(昭和 36 年 7 月 10 日受理)

ナイロンを幹とするグラフト重合体繊維の性質

東洋レーヨン株式会社 篠原 康夫・向山 鋭次
中 央 研 究 所

PROPERTIES OF NYLON GRAFT FILAMENTS

By Yasuo Shinohara and Eiji Mukoyama

(Central Research Laboratory, Toyo Rayon Co. Ltd., Otsu City, Shiga Prefecture, Japan)

Styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile, vinyl acetate, methyl acrylate and ethyl acrylate were grafted to nylon filaments by pre-irradiation method and various properties of these graft copolymer filaments were measured.

For nylon-styrene graft, Young's modulus and torsional rigidity increased and tensile strength and elastic recovery decreased. Various vinyl monomers which were grafted onto nylon are divided into two groups. The first group which includes styrene, MMA and acrylonitrile has the same properties of the nylon-styrene graft. Young's modulus and torsional rigidity of the second group which includes MA and EA decreased, VAc is an intermediate between these two groups.

This classification clearly relates to the second order transition temperatures of the vinyl homopolymers. The second order transition temperature of the first group is higher than that of the Nylon and the second group has the lower second order transition temperature.

(Received July 10, 1961)

I. 緒言および重合方法

最近放射線を利用する、または化学的方法によるグラフト重合に関する研究は極めて多くなってきた。しかしながらこのような研究もグラフト重合方法に関する研究が大多数であり、グラフト重合体の性質はどうであるかということに関する研究はあまり多くない。今後グラフト重合体を実際的に利用し得るためには、グラフト重合体の構造および性質に関する研究を押し進めてゆくべきであると考ええる。この報告はナイロンを幹とするグラフト重合体の繊維の繊維としての性質について二、三調べた結果を述べる。

グラフト重合の方法は、試料を Van de Graaff 型加速器により空气中で 1~3 M rad 照射し、これを空気を除いた状態においてビニルモノマーメタノール水混合系と接触させ 60°C で 1~5 時間加熱する。グラフト重合反応を終了してから、枝ビニルポリマーの溶剤でよく洗滌し、真空乾燥して重量の増加から、グラフト度すなわち枝ビニルポリマー重量の元ナイロン重量に対する比を求めた。

II. グラフト重合による形態の変化

ナイロンにスチレンをグラフト重合させた試料につい

て形態の変化は、次のようである。

延伸系においては、グラフト重合は横方向のみに進行する。すなわち、横方向に試料は膨脹し縦方向には伸びない。このことは第 1 表からわかるとおりである。

第 1 表 グラフト重合による太さの変化

試 料	ブランク	31%	45%	67%	80%	105%
実測デニール	3.10	4.30	5.05	5.74	5.94	6.59
計算デニール	—	4.06	4.50	5.18	5.58	6.36
比	—	1.06	1.12	1.11	1.06	1.04

ここで計算デニールというのは横方向のみにグラフト重合したと考えてグラフト度から計算したものである。多少実測値が計算値より大きいのは、グラフト重合を行なわせるときに試料は 60°C の有機物中に数時間浸せきされているのでこの間にいくらかの収縮を生じたためと考えられる。

一方未延伸系はもちろん等方的に膨脹するはずである。実際未延伸系について、 $(1 + \text{グラフト度})$ の立方根とデニール比の平方根とは大体一致した。

III. ナイロンスチレン系グラフト重合体の力学的性質について

第 2 表に 3 d のステーブルを元原料としてこれにスチ

第2表 グラフト重合したナイロンステープルの性質

試料		ブラン	31%	45%	67%	80%	105%
項目							
平衡水分率	%	4.8	2.8	2.6	2.5	2.1	2.0
見掛織度	d	3.10	4.30	5.05	5.74	5.94	6.59
強度	乾	g/d	5.00	3.63	3.08	2.91	2.77
	湿	"	4.22	2.94	2.56	2.38	2.11
	結節	"	4.58	3.41	3.06	2.97	2.62
	引掛	"	8.24	5.10	4.64	4.16	4.37
乾強度変動率	"		13.5	13.2	14.3	12.8	14.9
強度比	乾	"	84	81	83	82	76
	湿	"	92	94	100	102	95
	結節	"	165	141	151	142	158
伸度	乾	"	45.4	55.7	61.1	62.5	67.4
	湿	"	48.0	57.7	61.3	62.5	74.2
シリンダ法	かさ高性	cm	3.10	4.03	4.08	3.95	4.65
	圧縮率	%	83.5	78.1	79.5	77.6	76.3
	圧縮回復率	"	9.0	11.9	14.0	10.4	15.8
ヤング率	g/d		10.4	14.4	13.1	14.4	18.7

レンをグラフト重合させた試料の繊維としての性質のデータをまとめて示しておく。

1. 強力について

第1表からわかるように強度 (g/d) はグラフト度が大きくなるにつれて低下してゆく。しかしながら第3表からわかるように強力 (g) それ自身はグラフト重合によって変化しない。

第3表 グラフト試料の強力

試料	ブラン	31%	45%	67%	80%	105%
乾 強力	15.5	15.6	15.6	16.7	16.5	16.2
湿 "	13.1	12.6	12.9	13.7	12.5	12.2
結節 "	14.2	14.7	15.3	17.0	15.6	14.6
引掛 "	25.6	21.9	23.4	23.9	26.0	26.6

乾強度変動率、強力比がグラフト度の変化によつてあまり変わらないのは、これから当然のことである。

以上のことから強力はナイロン部のみによつており、スチレン部の寄与はほとんどないことを意味している。また一方グラフト重合という作用によつても、ナイロン自体の強力はそこなわれていないことになる。

2. 強伸度曲線およびヤング率について

以上の強力だけからの考察からでは、スチレンは単に試料を太くしているだけであつて、他に何らの寄与もしないように思われる。もしそうであるなら、強伸度曲線をg対%のスケールで書けばグラフトしても変化しない

Fig. 1. Stress-strain curves of nylon-styrene graft copolymers.

はずであるが、第1図に示すように実際はそうでない。ここで添字はグラフト度を表してある。

大きい2つの差が見られる。それはグラフト度の増加とともに初期の立上り、すなわちヤング率が大きくなることがその一つであ

り、もう一つは伸度が増加することである。この相違と既述した強力があまり変わらないという二つの点について考えてみる。

この問題について非常にあらに近似としてグラフト試料はナイロンとポリエチレンの性質の和として表わされるものと考えてみよう。この場合もちろんポリスチレンは延伸されていない。未延伸ポリスチレンの強度は大体 0.3 g/d、ヤング率は 30 g/d 位である。伸度はもちろん大きく 100% 以上である。強度が小さいことからグラフト試料の強力にポリスチレンの分が、寄与しないことはこれで理解できる。次にポリスチレンのヤング率を 27 g/d としてスチレンによるヤング率の寄与とナイロンによるそれとの和としてグラフト試料のヤング率計算したものと、実測値との比較を第4表に示す。大きい近似としては大体一致している。

第4表 グラフト試料のヤング率

試料	ブラン	31%	45%	67%	80%	105%
計算ヤング率 (g/d)	10.4	14.4	15.6	17.1	17.8	18.9
実測ヤング率 (g/d)	10.4	14.4	13.1	14.4	18.7	19.4

次に伸度については、グラフト度の増加とともに増加してゆく。このことはポリスチレンの伸度が大きいためと一応は解釈できる。

以上を総合して、少なくとも縦方向の変形に対する力学的性質は、延伸ナイロンと未延伸ポリスチレンの性質

Fig. 2. Torsional rigidities of nylon-styrene graft copolymers.

Fig. 3. Elastic recovery of nylon-styrene graft copolymers.

の和として考えるともつとも考えやすいことになる。

3. 剛性率について

15 d 延伸糸について調べてみた。グラフト試料の剛性率は第2図に示すようにグラフト度とともに増加する。剛性率の測定は自由振動法による。

4. 回復性について

同じく 15 d のグラフト試料の伸長に対する回復性は、第3図のようであつて、グラフト度の増加とともに悪くなる。高伸長の場合は低伸長の場合よりその程度が著しい。第4図は4, 10, 20% 伸長し、1分間固定し、元にもどして1分間放置したときの回復率を示す。

5. 未延伸状態でグラフト重合した場合

以上まで調べた性質のうちで悪くなつた点、つまり強度が下がることおよび回復性が悪くなることは、いずれも未延伸のポリスチレンを含んでいるためと考えられ

Fig. 4. Stress-strain curves of undrawn nylon-styrene graft copolymers.

る。したがつて未延伸ナイロンにスチレンをグラフト重合し、それからこれを延伸すれば上記の欠点を相当カバーできるような思われる。しかしながら残念なことに第4図に示すような未延伸グラフト試料の強度曲線から考えてみると、グラフト試料は伸度が小さく、したがつて冷延伸が困難であろうと推定される。もつともこの点にはまだ考慮の余地は分あると考えられる。

IV. 吸水性と染色性について

第2表に示すように平衡水分率はグラフト度の増加とともに低下してゆく。ポリスチレンはほとんど吸水性を有しないことから考えてナイロン部のみが吸水にあずかると考えてよさそうである。実際ナイロン部のみが吸水するとして計算した結果は第5表に示すように上記の考え方を大体支持している。

第5表 グラフト試料の水分率

試料	ブランク	31%	45%	67%	80%	105%
水分率(実測)	4.8	2.8	2.6	2.5	2.1	2.0
ナイロンのみが吸水するとしてナイロン部分だけの水分率	4.8	3.7	3.8	4.2	3.8	4.1

染色性は吸水性と平行関係があり、グラフト度の増加とともに染色性は悪くなるものと考えられる。実際染色してみた結果はやはりその通りであつた。

V. 耐熱性と熱固定性について

普通のポリスチレンは非晶性であり融点を持たないが、その流動し始める軟化点はだいたい 80~90°C である。したがつてグラフト試料もこの温度で流動はせずとも互に単繊維同志がくつつく心配が考えられたが、調べてみた結果は 210°C 位までは大丈夫であることがわかつた。

Fig. 5. Shrinkage of nylon-styrene graft copolymers.

Fig. 6. Method for measuring the heat set property.

Fig. 7. Heat set properties of nylon-styrene graft copolymers.

熱収縮は第6図に示すようであり収縮率は少なくなる。これは15dの延伸糸に400mgの荷重をかけて温度を上げながら収縮を測定した。この現象はグラフト重合したためでもあるが、一部はスチレン、メタノールなどの有機液体中で加熱したためである。ブランク(未処理)は文字どおりのもの。ブランク(処理)は禁止剤を入れておいてグラフト重合は生じさせずに、スチレン、メタノール水溶液中で60°C 1.5hr加熱したものである。

次に熱安定性については次のような方法で調べてみた。これは第6図のように糸を180°C折りまげ、150°Cで10分間熱固定した後0.2, 0.5および1.5g/dの荷重をかけ、30秒してから荷重を除き残留せる角度 α を

はかつたものである。

このようにして測定した結果は、第7図に示すごとくグラフト度の増加とともに熱安定性は悪くなる。グラフト試料のトウをクリンパーにかけてみるとブランクナイロンと大体同じようにクリブがかかるが、その保持性は多少悪くなるようである。

VI. いろいろなグラフト重合体の力学的性質

次にスチレン以外のビニルモノマーをグラフト重合させると、どうなるかという点について調べてみた。用いたビニルモノマーは、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルである。

1. 強伸度曲線

15dの延伸ナイロン糸を幹とするグラフト重合体の強

Fig. 8(1). Stress-strain curves of nylon-MMA graft copolymers.

Fig. 8(2). Stress-strain curves of nylon-AN graft copolymers.

Fig. 8(3). Stress-strain curves of nylon-VAc graft copolymers.

Fig. 8(4). Stress-strain curves of nylon-NA graft copolymers.

伸度曲線は第8図(1)~(5)のようになった。これから得られることは、

(a) 強力にはあまり変化のないこと。ただしグラフ重合により糸は太くなっているの、強力を(g/d)で表示すれば、それだけ低下する。このことは強力はナイロンでもつており、付加されたビニルポリマーの寄与はほとんどなく、また逆にこれがナイロンを弱めるわけでもないことを示している。

(b) 伸度は多少増大の傾向がある。

(c) 強力30 kg 程度以下において伸長が大きくなること。これはビニルポリマーが可塑性剤のような役割を果しているであろう。

(d) MMA, AN の場合は初期の立上り(ヤング率)が大きくなり、VAc はほとんど変わらず、MA, EA で

Fig. 8(5). Stress-strain curves of nylon-EA graft copolymers.

は小さくなること。

実際糸の硬さを規定するのは初期の立上りである。これをもつとはつきりさせるために動力的な測定により剛性率を求めた。

2. 剛性率

これについてはすでに報告したけれど¹⁾、上記との関係をはつきりさせるために再録しておく。

各種のグラフトポリマーの剛性率をグラフト度に対してプロットすると第9図のようになる。この剛性率の変化はIで述べたように強伸度曲線の初期の立上りと完全

Fig. 9. Torsional rigidities of various graft copolymers.

に対応している。すなわち MMA, AN は強伸度曲線の初期の立上りおよび剛性率は大きくなる。VAc はあまり変化がなく, MA, EA は逆に両者とも小さくなる。平たくいえば, MMA, AN はナイロンを硬くし, VAc はあまり変わらず, EA, MA は逆に軟かくするわけである。実際この硬さ, 軟らかさは, グラフトポリマー繊維をさわった感じもそのとおりである。

ここで注目すべきことは, 上記のビニル化合物の作用の相違はビニルポリマーの二次転移点に密接に対応していることである。これらのポリマーの二次転移点は第6表のようである。つまり二次転移点の高いものは硬くし, 低いものは軟らかくする。

第6表 ビニルポリマーの二次転移点とグラフトポリマー硬さの変化

ビニル 化合物	ビニルポリマーの二次 転移点 (°C)		グラフトポリマ ーの硬さの変化
	(a)	(b)	
MMA	120	125	大 (硬)
AN	100	~100	小 (〃)
VAC	33	38	変化せず
MA	25	21	小 (軟)
EA	-5	-5	大 (〃)

注: (a)は Schmieder, Wolf³⁾によるものであり, (b)はわれわれの値である³⁾。

VII. お わ り に

以上グラフト重合体繊維の性質について, いくらか述べた。しかしながら問題は繊維としての性質でなく繊維物としてどうかということである。

そこでわれわれは, ナイロンスチレン系のグラフト重

合体繊維より紡績して織物を作った。この織物の性質についてはすでに発表されている⁴⁾。結論としてこれは特によいものとはいえない。しかしながらナイロンスチレンからグラフト重合を経て織物に至るまで無数のプロセスがあり, 優れた最終製品を得るためには, これらのプロセスについて多くの検討が必要であり, これは莫大なる金と時間のかかる仕事である。現在ではこれらに関するこまかい検討はほとんどやられていないといつても過言ではないであろう。グラフト重合により優れた繊維が得られるかどうかは未知の問題である。しかし少なくとも検討するだけの価値は, あるものと考えられる。

VIII. 総 括

ナイロンに前照射法によりいろいろなビニルモノマーをグラフト重合させた繊維についてその性質を調べた。強力 (g) はグラフト重合によつてあまり変化しないが, 強度 (g/d) は低下する。二次転移点のナイロンより高いビニルポリマーの枝づけにより剛性率およびヤング率は増加する。二次転移点の低いものは逆に剛性率およびヤング率は増加する。グラフト重合により弾性回復性, 吸水性, 染色性, 熱固定性などはいずれも低下する。

なお, ここに記したデータの一部は既発表のもの^{1,4)}一部重複しているが, 統一をもたすために再録した。

文 献

- 1) 篠原康夫; 高分化, 17, 197 (1960)
- 2) K. Schmieder and K. Wolf; *Kolloid Zeit.*, 134, 149 (1953)
- 3) Y. Shinohara; *J. Appl. Polymer Sci.*, 1, 251 (1959)
- 4) 向山鋭次; 放射線高分子, 3, 3 (1961)

(昭和 36 年 7 月 10 日受理)

ポリオレフィンを幹とするグラフト重合体繊維の性質

東洋レーヨン株式会社 篠原 康 夫
中 央 研 究 所

PROPERTIES OF POLYOLEFINE GRAFT FILAMENTS

By Yasuo Shinohara

(Central Research Laboratory, Toyo Rayon Co. Ltd., Otru City, Shiga Prefecture, Japan)

2 methyl 5 vinyl pyridine(MVP), styrene, methyl methacrylate(MMA), vinyl acetate (VAc) and methyl acrylate(MA) were grafted onto polyethylene and polypropylene filament by pre-irradiation method and various properties of these graft filaments were measured.