(昭和55年12月12日受理)

部分的に導入したN-シアノエチル基の加熱脱離によるポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)繊維

東レ株式会社繊維研究所 神田 拓馬

POLY(*p*-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE) FIBER FROM THE PARTIALLY *N*-CYANOETHYLATED HOMOLOGUE BY REMOVAL OF THE SUBSTITUENT WITH HEAT TREATMENT

By Takuma Jinda

(Toray Industries, Inc. Fiber & Textile Research Labs.
Sonoyama, Ootsu City)

p-Phenylenediamine, *N,N'*-dicyanoethyl-*p*-phenylene diamine and terephthaloyl chloride were copolymerized to give a partially *N*-cyanoethylated poly(*p*-phenylene terephthalamide) (degree of substitution: 30%), which was soluble in dimethylacetamide-calcium chloride. This solution was wet-spun and the spun fiber was drawn and heat-treated at above 450°C, thereby decyanoethylation occurred to yield a fiber composed substantially of poly(*p*-phenylene terephthalamide). This fiber showed the following tensile properties: 10.5 g/d tenacity, 1.6% elongation and 760 g/d initial modulus, respectively.

(Received December 12, 1980)

1. 緒 言

du Pont 社が開発した Kevlar® は強度 22 g/d、伸度 4.0%、ヤング率 480 g/d の超高強力・高ヤング率糸であり、タイヤコード、FRP 等に極めて有用な繊維である。この繊維のポリマ素材はポリ(p-フェニレンテレフタルアミド) (以下、PT と略す) である。PT は極めて溶解性に乏しいポリマであり、全芳香族ポリアミドの溶液重合に通常用いられる、いかなるアミド系溶剤を使って重合しても、少なくともある重合度以上のポリマでは重合系がゲル化するか、ポリマが沈殿してしまうかのいずれかである。そこで一旦、ポリマを単離し、約 20% 濃度になるように硫酸に再溶解させて紡糸原液とし、ついで乾湿式紡糸する方法がとられている¹⁾。

筆者らは重合溶液をそのまま紡糸原液に用いて製糸し、しかも実質的に PT のみからなる繊維を得ることを目的として、以下の方法を試みた。すなわち、ジアミン成分として *p*-フェニレンジアミンの他に *N,N'*-ジシアノエチル-*p*-フェニレンジアミンを選び、この混合物とテレフタル酸クロリドを重縮合させ、重合溶媒に可溶な、部分的に *N*-シアノエチル化された PT ポリマをつくり、

その溶液を湿式紡糸して繊維を得、ついで熱処理してシアノエチル基を脱離せんとするものである。一般にアミンあるいはアミドの *N*-シアノエチル化は可逆反応であり、これを利用しようとした。

上記方法による PT 繊維の作成および繊維特性について検討した結果を報告する。

なお、本報告で対象とするポリマの構造単位と略号は以下のとおりである。

2. 実験方法

2.1 原料薬品

p-フェニレンジアミン、塩化カルシウムおよび酢酸カルシウムは試薬特級品をそのまま用いた。

N,N'-ジシアノエチル-*p*-フェニレンジアミンは塩酸を触媒に使って、*p*-フェニレンジアミンとアクリロニトリルから合成し²⁾、エタノール-アセトンから再結

品精製した。

テレフタル酸クロリドは三菱化成(株)製品をそのまま用いた。また、ジメチルアセトアミド(DMAC)は日東化学(株)製品を減圧蒸留し、モレキュラーシーブで脱水して用いた。

2.2 重合方法

標準的な重合方法を以下に示す。

窒素気流下に、エアタイト攪拌棒、塩化カルシウム管付の三口フラスコに塩化カルシウム粉末を入れ、ガスバーナ炎で加熱、冷却後、所定量のDMACを入れ、30分攪拌して塩化カルシウムを溶解させる。ついで、所定量のジアミン類を加えて溶解後、10℃の水浴中に保ち、激しく攪拌しながらテレフタル酸クロリドを一括添加する。粘度の上昇に応じて攪拌速度を落とし、約2時間後に計算量の酢酸カルシウムを加えて中和する。

2.3 湿式紡糸

紡糸条件は以下のとおり。

□ 金 0.08mmφ×20H, 吐出線速度 12m/min,

凝固浴 DMAC/H₂O (30/70) (室温)

紡糸後、よく水洗し、80℃で真空乾燥した。

2.4 熱延伸および熱処理

窒素をゆるく通じた、内径4mm、長さ30cmの加熱ガラス管の中を通して行った。接触時間2~5秒。

2.5 ポリマおよび糸特性

2.5.1 固有粘度(η_{inh})

ポリマ0.5g/濃硫酸100mlの濃度で溶解させ、25℃で測定した。

2.5.2 引張特性

東洋測器(株)製テンシロンを用い、ヤーンについて測定した。試長100mm, 引張速度10mm/min。

2.5.3 熱重量分析(TGA), 示差熱分析(DTA)

理学電機(株)製TGA-DTAを用いて測定した。

窒素雰囲気, 昇温速度10℃/min。

2.5.4 X線回折

理学電機(株)製X線発生装置およびゴニオメータを使用した。

2.5.5 動的粘弾性

Rheovibron DDV-II型を用い、110Hzで測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 重合

重合溶媒はDMAC-CaCl₂系に限定し、2.2に示した方法で、*p*-フェニレンジアミンと*N*, *N'*-ジシアノエチル-*p*-フェニレンジアミンの

モル比をいろいろ変えて重合し、PT/DC-PT共重合比とポリマの溶解性、固有粘度の関係を調べた。結果を表1に記す。

DC-PT成分が増すと明らかにポリマの溶解性は向上し、DC-PT 25モル%以上の組成でこの溶媒に溶けるようになる。また、DC-PT 30モル%付近の共重合体はポリマ濃度10%以上では沈殿してくるがこの成分が50モル%を越えると高濃度でも可溶になることがわかる。

つぎに固有粘度について述べる。DC-PT成分が増すと生成ポリマの固有粘度は低下しているが、これが本来に低重合度を意味するかどうかが問題である。*N*, *N'*-ジシアノエチル-*p*-フェニレンジアミンのアミノ基は未置換の*p*-フェニレンジアミンと比較して、シアノエチル基の立体障害および極性効果のために反応性は低下している。したがって、重合溶媒中の酸クロリドと反応しうる不純物(水、ジメチルホルムアミド等)の影響をより受けやすくなり、DC-PTモル%が大きいくほどポリマは低重合度になると推測される。しかしながら、固有粘度は重合度の他にポリマの骨格構造をも反映する。すなわち、剛直な棒状ポリマほど、同一重合度でも固有粘度は高い。今の場合、これらのふたつの要因を区別しにくい、後述する熱処理系の固有粘度測定結果から見て、少なくともDC-PT 30モル%までの共重合体ではまずまず高重合度のポリマが得られていると考えられる。

3.2 PT/DC-PT共重合体の熱分析

本手法が適用可能かどうかは、PT/DC-PT共重合体を加熱処理して果して脱シアノエチル化反応が起こるかどうかによる。この点を調べるために、熱重量分析(TGA)および示差熱分析(DTA)を試みた。試料としてはPT/DC-PT(75/25)の重合したままの単離ポリマと、それをあらかじめ空气中315℃に50分加熱処理したものの2種を用いた。

Table 1 Synthesis of partially *N*-cyanoethylated poly(*p*-phenylene-terephthalamide) in DMAC-CaCl₂ mixture.

Mole ratio PT/DC-PT	Polymer concn. (%)	CaCl ₂ ¹⁾ (%)	Polymer η_{inh} ²⁾	Comments
100/0	4.6	45	4.60	gelled
75/25	6.1	25	2.24	clear soln.
70/30	12.0	20	—	polymer pptd.
"	6.6	20	2.25	clear soln.
60/40	15.0	18	—	polymer pptd.
50/50	12.0	25	1.39	clear soln.
30/70	19.0	10	1.01	"

¹⁾ Based on polymer weight.

²⁾ 0.5 g Polymer/100 ml conc. H₂SO₄ at 25°C.

結果を図1に示した。未処理物のTGAをみると、300℃付近で熱減量が始まり、400～500℃に平坦部があるが、それまでの減量率約10%は共重合体中のシアノエチル基部分の重量分率(10.0%)にまさに対応する。一方、熱処理物は355℃にならないと熱分解せず、また減量率も極めて小さく、明らかにPTホモポリマに近づいている。

Fig. 1 Thermal analyses of PT/DC-PT (75/25) copolymer.

rate 10°C/min, in nitrogen

—: as synthesized

---: pre-treated for 50 min at 315°C in air.

また、未処理物のDTAをみると、上記の熱分解に相応し340℃付近にブロードな吸熱ピークが認められる。

以上の結果から、糸の連続的な熱処理によって脱シアノエチル化ができるかどうかは別として、本手法は原理的には適用可能なことが確かめられた。

3.3 製糸および繊維特性

つぎに3.1で得た共重合体溶液の湿式紡糸を試みた。

ポリマとしては重合溶媒に溶ければ十分であり、余分にN-シアノエチル化する必要はないので、PT/DC-PT(70/30)の共重合体を選んだ。紡糸条件は2.3に示したとおりであり、この方法によって透明な膨潤した凝固糸が得られた。ついで乾燥後、種々の温度で延伸、熱処理し、繊維特性を調べた。主な結果を表2に示す。熱延伸、熱処理によって、強度およびヤング率が大幅に向上することがわかる。600℃熱処理糸のヤング率は758 g/dとなり、Kevlar (480 g/d)と熱処理タイプのKevlar 49 (1030 g/d)の中間にあり十分高い。また、強度も10.5 g/dとかなり高いが、Kevlar (22 g/d)と比較すると約半分である。

以上の事実がすでに熱延伸、熱処理時に脱シアノエチル化反応が起こっていることを示唆するが、他にもこれを支持すると考えてよい事実がある。表2に各段階の糸の固有粘度を併記したが、3.1で述べた共重合体組成と固有粘度の関係を合わせ考えると、450℃延伸の段階で大部分のシアノエチル基が脱離し、さらに550℃熱処理でほぼ脱離完了とみることができる。

なお、600℃熱処理糸の固有粘度が低下しているのはポリマ主鎖の熱分解によるものと思われる。

さらに、550℃熱処理糸の形態観察、X線回折および動的粘弾性の測定を試みた。まず、形態観察であるが、側面の光学顕微鏡観察によれば、糸内部に軸方向に伸びたボイドの発生が見られた。このボイドが脱シアノエチル化反応による発泡と直接対応するものかどうかは明らかでないが、Kevlarと比較して強度の低い一因にはなっているだろう。また、X線回折測定結果を表3に示した。

Table 2 Drawing, heat treatment conditions and properties of PT/DC-PT (70/30) fiber.

Conditions of drawing ¹⁾ and heat treatment	Denier ²⁾	T (g/d)	E (%)	M _i ³⁾ (g/d)	Fiber η _{inh} ⁴⁾
as-spun	51	0.4	50	21	2.25
drawn 2.5X at 450°C (A)	18	4.8	1.7	388	4.01
A was heat-treated at (constant length)	500°C	17	7.6	1.7	576
	550°C	17	9.8	1.7	710
	600°C	17	10.5	1.6	758
cf.					
Kevlar		22	4.0	480	5.3
Kevlar 49		21	2.0	1030	

¹⁾ Yarns were passed through a 30 cm long glass tube of 4 mm innerdiameter containing nitrogen. Residence time was 2~5 seconds.

²⁾ Yarns of 20 filaments.

³⁾ Tenacity, elongation and initial modulus, respectively.

⁴⁾ 0.5 g Polymer/100 ml conc. H₂SO₄ at 25°C.

Table 3 X-ray diffraction data of heat-treated PT/DC-PT (70/30) fiber.

	Equatorial scattering			Meridional scattering	
	d (Å)	Intensity (c/s)	Degree of orientation (%)	d (Å)	Intensity (c/s)
PT/DC-PT (70/30) Fiber heat-treated at 550°C	3.97	1114	93.7	6.46	224
	4.34	1189	94.2		
	3.85	736	92.2		
Kevlar	4.31	681	92.9	6.46	18

Fig. 2 Dynamic mechanical property of heat-treated PT/DC-PT fiber.

—: PT/DC-PT (70/30) fiber heat-treated at 550°C
 ---: Kevlar
 - · - ·: Kevlar 49

面間隔はKevlarと同じであり、結晶化度および結晶配向度もKevlarにくらべて高い(比較試料のKevlarはas-spunタイプであり、熱処理を受けていない)。また、動的粘弾性の測定結果を図2に示した。熱処理系の動的

弾性率は全温度領域でKevlarとKevlar 49の中間にあり、表2のヤング率の結果ともよく相応している。

以上の結果をまとめると、部分的にN-シアノエチル化されたPT繊維の加熱処理による脱シアノエチル化によって、実質的にPTホモポリマからなる繊維は予想通り得られたけれども、到達強度はKevlarの約半分に過ぎなかった。緒言に述べたように、Kevlarは高重合度PTのポリマ濃度約20%の硫酸溶液を乾湿式紡糸してつくられるが、逆に言えばPTホモポリマからはこの方法によってしか20 g/dあるいはそれ以上の強度をもつ繊維は得られない。

すなわち、ポリマ濃度のより低い硫酸溶液の湿式紡糸および熱延伸では、原液の光学異方性の有無にかかわらず到達最高強度は約10 g/dに過ぎない³⁾。PTのような高結晶性ポリマは延伸性が極めて悪く、延伸時に応力集中による欠陥の生成が避けられないからと思われる。

著者らの場合も、延伸による配向、脱シアノエチル化および結晶化の三つがうまくバランスしなかったので、Kevlar並の高強度糸が得られなかったのであろうと推測する。

文 献

- 1) H. Blades (du Pont); 特公昭 55-14170
- 2) J. R. Geigy A.G.; Fr. P. 1,330,543 (1963)
- 3) S. L. Kwolek (du Pont); 特公昭 50-8474