(昭和47年11月2日受理)

アクリル繊維の凝固過程における拡散現象〔Ⅱ〕 拡散現象と形成された沈殿構造との関係*

東レ株式会社繊維研究所 寺田 弘 司**

DIFFUSION DURING THE COAGULATION PROCESS OF WET SPINNING OF ACRYLIC FIBERS (II) RELATION BETWEEN THE MUTUAL DIFFUSION IN FILAMENT AND THE FORMED STRUCTURE

By Koji Terada

(Fibers & Fabrics Labs., Toray Industries, Inc., Tsutsui,
Masaki, Iyo-gun, Ehime Prefecture, Japan)

Using the equations reported in the previous paper, the diffusion coefficients of solvent (DMSO) and coagulant (water) in filament during the coagulation process were calculated, and the effect of various spinning conditions on diffusion coefficients were studied and the relation between the diffusion coefficients and the formed structure were found. The obtained results are as follows:

(1) Factors such as solid content in dope, temperature of coagulation bath and take-up speed of filament effect more strongly on diffusion coefficients than bulb stretch ratio. Apparent activation energies of diffusion are 4.72 Kcal/mol for DMSO and 4.20 Kcal/mol for water.

(2) The diffusion coefficients of both DMSO and water show the minimum value at the bath content of 55% DMSO, where the volume porosity of as-spun fibers has the minimum value. This diffusional interchange explains the dependence of volume porosity on the bath content. This phenomenon is considered to be caused by the formation of complex of one DMSO molecule and two water molecules, and the subsequent increase in viscosity of the liquid bath. In the bath content of about 55% DMSO, the complexes are considered to diffuse as coagulants into fibers more predominantly than water, while DMSO molecules diffuse out of fibers.

(3) As the diffusion velocity becomes high, the fibers formed become porous and the fibrils and voids in the fiber become larger. This tendency is observed not only in DMSO-water spinning system, but also in ordinary wet spinning systems of acrylic fibers.

1. 緒 言

ジメチルスルホキシド (DMSO) - 水系紡糸にはこの極性の強い溶媒に起因して興味ある現象が認められる。すなわち凝固浴の溶媒濃度が 55 ~ 60 % の範囲において体積空孔率が最も小さな値をとる¹⁾。ジメチルホルムアミド (DMF) あるいはジメチルアセトアミド (DMA) などの場合にはこのような現象は認められていない^{2, 3)}。DMSO, DMF, DMA などの比較的良く似た有機溶媒間でも、これらを紡糸溶媒として用いた時形成されてく

る凝固糸条の沈殿構造がかなり異なっていることが知られている^{4, 5)}。ロダンソーダ水溶液、硝酸水溶液などを用いた場合には形成される凝固糸条の構造は前記のものとはさらに顕著に異なってくる^{6, 7)}。しかしながら、DMSO という一つの溶媒を用いた湿式紡糸の場合においても、あるいは溶媒を種々変更したような場合においても形成されてくる凝固糸条の沈殿構造と凝固時の糸条中の相互拡散現象との間には密接な関係のあることが予想される。そこで著者は凝固時の糸条中における溶媒および沈殿剤の拡散係数を求めるとともに、各種方法で形成された微細構造の特性化を行ない両者の関係を明らかにしようとした。

2. 実験方法

2.1 使用重合体・溶媒および紡糸原液

重合体としては表1に示すものを使用した。重合体の調整方法は前報と同じである。溶媒としてはDMSOを

*この報文を「アクリル繊維の構造形成に関する研究 (第5報), Studies on the structure formation of acrylic fibers (part 5)」とする。

** Present address: 大津市園山3丁目 東レ開発研究所 Pioneering Research & Development Labs., Toray Industries, Inc. 3-chome, Sonoyama, Ōtsu City, Shiga Prefecture, Japan.

主として用いたが、これ以外にDMF, DMA, ロダソナーダ水溶液も使用した。DMSOを溶媒に用いた実験においては紡糸原液濃度を5.0~22.5%の範囲内で変更した。他方、各種溶媒の比較実験においてはP(AN-MEA-SAS)の20%溶液を調製して紡糸原液として使用した。

2.2 紡糸条件

溶媒にDMSOを重合体としてPANを用いて各種紡糸条件の影響を調べた場合の紡糸条件を表2に、また重合体としてP(AN-MEA-SAS)およびP(AN-MEA-SSS)を用いて凝固浴組成の影響について調べた場合の紡糸条件を表3に示す。そしてまた各種溶媒の比較実験の場合には表4に示す条件で紡糸を行なった。

Table. 1 Composition and intrinsic viscosity of polymers

Composition(mol %)	$[\eta]_{25^\circ\text{C}}^{\text{DMF}}$
AN(100)	1.512
AN(94.5)-MEA(5.0)-SSS(0.5)	1.330
AN(94.5)-MEA(5.0)-SAS(0.5)	1.320

AN: Acrylonitrile, MEA: Methyl Acrylate
SSS: Styrene Sulfonate
SAS: Allyl Sulfonate

Table. 2 Spinning conditions

Spinneret	mm ϕ ×Holes	0.08×100,	0.10×100,	0.12×100
Coagulation bath Temperature	℃	10, 30, 50		
Composition	DMSO wt %	0, 25, 55, 75		
Take up speed	m/min	5		

Table. 3 Spinning conditions

Spinneret	mm ϕ ×Holes	0.13×60
Coagulation bath Temperature	℃	20
Composition	DMSO wt %	0, 25, 55, 75
Take up speed	m/min	7
Dope flow rate	g/min	17.5
Residence time	sec	0.5

Table. 4 Spinning conditions in the case of comparing various solvents.

Solvent	DMSO, DMF, DMA	NaSCN aq.
Spinneret (mm ϕ ×Holes)	0.12×100	0.12×100
Coagulation bath Temperature (℃)	20	5
Composition (wt %)	55	10
Take up speed (m/min)	5	5

2.3 拡散係数の測定

溶媒にDMSOを用いた実験の場合には糸条中の残存溶媒量を紫外吸収法によって測定するとともに、光学顕微鏡を用いて断面を観察し最大半径と最小半径の平均値($n=10$)から糸条半径を求めた。そして前報に示した(1)および(2)式を用いて各々溶媒および沈殿剤のみかけの拡散係数を算出した。

$$\frac{M_t^{L, \text{OUT}}}{M_\infty^{L, \text{OUT}}} = 1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D^L t / R^2} \quad (1)$$

$$\frac{M_t^F}{M_\infty^F} = 1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D^F t / R^2} \quad (2)$$

ただし $M_t^{L, \text{OUT}}$: 紡糸後 t 時間までの間に糸条外へ拡散した溶媒量, $M_\infty^{L, \text{OUT}}$: 紡糸後拡散平衡に達するまでの間に糸条外へ拡散した溶媒量, M_t^F : 紡糸後 t 時間までの間に糸条中へ拡散した沈殿剤の量, M_∞^F : 紡糸後拡散平衡に達するまでの間に糸条中へ拡散した沈殿剤の量, D^L : 溶媒の拡散係数, D^F : 沈殿剤の拡散係数, R : 糸条半径, t : 時間, λ_n : 0 次のBessel函数 $J_0(\lambda_n) = 0$ の正根。

溶媒比較実験の場合には、Hermans⁹⁾あるいはGröbe⁹⁾らの方法に準じ、顕微鏡下2枚のガラス板の間に原液を挿入し、沈殿剤(水)を接触させた時生じる境界線の厚み(ξ)の初期移動速度($\xi/\sqrt{t}$)から $\xi^2/4t$ を計算し、沈殿剤のみかけの拡散係数とした¹¹⁾。なおこの境界線移動を伴う拡散現象については別報でくわしく報告する予定である。

2.4 体積空孔率¹⁾の測定

銅板法により凝固糸条の断面切片を作成し、光学顕微鏡を用いて断面観察を行ないできるだけ正確に断面積 S_0 を測定した。測定数は20個である。他方、重合体比重 d を1.18として重合体基準断面積 S_p を求め、次式により体積空孔率(Volume Porosity, V. P.)を算出した。

$$\text{V. P.} = \frac{S_0}{S_p} - 1 \quad (3)$$

$$S_p = \frac{Q \cdot C_s}{n \cdot v \cdot d} \quad (4)$$

ただし Q : 吐出量, C_s : 原液濃度, n : 口金孔径, v : 紡糸速度, d : 重合体比重である。

2.5 みかけ比重の測定

紡糸直後の膨潤状態の凝固糸のみかけ比重 d_2^w を先に求めた体積空隙率をもとに計算した。すなわち d_2^w は次式で与えられる。

$$d_2^w = \frac{S_p}{S_0} \times d \\ = \frac{1}{V \cdot P \cdot 1} \times d \quad (5)$$

また膨潤状態の凝固糸を水洗後、液体窒素中に投入し凍結させ、しかる後低温に保ったまま長時間かけて乾燥するいわゆる凍結乾燥を施した試料について水銀置換法によるみかけ比重（以後水銀比重と称す） d_2 を測定した⁶⁾。

2.6 表面積の測定

凍結乾燥試料について表面積の測定を行なった。装置には柴田式迅速表面積測定装置 SA-1000 を用いた。吸着媒には窒素を用い、液体窒素温度で測定を行なった。なお本方法と BET 多点測定法¹⁰⁾ との比較を行なったが、両者の結果は良好な一致を示した。

2.7 沈殿構造の特性化

Craig⁹⁾ の導入した円柱状のフィブリルとマイクロポイドを仮定した次の計算式を用いて、フィブリル平均半径 R_f^* 、ポイド平均半径 R_o^* を計算した。

$$R_f = \frac{2}{A \cdot d_1} \quad (6)$$

$$R_o = \frac{2(d_1 - d_2^w)}{A \cdot d_1 \cdot d_2^w} \quad (7)$$

2.8 顕微鏡観察

凍結乾燥試料について位相差光学顕微鏡観察および電子顕微鏡観察を行なった。後者の場合、試料をメタクリル樹脂で包埋後、ウルトラミクロトームで切断して超薄切片を作成し、この超薄切片から包埋樹脂を除去後、 $P_t - P_d$ シャドウイングを施し観察を行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 紡糸条件の拡散現象に及ぼす影響

原液濃度、凝固浴組成・温度、紡糸速度、口金孔径などの紡糸条件が凝固過程における溶媒と沈殿剤の拡散現象に及ぼす影響を調べた。重合体としては PAN を用いて DMSO-水系紡糸を行なった実験結果を表 5 にまと

めて示した。なお表中の拡散係数は凝固時間 0.5 秒と 1.0 秒における測定値の平均である。

図 1 に示した原液濃度と拡散係数の関係から明らかに、原液濃度が低くなるに従い拡散係数は著しく増加する。凝固浴と接触して糸条体らしきものを形成する最低の原液濃度である 5% の場合、溶媒の拡散係数は $37.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、水の拡散係数は $21.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ にも及んでいる。竹田¹¹⁾、Gröbe¹²⁾ も約 10~20% の範囲で原液濃度の拡散係数に及ぼす影響を調べ、同様の結果を得ている。

つぎにアクリル繊維の DMSO-水系紡糸における一つの特徴的な現象である凝固糸条の体積空隙率が凝固浴組成 55% 近傍において極小値をとることと関連して、凝固浴組成が拡散挙動に及ぼす影響を調べた。なおこのような現象は DMSO に類似した有機溶媒である DMF や DMA を用いた場合にはみられない DMSO-水系紡糸に特有な現象であると思われる。図 2 は重合体に PAN を用いた場合の凝固浴組成が DMSO および水の拡散係数に及ぼす影響を示すものである。表 5 から明らかに DMSO 濃度 55% において体積空隙率は極小値をとるが、これに対応して D^L , D^F も 55% に極小値を有している。すなわち拡散係数と形成された凝固糸条の体積空隙率との間に明瞭な相関関係が認められ、DMSO と水の拡散速度が 55% 近傍で最もおそくなるため、最も緻密な凝固糸条が形成されると考えられる。そしてまた溶媒の拡散係数 D^L と沈殿剤の拡散係数 D^F の比 (D^L/D^F) をとると凝固浴組成 55% においてこの比は極大

Fig. 1 Relation between diffusion coefficients of DMSO or water and the solid content in dope (PAN).

* : Craig⁹⁾ の表示では R_p , R_o であるが、 $d_1 = 1.18$ といったことおよび d_2 として d_2^w を採用したことをはっきりと区別する意味で R_f , R_o と表示した。

Table. 5

No.	Solid Content in Dope %	Coagulation		Take up speed m/min	Radius of capillary mm ϕ	As-spun fiber			Freeze dried fiber			R_f ° A	R_o ° A	Diffusion coefficient (10^{-6} cm ² /sec)		
		Conc. %	Temp. °C			Radius 10 ⁻³ cm	V. P.	d_2^w	V. P.	d_2	Surface area m ² /g			DMSO	Water	
PAN-1	1	18.0	55	10	5	0.10	4.62	2.05	0.387	1.512	0.437	63.0	269	551	8.82	1.59
	2	18.0	55	30	5	0.10	4.29	1.87	0.411	1.267	0.484	65.0	261	488	8.95	2.02
	3	18.0	55	30	10	0.10	5.01	1.95	0.400	1.248	0.473	53.9	314	613	11.70	2.00
	4	18.0	55	30	15	0.10	5.11	2.09	0.382	1.507	0.434	52.9	321	669	14.50	4.23
	5	18.0	55	30	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	18.0	55	30	5	0.08	4.26	1.77	0.426	1.118	0.494	55.2	307	543	9.92	2.68
	7	18.0	55	30	5	0.12	4.22	1.81	0.420	1.183	0.478	57.4	295	534	9.32	1.52
	8	18.0	55	50	5	0.10	4.56	1.85	0.414	1.503	0.434	71.9	236	436	11.46	3.05
	9	18.0	0	30	5	0.10	5.60	2.66	0.322	2.548	0.308	83.4	203	542	8.87	3.85
	10	18.0	25	30	5	0.10	5.14	2.43	0.344	2.209	0.322	70.0	242	588	9.41	3.78
	11	18.0	75	30	5	0.10	4.87	2.05	0.387	1.639	0.420	63.6	267	546	16.61	5.45
	12	18.0	55	50	10	0.10	4.68	1.94	0.401	1.513	0.439	46.4	365	709	13.17	4.32
	13	18.0	55	50	15	0.10	5.10	2.19	0.370	1.742	0.395	47.7	355	778	12.05	5.02
	14	18.0	55	50	20	0.10	5.17	2.29	0.359	1.832	0.372	47.3	358	820	20.63	6.25
PAN-C-1	1	5.0	55	30	5	0.10	8.23	12.18	0.090	—	0.153	51.2	331	4009	37.33	21.17
	2	7.5	55	30	5	0.10	6.57	7.79	0.134	—	0.178	42.9	394	3084	20.63	10.64
	3	10	55	30	5	0.08	5.25	5.08	0.194	—	0.211	48.1	352	1791	16.65	8.85
	4	15	55	30	5	0.08	4.74	2.53	0.334	—	0.294	55.3	306	776	11.33	2.84
	5	20	55	30	5	0.08	3.85	1.59	0.456	—	0.459	56.8	298	474	7.36	1.84
	6	22.5	55	30	5	0.08	3.58	1.58	0.457	—	0.484	56.0	302	479	6.05	1.89

Fig. 2 Effect of coagulation bath content on diffusion coefficients of DMSO or water (PAN).

値を示しており、この浴組成において糸条外への溶媒の拡散量が糸条中への水の拡散量より特に多くなっていることを示している。そしてこれは体積空隙率がここで極小値をとる現象を良く説明している。

P(AN-MEA-SSS)およびP(AN-MEA-SAS)を用いてDMSO-水系紡糸を行なった場合の凝固浴組成と体積空隙率および D^L 、 D^F との関係を図3および図4に各々示した。この場合も先に述べたのと同じ傾向がみとめられる。

なおこれらの現象に対し若干分子論的な立場から検討を加えてみる。DMSOは良く知られているように極性の強い溶媒であり、水と混合すると多量の熱を発生する¹³⁾ことから推定されるように、水との会合力がきわめて強い。そしてIRあるいはNMRスペクトルの測定結果によるとDMSOと水との間には水素結合が存在しており^{14~16)}、粘度測定からDMSO 1分子と水 2分子がコンプレックスを形成していることが認められる^{16, 17)}。Tommila¹⁸⁾はこのコンプレックスに対し次のような構造を与えている。

そしてさらに速度論的な研究の結果によるとDMSO分子

Fig. 3 Effect of coagulation bath content on diffusion coefficients of DMSO or water and volume porosity of as-spun fibers (P(AN-MEA-SSS)).

Fig. 4 Effect of coagulation bath content on diffusion coefficients of DMSO or water and volume porosity of as-spun fibers (P(AN-MEA-SAS)).

と水分子との間の結合力は水分子同志の結合より強いことが見出されている^{19, 20)} 図5はDMSO-水混合系の粘度の測定結果¹⁹⁾であるが、DMSO 1molと水2molの混合比に相当する組成(68.4 wt%)において粘度が極大値を示している。混合系の粘度が極大を示すということは同時にこの組成において、これら2成分の拡散係数が最も小さくなることを意味している。換言するとこの組成では分子の易動度が低くなっている。これらのことからDMSOと水との相互拡散は単に次に示す(I)の型式だけでおこるのではなく(II)の型式の相互拡散も存在することが推定される。

体積空孔率が極小値をとる55~60%の凝固浴組成はDMSO 1分子と水2分子の混合系に厳密に対応するものではないが、これ以外に口金ばなれの際の粘弾性的効果あるいは重合体に対する膨潤効果などが組みあわさって55%近傍において極小の体積空孔率を与えるものと考えられる。なお凝固浴組成が55%近傍においてはほとんどの水分子がDMSOとコンプレックスを形成し、自由な水分子は少ないものと推定されるから、拡散過程は(II)が主であると思われる。凝固糸条中への沈殿剤の拡散が55%近傍においてかなり抑制される原因はここに

Fig. 5 Viscosity of mixture of DMSO and water as a function of mole fraction of DMSO.

* $\text{DMSO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2^*$ は重量組成で68.4wt%に相当するが、十分なる凝固力を有しており、沈殿剤とみなしうる。

Fig. 6 Effect of various spinning conditions on diffusion coefficients of DMSO and water (PAN).

あると考えられる。

図6は本実験でとり上げた他の紡糸条件とDMSOおよび水の拡散係数との関係を示すものである。この結果からわかるように紡糸速度の影響が予想以上に大きく、紡糸速度の増加に伴ない D^L , D^F ともに著しく増加する。凝固浴温度50°Cで紡糸速度を5m/minから20m/minまで増加させると D^L , D^F とも2倍近く増加する。この原因としては原液吐出線速度の増加に伴う口金オリフィスでの原液粘度の低下、口金オリフィスの凝固液の浸入あるいは糸条の高速移動に起因して糸条境界面の溶媒拡散が促進されることなどが考えられる。

次に凝固浴温度の効果を見るとDMSOの拡散係数も水の拡散係数も非常に良く似た温度依存性を示しており、温度が10°Cから50°Cまで上昇すると D^L は8.8から12.5($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$)に、 D^F は1.6から3.1($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$)に各々増加する。なおみかけの活性化エネルギーを計算するとDMSOの場合が4.72 kcal/mol、水の場合が4.20 kcal/molとなり両者はほとんど等しい。

最後に口金孔径、すなわちドラフトの効果を調べてみると溶媒の拡散係数も水の拡散係数もドラフトによってほとんど変化しておらず、前述の各種要因と比較してその効果を無視しうることがわかる。

3.2 拡散現象と形成された沈殿構造との関係

図7に D^F と形成された凝固糸条のみかけ比重 d_2^w との関係を示した。なおみかけ比重として凍結乾燥試料について測定した水銀比重 d_2 をとらず、膨潤状態の試料につ

Fig. 7 Relation between the diffusion coefficient of water and apparent density of as-spun fibers.

Fig. 8 Relation between the diffusion coefficient of DMSO and apparent density of as-spun fibers.

いて体積空孔率から求めたみかけ比重 d_2^w をとったが、この理由は凍結乾燥処理に際して生じる体積収縮が凝固浴組成の影響を受け、特に高濃度凝固浴で紡糸したものの体積収縮が大きいことがわかったからである。図7から D^F が大きい程 d_2^w が小さくなっていることがわかる。そして拡散係数を物質移動量に比例する量として考えてみるならば、この結果は水の糸条中への拡散量が増加すればそれだけ単位容積あたりの重合体の量は減少することを物語っておりきわめて妥当な結果といえる。 D^L と d_2^w の関係についても同じ傾向が認められ、 D^L が大きい場合形成される凝固糸条のみかけ比重は小さくなっている(図8)。

以上の結果をまとめると、DMSOあるいは水の拡散速度が速ければ速いほど、形成される凝固糸条のみかけ比重は減少する。見方を変えると粗な凝固糸条における溶媒と水の相互拡散の速度は緻密なものにくらべて速い。

次に拡散現象が形成された凝固糸条の内部微細構造にどのような影響を及ぼしているかを検討した。図9および図10に各々 D^F および D^L と微細構造パラメータとの関係を示したが、いずれの場合も拡散係数の増加に伴ないフィブリル平均半径 R_f 、ポイド平均半径 R_v とともに直線的に増加している。なお R_f の変化にくらべて R_v の変化の方がはるかに大きく、前者が200~400 Åの範囲で変化しているのに対し、後者は D^F が $21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$

Fig. 9 Relation between the diffusion coefficient of water and R_f or R_v .

/sec (原液濃度5%の場合)の時には4000 Åにも達している。このように凝固時の拡散速度が大きくなるに従い形成される糸条の R_f 、 R_v は増加する傾向にある。

以上、水あるいは溶媒の拡散速度が形成される凝固糸条のみかけ比重あるいは内部微細構造に及ぼす影響を明らかにしたが、顕微鏡観察により実際に形成されている微細構造を調べた。PANおよびP (AN-MEA-SAS)

Fig. 10 Relation between the diffusion coefficient of DMSO and R_f or R_v .

を濃度 0, 25, 55, 75% の DMSO 水溶液中に紡糸した時形成される凝固糸条を顕微鏡で観察した結果を図 11 および図 12 に各々示した。これらの写真から、凝固浴組成によって形成される凝固糸の断面形状、内部微細構造、スキン層の厚みなどが変化することがわかる。断面形状の変化については既に良く知られているが、凝固浴組成が 55% の場合、DMSO-水系紡糸に特有なそら豆形を呈しており、それ以外の場合は円形もしくはそれに近い形状を有している。微細構造は図 11 の PAN の観察結果からも明らかなように凝固浴濃度 55% において最も緻密均質であり、これは先に示した各種沈殿構造の特性値、すなわちみかけ比重、フィブリル平均半径、ボイド平均半径などと良く対応している。興味深いのはスキン層の厚みが凝固浴濃度の上昇に伴い減少してゆくことであって、凝固浴濃度 75% において DMSO および水の拡散速度が 0 あるいは 25% の時よりかえって大きくなるのはこのスキン層のうすいことによるところが大きいものと考えられる。

原液濃度を 5% から 20% まで変化させた時形成される凝固糸の構造を図 13 に示した。原液濃度の増加に伴ない沈殿構造は緻密になっており、原液濃度が 20% になって始めて空洞のない均質な構造が形成されている。また原液濃度が低くなるに従い、フィブリルあるいはボイド

Fig. 11 Photograph of cross section and fine structure of fibers which were formed in coagulation baths of various contents (PAN).

が大きくなってゆくが、特にフィブリル間隙であるボイドの大きさが顕著に増加している。これは既述の R_f , R_v の傾向と良く一致しているといえよう。

3.3. 各種溶媒の比較

以上の DMSO を溶媒に用いた時の実験から、拡散速度が大きくなるに従い形成される沈殿構造が粗になるという結果が得られたが、このような拡散挙動と形成された沈殿構造との関係が単に DMSO の時だけに成立するのではなく、アクリル繊維の湿式紡糸にかなり共通したものであることが予想された。そこで DMSO 以外に DMF, DMA のような有機溶媒と代表的な無機溶媒であるロダンソーダ (55% NaSCNaq.) をとりあげてこれらの溶剤を用いた水系紡糸を行ないその沈殿構造を調べる一方、境界線移動 (Moving boundary) の観察からみかけの拡散係数 $\xi^2/4t$ を求め両者の関係を調べた。Hermans のセルローズ湿式紡糸の際の境界線移動のモデルとアクリル繊維のそれとの対応については Booth がふれているが⁽²¹⁾, DMSO, DMF, DMA などの場合、水の侵入によって溶液中の溶媒濃度が 85% 程度になった領域に境界線が形成される。図 14 はこの沈殿剤に水を用いた時の境界線 (ξ) の時間変化を光学顕微鏡で観察したものであり、DMSO の場合拡散が最も速く、つい

Fig. 12 Photograph of fine structure of fibers which were formed in coagulation baths of various contents (P(AN-MEA-SAS)).

Fig. 13 Photograph of cross-section and fine structure of fibers which were spun from dopes of various solid contents (P AN).

Fig. 14 Photograph of moving boundary in coagulation of various solvent-water system.

Table. 6 Characteristic parameters of fiber structure and diffusion velocity for various solvent-water.

Solvent	Surface area m^2/g	d_s^w	R_f $\text{\AA}$	R_p $\text{\AA}$	$\xi^2/4t$ $10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$
DMSO	110	0.35	154	365	6.2
DMF	175	0.38	97	205	2.1
DMA	234	0.50	72	98	1.1
NaSCNaq.	290	0.54	58	69	0.4

Fig. 15 Relation between the apparent diffusion velocity and R_f , R_v or d_2^w of fibers which were formed in various solvent-water spinning systems.

でDMF, DMAの順になっている。そしてロダンソーダの場合の拡散速度が最も小さい。初期境界線移動速度から沈殿剤の拡散係数の目安として $\varepsilon^2/4t$ を計算すると表6に示すような結果が得られる。DMSOとロダンソーダの $\varepsilon^2/4t$ の大きさは10倍以上違っている。また凝固糸条を凍結乾燥処理して表面積を測定し、他方既述の方法で d_2^w を求め $d_1=1.18$ として R_f , R_v を算出した。この結果を同じく表6に示した。これから明らかなようにDMSOの場合に形成される沈殿構造が最も粗であるのに対し、ロダンソーダは最も緻密で微細なフィブリルからなる凝固糸条を与える。図15は以上のべた拡散挙動と沈殿構造との関係を示すものであり、DMSO—水系紡糸の場合に認められたのと同じ関係が成立している。すなわち溶媒あるいは沈殿剤の相互拡散速度が小さいほど緻密で微細なフィブリル組織を有する沈殿構造が形成されている。

4. 総括

(1) 凝固時の糸条中の溶媒および沈殿剤のみかけの拡散係数を前報で提案した計算式を用いて求め紡糸諸要因の相互拡散挙動に及ぼす影響を調べた。この結果、原液濃度の低下、凝固浴温度の上昇、紡糸速度の増加などは拡散速度を増大せしめること、またドラフトの効果は比較的小さいことがわかった。拡散のみかけの活性化エネルギーはDMSOが4.72 kcal/mol、水が4.20 kcal

/molであった。

(2) DMSO—水系紡糸における凝固浴組成に関しては、最少の体積空孔率を与える55%濃度において溶媒、沈殿剤のみかけの拡散係数ともに極小値を示し、しかも沈殿剤の糸条中への拡散量に対する溶媒の糸条外への拡散量の比が最も大きくなっており、体積空孔率が極小値をとる理由が良く説明されることがわかった。

またこの機構について分子論的な考察を行ないDMSO 1分子と水 2分子のコンプレックスの形成。それに伴う粘性の増加、ひいては拡散速度の低下によるところが大きいことを推論した。なお55%近傍においては相互拡散は(I)よりは(II)の形式が主であると考えられる。

(3) 拡散現象と形成される沈殿構造の関係に関し、拡散速度が増大すると凝固糸条のみかけ比重が減少し、フィブリルの太さがある程度増加し、フィブリル間距離(ポイドの大きさ)が著しく増大する傾向にあるが、この関係は単にDMSO—水系紡糸の場合だけに限らず、有機系あるいは無機系の各種溶媒を用いたアクリル繊維の湿式紡糸において一般的に成立することがわかった。

付記

本研究を行なうにあたり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深く感謝します。なお本研究は第19回高分子討論会で発表した。

文 献

- 1) 竹田 弘, 温品恭彦; 工化, **66**, 1241 (1963)
- 2) V. Gröbe, H. J. Heyer; *Faserforsch. u. Textiltech.*, **19**, 313 (1968)
- 3) D. R. Paul; *J. Applied Polymer Sci.*, **12**, 383 (1968)
- 4) M. P. Zverev, A. N. Barash, K. A. Kostrova; *Khim. Volokna*, (6), 48 (1968)
- 5) A. N. Barash; *ibid.*, (1), 39 (1969)
- 6) J. P. Craig, J. P. Knudsen, V. F. Holland; *Textile Res. J.*, **32**, 435 (1962)
- 7) V. L. Tsiperman; *Khim. Volokna*, (2), 10 (1968)
- 8) P. H. Hermans, D. Vermaas; *J. Polymer Sci.*, **1**, 149 (1946)
- 9) H. Jost, A. Gröbe, H. Klare; *Faserforsch. u. Textiltech.*, **14**, 522 (1963)
- 10) S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
- 11) 竹田 弘; 工化, **66**, 721 (1963)
- 12) K. Kenttaman, J. J. Lindberg; *Suomen. Kemistilehti*, **33B**, 32, 98 (1960)
- 13) W. C. Drinkard, D. Kivelson; *J. Phys. Chem.*, **62**, 1494 (1958)

- 14) J. R. Holmes, D. Kivelson, W. C. Drinkard; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4677 (1962)
- 15) M. Tamres, S. Searles; *ibid.*, **81**, 2100 (1959)
- 16) J. M. G. Cowie, P. M. Toporowski; *Can. J. Chem.*, **39**, 2240 (1961)
- 17) J. Lindberg, P. Lauren; *Finska Kemist-samfundets Medd.*, **71**, 37 (1967)
- 18) E. Tommila, M. L. Murto; *Acta. Chem. Scand.*, **17**, 1947 (1963)
- 19) *idem*; *ibid.*, **17**, 1957 (1963)
- 20) R. Fucks, G. E. McCrary, J. J. Bloomfield; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4281 (1961)
- 21) J. R. Booth; *Applied Polymer Symposia*, **6**, 89 (1967)
-