(昭和47年6月29日受理)

アクリル繊維の乾燥、緻密化過程における 微細構造の変化

東レ株式会社繊維研究所 寺田 弘 司**

CHANGES IN THE FINE STRUCTURE OF WET-SPUN ACRYLIC FIBERS DURING DRYING

By Koji Terada

(Fibers & Fabrics Labs., Toray Industries, Inc., Otsu, Shiga, Japan)

Changes in the fine structure of wet-spun acrylic fibers of various polymer compositions and fiber structures during drying process were studied using a freeze-drying method. From the results it was proposed that the collapse is due to the attraction of capillaries. The capillary attraction mechanism explains the experimental results better than the mechanism, proposed by Dumbleton and Bell, attributing the collapse to conformational changes of stretched polymers. The results obtained are as follows.

- 1) Structural changes during drying take place from outer zone to inner zone of fibers, and uncollapsed fibrillar structures change into collapsed structures via intermediate structures which contain isolated voids. These three steps in structural changes are clearly visualized by using a phase microscope.
- 2) In every case of experiments, toluene densities of the fibers have the minimum value at water contents of about 5 to 25 %. This is due to the appearance of closed voids in fibers.
- 3) Structural changes during drying process depend on polymer compositions and fine structures of fibers. For polyacrylonitrile fiber (PAN), the inner part retains a heterogeneous structure even after the high temperature drying. For acrylonitrile and sodium allyl sulfonate copolymer fiber (P(AN-SAS)), the low temperature drying gives rather a denser and more homogeneous structure at an intermediate stage of drying than high temperature drying, but in the final stage the high temperature drying gives a denser and more homogeneous structure. However, the acrylonitrile and methyl acrylate copolymer fiber (P(AN-MEA)) which have gross fibril-void structures, no collapse takes place by low temperature drying.
- 4) For PAN, P(AN-MEA) and P(AN-MEA-SAS) fibers, the degree of crystalline orientation decreases at first and increases in a final stage of drying, while for P(AN-SAS) fibers, it increases linearly with a progress of drying. In both cases, the size of crystallite increases with collapse. However, when uncollapsed opaque structures appear at the end of drying as seen in the case of P(AN-MEA), both the increase of orientation at the latter half part of drying period and growth of crystallite are not observed.

(Received June 29, 1972)

1. 緒 言

アクリル繊維の構造形成は湿式紡糸の場合、凝固、延

*この報文を「アクリル繊維の構造形成に関する研究 (第3報), Studies on the structure formation of acrylic fibers (part 3)」とする。

**現在東レKK開発研究所 Pioneering R&D Labs., Toray Industries, Inc., Otsu, Shiga, Japan.

伸、乾燥緻密化という三つの主要な工程によってなされる。前報¹⁾において著者は延伸過程における微細構造の変化について調べ、凝固時形成された沈澱構造と延伸挙動との関係を明らかにした。すなわち最初形成された凝固糸の沈澱構造の種類によって、延伸挙動は著しく異なるが多孔フィブリル構造そのものは延伸工程においても消失することなくそのまま構造として残っている。アクリル繊維の乾燥工程は水分を除去するとともにこの多孔フィブリル構造を均質化するというきわめて重要な意

味をもっている³⁾⁴⁾。そしてこの乾燥工程によって緻密均質な構造が形成されて始めて有用な紡織繊維素材となる。

従来、この乾燥工程における微細構造の変化についてはあまり検討されておらず、竹田ら⁵⁾、Craigら⁶⁾の報告を認めうる程度である。著者はそこで各種沈澱構造の異なる試料について、その乾燥工程における微細構造の変化を詳細に調べ乾燥材料の構造の違いが乾燥過程にどのような影響を及ぼすかを明らかにしようとした。

また最近、DumbletonとBell⁷⁾はアクリル繊維の乾燥緻密化の機構として伸びた分子鎖がヘリックス構造に戻ろうとすることにあるという考えを提示しているが、著者はこれに対して水分移動に伴う毛細管力の発現⁸⁾に緻密化の推進力を求めようとする考えを提示した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

前報¹⁾の表1に示した重合体のうちAN(100)、AN-SAS(1)、AN-MEA(5)、AN-MEA-SASを表1に示す条件で紡糸し、5倍延伸糸条を作成した後、乾燥温度100℃および170℃で乾燥を行なった。乾燥開始から乾燥終了まで数秒間隔で試料を採取し、液体窒素中に投入して凍結させ、構造の固定化をはかった。しかる後、長時間かけて0℃の温度で真空乾燥を行なった。なお乾燥時の弛緩率は5%に設定した。

2.2 測定

前報¹⁾と同じ方法により凍結乾燥試料について表面積、比重、顕微鏡像、X線小角散乱および広角回折の測定を行なうとともに採取直後の試料については水分率の測定を行った。

Table 1 Spinning conditions

Spinneret	mm ϕ ×Holes	0.06×200
Coagulation bath: temp.	℃	30
composition	DMSO wt%	55
Washing bath: temp.	℃	50
composition		Water
Drawing bath: temp.	℃	95
composition		Water
Drawing ratio		×5

3. 結果と考察

3.1 乾燥に伴う沈澱構造の変化

図1はAN-MEA-SAS共重合体試料の乾燥に伴う繊維断面構造およびX線小角散乱像の変化を示すものであり、アクリル繊維が緻密化する際の典型的な構造変化をここに認めることができる。位相差光学顕微鏡に

よる断面観察結果から乾燥緻密化に伴う構造変化は繊維外周部から始まり、求心的に進行することがわかる。すなわち乾燥前の位相差像においてDark Contrast性を示す多孔フィブリル構造からBright Contrast性を示す遷移的な中間構造を経てふたたびDark Contrast性を示す完全緻密化構造へと変化している。こ

Fig. 1 Changes of cross-section observed by phase microscope using paraffin as an immersion liquid, and X-ray small angle scattering patterns during the drying process. The number shown in the figures denotes time of drying in second.

Fig. 2 Schematic models which illustrate how collapsing takes place during the dry process from I to V.

- : Uncollapsed fibrillar structure. Dark Contrast.
- : Intermediate transition structure. Bright Contrast.
- : Collapsed structure. Dark Contrast.

れをモデル的に示すと図2のようになる。他の試料についても乾燥して完全緻密化構造となるものはほぼ図2に示したモデルに従った構造変化をすることがわかる。すなわちAN-MEAおよびAN-SAS共重合体繊維を高温(170℃)で乾燥した場合、図5および図7に各々示されるように図2のモデル図と同じ変化を認めることができる。しかしPAN単独重合体の場合はほぼ図2のモデル図に従う構造変化をしながら、完全緻密化するのは外層部のみで、内層部は若干不均質な構造を残しており、外層部と内層部との間にかなり明瞭なBright Contrast性を示す境界線が観察される(図3)。そしてこれに対応して、X線小角散乱像もかなりのミクロボイドが存在することを示している(図4)。またAN-MEA共重合体繊維を100℃で乾燥した場合、乾燥に伴ない内

層部の不均質化がえって著しくなり、乾燥が終了した段階においても内層部あるいは試料によっては断面全体にわたって多孔フィブリル構造が認められる。すなわち単に水分が除去されたにすぎず、緻密化が生じていない。いわゆる失透構造を呈している。次にきわめて興味深いのはAN-SAS共重合体を100℃で乾燥した時の構造変化であって、図7から明らかなように図2の〔I〕から直ちに〔V〕の構造へ到達している。170℃で乾燥した時より、100℃で乾燥した時の方がむしろ均質な構造を呈している。これは高温乾燥の際、繊維が高温湿熱処理をうけるためであり、AN-MEA共重合体の場合にも同様の傾向を認めることができる。しかし図6および図8から明らかなようにいずれの場合も最終的には高温乾燥

Fig. 3 Changes of cross-section observed by phase microscope using paraffin as an immersion liquid during drying process.

Fig. 4 Changes of X-ray small angle scattering patterns during the drying process.

の方が緻密な繊維を与えている。AN-SAS共重合体試料のX線小角散乱像はかなり大きな散漫散乱を呈し、光学顕微鏡観察では比較的緻密均質にみえる低温(100℃)乾燥試料にもかなり多くのミクロボイドが存在していることを示している。また乾燥の進行とともに他のものと異なり小角散乱像が赤道線方向に伸びたように変形する。これは前報¹⁾で導入したミクロボイド変形度 D_s の増

Fig. 5 Changes of cross-section observed by phase microscope using paraffin as an immersion liquid during drying process.

Fig. 6 Changes of X-ray small angle scattering patterns during the drying process.

Fig. 7 Changes of cross-section observed by phase microscope using paraffin as an immersion liquid during drying process.

加に対応し、後で示す結晶配向度 F_X の変化と良い相関性をもっている。

次に電子顕微鏡観察により乾燥過程の微細構造の変化をさらに詳しく調べてみた。図9は図1の3つの構造に対応する電子顕微鏡観察結果であって、多孔フィブリル構造から遷移段階を経て完全緻密化するに至る過程が認められる。遷移段階の形態には初めに存在したフィブリルの構造単位がおぼろげに認められるものや消失寸前のマイクロボイドがかすかに観察されるものなどがある。また縦断切片像には海島構造が現われており、繊維軸方向に伸びた微細なボイドが観察される。この構造を有する

Fig. 8 Changes of X-ray small angle scattering patterns during the drying process.

Fig. 9 Electron micrographs showing the changes of cross-section in fine structures during drying process from uncollapsed(I) transitional to collapsed(V) states.

部分は肉眼でみた場合、一応緻密化しており透明である。唯一の光学顕微鏡的な目安は位相差顕微鏡観察に現われる Bright Contrast 性である。

図10は緻密化の進行過程を示す興味深い縦断切片電子顕微鏡像であり、写真の左側が外層部に相当する。そして外側から中心部に向かって前述の三つの構造が並んでいるものとみなすことができる。

さらに他の測定結果からこの緻密化過程における沈澱構造の変化について調べてみよう。

図11は凍結乾燥試料の水銀比重を水分率に対して図示したものであり、低水分率領域の変化を明確に示すため水分率は対数目盛でとった。図11から明らかなように未乾燥試料の水銀比重の値はポリマ組成により大巾に異なっているが、乾燥後において失透構造を呈するAN-MEA共重合体の100℃乾燥の場合を除くと、いずれの場合も乾燥の進行に伴ない(図11においては水分率の減少する方向)、水銀比重は増加し大体1.1~1.2の間の値に収れんしてゆく。興味深いのはAN-SAS共重合体の水銀比重の変化挙動であり、170℃の場合よりは100℃で乾燥した場合の方がかえって水銀比重は急速に増加し、水分の減少が始まるとすぐに1.1程度に達している。しかし170℃乾燥試料の方が高い比重値を示している。これらは先の図7および図8に示した位相差光顕観察結果あるいはX線小角散乱像の変化の様子とも良く一致している。AN-MEA共重合体の場合は乾燥前試料の緻密度が低く、高温乾燥によってのみ緻密化し、100℃乾燥の場合は水銀比重が0.6から0.8程度に増加するにすぎない。

Fig. 10 Longitudinal section observed by electron microscope. Area of left hand side corresponds to an outer zone of fiber and right hand side corresponds to an inner zone. Collapsing step is clearly visualized.

Fig. 11 Change of mercury density of fibers as a function of water content of fibers during the drying process.

Fig. 12 Change of toluene density of fibers as a function of water content of fibers during the drying process.

Fig. 13 Change of specific surface area of fibers as a function of water content of fibers during the drying process.

水銀置換比重がみかけの繊維の比重を示すのに対し、トルエン-四塩化炭素の混合液のように繊維内部まで浸入しうる液体を用いて測定した比重値は一般的にはフィブリルそのものの比重を反映するものである。乾燥の進行に伴うこのトルエン比重の変化はきわめて特異で、いずれの場合も水分率2～35%という比較的乾燥終了期間に近い領域でトルエン比重が極小値をとるという現象が認められる(図12)。このような現象はKnudsen²⁾も認めているが、これは比重液の浸入し得ない繊維外部から孤立したマイクロボイドができることを示唆しており、図9に示した遷移段階の中間的構造がこれに対応している。

この現象に関連して、窒素を吸着媒として測定した比表面積の測定結果(図13)をみると、乾燥の進行とともに表面積は減少してゆくが、注目すべきはP(AN-SAS)100℃乾燥の場合の挙動であり、乾燥が始まるとともに表面積は激減し、水分率が100%以上の時点ですでに数m²/gの表面積しか示さなくなる。そして水分率が40%程度まで減少したところでもはや測定にからない程に減少する。しかるに孤立したマイクロボイドの存在を反映するトルエン比重値の極小値は、この場合、水分率が4～5%付近に現われており、窒素吸着と比重液の浸入を支配する構造の大きさがかなり異なるようにみられる。

PAN, P(AN-MEA), P(AN-MEA-SAS)の乾燥前の表面積は若干異なっているが、乾燥温度170℃で処理した時、水分率と表面積の関係は水分率が50%付近からほとんど同一の曲線上にのっており、既述したようにこれらはいずれも類似の構造変化を経て緻密化することが示唆されている。失透構造となるP(AN-MEA)100℃乾燥の場合、乾燥終了後の試料は30m²/gの表面積を有している。

3.2 乾燥に伴う配向度、結晶粒子の大きさの変化

図14は $2\theta = 17^\circ$ の干渉ピークの半価巾から次式(1)を用いて計算した結晶粒子の乾燥に伴う変化の様子を示したものであるが、これから乾燥によって構造の緻密化が生じる場合には結晶粒子が成長するのに対し、失透構造となる場合には結晶粒子の成長がみられないことがわ

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

(ただし K :定数($=0.9$), λ : $C_u K_\alpha$ の波長($=1.542 \text{ \AA}$), θ :Braggの反射角($2\theta = 17^\circ$) β :半価巾)

かる。乾燥前の状態では結晶粒子の大きさはPAN>P(AN-MEA)>P(AN-MEA-SAS)>P(AN-SAS)であるが、170℃で乾燥した後ではいずれも

Fig. 14 Change of size of crystallite as a function of water content of fibers during drying process.

約45Åで大差がなくなっている。乾燥温度の低い場合には、P(AN-SAS)の例からもわかるように結晶粒子の成長は抑制される傾向にある。またすでに述べたが、失透構造となるP(AN-MEA) 100℃の場合には結晶粒子の成長はみられない。

つぎに結晶配向度 F_x の変化を調べてみると(図15)、P(AN-SAS)を除き、乾燥によって緻密化の生じる場合には最初 F_x は減少するが水分率が5~10%になった時点から今度は増加し始め、乾燥前の配向度とほとんど等しいかあるいは1~2%低い配向度まで回復する。失透化構造となるP(AN-MEA) 100℃乾燥の場合は F_x は減少する一方である。これらに対しP(AN-SAS)は逆に乾燥の進行とともに F_x が単調に増加し続け、 F_x が0.6から0.8まで増加する。いずれの場合も乾燥弛緩率は5%に設定してあるから、P(AN-SAS)の配向度がこのように大巾に増加するのは乾燥前の配向度が低く、しかも変形しやすい微細なフィブリル構造からなっているため、乾燥時の収縮の反作用として生ずる張力によってフィブリルが繊維軸方向に配列するためであろう。なおPAN、P(AN-MEA)、P(AN-MEA-SAS)などの場合に乾燥後期において一旦緩和した分子鎖の配向度が增加するのは減率乾燥期間に入ってから繊維温度が上昇するのに伴ない分子鎖の運動が活発となり、そこに体積収縮に基づく張力が作用するからであると考えられる。

3.3 緻密化の機構について

アクリル繊維の乾燥緻密化の機構としてDumbletonとBell³⁾は伸びきった分子鎖が元のヘリックス構造に戻ろうとする性質⁷⁾にあるという分子論的な仮説を提出している。もしこの考えが正しいとすれば著者の実験にお

Fig. 15 Change of degree of crystalline orientation as a function of water content of fibers during the drying process.

いて少なくとも配向度のより高いP(AN-MEA)の方が(AN-SAS)よりも緻密化され易いはずであるが、事実はこれに反しP(AN-SAS)は室温でもほとんど完全に緻密化して透明な繊維を与えるのに対し、PANあるいはP(AN-MEA)は緻密化しにくい。これらの事実から、彼等の考えを全て否定するものではないが、緻密化の推進力を沈澱構造とりわけマイクロボイドの密接に関係した毛管力⁹⁾に求めるのが妥当だと考えられる。すなわち半径 R の円柱状細孔に働らく毛管力 P は次式(2)によって与えられるから、(3)式³⁾から毛管半径 R を算出し、この半径 R がきわめて小さいことから仮に $\theta =$

$$P = \frac{2\sigma \cos \theta}{R \cdot g_c} \quad (2)$$

(σ :水の表面張力, θ :接触角, g_c :重量換算係数)

$$R = \frac{2(d_1 - d_2)}{A \cdot d_1 \cdot d_2} \quad (3)$$

(A :表面積, d_1 :トルエン比重, d_2 :水銀比重)

0として(2)式により毛管力を求めると表2のような結果が得られた。脱水されるに従い、これらの力は負圧として作用し、脱水された量だけの乾燥材料の体積収縮をひきおこそうとするが、マイクロボイドの大きいものはこの力が小さく緻密化されにくいのに対し、P(AN-SAS)のようにこの力が100kg-force/cm²にも及ぶものは前述したように室温でも十分緻密化する。なお緻密化には水分の存在が不可欠であり、凍結乾燥試料はそのままではいくら高温熱処理しても緻密化しないが、再度水分を与えてから乾燥すると容易に緻密化して透明繊維となる。図16はPANの5倍延伸系の凍結乾燥試料を100℃および170℃で30分間熱処理を行ない、その断面を光学顕微鏡で観察した結果である。(A)は未処

Table 2 Capillary-attraction force calculated from eq. (2) for samples before drying.

Sample	Surface area m ² /g	Mercury density g/cc	Toluene density g/cc	R °A	P kg-force/cm ²
PAN	71.6	0.578	1.1710	245	54.1
P(AN-SAS)	38.9	0.905	1.1810	133	99.7
P(AN-MEA)	45.4	0.598	1.1692	360	36.8
P(AN-MEA-SAS)	61.9	0.703	1.1771	185	71.7

(A)

(B)

(C)

Fig. 16 Micrograph of cross-section of freeze dried sample(A), the heat treated sample at 100°C(B) at 170°C(C). (PAN, ×5 stretched).

理, (B)は100℃熱処理, (C)は170℃熱処理を行なったものに相当する。図16から明らかなように緻密化は生じていない。水分を与えてから同様の熱処理を行なうと図3の乾燥終了後のものと同じ構造を与える。この事実も緻密化の機構が毛管力に求められるべきことを支持していると考えられる。

4. 総括

アクリル繊維の乾燥緻密化過程における繊維構造の変化を共重合体組成および繊維構造の種々異なる試料について調べた。また乾燥緻密化の機構として毛管力を推進力とする考えを提示した。この機構は得られた実験結果を良く説明する。得られた主な結果は次の通りである。

1) 乾燥緻密化の際の構造変化は繊維外周部から求心的に生じ、一般的には乾燥前の多孔フィブリル構造、孤立したマイクロボイドを有する中間構造を経て、完全緻密化構造へと移行する。これらの構造は位相差顕微鏡による断面観察においてDark→Bright→Dark Contrastなる変化としてとらえられる。

2) いずれの場合も乾燥終了近くの水分率が5～25%の領域でトルエン比重が極小値を示すという現象がみられるが、これは孤立したマイクロボイドのできていることを示唆している。

3) 重合体組成および繊維構造が異なると、その乾燥過程における構造変化も異なってくる。PANは高温乾燥しても完全緻密化するに至らず、内層部に不均質構造を残している。またP(AN-SAS)は低温乾燥した方が途中の構造はかえって緻密であるが、最終的には高温乾燥の方が緻密な構造を与える。P(AN-MEA)は低温乾燥では緻密化するに至らず失透構造となる。

4) 結晶配向度はPAN, P(AN-MEA), P(AN-MEA-SAS)などの場合には最初減少してゆき、乾燥後期において増加するという傾向を示すのに対し、P(AN-SAS)の場合には単調に増加するという特異な挙動を示す。結晶粒子の大きさは乾燥の進行に伴い増加する。

5) しかし、P(AN-MEA)を低温乾燥した時のよ

うに失透構造で終る場合、乾燥後期での結晶配向度の増加もみられず、結晶粒子の成長も認められない。

付記 本報告は第20回高分子討論会(1971)で発表した。有益な討論ならびに種々ご指摘をしていただきました京大工河合弘迪教授、桐栄良三教授に厚く感謝申し上げます。また種々有益な助言ならびに顕微鏡観察をしていただきました東レ株式会社加藤嵩一博士に厚く感謝します。

文 献

1) 寺田弘司; 織学誌, **28**, 504(1972)

- 2) J. P. Craig, J. P. Knudsen, V. F. Holland; *Textile Res. J.* **32**, 435(1962)
 - 3) J. H. Dumbleton, J. P. Bell; *J. Appl., Polymer Sci.*, **14**, 2402(1970)
 - 4) H. Takeda, Y. Nukushina; *Textile Res. J.*, **34**, 173(1964)
 - 5) 竹田弘, 渡辺正元; 織学誌, **19**, 713(1963)
 - 6) 吉田文武, 森芳郎; 詳論化学工学Ⅱ(朝倉書店) P 581(1967)
 - 7) W. R. Krigbaum, N. Tokita; *J. Polymer Sci.*, **43**, 467(1960)
-