組成、温度および反応時間のほか、紡糸原液の性質によっても影響されるので、これらの因子を検討しなければ相違の理由を明確にすることはできないが、従来の湿式紡糸に関する知見⁶⁾から次のように考えられる。塩酸浴では H^+ 濃度が高いため吐出直後の糸糸表面ですみやかに化学反応がおこり PGA の表皮層を形成する。この表皮層は表 2 に示したように柔軟性が劣る。また脱溶媒が弱く、糸糸内部は溶媒が多量に含まれ、原液と同じ流体に近い状態にあるものと考えれば、ドラフトによる張力は主として糸糸表面にかかるため大きく引き伸ばされ得ない。したがって紡糸性が小さいものと考えられる。リン酸は 43% (5.6 mol/l) の濃度では、

Table 3. Effect of coagulants on the maximum draft ratio

Coagulant conc.	HCl, 4N	H ₂ SO ₄ , 4N	H ₃ PO ₄ 43%
Max. draft ratio	5.8	13.3	16.7

Spinning conditions are listed in Table 1.

Fig.3. Cross-sectional figures of PGA fibers obtained using different spinning conditions.

- (a) : Coagulant HCl 4N, Draft ratio 1.3, Draw ratio 3.0
 (b) : Coagulant H₂SO₄ 4N, Draft ratio 1.3, Draw ratio 3.0
 (c) : Coagulant H₃PO₄ 43%, Draft ratio 2.7, Draw ratio 2.5

H^+ 濃度は 4N 塩酸のそれよりも低いものと考えられる。したがってリン酸浴中では糸糸表面の化学反応は塩酸よりも遅くなるものと思われる。また濃度が高いことから脱溶媒力が強く流体糸の表面はゲル状表面となり、内部は濃厚溶液あるいはゲルに近い状態にあるものと考えれば、ドラフトによる張力は糸糸全体にかかるため大きく引き伸ばされ紡糸性が大きいものと考えられる。

3.3 断面形状

塩基性染料 Rhodamine BH conc で染色した 3 種の繊維の断面顕微鏡写真を図 3 に示した。各繊維のおもな紡糸条件は写真の下に示してある。

(a) および (b) は図 2 の装置を用い、凝固剤として 4N 塩酸および 4N 硫酸を用い、ドラフト比 (3.2 で定義した) 1.3 で第 1 ロールに巻き、引き続き第 2 ロールの巻取速度を 3 倍にして延伸した試料である。(c) は同じ装置を用い、43% リン酸を凝固剤とし、ドラフト比 2.7 で第 1 ロールに巻き、引き続き第 2 ロールの巻取速度を 2.5 倍にして延伸した試料である。

この写真から塩酸および硫酸を凝固浴とした繊維の断面は円形であり、内部もほぼ均一のように思われる。リン酸を凝固浴として紡糸した繊維の断面は典型的な中央くびれ型(まゆ型、亜鈴型)で、内部は均一と思われる。等方性のモデル糸においても全く同様に観察された。このように凝固剤の種類により断面形状がはっきりと相違することがわかった。

塩酸および硫酸浴では糸糸表面ですみやかに化学反応が起り、さらに比較的すみやかに H^+ が内部に拡散し PGA の沈殿体を生成する。つづいて延伸により溶媒ならびに塩類がしぼり出され体積収縮がおこるものと考えれば断面は円形になるだろう。リン酸凝固浴では脱溶媒が優先し、表面のみが先に凝固し、後から化学反応と脱

溶媒ならびに脱塩類が起るため亜鈴型になるものと思われる。

3.4 二次構造の相異

天然および合成ポリ- α -アミノ酸の分子鎖は、希薄溶液中においてはランダムコイルあるいは α -ヘリックス状態を、固体においてはこれらのほかさらに β -構造をとりうることが知られている⁷⁾。したがってポリ- α -アミノ酸の繊維化においては、合成繊維の繊維化の基本概念に加えて、分子鎖の二次構造の相違による凝集状態の相違を考慮する必要がある。

3.4.1 紡糸原液中の二次構造

希薄溶液中の分子鎖の形態に関しては旋光性、固有粘度などの測定手段により α -ヘリックスとランダムコイル状態が区別されている⁷⁾。紡糸原液中の二次構造は、紡糸性ならびに繊維の性質におよぼす影響が大きく、ポリ- α -アミノ酸の繊維化においては重要な因子である。濃厚溶液中における形態を直接区別する方法は確立されていないので、著者らは次の方法により識別した。

重合体濃度と粘度の関係を測定し図1のような結果を得た。この結果濃度数%から約40%まで連続して粘度が上昇することがわかる。したがってこの濃度範囲内においては二次構造は変化しないものと考えられる。著者⁸⁾らがPMLGの二塩化エチレン(EDC)溶液について同様に測定した結果では、濃度約12%において粘度が急変することを見出し、またこの濃度以上では光学的異方性が現われることを確認した。したがってこのPMLGのEDC溶液では二次構造が濃度によって変化するものと考えた⁹⁾。またDoty¹⁰⁾らの研究からポリグルタミン酸の希薄溶液においては、pHの大きいところでは分子鎖はランダムコイル状態として溶解しているので、われわれの紡糸原液のpHが約8.5であることを考慮すれば、原液中の分子鎖の形態はランダムコイル状態であろうと推定される。また光学的異方性が認められなかったことから上のように推定される。

3.4.2 繊維中の二次構造

X線回折写真およびIRスペクトルを測定し表4¹¹⁾によって α -ヘリックスと β -構造を識別した。

Table 4. Spacings in X-ray and IR spectra of α -helix and β -coil structure of PGA

	α -helix	β -coil
Spacings	9.7 Å	7.8 Å 4.7 Å 3.9 Å
IR spectra (cm ⁻¹)	1650~60 1540~50	1630 1520~30

Fig. 4. Changes of X-ray fiber diagrams of PGA fibers obtained using different spinning conditions.

No. in () are draft ratio.

a~c: Coagulant HCl 4N, Draft ratio 1~5.8, Draw ratio 1

d~f: Coagulant H₂SO₄ 4N, Draft ratio 1~12.5, Draw ratio 1

g~i: Coagulant H₃PO₄ 43%, Draft ratio 1~12.5, Draw ratio 1

PGAの α -ヘリックスの結晶構造については、X線解析により単位胞の大きさが決定されていないので、赤道上9.7Åに相当する所に回折が現われるものを α -ヘリックスの結晶と仮定した。

a. 凝固剤およびドラフトと二次構造

3種の凝固剤を用い、ドラフト比だけを変化し延伸しない繊維のX線回折写真を図4に示した。この結果から、ドラフト比1すなわちノズルから押し出しただけでは、いずれの凝固剤を用いても、結晶内における分子鎖は α -ヘリックスと思われるものであり結晶はほとんど配向していないことがわかる。塩酸凝固浴では最高ドラフト比5.8においても α -ヘリックスと思われるものである。硫酸浴では最大ドラフト比12.5においては、かなり β -構造が混在することがわかる。リン酸浴ではドラフトのみによってもほとんど β -構造になることがわかる。

このような凝固剤の種類およびドラフトによる二次構

Fig. 5. Changes of X-ray fiber diagrams of PGA fibers obtained using different spinning conditions.

No. in () are draw ratio.

a~c: Coagulant HCl 4N, Draft ratio 1.3

Draw ratio 1~3

d~f: Coagulant H_2SO_4 4N, Draft ratio 1.3

Draw ratio 1~3

g~i: Coagulant H_3PO_4 43%, Draft ratio 2.7

Draw ratio 1~2.5

造の相違は、先の 3.2, 3.3 の結果から考察したような凝固機構で凝固が進行するものと考えれば、硫酸およびリン酸浴においては、ドラフトによる張力が分子鎖の引き伸ばしに作用し、引き伸ばされながら結晶化する。それゆえ分子間水素結合による結晶すなわち β -構造からなる結晶が形成されるものとする。

b. 凝固剤および延伸と二次構造

3種の凝固剤を用い、ドラフト比1.3あるいは2.7で第1ロールに巻き、さらに2倍3倍と延伸した繊維のX線回折写真を図5に示した。

この結果から塩酸凝固浴を用いた繊維は、延伸により結晶は配向するが、結晶内の分子鎖は α -ヘリックスと思われるものであることがわかる。硫酸浴による繊維は延伸により結晶配向が起るとともに、結晶内の分子鎖は β -構造からなるものが一部生成することがわかる。リン酸凝固浴を用いた繊維は、延伸により結晶内の分子鎖はほとんど β -構造からなり、わずかに α -ヘリックスと

思われるものが含まれていることがわかる。実験の範囲内では最も明瞭な繊維図形を示している。

塩酸凝固浴による繊維は、凝固浴中で結晶が大部分形成されているため、延伸過程では主として結晶配向が起るだけで、すでに α -ヘリックス状態で結晶したものを、このような延伸により β -構造の分子鎖からなる結晶に転移させることは困難のようである。リン酸を凝固浴とした場合、延伸しない状態で結晶化が進んだもの（延伸比1.0）では、ほとんど α -ヘリックスと思われるものからなる結晶で無配向であるが、2.5倍延伸したものではほとんど β -構造からなる結晶で配向している。したがって凝固浴中では結晶化はおそく、脱溶媒が優先しておこるために、延伸過程でも分子鎖の配向と結晶化がおこり、 β -構造からなる結晶の配向した繊維となるものと考えられる。

次に IR による測定結果を図6に示した。IR 法では全体の分子鎖の形態を反映するので、X線回折法とあわせて検討する必要がある。

図6の①の曲線は図5のcのX線回折を与える試料のIRスペクトルである。1630 cm^{-1} にわずかな吸収が認められるので β -構造を含んでいる。X線回折写真の上からも極めて弱い β -構造による回折が認められる。②は図5のfのX線回折を与える試料のIR曲線で、X線回折からの結果と同様、 α -ヘリックスと β -構造の分子鎖が混在することを示している。③は図5のiに相当する試料である。X線的にはかすかに α -ヘリックスと思われるものからなる結晶が存在すると思われるが、IRスペクトルではほとんど存在しないと思われるので結果が一致しない。その理由として、錠剤作製時の変化である

Fig. 6. IR absorption spectra of PGA fibers obtained by different spinning conditions.

(1): Coagulant HCl 4N, Draft ratio 1.3

Draw ratio 3.0

(2): Coagulant H_2SO_4 4N, Draft ratio 1.3

Draw ratio 3.0

(3): Coagulant H_3PO_4 43%, Draft ratio 2.7

Draw ratio 2.5

か装置の分解能力が悪いためであるかなどが考えられるが、現在の所では明白でない。

以上のようにリン酸凝固浴を用いることにより、分子間の凝集力が最も効率よく作用している状態の繊維となることがわかったが、凝固浴として用いた3種類の酸との化学反応により生成する塩類がそれぞれ異なるため、塩類の影響を無視できないことは明らかであるので、今後さらに詳細な検討を試みる予定である。

3.5 力学的性質

凝固浴の種類とドラフトおよび延伸が繊維の力学的性質におよぼす影響を図7, 8, 9に示した。

塩酸凝固浴においては、強度はドラフトによって向上しないが、延伸により大となる。伸度はドラフトによりむしろ大きくなるが、延伸により小さくなる。硫酸凝固浴では、強度はドラフトおよび延伸により大となり、最高1.27 g/dであった。伸度はドラフトおよび延伸によりともに小となる。リン酸凝固浴では、強度はドラフト比8.3で最高となり、延伸により顕著に増大し最高1.7 g/dであった。伸度は強度の増大とともに小となり最小の値は13%であった。このように凝固浴の種類によりドラフトおよび延伸効果が相違することがわかった。

このような結果は紡糸性、断面形状、二次構造および結晶性などの実験結果から考察した繊維形成機構で、矛盾なく説明できるが、ここで得られた最高強度約1.7 g/dという値について考察する。本実験に使用した原料ポリ

マーの分子量は約45000であったが、数平均分子量と仮定すると、側鎖の部分が大きいため重合度としては約300である。X線回折の結果から、 β -構造の分子鎖からなる結晶では、1分子鎖当りの長さは約3.5 Åである¹²⁾から、重合度約300のものでは分子鎖長約1000 Åとなる。この値は繊維としての機能を発揮するために必

Fig. 8. Effects of draft ratio and draw ratio on the mechanical properties of PGA fibers obtained using coagulant H_2SO_4 .

— : Tensile strength, Draft ratio ○
 Draw ratio ●
 - - - : Elongation, Draft ratio △
 Draw ratio ▲
 — : Young's modulus, Draft ratio □
 Draw ratio ■

Fig. 7. Effects of draft ratio and draw ratio on the mechanical properties of PGA fibers obtained using coagulant HCl .

— : Tensile strength, Draft ratio ○
 Draw ratio ●
 - - - : Elongation, Draft ratio △
 Draw ratio ▲
 — : Young's modulus, Draft ratio □
 Draw ratio ■

Fig. 9. Effects of draft ratio and draw ratio on the mechanical properties of PGA fibers obtained using coagulant H_3PO_4 .

— : Tensile strength, Draft ratio ○
 Draw ratio ●
 - - - : Elongation, Draft ratio △
 Draw ratio ▲
 — : Young's modulus, Draft ratio □
 Draw ratio ■

Table 5. Mechanical properties, secondary structure and crystallinity of PGA fibers obtained by different spinning conditions.

Coagulant, conc.	HCl, 4N	H ₂ SO ₄ , 4N	H ₃ PO ₄ , 43%
Draft ratio	1.3	1.3	2.7
Draw ratio	3.0	3.8	2.5
Tensile strength (g/d)	0.91	1.20	1.69
Elongation (%)	34	30	13
Yong's modulus (g/d)	29.2	36.8	38.6
Secondary structure	α -helix	α -helix + β -coil	β -coil (contain slightly α -helix)
Crystallinity	low	middle	high

要な分子鎖長の最低限界と考えられるので強度が小さいものと思われる。

正確な数平均分子量を求めないと、分子鎖長との関係を論ずることはできないが、重合度が小さいということが、かなり強度に影響しているものと思われる。また繊維の強度は他の因子が大いに関係するので、これらに関して今後検討する予定である。

繊維中の分子鎖の二次構造および結晶性と力学的性質との関係について考察する。その関係は表5のようになる。塩酸を凝固浴とした場合のように、 α -ヘリックスと思われる分子鎖からなる結晶でかつ配向の悪いものは強度が小さく伸度が大きい。リン酸を凝固浴とした場合のように、 β -構造の分子鎖からなる結晶でかつ配向のよいものは、強度が大きく伸度が小さいことがわかる。硫酸を凝固浴としたものはちょうどその中間的な関係がある。したがって、絹繊維に近い力学的特性を持つ繊維をうるには、 α -ヘリックスをほとんど含まない β -構造の分子鎖からなる結晶を形成するような紡糸条件を選定すべきであることが考えられる。主要な力学的特性ならびに一次構造、二次構造から判断すれば、塩酸凝固浴によるものは羊毛繊維に近い性質を持つと思われるが、次に述べる水に対する性質からもわかるように、羊毛繊維の特異な微細構造¹³⁾に寄因すると思われる特性を出すことは難しい課題であると思う。

3.6 熱水収縮率

ポリグルタミン酸のアミド基は分子内あるいは分子間の水素結合に関与し、カルボキシル基は繊維結晶内においても自由な状態にあると推定される。したがってこの親水性基に基づく挙動はこの繊維の特に重要な性質である。熱水に対する収縮性もその一つである。

おもな紡糸条件と熱水収縮率の関係を表6に示した。

Table 6. Shrinkages, in water at 98°C, of PGA fibers obtained by different spinning conditions.

Coagulant, conc.	HCl, 4N	H ₂ SO ₄ , 4N	H ₃ PO ₄ , 43%
Draft ratio	1.3	1.3	2.7
Draw ratio	2.5	3.0	2.5
Shrinkage (%)	16.8	12.3	9.5

これから塩酸凝固浴によるものは収縮が最も大きく、リン酸を凝固浴としたものは最も小さいことがわかる。

この結果は分子鎖の形態と関連して考えることができる。すなわち α -ヘリックスからなるものは収縮が大きく、 β -構造からなるもの程小さいものと考えることができる。 α -ヘリックス状態の分子鎖は、分子間ファンデル・ワールス力のみで結ばれているため凝集力が小さく、外力により容易に動かされやすい。したがって膨潤収縮による変化が大きいものと解釈できる。また塩酸凝固浴による繊維は、湿潤からの乾燥により繊維間の固着角質化がみられる。特に加熱乾燥する場合は顕著である。このような現象も上述のような理由によるものと解釈できる。湿潤状態における加熱により一部分子鎖の溶解も伴うものと思われる。 β -構造からなる分子鎖は分子間水素結合を作りやすく、容易に結晶化し結晶化度も高くなる。したがって分子凝集エネルギーが高い状態にあり、膨潤収縮による変化が小さいものと解釈できる。リン酸を凝固浴とし、適当にドラフトを行ない、充分延伸した、ほとんど β -構造の分子鎖からなる結晶の配向した繊維では、湿潤状態で加熱しても繊維間の固着角質化は全くみられない。このような現象も同様な理由によるものと思われる。

4. 結 語

ポリグルタミン酸繊維の湿式紡糸において、塩酸、硫酸およびリン酸を凝固剤とし、紡糸条件を種々変化させて得られた繊維について検討した結果次のことがわかった。

①モデル糸により凝固状態を検討した結果、塩酸によるものは白化し柔軟性にとぼしいが、リン酸では透明で柔軟性のある糸条となることがわかった。

②紡糸性は3種の凝固酸のうちでは塩酸が小さく、リン酸が最も大きいことがわかった。

③繊維の断面形状は、塩酸および硫酸では円形で、リン酸では亜鈴型であることがわかった。

④分子鎖の二次構造および結晶性の相違について検討した結果は次のようであった。原液をノズルから押し出し凝固したものは、酸の種類によっては相違せずいづれ

も α -ヘリックスと思われるものからなる結晶ではほとんど無配向であった。ドラフトおよび延伸により、塩酸の場合は二次構造に変化はみられないがわずかに結晶配向する。リン酸においてはほとんど β -構造の分子鎖からなる結晶を形成し、かつ配向のよいものとなる。硫酸では α -ヘリックスと β -構造の分子鎖の混在する前2者の中間の状態になることがわかった。

⑤力学的性質は凝固酸の種類および紡糸条件により大きく異なり、一般的に α -ヘリックスからなる繊維の強度は小さく伸度が大きい。 β -構造の分子鎖からなる繊維は強度が大で伸度が小であるといえる。

⑥熱水に対する性質の相違は明白で、塩酸および硫酸によるものは熱水収縮が大きく固着角質化するが、リン酸凝固浴によるほとんど β -構造からなるものは収縮も少なく固着角質化も見られなかった。

以上のような結果から、塩酸および硫酸凝固浴においては、PSLG から PGA に変化する化学反応による凝固が優先し、脱溶媒による凝固が遅いものと考え、これに対しリン酸凝固剤では脱溶媒作用が大きく、これによるゲル化凝固が優先し、 H^+ による化学反応はおそいものと考えた。このような化学反応による凝固が優先する場合と脱溶媒による凝固が優先する場合とによって、形成される繊維の構造ならびに諸性質が相違するものと考察した。

本報ではポリグルタミン酸繊維の湿式紡糸条件と糸質との関係のうち一部分のみを報告したが、原料ポリマーをはじめ湿式紡糸には数多くの因子があるので、これらについて検討した結果ならびに繊維の結晶構造、吸湿性、染色性などの諸性質について検討した結果を続いて報告する予定である。

付記：本研究の一部は昭和45年7月第16回高分子研究発表会（神戸）および昭和45年10月繊維学会秋季大会において発表した。研究に当りご協力いただいた京都工芸

繊維大学黒沢喜一郎、小西孝、青木一三、川口憲重、杉井新治の諸氏ならびに、試料を提供していただいた協和醸酵工業株式会社に深く感謝致します。

文 献

- 1) 野口順蔵, 板谷 実, 鈴木靖雄, 香川収弘; 繊維科学研究所年報, 17, 30 (1964), 石川左武郎; 高分子, 14, 1078 (1965), 桜井節二; 高分子, 18, 9 (1969), 武内民男; 繊維工学, 22, 500 (1969), H. Mark; "Man-Made Fibers" Vol. II, Interscience, New York (1967), 野口順蔵; 高化, 27, 145 (1970), 高分子, 20, 518 (1967).
- 2) Belg. P. 577609, 591015, B. P. 864692, 日特公昭 40-5926, 昭41-6608, 昭42-25505
- 3) 日特公昭 40-11170, 昭40-27494, 昭41-10832
- 4) 武内民男, 高橋重三, 川口憲重, 山崎 隆, 相宅省吾; 昭和 45 年繊維学会秋季大会要旨集 p. 140 (1970), 昭和 46 年繊維学会年次大会要旨集 p. 189 (1971), 第 17 回高分子研究発表会 (神戸) 要旨 p. 86 (1971).
- 5) A. Wada; *Mol. Phys.*, 3, 409 (1960)
- 6) 繊維学会編, 繊維の形成と構造の発現 (II) (化学同人) (1970)
- 7) たとえば, L. Pouling, R. B. Corey; *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 5349 (1950), 和田昭允; 高分子, 8, 114 (1959), 伊勢村寿三ほか; 新しい生物物理化学研究法 (下) (化学同人) (1967)
- 8) 山崎 隆, 高橋重三, 武内民男, 相宅省吾; 昭和 46 年繊維学会年次大会要旨集 p. 191 (1971).
- 9) A. Wada; *J. Polymer Sci.*, 45, 145 (1960), 日特公昭 40-5926
- 10) P. Doty, A. Wada, J. T. Yang and E. R. Blout; *J. Polymer Sci.*, 23, 851 (1957), 和田昭允; 日化誌, 78, 1393 (1958), 呉 祐吉, 近藤慶之, 青山紘一; 高化, 25, 344 (1968)
- 11) 伊勢村寿三ほか; 新しい生物物理化学研究法 (下) p. 59 (1967), 呉 祐吉, 近藤慶之, 青山紘一; 高化, 25, 344 (1968)
- 12) 小西 孝, 高橋重三, 山崎 隆, 黒川昌孝; 昭和 46 年繊維学会秋季大会発表 (1971).
- 13) 近土 隆; 繊維と工業, 2, 116 (1969)