アクリロニトリル-*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体の湿式紡糸^{*1}

(昭和43年3月11日受理)

島村 政治^{*2}・温品 恭彦^{*3}

ジメチルスルホキシドを溶媒に用い、アクリロニトリル-*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体を水系紡糸浴へ紡出してアクリル重合体への親水性基導入の効果を検討した。

SO₃Na 基のような強電離性基の導入は、CONH₂ 基のような非電離性基に比べて重合体を親水性化し、沈殿構造ひいては繊維構造を緻密化する効果が著しく大きい。

重合体の SO₃Na 基含有量によって紡糸浴出で採取した未延伸、風乾試料の粗密度に明瞭な差が認められる。しかし、紡糸後、連続的に延伸、水洗、乾熱乾燥を施した試料では乾燥過程での緻密化のため、あまり差異が認められない。

1 緒 言

アクリル重合体の有機溶媒溶液を水系紡糸浴に湿式紡糸するさい、重合体に CONH₂ 基のような親水性基を導入し、凝固剤の作用を緩和することによって沈殿構造を緻密化し得ることを前報¹⁾に報告した。しかし、CONH₂ 基のような非電離性親水性基ではその効果が大きくないために多量の導入が必要であった。

ついで著者らは電離性の異なる親水性基として COOH 基と、COONa 基を選び、電離性の強さと繊維構造の緻密度の関連性について検討を行ない、弱電離性基である前者に比べて強電離性の後者が、沈殿構造の緻密化に、十分大きい効果をもつことを認めた²⁾。本報では典型的な強電離性親水性基として SO₃Na 基を選び、沈殿の形成におよぼす影響についてさらに検討を進めた。

アクリル重合体への親水性基の導入効果については種々の共重合成分の比較を行なった高橋³⁾、竹田⁴⁾らの報告のほか、Gröbe らのアリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム共重合体の湿式紡糸に関する報告⁵⁾もある。しかし、いずれも親水性基の性質と沈殿形成の関連あるいは得られた繊維の物性についてあまり詳細な検討を行っていない。

2 実 験

2.1 重合体

重合体は前報¹⁾と同じ方法で得た表1に示す3種類のものを用いた。

表1 用いた重合体の明細

SSS 仕込み組成比 (mol%)	0	0.5	1.5
単 量 体 組 成	AN	AN-SSS	AN-SSS
[η]	1.18	1.29	1.19
酸性基含有量 (m 当量/kg)	44	126	303

[η] は 25°C における 0.3 g/100 ml の濃度のジメチルホルムアミド (DMF) 溶液の比粘度を求め次式から算出した。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1+1.32\eta_{sp}}-1}{0.198}$$

*1 この報文を「アクリル繊維の湿式紡糸に関する研究 (第3報)」とする。

*2 Masaharu SHIMAMURA 東洋レーヨン技術開発部愛媛研究室：愛媛県伊予郡松前町筒井。

*3 Yasuhiko NUKUSHINA 東洋レーヨン滋賀事業所繊維製造部：大津市園山1丁目。

一) 島村政治、温品恭彦、工化、71、449 (1968)。

ただし、*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム (SSS) 共重合体の場合は 0.1 N チオシアン酸ナトリウム DMF 溶液を用いた。

重合体の酸性基含有量は以下の方法によって測定した。含有不純物を除去するため、重合体を温水およびメタノールでそれぞれ3回洗浄後真空乾燥し、1% DMF 溶液を作成した。これを再生したカチオン交換樹脂アンパーライト IR-120 およびアニオン交換樹脂ダイヤイオン SA10A の等量混合物を入れた塔中を通過させた後、カチオン交換樹脂のみを入れた塔に通し、重合体溶液中の遊離酸基を 0.01 N カセイソーダ水溶液で滴定した。重合体溶液はそれぞれのイオン交換塔を約3分間以内に通過するようにし、滴定指示薬には、フェノールフタレインを用いた。一方、イオン交換処理を行なった重合体溶液の一部を採取し、蒸発乾固して重合体濃度を測定した。

2.2 紡 糸

紡糸は前報¹⁾と同じ実験室用小型紡糸機で行なった。おもな紡糸条件を表2に示す。

溶媒にはジメチルスルホキシド (DMSO) を用いた。

2.3 諸特性の測定

2.3.1 強伸度の性質 強伸度の性質はマッケンジー引張試験機を用いて測定した。

2.3.2 X線図の測定 試料の調製および装置の使用条件は前報¹⁾と同様にして行なった。なお、未乾燥膨潤試料の小角散乱の測定では、記録に影響のない程度の十分薄いポリエステルフィルムに包み含水量の変化を防いだ。

2.3.3 濁度曲線 前報¹⁾と同様にコタキ製作所製の AKA Nephelo Titrator を用い、90° 方向の相対的散乱強度を測定した。重合体の 1% DMSO 溶液 150 ml に種々の沈殿剤を 0.5 ml/2 min の速さで滴下した。セルおよび試料溶液をおかない状態を濁度 0% とし、ポリアクリロニトリル 1% DMSO 溶液にメタノール 70 ml を滴下した状態を 100% とした。

2) 島村政治、温品恭彦、工化、71、455 (1968)。

3) 高橋正夫、繊維誌、17、655 (1961)。

4) 竹田 弘、温品恭彦、加藤嵩一、工化、67、1670 (1964)。

5) V. Gröbe, H. Reichert, *Faserforsch. Textiltech.*, 16, 339 (1965)。

3 実験結果および考察

3.1 可紡性および最大延伸倍率

可紡性および最大延伸倍率を表3に示す。測定方法は前報¹⁾と同じである。いずれも *p*-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合

表3 可紡性および最大延伸倍率の変化

SSS 仕込み組成比 (mol%)	可紡性 (m/min)	最大延伸倍率
0	7.5	8.1
0.5	8.5	7.2
1.5	9.0	9.5

量とともに若干増加する傾向がみられるがあまり大きい変化ではない。

3.2 濁度曲線

前のアクリルアミド共重合体の紡糸に関する報告にも述べたように、重合体希薄溶液の濁度曲線は実際の紡糸状態を考えるうえで参考になるところが多い。濁度測定に用いた重合体は表4のと

おりである。

表4 濁度曲線の測定に用いた重合体

SSS 仕込み組成比 (mol%)	0	0.5	1.0	1.5
単量体組成 [7]	AN	AN-SSS	AN-SSS	AN-SSS
	1.69	1.62	1.82	1.18

3.2.1 DMSO 水溶液による沈殿 図1, 2は沈殿剤に20%および40% DMSO 水溶液を用いた場合である。*p*-スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合量によってまったく異なった曲線を与え、沈殿剤の溶剤濃度が高いほど同一添加量に対する相対濁度が低い。SO₃Na 基含有量が増加し、重合体の親水性が大きくなるほど沈殿の生成がゆるやかになり、微細化するためと考えられる。濁りの外観も、共重合成分の増加とともにコロイド状に変化し、沈殿点も著しく不明瞭化する。

3.2.2 アルコールによる沈殿 図3および図4はメタノールおよび *n*-ブタノールによる濁度曲線である。この場合も溶剤水溶液とはほぼ同じ傾向を示し、SO₃Na 基の効果がこれらの低級ア

図1 20% DMSO 水溶液による濁度曲線
SSS 仕込み組成比 (a): 0 mol%, (b): 0.5 mol%,
(c): 1.0 mol%, (d): 1.5 mol%

図3 メタノールによる濁度曲線
SSS 仕込み組成比 (a): 0 mol%, (b): 0.5 mol%,
(c): 1.0 mol%, (d): 1.5 mol%

図2 40% DMSO 水溶液による濁度曲線
SSS 仕込み組成比 (a): 0 mol%, (b): 0.5 mol%,
(c): 1.0 mol%, (d): 1.5 mol%

図4 *n*-ブタノールによる濁度曲線
SSS 仕込み組成比 (a): 0 mol%, (b): 0.5 mol%,
(c): 1.0 mol%, (d): 1.5 mol%

ルコールの場合にもあらわれる可能性を示している。凝固力の小さい *n*-ブタノールのほうがメタノールよりも小さい濁度を与えたことは、溶剤水溶液を沈殿剤に用いた場合の溶剤濃度の影響に類似している。

3・2・3 無機塩を添加した DMSO 水溶液による沈殿 1% 量の硫酸アルミニウムを添加した 40% DMSO 水溶液による濁度曲線を図 5 に示す。この結果は図 2 の結果と著しく異なっており、親水性基の効果があらわれていない。金属多価イオンの添加によって大きい SO_3Na 基の電離性が失われるために、重合体の親水性が低下し沈殿性が増加したのであろう。ただしこの測定に用

図 5 1% 量の硫酸アルミニウムを含む 40% DMSO 水溶液による濁度曲線

SSS 仕込み組成比: (a) 0 mol% (b): 0.5 mol%

いた重合体は表 1 に示したものである。

3・2・4 四塩化炭素による沈殿 無極性、疎水性沈殿剤として

図 6 四塩化炭素による濁度曲線

SSS 仕込み組成比 (a): 0.5 mol%, (b): 1.0 mol%, (c): 1.5 mol%

四塩化炭素をとりあげ測定した結果を図 6 に示す。

興味あることにこの場合にも溶剤水溶液や低級アルコールの場合に認められた重合体 SO_3Na 基の含量差による濁度曲線の変化は認められない。

以上の諸結果は沈殿の生成状態が SO_3Na 基の電離性、親水性によって大きい影響を受けることを示している。濃厚溶液の場合にもこれらの沈殿剤は同じような影響を与え、糸条形成過程に変化をもたらすと考えられる。親水性重合体の混合紡糸に関する前報²⁾に述べた糸条の緻密度に対する電離性基と紡糸浴の種類の影響もその一つの例であろう。

3・3 X線図的測定

つぎの 4 種類の試料について X 線図的測定を行なった。

- (A) 紡糸浴を出た膨潤繊維の表面を口紙で拭い、ただちに測定に供したもの (小角散乱)。
- (B) 紡糸浴を出た後、紡糸浴濃度に等しい 20% DMSO 水溶液に一夜浸漬後取り出し、メタノールで洗浄、風乾したものの。
- (C) (B) で採取した未延伸、風乾試料をグリセリン延伸浴中で 5 倍に延伸し、水洗後、120°C、10 分間の弛緩、乾熱乾燥を行なったものの。
- (D) 表 2 に示す紡糸条件で紡糸から乾燥まで連続的に行なったものの。

それぞれについて *p*-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合量の異なる重合体を用い検討した。

3・3・1 広角干渉 処理条件による赤道線方向最強結晶性干渉の半価幅の変化を表 5 に示す。

表 5 赤道線干渉半価幅の変化 (単位: 度)

処 理 条 件	SSS 仕込み組成比 (mol%)		
	0	0.5	1.5
(B) 未延伸, メタノール洗浄, 風乾	2.9	3.0	3.1
(C) (B) の試料を延伸	1.8	1.6	1.9
(D) 連続処理	2.0	2.2	2.1

いったん風乾した未延伸糸を熱延伸したものあるいは連続的に熱延伸、乾熱乾燥したものの半価幅は、いずれも小さくなっており、これらの処理により、結晶性部分が生長することを示している。

図 7 は処理条件 (C), (D) に対応する X 線回折図である。ここで興味ある点は紡糸浴を出て溶媒水溶液を含有したまま熱延伸したもの (D) の X 線図に比べて、洗浄、風乾後同一倍率に熱延伸したほう (C) が結晶性が高く、またすぐれた配向状態を示していることおよび *p*-スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合量によって若干配向度が変化している点であろう。

表 6 は各試料の結晶配向度を示したものである。

表 6 配向度の変化 (単位: %)

処 理 条 件	SSS 仕込み組成比 (mol%)		
	0	0.5	1.5
(C) 洗浄, 風乾, 未延伸糸を延伸	73.5	80.5	81.1
(D) 連続処理	64.5	66.6	61.8

(D) の試料が (C) よりも小さい配向度を与えたことは延伸時の含有膨潤液による流動効果の影響として説明できる。また、連続処理 (D) において親水性基含有量の大きいほうが配向度が小さいことは、紡糸浴で生成した凝固構造の差異によるものと考えられる。著者らは紡糸浴を出たままの未延伸膨潤糸を、測定に影響の少ない薄いポリエチレンフィルムで包み広角回折の測定に供したが、*p*-スチレンスルホン酸ナトリウムを共重合しないもののほうが、若干大きい結晶性干渉を示すことを定性的に認めた。このことは親水性基を含有しない重合体において微結晶などの分

図 7 処理条件 (C), (D) の試料の X 線回折図

- (1): 処理条件 (D), SSS 仕込み組成比 0 mol%
 (2): " " " 0.5 mol%
 (3): " " " 1.5 mol%
 (4): 処理条件 (C), SSS 仕込み組成比 0 mol%
 (5): " " " 0.5 mol%
 (6): " " " 1.5 mol%

子鎖の結節点がより多く存在することを意味し、これが延伸時により大きい配向をもたらすものと考えられる。

一方、一度洗浄、風乾した糸条を延伸する場合に親水性基含量の大きいほうが高い結晶配向度を与えたことには、風乾、未延伸糸の構造の緻密度が影響をおよぼしているように思われる。

3.3.2 小角干渉 さらに注目すべき点は図 8 に示した小角散乱強度曲線の変化である。すなわち、図 8 における曲線 (a), (b), (c) は処理条件 (B) に対応するものであって、*カ*-スチ

図 8 処理条件 (A), (B) の試料の小角散乱強度曲線

- (a): 処理条件 (B), SSS 仕込み組成比 0 mol%
 (b): " " " 0.5 mol%
 (c): " " " 1.5 mol%
 (d): 処理条件 (A), SSS 仕込み組成比 0 mol%
 (e): " " " 1.5 mol%
 (f): " " " 0.5 mol%

レンスルホン酸ナトリウム共重合量の影響がきわめて明瞭にあらわれている。曲線 (d), (e), (f) は紡糸浴出の膨潤糸 (処理条件 (A)) で、水および溶剤からなる膨潤液によってポイドが満たされているためほとんど認められるような差を与えず、いずれもみかけ上ポイドが存在しないような状態を示している。さらに図 9 は紡糸浴出の膨潤糸を洗浄、風乾したもの、すなわち、(B) の処理条件の試料を 120°C のグリセリン中で 5 倍に延伸したときの小角散乱強度曲線である (処理条件 (C))。風乾、未延伸糸に比べると延伸によって相当ポイド量は減少しているが、なお若干の残存がうかがわれる。

図 9 処理条件 (C) の試料の小角散乱強度曲線
SSS 仕込み組成比 (a): 0 mol%, (b): 1.5 mol% 図 10 処理条件 (D) の試料の小角散乱強度曲線
SSS 仕込み組成比 (a): 0 mol%, (b): 1.5 mol%, (c): 0.5 mol%

図 10 は紡糸、延伸、水洗、乾燥を連続的に行なった処理条件 (D) の試料であり、この場合は *カ*-スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合量による差がほとんど認められない。この結果は前に報告したアクリルアミド共重合体の場合とも一致する¹⁾。すなわち、紡糸、水洗後適当な乾熱乾燥処理を行なうことによって構造が十分緻密化することを意味している。

いま、各小角散乱強度曲線から散乱能を求めるために空気散乱を差し引き、前報¹⁾と同様に $I \cdot e$ 曲線を $I \cdot e \cdot e$ 曲線に描きなおして散乱角 15' から 90' までの面積の相対的大きさを求めると

表7のようになり、上記推論をより定量的に明確に物語る。

表7 散乱能の変化

処 理 条 件	SSS 仕込み組成比 (mol%)		
	0	0.5	1.5
(B) 未延伸, メタノール洗浄, 風乾	33.4	7.0	0.6
(C) (B) の試料を延伸	3.8	—	1.6
(D) 連続処理	1.9	1.1	1.5

表8は前報¹⁾と同様の方法によって(B)の処理を行なった試料のマイクロボイドの大きさと存在比率を計算した値である。前のアクリルアミド共重合体の場合に比べて、SO₃Na 基含有量の増

表8 ミクロボイドの大きさと存在比率 (処理条件(B))

SSS 仕込み組成比 (mol%)	慣性半径 (Å)	存在比率 (%)
0	23	43.3
"	47	24.0
"	88	32.7
0.5	17	53.0
"	49	27.2
"	94	19.8
1.5	16	95.3
"	37	4.7

加により半径の小さいマイクロボイドの存在比率が増加し、構造の緻密化を示す散乱能の変化とよく対応している。

3.4 強伸度の性質

連続処理を行なったもの(処理条件(D))の強伸度の性質を表9に示す。*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合量の増加とともに引張強度の低下、引張伸度の増大が認められる。凝固体構造の差異が延伸効果に影響をおよぼしたものと考えられる。

表9 強伸度の性質の変化 (処理条件(D))

SSS 仕込み組成比 (mol%)	繊度 (d)	引張強度 (g/d)	引張伸度 (%)	結節強度 (g/d)	結節強度比 (%)
0	4.70	2.34	34.8	1.44	62
0.5	3.93	2.42	36.7	1.59	66
1.5	4.33	1.98	44.8	1.55	79

これらの点については後報においてさらに詳細な検討結果を報告する⁶⁾。

3.5 電離性親水性基の導入に関する考察

以上著者らはX線小角散乱を主とする二、三の検討結果から、アクリル繊維の湿式紡糸における糸条形成が紡糸浴において大きい影響を受け、紡糸浴を出た未乾燥膨潤繊維は凝固条件によって異なった構造の凝固状態にあることを裏づける結果を得た。すなわち、紡糸浴を出たままの繊維を洗浄後、風乾処理したときの大い小角散乱の差異は、紡糸浴における凝固体の構造の差異が残されたものとみることができる。

また、未延伸膨潤糸の赤道線方向干渉強度の測定において定性的に認められた結晶性干渉の差異は、紡糸浴中における重合体沈殿の生成状態の差を示唆しているように思われる。

一般にゾルに非溶媒を加えて溶媒との親和性を減少させるとコ

ロイド粒子に疎媒性部分を生じ、その点での連結によって三次元的網目構造ができるといわれ、親媒性減少の程度が過大の場合には普通の沈殿となり、小さい程度のもものでは曳糸性をもったコロイド溶液あるいは一種のゲル状態が生成すると考えられている。

ポリアクリロニトリルは大きい疎水性と分子間凝集力をもち、水のような強力な凝固作用を有する非溶媒によって凝固を受ける場合には、濃厚な溶媒水溶液などのように十分に凝固作用を弱めた場合を除いて、一般に粗大な粒状構造の沈殿を生じ易いと考えられる。すなわち、急激な凝固作用を受けた重合体溶液は大きい分子間凝集力のために、いわゆる“好ましからざる結晶”ともいふべきものを分子鎖の接合点に数多く生成し、沈殿体の生成は、脱溶媒による糸条体積の縮小と無関係に進行する傾向をもつと考えられる。

一方、きわめてゆるやかな凝固、最も望ましくは溶媒の繊維外への一方拡散による高分子溶液の濃縮によって凝固体を生成するような場合——理想的に行なわれた乾式紡糸はこのような場合の典型であるが——には非溶媒による局所的な疎媒性部分の凝集による粗大な沈殿構造の発生は妨げられるであろう。

このような場合の一つの変形として、重合体コロイドが非溶媒に対して、適当な親和性をもつ系を考えることができる。すなわち、糸条外部から浸入した非溶媒による過大な疎媒性部分の形成が制限される程度に非溶媒に対して安定化された状態において、脱溶媒が進行する場合はこれに近いと考えられる。

例えば高分子電解質化によって適当な親水性を与えられた重合体は、親水性部分による強力な水和と、疎水性部分の凝集によってできた微結晶部分との間に適当なバランスを保ちつつ、立体的網目構造をもつ水和ゲルあるいはそれを経て膠状沈殿を形成すると考えられるが、このような場合には安定な溶解状態から適当に水和したゲル状態あるいは膠状沈殿まで特に粗大な沈殿構造を生成することなく移行できると考えられ、この間に容積の収縮を伴いながら拡散によって脱溶媒が続けられるであろう。

しかし、強電離性基の存在は著しい親水性の付与とともに高分子の結晶性を低下させることから、これら両者の適当な調和が必要であって、もしあまりに水和性が大きい場合は延伸効果も当然変化するであろうし、極端な場合にはむしろ膨潤による体積収縮の不完全や糸条間の融着さえ起こり得ると考えられる。

いずれにしてもこのような紡糸浴中において生じた粗大あるいは緻密な構造は風乾糸に残存し、小角散乱あるいは比重にその差異をあらわすものと考えられる。

(昭和38年11月、第3回繊維連合研究発表会講演)

本研究の発表を許可された当社技術開発部長沼田靖行氏ならびに愛媛研究室長湯木和男氏に深謝する。

6) 島村政治, 温品恭彦, 工化, 71, 1236 (1968).