(昭和 63 年 6 月 22 日受理)

過酸化物によって橋かけしたナイロン66 繊維の構造と性質

京都工芸繊維大学繊維学部 清 造 剛・何 文 龍*

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NYLON 66 FIBER CROSSLINKED BY PEROXIDE

By Tsuyoshi Kiyotsukuri and He Wen Long*

(Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan)

Commercial nylon 66 fiber was dipped in a chloroform solution of dicumyl peroxide (DCP) by refluxing under N_2 atmosphere for predetermined days and then it was heated at $150^\circ C$ for 2hr resulting in crosslinking. The fiber became insoluble in hot formic acid after 5 days of dipping. By the treatment the crystalline region was little changed and a part of DCP was crystallized in the amorphous region. Tenacity and elongation decreased and modulus increased with crosslinking. Upon water absorption, decrease of tenacity and elongation was not observed for the crosslinked fibers.

(Received June 22, 1988)

1. 緒 言

繊維材料の化学的改質法の 1 つに橋かけの導入がある。橋かけの手段には、従来から放射線や電子線などの高エネルギー線源を用いる方法や、ホルムアルデヒド、過酸化化物などの橋かけ剤を用いる方法などが知られており、広く利用されている¹⁾。しかし、ナイロン66繊維の橋かけに関しては、ホルムアルデヒド²⁾、イソシアナート³⁾および二酸化塩化物³⁾による報告がみられる程度のものである。筆者らは、ナイロン66繊維を融点直下の温度で加熱すると、イミド化による橋かけが生じて、吸湿時に強度、伸度、ヤング率がかなり上昇する興味ある現象を見出した⁴⁾。また、ナイロン66をTBA法を用いて融点以上の高温で加熱すると、熱酸化による橋かけが生じて、剛性率が最大で5倍近くも上昇することが観察された⁵⁾。

*現在の所属：上海石油化工总厂，中華人民共和国上海市金山区

Present address: Polyester Plant of SPC, Jin Shan Wei, Shanghai, Republic of China

本研究では、手軽な橋かけ手段として、過酸化物を用いて橋かけを行い、ナイロン66繊維の構造と性質に及ぼす橋かけの影響を検討した結果について報告する。

2. 実 験 法

2.1 試料と橋かけ条件

ナイロン66繊維は市販品(70デニール、24フィラメント)を用い、ガラス棒で造った棒に平行に巻きつけて固定した。これを過酸化物(dicumyl peroxide)のクロロホルム溶液(濃度25~30%)中に浸漬し、 N_2 を導入して還流下に所定時間加熱して過酸化物を繊維中に含浸させたのち、取り出して $150^\circ C$ で2h⁶⁾加熱して橋かけを行った。

構造と性質の測定に用いた試料は次の4種である。

A：コントロール試料。過酸化物を加えない以外は上記と同じ処理をしたものであり、ギ酸(10mg/0.5ml)に室温で可溶である。

B：低度橋かけ試料。5日間浸漬したものであり、加熱するとギ酸に可溶となるが、冷却すると沈殿が

析出した。

C：中度橋かけ試料。8日間浸漬したものであり、この8日目から加熱してもギ酸に不溶となった。

D：高度橋かけ試料。10日間浸漬したものであり、加熱してもギ酸に不溶である。

2.2 X線測定法

東芝ADG-301型X線回折装置を使用し、Niフィルターを用いCuK α 線で測定した。

2.3 赤外分析法

日本分光IRA-1型赤外分光光度計を使用し、KBr錠剤法によって測定した。

2.4 示差熱分析法

島津DT-30型示差熱分析装置を使用し、昇温速度10℃/minでN $_2$ 中で測定した。

2.5 密度測定法

n-ヘプタン/四塩化炭素系の密度勾配管を使用し、30℃で測定した。

2.6 引張試験法

岩本製作所製引張試験機を使用し、試料長20mm、引張速度125%/minで測定した。

2.7 熱重量測定法

島津DT-30型熱重量測定装置を使用し、昇温速度20℃/minでN $_2$ 中で測定した。

3. 結果と考察

3.1 X線分析

試料A～DのX線回折強度曲線を図1に示す。B～Dの曲線で2 θ が10°, 12°および18°付近に小さなピークが観察されるが、これらは過酸化物のdicumyl peroxide (DCP)の回折ピークに対応しており、従って繊維中に

Fig. 1 X-ray diffraction intensity curves of A (control), B (slightly crosslinked), C (moderately crosslinked) and D (highly crosslinked).

侵入したDCPが加熱処理によってその一部が集合して結晶化したと考えられる。ナイロン66の結晶による回折ピークは、その形状がA～Dでほとんど相違していないことから、橋かけの形成は結晶領域には影響を及ぼしていないことが推定される。また、広角X線写真を撮影して比較したが、微結晶の配向状態も橋かけによる影響は認められなかった。

3.2 赤外分析

赤外吸収スペクトルは、ほとんどの吸収についてA～Dで相違が観察されなかった。なお、Cには750cm $^{-1}$ 付近に吸収が出現し、Dではその強度が強くなったが、これは上記の残存するDCPのC-Oによるものと考えられる。

3.3 示差熱分析

DTA曲線を図2に示す。コントロール試料のAに比較して、橋かけ試料では融解の前に発熱ピークが出現し、それが浸漬時間が長くなるとともに大きくなっている。この発熱ピークは、X線回折や赤外分析で認められた残存するDCPが、DTAの昇温過程で熱分解を起こし、それに伴って橋かけ反応も続行し、それによる発熱と考えられる。また、これらの橋かけ試料では、融点(T_m)の吸熱ピークの直後に大きな発熱ピークが出現しており、これは恐らく橋かけ結合の熱分解によるものであろう。 T_m の吸熱ピークは橋かけ度の大きい試料では小さくなっているが、これはX線回折強度曲線の形状が橋かけで変化していないことから、融解と同時に進行する熱分解反応による発熱に影響されたことによると考えられよう。

Fig. 2 DTA curves of A, B, C and D.

3.4 密度測定

密度の浸漬時間による変化を図3に示す。密度は浸漬時間の増加に伴って急激に増加しており、橋かけの形成によって無定形領域中の分子鎖が互いに接近することにより、密度が増加したと推定される。

Fig. 3 Change of density with the time of dipping in a chloroform solution of dicumyl peroxide.

3.5 引張試験

強度、伸度およびヤング率の浸漬時間による変化を図4に示す。乾燥試料（測定まで絶乾デシケータ中に保管したもの）では、浸漬時間の増加に伴って強度と伸度が低下し、ヤング率が上昇する傾向が観察される。橋かけによって、分子鎖が解きほぐれにくく、配向しにくくなって、強度と伸度が低下し、また分子鎖の内部回転が抑制されて、ヤング率が上昇したものと考えられる。吸水試料（測定前に水中に浸漬したもの）では、コントロール試料は水の可塑化作用によって、強度・伸度・ヤング率が乾燥試料よりも低下しているが、橋かけ度の大きいCとDでは吸水しても強度と伸度がほとんど低下せず、注目される。

緒言にも触れたように、ナイロン66繊維を融点直下の253℃でN₂気流中で8h加熱すると、イミド化して濃硫酸に不溶となるが、その繊維は吸湿すると強度・伸度・ヤング率が上昇する現象が観察された⁴⁾。本研究の過酸化化物による橋かけ繊維では、吸水しても上昇はしていないが、これは橋かけ構造の相違によるものであろう。

3.6 熱重量測定

TG 曲線を図5に示す。橋かけ度の大きいCとDでは、分解開始温度が低下して、2段階の分解過程が観察され、

Fig. 4 Change of mechanical properties with the time of dipping (○ measured in dry, ● in wet).

Fig. 5 Thermogravimetric curves of A, B, C and D.

また高温での残渣量が増加している。この最初の分解過程は、図2の DTA 曲線の発熱ピークの出現と対応しており、橋かけと同時に進行する DCP の熱分解による脱離に帰せられよう。橋かけの形成は炭化を促進して、橋かけ試料では高温での残渣量が増加したと推定される。

付記：本研究にご援助いただいた京都工芸繊維大学繊維学部、松本喜代一助教授、堤 直人博士、ならびに帝

人株式会社, 滝沢春樹氏, 武田俊一氏に感謝します。

文 献

- 1) H. F. Mark et al ed., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" 2nd ed., Vol. 4, Wiley-Interscience, New York, p.350-449 (1987)
 - 2) E. I. du Pont, U.S.P. 3,294,755
 - 3) E. Derry and J. Savory, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2473, 2485 (1967)
 - 4) 清造 剛, 多田洋一, 織学誌, **36**, T-157 (1980)
 - 5) T. Kiyotsukuri, T. Hashiba, N. Ozawa, N. Tsutsumi, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, in press
 - 6) S. Fakirov, N. Avramova and J. Schultz, *Angew. Macromol. Chem.*, **140**, 63 (1986)
-