〔67〕 ナイロン6繊維の熱処理について

第3報 熱処理による溶液粘度、アミノ・カルボキシル両末端基の変化

(1958年10月25日受理)

鶴田基弘*・古下昭雄*・田川高司*

要 旨 前報において、湿熱処理を施せるナイロン6繊維が著しく染色性を増加することは、Azo Geranine 2G の等温吸着曲線より加水分解によるためではないであろうと推論したが、本報では緊張下、無緊張下で乾熱、湿熱処理を施した延伸糸および未延伸糸について、溶液粘度、末端アミノ基、末端カルボキシル基の測定を行ない、前述の推論が正しいことを証明した。

1. 緒 論

上田ら¹⁾がナイロンの乾熱処理に際し、130~140°C 付近から酸化崩壊の起ることを $[\eta]$ の測定から認められている。Weltzien²⁾らが熱処理により、カルボキシル末端基と粘度は多少変化するが、アミノ末端基は 180°C 以上では温度とともに著しく減少し、酸性染料の吸収が少なくなる。しかし飽和蒸気処理によりアミノ末端基は変化しない。アミノ末端基の減少する原因は、繊維に付着せる繊維油剤の固着などが考えられるといっている。

著者らは、乾熱処理は前報までと同様に、窒素気流中または流パラ中で最高 190°C で行なったため、酸化崩壊が起らなかった。しかし試料として最初市販ナイロン6糸を用いたため、Weltzien らのいうごとく繊維油剤が付着しているため、溶液粘度、末端アミノ基の測定結果が非常に無秩序な結果しか得られなかった。そのため、熔融紡糸に際して一般の油剤を用いず、ポリエチレングリコール 10% 水溶液で oiling した試料を用いて実験した。なお、アミノ末端基測定は p-トルエンスルホン酸法のほかに正確を期すためと、実際染色に有効なアミノ基測定という意味から Sanger³⁾, Zahn⁴⁾, 吉田⁵⁾ らの行なっている DNFB 法で固相状態で測定した。

2. 試 料

延伸繊維 100 den/24 fil ナイロン6繊維・熱処理条件などは第1報と同じである。

3. 実 験

3.1 溶液粘度測定

試料 1 g/100 cc の濃硫酸(純度 95%)溶液を Ubbelohde 粘度管を用いて 30±0.2°C の恒温槽中で測定。

3.2 アミノ末端基

3.2.1 p-トルエンスルホン酸法(PTS 法)

0.5 g/25 cc の m-クレゾール液を N/10 の p-トルエ

ンスルホン酸で、チモールブルーを指示薬として滴定。

3.2.2 DNFB 法

2,4-ジニトロフッ化ベンゼン 250 mg をアルコール 25 cc に溶解し、200 mg/20 cc の重炭酸ソーダの水溶液をこれに加えてかきまぜる。この液中にナイロン試料 500 mg を投入し、60°C で6時間処理する。1夜放置後 pH=4~5 (酢酸)の蒸留水溶液で水洗後、アルコールで未結合の DNFB が流出しなくなるまで洗浄する。さらに、P₂O₅ のデシケーターで真空乾燥後、100 mg/100 cc の割合で o-クロロフェノールに溶解し、比色する。比色後の定量は、あらかじめアミノカプロン酸の DNFB 化物の o-クロロフェノール溶液濃度と $-\log T$ の関係図より求めた。反応式は下のとおりである。

3.2.3 カルボキシル末端基

第1図のごとき装置で、沸騰キシレン浴中で 0.5 g/20 cc のベンジルアルコールの試料溶液を、KOH のベンジルアルコール-メタノール混合液(9:1)で窒素気流を通して測定。

4. 結果および考察

上記各実験の結果をまとめると、第1,2表のごとくである。まず用いた延伸糸と未延伸糸とは多少重合度が異なり、前者はやや重合度が低く、アミノ、カルボキシル両末端基が多い(粘度安定剤は含まず)。これらの結果から、延伸糸、未延伸糸ともに各種条件下の熱処理によって、実験誤差範囲内において溶液粘度も、PTS 法アミノ末端基、カルボキシル基ともにほとんど変化していないことがめいりようになった。しかも、第2表の固相反応における DNFB 法によるアミノ末端基測定結果は、各熱処理によりいずれも多少未処理糸より減少している。

* 日本レイヨン株式会社総合研究所(京都府宇治市宇治小桜 23)

第1表 熱処理による末端アミノ基
末端カルボキシル基の変化

処 理 条 件			η_{rel}	アミノ基 (ミリ当量/g)	カルボキシル 基 (ミリ当量/g)
未延伸未処理			2.561	0.0599	0.0594
延伸未処理			2.437	0.0644	0.0710
湿	延 伸	無緊張 110°C	2.556	0.0587	0.0579
		" 120°C	2.577	0.0576	0.0571
		" 130°C	2.567	0.0582	0.0620
		" 135°C	2.563	0.0588	0.0617
熱	延 伸	無緊張 110°C	2.417	0.0632	0.0737
		" 120°C	2.457	0.0630	0.0724
		" 130°C	—	0.0611	0.0773
		" 140°C	2.433	0.0625	0.0676
	伸 緊 張 0.5 g/d	110°C	2.447	0.0643	0.0614
		" 120°C	2.406	0.0657	0.0640
		" 130°C	2.436	0.0636	0.0631
		" 140°C	2.464	0.0612	0.0591
乾	延 伸	" 140°C	2.574	0.0575	0.0599
		" 140°C	2.579	0.0577	0.0635
熱	延 伸	無緊張 140°C	2.420	0.0671	0.0663
		" 160°C	2.415	0.0668	0.0620
	伸 緊 張 0.5 g/d	140°C	2.429	0.0674	0.0657
		" 160°C	2.434	0.0671	0.0646

第2表 熱処理による末端アミノ基の変化
(DNFB 法)

熱 処 理 条 件	ミリ当量/g
未処理未延伸糸	0.0444
未処理延伸糸	0.0500
110°C 湿熱	0.0470
120°C "	0.0494
130°C "	0.0444
140°C "	0.0484
140°C 乾熱	0.0454
160°C "	0.0480

このことは第2報で述べた Azo Geranine 2G の場合と全く同じ傾向を示し、熱処理による結晶化度の増加と、それに伴う結晶間隙へのアミノ基の包蔵が推察され、このため、染料分子あるいは2,4-ジニトロフッ化ベンゼンなどの分子が浸入しなくなったものと考えられる。今1

第1図 末端カルボキシル基定量装置

つの問題は、PTS 法より DNFB 法の値がかなり小さく出ることである。われわれはいろいろ繰り返し、ギ酸溶解比色法や、o-クロロフェノール溶解比色法で行なったが、いずれの場合も Zahn⁴⁾ らのいうごとく、溶解法に一致しない結果を得た。これは上述の熱処理によるアミノ末端基の減少する現象、および Wall, Beresiewicz⁶⁾ らの HCl によるナイロン繊維のアミノ末端基との当量関係から当然全末端アミノ基が固相においては測定されえないと考えられ、約 20~30% くらいが結晶間隙に存在し、分子構造の大きい酸性染料分子ほど造塩結合に利用できる末端アミノ基量が少なくなることが予想されるのである。

付 記： 本研究の一部は、昭和 32 年 4 月、日本化学会第 10 年會に発表したものである。

文 献

1) 上田, 木村: 繊維工業試験所彙報, 第 30 号 1 (1954)
2) W. Weltzien: *Angew. Chem.*, **68**, 498 (1956)
3) F. Sanger: *Biochem. J.*, **39**, 507 (1945)
4) H. Zahn, H. Wolf and R. Kochläuner: *Melliand Textilber.*, **32**
5) 吉田, 西尾, 久住: 東レ彙報 [269] 9, 85, 昭 29 (1954)
6) F.T. Wall and A. Beresiewicz: *J. Phys. Chem.*, **60**, 692-698 (1956)

Steam-and Heat-Setting of Nylon 6 Fibre

III. The Change of Viscosity, Amino and Carboxyl Terminal Groups by Heat Treatment

By Motohiro Tsuruta*, Akio Koshimo* and Takashi Tagawa*

In the previous reports, it was considered from the absorption isothermal curve with Azo Geranine 2G as the absorbent that the remarkable elevation of dyeing property of steam-set nylon 6 fibre may not possibly caused by the hydrolysis. Then, in the present paper, the measurements of relative viscosity, amino and carboxyl terminal groups were carried out on drawn and undrawn fibres which had been treated by dry and steam-setting under tension or no tension. From these results, the previous conclusion was confirmed.

* Nippon Rayon Co., Research Institute (Uji, Kyoto)