一般報文

(平成元年 6 月 8 日受理)

架橋型湿式紡糸法による高強力ポリビニルアルコール 繊維の構造と物性 I. 力学のおよび熱的性質

京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科 柴山 充弘・早崎 忠義
陳 景輝・野村 春治
大阪城南女子短期大学 藤原 弘史

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH STRENGTH POLY (VINYL ALCOHOL) FIBERS PREPARED BY CROSS-LINKING/WET SPINNING I. MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES.

By Mitsuhiro Shibayama^{*1}, Tadayoshi Hayasaki^{*1}
Jing Hui Chen^{*1}, Shunji Nomura^{*1} and Hiroshi Fujiwara^{*2}

^{*1} (Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of
Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan)

^{*2} (Osaka Jyonan Women's College, Yuzato, Sumiyoshi, Osaka 546, Japan)

ABSTRACT: The high-strength poly (vinyl alcohol) fibers were prepared by the crosslinking/wet spinning method (B-type fibers). The mechanical and thermal properties of the fibers were compared with those of conventional fibers prepared by non-crosslinking type method (N-type fibers). The mechanical properties of the B-type fibers were much superior to those of the N-type fibers. The drawability of pre-heat-treated B-type fibers was higher than that of N-type fibers. The high drawability of B-type fibers was explained by "topological memory effect" due to removable crosslinks.

(Received June 8, 1989)

1. 緒 言

ポリビニルアルコール (以下 PVA と略す) 繊維は従来の衣料用, 産業用としての汎用繊維^{1,2)} から, 高強度高弾性率を備えた高性能繊維へと脱皮しつつある。ゲル紡糸法^{3,4)}, ゲルマットの固相共押し出し法^{5,6)}, ゾーン延伸法⁷⁻⁹⁾ などが相次いで試みられ, 強度 2 GPa, 弾性率 50 GPa を越す力学物性値も報告されている。これらはいずれも折り畳まれた PVA 分子を最大限に引き延ばそうという発想によるものであるが, 同時に PVA 合成技術の進歩により高分子量化が可能となり, これが PVA 繊維の高強力化に大きな役割を果たしていることも見逃せない。

PVA の架橋型湿式紡糸法はほう素添加アルカリ紡糸法とも呼ばれ, 1960 年代より工業的に用いられてきた方法¹⁰⁻¹²⁾ であるが, 最近高強力繊維製造の一手法とし

て見直されてきた¹³⁻¹⁵⁾。その理由として (1) 高分子量の PVA を用いないにもかかわらず他の方法により得られる高強力繊維に匹敵する強度・弾性率が得られる, (2) 大量生産が可能である, が挙げられる。我々は前報¹⁵⁾ において, PVA 架橋型湿式紡糸法の紡糸条件の最適化を行い, 強度 2.45 GPa, ヤング率 50.5 GPa の繊維を得たことを報告した。これは, 参照試料として用いた従来の非架橋型紡糸法による PVA 繊維 (以下 N 型繊維と呼ぶ) が強度 1.56 GPa, ヤング率 12.5 GPa であるのに比べるには明らかに優れている。

本研究では架橋型湿式紡糸法による PVA 繊維 (以下 B 型繊維と呼ぶ) にみられる良好な力学物性の発現機構を解明するため, 力学試験, 密度測定, および DSC 測定を行い, N 型繊維との比較を行った。

2. 実験

2.1 試料

平均重合度1780のアタクティックポリビニルアルコール (PVA) (ユニチカケミカル(株)製)を再ケン化し、ケン化度99.91%のPVA粉末を得た。これを沸騰蒸留水中で攪拌しながら溶解しPVA 15重量%水溶液を得た。さらにほう酸をPVAに対し1重量%の割合で加え、均一化したものを紡糸原液とした。紡糸の概略を図1に示す。紡糸原液はギアポンプにより直径0.08mmの穴を100個もつノズルから硫酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリ凝固液中に押し出される。この時凝固とともに架橋反応が起こる。凝固後のPVA繊維は紡糸延伸され、酸性湿熱処理浴中で架橋切断され、水洗浴にて洗浄される。乾燥後乾熱延伸を行った。この紡糸法の詳細は前報¹⁵⁾に示した。また比較としてほう酸を含まない紡糸原液から硫酸ナトリウム水溶液中に紡糸したN型繊維も作製した。以下試料コードとしてNまたはBのあとに全延伸倍率(紡糸延伸倍率×乾熱延伸倍率)を表す数字を加えたものを用いる。

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus of the cross-linking/wet spinning of PVA.

2.2 力学試験

応力-歪曲線は東洋ボールドウィン(株)製 Tension UTM250を用い、JIS規格¹⁶⁾に基づき単繊維について行った。繊維の粘弾性測定はレオロジ(株)製レオスペクトラー DVE-V4を用い、周波数128 Hz, 昇温速度2°C/minで単繊維について行った。弾性率の絶対値については、試料が細い繊維であることから繊維より求めたため、繊維間のばらつきによる誤差が含まれる。

2.3 密度測定

四塩化炭素とベンゼンからなる密度勾配管を用いて温度30°Cにおいて行った。

2.4 DSC 測定

理学電機(株)製熱流束型 DSC モデル8230を用い、20°Cから300°Cまで窒素雰囲気中で昇温速度10°C/minで測定を行った。試料の重量は2.5±0.5mg, 参照試料はほぼ同重量のα-アルミナを使用した。

Fig. 2 Stress-strain curves of B- and N-type fibers at (a) 230°C and at (b) room temperature.

3. 結果及び考察

3.1 力学物性

図2aは乾熱延伸を行う際の温度230°Cにおける応力-歪曲線を示す。用いた試料は紡糸延伸しか行われていないので、試料コードの数字は紡糸延伸時の延伸倍率に等しい。B型繊維とN型繊維を比較するといずれの紡糸延伸倍率においてもB型繊維の方が延伸性が良好であることがわかる。

図2bは乾熱延伸前後のB型およびN型繊維の室温(20°C)における応力-歪曲線を示す。B22およびN12は乾熱延伸後のいわゆる最終繊維である。一方B3, N3は乾熱延伸前(紡糸延伸3倍)の繊維である。B3とN3を比較すると、同じく3倍延伸された繊維であるにもかかわらず、B3の方が延伸性がよいことがわかる。乾熱延伸ではB3ではほぼ7倍、N3ではほぼ4倍延伸が可能であった。これによりそれぞれB22, N12繊維を得た。それらの応力-歪挙動は図に示すようにB22においてヤング率50.5GPa, 強度2.45GPaであった。これに対しN12ではヤング率12.5GPa, 強度1.56GPaであり、B

型繊維の力学的優位性がはっきり現れた。B型繊維では延伸性が高いため最高延伸倍率を大きくとることができ、その結果乾熱延伸後の最終繊維においてB22がN12の1.5倍程の破断強度を示した、と考えられる。

図3aはB型の紡糸延伸繊維(B3, B5)および乾熱延伸繊維(B22)の複素動的弾性率の実数部 E' 、虚数部 E'' 、および力学損失正接 $\tan \delta$ を温度の関数として示したものである。B3とB5を比較すると、紡糸延伸を3倍から5倍に大きくすると、弾性率の上昇、損失正接の低下が認められる。乾熱延伸繊維は紡糸延伸繊維に比べ、力学特性の高温安定性が著しく向上し、200°Cでも弾性率1 GPaを保ち、また損失正接も低下する。図3bはN型繊維について図3aと同様なプロットを行ったものである。B型繊維の場合と類似した傾向が認められる

Fig. 3 Temperature dependence of dynamic viscoelasticity. (a) B-type fibers and (b) N-type fibers.

が、N3では100°C以上で流動が見られること、乾熱延伸繊維N12でも高温安定性はあまり向上しないことがわかる。

図4は図3における特徴的な力学性値として25°Cにおける弾性率の実数部 $E'_{25^\circ\text{C}}$ と損失正接の極大値 $(\tan \delta)_{\text{max}}$ を全延伸比 λ に対してプロットしたものである。延伸比の上昇とともに $(E')_{25^\circ\text{C}}$ の上昇、 $(\tan \delta)_{\text{max}}$ の低下が認められるが、B型繊維の方が常により良好な物性値を示している。B22およびN12の25°Cにおける弾性率が図2bより得られた値に比べて大きいのは測定周波数が128Hzと高いことが原因と考えられる。

3.2 密度の延伸倍率依存性

図5は密度および密度法より求められる結晶化度を全延伸倍率 λ の関数としてプロットしたものである。PVAの結晶および非晶密度としてはそれぞれ1.345g/cm³、1.269g/cm³を用いた²⁾。低延伸倍率においては明らかにB型繊維の方が密度(結晶化度)は高い

Fig. 4 Total draw ratio (λ) dependence of storage modulus at 25°C, $E'_{25^\circ\text{C}}$ and loss tangent at maximum, $(\tan \delta)_{\text{max}}$.

Fig. 5 Total draw ratio dependence of density.

が、N12やB22など的高延伸倍率の繊維においては差異は殆ど認められない。

3.3 熱的性質

図6aはB型繊維のDSC曲線を示す。80°C付近の吸熱ピークは繊維中に吸着されていた残留水分によるものと考えられる。ガラス転移温度もこの温度付近に存在することが報告されているし、また図3aの主分散からも明らかであるが、吸熱ピークが大きく、ガラス転移温度

としては観察されていない。220°Cから240°Cにかけての大きな吸熱ピークは結晶の融解によるもので延伸比の増大に伴いピークは大きくなり、かつ高温シフトしている。さらに250°C以上の吸熱ピークは試料の分解に関係していると考えられる。

N型試料についての同様なDSC曲線を図6bに示す。80°C、220から240°C付近の吸熱ピークはB型繊維の場合とほぼ同様であるが、250°C以上であり大きな吸熱が起こっておらず、N型繊維の方が熱分解されにくいことがうかがえる。これはB型繊維においてほう酸が0.1重量%残留しているため¹⁵⁾、このほう酸の存在がPVAの熱分解を促進していると考えられる。

図7はDSCで求められたPVAの融解温度 T_m および融解熱 ΔH_m を全延伸比(λ)の関数としてプロットしたものである。全延伸比の増大と共にB、N型とも T_m 、 ΔH_m は増大している。B型繊維とN型繊維を比較すると、B型繊維の方が常に融点は高く、融解熱も大きい。この融解熱の全延伸比依存性は図5に示した密度vs.全延伸比曲線に非常によく対応している。なおPVAの結晶融解熱が6.87kJ/mol¹⁷⁾であることを考慮すると、DSCにより求められた結晶化度は密度法で評価された値よりかなり大きくなっている。この理由として、融解温度付近に熱分解によると思われる吸熱ピークも存在することからこれらの寄与も融解熱として過大評価したことなどが考えられる。

3.4 紡糸方法の違いによる物性の変化

力学的および熱的性質に関する実験結果より、乾熱延伸前ではB型繊維の方がN型より延伸性および結晶化度が高いこと、乾熱延伸後ではB型繊維の弾性率・強度が著しく向上し、これらの高温特性も安定するが、結晶化度にはB、Nの間で大差ないことが認められた。これらのことよりB型の最終繊維(乾熱延伸後の繊維)における力学特性の優位性は、B型繊維の乾熱延伸前における高延伸性によるものと考えられる。高延伸が可能のため、延伸により分子を高度に配向させることができ、高強度高弾性率繊維が得られると考えられる。分子または結晶の配向および結晶構造の解析に関しては次の報告¹⁸⁾で詳しく議論するが、B型繊維の方が結晶配向度が高いことが認められた。ここではB型繊維における高い延伸性についてさらに議論する。

前報¹⁵⁾において我々は架橋型湿式紡糸法によって得られる紡糸延伸糸の高延伸性を位相幾何学的記憶効果によるものとして説明した。図8は架橋による位相幾何学的記憶効果を模式的に示したものである。実線はPVA分子鎖、黒丸は架橋点を示す。架橋型(B型)繊維ではPVAドープがノズルから凝固液に押し出された直後に

Fig. 6 DSC thermograms for (a) B-type fibers and (b) N-type fibers.

Fig. 7 Total draw ratio dependence of heat of fusion, ΔH_m and melting temperature, T_m .

において、まだ PVA 分子鎖の配向緩和が完了する前に架橋反応が進行し、位相幾何学的に絡み合いの少ない状態が記憶された状態を保つと考えた。この状態では分子の配向緩和と脱水により繊維が収縮しても延伸を妨げる絡み合い点の濃度は低く、紡糸延伸の際にアコーディオンを引き延ばすように容易に分子を延伸することができる。これに対し、非架橋型 (N 型) 紡糸法では凝固時の分子の配向緩和が起こる際に分子間の絡み合いが起こり、延伸性の低い繊維ができる。この位相幾何学的記憶効果は図 9 に示すように超高分子量ポリエチレンなどのゲル紡糸にも見られ、低い濃度 (絡み合い点濃度)、即ち濃度 c が分子同士が接し始める濃度 c^* 付近、で調製された結晶性ゲルの高延伸性は既に広く認められ¹⁹⁻²¹⁾、実用化も行われている。この場合の記憶効果は絡み合い点間の単結晶に起因する。Garrett ら⁸⁾ はゲルマットのゾーン延伸によって得られた PVA フィルムの粘弾性測定を行い、PVA の延伸性がポリエチレンに比べて低い理由として力学 α 分散 (結晶分散) が高延伸フィルムにおいて消滅していることと関係づけて議論している。彼らの場合、単結晶マットからの延伸であり、

Topological Memory Effect I

Fig. 8 Schematic diagram showing topological memory effect on crosslinking/wet spinning process.

Topological Memory Effect II

Fig. 9 Schematic diagram showing topological memory effect on gel spinning process.

単結晶による位相幾何学的記憶効果として議論でき、延伸性は単結晶の凝集力の大小、すなわち、水素結合の有無、により決まる。ところが本研究の架橋型湿式紡糸においては水を溶媒とする紡糸であり、有機溶剤に比べて単結晶が形成されにくいこと、また紡糸原液濃度が c^* よりはるかに高いことから、単結晶による記憶効果は考えられない。

架橋による位相幾何学的記憶効果の実験的検証は前報¹⁵⁾の Fig. 4 において、延伸性の紡糸繊維の繊維依存性により行った。その結果、繊維が小さい方が延伸性が大きく、繊維が大きくなると延伸性を全く示さなくなることが観察された。この事実は、細繊維の繊維ではせん断歪が大きい分子配向性が高く、かつ繊維表面から進行する架橋反応が太繊維の繊維に比較してはるかに速く進行し、従って位相幾何学的記憶効果が大きくなると考えることにより説明される。ノズル直後の繊維の分子配向の緩和速度と架橋反応速度の相対的比較が、位相幾何学的記憶効果の有無の直接の検証であるが、実験上の困難さから現在のところ行っていない。B 型繊維と N 型繊維の延伸性を比較すると、図 1a でも明かなように B 型紡糸延伸繊維は N 型に比べて乾熱延伸性が高い。これが乾熱延伸後の繊維の配向度を高め、結果として B 型繊維が N 型に比べより高強度高弾性率繊維となったと考えられる。最終繊維の結晶化度は延伸比が大きく異なるにもかかわらず大差ないことは興味ある点である。各延伸段階における結晶サイズ、長周期および結晶の配向に関しては次報¹⁸⁾にて詳しく議論する。

4. 結 論

ポリビニルアルコールの架橋型湿式紡糸法により得られた高強度高弾性率繊維の力学および熱的性質を従来の非架橋型紡糸法により得られた繊維と比較した。その結果、架橋履歴をもつ架橋型繊維は強度、弾性率とも非架橋型を凌ぎ、室温では強度 2.45GPa、弾性率 50.5GPa で、非架橋型のそれら、1.56GPa、12.5GPa に比べて高い値を示した。200°C の高温においても非架橋型の弾性率の約 10 倍の 1 GPa 程度の弾性率をもち、力学的性質の高温特性に優れていることが認められた。また乾熱延伸前の繊維については架橋型繊維の延伸性が非架橋型に比べて高いこと、この高い延伸性は架橋による位相幾何学的記憶効果によって説明されること、を示した。

文 献

- 1) 桜田一郎, "ポリビニルアルコール", 高分子学会編, (1955)
- 2) I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", Marcel De-

- kker, N.Y. (1985)
- 3) 玄丞然, 車源一, 筏義人, 繊維学会, 昭和62年年次大会研究発表会講演要旨集, p.34 (1987)
 - 4) P. Cebe and D. Grubb, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4465 (1985)
 - 5) 金元哲夫, 岡部徹, 佐野洋文, 高分子学会, 第35回年次大会予稿集, **35**, 1014 (1986)
 - 6) 田島由紀, 清岡純人, 金元哲夫, 佐野洋文, 高分子学会予稿集, **38**, 951 (1989)
 - 7) P. Cebe and D. T. Grubb, *J. Mater. Res.*, **1**, 861 (1986)
 - 8) P. D. Garrett and D. T. Grubb, *J. Polym. Sci.*, Part B, **26**, 2509 (1988)
 - 9) 功刀利夫, 川住民生, 高分子学会予稿集, **38**, 960 (1989)
 - 10) 日本公開特許公報, 特開昭37-14422
 - 11) 荒川洵, 織学誌, **16**, 849 (1960)
 - 12) 荒川洵, 織学誌, **16**, 946 (1960)
 - 13) 野村春治, 柴山充弘, 佐藤政弘, 藤原弘史, 繊維学会, 昭和62年年次大会研究発表会講演要旨集, p.35 (1987)
 - 14) 野村春治, 柴山充弘, 陳景輝, 佐藤政弘, 藤原弘史, 繊維学会, 昭和62年年次大会研究発表会講演要旨集, p.36 (1987)
 - 15) H. Fujiwara, M. Shibayama, J. H. Chen and S. Nomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1403 (1989)
 - 16) 化学繊維ステープル試験方法, JIS L 1015 (1981)
 - 17) J. G. Pritchard, "Poly(vinyl alcohol): Basic Properties and Uses", Gordon and Breach, London (1970)
 - 18) 柴山充弘, 早崎忠義, 野村春治, 投稿準備中
 - 19) P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505 (1980)
 - 20) P. Smith, P. J. Lemstra, J. P. L. Pijpers and A. M. Kiel, *Colloid Polym. Sci.*, **259**, 1070 (1981)
 - 21) T. Ohta, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 697 (1983)
-