報 文

一般報文

(昭和50年2月10日受理)

エチレンービニルアルコールーアクリル 三元共重合体架橋物の物性*

神戸大学工学部 松本恒隆・中前勝彦
落海司・撫佐義一
塩山 務

THE PHYSICAL PROPERTIES OF CROSS-LINKED ETHYLENE- VINYLALCOHOL-ACRYLIC ACID TERPOLYMER

By Tsunetaka Matsumoto, Katsuhiko Nakamae, Tsukasa Ochiuni,
Giichi Musa and Tsutomu Shioyama

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kobe University (Rokkodai-cho, Nada-ku, Kobe))

The physical properties of ethylene-vinylalcohol-acrylic acid terpolymer (EVA-AA) cross-linked with diamine were investigated in relation to thermal properties measured by DSC and dynamic mechanical properties.

The following results were obtained:

- 1) EVA-AA was cross-linked by a two-step process viz., the immersion into a diamine solution and heat treatment. The degree of cross-linking and the physical properties of cross-linked EVA-AA were affected by the degree of swelling at immersion and the conditions of heat treatment i.e., temperature and time.
- 2) As the degree of cross-linking increased, the glass transition temperature and flow-region shifted to a higher temperature level and obscured away.
- 3) Tensile properties of the cross-linked films had a tendency to deteriorate under profuse swelling in diamine solution causing a decrease of crystallinity and disarrangement of the molecular orientation.
- 4) The moisture regain of the cross-linked specimens was 8~13%.

The degree of shrinkage in boiling water and the degree of heat-shrinkage at 150°C of effectively cross-linked films were both less than 10%.

(Received February 10, 1975)

1. 緒 言

近年、エチレンー酢酸ビニル共重合体 (EVAc) およびそれをケン化して得られるエチレンビニルアルコール共重合体 (EVA) は、その組成変化に基づく物性の多様性から多くの興味をもたれている。特に、高ビニル

アルコール (VA) 含有量のものは、適度のヒートセット性と吸湿性を兼ね備えた特異な合成繊維の得られる可能性を秘めている。かかる見地から、われわれはEVAに関して、一連の研究を行ってきた^{1,2,3,4)}。その結果、高VA含有量のEVAはPVA型の結晶相を形成し、OH基の多くが結晶相に含まれるため、吸湿性に寄与するOH基が少なく、吸湿性は予想されるほどに至らず、耐熱水性に関しても若干の問題点があった。EVAのこのような欠点を改良する一つの手段として、反応性に富み、かつ親水性を有するアクリル酸 (AA) 単位を導入したエ

*この報文を「親水性ー疎水性共重合体の合成繊維に関する研究 (第6報), Studies on the Synthetic Fiber of Hydrophilic-Hydrophobic Copolymer (Part 6)」とする。

チレン-ビニルアルコール-アクリル酸三元共重合体 (EVA-AA) を用い、AA ユニットによる結晶化度の低下および架橋の導入による非晶相分子鎖間の拡大がもたらす吸湿性の向上、さらに、架橋による耐熱水性の向上を意図した。

われわれは、EVA-AA の微細構造について検討し、AA ユニットが EVA の結晶化度を低下させ、非晶相に存在することを明確にした⁹⁾。そこで、本研究においては、カルボキシル基に対し、特に、ジアミン類を用いたアミド結合からなる架橋を導入し、得られた架橋物の物性について検討した。ただし、試料としては、繊維ではなく、実験操作の容易なフィルムを用いた。

2. 実験方法

2.1 試料

EVA-AA 試料としては日本合成化学工業株式会社で特に試作された次の組成のものを用いた。Et: 34.6 モル%, VA: 59.4 モル%, AA: 6.0 モル%。架橋剤としてのエチレンジアミン (EDA) およびその他の試薬は市販 1 級品を使用した。

2.2 フィルムの作成と架橋処理

EVA-AA フィルム試料はスクリュ-式 T ダイ型押出機を使用し、含水率 30 wt%, 80℃ で熔融押出しによって得られたものである。原長 60 mm の試料フィルムを 80℃、1 分間予熱後、延伸速度 1 mm/sec. で 4 倍に延伸した。熱処理は延伸後 130℃ あるいは 150℃ で 30 分間一定長で行った。

架橋処理は次のように行った。架橋剤としては主に EDA を用い、50℃ のメタノールあるいはエタノール溶液に種々の時間、一定長で浸漬し、風乾後、各種温度で加熱脱水反応を行わせ、アミド架橋を導入した。

2.3 架橋フィルムの物性

前述の方法で架橋したフィルムの機械的性質は島津製作所製オートグラフ IM 100 型で、動的粘弾性は東洋ポールドウィン製 VIBRON により 110 Hz で測定した。熱的測定は理学電気社製差動熱量天秤装置 TG-DSC 標準型を用い、融解熱量はベースライン法により求めた。吸湿率は硫酸水溶液で調湿した 30℃、65% RH における重量変化から、熱水収縮率は、75 g/cm² の応力下での沸騰水中における 10 分浸漬後の値から、乾熱収縮率は同応力下で室温から 1℃/min の速度で 150℃ まで昇温した後の長さ変化から、それぞれ求めた。架橋物の膨潤度およびゲル分率は、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中での平衡膨潤重量およびその乾燥後の重量変化より求めた。

3. 結果および考察

3.1 架橋条件の選定

繊維中に架橋点を導入する方法としては次の 2 つが考えられる。1) 繊維の紡糸工程以前の原液中に架橋剤を添加し、活性基を一時的にマスクしておき、紡糸、延伸工程を経た後に、熱処理段階において結晶化と架橋反応とを同時に起こさせる。2) 紡糸、延伸、熱処理を行い、結晶化させた後に、後処理的に、架橋剤を含浸、熱処理することにより架橋を導入する。1) の方法では、予備実験によれば、紡糸、延伸の工程ですでに一部反応が起き、結晶の成長と分子鎖の配列を阻害するという好ましくない結果が得られた。そこで、本研究では、2) の方法を採用し、延伸、熱処理工程により、分子鎖の配向と結晶成長を十分行わせた後に非晶領域にのみ架橋剤を含浸させ、熱処理により架橋反応を行わせ、得られた架橋物の物性を検討した。まず、結晶領域の破壊を引き起こすことなく架橋剤を非晶領域に浸透させるため、膨潤剤について予備的に検討した。

表 1 には、数種の溶剤に対する膨潤度を示した。特に、アルコール/水系混合溶剤においては高い膨潤度を示し、

Table 1 Degree of swelling of EVA-AA film in various solvents at 20℃ for 24 hrs.

Solvent	(volume ratio)	Solubility parameter	Degree of swelling
Water		23.4	1.33
Methanol		14.5	1.47
Methanol/Water	(8/2)	16.3	2.24
	(7/3)	17.2	3.19
	(6/4)	18.1	1.47
	(5/5)	19.0	2.81
	(4/6)	19.8	2.18
	(3/7)	20.7	1.55
Ethanol		12.8	1.02
Ethanol/Water	(8/2)	14.9	2.62
	(7/3)	16.0	2.72
	(6/4)	17.0	2.13
	(5/5)	18.1	1.99
	(4/6)	19.2	1.83
	(3/7)	20.2	1.90
n-Propanol		11.2	2.14
n-Propanol/Water	(8/2)	13.2	1.77
	(7/3)	15.7	1.51
	(6/4)	17.0	1.48
	(5/5)	17.7	1.42
	(4/6)	18.3	1.37
	(3/7)	20.0	1.35
iso-Propanol		11.2	1.01
n-Butanol		11.4	1.00
n-Butanol/Water	(9/1)	13.1	1.13
		11.8	1.47
Allyl alcohol		10.3	1.03
n-Octyl alcohol		12.4	1.29
n-Octyl alcohol/Methanol (5/5)		12.1	1.07
Benzyl alcohol		13.3	1.70
Benzyl alcohol/Methanol (5/5)		12.5	1.03
Furfuryl alcohol		13.5	1.55
Furfuryl alcohol/Methanol (5/5)		14.6	1.15
Ethylene glycol		19.0	1.19
Ethylene glycol/Water (5/5)		16.5	1.00
Glycerin		20.0	1.25
Glycerin/Water (5/5)		19.2	1.25
Formamide			

Table 2 Degree of swelling of EVA-AA film at 20°C, 24 hrs.

Solvent	(volume ratio)	Degree of swelling	
		Pure solvent	1 wt% ethylene diamine solution
Water		1.33	3.45
Water/Methanol	(7/3)	1.55	3.28
	(6/4)	2.19	3.10
	(3/7)	3.19	3.60
Methanol		1.47	1.48

しかも、混合比を変えることにより、大幅に膨潤度をコントロールできることが明らかである。

架橋剤である EDA は EVA-AA に対して溶剤であるから、上述の溶剤に EDA を添加した場合には、膨潤度がさらに増大することが予想される。そこで、次に、EDA を 1 wt % 含む水/アルコール系中での EVA-AA の膨潤挙動を調べた。

表 2 にその結果を示した。EVA-AA は分子内に 6 モル % の AA 基を有するため、予想どおり EDA 溶液では著しく膨潤し、かつ、メタノールを除き表面から一部溶解する傾向がみられた。なお、表 2 では 24 時間値のみを表示したが、水/メタノール比が低下するにつれて膨潤度は増大した。表面からのポリマーの溶出は、延伸による配向性を乱すことになり好ましくない。そこで、膨潤速度が速く、しかも EVA-AA の溶解現象の現われないメタノールを溶媒とすることにした。

図 1 には、メタノール中の EDA 濃度と膨潤度との関係を示した。

図 2 には、各種 EDA 濃度のメタノール溶液中での溶出速度を示した。図 1, 2 の結果から、架橋条件として、比較的膨潤度が大きく、膨潤速度が速く、ポリマーの溶出が認められない EDA 5 wt % を含むメタノール溶液に、50°C, 30 分間浸漬するという条件を選じた。次に、

Fig. 1 Relationship between concentration of ethylene diamine and degree of swelling at 50°C.

アミド結合生成のための熱処理条件について検討した。

図 3 に各種熱処理試料の 30°C, DMSO 中でのゲル分率を示した。図に示したすべての熱処理条件でゲル分率は 60 % 以上を示し、架橋結合の生成が確認された。なお、図 3 で極大を示すのは、後に詳細に述べるが、高温では架橋と同時に熱劣化が起るためと考えられる。以上

より、架橋のための熱処理条件として、最高ゲル分率を与える温度は 190°C 付近であるが、一応、10 分間、150~240°C を採用した。

表 3 に以下の実験に用いた全試料の番号と架橋処理条件、さらに、DMSO 中の膨潤度およびゲル分率を示した。以下、得られた結果を順次検討する。No.1~4 は熱

Fig. 2 Relationship between concentration of ethylene diamine and solubility of EVA-AA film at 50°C.

Fig. 3 Relationship between temperature of heat-treatment and gel fraction.

Table 3 Conditions of heat-treatment for crosslinking and degree of swelling in DMSO and gel fraction.

Sample No.	Temp. of pre-treatment (°C)	Conc. of ethylene diamine and time of immersion	Degree of swelling at immersion (wt%)	Temp. of heat-treatment and time (°C) (min.)		Degree of swelling in DMSO, 30°C (wt%)	Gel fraction (wt%)
1	130	5% in methanol, 30 min.	2.19	160	10	4.10	83.5
2	130	5% in methanol, 30 min.	2.19	190	10	2.91	96.0
3	130	5% in methanol, 30 min.	2.19	220	10	5.69	94.0
4	130	5% in methanol, 30 min.	2.19	240	10	3.78	91.2
5	130	5% diethylene triamine in methanol, 30 min.	1.89	190	10	3.36	92.4
6	150	5% in methanol, 30 min.	1.51	150	15	4.18	88.9
7	150	5% in methanol, 30 min.	1.51	150	30	3.66	90.9
8	150	5% in methanol, 30 min.	1.51	150	60	3.64	94.1
9	150	5% in methanol, 30 min.	1.51	150	180	2.66	96.3
10	150	10% in ethanol, 30 min.	1.08	175	10	9.42	66.8
11	150	20% in ethanol, 5 min.	1.17	175	10	9.43	58.0

処理温度を変えたものである。ゲル分率は190℃で最大を示し、それ以上では若干低下しており、架橋と同時に熱劣化が激しくなったものと考えられる。No.5は三官能であるジエチレントリアミンによりNo.2と同条件で架橋処理を行ったものである。その結果はEDAを用いたものと大差なかった。No.6~9は、図8(後出)のEVA-AA融解曲線から明らかなように、低温側融点が160℃であるので、その結晶が融解しないように融点の約10℃下(150℃)での熱処理を行い、架橋点の導入を行ったものである。熱処理時間の増加とともに、DMSO中の膨潤度は低下し、かつ、ゲル分率は増大した。このことから、処理時間とともに架橋反応が進行していることがわかる。次に、No.10,11は浸漬による結晶性および配向性の低下を防ぐため、溶剤をエタノールとし、浸漬時の膨潤率を低下させたものである。これらのDMSO中のゲル分率は他の試料に比べ、かなり低く、架橋密度が小さい。特に、No.11はEDA濃度を20wt%にし、浸漬時間を5分という短時間にし、膨潤平衡に達する前に取り出し、表面層のみの架橋を意図したものである。したがって、No.11はNo.10に比べ、EDA溶液浸漬時の膨潤度が大きく、架橋密度の大きいことが予想されるが、内部が未架橋のためにDMSO中のゲル分率は小さくなっている。

3.2 機械的性質

架橋処理条件の相異が、試料の物性に多大の影響を与

Table 4 Mechanical properties.

Sample No.	Heat treatment Temp. Time (°C) (min.)		Young's modulus (Kg/mm ²)	Yield strength (Kg/mm ²)	Ultimate strength (Kg/mm ²)	Yield elongation (%)	Ultimate elongation (%)
original			320	11.2	17.2	5.0	25
1	160	10	290	10.0	13.1	6.6	207
2	190	10	180	7.3	9.3	8.1	136
3	220	10	170	6.5	5.5	7.7	25
4	240	10	150	5.6	5.0	7.0	40
5	190	10	230	7.8	11.3	6.8	96
6	150	15	350	10.0	12.7	4.9	20
7	150	30	320	9.5	14.3	5.3	26
8	150	60	360	11.0	16.3	5.8	17
9	150	180	230	8.5	11.3	6.3	16
10	175	10	310	11.1	16.6	6.9	61
11	175	10	270	9.5	15.1	7.8	114

えることは十分に予想されるので、次に機械的性質の測定を行った。

表4に各試料のヤング率および強伸度を示した。No.1~4のヤング率、強度は熱処理温度の上昇とともに、originalに比較すると低下している。また、破断伸びは、No.1,2では、非常に大きな値を示し、これらは、架橋処理、特に架橋剤浸漬により配向性に乱れが生じていると思われる。これは、ここには示さなかったが、未架橋試料に比べX線写真において、デバイ環に沿って長い回折パターンを有することからも推定される。No.3,4は、ゲル分率の項で述べたように、熱劣化に基づき伸度が小さくなったと考えられ、ジエチレントリアミンを架橋剤として用いたNo.5では、同じ処理条件におけるEDA架橋試料No.2と比較すると、ヤング率、強度がともに増加し、伸度は低下している。次に、No.6~9の強度は最初熱処理時間の増加とともに上昇し、60分で最

大となる (No.8)。その値は original に比較して、ほとんど変わらず、No.10も同様であった。一方、表面層のみの架橋を意図した No.11 のヤング率は逆に低下し、伸度は増大した。

3.3 粘弾性的性質

架橋処理条件の違いに基づく架橋形態および微細構造の相異を、より詳細に、かつ総合的にとらえることのできる動的弾性率の測定を行った。

一般に、架橋により現われる粘弾性的な変化としては、 T_g に相当する主分散温度の上昇と、その強度の低下、主分散から流動域に至る高原域の E' の上昇および流動域の温度上昇または消失があり、全体的に温度に対する弾性率の変化が鈍感となることがよく知られている。しかし、結晶性高分子に関しては、架橋点と類似の効果を示す微結晶領域、さらに配向性の影響も考慮しなければならない。したがって、その粘弾性的性質はかなり複雑な挙動を示す。

図4に original と No.1~4 の貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') を示した。

図5にはその $\tan \delta$ を示した。

まず、original は非晶領域の VA 部分に帰属する主分散を 64°C に持ち、 175°C の流動域に至るとい、高 VA 含有量の EVA と類似の、典型的な半結晶性高分子としての挙動を示している⁹⁾。

次に、No.1~4 の架橋試料については、主分散温度が約 10°C 上昇し、さらに、流動域の温度が上昇していることから、架橋結合の導入により、非晶相セグメントの運動が束縛されていることが明らかである。また、全体的に E'' の主分散ピークがブロードとなり、架橋処理によりセグメント環境が不均一になっている。 190°C 付近からの E' の急激な低下は、結晶の融解によるものであるが、 E' の低下の程度は熱処理温度の上昇とともに小さくなり、 220°C 、 240°C という EVA-AA の融点以上で熱処理した No.3、4 ではもはや見られなくなっている。また、レザ-領域の E' は、No.4 を除いて、熱処理温度の上昇とともに低下している。これらのことは、熱処理温度の上昇とともに、架橋反応は進むが、熱処理後の残存結晶化度は逆に非常に低下していることを示している。例えば、No.3 は非晶性の配向した架橋物であるとさえいえよう。 208°C 付近からの E' の上昇は、熱硬化性樹脂の硬化過程の挙動と類似し⁷⁾、測定時の温度上昇により、架橋反応あるいは分子鎖を剛直にするような化学構造上の変化が生じていることを示唆している。試料は、一般に 200°C 付近から弱い着色が起り始め、PVA が同じ温度付近から熱劣化し始めることより、この E' の上昇は劣化に基づく硬化現象であろう。また、結果を省略したが、赤外線吸収スペクトルでは、熱処理温度が 220°C 以

上になると、それまで見られなかった新しい吸収、たとえば 1720 cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動があらわれ始め、酸化劣化等が起こることが確認された。したがって、架橋処理による微細構造変化としては、アミド結合による架橋の他に、結晶化度および配向度の低下、劣化による化学変化等があり、それらが 3.2 に述べた機械的性質に影響を与えていたものと考えられる。 $\tan \delta$ については E'' の主分散ピークに相当するものは、架橋条件により 90°C から 120°C に移動する大きなピークの肩としてあらわれ

Fig. 4 Temperature dependence of E' and E'' about sample No. 1-4 (110 Hz).

Fig. 5 Temperature dependence of $\tan \delta$ about sample No. 1-4 (110 Hz).

ているにすぎない。架橋により明瞭に現われる 90℃ から 120℃ のピークは、例えば、PVA のホルマル化およびアセタール化により鋭く現われる低温側結晶吸収 (β_c 吸収)⁸⁾ に相当しており、類似の微細構造変化が EVA-AA の VA 部分で生じているのかもしれない。すなわち、No. 1~4 においては、架橋剤溶液浸漬による膨潤が結晶領域までおよび、非晶領域でのイオン架橋による分子鎖の形態的な拘束力が、乾燥後においても、結晶格子の規則性の乱れをもたらすと考えられる。このような過

程によって生じた準結晶領域あるいは結晶欠陥部は、架橋熱処理によっても完全には回復されずに残存し(後述)、この領域内の何らかの緩和機構が 90~120℃ のピークに帰属すると考えられるが、PVA 結晶の 120℃ 付近の物理的性質の異常性、さらに本研究に使用したポリマーが 2 種の結晶相を有する複雑な三元共重合体であることを考え合わせると、本報の結果からは推測の域を出ない。 E' の急激な低下に相応する高温側結晶分散 (200~250℃ 付近) は、 $\tan \delta$ ピークとして明瞭に現われており、その大きさは架橋熱処理による結晶化度の低下とよく対応している。

図 6, 7 に No. 6, 8, 10, 11 の E' , E'' および $\tan \delta$ を示した。No. 6, 8 については、両試料とも主分散温度が約 5℃ 上昇し、125℃ 付近に低温側結晶分散と思われる E'' のピークが現われ、 $\tan \delta$ の鋭いピークと対応している。レザ領域の E' は original に比較してかなり低下している。これらのことは、浸漬による分子鎖間ならびに結晶相の歪みが、融点以下の粘弾性の挙動に現われたものであり、熱処理時間が長くなるとともに $\tan \delta$ のピークが弱くなることは、微結晶内の歪が熱処理により回復していくことを表わしているものと思われる。次に、No. 10 主分散温度が original に比べ約 10℃ 上昇し、レザ領域の E' の低下もわずかであることから、結晶化度および配向度の低下が少ないままで、架橋が起きていると考えられる。No. 11 の主分散温度は original と同程度である。これについては、浸漬時にフィルム表面層のみが大きく膨潤し、その結果、表面層の結晶性および配向性が乱れ、かつ、内部層に架橋が起っていないという前述の結果と一致している。以上の粘弾性挙動から、No. 10 は配向性を乱さず、非晶領域のみ架橋が起きていることが明らかにされた。

3.4 結晶性

EVA-AA の微細構造については、先にわれわれが、その結晶構造は EVA と同様に Et ユニットと VA ユニットとから構成された共晶構造であり、AA ユニットは結晶化度を低下させ、非晶相にのみ存在することを明らかにした⁸⁾。したがって、結晶を破壊せずに、架橋点を導入することが可能である。しかし、前述のごとく、結晶化度の低下に基づくと考えられる機械的性質の低下が見られたので、次に、DSC による熱的測定から結晶性について検討した。

図 8 に DSC による融解曲線を示した。

表 5 には、その融解熱量を示した。

まず、No. 1~4 については、架橋処理により融解熱量すなわち結晶化度は大幅に低下している。次に、DSC カーブでは、original は 165℃ と 190℃ に 2 つの融解

Fig. 6 Temperature dependence of E' and E'' about sample No. 6, 8, 10, 11 (110 Hz).

Fig. 7 Temperature dependence of $\tan \delta$ about sample No. 6, 8, 10, 11 (110 Hz).

Fig. 8 DSC curves of original and crosslinked EVA-AA.
(— first run, --- second run.)

Table 5 Heat of fusion of cross-linked EVA-AA.

Sample No.	Heat of fusion (cal/g)
original	10.3
1	7.2
2	7.0
3	5.3
4	3.9
5	7.7
6	7.5
7	11.0
8	9.7
9	9.1
10	10.6
11	10.4

による吸熱ピークを有し、融点の異なる2種類の結晶相が混在している。No. 1~4については、架橋熱処理によりその温度以下の融解ピークが非常にブロードとなり、特に165℃のピークは低温側へシフトしている。これらのことより、架橋熱処理により、その温度で融解する結晶の大部分が破壊されてしまうことが明らかである。す

なわち、結晶が融解し、分子運動がさかんな状態で、架橋により分子鎖が固定されると、再結晶化が阻害されるのであろう。

150℃で熱処理を行った試料 (No. 6~9) については、30分以上の熱処理物は、ほとんど結晶化度の低下がみられない。さらに、図8では、150℃での熱処理時間の増加に伴い、160℃付近のピークが徐々に大きくなり、架橋反応と平行して結晶化も進行していることが示される。しかしながら、150℃で十分長く熱処理を行っても、一度融解後の再測定では (結果を破線で示した)、融解ピークがブロードとなり、160℃付近のピークは低温側へシフトする。このことは、非晶部分が架橋により固定されると分子鎖の束縛効果が結晶領域に及び、再結晶化が阻害されることを示している。ところが、No. 10の条件で架橋を行った場合は、再結晶化の起ることが示された。

3.5 吸湿性、耐熱水性および耐熱性

一般に、吸湿性、耐水性および耐熱性は、衣料用繊維においては、基本的に要求される物性である。しかしながら、合成繊維では、吸湿性と耐水性は互いに相反する性質であり、両特性を十分兼ね備えた合成繊維はまだ見られない。従来合成繊維を天然繊維と比較すると、強度および耐水性等の優れたものが多いが、吸湿性はかなり低く、比較的吸湿性のすぐれたビニロン、ナイロンでされ、20℃、65% RHで4~5%であり⁹⁾、天然繊維の1/2以下である。

表6に各試料の吸湿率、熱水収縮率、乾熱収縮率を示した。吸湿率は、originalが約5%であるのに対し、架橋物は8%以上と向上し、綿程度あるいはそれ以上の値を示している。おのおのについてみると、架橋熱処理温度の低いものが大きな値を示しており、それは非晶領域における分子鎖パッキングのゆるみに起因すると思われる。元の分子鎖形態をほとんど乱さずに架橋が導入さ

Table 6 Physical properties

Sample No.	Moisture regain (%)	Degree of shrinkage in boiling water (%)	Degree of heat-shrinkage at 150°C (%)
original	5.0	break	35
1	12.9	8	8
2	8.9	6	4
3	8.4	5	4
4	7.6	1	5
5	9.6	11	7
6	11.4	26	23
7	11.3	24	25
8	11.7	20	20
9	10.8	18	14
10	8.4	7	6
11	8.7	10	6

れたNo.10は、8.4%と良好な吸湿性を有していた。

熱水収縮率および乾熱収縮率については、150℃で熱処理を行った試料(No.6~9)を除き10%以下であり、繊維としての機能を十分に有するものである。No.6~9が大きな収縮率を示すのは、非晶領域の架橋結合導入による乱れから説明できる。またNo.3,4については、先に述べた高温熱処理による劣化のため、吸湿率、熱水収縮率が小さくなっている。

以上をまとめると、EVA-AAフィルムをジアミン溶液に浸漬し、アミンを吸収させた後、熱処理を行うことにより、アミド結合による架橋が導入でき、耐熱水性および吸湿性を向上させることができた。さらに、その際、No.10に見られるごとく、架橋処理条件を適当に選択することにより、未架橋物の機械的性能を保持しうることが明らかとなった。

文 献

- 1) 松本恒隆, 中前勝彦, 小越信昭, 川添正志, 岡 英明: 高分子化学, **28**, 610 (1971)
- 2) 松本恒隆, 中前勝彦, 中野嘉人, 野中敬三: 第19回高分子年次大会(1971年5月東京), 織学誌, **30**, T-559 (1974)
- 3) 松本恒隆, 中前勝彦, 落海 司: 織学誌, **30**, 398 (1974)
- 4) 松本恒隆, 中前勝彦, 岡 英明, 河原井正義: 織学誌, **30**, 391 (1974)
- 5) 松本恒隆, 中前勝彦, 河原井正義: 織学誌投稿中
- 6) 松本恒隆, 中前勝彦, 落海 司, 河原井正義, 塩山 務: 織学誌投稿中
- 7) D. H. Kaelable, E. H. Cirlin: *J. Polymer Sci. Part C*, **35**, 101 (1971)
- 8) 永井明彦, 高柳素夫: 工化, **68**, 836 (1965)
- 9) 繊維学会編「繊維便覧」p.1179, 丸善(1969)

(昭和50年2月10日受理)

積層ウレタン・フォームの圧縮モジュラスと風合い“硬さ”について*

徳島大学教育学部 大 村 寧

THE STUDY ON THE COMPRESSIVE MODULUS AND THE HANDLE “HARDNESS” OF MULTI-LAYER URETHANE FOAMS

By Yasushi Omura

(Faculty of Education, Tokushima University,
Minami-josanjima, Tokushima, Japan)

The compressive modulus and the handle “hardness” of multi-layer foams, which are made up of flexible polyurethane foams having different compression characteristics, were discussed.

The results obtained are as follows:

- 1) The compressive modulus Y_B of multi-layer foams can be calculated with the following equation.

$$\frac{l}{Y_B} = \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{Y_i}, \quad (l = \sum_{i=1}^n l_i)$$

Where, l_i and Y_i are the thickness and the compressive modulus of foams which compose multi-layer foams.

Good agreement between the calculated values of Y_B and the measured ones is obtained.

- 2) The handle “hardness” of multi-layer foams depends on two physical properties. The one is the compressive modulus Y_B of multi-layer foams and the other is the compressive modulus Y_t of the top-layer foam in multi-layer foams.

By a discriminant function analysis, following equation is obtained.

* この報文を「ウレタン・フォームの風合いに関する研究(第5報), Studies on the handling of urethane foams (Part 5)」とする。