技術報文

(昭和44年6月25日受理)

界面重合法による PVA とナイロンの複合繊維の研究*

名古屋工業大学 繊維高分子工学科 長野 正満・黒住 峰男

RESEARCHES ON THE CONJUGATED FIBER OF PVA AND NYLON (6. 10) BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION.

By Masamitsu Nagano and Mineo Uosumi

(Dept. of Fiber and Polymer Technology, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan)

In order to make the conjugated fiber of PVA and nylon by interfacial polycondensation, a typical reaction employs a mixture solution of hexamethylene diamine and PVA, and a sebacyl chloride. The strength and Young's modulus of these fibers increase with the contents of PVA.

According to the IR spectroscopic research and X-ray diffraction pattern, it is supposed that the chemical bonds between the nylon and the PVA would be formed, and the nylon and the PVA may also be crystallized separately.

(Received June 25, 1969)

緒 言

先に筆者らはセバチン酸塩化物 (SC) とヘキサメチレンジアミン (HMDA) との界面重合法により 6.10 ナイロンの紡糸について報告したが¹⁾, 6.10 ナイロンの場合はヤング率が非常に低い欠点があるため, これを改良するためヤング率の高いビニロンの原料としての PVA との複合繊維の製造を考え, HMDA 水溶液中に同時に PVA を溶解し, これら混合液をノズルを通して飽和硫酸溶液を第1凝固液とし, SC の四塩化炭素溶液を2第凝固液とした2浴中に射出して凝固させる方法で複合繊維を製造したが, 第1浴中に HMDA が溶出して 6.10 ナイロンの含有率の少ない複合繊維しかできなかった。そこで次に示すように順序を逆にして紡糸した結果任意の 6.10 ナイロン含有率の複合繊維が得られたので, これについて報告する。

実 験 の 部

1) 紡糸装置: 紡糸装置は先に報告した装置¹⁾と同一のものを使用し, U 字管に SC の四塩化炭素溶液を入れ外槽に PVA と HMDA の水溶液を入れて紡糸し, 第2

* この報文を「界面重合法の応用に関する研究 (第3報) Application of interfacial poly-condensation reaction (Part 3)」とする。

** 現在帝人株式会社

Fig. 1. Schematic diagram of spinning.

Fig. 2. Weight fraction of nylon in conjugated fiber.

Table 1. The relation between tensile strength, elongation and draw ratio.

Nylon content (%)	Draw ratio (%)									
	100		150		200		250		300	
	St (kg/mm²)	El(%)	St (kg/mm²)	El(%)	St (kg/mm²)	El(%)	St (kg/mm²)	El(%)	St (kg/mm²)	El(%)
100	2.8	194.0	4.1	72.0	7.1	70.0	9.4	35.0	10.1	26.0
87.9	4.1	107.2	4.1	62.3	7.5	57.3	9.4	36.6	10.1	20.0
70.3	4.2	57.5	5.8	42.8	8.3	31.9	9.6	28.4	11.0	27.9
47.3	4.3	44.5	5.9	39.7	8.6	39.2	9.6	30.9	11.2	21.6
35.0	4.5	40.1	6.2	35.0	8.7	30.8	9.6	29.1	11.1	21.2
17.4	5.3	38.5	6.9	34.0	8.9	29.8	9.8	28.2	11.5	12.0

St : Strength, El : Elongation

Table 2. The relation between Young's modulus and draw ratio.

Nylon content (%)	Draw ratio (%)				
	100	150	200	250	300
100	43.8	73.2	102.2	110.8	128.8
87.9	37.5	70.0	113.9	125.8	175.0
70.3	45.2	101.0	151.3	158.8	303.0
47.3	46.3	123.7	124.7	200.0	356.0
35.0	105.0	177.2	274.0	343.0	445.0
17.4	116.0	209.0	375.0	382.0	615.0

浴として飽和硫安溶液を通して PVA を凝固する方法によった (Fig. 1)。次にこれら未延伸糸を飽和硫安の沸騰液中 (108°C) で延伸をおこない、乾燥後乾燥器中 180°C で 1 min 緊張下で熱処理した。なお標準紡糸条件は次のようである。

- HMDA 0.1 mol/100 cc H₂O + (PVA. x mol)
- SC 0.015 mol/100 cc CCl₄
- 紡糸温度 40°C
- 巻き取り速度 4.46 m/min
- ノズル断面積 0.41 cm²

2) 複合繊維の組成比の測定

試料を十分水洗し付着硫安を除去し、乾燥精秤しケルダール法によって N 量を求めナイロン量を定量した。

この場合硫安の痕跡による誤差をなくするため、PVA 繊維について同一操作をおこない補正した。

3) 物理的試験

強伸度ヤング率の測定は 20°C~65 % RH の恒温恒湿室でインストロン抗張力試験器引張り速度 20 mm/min により、X線干渉図は日本電子製 Model IJDX-5P により (陽極 CuK_α, フィルター Ni, 電圧 37kV, 電流 (17 mA)), 赤外吸収スペクトルは島津自記赤外分光光度計 IR-27 C を用いて KBr 錠剤法によった。

Fig. 3. Effect of draw ratio on Young's modulus of conjugated fiber.

- ① : Nylon content 17.4%, ② : 47.3%
③ : 100%

Fig. 4. Relation between Young's modulus and nylon content of conjugated fibers after 300 % stretching.

4) 実験結果および考察

4.1 組成比

HMDA 水溶液中の PVA の量を変化して前記条件で紡糸した結果は Fig. 2 に示すように、HMDA 水溶液中の PVA の量に反比例してナイロン量は減少し、1:1 の組成比を得るには 100cc 中約 4g 溶解した時であって PVA を 8g にすると本装置では紡糸が困難になった。

4.2 機械的性質

強伸度、ヤング率と組成比の関係は Table 1~2 に示すようで、これらの中のヤング率のみ図示した結果は

Fig. 3~4 のようになる。これらの結果からヤング率はナイロンの割合が減少するにしたがって増加し、同じ割合では延伸率と共に増加している。強度は延伸率と共に増大し、同一延伸倍率では PVA 混合重の多いほうが強度が大きくなった。これに対し伸度は逆の関係で PVA 量が増加するにしたがって同一延伸倍率では伸度は減少した。

4.3 X線回折

PVA~ナイロンの複合繊維の結晶状態を調べるため赤道方向に 2θ 干渉強度をとると Fig. 5 のようになり、PVA の (100) 面の干渉は 11 度近辺に (101) と (10 $\bar{1}$)

面は 19.7 度にあられ、6.10 ナイロンは 20.3 度 (100 面) と 23 度 (010, 100 面) に強くあらわれている。複合繊維の結晶干渉点はナイロン~PVA の量比によって干渉強度の最大値がそれぞれ 100% の場合の干渉点の方向に移動している。これらの状態からナイロン PVA とが独立に結晶していることになる。

4.4 赤外吸収スペクトル

6.10 ナイロンと PVA の複合繊維の製造工程中で酸塩化物 (SC) と PVA の間で次の化学反応が起きている可能性が考えられるので、これら複合繊維とナイロン、PVA 各 100% 試料との赤外吸収スペクトルを KBr 法

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of conjugated fiber.

Fig. 6. The infrared spectra of conjugated fiber.

Fig. 7. Microphotograph of conjugate fiber (cross section)

Nylon : 70%, PVA : 30%

Magnification=180

で測定した結果は Fig. 6 に示す。

Fig. 6 の結果から特性吸収の位置はほとんど変化なく、両試料間に新しい吸収 (--O--CO--) として 1110cm^{-1} があらわれている。したがって前記装置で紡糸した複合織

維は物理的に混合した状態であるものと別にナイロン～PVA 間にも結合できると考えられるが、熱処理前十分洗浄しても完全に PVA が除去できない点からナイロンと PVA 間に多少の架橋結合が起きているがその程度は少ない。

4.4 顕微鏡的観察

Fig. 7 は 70% ナイロン含有複合繊維の横断面を示すもので、酸性染料 (Solar Fast Red 3G) で染色した結果では中心部はナイロンで表面に PVA が付着しちょうど糊付けした繊維の状態となっている。なおナイロン部分に多量のボイドが発生していてこれが強度に大きく影響する。

総 括

ナイロンと PVA の複合繊維を製造するため HMDA 中に PVA を溶解し、SC との界面重合反応により製造した繊維は強度、ヤング率共 PVA の割合が増加するほど高くなり、繊維の構造を X 線、赤外吸収スペクトルで調べた結果ではナイロンと PVA との間に多少の化学的結合が存在するようである。また結晶もナイロン、PVA 別に独立して結晶が生成している。繊維の断面構造はナイロンの表面に PVA が糊付けされた状態になっている。

文 献

- 1) 長野 正満, 魚住 峰男; 維学誌, 25, 297~301 (1969)