- 2) 青谷 寛, 市村昭憲; 織学誌; **33**, T-222 (1977)
- 3) V.F. Holland; *J. Polymer Sci.*, **51**, 571 (1961)
- 4) C.R. Bohn et al.; *J. Polymer Sci.*, **55**, 531 (1961)
- 5) 南ら; 高分子学会, 第19回高分子討論会予稿集, p.959 (1970)
- 6) 今井ら; 高分子学会, 第15回高分子討論会予稿集, p.17 (1966)
- 7) 山田ら; 高分子学会, 第15回高分子討論会予稿集, p.112 (1966)
- 8) Y. Ishida et al.; *Kolloid Z.*, **199**, 67 (1964)
- 9) L. K. H. Van Beek; *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 553 (1965)
- 10) K. Schmieder, K. Wolf; *Kolloid Z.*, **134**, 149 (1953)
- 11) Y. Ishida et al.; *Kolloid Z.*, **172**, 129 (1960)
- 12) R. B. Beevers; *Macromolecular Reviews*, **3**, 113 (1968)
- 13) S. Okajima et al.; *J. Polymer Sci.*, A-1, **6**, 1925 (1968)
- 14) R. d Andrews, R. M. Kimmel; *J. Appl. Phys.*, **35**, 3195 (1964)
- 15) W. C. Shneider, G. K. Klausner; *Text. Res. J.*, **38**, 819 (1964)
- 16) 岡敬之助, 未発表
- 17) D. R. Paul; *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 317 (1969)

(昭和50年11月10日受理)

抗ピル性アクリル繊維の糸条形成と 製糸過程における構造変化*

東レ株式会社 青谷 寛** 山崎勝己

MUTUAL DIFFUSION AND CHANGE OF THE FINE STRUCTURE OF WET SPUN ANTI-PILLING ACRYLIC FIBER DURING COAGULATION, DRAWING AND DRYING PROCESSES*

By Hiroshi Aotani, Katsumi Yamazaki

(Fiber and Textiles Research Labs, Toray Industries Inc.
1515 Masakicho, Iyogun, Ehime Prefecture, Japan)

As a method for improving pilling tendency of acrylic fiber by strengthening intermolecular force, it has been shown in the previous papers that polymer composition should have been changed to be composed of more monomer with-SO₃Na such as sodium arylsulfonate.

Mutual diffusion of solvent and coagulant, and change of the fine structure of the antipilling acrylic fiber during coagulation, drawing and drying of DMSO-H₂O wet spinning process are studied in this report compared with conventional acrylic fiber.

1) Diffusion of H₂Oⁱⁿ during coagulation is much increased by hydrophilic property of this polymer, while DMSO^{out} does not change so much between both samples.

After all, ratio of mutual diffusion (H₂Oⁱⁿ/DMSO^{out}) of this polymer is larger than usual one.

The influence of dope temperature to diffusion, which has not been experimented up to the present time, is apparent and H₂Oⁱⁿ reduces in proportion to raising dope temperature.

2) Coagulated filament consists of very fine fibrillar structure, which becomes coarser by raising temperature of coagulation bath.

However the influence of polymer composition to it is larger than that of bath temperature.

* この報文を「抗ピル性アクリル繊維に関する研究(第6報)」。Studies on the anti-pilling acrylic fiber (Part VI)」とする。

** Present address (現在の所属)
R&D Planning Dept., Toray Industries Inc.,
東レ株式会社研究開発企画部
(所在地)
大津市園山3丁目1番1号
3-1-1 Sonoyama, Otzu City, Shiga Prefecture, Japan.

3) During drawing process, filament freeze-dried is observed as being dense and homogenized structure.

Therefore these results suggest that freeze-drying condition is not sufficient to fix the fibrillar structure of filament, because the electron micrograph shows the existence of very fine fibrillar structure.

4) Orientation of fibrill during drawing process is comparatively low due to fine fibrillar structure of coagulated filament.

5) Remarkable minimum value of toluene density during drying process which has appeared in usual acrylic fiber as reported by several papers does not appear in this case.

It is supposed that hydrophilic property of polymer and fine fibrillar structure of filament give the moderate and homogeneous drying behaviour.

(Received November 10, 1975)

1. 結 言

前報までにジメチルスルホキシド(DMSO)-水系湿式紡糸におけるアクリル繊維の抗ビル性に関する研究を行ない、原綿段階での抗ビル性の評価^{1,2)}、抗ビル性と力学特性³⁾、繊維微細構造の関係⁴⁾について言及した。また抗ビル性を付与するために必要な重合紡糸条件についても示した⁵⁾。

その中で抗ビル性を付与するための一方法としてスルホン酸基を有する共重合モノマの組成を増すことが有効であることを示したが、これが糸条形成過程における挙動に大きく影響する。中でもDMSO-水相互拡散現象、フィブリル構造、乾燥緻密化挙動に特徴的に現われる。

本報ではこの点に焦点をおき、抗ビル性アクリル繊維の糸条形成、凝固、延伸、乾燥過程における特異な現象の解明を試みた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作成

表1の条件で試料を作成した。

試料Aは一般的に工業化されているアクリル繊維の組

Table 1 Preparing conditions for samples

Sample Name	A	B
[Polymer composition] AN/MEA/SAS mol %	93.5/6.0/0.5	97.0/2.0/1.0
[η]	1.25	1.23
Viscosity (Poise)	185	220
Denier (d)	3	
Spinneret (mm x Hole)	0.07 x 200	
1st Bath (DMSO %/°C)	55 / 30	
2nd Bath (DMSO %/°C)	30 / 70	
3rd Bath (DMSO %/°C)	15 / 95	
Draw Ratio (time)	2 x 3	
Drying (°C)	135	
Relax (%)	10	

成を代表させたものであり、試料Bは前報⁶⁾において抗ビル性を付与しようと認められた組成範囲の中から一例として選んだものである。

また紡糸原液の温度、紡糸条件等を変更した場合は、その都度本文中に実験条件を示した。

2.2 測定方法

(1) 相互拡散現象

原液温度のみを30, 60, 80°Cと変更し表1の条件で紡糸し、凝固浴中の滞留時間を変えて糸条を採取した。表面付着液は凝固浴から取り出した直後に設置したろ紙で一定条件下で拭き取った。試料は重量測定後正確に秤量した特級メタノール中に浸漬し24時間放置し、メタノール中に溶出したH₂Oを常法によりカールフィッシャー法により測定した。メタノール中の試料は絶乾して重量測定した。

ここで

M_t : ポリマ + DMSO + H₂O 重量

M_t^F : t 時間後の H₂O の流入量 (H₂Oⁱⁿ)

M_t^P : ポリマ重量

M_t^L : $M_t - (M_t^F + M_t^P)$ 残存 DMSO 量

$M_0^L - M_t^L$: t 時間後の DMSO 流出量 (DMSO^{out})

$M_t^F/M_0^L - M_t^L$: 相互拡散比

また拡散係数は紡出直後の短時間において $t \rightarrow \infty$ に対する相対拡散量が $t^{1/2}$ に比例することを前提とした Gröbe の式⁶⁾を用いて計算した。

$$\frac{M_t^L - M_\infty^L}{M_0^L - M_\infty^L} = 1 - \frac{4}{R} \left(\frac{D^L}{\pi} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (1)$$

$$\frac{M_t^F}{M_\infty^F} = \frac{4}{R} \left(\frac{D^F}{\pi} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (2)$$

ここで M_0^L は原液中のポリマに対する DMSO の重量、 R は凝固糸条半径、 D^L は DMSO^{out} の拡散係数、 D^F は H₂Oⁱⁿ の拡散係数である。

(2) 沈殿構造の特性化^{7,8)}

各工程で採取した膨潤糸を水洗後液体窒素中に投入し凍結させ、そのまま凍結乾燥した糸条を用い、水銀置換法によるみかけ比重 (α_s) を測定した。また乾燥工程か

ら採取した試料はトルエン-四塩化炭素混合液を用いて浮沈法によりトルエン比重(α_1)をもとめた。本測定の場合水銀法によるみかけ比重に比較すれば、比重液は糸条内部まで浸入するが孤立したクロード・ボイド中へは十分浸透し得ず真の比重とは言えず、トルエン比重と称した。さらに柴田式表面積測定装置 SA-1000 を用い吸着媒に窒素を用い表面積(A)の測定を行なった。

次に円柱状のフィブリルとミクロボイドを仮定して Carig ら⁷⁾の導入した次式により、フィブリル平均半径(R_f)、ボイド平均半径(R_c)を計算した。本報では $\alpha_1 = 1.18$ として計算した。

$$R_f = \frac{2}{A \cdot \alpha_1} \quad (3)$$

$$R_c = \frac{2(\alpha_1 - \alpha_2)}{A \cdot \alpha_1 \alpha_2} \quad (4)$$

(3) 顕微鏡観察

電子顕微鏡を用いて微細構造の観察を行なった。

凍結乾燥試料については、メタクリル系半重合樹脂包埋 — 重合完結 — 切削 — 脱包埋 — Pt・Pd シャドウイング処理を施し観察を行なった。

また膨潤糸条については、エタノール/水混合系およびエタノール脱水、次いでエタノール/メタクリル樹脂モノマ混合系およびメタクリル樹脂モノマに置換した後、メタクリル樹脂半重合体包埋 — 超薄切片作成 — 脱包埋 — Pt・Pd シャドウイングを施して観察した(溶媒逐次置換法)。

(4) 水分率

延伸後水洗し乾燥前の試料をニップローラ圧を変更して脱水し糸条中に把持されている水分率を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 凝固過程における相互拡散現象

両試料について原液温度を変更して溶媒(DMSO)と沈殿剤(H_2O)の拡散現象を調べた。実験結果を表2にまとめて示した。表中の拡散係数は測定データが安定する最短時間の0.4秒における測定値を用いた。有機溶媒-水系の相互拡散現象の数値的な取扱い、凝固浴条件の影響についてはすでにGröbe⁸⁾、竹田⁷⁾、寺田⁹⁾らによってなされている。

Table 2 Experimental data on mutual diffusion

Sample	Radius of Fill ($\times 10^{-3}$ cm)	Dope Temp ($^{\circ}$ C)	Time (sec)	M_t^F/M_t^P	M_t^L/M_t^P	$\frac{M_{0.4}^F}{M_{0.4}^L - M_{0.4}^L}$	Diffusion Coefficient (10^{-6} cm/sec)	
							D^L	D^F
A	2.87	30	0.4	0.89	1.49	0.41	3.09	3.55
			∞	0.95	1.19			
		60	0.4	0.85	1.44	0.40	3.13	3.45
			∞	0.92	1.15			
		80	0.4	0.78	1.40	0.36	3.15	3.16
			∞	0.88	1.11			
B	3.15	30	0.4	1.16	1.72	0.66	4.44	4.50
			∞	1.20	1.64			
		60	0.4	1.02	1.75	0.60	4.59	4.10
			∞	1.11	1.59			
		80	0.4	0.91	1.73	0.52	4.60	3.95
			∞	1.01	1.55			

(* $M_{0.4}^L/M_{0.4}^P$ of Sample A is 3.59)
B is 3.50)

本報では、これまでの測定方法がDMSO量を紫外吸光分析によって検量していたのに対して、より実験的に容易なカルフィッシャー法による H_2O の測定を行ない、糸条形成にとって重要な因子でありながらこれまであまり考慮されたことのなかった原液温度の影響について検討したこと、さらには多くの仮定の下で得られる拡散係数の値よりも実測された拡散現象自体を考察することとした。

図1には経時的な H_2O の流入量を示した。なお時間 ∞ とは120秒以上凝固浴に滞留した拡散平衡の状態を示す。両試料共原液温度が高くなるに従って M_t^F/M_t^P は減少傾向を示す。また試料BよりAの方がその値は小さく、このことは親水性モノマ(アクリルスルホン酸ソーダSAS)の共重合率と関係して試料Bの方が H_2O に対するポリマの親和力が大きいことによるものと考えられる¹¹⁾。同様に原液温度を上昇することにより $-SO_3Na$ 基の解離度が低下し(表3)、ポリマー- H_2O 間の親和力が下り結果的に H_2O ¹⁰⁾を低下させるものと推察される。

一方残存DMSOの原液温度依存性は少ない(図2)。試料Aではわずかに温度上昇によるDMSO^{out}の増加傾向が認められるが試料Bではほとんどその傾向は認められない。その結果図3に示すように両試料共原液温度の上昇とともに相互拡散比は低下しDMSO^{out}が優先してくる。また試料BはAに比較して大幅にこの値が大きくこれは H_2O ¹⁰⁾の影響によるものとみなされる。

すなわち凝固過程における両者の大きな相違は、試料Aが H_2O ¹⁰⁾による沈殿形成に加えて相互拡散比の不均衡による濃縮の二つの因子により糸条形成されるのに対して、試料Bはポリマ中の多量の親水性基の存在により

Fig. 1 Amount of H_2O diffused from coagulation bath into dope spun out from spinnerette as a function of coagulating time.

Fig. 2 Amount of DMSO remained in dope spun out from spinnerette as a function of coagulating time.

Table 3 Degree of dissociation of 0.001N SAS in DMSO at various temperature

Temp. (°C)	Degree of dissociation
30	0.402
40	0.379
50	0.372
60	0.355

Fig. 3 Influence of dope temperature on the ratio of mutual diffusion. ($\text{H}_2\text{O}^{\text{in}}/\text{DMSO}^{\text{out}}$)

Fig. 4 Influence of dope temperature on the diffusion coefficient in DMSO- H_2O wet spinning process.

H_2O^{18} が多く、濃縮傾向は若干あるものの沈殿による糸条形成の寄与が比較的大きいことに特徴が認められる。

Gröbeの式から求めた拡散係数も同様の傾向を示す(図4)。 D^F は原液温度上昇とともに低下する。これも前述の実測値からの考察と同様にポリマの親水性の低下が主因となっているものと考えられる。 D^L は温度依存性が比較的小さい。これらの結果は実測値として示した図1~図3から得られた知見から特に飛躍してはおらず、本実験の場合の拡散係数は単なる参考値としての意味にしか理解しえない。

3.2 凝固糸条の沈殿構造

重合体組成の沈殿構造に与える影響はきわめて大きく、特に親水性モノマの共重合比率は凝固糸条構造に大きく影響する^{12), 13)}。試料A, B間の大きな相違は親水性基を有するSAS共重合率の差にあり、当然両者の沈殿構造は大きな差を示すものと考えられる。

Table 4 Characterization data of samples took up from coagulation bath.

Sample	Coagulation Bath Temp (°C)	Surface area (Å) (m ² /g)	d_2	R_f (Å)	R_C (Å)
A	20	67.9	0.471	250	376
	30	58.0	0.495	292	404
	40	53.2	0.482	319	461
	50	46.7	0.461	363	566
B	20	190.7	0.476	89	131
	30	184.0	0.453	92	148
	40	167.0	0.445	101	168
	50	152.8	0.441	111	179

Fig. 5 Influence of coagulation bath temperature on the fibrillar structure for both samples.

凝固浴の温度を変えて実験した測定データを表4に示した。また図5には R_f , R_C との関係を示した。

凝固浴温度の上昇により両試料共同様の挙動を示してフィブリルの粗大化が認められる。試料BはAに比較して1/3~1/4の細いフィブリルあるいはボイドが形成されており、これが凝固条件を大幅に変更してもなお保持されていることが特徴的である。

3.3 延伸工程での沈殿構造変化

凝固糸条のフィブリル構造が次の延伸過程における構造変化に大きく影響するであろうことは当然予測される。表1の条件で紡糸した糸条を各工程毎に採取し水洗後凍結乾燥した試料の測定データを表5にまとめた。図6には表面積、みかけ比重についてその傾向を示した。試料Bの延伸糸の表面積は測定にかからない程微小で、みかけ比重は乾燥糸なみの値を示しており、あたかも延伸工程で無構造化、緻密化しているようにみえることは注目

Table 5 Characterization data of samples took up from each bath.

Sample	Process	A (m ² /g)	d_2	R_f (Å)	R_C (Å)
A	1st Bath	58.0	0.471	250	376
	2nd Bath	81.1	0.479	209	306
	3rd Bath	79.7	0.616	213	195
B	1st Bath	184.0	0.453	92	148
	2nd Bath	65.7	0.932	69	258
	3rd Bath	1.4	0.942	—	—

Fig. 6 Change of the characteristics of fibrillar structure during spinning process.

すべき点である。しかし実際には乾燥前の延伸糸条は図7に見られるように200%近い水分を繊維内部に含有しており、延伸糸条が乾燥糸条の緻密化をしているとは考えられない。このことは膨潤糸条構造を固定する有効な方法として通常用いられてきた水洗後凍結乾燥の手段では試料Bの延伸糸条構造は固定しえないことを示しており、凍結乾燥条件下でさえもすでに形態変化が起っている可能性を示唆している。

そこで電顕による微細構造観察から凍結乾燥中における形態変化の有無を検討した。図8には凝固、延伸各工

Fig. 7 Water content in the swollen filament at each pressure weight of nip roller.

Fig. 8 Change of fibrillar structure observed by electron-micrograph which specimens were prepared from freeze-dried and swollen samples.

程試料を2.2(3)で示した二つの方法により調整した電顕写真を示す。溶媒逐次置換法の場合、試料Bは沈殿構造特性から認められるように凝固糸のフィブリル構造は微細であり、さらに次の2浴、3浴の延伸工程に進むにつれてきわめて細いフィブリルに変形していくことが認められる。一方凍結乾燥糸条の場合2浴においてフィブリルは半ば融着しかかっており、3浴ではほぼ完全に融着し無構造化しているようにみえる。これは表面積などの測定値と一致しており、凍結乾燥という固定方法はある程度太い限定されたフィブリル構造を有する膨潤糸条の場合にのみ有効な方法であり、試料Bのような微細なフィブリルを形成する糸条に対しては十分な固定効果を持たない点に注意する必要がある。乾燥緻密化に関する実験結果¹⁴⁾からも推論されるように、フィブリル構造が微細な場合毛細管力の寄与が大きく、凍結乾燥といえどもこれが不十分な場合には脱水過程におけるフィブリルの融着を阻止しえないものと考えられる。

延伸工程におけるフィブリルの配向性については電顕写真から観察されるように、試料Bが6倍延伸となる3浴出糸条においてようやく繊維軸方向に配列したフィブリル構造が認められるのに対して、試料Aは2浴出糸条ですでに繊維方向に配向したフィブリルと棒錘状に変形したボイド形態がみられる。この点に関しては寺田¹⁴⁾が延伸過程における配向性について検討を行ない、凝固糸の表面積とX線配向度とが負の相関を持つことを報告しており本実験結果もこれを裏付けるものである。

3.4 乾燥工程における緻密性の変化

乾燥時間を変更して採取した試料を凍結乾燥しトルエン比重を測定した。他の沈殿構造特性は前述のように十分な構造固定が期待できないので行なわなかった。トルエン比重の場合は測定精度が高いこと、溶液の浸透作用により一見無構造化しているような状態でも微細なオープンボイド中には比重液が浸入することができるので測定が可能である¹⁴⁾。水分率とトルエン比重の関係を図9に示した。試料Aの場合はすでに知られているように乾燥過程の中間点である水分率50~100%の時点でトルエン比重の落ち込みが認められる。これは乾燥途中の熱処理によってオープンボイドの一部がクロズドボイドに変化しマイクロボイドの孤立化によって、そこには比重液が浸透しえないために生ずる現象とみなされている。一方試料Bではそのようなトルエン比重の大幅な落ち込み現象は示さない。このことは試料Bがきわめて微細なフィブリルからなり毛細

Fig. 9 Change of toluene density against water content for both fibers during drying process.

管力による水分の把握性が強いことに加え、共重合体自体の親水性が大きいため水分の蒸発が抑制され、ゆるやかな乾燥過程をとるため全体的に均質化が進むので、表面のみが緻密化してクローズボイドを形成することが少ないためと考えられる。

4. 総 括

湿式紡糸によるアクリル繊維に抗ビル性を付与するためにスルホン酸基を含有するモノマの共重合率を高めた重合体の、製糸過程における特異な挙動をまとめると以下になる。

(1) 凝固過程における相互拡散現象は、重合体の親水性のために H_2O^{10} が増すのに対して DMSO^{out} はさほど影響を受けないで相対的に相互拡散比は増し膨潤性の高い

凝固構造をとる。原液温度の影響は大きく、温度上昇にともない H_2O^{10} が低下し凝固糸は濃縮された状態を強める。

(2) 凝固糸条の沈殿構造はきわめて微細なフィブリル構造をとる。凝固浴温度の上昇はフィブリルの粗大化をもたらすが重合体組成の影響がきわめて大きい。

(3) 延伸工程において凍結乾燥糸条はフィブリルの融着を生じ、一見無構造化した緻密な糸条を形成するように見えるが、膨潤糸条の電顕観察からは極めて微細なフィブリルの存在が認められる。このような試料の場合の構造固定方法は溶媒逐次置換法が有効である。

(4) 延伸工程でのフィブリルの配向は比較的進みにくい。

(5) 乾燥工程でのトルエン比重大きな落ち込み現象は認められず、重合体の親水性とフィブリル構造の特異性から均質な乾燥緻密化が進んでいることが観察される。

文 献

- 1) 青谷 寛, 久米俊男; 織学誌, **31**, T-475 (1975)
- 2) 青谷 寛, 鈴木三男; 織学誌, **31**, T-501 (1975)
- 3) 青谷 寛; 織学誌, **31**, T-559 (1975)
- 4) 青谷 寛; 織学誌, **33**, T-222 (1977)
- 5) 同 上; 織学誌, **33**, T-233 (1977)
- 6) V. Cröbe, H. J. Heyer; *Faserforsch. u. Textiltech.*, **19**, 313 (1968).
- 7) J. P. Craig, J. P. Knudsen, V. F. Holland; *Textile Res. J.*, **32**, 435 (1962).
- 8) 寺田弘司; 織学誌, **29**, T-345 (1973)
- 9) 竹田 弘, 工化, **66**, 721 (1963)
- 10) 寺田弘司, 織学誌, **29**, T-339 (1973)
- 11) 島村政治, 温品恭彦; 工化, **71**, 449 (1968)
- 12) 筒井延宏; 関西繊維セミナー(講-133) (1969)
- 13) 寺田弘司; 織学誌, **29**, T-451 (1973)
- 14) 寺田弘司; 織学誌, **29**, T-120 (1973)
- 15) 寺田弘司; 第20回高分子討論会予稿集 (1971)