(昭和 35 年 8 月 25 日受理)

6-ナイロン繊維の γ 線照射に関する研究第1報 種々の雰囲気中で照射した場合の未延伸繊維の実用的性質、
粘度平均分子量について

山梨大学工学部 橋本 穂・雨宮 久雄

STUDIES ON ϵ -NYLON FIBERS IRRADIATED BY GAMMA-RAY(I). ON THE
PRACTICAL PROPERTIES AND VISCOSITY-AVERAGE MOLECULAR WEI-
GHT OF UNDRAWN FIBERS IRRADIATED IN VARIOUS ATMOSPHERES.

By Minoru Hashimoto and Hisao Amemiya

(Faculty of Engineering, Yamanashi University, Kōfu City, Japan)

The viscosity-average molecular weight, melting point, ratio of drawing at break, breaking strength and solubility of undrawn 6-nylon fibers irradiated in various atmospheres (760 mm Hg air, 10^{-2} mm Hg air and 760 mm Hg nitrogen gas after removing air to 10^{-2} mm Hg) have been measured, and the effects of irradiation were investigated. The viscosity-average molecular weight decreases rapidly by irradiation up to 10 Mr, but more slowly above 10 Mr. There is no linear relation between the viscosity and the irradiation dose.

Changes in the breaking strength and those of ratio of drawing at break by irradiation shows a similar tendency to the decrease of viscosity-average molecular weight.

The solubility in 80% aqueous solution of formic acid has little or no change by irradiation up to 10 Mr and increases rapidly by irradiation from 10 to 110 Mr.

Then the solubility would be rather affected by some atomic groups produced by irradiation than by degradation or branching of polymer molecules. In the lower range of irradiation dose, the melting point, mechanical properties and solvent resistance increases slightly by the formation of cross-linking. The foregoing practical properties and viscosity-average molecular weight are also affected by various atmospheres at irradiation. The changes of properties by irradiation in 10^{-2} mm Hg air and 760 mm Hg nitrogen gas after removing air to 10^{-2} mm Hg are nearly the same, but those in 760 mm Hg air are greater than in 10^{-2} mm Hg air. From the results, the facts that both the formation of cross-linking and fracture of the main chain arise by irradiation in the presence of oxygen gas (even by extremely a little amount) are clearly proved.

(Received August 25, 1960)

1. 緒 言

ナイロンはポリエチレンと同様、 γ 線照射により架橋をおこす型に属するとされている¹⁾²⁾。ポリエチレンについては多数の研究結果が発表され定量的に取扱われているが、ナイロンについての報告は少なく、またわれわれの実験では常圧空気封入、減圧およびその窒素封入照射物について検討したが、減圧照射の場合も高減圧になつていないため、若干の酸素の影響で分解と架橋が同時に起こつていると考えられるので、これら照射物の融点、

機械的性質、溶解性と粘度測定よりの平均分子量との間の関係について検討を行なつた。

2. 実験方法および結果

2-1 試料の調整

未延伸繊維は東洋レーヨン提供による単糸繊度7.3d、34フィラメント、ブライト、熔融紡糸直後の繊維でありこれをソックスレー抽出器に入れて、エチルエーテルで2時間、次にエタノールで2時間抽出後、40~45°Cの蒸留水で2時間に4回浸せき洗浄を繰返し、次にエタノール

ルに浸せき後、取出して、真空乾燥を行なつた。この洗浄乾燥後の繊維をアンプルに封入して、 γ 線照射を行なつた。

2.2 照射条件および照射物の融点

γ 線照射は原子力研究所における Co^{60} 、1万キュリーによつたもので、第1表のような条件で行なつた。減圧封入のものは 10^{-2} mmHg で、空気除去は完全でなく、窒素封入物は 10^{-2} mmHg に減圧後、窒素を常圧に封入して行なつたものである。温度はいずれも常温で照射した。融点の測定は各照射物を毛细管に封入して、1 mm Hg に減圧後、通常の方法で測定した。融点下約 10°C 前後より $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の上昇速度で加熱して測定した。融点の範囲は溶融開始と完了の温度を記入し、おのおの5回の平均値である。線量 γ はレントゲンで示す。

第1表 照射条件および照射物の融点

試料番号	アンプル中の状態 圧力 (mmHg)	線量率 (γ/hr)	時間 (hr)	全線量 (γ)	融点 ($^\circ\text{C}$)
0	未照射			0	214~216
1	空気封入 760	2.1×10^5	0.5	1.05×10^5	216~217
2	"	1.1×10^6	1	1.10×10^6	216~217
3	"	5.2×10^5	20	1.04×10^7	214~217
4	"	1.1×10^6	100	1.10×10^8	210~214
5	減圧封入 10^{-2}	2.1×10^5	0.5	1.05×10^5	217~219
6	"	1.1×10^6	1	1.10×10^6	217~219
7	"	5.2×10^5	20	1.04×10^7	216~217
8	"	1.1×10^6	100	1.10×10^8	212~215
9	窒素封入 760	2.1×10^5	0.5	1.05×10^5	218~219
10	"	1.1×10^6	1	1.10×10^6	218~219
11	"	5.2×10^5	20	1.04×10^7	217~218
12	"	1.1×10^6	100	1.10×10^8	215~216

2.3 機械的性質と照射量の関係

繊維の切断強度および切断延伸度は K・S センメートルにより測定した。空气中 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 、RH $55 \sim 60\%$ の乾燥状態で行ない、初長 8 mm、センチメートルの回転速度 25 mm/min で、20本の平均値である。切断強度は切断時の断面積に対するものであり、切断延伸度は切断時長さを初長で割って算出し、(倍)で示す。この結果を示すと、Fig. 1 となる。照射量 R はメガレントゲンで表わし、図の横軸はその対数をとつた。なお以下すべて照射量はメガレントゲンで表わし、Mr で略記する。

2.4 溶解性

照射試料の溶解性は80%ギ酸水溶液により測定した。すなわち溶液 20 cc、 30°C で繊維試料約 0.3 g を精秤して、5時間浸せき溶解後、1 G3 グラスフィルターで吸引濾過した残渣を充分水洗乾燥して、これより溶解量を求めた。なお未照射物の溶解度 1.128 g/(80% ギ酸水溶

Fig. 1. Relation between the mechanical properties and quantity of irradiation.

R: quantity of irradiation (Mr unit)

液 100 g) であり、溶解比(倍)は未照射物の溶解量 0.2648 g (または溶解度) に対する比で示す。また溶解量の大きい試料 4, 8, 12 については 1 g 以上を用いた。溶解性の検討において、80% ギ酸水溶液を用いた理由は、100% ギ酸、90% フェノール水溶液、m-クレゾールなどでは溶解量が多く、また照射による架橋結合の生成があり多くないと考えられるこれら試料では溶解量の差異が少なく、区別がつけにくい。また試験試料が多量に消費されるので、これらの関係上、なるべく溶解性の低い 80% ギ酸を用いた。この結果を Fig. 2 に示す。図の横

Fig. 2. Relation between the ratio of solubility and quantity of irradiation.

軸は照射量の対数をとつてある。いずれの場合も 10Mr 以下では変化が少なく、それ以上になると、溶解比が急激に増加する。

2.5 粘度平均分子量の測定

平均分子量の測定は m-クレゾールを溶媒として、25°C でオストワルド粘度計によつた。濃度 $c(\text{g}/100\text{ml})$ は約 1.0, 0.5, 0.25, 0.125 の 4 点を採用して、 η_{sp}/c , $(\ln \eta_r)/c$ を c についてとり、これを外挿して、 $c=0$ において一致した点を極限粘度 $[\eta]$ とした。これらの一例を示すと、Fig. 3 となる。Fig. 3 より明らかなように、この濃度範囲では $\eta_{sp}/c \sim c$, $(\ln \eta_r)/c \sim c$ 関係は直線となり、下記の (1), (2) 式が適用され $c=0$ で大体一致する。

Fig. 3. Relation between the concentration and η_{sp}/c and $(\ln \eta_r)/c$ on unirradiated, irradiated fibers.

Huggins の式³⁾

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad (1)$$

Mead および Fuoss の式⁴⁾

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (2)$$

K' は Huggins 定数, β も定数で、両者の間には次の関係がある。

$$\beta = 1/2 - K' \quad (3)$$

しかし 110 Mr 照射試料では崩壊により分子量が低下すると考えられるにもかかわらず、 $(\ln \eta_r)/c \sim c$ と $\eta_{sp}/c \sim c$ との関係が $c=0$ で一致せず、 $\eta_{sp}/c \sim c$ が直線よりややはずれてくる。これら照射物については、 $(\ln \eta_r)/c \sim c$ の直線関係より $[\eta]$ を求め、更に (3) 式

により K' の近似値を求めた。このようにして得られた $[\eta]$ より、次式⁵⁾ により粘度平均分子量 M_v が求められる。

$$M_v = 10400 [\eta]^{1.61} \quad (4)$$

(4) 式を用いて算出された M_v と $[\eta]$, K' の関係を示すと第 2 表となる。

第 2 表 照射物の極限粘度, ハギンス定数, 粘度平均分子量の関係

試料番号	$[\eta]$	K'	M_v
0	1.16	0.423	13200
1	1.30	0.533	15900
2	1.17	0.519	13500
3	1.06	0.541	11400
4	0.82	0.680	7500
5	1.38	0.454	17700
6	1.35	0.466	16900
7	1.23	0.510	14500
8	1.06	0.551	11400
9	1.33	0.468	16500
10	1.28	0.476	15500
11	1.16	0.480	13200
12	1.00	0.500	10400

3. 考 察

3.1 融点, 機械的性質, 溶解性と照射量の関係について

融点: 第 1 表よりいずれの場合も、照射量 10Mr まで、融点はわずかでであるが上昇し、照射量がそれより大きくなると低下する傾向がある。しかしその変化は少ない。

機械的性質: Fig 1 から、空气中、減圧、窒素中照射物いずれの場合も、照射量 10 Mr~110 Mr 間の変化量が大きい。空气中照射物は 0.1 Mr までの照射でやや切断強度、延伸度とも増加し、それ以上の照射では減少する。減圧および窒素中照射物においては機械的性質の変化が大体同じ程度であり、1 Mr まで切断強度、延伸度ともやや増加するか、変化なく、それ以上の照射量で徐々に減少する。空气中照射物に比較して、機械的性質の変化が小さい。

溶解性: Fig. 2 の結果からいずれの場合も、照射量 10 Mr から溶解比が急激に増大する。減圧および窒素封入照射物は同じ傾向にある。空气中照射物は変化が大きく、また前者より低照射量で溶解性に変化し始める。またいずれの場合も照射量の小さいところでは溶解比が 1 より小となり、架橋の影響と考えられる。110 Mr で空気、減圧、窒素中照射物の溶解比は各々 5.35, 3.65, 3.40 倍と急激に大きくなっている。

以上融点、切断強度、延伸度、溶解性を比較すると、いずれの場合も 10 Mr までは変化量少なく、多少架橋の効果が考えられ、10 Mr から 110 Mr までの照射による変化量が大きく、それらの実用性はいずれも低下する。減圧および窒素中照射物ではほとんど同じ傾向であり、空气中照射物は実用性低下の傾向が前者に比較して大きく、また低照射量から変化し始めるので、酸素の影響と考えられる。しかしながら照射量の対数と実用性の比較で、10 Mr までの変化が少なく、それ以上 110 Mr までの変化量が多いが、対数値は照射量が大きくなると変化が少ないため、これをもつて照射量に対する変化の傾向を知ることはできない。ゆえに直接照射量 R に対する変化については後述する。

3.2 照射量と分子量の関係

第2表の粘度平均分子量と照射量の関係を図示すると、Fig. 4 となる。Florly ら⁶⁾は未分別試料につき、Charlcsby⁷⁾は崩壊型の照射試料について、分子量分布を指

Fig. 4. Relation between the quantity of irradiation and viscosity-average molecular weight.
R : quantity of irradiation (Mr unit).

数函数として取扱つかつている。この仮定に立つて、(4)式より導かれた第2表の M_0 の値は未照射、照射物のいずれも分子量分布が同一と考えられるわけである

が、照射量の小さい 1 Mr まではいずれの場合も、未照射物より分子量が大きい。6-ナイロンは第1表のような条件での照射では分解と架橋を同時に行なうと考えられるが、このような山のできる原因としては、未照射、照射物で (4) 式の定数が異なるか、または分子量分布、分枝の程度などが異なることが考えられる。Fig. 4 の横軸は照射量の対数をとつてある。空气中照射物は他のものに比較して、粘度平均分子量の減少率が大きい。Huggins 定数 K' は分子量分布や分子の枝わかれに関係するとされている。第2表の K' は減圧および窒素中照射物では未照射物に比較してやや大きい。これより照射による分子量分布の変化または枝わかれがあるとしても、それ程大きいものではないと考えられる。空气中照射物では前者に比較して、酸素の影響で K' が大きくなっている。またいずれの場合も照射量が大きくなると K' が増大している。これらのことから、未照射物と照射物の M_0 の比較には難点があるが、同一条件処理の照射物についての比較は可能であると考えられる。しかしこの場合も照射量の広範囲にわたつては厳密には比較できないであろう。

3.3 照射による粘度平均分子量と機械的性質、溶解性の検討

前述の溶解性、機械的性質、平均分子量と照射量の関係において、照射量はすべて常用対数をとつた。このため照射量の小さい部分におけるそれらの性質の変化傾向は明らかとなるが、照射量の大きい 10 Mr から 110 Mr までのそれらの変化量は明らかとなつても、変化率は明らかでない。そこで直接照射量 R に対する溶解比、切断強度、延伸度、粘度平均分子量の関係を示すと Fig. 5 となる。なお減圧と窒素中照射物の性質の変化は近似しているので、窒素中照射物は省略した。

未照射より 1 Mr までの変化は、この図からは明確でないが、これについては 3.1 で既に述べてあるので省く。しかし全般的な傾向をこの図から知ることができる。すなわち粘度平均分子量は 0.1 Mr から 10 Mr まで空气中、減圧照射物共に変化が大きく、それ以後 110 Mr までは徐々に変化する。このことから分子量の変化は R に比例しない。また R に対する変化率は前者の方が大きい。切断強度、延伸度の変化は分子量変化の傾向に類似している。すなわち機械的性質は分子量の影響を受け、分子量低下とともに切断強度、延伸度ともに小さくなる。このことより、同一系統の照射物については、分子量低下と機械的性質の変化の関係が比例するように思われる。しかし 3.1 で述べたように、照射量の小さい 0.1, 1 Mr 付近までは架橋の影響で不規則である。80% 硝酸水溶液による溶解性はいずれの場合も 10 Mr まであま

Fig. 5. Relationships between the viscosity-average molecular weight and various practical properties by irradiation.

り変化なく、それ以上で急激に増大する。さらに溶解性を検討のため、第3表に照射物の複屈折度の数値を示す。測定は乾燥状態で行ない表中の試料0は調整、未照射を0'は未洗浄、未照射物である。筆者らの6-ナイロン未照射物(未延伸物)の延伸の研究⁹⁾によると、複屈折度0.0201は塑性延伸度が初長の約1.3倍で延伸による

第3表 照射量と複屈折度の関係

試料番号	照射条件 照射量 (Mr)	複屈折度
0	0	0.0201
0'	0	0.0084
2	空气中 1.1	0.0198
4	空气中 110.0	0.0209
6	減圧 1.1	0.0217
8	減圧 110.0	0.0223

乾燥等で部分的に張力が作用したためと思われるが、延伸度は未延伸に近い。このような試料の複屈折度は第3表のような照射によりあまり変化なく、これから多数の分枝の生成による結晶性の変化とか、特殊な原子団の多数導入による新物質の生成ということも考えられない。これは第1表の融点、Fig. 5の機械的性質の変化の傾向からも想像される。しかし河合ら²⁾の研究によると、照

射試料の発生ガス中の窒素分の生成量は少ないとされているので、極性基としてアミノ基の相対的割合が多くなり、これが分子量変化とともに、溶解比の増加に関係しているとも考えられる。なおFig. 5から明らかなように空气中照射物と減圧照射物の同じ分子量における機械的性質、溶解性を比較すると、それらの性質が照射の雰囲気および照射量に大きく影響されることがわかる。

4. 総 括

6-ナイロン未延伸繊維を常圧空気封入、減圧および窒素封入の状態では線を照射して、平均分子量、融点、機械的性質、溶解性の変化を検討した。粘度平均分子量は10 Mrまで急激に減少し、それ以後は徐々に減少して、照射量と比例関係にない。切断強度、延伸度も同じ傾向で変化する。しかし80%硝酸水溶液による溶解性は10 Mrまであまり変化せず、それ以上では急激に大きくなり、分子量低下、分枝などの影響よりは、むしろ少量生成する原子団の影響と思われる。低照射量においては、融点、機械的性質、耐溶解性が向上するので架橋の影響と考えられる。また前述の実用性、平均分子量などは照射時の雰囲気の影響を受け、減圧、窒素中照射物の変化状態は近似しているが、空气中照射物の変化は大きい。以上のことから酸素存在下における照射の場合、架橋と分解が同時におこっており、少量の酸素の存在も影響は極めて大きい。

終始御指導を賜わった東大祖父江教授、また試料を提供された東洋レーヨンKK小林治男氏に深く感謝する。

文 献

- 1) E. J. Lawton, A. M. Bueche, J. S. Balwit; *Nature*, 172, 76 (1953)
- 2) 河合, 川松, 前田, 原田, 上山; 高化, 15, 293 (1958)
- 3) Huggins, M. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2712 (1942); *Ind. Eng. Chem.*, 35, 980 (1943)
- 4) D. F. Mead, R. M. Fuoss; *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 277 (1942)
- 5) 星野, 渡辺; 日化, 70, 24 (1949)
- 6) J. R. Chaefgen, P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2709 (1948)
- 7) A. Charlesby; *J. Polym. Sci.*, 15, 263 (1955)
- 8) 橋本, 雨宮; 繊維学会春期研究発表会(昭和34年5月)発表