アクリル繊維の乾熱二次延伸による 構造変化と熱収縮挙動

京都工芸繊維大学工芸学部 甫 天 正 靖 (会員)
京都工芸繊維大学工芸学部 伊 藤 泰 輔
神戸海星女子学院大学文学部 関 口 哲 生 (会員)
日本エクスラン工業(株)西大寺工場 荒 井 康 二 郎

Structural Changes and Thermo-Shrinking Properties in Secondarily Dry Heat-Stretched Acrylic Fibers

Masanobu Hoten*, Taisuke Ito*, Tetsuo Sekiguchi**, Kojiro Arai***

*Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

**Faculty of Literature, Kobe Kaisei College, Aotani-cho, Nada-ku, Kobe

***Saidaiji Plant, Japan Exlan Ind. Ltd., Kanaoka-higashi, Okayama

Abstract

Acrylonitrile (AN)/methylacrylate (MA) copolymer having AN/MA ratio of 90/10 by weight was wet-spun and drawn 12 times in hot water. The original sample was then subjected to the steam treatment at various temperatures under unconstrained length. This sample is called with symbol SH. SH was then drawn in dry state under various temperatures and stretch-ratios (named with the symbol ST). The practically important thermo-elastic behavior of these acrylic fibers above the glass transition temperatures was studied from shrinkage, stress-strain curve and dye diffusion measurement. An inherent stretch ratio named rubbery elongation limit (REL) is defined to each of SH by the initial straight line part of the stress-strain curve obtained in hot water. ST obtained by drawing SH within REL, were found almost completely recoverable to the original length when subjected to hot water shrinkage treatment. For these fibers, the diffusion coefficient, D , of basic dye (C. I. Basic Red 18) showed no appreciable change by stretching. When SH was drawn above REL, the unrecoverable fraction of the length in the hot water shrinkage treatment of ST gradually increased and D clearly decreased with increasing stretch ratio. Based on the more detailed analysis of the quantitative thermoelastic data, structural models for the SH and ST were proposed which are applicable characteristically to acrylic fiber.

(Received September 26, 1992)

(Accepted for Publication January 11, 1993)

摘 要

目的 アクリル繊維の牽切・紡績加工の基礎研究として、アクリロニトリル/アクリル酸メチル共重合体を湿式紡糸し、熱水中で高延伸した後、無緊張下で高温湿熱処理して調製した繊維について、さらにガラス転移点以上の温度で乾熱二次延伸して、延伸倍率と湿熱収縮性および染色性との関係を調べた。

成果 湿熱処理温度の異なる繊維の二次延伸条件 (延伸倍率および延伸温度) 条件と二次延伸後の繊維の熱水収縮率および染料拡散係数との関係を明らかにした。収縮率と染色性の変化および S-S 曲線における変形の特徴に対する解釈から、アクリル繊維の延伸および収縮の変形機構を微細構造に基づいて考察した。アクリル繊維の二次延伸では、繊維製造段階での高温湿熱処理により形成された無秩序化領域が、最初に変形されてゴム弾性的な性質を示すと推論した。また二次延伸条件がこの無秩序化領域の変形限界を越えるとゴム弾性的な性質が失われ、収縮率および染料拡散係数が著しく低下することを明らかにした。

(平成 4 年 9 月 26 日受付)

(平成 5 年 1 月 11 日審査終了)

1. 緒言

アクリル繊維の乾熱二次延伸はバルキヤーンを製造する紡績加工工程として行われてきた。これはアクリル繊維のトゥを Turbo stapler や Seydel などの牽切機により、ガラス転移点より高い温度で延伸した後、ガラス転移点以下の温度に急冷し、延伸長を保った状態で混綿して紡績原糸を作り、後に100℃の湿熱で収縮させることによってバルキヤーンに仕上げる工程である。この工程はアクリル繊維のもつ熱弾性的な性質、すなわち、ガラス転移点を越える温度域においてゴム弾性の特徴である「大きな変形に耐えて破壊を起こさず、応力を取り除いた後、元の長さに回復する」という性質に基づくと考えられる。

一般のアクリル繊維の製造には85wt%以上のアクリロニトリルを主成分とし、非晶性高分子形成モノマーを共重合成分として含有する共重合体が用いられる。また染色性と物性向上のため、その製造工程で紡糸延伸後に熱処理が行われている¹⁾。この熱処理は湿式紡糸繊維においては、無緊張高温湿熱処理が行われている。このとき紡糸延伸工程では繊維分子鎖が高度に配向され、ニトリル基の高い凝集力によって網目構造が形成されるが、続く高温の湿熱処理工程で非晶領域の分子鎖の配向が乱れ、結晶領域は配向の変化は少ないが緻密な構造に再編成され、いわゆる二相構造化が進行すると考えられた^{1,2,3)}。本報ではこのようにして得られたアクリル繊維の二次延伸（再延伸）を取り扱う。すなわち、この二次延伸における変形においては、上述のごとく湿熱処理によって無秩序化された凝集力の低い部分がまず変形されることにより変形がゴム弾性的に進むとの観点に立ち、二次延伸倍率と弛緩熱収縮現象との関係および二次延伸に伴う染色性の変化などから延伸中の繊維の微細構造の変化を考察する。

乾熱二次延伸によるトゥ牽切工程は、近年合成繊維紡績のカード工程に代わる合理化工程として意義が認められ、アクリル繊維のバルキヤーンの製造にとどまらず、カード仕掛けの困難な極細デニール原綿の梳毛紡績の手段として高付加価値糸の製造にも適用が拡がりつつある⁴⁾。

工業的な重要性にもかかわらず、アクリル繊維の乾熱二次延伸に関する報文は少ない⁵⁻⁷⁾。またその製造工程に依存して各アクリル繊維の乾熱二次延伸に対する挙動は異なると思われるが、乾熱二次延伸に

よる物性変化、染色性の変化に関する報告はほとんど見られず、本報はこれらに関して有用な新しい知見を提供するものとする。

2. 実験

2.1 試料

A. 繊維

アクリロトリル (AN) / アクリル酸メチル (MA) からなる共重合体（重量組成比90/10。ただし、仕込みモノマーに繊維における強酸性基導入量補足のため微量のメタアリルスルホン酸ソーダを加えた。強酸性基含有量 $50 \pm 1 \text{ mmol/kg} \cdot \text{fiber}$ ）を既報の方法⁸⁾に従って紡糸後、高倍率に熱延伸（熱水中12倍）して得た繊維を原試料とした。次に原試料を無緊張下、115℃で30min間熱風乾燥を行った試料（以下、US繊維）を、無緊張下に加圧釜中で15min間、飽和水蒸気により、それぞれ、117, 127, 132℃で湿熱処理を行った（この湿熱処理後の試料を以下ではSH繊維と略記し、必要に応じてカッコ内に湿熱処理温度を付記する）。湿熱処理後のSH繊維の長さ L_{SH} を測定し、原試料（試料長 L_{OR} ）を基準にした熱処理（熱風乾燥+湿熱処理）時の収縮率を(1)式により求めた。その値はそれぞれ24.4% (117℃), 30.1% (127℃), 35.9% (132℃)であった。またUS繊維の長さ L_{US} を測定して、原試料長に対する収縮率、16.5%を得た。以上のSH繊維およびUS繊維のいずれもについて、熱収縮後の単繊維の織度がほぼ3dとなるように紡糸時の吐出量を調整した。また実験には150d/50filのエンドレスの長繊維束を用いた。

$$\text{SH収縮率}(\%) = [(L_{OR} - L_{SH}) / L_{OR}] \times 100 \quad (1)$$

B. 染料

カチオン染料 C. I. Basic Red 18 (BR-18) は、保土谷化学工業(株)より提供されたコンクケーキをエタノール溶液より再結晶して精製した。

BR-18 は下記の化学構造式で示されるアゾ系のカチオン染料であり⁹⁾、塩酸塩の分子量は426.3である。BR-18 は長時間の熱水処理に対して安定であり、後記の平衡染色の条件に耐える。

C. I. Basic Red 18 (C. I. 11085)

2.2 実験方法

A. 乾熱二次延伸

延伸は特別に試作した延伸機を用いて行い、フロントローラとバックローラとの回転比を変えることによって延伸比を変化させた。乾熱延伸はSH繊維束を温度調節された熱板に接触させながら巻取速度50m/minで走行させて行った。乾熱延伸温度は熱板温度を用いた。本延伸機による延伸は設定した延伸比と延伸前後で測定した繊維から換算した延伸比とがよく一致することを確認した。以下では乾熱二次延伸繊維をST繊維と略記する。

B. 二次延伸繊維の沸騰水収縮率

長さ L_{ST} のST繊維を沸騰水中で15min間無緊張で弛緩処理し、室温乾燥後の長さ L_{SR} を測定して(2)式により、ST繊維の沸騰水収縮率を求めた。

$$ST収縮率(\%) = [(L_{ST} - L_{SR}) / L_{ST}] \times 100 \quad (2)$$

C. 染色速度測定

常法に従って⁹⁾、染色速度曲線を作成した。染色速度を表す指数としては、(3)式により C_t/C_∞ の $\sqrt{t}$ に対するプロットの初期勾配から拡散係数 D を計算して用いた。

$$C_t / C_\infty = \left(\frac{4}{\sqrt{\pi}} \right) \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 C_t は時間 t における染着量、 C_∞ は平衡染着量、 a は円形断面を有する繊維の半径を表す。 a は四塩化炭素/キシレンを用いた密度勾配管法により30℃で求めた比重1.18より繊維を用いて計算した。試料繊維の断面はほぼ真円である。SH繊維およびST繊維について求めた拡散係数をそれぞれ D^{SH} および D^{ST} を用いて表した。

D. 染料2色性

Congo Red (CR) による2色性(以下、CR2色性¹⁰⁾と呼ぶ)を測定した。すなわち、原料調製時に紡糸原液から凝固させたゲルフィラメントを、50%エタノール水溶液中で、CRの溶液濃度0.01%、40℃において8hr染色した。CRで染色したゲルフィラメントを2.1A項に記載した方法により、熱延伸、無緊張下で熱風乾燥後127℃で湿熱処理し、2.1A項のSH繊維に相当するCR染色試料を調整した。このCR染色試料について、2.2A項の方法により150℃の熱板温度で所定比率の乾熱二次延伸を行った。これら試料のCR2色性値 D_{CR} は、ダイクローム偏光フィルタ付顕微分光光度計DMSP-Ⅲ(オリンパス光学製)により、ジメチルフタレート(屈折率 $n_D^{20} =$

1.514)に含浸したCR染色試料繊維の側面に波長500nmの直線偏光ミクロスポートを当てて、それぞれ偏光面が繊維軸と平行方向および直角方向の吸光度 $K_{\parallel}$ 、 $K_{\perp}$ を測定することにより、(4)式から計算した。

$$D_{CR} = \frac{K_{\parallel} - K_{\perp}}{K_{\parallel} + 2K_{\perp}} \quad (4)$$

E. 音波弾性率

オリエンテック社製パルス式粘弾性測定器DDV-5型を用い、試料長50cmで測定した。

F. 熱水中のS-S特性

テンシロンUTM-Ⅲに小さな恒温水槽を取付け、95℃の熱水中で単繊維試料を、原長30mm、引張速度30mm/minの条件で伸長したときのS-S曲線を記録した。

3. 実験結果

3.1 乾燥二次延伸と二次延伸繊維の収縮特性

前述のように湿熱処理温度を117℃、127℃、132℃と変えたSH繊維およびUS繊維を乾熱二次延伸した。二次延伸条件は、熱板温度を工業的(トウ牽切機)二次延伸におけるとほぼ同じ温度の150℃とし、延伸比は1.10~1.58倍の範囲で変化させた。

これらの二次延伸繊維のST収縮率を二次延伸比 α に対してプロットすると図1が得られる。沸騰水処理による収縮によりST繊維の二次延伸による長さの変形が延伸前の値、すなわち、ゼロまで完全に回復したと仮定すれば、そのときのST収縮率は $\{(a-1)/a\} \times 100$ である。このような収縮率のことを完全回復収縮率と呼ぶことにし、これを図1に破線で示した。

図1では、ST収縮率は延伸比が小さいときは延伸比の増加とともに完全回復収縮率曲線に沿って増加するが、延伸比がさらに大きくなると完全回復収縮率曲線より低い方向へ離れ始める。完全回復収縮率曲線から離れ始める延伸比は、US繊維が最も小さくて1.20未満であり、SH繊維では熱処理温度が高いほど、すなわちSH収縮率が高いほど大きくなる。さらに延伸比を増していくと、ST収縮率は最大値に達し、それ以上の延伸比では低下を示す。ST収縮率の最大値も、SH繊維の熱処理温度が高い(SH収縮率が高い)試料ほど大きい。これらの現象は、アクリル繊維の湿潤状態のガラス転移点

Fig. 1 ST shrinkage in boiling water of ST fiber obtained by the secondary dry heat-stretching at 150°C. SH fiber was preliminarily steam-heated at different temperatures shown in figure. Dotted line is the calculated shrinkage which gives 100% recovery.

Fig. 2 ST shrinkage in boiling water of ST fiber obtained by the secondary dry heat-stretching at different temperatures shown in figure. SH fiber was preliminarily steam-heated at 127°C. Dotted line is the calculated shrinkage which gives 100% recovery.

(以下湿ガラス転移点) 70~80°C¹¹⁻¹³⁾を明らかに越える ST 収縮率測定温度 (沸騰水温度) において弾性回復 (すなわちゴム弾性による回復) 可能な変形量に各 SH 繊維ごとの限界値が存在することを示唆するものである。図 2 には、熱処理温度 127°C の SH 繊維に対して二次延伸温度を 120°C、150°C および

190°C と変化させた場合の ST 収縮率—延伸比の関係を示した。二次延伸温度が低い場合の方が ST 収縮率は大きく、また完全回復収縮率曲線から離れる延伸比も大きい。このように回復性は延伸温度 120°C に比べて 190°C では著しく低下する。

3.2 乾熱二次延伸に伴う染色性の変化

US 繊維および湿熱処理温度 117°C および 127°C の SH 繊維を延伸比 1.58 倍に二次延伸した ST 繊維について平衡染着量を測定して表 1 に示した。延伸温度は前述の 150°C 以外に一部 190°C も加えた (表 1)。延伸前の各繊維に対するカチオン染料 BR-18 による平衡染着所要時間 (および染色温度) は、上の順に 1 hr (110°C), 7 hr (100°C) および 7 hr (100°C) であった。また延伸比 1.58 倍の ST 繊維の平衡染着所要時間も上と同様であった。表 1 において延伸前の SH 繊維の平衡染着量は湿熱処理温度が高い 127°C 試料の方が小さい。これは既報の結果¹⁾と同じである。次に二次延伸後の平衡染着量は、延伸前とほとんど変化していないことが示された。すなわち、染着座席としてアクセシブルな強酸性基量は乾熱二次延伸により変化しないことが確かめられた。従って乾熱二次延伸による拡散係数 D の変化に対してアクセシブルな強酸性基量の関与は考慮しなくてもよい。なお、表 1 における平衡染着量の平均値は 26.0 mg/g fiber であり、これを染着座席量に換算すると 61 mmol/kg fiber となり、この値は原試料の値 50 ± 1 mmol/kg fiber に比べて 22% 大きい値である。この結果は、種々の処理にもかかわらず平衡染着量に変化しない (表 1) とことから、繊維の有する強酸性基はすべて染料に対してアクセシブルであると解釈できるから、結局、精製したにもかかわらず用いた BR-18 染料の純度が 82 wt% であったとして合理的に説明することができる。またこの純度の結果は以下に述べる染料拡散係数 D を用いた議論の論旨には本質的に影響しないと考えてよい。

次に、一例として、127°C 湿熱処理の SH 繊維を 1.10~1.58 倍に二次延伸した試料について、BR-18 染料による 90°C での染色速度曲線 C_t/C_∞ vs. $\sqrt{t}$ プロットを図 3 に示した。さらに湿熱処理温度が 117°C、127°C および 132°C の SH 繊維を用いた ST 繊維の D と延伸比との関係を図 4 に示した。図 4 に参考に用いた US 繊維では二次延伸前からすでに D 値は小さく、二次延伸比を増しても D 値はあまり変化せ

Table 1 Equilibrium exhaustion of BR-18 in SH, ST and US fibers.

Steam-heating temperature of SH fiber		117℃	127℃		US fiber
Heat-Stretching temperature of ST fiber		150℃	150℃	190℃	
Dye exhaustion (mg/g fiber)	SH fiber	26.5	25.4		26.8
	ST fiber	26.5	25.4	25.5

Fig. 3 Example of dyeing rate curves of the ST fiber obtained at 150°C with various stretch ratios shown in figure. SH fiber was preliminarily steam-heated at 127°C.

Fig. 4 Relation between dye diffusion coefficient D and stretch ratio of ST fiber obtained by the secondary dry heat - stretching at 150°C. SH fiber was preliminarily steam-heated at different temperatures shown in figure.

ず、わずかに減少する。ST 繊維の場合は低延伸比では延伸比 1.0 の未延伸 SH 繊維の D 値とほとんど変わらないが、延伸比がある値に達すると D 値は低下を始め、さらに延伸比が大きくなると D 値は急減を経て US 繊維の D 値に漸近することが分かる。さらに図 4 において延伸試料の D が低下を始める延伸比は湿熱温度が高い SH 繊維ほど高延伸比側に移動している。このことは SH 繊維の湿熱時の SH 収縮率の大きさに関連しており、各湿熱処理温度での SH 収縮率の大きさにちょうど相当する長さだけ試料を伸ばしたと考えた場合の延伸比を越えると延伸試料の D 値が急激に低下することが分かる。これは前項 3.1 で述べた ST 収縮率の挙動においても、この延伸比を越えた場合、変形をゴム弾性的に回復できなくなり、回復性が失われることに対応し、上の延伸比を境にして繊維の微細構造、特に染料が拡散する領域の構造に変化が起きていることが示唆される。

また二次延伸温度を高くした場合、高い二次延伸比では回復性が失われることが前項 3.1 において示されたが、同様に BR-18 の拡散係数も著しく低下することが分かった (図 5)。ここで、二次延伸温度が 120℃ の場合、高延伸比 1.3~1.4 倍まで延伸前の SH 繊維の D 値のレベルが維持されること、また延伸温度が高くなるほど、拡散係数が低下を始める延伸比は低くなることが示された。延伸温度 190℃ では延伸比が 1.2 倍を越えると著しい D 値の低下が示された。各延伸温度で D 値が顕著な低下を始める延伸比は図 2 において収縮率が完全回復収縮率曲線を離れる延伸比にほぼ対応している。

4. 考 察

アクリル繊維の紡糸延伸工程で高度に配向が起こると、共重合鎖の AN シーケンス (sequence) の長い部分がニトリル基の高い凝集力によって微結晶のように凝集して結節点となり、細かい網目構造を形成し、続く高温の湿熱処理工程では共重合成成分 MA

Fig. 5 Relation between dye diffusion coefficient D and stretch ratio of ST fiber obtained by the secondary dry heat-stretching at different temperatures shown in figure. SH fiber was preliminarily steam-heated at 127°C.

をより多く含むシーケンスの分子鎖の配向が乱れ、網目間が拡張し、無秩序化が促進される一方、同時に結晶領域も再秩序化され、無定形領域／結晶領域のいわゆる二相構造化が進行すると考えられている^{2,3)}。

AN/MA 重量比 90/10 共重合繊維の微細構造に対する湿熱処理温度の効果を染料の拡散挙動を通して考えると、湿熱処理温度が高い SH 繊維は低い SH 繊維に比べて BR-18 の拡散係数 D が大きく (図 4)、また用いた温度範囲でのアレニウスプロットの直線部分から求めた拡散の活性化エネルギー E_D は、表 2 に示したように小さい。これらの結果は、湿熱処理温度が高くなるほど微結晶とともに染料の拡散領域である無秩序化領域における分子鎖の配向が乱れ、無秩序化が進むことと関連していよう。このような変化は既報¹⁾に述べた繊維の微細構造の変化のモデルを再現しているが、本報の力点は次に述べる二次延伸以降にあるので、ここではこれ以上深くは立ち入らない。

SH 繊維の二次延伸では、湿熱処理によって無秩

序化された部分が最初に変形して、ゴム弾性的な性質を示すと考えられる。ゴム弾性理論は本来網目構造をもった高分子の非晶構造のガラス転移点以上の状態における変形を分子論的に扱ったものである。ガラス転移点を越えると、無秩序化された領域の分子鎖の熱運動性が高まるので、分子鎖は易動性を持ち、ゴム弾性力に支配される条件になり、変形に対する復元力が生じる。一方、繊維内部で形成された結晶部分は分子鎖の易動性を妨げ、変形に対する抵抗として働くから、ゴム弾性にとっての要件である網目構造の結節点を形成すると考える。ここで、乾熱二次延伸が行われた 120°C 以上の温度、ST 収縮率測定および染色速度測定が行われたそれぞれ 100°C および 90°C の湿熱温度はそれぞれ乾燥状態のガラス転移点 (以下乾ガラス転移点) 110°C¹⁴⁾ および湿ガラス転移点 (70~80°C) を越えていて、無秩序化領域の分子鎖の易動性は高まり、変形とその回復に応じる状態にあると考えられる。湿熱処理温度の異なる SH 繊維の 95°C 熱水中における応力-ひずみ曲線 (S-S 曲線) を図 6 に示した。これらの S-S 曲線から、高延伸後、無緊張湿熱処理されたアクリル繊維の 95°C 熱水中の S-S 曲線をモデル的に示すと図 7 のように表すことができる。図 7 の熱水中の

Fig. 6 Stress-strain curves in 95°C hot water for SH fiber steam-heated at different temperatures shown in figure.

Table 2 Activation energy E_D for the dye diffusion in SH and US fibers.

Steam-heating temperature (°C)	117	127	132	US fiber
E_D (kcal/mol)	64	50	48	81

Table 3 Shrinkage in steam-heating and stress-strain properties of SH fiber.

Steam-heating temperature (°C)	117	127	132
SH shrinkage (%)	24.4	30.1	35.9
SH _E shrinkage (%)	32.3	43.1	56.0
REL (%)	25	40	58
E_1 (g/d)	0.8	0.6	0.4
E_2 (g/d)	1.3	1.0	0.6

Fig. 7 A schematic stress-strain curve in 95°C hot water for SH fiber.

S-S 曲線は大別して3つの変形領域に分かれる。

(A) 第1の領域は低い初期弾性率 E_1 (1次ヤング率) を示す変形部分、(B) 次いで初期勾配とは明瞭に異なる応力の増加部分であり、この曲線に図7のように接線を引いて求めた勾配を2次ヤング率 E_2 と呼ぶことにする。(C) 最後はS-S曲線が降伏点に達し、応力の増加は極めて小さくなって伸び続ける領域である。図7において、 E_1 は、共重合成分リッチなシーケンスの部分が湿熱処理によって配向が乱され、その無秩序化領域⁹⁾の変形に主として対応すると考えられる。 E_1 で変形される領域の最大伸長率を、本報ではゴム状限界伸長率 (Rubbery Elongation Limit, 以下RELと略称する) と呼ぶこととし、S-S曲線上で、 E_1 を求めた直線と E_2 を求めた直線との交点に対応する伸長率により求めることにする。 E_2 は原試料製造工程での熱延伸により配向した分子鎖の変形に対応し、この領域では網目の破壊が起こり、塑性変形が始まる。この領域の応力が降伏点に達し、曲線の勾配がゆるやかになるところ

(図7(C)の部分)からは流動が起こる(架橋高分子ではこの流動部分はみられない¹⁵⁾)。上述より、 E_1 、 E_2 およびRELを求めて表3に示す。

ここでRELの大きさと原試料が熱処理(乾熱乾燥+湿熱処理)によって収縮した長さ $L_{OR}-L_{SH}$ とを比較するために $(L_{OR}-L_{SH})$ を L_{SH} で除してこれをSH_E(%)と置いて表3に示す。表3からRELとSH_Eとは、熱処理温度の低い117°Cの場合には差があるが、高温の127°Cおよび132°Cでは両者が大きさにおいてほぼ同じになることが分かる。このことはRELの変形領域を湿熱処理によって配向が乱され無秩序化した領域に対応させる前述の考え方を裏付けるものである。

さきに(図1)二次延伸比を大きくすると、延伸によって受けたST繊維の変形が回復しにくくなる結果をST収縮率において得た。すなわち、湿熱処理温度の異なる各SH繊維において、ST収縮率が完全回復収縮率曲線から離れることなく完全な回復を示す上限延伸比を図1から読み取ると、それぞれ1.2倍(117°C)、1.2~1.3倍(127°C)、1.3~1.4倍(132°C)であり、また一方、拡散係数の低下しない上限延伸比は図4から1.1~1.2倍(117°C)、1.2~1.3倍(127°C)、1.3~1.4倍(132°C)であった。このように、収縮率と拡散係数の挙動が変わらない上限延伸比はほぼ一致する。これらの一致する延伸比を延伸率%で表すと、それぞれ20%(117°C)、20~30%(127°C)、30~40%(132°C)となる。

この延伸率%までは、各SH繊維とも延伸で受けた変形は沸騰水処理によりほぼ完全に回復を示し、90°C染色においても元のSH繊維の拡散係数とほとんど変わらないD値を示している(図4)。

上述に図7に示したS-S曲線の特徴に関連させて以下に考察する。

表3に示したREL値はそれぞれのSH繊維の湿熱処理温度の上昇とともに増加する傾向がみられる

が、上記のように各 SH 繊維において、回復性および拡散係数の低下現象の現れる延伸率%もまたよく似た増加の傾向を示す。

図 7 の (A) の領域内での二次延伸による変形は、ほぼ完全な収縮回復性を示す延伸比以内にあり、主に無秩序化された領域が変形されると考えられる。従って湿ガラス転移点以上の沸騰水温度でゴム弾性的に完全回復収縮率に近いところまで長さが回復すると考えられる。さらにこの (A) 領域内の延伸比において、ST 繊維の拡散係数 D が SH 繊維の D 値に近い値を維持していることは、染色温度において ST 繊維が延伸前の SH 繊維の構造にまでゴム弾性的に復元していることを示唆するものである。US 繊維には、図 7 (A) の領域は明瞭な形で現れない (図 6)。これは高温湿熱処理により形成される無秩序化領域が存在しないためであると解釈される。

次に図 7 の (B) で示される領域の変形は、二次延伸比がさらに大きくなり、ゴム弾性的に回復性のある領域 (A) の変形を完了することにより起こると考えられる。この場合は、湿熱処理により無秩序化し、配向が乱れて弛緩した分子鎖が延伸により伸びきりながら一部切断が起こり、さらに網目構造の結節点部分の構造が破壊されるのでゴム弾性による変形の回復性は延伸とともに失われる。さらに分子鎖の配向も進むので染料の拡散も阻害される。この変化は二次延伸温度が高いと促進される。この延伸域では延伸比を大きくすると、ST 収縮率はかえって低下し (図 1)、拡散係数 D は急激に低下 (図 4) する。

さらに二次延伸比が大きくなり、図 7 の (C) の領域に延伸が移ると、分子鎖間力により形成されて細かい網目構造の結節点の役割を果たすと考えられる微結晶構造が破壊され、分子鎖間のすべりを起こし、流動を始めて塑性変形が起こると考えられる。

図 4 において、US 繊維の拡散係数 D は SH および ST 繊維と比較して明らかに小さく、かつ二次延伸比を大きくしても D 値の変化はほとんどみられない。これは、US 繊維では二次延伸以前に分子鎖は高度に配向されており²⁾、二次延伸によって染料拡散にさらに影響するだけの構造変化が起こらないからである。

次に、乾熱二次延伸における繊維の配向度の変化から微細構造を考察することにする。

SH 繊維 (127°C) の 150°C での乾熱二次延伸において、2 色性値 D_{CR} の延伸比に対する関係を図 8

Fig. 8 (A) Dye dichroism (D_{CR}) and (B) sonic modulus (SM) vs. stretch ratio for ST fiber obtained by stretching at 150°C. SH fiber was preliminarily steam-heated at 127°C.

(A) に示した。図から明らかなように、折れ曲がり延伸比 1.25 倍までは D_{CR} は延伸比の増加とともに増加するが、それ以上の延伸比では D_{CR} は延伸比を増しても増加せず、このことは無秩序化領域の分子鎖の配向が延伸とともにはや増加しなくなることを意味する。また図 8 (B) には同じく、音波弾性率 (SM) の結果を示すが、 D_{CR} の結果とよく似た結果が得られている。ここに得られた D_{CR} と SM との類似の対応関係から、SM もまた無秩序化領域の分子鎖の配向度を反映すると考えられ、SM の増加の主たる原因は無秩序化領域の分子鎖の二次延伸による配向にあると考えられる。さらに、折れ曲がり延伸比 1.25 倍以上で D_{CR} および SM が増加しなくなる結果は、延伸比が REL を越えることにより、無秩序化領域の分子鎖の配向が折れ曲がり延伸比において限界に達したことを示すと考えられる。この場合、さらなる延伸による変形は網目の結節点の働きをしていた微結晶に影響を及ぼすはずであり、さらに分子鎖間に滑りが生じる可能性も十分に考えられる。さらに D_{CR} および SM の折れ曲がり延伸比は前述の ST 収縮率の完全回復の上限延伸比および D 値が変化しない上限延伸比とよく対応する。このこともまた二次延伸において無秩序化領域の分子鎖の配向が可能な範囲においてゴム弾性回復もまた可能であることを示すと考えられる。

次に乾熱二次延伸試料について、ST 収縮率測定時の沸騰水中収縮後の長さ L_{SR} と延伸前の長さ L_{SH}

(SH 繊維長)との差 ($L_{SR} - L_{SH}$) を求め、これを L_{SH} で除して (完全回復に対する) 未回復長さ率と呼ぶことにする。これはゴム弾性的に長さが回復できない程度を表す。一方、乾熱二次延伸前後における拡散係数の比 D^{ST}/D^{SH} を求め、これと未回復長さ率との関係を図9に示した。図から明らかなように、SH 収縮率、二次延伸倍率、二次延伸温度のいかんにかかわらず両者の関係が同じ曲線上に乗ることが示された。この結果は、ST 繊維に対する染料拡散と乾熱二次延伸により収縮回復能を失った微細構造領域とが強く相関することを示し、このような構造部分は染料拡散を阻止すると考えられる。

さきに二次延伸温度を高くすると、二次延伸比の

Fig. 9 Relations between the unrecoverable length ratio after relaxed in boiling water and D_{ST}/D_{SH} ratio of diffusion coefficient for the ST fiber.

増加に伴う ST 収縮率の低下 (図2) および染料拡散係数の低下 (図5) が促進されることが示された。熱板温度を 120°C から 190°C まで変えて測定した結果からは、乾ガラス転移点を少し越える 120°C で延伸すると収縮回復性がよいことが示された (図2)。ガラス転移点以下では延伸張力が大きく、高延伸が困難になる。一方、190°C の高温では回復性、染料拡散性とも著しく低下する。高温延伸では分子鎖が動きやすくなるので、凝集エネルギーの大きい結節点領域の分子鎖に変形が及び、SH 繊維の網目構造が変形し、新しい結節点の生成が助長されるために構造変化がゴム状変形にとどまらず、塑性変形にまで及んだと推察される。

以上において湿式紡糸アクリル繊維を高倍率に熱延伸後、無緊張下に熱風乾燥し、132°C までの高温湿熱処理した繊維を乾熱二次延伸し、沸騰水中で弛緩、収縮させる一連の過程における繊維の微細構造の変化を論じた。すなわち、アクリル繊維の紡糸延伸工程では分子鎖は高度に配向されて、ニトリル基の凝集力によって細かい網目構造 (分子間凝集エネルギー密度の高い部分を網目の結節点とする構造モデル) を形成して結晶領域と非晶領域との区別が明確でない構造 (図10の US) をとると考えた。続く高温の無緊張湿熱処理工程では配向が乱され無秩序化した分子鎖による非晶領域と、高温による再配列によって緻密化の進んだ結晶領域とのいわゆる二相構造が進行すると考えた (図10の SH)。このとき、最初の“細かい網目”から“大きな網目”への変化が

Fig. 10 Model on the structural changes of SH fiber induced by the secondary dry heat-stretching.

起こっている。湿熱処理温度が高いほど非晶領域の分子鎖の配向がより乱れ、網目の結節点間の緩和が大きくなる。結晶領域は網目構造の結節点の役割を果たしており、再秩序化により緻密化する。次に二次延伸による変化は図10のSHからSTへ変化で表される。REL以内の延伸比では、湿熱処理によって無秩序化された領域が変形され、この変形は熱水中でのS-S曲線モデル(図7)の領域(A)に対応し、その後に沸騰水中の収縮に伴う熱緩和処理を受けるとき、ゴム弾性的な性質により変形は回復し、構造はSHの状態に復元できる(図10のrelaxを付した矢印)。REL以内の二次延伸では無秩序化領域が変形され網目間の分子鎖は引き伸ばされるが、網目構造における結節点の破壊には至らず、変形は回復される。湿熱処理温度が高く、SH収縮率の大きい場合は、分子鎖の配向もより大きく乱れていると考えられる。この場合、RELが大きく、SH繊維の構造破壊を伴うことなしに変形可能な延伸倍率もまた大きくなる。

次に、RELを越えて二次延伸を行うと、図10のST_Bにみられるように、網目間の分子鎖が伸びきって切断され、網目の結節点の動きをしていた結晶構造部分に変形と破壊が起こる。すなわち図7の領域(B)の変形に対応し、網目構造が破壊されてゴム弾性的回復能が失われる。さらに二次延伸比を大きくすると、図7の領域(C)に相当し、延伸応力により分子鎖がすべり続け、ゴム弾性的に回復できない塑性変形に移ると考えられる。

ここに述べた機構をアクリル繊維のバルキー糸製造の観点から解釈すると、トウ牽切加工における二次延伸条件の設定のあり方に示唆が得られる。すなわち、原料トウのアクリル繊維には、固有の染色速度特性および二次延伸繊維の収縮率上限値があり、この染色速度特性を維持しながら固有の収縮率上限値を効果的に発現させるためには、牽切機による二次延伸比は熱弾性の限界値(REL)以上に高くしてはならないことおよび延伸温度はアクリル繊維のガラス転移点以上で実質的に延伸が可能となるできるだけ低い温度を選ぶことが望ましい。二次延伸条件が上記の延伸条件を越えた場合は、原料トウの製造

工程で付与された構造が破壊されて塑性変形を受けるため、染色性が低下し、本来原料トウが固有能力として有するバルキー糸製造に利用できる収縮率が得られない。このようにRELを越える二次延伸は、トウ牽切加工製品の品質変動要因になるので注意を要する。

5. 結 言

湿式紡糸アクリル繊維を高倍率に熱延伸した後、無緊張下で、高温湿熱処理して調製した繊維について、さらにガラス転移点以上の温度で乾熱二次延伸し、延伸に伴う収縮率と染料拡散係数の変化から繊維の微細構造の変形機構について考察した。

アクリル繊維の二次延伸では、繊維製造段階での高温湿熱処理により形成された無秩序化領域が、最初に変形されて、ゴム弾性的な性質を示すと考えられ、また二次延伸条件がこの無秩序化領域の変形限界を越えるとゴム弾性的な性質が失われ、収縮率と染料拡散係数が著しく低下することを明らかにした。

参考文献

- 1) 甫天正靖; 織学誌, 27, 144 (1971)
- 2) 松村康夫, 関口英人, 筒井延宏, 早原琢朗; 高化, 23, 289 (1966)
- 3) B. V. Falkai; "The 2nd International Conference on Man-made Fibers", Beijing, China (1987)
- 4) 織研新聞, 9月28日付 (1989)
- 5) 堀川 明; "合繊の紡績・製織技術", 第三編第1章「ターボ・ステープラーの基礎」, 繊維機械学会編 (1964)
- 6) 高井英雄; 繊維誌, 18, 257 (1965)
- 7) 高岡 昭; 繊維工学, 20, 778 (1967)
- 8) 甫天正靖, 伊藤泰輔; 織学誌, 「投稿中」
- 9) "Colour Index, 3rd Edition, Vol. 4", p 4015, SDC / AATCC, London/New York (1971)
- 10) 筒井延宏, 早原琢朗, 松村康夫, 関口英人; 高化, 23, 193 (1966)
- 11) S. Rosenbaum; J. Appl. Polym. Sci., 7, 1226 (1963)
- 12) T. H. A. ホサイン, 前田弘邦, 飯島俊郎, 森田全三; 工化, 71, 872 (1968)
- 13) T. H. A. Hossain, T. Iijima, Z. Morita, H. Maeda; J. Appl. Polym. Sci., 13, 541 (1969)
- 14) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三; 繊維工学, 27, 156, 320 (1978)
- 15) 早原琢朗, 松村康夫, 関口英人, 筒井延宏; 高化, 23, 199 (1966)