昭和56年11月11日受理

ポリグルタミン酸繊維の湿式紡糸 における凝固について^{*1}

京都工芸繊維大学繊維学部 高橋重三・相宅省吾^{*2}

ON THE COAGULATION IN WET-SPINNING OF POLY(GLUTAMIC ACID) (PGA) FIBERS

By Juzo Takahashi and Seigo Oya

(Faculty of Textile Fibers, Kyoto University of Industrial Arts
and Textile Fibers, Matsugasaki Sakyo-ku Kyoto, 606)

The coagulation reaction in the PGA fiber spun from the spinning dope of the conc. poly(sodium-L-glutamate) (PSLG) aqueous solution was studied using acid solutions as a coagulant.

Solutions in most of inorganic and a few organic acids were found to be effective for the preparation of fibers and films of PGA. When the spinning dope adding a slight amount of pH-indicator (Congo Red) was extruded into the acid solution, a blue layer was formed from the surface of the filament. The diffusion rate of H^+ was estimated by measuring the growth rate of the blue layer. The desolvation rate from the extruded filament was determined by measuring the changes in the degree of swelling; (the weight of coagulated gel/the weight of polymer). The results obtained were expressed as a function of the coagulation time, concentration and temperature of the HCl, H_2SO_4 and H_3PO_4 solutions.

(Received November 11, 1981)

1. 緒 言

合成ポリアミノ酸は、一般に熔融と分解が同時に起るため、その繊維化には溶融法は適用できなく、湿式法あるいは乾式法が適用されている。ポリグルタミン酸の繊維化にも湿式紡糸法を試み、概要を先に報告した¹⁾。

湿式紡糸法では、凝固条件により、繊維の構造ならびに物性が大きく左右されることはよく知られており、最も重要な過程である。この過程では、紡糸液が凝固浴中に押出され、浸透および拡散現象により相分離と脱溶媒が起る。したがってこの過程を解析するには重合体、溶媒および凝固剤間の相平衡ならびに速度論的な研究が必要である。化学反応を伴わない場合でも、数学的に解析することはむずかしく、化学反応を伴う場合には一層複雑となり、多くの仮定のもとに解析されている²⁾。

ポリグルタミン酸ナトリウム(PSLG)の濃厚水溶液を紡糸液として、ポリグルタミン酸(PGA)繊維を形成するには、凝固浴として酸性液を用いればよい事は容易に理解されるが、良質の繊維を得るには、 H^+ の糸条中への拡散速度と、糸条からの脱溶媒速度を適当に調節し、これに適当な延伸条件を組み合わせる必要がある。前報³⁾では、PSLG濃厚水溶液の諸性質について検討し、紡糸液としての性質の一部を明らかにした。本報ではPSLG濃厚水溶液を、酸性浴中に押出したときの、 H^+ の糸条内部への拡散速度と、脱溶媒速度をモデル糸を用いて測定し、各種酸による凝固機構を考察した結果を報告する。酸は一、二および三塩基酸として塩酸、硫酸およびリン酸を用いた。凝固剤成分の糸条中への拡散については、拡散物質の濃度あるいは拡散量の変化から解析するのが常法であるが、化学反応を伴う場合には、凝固過程の糸条の組成分析は複雑であるため、解析は容易でない。それ故本報では、P. H. Hermans⁴⁾がビスコース繊維の凝固過程の解析に用いたと同じように、モデル糸を用い、反応境界線の移動速度をもって拡散速度を検討した。又

^{*1} この報文を「ポリアミノ酸繊維に関する研究(第5報). Studies on Polyamino Acid Fibers (Part 5)」とする。

^{*2} 現在名誉教授

凝固体の重量を測定し、膨潤度を求め脱溶媒速度を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

工業的に生産されているポリ- α -メチルグルタマート (PMLG) の二塩化エチレン溶液(協和醗酵工業製)を、大量のメタノール中に攪拌しながら徐々に入れ、PMLGを沈殿させ、メタノールで洗滌後乾燥した。乾燥後アルコール性アルカリを用い、不均一系でケン化しPSLGを得た。分子量は0.2M-NaCl (pH7.3)を溶媒とし、極限粘度を求め、和田⁶⁾の結果から算出した。本実験に用いた試料の $\overline{M}_w$ は 4.5×10^4 である。これを蒸留水に溶解し(35および30.6重量%)紡糸液とした。

2.2 凝固性の試験法

① 振盪機による試験法：試験管に約10ml凝固剤を入れ、紡糸液一滴を滴加し、フラッシュミキサーで振盪した後の状態を肉眼で判定した。

② フィルム形成性の試験法：スライドガラスに紡糸液を塗布した後、約50mlの凝固剤中に入れ、凝固過程および30分後のフィルムの状態から判定した。

③ 繊維形成性試験法：医療用注射器および針を用い、約50mlの凝固剤中に紡糸液を押し出したときの状態から判定した。

2.3 水素イオンの見掛け拡散速度の測定法

光学顕微鏡ステージ上に大型シャーレを置き、恒温水を循環し、その中に凝固剤約50mlを入れた小型シャーレを入れ温度調節した。pH指示薬コンゴローレッド(青紫<pH3~5.2<赤)を微量加えた紡糸液(濃度34.6%)を、ガラスノズル(径約2mm)から凝固剤中に押し出し、糸条表面から半径方向に変色した距離(l)をマイクロメーターで読み取った。 $l^2/4t$ (t は時間)を見掛けの拡散速度とした。

2.4 膨潤度の測定法

紡糸液(濃度30.6%)を、ガラスノズル(径1.21mm)を用い、水銀柱200mmの窒素圧で凝固剤中に押し出した。凝固剤は恒温水槽中で所定温度に調節した。所定時間凝固後糸条を取り出し、ろ紙で表面の凝固剤を拭き取り、凝固体重量を秤量した。この糸条を使用した凝固剤に対応して、4N-HCl, 4N-H₂SO₄および40%-H₃PO₄中に1時間放置し、そのご30分間水洗し、110℃24時間乾燥しPGA重量を秤量した。膨潤度は、凝固体重量/PGA重量 $\times 100$ で表わした。

3. 結果および考察

3.1 凝固性

各種の酸を用いて凝固性を試験した結果を表1に示した。塩酸による凝固物は柔軟性に欠け、濃硫酸では粉末状の沈殿になる。硫酸によるものはやや柔軟性を示し、濃硫酸では凝固しない。これは他のポリアミド類にみられるように、アミド結合が硫酸中では強塩基として作用し、高分子電解質のように溶解するものと思われる。50%リン酸では、凝固体はいずれも透明で柔軟性がある。濃リン酸は硫酸と同様凝固しない。その他H₃PO₃などは凝固するが、硼酸のように溶解度が小さく、電離定数が小さいものでは凝固しない。この結果H⁺濃度の高い凝固剤中では白色の沈殿体として凝固し、酸濃度は高いが、H⁺濃度が低いものは透明なゲル状態として凝固することが定性的にわかる。

有機酸による凝固性を表2に示した。電離定数の大きい順に記した。表からわかるように、マロン酸では透明な柔軟性のある繊維として取り出すことができるが、ギ酸ではどうやら繊維状に取り出せる程度で、連続的に取り出すことはむずかしい。この結果有機酸でも適当なH⁺濃度の溶液であれば凝固することがわかる。有機化合物でも凝固するものもあるが、H⁺を含まないものでは、PSLGのままであるから省略する。

無機化合物のうち、一価金属塩およびアンモニウム塩では、飽和溶液でも凝固しない。例えばNaCl, KCl, Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄などの飽和溶液では凝固しない。この点ビスコースおよびポリビニルアルコールと相異している。飽和のLiBr, LiClでは白色塊状に凝固する。Li⁺は水分子を強く配位するため、重合体と溶媒和していた水分子をLi⁺がうばい取り、重合体が沈殿して来るものと思われる。

なお酸性を示す飽和NaHPO₄, KHSO₄などでは、凝固性はあるが、フィルムあるいは繊維として取り出せる程の凝固体にならない。多価金属塩水溶液では凝固するが、フィルムおよび繊維としては取り出せない。これはPGAの金属塩を形成し、白色粉末状の沈殿物あるいは透明なゲル状態になるためである。これらの塩類溶液に、それに対応する酸を加えるときは容易に凝固する。以上のようにビスコースの凝固機構とは相当異なることが考えられる。

3.2 水素イオンの見掛けの拡散速度

塩酸を凝固剤としたときの、H⁺の拡散による反応境界線の表面からの距離 l の、酸濃度依存性を図1に示した。

この結果を $l^2 \sim 4t$ (t は凝固時間)にプロットすると図2のようになり、凝固の初期には直線関係が得られる。

Table 1 Fiber- and Film-forming properties of aqueous solution of PSLG using inorganic acids as coagulants.

Coagulant (%)	Coagulate with shaking	Film-forming property	Fiber-forming property
HCl 10	Op. Block	○ T. lu.	○ T. lu.
20	Op. "	◎ T. pa.	◎ T. pa.
30	" "	○ T. lu.	○ T. lu.
35	" Powder	× Powder	× Powder
HNO ₃ 10, 20	T. lu. Sp.	○ T. lu.	○ T. lu.
30	T. lu. Sp.	◎ T. pa.	◎ T. pa.
40~60	T. pa. Sp.	◎ T. pa.	◎ T. pa.
H ₂ SO ₄ 10, 20	Op. Sp.	○ Op.	○ Op.
30	" "	○ T. lu.	◎ T. pa.
40, 50	" "	◎ T. pa.	◎ T. pa.
60~95	× Solu.	× Solu.	× Solu.
H ₃ PO ₄ 10	T. lu. Sp.	○ T. lu.	○ T. lu.
20, 30	T. lu. Sp.	○ T. lu.	◎ T. pa.
40	T. pa. Sp.	○ T. lu.	◎ T. pa.
50, 70	T. pa. Sp.	◎ T. pa.	◎ T. pa.
85	× Solu.	× Solu.	× Solu.
H ₃ PO ₃ 20	Op. Sp.	◎ Op.	◎ T. pa.
40	" "	◎ T. lu.	◎ T. pa.
80	T. pa. Sp.	◎ T. pa.	◎ T. pa.
H ₃ PO ₂ 16	T. pa. Sp.	○ T. lu.	◎ T. pa.
25	" "	◎ T. pa.	◎ T. pa.
33	" "	◎ T. pa.	○ T. lu.
50	" "	○ T. pa.	○ Op.
H ₂ SO ₃ 5% aq.	T. lu. Sp.	○ T. lu.	× Solu.
H ₃ BO ₃ Sat.	× Solu.	× Solu.	× Solu.
HClO ₄ 70%	× Solu.	× Solu.	× Solu.

Op. Opaque, T. lu. Translucency, T. pa. Transparence.

○ Good

◎ Very good

× Not form

S.p. Sphere, Solu. Soluble, Sat. Saturate.

この結果から PSLG 濃厚水溶液の場合にも、拡散の式から導かれる (1) 式が成立する。

$$l = 2Kt^{1/2} \quad (1)$$

塩酸のほか硫酸およびリン酸においても、図 2 と同様に直線関係が成立したので、(1) 式が適用できる。これらの初期勾配 $l^2/4t$ を、凝固剤濃度 C (mol/l) に対してプロットした結果を図 3 に示した。この結果から、見掛けの拡散速度は塩酸では濃度と共に直線的に増大し、その関係は $l^2/4t = 8 \times 10^{-3} C$ で表わされる。リン酸では濃度依存性は小さく $l^2/4t = 7.6 \times 10^{-5} C$ で表わされ、塩酸の約 1/100 である。

硫酸の見掛けの拡散速度は、濃度と共に直線的には増大しない。

糸条中への H^+ の拡散の見掛け速度が、拡散式から導かれる式で表わされることから、糸条中の H^+ の拡散は、

凝固浴中の H^+ 濃度に比例すると考えられるので、塩酸では濃度約 6 mol/l (20%) まで H^+ 濃度は直線的に増大しているものと推定される。硫酸はイオン活量係数が塩酸より小さく、4 mol/l ぐらいまで濃度依存性が小さいことから、凝固浴中の H^+ 濃度は、硫酸濃度に比例しないものと推定される。

リン酸は電離定数が小さく ($K_1 = 7.52 \times 10^{-8}$)、0.1 N 溶液でも解離は塩酸の約 1/3 であることから、濃厚溶液中の H^+ 濃度は極めて低いものと推定される。

見掛けの拡散速度によらず温度の影響を図 4 に示した。この結果拡散速度はいずれも温度の上昇に比例して早くなり、リン酸よりも塩酸の方が温度依存性が大きい。

拡散速度の対数と温度の逆数をプロットすると、直線関係が得られ、これから求めた拡散の活性化エネルギーは塩酸、硫酸およびリン酸でそれぞれ 5.3, 7.1 および 31.5

Table 2 Fiber- and Film-forming properties of aqueous solution of PSLG using organic acids as coagulants.

Coagulant	Coagulate with shaking	Film-forming property	Fiber-forming property
Oxalic acid, Sat. ($K=5.9 \times 10^{-2}$)	Op. Sp.	○ T. lu.	× Break
Dichloroacetic acid ($K=3.32 \times 10^{-2}$)	Op. Block	○ T. pa.	× Swelling
Trifluoroacetic acid ($K=$	Op. Block	○ Swelling	× Swelling
Maleic acid Saturate ($K=1.42 \times 10^{-2}$), $S=788$	Op. Sp.	○ T. lu.	○ T. lu.
Monochloroacetic acid ($K=1.40 \times 10^{-3}$) 80%	T. lu. Fiber	× Swelling	× Swelling
Isophthalic acid sat. ($K=2.9 \times 10^{-4}$), $S=0.8$	× Soluble	× Soluble	× Soluble
Malonic acid 43.5% ($K=1.40 \times 10^{-3}$), $S=73.5$	T. pa. Sp.	◎ T. pa.	◎ T. pa.
Formic acid 10, 30% 50, 70% 85% ($K=1.77 \times 10^{-4}$)	T. lu. Sp. T. pa. Sp. T. pa. Sp.	○ T. lu. ◎ T. pa. ○ T. pa.	○ T. pa. ○ T. pa. ○ T. pa.
Lactic acid 97% ($K=1.26 \times 10^{-4}$) 50%	T. pa. Sp. " "	○ T. pa. ○ T. pa.	× Swelling × Swelling
Acetic acid 50% ($K=1.75 \times 10^{-5}$) 99%	Op. Fiber Op. Fiber	○ T. lu. ○ T. lu.	○ Op. ○ Op.
<i>n</i> -Butyric acid ($K=1.53 \times 10^{-5}$)	Op. Fiber	× Block	× Swelling
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid	T. lu. Sp.	◎ T. pa.	× Swelling

Op. Opaque, T. lu. Translucency, T. pa. Transparence.
 Sp. Sphere, Sat. Saturate,
 ○ Good K Electrolytic dissociation constant
 ◎ Very good S Solubility (g/100g H₂O)
 × Not form

Fig. 1 Effect of coagulant (HCl) concentration on the diffusion of hydrogen ion.

Fig. 2 Effect of coagulant (HCl) concentration on the diffusion of hydrogen ion.

Fig. 3 Effect of coagulant concentration on the apparent diffusion-rate of hydrogen ion.

Fig. 4 Effect of coagulant temperature on the apparent diffusion-rate of hydrogen ion.

kcal/molである。

以上の結果から、PSLG濃厚水溶液を紡糸液とし、酸を凝固剤とした凝固過程の初期には、 H^+ の糸条中への拡散距離の二乗は、時間に比例することがわかった。また拡散速度を比較すると、塩酸は極めて早く、濃度に比例するが、リン酸は極めて遅く濃度依存性が小さい。また拡散速度は温度に比例し、温度係数は塩酸の方がリン酸よりも大である。

3.3 凝固糸条の膨潤度

湿式紡糸の凝固過程は、凝固剤成分の糸条中への拡散による凝固と、凝固剤による脱溶媒ならびにドラフトによる溶媒のしぼり出し効果などにより、溶液状態から固体繊維に変化する過程であるため、凝固剤の脱溶媒作用は重要な因子である。一般に凝固浴中では溶媒と凝固剤との間で、一方拡散あるいは相互拡散が起るため、糸条の膨潤度から脱溶媒量を求めることはできないが、脱溶媒に関する挙動を知ることができる。

塩酸濃度による膨潤度の経時変化を図5に示した。この結果膨潤度はいずれの濃度においても、凝固の初期に増大する。特に低濃度では顕著である。また20~30分

Fig. 5 Effect of coagulant (HCl) concentration on the degree of swelling at 30°C.

後には平衡に達するものと見なせる。膨潤度が大きくなることは、予備実験の結果再生するPGAの量には変化しないことが確かめられたので、凝固体重量が大きくなった事によるものである。すなわち凝固浴成分が糸条中に拡散した事を示している。凝固の初期を図1の結果と合せて考えると、低濃度酸では H^+ の拡散量は少ないが、他の凝固浴成分が多量に拡散侵入しており、高濃度酸ではその逆である。凝固時間と共にPGA層は次第に厚くなり、 H^+ 以外の凝固浴成分の糸条中への拡散は止まり、逆に糸条に含まれるポリマー以外の成分が、徐々に凝固浴に取り出されるため膨潤度の極大が現われるものと考えられる。

紡糸液の膨潤度の計算値と実測値を比較してみる。PSLG濃度30.6%水溶液では、PSLGからPGAへの変化で、14.6%の重量減少が起るため、計算膨潤度は383となる。又実測値は、紡糸液重量を実測し、4N-塩酸または4N-硫酸あるいは40%リン酸の凝固剤で1時間凝固した後、30分水洗し乾燥しPGA量を秤量し求めた。その結果385で計算値と極めてよく一致した。

硫酸濃度による膨潤度の経時変化を図6に示した。この結果膨潤度は、酸濃度が低いときは凝固の初期に極大を示すが、酸濃度が高いと10分、20分後に極大を示すようになる。低濃度での挙動は塩酸と同様に考えられるが、高濃度ではPGAに変化した後も、凝固浴成分が浸透するものと思われる。

Fig. 6 Effect of coagulant (H_2SO_4) concentration on the degree of swelling at 30°C.

Fig. 7 Effect of coagulant (H_3PO_4) concentration on the degree of swelling at 30°C .

リン酸濃度による膨潤度の経時変化を図7に示した。この結果低濃度では塩酸と同様な挙動を示すが、高濃度では前二者と明らかに相異し、凝固の初期に膨潤度が急激に低下する。その挙動は濃度30～50%では殆ど同じで、平衡膨潤度も同じである。この結果および先の H^+ の拡散に関する結果から、リン酸凝固浴では糸条中へ H^+ はゆっくり拡散するので、量としては極めて少ないものと思われる。また H^+ 以外の凝固浴成分の糸条中への拡散もあり得るかもしれないが、その量よりも糸条中からの脱溶媒量が大きいので、その差が膨潤度として現われているものと考えられる。したがってリン酸凝固浴では脱溶媒作用が大きいと言える。

リン酸凝固浴での膨潤度の温度依存性を図8に示した。この結果は、凝固初期には、膨潤度は 50°C 以下では高温程急激に低下するが、その後急激に増大し、平衡膨潤度も高いことを示している。これは凝固の初期には、高温程糸条中からの脱溶媒が顕著に起るが、一方図4に示したように、 H^+ の糸条中への拡散速度の温度依存性は小さいので、高温程 H^+ 以外の凝固浴成分の、糸条中への

Fig. 8 Effect of coagulant temperature on the degree of swelling.

Fig. 9 X-ray diffraction photographs of the PGA model filaments coagulated with 50% H_3PO_4 , (A) at 50°C , (B) at 70°C .

拡散が多くなるものと考えられる。 70°C での膨潤度が顕著に小さいことは、凝固剤自体の脱溶媒力が急激に増大したと考えるよりも、図9に示すように、凝固体の構造変化に原因があるものと考えられる。すなわち図9は 50°C および 70°C で凝固したモデル糸の水洗、風乾後のX線回折写真である。凝固液の付着した状態でも回折図には変わりなく、水洗風乾により鮮明になるだけであった。(A)は α 型結晶で、(B)は明らかに β 型結晶である。凝固体中どのような部分に溶媒が含まれているか、明らかではないが、 β 型では分子間水素結合で結ばれ、分子凝集エネルギー密度が大きく、膨潤しにくいものと考えられる。

4. ま と め

PSLGの濃厚水溶液を糸糸液とし、酸を凝固剤として湿式紡糸法により、PGA繊維を製造する凝固過程を解析するため、モデル糸により H^+ の拡散と脱溶媒について検討し次の結果を得た。

① 無機酸による凝固の初期における H^+ の糸条中への拡散は、拡散の理論式から導かれる次式 $l = 2Kt^{1/2}$ (l : H^+ の拡散距離, t : 時間) で表わされる。見掛けの拡散速度 ($l^2/4t$) を比較すると、塩酸は極めて早くかつ濃度に比例する。リン酸は塩酸の約1/100の速さで、濃度依存性も小さい。硫酸は塩酸とリン酸の中間の速さであるが、濃度には直線的には依存しない。

② 塩酸(2%～20%)および硫酸(1%～40%)を凝固剤に用いると、凝固の初期に膨潤度が増大する。この現象は H^+ のほかの凝固浴成分が、糸条中へ拡散するためであると考えられる。リン酸(30%～50%)では凝固の初期に膨潤度が急激に低下する。この現象は糸条からの脱溶媒が大きい事によるものと考えられる。

③ リン酸を凝固浴としたとき、浴温度 50°C 以下では、膨潤度は凝固の初期に急激に低下するが、その後増大し、平衡膨潤度は高温(50°C)程大となる。 70°C では膨潤度は急激に小さくなり、平衡膨潤度も小さい。この相異の理

由は、50℃では α 型結晶であるが、70℃では β 型結晶の凝固体になるためである。

付記：本研究の一部は、昭和46年繊維学会秋季研究発表会(京都)および昭和49年繊維学会年次大会(東京)において発表したものである。実験に協力して戴いた丸谷裕二(現在KKダスキン)および井上清博(現在山南合成KK)の両君に深く感謝いたします。また原料を提供していただいた協和醗酵工業株式会社に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 高橋重三, 山崎 隆, 武内民男, 相宅省吾, 織学誌, **28**, 112 (1972)
 - 2) 滝沢 章, “ 繊維の形成と構造の発現(II)” 化学増刊45, 化学同人(1970)
 - 3) 高橋重三, 織学誌, **35**, 221 (1979)
 - 4) P. H. Hermans, D. Vermaas, *J. Polymer Sci.*, **1**, 149 (1946)
 - 5) A. Wada, *Mol. Phys.*, **3**, 409 (1960)
-