(昭和 57 年 1 月 13 日受理)

ポリグルタミン酸繊維のリン酸凝固浴による紡糸^{*1}京都工芸繊維大学繊維学部 高橋重三・相宅省吾^{*2}WET-SPINNING OF THE POLY(GLUTAMIC ACID) (PGA) FIBERS
USING THE PHOSPHORIC ACID AS A COAGULANT

By Juzo Takahashi and Seigo Oya

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

A conc. aqueous solution of poly(sodium-L-glutamate) (PSLG) was spun in an aqueous phosphoric acid solution as a coagulant. The coagulation parameters, such as the concentration, temperature and length of the coagulation bath, were discussed in relation to the chain conformation, crystal-type and mechanical properties of the resulting fibers.

The fibers in good quality were obtained by the spinning under the optimum conditions; the concentration ranging from 30 to 50%, temperature 20 to 30°C and length of the coagulation bath 0.25m to 1m. The molecular chains of fibers were found to be extended and formed β -type crystals. These crystals were highly oriented along the fiber axis. The conformation of PGA molecules changed from the α -helix to the β -structure at temperatures above 70°C. Therefore, it is preferable to be carried out the wet-spinning at temperatures below 70°C.

(Received January 13, 1982)

1. 緒 言

前報¹⁾では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、湿式法によりポリグルタミン酸繊維(PGA)を製造する際の凝固に関して報告した。そこでは酸を凝固剤とした時のH⁺の糸条中への拡散と、脱溶媒に関して検討した結果を報告した。又以前には、塩酸、硫酸およびリン酸を凝固剤として紡糸し、酸の種類が繊維の構造・物性に大きく影響することを概略報告した²⁾。これまでの研究で、凝固剤としてリン酸を用いると良質の繊維が得られることが明らかになった。それは酸の種類により凝固の機構が異なり、凝固体の構造が異なるため、その後の延伸の効果も異なる事によるものであると考えた。本報ではさらにリン酸を凝固剤としたときの濃度、温度および浴長が、繊維の構造ならびに物性にどのように影響するかを検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

前報¹⁾と同じ試料を用いた。未分別で $\bar{M}_w 4.5 \times 10^4$ 。

2.2 紡糸装置および条件

小型試験用紡糸装置を使用した。装置の概要を図1に示した。紡糸液をギャポンプで一定量送り、ノズル3から凝固浴中に押出した。第1ロールに巻き、第2ロールとの間で延伸した。緊張しながらボビン8に巻取り、ボビンと共に流水で水洗した後風乾した。標準紡糸条件を表1に示した。そしてリン酸濃度は20%から70%まで

Fig. 1 Apparatus for spinning.

1: Spinning pipe	5: Guide
2: Dope	6: 1st roller
3: Nozzle	7: 2nd roller
4: Coagulant	8: Winding bobbin

^{*1} この報文を「ポリアミノ酸繊維に関する研究(第6報), Studies on Polyamino Acid Fibers (Part 6)」とする。

^{*2} 現在名誉教授

Table 1 Standard spinning conditions.

Dope	Polymer	$\bar{M}_w$	4.5×10^4
	Solvent		H ₂ O
	Concentration (wt%)		35.5
	Viscosity (poise)		35 (at 26°C)
Coagulation	Coagulant (%)		H ₃ PO ₄ (50%)
	Bath length (m)		1
	Temperature (°C)		30
	Nozzle (mm × holes)		0.07 × 50
	Out put (cc/min.)		1.2
Winding	1st-roller (m/min.)		18.6
	2nd-roller (")		variable
	Winder (")		variable

変化し、温度は5℃から80℃まで変化、浴長は0.25mから1.5mまで変化して実験した。

2.3 繊維物性測定法

強伸度、ヤング率：島津オートグラフ IM-100 型を使用し、20℃ RH65% で試料長 5 cm、引張速度 100% / 分で測定した。応力ひずみ曲線の立上がり部分から初期弾性率(ヤング率)を求めた。

X線回折：理学電機卓上型 X線発生装置および 0.5 mmφ コリメーターを用い、ラウエカメラで撮影した。

熱水収縮率：試料 1m をガーゼに包み、沸騰水中に 30 分間浸漬し、濾紙上で風乾したあとの試料長と、処理前の試料長から算出した。

3. 結果および考察

3.1 リン酸濃度と糸質の関係

表 1 の紡糸条件のうち、リン酸濃度を 20% から 70% まで変化して紡糸した。図 2 にリン酸濃度と最高ドラフト比および、ドラフト比 1.5 における最高延伸比を示した。

この結果、リン酸濃度の低い方が最大ドラフト比が大

Fig. 2 Effect of Phosphoric Acid concentration on the maximum draft ratio and the maximum draw ratio at a draft ratio of 1.5.

である。最大ドラフト比で紡糸性を評価すると、低濃度程紡糸性がよい事になる。前報¹⁾の結果から、脱溶媒速度は低濃度では遅く、30%~50%の間では殆ど差がない事がわかっている。したがってリン酸濃度 20% 溶液では、吐出糸条は長い間流体系の状態で存在し、さらに重合体溶液が引き伸ばされやすい性質(曳糸性)を持っているため、ドラフト比が大きくなるものと考えられる。紡糸性のよい事は、工業的には細繊維の糸を作りうることで、紡糸速度を速くすることができるなどの特長がある。ドラフト比 1.5 に一定にした場合の最高延伸比もまた、低濃度の方が大であるが、20%~60%の範囲では大きな差はない。濃度 70% の浴では延伸しにくい。これは前報¹⁾の結果からわかるように、70% では脱溶媒の初期速度は大きい、ある時間後には逆に凝固浴成分が糸条中に拡散し膨潤するため、延伸しにくくなるものと考えられる。

ドラフト比 1.5 で紡糸し、引き続いて最高まで延伸した繊維の X 線回折写真を見ると、リン酸濃度 20% および 50% での繊維は、 β 型結晶のほか α 型結晶も少し含んでいるが、濃度 70% 溶液で紡糸した繊維は、 α 型をより多く含んでいる。リン酸凝固浴濃度と力学的性質の関係を図 3 に示した。リン酸濃度 60% および 70% で紡糸した繊維は、風乾後固着し性能測定が困難であった。また 20% リン酸で紡糸したものは、上記のような固着は起こらないが、硬い感触の繊維である。そして強度は小さく伸度が大きでヤング率が大きい。このヤング率の大きいのは部分的に角質化が起きていることによるものと思われる。これらの事から、リン酸濃度 20% では、延伸比は高いが、脱溶媒が少ないため、内部では分子間のすべりが起こり、延伸効果が現われなく、充分な β 型の繊維構造が形成しないものと考えられる。又リン酸濃度 60% 以上では固着角質化するが、これは先にも述べたように、高濃度リン酸溶液は、PSLG 濃厚水溶液を凝固しなくなることからもわかるように、糸条は膨潤し延伸

Fig. 3 Effect of Phosphoric Acid concentration on the mechanical properties.

もしにくく、 α 型で固着するものと考えられる。リン酸濃度 30%~50% の範囲で、強度が大きく伸度の小さい良質の繊維が形成されることがわかり、前報¹⁾の結果から予想される結果と一致している。

3.2 凝固浴温度と糸質の関係

表 1 の紡糸条件のうち、凝固浴温度を 5℃~80℃まで変化して紡糸した。図 4 に凝固浴温度と最高ドラフト比および、ドラフト比 1.5 における最高延伸比を示した。この結果、浴温 20℃~40℃ において流体糸は引き伸ばされやすい。すなわち紡糸性がよい。低温 (5℃~15℃) での紡糸性の低い事は、流体糸の粘度が高くなること、凝固反応が遅くなることの両作用によるものであろう。80℃ での紡糸性が悪い事は、凝固反応が急激に進行するため、流体糸の部分が短く引き伸ばされにくいものと考えられる。同温度での延伸性の低い事は、ノズルから凝固浴中に吐出されると、速やかに図 5 に示すような β 型結晶で無配向の構造が形成されるため、延伸されにくいものと考えられる。

各凝固浴温度において、ドラフト比 1.5 で紡糸し最高まで延伸した繊維の X 線回折写真を図 5 に示した。又力学的性質を図 6 に示した。

この結果、凝固浴温度 5℃ で紡糸したものは、 β 型結晶のほか α 型結晶を多く含んでいる。この繊維は力学的

Fig. 4 Effect of coagulation bath temperature on the maximum draft ratio and draw ratio.

Fig. 5 X-ray diffraction photographs of the PGA fibers coagulated with 50% H_3PO_4 , (A) at 5°C, (B) at 30°C, (C) at 80°C.

Fig. 6 Effect of coagulation bath temperature on the mechanical properties.

性質もよくない。これは前述のように充分延伸できないためであると思われる。15℃から45℃の範囲で紡糸したものは、ほとんど β 型結晶で配向もよく力学的性質も優れている。60℃で紡糸した繊維は β 型結晶のほか α 型結晶を含み、力学的性質も劣っている。これは凝固速度が早く、延伸前に一部結晶化 (α 型) が起こり、充分延伸できない事によるものと考えられる。80℃で紡糸した繊維は β 型結晶で無配向である。力学的には強度、伸度およびヤング率ともに小さく、繊維としては不適当である。その理由は前述のようであるが、 β 型結晶が紡糸液から直接形成したものか、あるいは一度 α 型結晶を形成したのち β 型に転移したものであるかなど疑問がある。このような β 型無配向構造は、凝固酸の種類には関係なく、70℃以上の酸性溶液で起こる。PSLG 濃厚水溶液を、100℃に加熱しただけでは、相分離などは起こらず外観上変化する。又 α 型結晶の PGA 繊維を煮沸すると β 型結晶に変化することから、PSLG から PGA に変化すると同時に β 型結晶を形成するものと考えられる。

野口⁸⁾ はポリ- α -アミノ酸繊維を、湿式法で紡糸する際の凝固浴温度は、分子鎖が $\alpha \rightarrow \beta$ へ転移する温度付近が最適で、良質の繊維が得られると述べている。ポリ-

α -アラニンの結果からこのように述べているが、著者らの PGA 繊維に関する結果からは、 $\alpha \rightarrow \beta$ への転移温度では不適当で、それ以下の方が良質の繊維が得られることが明白になった。一般に湿式法では凝固浴温度は重要な因子であるが、特にポリアミノ酸においては、分子鎖の二次構造の変化にも関係する因子であるため、凝固浴温度に関する基本的な考え方を検討する必要がある。

3.3 凝固浴長と糸質の関係

表 1 の紡糸条件のうち、凝固浴長を 0.25m~1.5m まで変化して紡糸した。各凝固浴長でドラフト

比1.2で紡糸し最高まで延伸した繊維のX線回折写真をみると、浴長1m以下で紡糸した繊維には、殆ど差は認められなく β 型結晶であるが、浴長1.5mのものは α 型結晶を含んでいる。凝固浴長と力学的性質の関係を図7に示した。0.25mで紡糸したものは、強度およびヤング率が大きいであるが、伸度もまた大きいである。これに対し浴長の長いものは、強度、伸度およびヤング率共に小さな繊維である。

Fig. 7 Effect of coagulation bath length on the mechanical properties.

この結果、浴長の短い、すなわち反応時間の短い、半凝固糸条を充分延伸する方が、良質な繊維が得られる。浴長が長いと良質な繊維になりにくいのは、反応時間が長いと半凝固糸条中で一部結晶化(α 型)が起こり、分子鎖のからみ合いの状態が変わるため、引き続いての延伸で伸ばされにくくなるものと考えられる。それ故 α 型結晶を含んだ繊維になり、力学的性質が劣った繊維になるものと考えられる。

4. ま と め

凝固浴にリン酸を用い、濃度、温度および浴長が糸質におよぼす影響について検討した結果、次のようにまとめられる。

① リン酸濃度30%~50%の範囲で良質な繊維が得られる。これよりも低濃度では紡糸性(最高ドラフト比)

は良いが、強度の小さい、伸度、ヤング率の大きい繊維となる。これは脱溶媒量の少ない状態で延伸しても、その効果が現われにくいことによるものと考えられる。又これ以上の高濃度でも、固着角質化し良質の繊維を形成しない。これは凝固の初期には脱溶媒も起こるが、ある時間後には逆に膨潤するため固着するものと考えられる。

② 凝固浴温度は常温付近(20℃~30℃)で良質な繊維が得られる。これより低温では、強度、ヤング率の小さい繊維になる。これは流体糸および半凝固糸条の粘性が高くなることと、凝固反応が遅いこと(前報の結果)により、延伸効果が充分に現われない事によるものと考えられる。70℃以上では結晶は β 型で無配向となり、力学的性質も劣り、繊維を形成させるには不適当である。PGAは70℃付近で熱変性し、 $\alpha \rightarrow \beta$ に転移するが、凝固浴温度はこの温度以下の方が良質の繊維が得られる。

③ 凝固浴長は短い方(0.25m)が強度・ヤング率が大きくまた伸度も大きい繊維になる。浴長が長い(1.5m)と強・伸度、ヤング率共に小さい繊維になる。これは凝固が進みすぎ、浴中で一部結晶化(α 型)が起こるためと考えられる。

以上より、リン酸凝固浴では、凝固反応速度(脱溶媒)は速くなる方法を、反応時間は長すぎないようにする条件を選ぶと、良質な繊維が得られる。凝固浴条件を変化して紡糸した繊維の構造・物性の相異を、前報¹⁾の結果を用いて矛盾なく説明できた。

付記：本研究の一部は、昭和46年および49年繊維学会研究発表会において発表したものである。実験に協力して頂いた岸美佐夫氏(現東洋製袋KK)および岩淵房夫氏に深く感謝致します。また原料を提供して頂いた協和醗酵工業株式会社に深く感謝致します。

文 献

- 1) 高橋重三, 相宅省吾, 繊維学誌, **38**, T-331(1982)
- 2) 高橋重三, 山崎 隆, 武内民男, 相宅省吾, 繊維学誌, **28**, 112(1972)
- 3) 野口順蔵, 高化, **27**, 145(1970)