〔70〕 ナイロン 6 繊維の熱処理について

第 4 報 熱処理と膨潤性

(1958 年 10 月 25 日受理)

鶴田基弘*・古下昭雄*・田川高司*

要 旨 前報に引き続き、著者らは各種熱処理を施したナイロン 6 繊維の硫酸に対する膨潤性を検討した。その結果、染色性の良好な湿熱処理糸は、未処理糸および乾熱処理糸に比べて、著しく膨潤しにくくなることがわかった。この傾向は第 1 報¹⁾に報告した密度の上昇と非常によく類似するもので、膨潤抵抗性は非結晶部の分子間の膨潤よりもむしろ、結晶部の膨潤に支配されることがわかった。

1. 結 論

ナイロン 6 の膨潤溶解については Schwertasek²⁾らの報告があるが、熱処理による膨潤性減少については報告がみられない。黒川、川岸³⁾はナイロン 6 について硫酸膨潤を調べ、熱処理糸、未処理糸に大差ないことを報告している。著者らは湿熱処理を施したナイロン 6 繊維は比重の増加が乾熱処理のそれより大きく、非常に緻密な構造を持っていると予想せられるにもかかわらず、染色性の著しく増加する現象について報告してきたが、膨潤溶解剤としての硫酸に対していかなる影響を与えるものであるかを実験してみた。

未処理ナイロン 6 繊維は、室温においては通常、27～30%の濃度の硫酸で溶解する。したがって溶解状態を調べるにはこの範囲の濃度が適当で、膨潤状態をみるには 27% 以下の濃度が望ましい。著者らは 27% 硫酸 30% 硫酸で各種熱処理せるナイロン 6 細糸、および剛毛を用いて定性的な膨潤、溶解性の観察を行ない、さらに 20, 23, 26% 硫酸で繊維断面積増加率より定量的膨潤性を測定し、熱処理の効果について考察した。

2. 試 料

2.1 細 糸

100 den/24 fil の単糸を使用した。処理その他、すべて前報までと同じ。

2.2 剛 毛

未延伸繊維 10,000 den 延伸率 3 倍、熱処理その他の条件はすべて第 1 報と同じ。

3. 実験方法

3.1 定性試験

細糸の膨潤形態の観測は 2～3 mm の長さに切断した単糸を顕微鏡スライドガラス上に置き、27% 硫酸を滴下

して行なった。またこの際、単糸の直径の変化率 R を測定して半定量的な膨潤の目安とした。

$$R = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 (\%)$$

ただし l_0 : 膨潤前の直径

l : 膨潤後の直径

剛毛に関する実験は膨潤と溶解の限界点近くの濃度として 30% 硫酸を用い、第 1 図のごとく顕微鏡スライド

第 1 図 硫酸による剛毛の膨潤性

ガラス上に 2 mm の長さに切断した各試料を、酢酸ビニルで一方だけ接着し、接着剤が上部につかないよう注意して植えた。かくのごとくしてつくった試料を十分常温真空乾燥した後、30% 硫酸中で 10 分、15 分、45 分の各時間膨潤せしめた後、取り出し、すぐに水洗し、直接染料 (Remastrol Blue F 3 GL) 1% 溶液中で 1 時間 60°C で染色する。その結果、硫酸による表面の侵食溶解、膨潤状態および染色性を、各々低倍率顕微鏡下で判定した。

3.2 定量試験

膨潤度の測定は通常膨潤溶媒の浸入量を測定している。この方法は、繊維表面に付着した溶媒の除去は、本実験のごとき硫酸の場合は困難であり、また秤量に大きな誤差が入ることが予想される。さらにまた、本実験の試料のごとく、結晶化度が異なったり、非結晶部の分子

* 日本レイヨン株式会社 総合研究所 (京都府宇治市宇治小松 23)

間隙の状態が異なっている場合には体積膨潤と、浸入溶媒量との間に比例関係がない場合も予想せられる。著者らは各熱処理を施した剛毛試料を(3.1)の場合と同様に、スライドガラス上に植え付け、20°Cの恒温槽中で20, 23および26%の硫酸水溶液中で一定時間処理した前後の直径を2回ずつ十字に方向に読み取り(必ず同一個所を読む)、その直径変化を測定し、次式のごとく面積増加率 S を膨潤度と定義した。

$$S = \frac{r_t^2 - r_0^2}{r_0^2}$$

ただし r_0 : 膨潤前の直径

r_t : t 時間膨潤後の直径

なお、測定は同一試料4個につき各々上式より S を求め平均した。

4. 結果および考察

4.1 定性試験

各熱処理の条件によって、第2図のごとき膨潤形態に分類できることがわかった。すなわち、第2図Aは未膨潤を示し、Bは最も膨潤速度の速いもので硫酸滴下後直

第2図 硫酸による膨潤形態図

ちに全面的にふくれあがり、浸透部に多くの気泡の列を生じ、時間とともに気泡が大きくなり、ついに表面を破って、外部に出るとともに、繊維形態が全く失われ、除々に溶解し去る。Cは繊維全体が相似形に膨潤してゆき、Bのごとく容易に崩壊しない。またDは非常に膨潤が遅く、繊維の末端切口か、表面の傷口から膨潤が始まり、軸方向に沿ってごく除々に膨潤していく、各熱処理の条件をこの3つの膨潤形態に分類すると

- 1) Bの形態に属するもの

未処理系、湿熱 110°C 処理系、乾熱 160°C、

第3図 湿熱処理と膨潤性

第4図 乾熱処理と膨潤性

- 2) Cの形態に属するもの
湿熱 120°C
- 3) Dの形態に属するもの
湿熱 130°C, 140°C, 乾熱 190°C

また直径増加率 R をみると第3, 4図のごとくであり、湿熱処理 120, 130, 140°C および乾熱 190°C が著しく膨潤しにくいことがわかる。さらに剛毛での 30% 硫酸による 15 分間膨潤では、未熱処理および湿熱 110°C のものが断面の円周部がまず膨潤され、ビス頭型に膨潤されて

いる。しかし湿熱 120, 135°C のものは全然このような形態にならず、45 分膨潤でさえも安定な形を保っている。一方乾熱処理では 10 分膨潤で 140, 160°C 熱処理糸がビス頭型になるが、180°C 熱処理糸は安定であった。以上の湿熱乾熱処理はいずれも無緊張下で行なわれたものであるが、1 g/den の緊張下処理糸でもほとんど大きなかわりがなかった。染色性は第 2 報の場合と全く同じで、非常に膨潤しにくい湿熱高温処理糸ほど、染料の浸透が良好であった。また乾熱処理糸は、160°C までは熱処理温度上昇とともに染色性が低下し、180°C では逆に染色性の上昇が見られ、膨潤抵抗のあることとあわせて、ちょうど湿熱処理糸に似ているが、おそらくこれは配列の乱れが起っているためではないかと思われる。

4.2 定量試験

剛毛による定量試験の硫酸濃度 20, 23, 26% の各々の結果は、第 5, 6, 7 図のごとくである。これらをみれば 20 ~ 22 時間の膨潤で、硫酸濃度が上昇するほど各々の熱処理糸の膨潤差がよく現われてくることがわかる。第 7 図を例にとると、湿熱処理糸はいずれも、乾熱処理糸に比して非常に膨潤しにくいことがわかり、4.1 の定性試験の場合と全く同じ結果が示されている。また熱処理温度上昇とともに膨潤抵抗が大きくなるが、特に乾熱処理の場合によく表われている。末延伸糸が多少湿熱処理温度上昇とともに膨潤しやすい傾向にみえるが、これについてはよく説明できない。さらにわずかではあるが、一般に緊張下熱処理糸の方が、無緊張下のそれに比して膨潤しやすい傾向にあるが、これについては次のごとく考えられる。すなわち未熱処理の延伸糸と、未延伸糸の膨潤性を比較すると、前者は非常に膨潤しやすいことはよく示されている。これは延伸糸においては、繊維分子が非常によく軸方向に並んでいる。これが膨潤剤により分子間力が解かれる場合には当然繊維軸と直角方向に広がりやすいことは容易に想像される。このような異方性を与える繊維の各分子は、エントロピーが小なる状態にあるわけで、熱処理が緊張下で行なわれるときには、いっそうエントロピーが減少し、これが膨潤によって、分子間力が解消されると、直ちに増大せんとするためであろう。これら熱処理糸の膨潤性と、第 1 報の比重変化と関連して考えるときに非常に密接な関係のあることがわかる。すなわち比重の大きいものほど膨潤しにくいことである。一般に固体物質が溶媒に溶解する際に、その固体の凝集エネルギーと溶媒和エネルギーの大小が問題になる。高分子物質においては、その巨大分子のため凝集エネルギーが非常に大きい。ことに結晶性高分子であるポリアミドではその結晶領域において非常に強い結晶格子エネルギーを有している。このような高分子物質に膨潤剤が作用する場合には、まず液が非結晶領域に浸入し分子間の結合を切り、多少の膨潤効果を与える。もし膨潤

第 5 図 20% 硫酸による膨潤

第 6 図 23% 硫酸による膨潤

第 7 図 26% 硫酸による膨潤

剤濃度が低く溶媒和エネルギーが小さいときにはこれ以上膨潤しない。膨潤剤濃度を高くするか、または加熱によりいっそう溶媒和エネルギーを付与するとともに強い分子間力をも切断し、膨潤がさらに進行する。それでも結晶格子エネルギーに打ち勝てないときには、このまま有限膨潤として終わってしまう。もちろんこの点までは結

晶部が残存するために、そのX線図は変態を示さないはずである。さらに格子エネルギーに打ち勝つ溶媒和エネルギーが与えられれば、ついに結晶部が解体され、ついにエントロピーの最も増大した完全溶液となるわけである⁴⁾。

著者らの場合の膨潤性の測定から、熱処理による結晶化度の増加または結晶の大きさの増大も十分うかがわれ、染色性の変化と対比して興味ある結果が与えられた。

付 記： 本研究の一部は、昭和 32 年 6 月、第 5 回 高分子学会年次大会において発表したものである。

文 献

- 1) 鶴田, 古下: 高化, **16**, 271 (1959)
- 2) K. Schwertasek: *Textil-Praxis*, **11**, 762 (1956)
- 3) 黒川, 川岸: 繊維学誌, **12**, 868 (1956)
- 4) P.H. Hermans: *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*, 62 (1949)

Steam and Heat-Setting of Nylon 6 Fibre

IV. The Relationship Between Heat-Setting and Swelling

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

In succession of the previous reports, we examined the swelling of different heat-set nylon 6 fibres in sulfuric acid solution. These results showed that steam-set fibre had good dyeing property, but was very difficult to swell compared with that with dry-heat-setting and without heat-setting. This tendency was very similar to increase of density described in the first report and it was found that the difficulty of swelling depended rather on crystal region than on amorphous region.

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