(昭和47年7月4日受理)

ポリビニルアルコール繊維の湿式紡糸過程における 平衡論および速度論的検討*

ユニチカ株式会社中央研究所 川 上 博・三 好 明
村 野 放

STUDIES ON PHASE EQUILIBRIUM AND KINETICS IN WET-SPINNING PROCESSES OF POLYVINYL ALCOHOL FIBERS

By Hiroshi Kawakami, Akira Miyoshi and Itaru Murano
(Research and Development Center, Sakoshi, UNITIKA Co. Ltd.,
Akō City, Hyōgo Prefecture, Japan)

Wet-spinning processes of polyvinyl alcohol (PVA) fibers are studied in relations to the phase equilibrium and the composition of multi-component systems consisting of polymer, solvent and nonsolvent. The relation between the path of composition change along the spinning line and the structure of undrawn fibers, is discussed.

Water and dimethylsulfoxide were used as solvent; and sodium sulphate, caustic soda, also their mixture and methanol as a precipitating agents. Boric acid is added to one of spinning solutions as gelation agent.

The ratio W_S/W_N (W_S , is the weight of solvent transferred from fibers into spinning bath, and W_N , that of the nonsolvent transferred from the bath into fibers) determines the path of composition change, and is independent of the concentration of precipitating agent in the bath.

Initial moduls and temperature of the α a dispersion in plot of $\tan\delta$ for undrawn fibers decrease with increased W_S/W_N . It is pointed out that W_S/W_N affects the concentration of cross-links and the drawability of undrawn fibers.

(Received June 4, 1972)

1. 緒 言

溶融式紡糸法は高分子物質の熔融固化、また乾式紡糸は高分子溶液の濃縮固化の形式をとり、その取扱いはそれぞれ1成分系、2成分系でよく、比較的単純である。これに対し、湿式紡糸法は高分子溶液を非溶媒中に吐出して繊維を形成する方法であり、こうした各種の組合わせによる多成分系の繊維形成条件に対応して種々異なった繊維構造を発現し、それに伴って繊維物性も相異なることになる¹⁾。複雑な湿式紡糸の機構を理論的かつ系統的に解析するには、A. Ziabicki²⁾が指摘しているように、高分子、溶媒、非溶媒の多成分の相平衡および速度過程の検討をおこなう必要がある。

ポリビニルアルコール(PVA)繊維は、湿式、乾式

あるいは半溶融式紡糸法などの方法によって形成される。さらに、湿式紡糸法においてはいくつかの溶媒、非溶媒が採用ないし提案されており^{3~6)}、各凝固方法によって得られる繊維の特性は、配向、結晶化の程度によって異なるが、基本的にはPVA溶液が紡糸浴中で固化する際の相転移において発生する二次構造によって決定されるものと思われる。PVAの湿式紡糸を、相分離の問題として平衡論および速度論の立場から検討した報告は少ない。長井⁷⁾は稀薄凝固液中にPVA水溶液を滴下振とうし、白濁を生ずる凝固液の最小濃度を求め、その逆数を凝固剤の凝析力と定義した。これは紡糸液よりかなり低いPVA濃度の溶液について、3成分系の双交点線上の1点を求めたものと解釈される。凝固浴による脱 β 速度に関しては、セロファン筒の中にPVA水溶液を入れてモデル的に脱水速度を求めた中保ら⁸⁾の報告がある。著者らはPVAの各種湿式紡糸を、PVA、溶媒、非溶媒からなる多成分系の相平衡の問題として取扱い、発現する未延伸構造と関連して系統的に説明し得る結果を得たの

*この報文を「ポリビニルアルコール繊維の湿式紡糸過程と繊維構造(第1報)、Wet-Spinning Processes of Polyvinyl Alcohol Fibers and Their Structure (Part I)」とする。

で報告する。

2. 実 験

2.1 紡 糸

実験に供した PVA は、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを用い、重合温度 60℃、重合率 70% のメタノール溶液重合 PVAc を常法によりアルカリケン化したものである。PVA の粘度平均重合度 $\bar{P}_A$ は 1700、過ヨウ素酸消費量測定法⁹⁾による 1,2-グリコール結合量は 1.63 モル% であり、タクティシティ、インデックス D 916/D 849¹⁰⁾ は 0.38 であった。

上述の PVA について、水およびジメチルスルフォキシド (DMSO) を溶媒として、90℃、15% の溶液を調製し、紡糸液とした。

水を溶媒とした紡糸液について、ぼう硝水溶液で凝固する系 (G)、か性ソーダ水溶液で凝固する系 (C)、ぼう硝とか性ソーダの混合液で凝固する系 (G/C) および紡糸液中にゲル化剤としてほう酸を 1% / PVA 添加しアルカリ性のぼう硝水溶液で凝固する系 (B) で、紡糸浴中の凝固剤の濃度を変えて紡糸をおこなった。また、DMSO を溶媒とした紡糸原液については、メタノールで凝固する系 (M) で紡糸した。紡糸の各詳細条件を一括して表 1 に示す。

紡糸は、図 1 に示すような小型紡糸装置を用いておこなった。ノズル径は 32 mm、孔数 250、孔径 (D) 0.12 mm、管長 (L) 0.12 mm であり、 L/D は 1 である。ノズル 1 孔から吐出される紡糸液の量 (Q) を 0.028 cc/min に統一した。ノズル孔における紡糸液の平均速度 (V_0) は、(1) 式から 249 cm/min と求まる。

$$V_0 = Q / (\pi/4) D^2 \quad (1)$$

1st ゴデット速度 (V_1) を 200 cm/min とし、所定時

Fig. 1 Apparatus for wet-spinning PVA.

間紡糸浴を通過した糸条を巻取り、表面に付着した凝固液を拭き取り、糸条の分析に供した。 $V_0/V_1 = 0.8$ である。

2.2 双交曲線

各紡糸方法 (表 1) と対応させて、40℃ に保ったぼう硝浴 (G 系)、アルカリ性ぼう硝浴 (B 系) および 30℃ に保ったか性ソーダ浴 (C 系)、ぼう硝、か性ソーダ混合浴 (G/C 系)、メタノール浴 (M 系) について、凝固剤濃度を 0.2~100% とし、それに紡糸浴温度と同一温度、30℃ あるいは 40℃ の 0.2~40% PVA 溶液とを混合し、振とうして白濁する点を見出して双交曲線を求めた。

2.3 組成変化経路

各紡糸過程において、所定時間紡糸浴を通過した糸条を巻取り、表面に付着した凝固液を拭き取り、糸条の組成分析を行なって組成変化の経路を吐出液中溶媒の紡糸浴への浸入重量 (W_S) と紡糸液中凝固剤の吐出流への浸入重量 (W_N) との比、 W_S/W_N で示した。

G 系については、紡糸繊維を所定量の水で溶解し、ぼう硝をロジノン酸ナトリウムを指示薬として塩化バリウ

Table 1 Spinning conditions

Spinning NO	Spinning solution		Gelation agent	Spinning bath		Temperature ℃
	Solvent	Polymer conc. wt %		Precipitating agent	Conc. g/l	
G-1	water	15	—	Na ₂ SO ₄	420	40
G-2	"	"	—	"	350	"
G-3	"	"	—	"	300	"
C-1	water	15	—	NaOH	600	30
C-2	"	"	—	"	500	"
C-3	"	"	—	"	350	"
C-4	"	"	—	"	250	"
G/C-1	water	15	—	Na ₂ SO ₄ /NaOH	320/90	30
G/C-2	"	"	—	"	210/180	"
G/C-3	"	"	—	"	100/260	"
B	water	15	H ₃ BO ₃	Na ₂ SO ₄ /NaOH	370/10	40
M	DMSO	15	—	MeOH	—	30

ムで滴定し、次に120℃下に一夜乾燥してその乾燥重量より先の滴定で生じた硫酸バリウム、塩化ナトリウムの理論量を減じたものをPVA量とする。また水の重量も上記の結果から求めることができる。C系は、か性ソーダをメチルオレンジを指示薬として硫酸で滴定した。G/C系においては、か性ソーダを硫酸で滴定した後、ぼう硝を塩化バリウムで滴定しその値からか性ソーダの滴定により生じたぼう硝の理論量を差引き、求めるぼう硝量とした。混合系における W_N は、ぼう硝とか性ソーダの総量とした。B系の分析は、G/C系のそれに準ずる。M系のDMSO、メタノールの分析はガスクロマトグラフにより求めた。

2.4. モジュラス

定伸伸長型引張試験機、テンシロンI型（東洋測器製）による荷重伸長曲線から初期弾性率を求めた。引張速度100%/minである（測定雰囲気20℃、RH65%）。

$\tan \delta$ は強制振動型動的粘弾性測定装置、ジュニアスペクトロメータ（岩本製作所製）を用いて測定した。初期張力0.2 g/D、周波数100 cps、動歪0.06%である。昇温速度は1℃/minとした。

3. 結果と考察

3.1 紡糸過程における相平衡と組成変化経路

PVAの湿式紡糸の現象を、高分子(P)、溶媒(S)、非溶媒(N)の3成分の相平衡および速度過程との関連においてとらえる場合、これを図2に示すような相平衡および組成変化図で表わすことにする。紡糸液(SS)は紡糸浴に吐出され、時間の経過と共に糸条組成を変化しながら双交曲線を通して相分離し、固化する。この場合、紡糸法の相異によって異なった経路をたどる。組成変化の経路を、吐出流中溶媒の紡糸浴へのPVA単位重量当り流出重量(W_S)と紡糸浴中の凝固剤の吐出流への浸入重量(W_N)との比 W_S/W_N で示すことにする。 $W_S/W_N = 0.1, 1, 2, 3, 5, 10, 50$ の経路を図2に示した。

水およびDMSOを溶媒としたPVA濃度15%の紡糸液を40℃で放置したときの落球粘度(1/8 inch 鋼球20 cm落下秒数)は、図3のように、初期においてはほぼ同一値を示すが、時間の経過とともに水を溶媒とした紡糸液の粘度は上昇し、DMSOのそれは変らない。このゲル化挙動の差異は、相平衡および速度過程に影響を与えるものと思われる。

紡糸糸条の3成分組成の紡糸浴中通過時間ともなう変化を、420 g/l ぼう硝水溶液および350 g/l か性ソーダ水溶液を紡糸浴とした紡糸G-1, C-3を例として図4, 5に示した。糸条の浴中通過時間と W_S/W_N の関係は図6に示すようであり、浴中通過時間によって

Fig. 2 Composition changes in three-component system consisted of solvent(S), nonsolvent(N) and PVA.

Dotted lines, paths of composition change; ss, spinning solution.

Fig. 3 Isothermal change of viscosity of 15% PVA solution at initial stage of gelation. $T = 40^\circ\text{C}$

W_S/W_N は若干変化するようである。特に、G-1においてはスキン、コアの二相構造の形成および円からまが玉状への断面形態変化をとともうので、短時間領域ではこの点の配慮が必要であろう。しかし W_S/W_N は紡糸系によって顕著に相異なるので、各時間の W_S/W_N の平均値をそれぞれの紡糸系の W_S/W_N として代表しても差つかえないと思われる。

ぼう硝濃度を300~420 g/lに変えた40℃のぼう硝水溶液を紡糸浴とするG系について、双交曲線および

Fig. 4 Composition distributions of water, sodium sulphate and PVA along the spinning bath (G-1).

Fig. 5 Composition distributions of water, caustic soda and PVA along the bath (C-3).

組成変化の経路を求めた結果を図7に示す。双交曲線より上の領域すなわち3成分が均一な相の溶液となる領域は極めて狭く、相分離が起き易いことがわかる。この系においては、浴中通過時間の増大とともに脱水が急速に進み、PVA濃度が増加し、凝固剤の糸条への拡散速度

Fig. 6 W_S/W_N vs. the time in spinning bath (G-1, C-3).

は比較的遅い。組成変化の経路は、紡糸浴中のぼう硝濃度に依存せずほぼ同一経路をたどり、 W_S/W_N は平均6.7となる。

か性ソーダを凝固剤としたC系の双交曲線および組成変化の経路を図8に示す。C系の双交曲線より上の領域は、G系のそれより広い。C系においても、G系同様、紡糸浴中のか性ソーダ濃度に依存せず同一経路をたどる。 $W_S/W_N=1.0$ であり、PVA濃度一定で糸条中の溶媒と紡糸浴中の凝固剤の拡散速度が同一の典型的なゲル化紡糸の系である。

ぼう硝とか性ソーダの混合水溶液を紡糸浴とするG/C系についてみると、双交曲線はG系とC系の双交曲線の間に混合比率に対して順序よく位置し、組成変化経路はぼう硝に対するか性ソーダ重量比の減少にともない $W_S/W_N=2.1, 2.8, 6.2$ となる(図9)。

紡糸液中にぼう酸を添加してアルカリ性のぼう硝浴で紡糸するB系は、C系よりさらに W_S/W_N の大きい組成変化経路をたどる。 $W_S/W_N=9.2$ である(図10)。この系は、紡糸液中のぼう酸が紡糸浴中のアルカリによってPVAの分子間に架橋を形成するものであるが、 W_S/W_N は凝固剤すなわちぼう硝に加えてゲル化剤の影響を受けるものと思われる。

DMSOを溶媒としてメタノールを紡糸浴とするM系においては、双交曲線より上の領域はC系とくらべてさらに広く、 $W_S/W_N=3.2$ と小さい(図11)。

以上のように、PVAについて各種の湿式紡糸法で紡糸した場合、 W_S/W_N は凝固剤が同一で紡糸浴温度が一定であれば、凝固剤濃度に依存せずそれぞれほぼ一定値を示すことがわかる。

Fig. 7 Phase equilibrium and composition change in three-component system (G) consisted of water, sodium sulphate and PVA.

Fig. 8 Phase equilibrium and composition change in three-component system (C) consisted of water, caustic soda and PVA.

3.2 紡糸過程における組成変化経路と発生構造

次に、紡糸における W_S/W_N と発生する糸条の二次構造との関係について検討する。 W_S/W_N の種々異なる紡糸法で得られた末延伸糸の初期弾性率、 α_d 吸収¹¹⁾の温度および最高延伸度を表2に示した。測定に供した末延伸糸は、凝固剤およびゲル化剤を洗じよう除去し乾燥した試料である。

糸条の固化過程において、PVA分子鎖の分子間結合ないし位相幾何学的なからみ合からなる網状構造の架橋

Fig. 9 Phase equilibrium and composition change in three-component system (G/C) consisted of water, sodium sulphate and caustic soda mixture and PVA.

Fig. 10 Phase equilibrium and composition change in three-component system (B) consisted of water, sodium sulphate and PVA. Boric acid is added to spinning solution.

濃度を考え、この評価としてゴム状弾性の理論による初期弾力性率 E_0 をとりあげる。初期弾力性率 E_0 は、(2)式のように分子鎖の網目数 ν の関数として示される¹²⁾。

$$E_0 = 3\nu kT \quad (2)$$

ここに、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。図12に示すように、初期弾力性率は、B系を例外として、 W_S/W_N が小さいほど小さい。従って、 W_S/W_N が小さ

Fig. 11 Phase equilibrium and composition change in three component system (M) consisting of DMSO, MeOH and PVA.

Table 2 Initial modulus, temperature of α_a dispersion in prot $\tan \delta$ and draw ability of undrawn PVA fibers prepared with various paths of composition change (W_S/W_N).

Sample NO	W_S/W_N	E_0 kg/mm ²	Temp. of α_a °C	max. draw-ratio
G-1	6.7	159	61	13.4
C-3	1.0	104	53	18.6
G/C-1	6.2	152	60	13.7
G/C-2	2.8	121	56	17.5
G/C-3	2.2	108	53	17.8
M	3.2	118	54	16.0
B	9.2	126	54	20.2

いほど発生する網目数は小さいことになる。

さらに、同一糸条の動的粘弾性を測定し、 α_a 吸収の温度を求めた結果、 α_a 吸収の温度は B 系を例外として W_S/W_N が小さいほど低くなることがわかった。このことは、 W_S/W_N が小さいほど、非晶鎖が動き易いことを意味している。 α_a 吸収の温度の W_S/W_N 依存性は、さきに述べた W_S/W_N と初期弾性率の関係を支持する。 B 系の W_S/W_N が大きにもかかわらず、初期弾性率が小さく、 α_a 吸収の温度が低い理由は次のように考えることができる。この系は、紡糸時に形成されるほう酸架橋による立体障害のため PVA 分子鎖そのもののからみあいはいは小さく、糸条からほう酸を除去するとからみ合いの小さい構造をとるものと推定される。

上記の発生二次構造の推定は、糸条の延伸性からも立証される。すなわち、未延伸糸を 4 倍の紡糸延伸をほど

Fig. 12 Modulus, temperature of α_a and maximum draw ratio of undrawn PVA fibers vs composition change in spinning, W_S/W_N .

こした後 225°C で熱延伸した時の最高全延伸度（紡糸延伸度 $\times$ 熱延伸度）は、未延伸糸の初期弾性率が小さく α_a 吸収の温度が低いほど大きい。これは未延伸糸の架橋濃度が臨界濃度以上になっていて、架橋濃度が低いほど高度に延伸が可能であることを示唆している。

4. 総 括

PVA の各種の湿式紡糸過程を PVA、溶媒、非溶媒からなる多成分系の相平衡の問題として取扱い、発現する二次構造と関連して検討した。

水を溶媒とした紡糸液について、ぼう硝水溶液 (G)、か性ソーダ水溶液 (C) およびその混合水溶液 (G/C) で凝固する系、紡糸液中にゲル化剤としてほう酸を添加してアルカリ性のぼう硝水溶液で凝固する系 (B) で紡糸した。DMSO を溶媒とした紡糸液については、メタノールで凝固する系 (M) で紡糸した。各紡糸系と対応して 3 成分系の相平衡図を求め、3 成分が均一溶液となる領域は M , C , G/C , G , B の順に狭くなることがわかった。組成変化の経路を吐出流中溶媒の紡糸浴への PVA 当り溶出重量 (W_S) と紡糸浴中凝固剤の吐出流への浸入重量 (W_N) との比 W_S/W_N で示すと、 C , M , G , B 系の順に大きくなり、 G/C 系の W_S/W_N は混合率に対応して G 系と C 系の W_S/W_N の間に順序よく位置する。

W_S/W_N は、紡糸浴中の凝固剤濃度に依存しない。

W_S/W_N が小さいほど得られる未延伸系の初期弾性率および $\tan \delta$ プロットにおける α_d 吸収の温度は低く、発生する二次構造は架橋濃度が小さいものと推定される。架橋濃度の低い糸条の延伸性は高い。B系の挙動は、ほう酸架橋による立体障害によりPVA分子鎖のからみ合が小さくなることから説明できる。

付記；本研究にあたり、種々ご討論していただいた京都大学工学部中島章夫教授に感謝いたします。本報告は繊維学会昭和46年春期研究発表会で講演した。

文 献

- 1) 川上博, 川嶋憲治, 三好明; 繊維学誌, **24**, 24 (1968)
 - 2) A. Ziabicki; 繊維学誌, **26**, 156 (1970)
 - 3) 桜田一郎, 李升基, 川上博, 日特公, 昭和16-818
 - 4) 川上博, 佐藤英史; 繊維学誌, **18**, 183 (1962)
 - 5) 荒川洵; 繊維学誌, **16**, 849, 946 (1960),
ibid., **17**, 316 (1961)
 - 6) 松林寛治, 瀬川博之; 日特公, 昭43-16675
 - 7) 長井栄一; 化繊講演集 **5**, 5 (1940)
 - 8) 中保治郎, 坪井清; “繊維の形成と構造の発現 II” (化学増刊45) 111 (1970)
 - 9) 桜田一郎, 高橋儀作; 化繊講演集, **14**, 37 (1957)
 - 10) K. Fjii; *Makromol. Reviews*, **5**, 431 (1971)
 - 11) 永井明彦, 高柳素夫; 工化, **68**, 836 (1965)
 - 12) 久保亮五; “ゴム弾性” (河出書房) 8 (1952)
-