ナイロン剥皮繊維の二、三の物性

(昭和34年2月16日受理)

羽山 茂・高橋正信・佐藤清視・富樫恵子*

ナイロン繊維の表面と内部のわずかな構造の差異が繊維の物理的性質に与える影響を検討する目的で、テグスの剥皮試料をつくり切断強度の比較、粘度法による分子量分布、屈折率および密度の測定を行った。

1) 硫酸-メタノール (20°C), 硫酸-水 (10°C, 20°C) およびフェノール-メタノール (10°C) の適当組成混合液を作用させて剥皮したテグスの切断強度は、断面積比 30% 以上では断面積比に比例し、断面の各部分に強度の違いはない。作用後水洗して得た表面の脱膨潤皮膜は切断強度に影響しない。2) 剥皮試料の分子量は剥離率を変えてもほぼ原糸と変わりなく、また表面から逐次剥離した各部分もいような極限粘度を与えた。3) テグスでは表面から内部へ入ると複屈折度がすこし上昇し、中心に近づくともた低下する。15 d の繊維では表面も内部もほとんど変わらない。4) 密度は内部の方がわずかに高くなるようである。

1 緒 言

前報¹⁾の6ナイロン 210 d/15 を表面剥皮して染色した実験では、繊維表面のごく薄い部分の染着量は内部よりわずかにすくなく、また染色試料を剥皮すると内部に入るほど染着量が次第に減少していた。この現象は最外面層が染料の繊維内浸透を抑制しているためと考えられた。またこの繊維に硫酸 16%, メタノール 42%, 水 42% の混合液を作用させて観察すると、やはり最外面層の存在が認められた²⁾。ナイロン繊維の表面と内部でこのような不均一構造が存在するとして^{3,4)}、それが繊維の物理的性質に与える影響を検討する目的で、いままで試験してきたナイロンに対する表面作用試薬を 1170 d のテグスに作用させて剥皮試料をつくり、表面剥離率を変えた試料について二、三の物理的性質を検討した。すなわち剥皮試料の強伸度試験、*m*-クレゾール中の粘度測定による分子量分布、ベッケ法による屈折率の測定および浮沈法による密度の測定などで、それらの結果から表面と内部の各部分における物理的性質を比較した。

2 実 験

2.1 剥 皮 試 料

1170 d のナイロンテグス (原糸) を硫酸 (0°C, $\longleftrightarrow$)⁵⁾、硫酸-メタノール (20°C)⁶⁾、硫酸-水 (10°, 20°C)⁷⁾、フェノール-メタノール (10°C)⁸⁾ の特定組成液で適当時間作用させ、メタノール洗浄およびロ紙剥皮⁹⁾を行って剥皮試料をつくり、十分水洗脱酸後室温で1日以上乾燥した。

2.2 実 験 方 法

2.2.1 強伸度測定 手動式の繊維伸長器にテグスを固定し、1 cm/100 sec の速さで定速伸長を行う。荷重の測定は抵抗線歪計を用いて行った。金属細線抵抗線は Type S₂₁, Quantity 10 P. C. S., ゲージ抵抗 120 $\Omega \pm 0.3\%$, ゲージファクター 2.16 であった。ゲージは繊維を固定するつまみの表と裏に貼りつけ、ビ

ニル被覆線に歪計に連結した。テグスの端はセメンダインで用紙に貼りつけ、これを厚い真鍮板 (つまみ) と細いエポナイト板の間にはさみ2本のネジで強く締めつけ、伸長中にテグスがずり抜けないように注意した。更につまみは3カ所で支持板に固定し、2本のスクリー棒の同時回転によってつまみ支持板を移動させ、伸長中に歪計の誤差が生じないようにした。伸長前と切断時のつまみの位置を測って伸度を算出した。

2.2.2 粘度測定 原糸を 1°C の硫酸 50%, メタノール 50% の混合液に浸漬して1~20分後に取出し、直ちに1°Cのメタノールに移して激しくかきまぜ洗浄する。このさいメタノールが白濁してテグスの表面膨潤層が剥離分散する⁶⁾。メタノールを数回換えてかきまぜ表面の作用された部分を完全に剥離する。剥皮繊維は水洗後1%の炭酸ソーダ中に10分間浸漬し、ついで1%酢酸水溶液に入れ、さらに30分間水洗する。その後70°Cで2時間乾燥する。メタノール中に剥離された表面膨潤層は一時分散するが、しだいに器底に沈殿するのでこれをろ過して水洗後剥皮試料と同様な脱酸洗浄と乾燥を行う。

70°Cで乾燥した剥皮繊維と表面剥離物は0.2~0.1 gを精秤し、精留した*m*-クレゾールに入れ0.65~0.95 g/100 ccの濃度にする。容器に蓋をして80°Cに1時間温めながらかきまぜ溶解する。数時間ないし一夜後にその5 ccをオストワルドの粘度計に移して25°Cで落下秒数を測る。低濃度溶液は上記の液を希釈してつくる。

2.2.3 屈折率の測定⁹⁾ ベンゼン、クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン、ブロムベンゼン、ヨードベンゼンを適当に混合した溶液を浸漬液とし、ナトリウムD線を光源としてベッケ法で繊維の屈折率 ($n_{\parallel}$, $n_{\perp}$) を別々に測定した。

2.2.4 密度の測定¹⁰⁾ ベンゼンとニトロベンゼンを混合して適当な密度の液をつくり、100 ccのビーカーに70~80 ccほど入れる。この中に安全かみそりの鋭利な刃で1~2 mmに切った試料 (特別な乾燥を行わない) を10~100本入れる。よくかきまぜて暫く静置し、試料の浮き沈みを見て液の密度を調節する。暫く静置して全部の繊維が浮き沈みしなくなってから液の密度を測定する。それには化学天秤を一部改良して¹¹⁾両方の皿をはずし10 g

9) S. Okajima, S. Hayama, K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 25, 275 (1952) etc.

10) 木下, 東レ集報 9, 1 (1954); N. J. Abbott, A. C. Goodings, *J. Textile Inst.* 40, T 232 (1949).

11) 化学実験学 2部基本操作編II p. 221 (1944) 河出書房.

* 山形大学工学部: 米沢市元中馬口旁町.

1) 羽山, 佐藤, 工化 62, 1241 (1959).

2) 羽山, 佐藤, 工化 61, 884 (1958).

3) J. M. Preston, *J. Textile Inst.* 41, T 126 (1950); H. J. Wood, *ibid.* 46, T 629 (1955) etc.

4) 羽山, 佐藤, 富樫, 工化 62, 1237 (1959).

5) 羽山, 佐藤, 工化 62, 878 (1959).

6) 羽山, 佐藤, 工化 62, 881 (1959).

7) 別に報告の予定.

8) 別に報告の予定.

の分銅を白金線で吊してバランスさせておき、測ろうとする液中に分銅を入れてから、白金線に触れないような銅板の蓋をして液の浮力を測定する。別に水中の浮力を測定して分銅と一定な液面までの白金線の加算された容積を知っておき、液の浮力と分銅の容積から密度を決定する。実験の精度は $\pm 0.0001 \text{ g/cc}$ であった。

3 結果ならびに考察

3・1 強伸度測定結果

3・1・1 原糸の荷重-伸度曲線 一定長 5 cm の試料を用いて 20℃ 65~70% R. H. の条件で定速伸長を行った。図 1 はデニールの

図 1 テグス (試料長 5 cm) の荷重-伸度曲線

の違ったテグスの伸度曲線である。いずれも伸度10%ぐらいから荷重が急に大きくなり¹²⁾、25%程度からゆるやかな曲線となる。試料長 10 cm の場合も同様である。図 2 は試料長 5 cm の切断荷重とデニールの関係で、5つの点はほぼ原点から発する直線上にのるので、テグス原糸の切断強度はデニールに比例すると考えられる。

3・1・2 剥皮試料の荷重-伸度曲線

図 3 は硫酸 55%-メタノール 45% の混合液を 20℃ で作用させ、メタノール洗

浄剥皮した試料の荷重-伸度曲線である。図 3 の傾向は図 1 とよく似ている。このほか 2・1 の各作用液で処理した剥皮試料の荷重-伸度曲線もみな同じ傾向をもつ。作用後水中に浸漬して表面皮膜をつくらせた試料は同時作用後メタノール洗浄剥皮したものに比較して、伸長初期の荷重が高くなるが切断荷重はほぼ同値となる。

3・1・3 切断荷重 図 4 は剥皮試料の切断荷重を原糸の切断荷

図 3 硫酸 55%, メタノール 45% 混合液 (20℃) で作用させ剥皮した試料の荷重-伸度曲線

図 4 剥皮試料の断面積比と切断強度比

図 5 剥皮試料の断面積比と強度係数 (×印: 水浸漬)

12) 松本, 石川, 繊維誌 14, 546 (1958).

重 6550 g (切断強度 5.6 g/d に相当) で割った値を強度比として縦軸にとり、横軸は断面積比である。これらの実測点はほぼ対角線の上下にある。この強度比を断面積比で割った値は各剥皮試料の強度係数を示すと考えられる。図 5 は各作用液を用いて剥皮した試料の強度係数と断面積比の関係を示し、これらは繊維の半径方向の強度分布を与えることになる。図 5 の硫酸 20°C を作用させ剥皮した場合を除き、断面積比が 30% 以上では強度係数は 0.9~1.1 の間にある。メタノール洗浄、口紙剥皮の代わりに水中に浸漬して表面皮膜をつくらせたものの強度係数は同時間作用させて剥皮した試料の値とほぼ一致し 1.0 に近い。表面皮膜は切断荷重にはあずからないことがはっきりする。

29% 硫酸水ではテグスは剥皮されず、切断荷重は 6550 g (5 回の平均値) よりもさらに大きい値となった。また硫酸 0°C および 35% 硫酸水 (20°C) による剥皮物は強度係数がほぼ 1 に近い値を示したが、断面積比が 30% 以下になると 0.7 程度以下に低下した。それらに対して硫酸 20°C で処理しメタノール洗浄した剥皮物のみは 0.8 ぐらいの低い値を示していた。これらの結果を総合していえることは、適当な剥皮操作によって強度係数がほぼ 1 の値が得られるということである。したがって、ナイロンテグスの内部と外部で強さに差があるとはいえないが、メタノール洗浄、水洗、室温乾燥などの剥皮操作中に剥皮表面 (近似的な作用界面) より内側に作用液の不規則浸入などによる強度低下を引き起す原因は起らない^{1,2)}ことが実証された。この場合硫酸 20°C の作用は例外であるが、この剥皮繊維の表面は既報の写真⁵⁾に示したように波型が荒く均一な剥皮効果を与えないことが強度係数低下の一原因と考えられる。

たいていの場合強度係数が 1 に近いことは長さの方向に平均した剥皮効果が与えられていることを示している⁶⁾。

3.2 分子量分布

図 6 はテグス原系および硫酸 50%, メタノール 50% の作用液を 5 秒間作用させて得た表面剥離率 5% の剥皮試料と 82.1% の剥皮試料の η_{sp}/C と C (g/100 cc) の関係である (η_{sp} : 比粘度)。実測点はほぼ直線で結ばれるので $C \rightarrow 0$ に外挿して極限粘度 $[\eta]$

図 6 テグス剥皮試料の粘性 (25°C) $\eta_{sp}/C \sim C$
○印 原系テグス △印 剥離率 5%
×印 剥離率 82.1%

を求めると、図 6 の 3 試料ではそれぞれ 0.91, 0.93, 0.96 となった。これより強力な作用を受けた作用界面近くの分子量に変化が起るとしても剥皮試料の平均分子量に対する影響は無視しうる程度であることがわかった。

図 7 は剥離率を変えた剥皮試料の $[\eta]$ と表面から逐次剥離操作を行って得た各微小部分の $[\eta]$ を図 6 と同様にして求め、これらを断面積比および表面剥離率に対応させたものである。図 7 から繊維内部の極限粘度 $[\eta]$ はほぼ原系の $[\eta]$ と変わらないことがわかる。

図 7 剥皮試料と逐次剥離部分の極限粘度
硫酸 50% メタノール 50% 溶液処理 (1°C)

この測定によって、テグスの表面と内部は平均分子量に差があるとはいえない。ことに表面から微小部分ずつ逐次剥離される場合には剥離物は作用液によって強い膨潤作用を受けており、ついで水洗アルカリ洗浄 (中和) などの操作を受けるにもかかわらず、 $[\eta]$ が原系とほぼ変わらないことは予想以上のことであった。この処理全体を通して、ナイロン分子の切断は無視しうる程度であるということが出来る。表面剥離物を集めて洗浄乾燥後測った重さから剥離洗浄時の損失を毎回計算した結果は 1.2~12.8% となり、平均して 8.84% であった。表面作用中に表面膨潤層が作用液中へ一部分散したり⁶⁾、繊維をメタノールへ移すときの機械的損失および洗浄口過などで当然起る損失も考慮すると、8.84% の損失の一部が低分子量のポリアミドであったとしても、その影響は無視しうるであろう。

3.3 複屈折度変化

図 8 はベッケ法で測った屈折率 ($n_{||}$, $n_{\perp}$) から複屈折度 ($n_{||} - n_{\perp}$) を求めて表面剥離率に対応させたもので、剥皮表面のポリ

図 8 剥皮表面の配列性

アミド分子の配列性を示す^{4,9)}。テグス表面の配列性はテグス内部より低く、中心部に近づくと、またわずかに低くなっている。この程度の配列性の差は繊維内部の機械的強度に影響を与えず、また分子量分布に関係ないと解釈される。前述の水中に浸漬してつくった表面皮膜の複屈折度は 0.0024 となり、著しく小さい値になった。表面作用を受けた膨潤層が水中で脱膨潤を起した後の配列性は著しく乱れていると解釈され、この部分が切断強度にあずからない理由が背ける。既報⁴⁾の 6 ナイロン 210 d/15 の剥皮繊維の配列性は表面も内部もほとんど差が認められなかった (図 8 参照)。テグスの表面の配列性低下はつぎの密度と深い関係がある。

3.4 密度測定

図 9 は 2.1 の剥皮試料の密度と表面剥離率の関係である。テグスの内部は表面にくらべて密度が高いように見られるが、明確なことはいえない。脱膨潤した表面皮膜を鋭利なかみそりの刃で切り取り密度を測定した結果 1.148₂ の値を得た。この試料の処理後の重量減少率はほとんど 0 であるが、図 9 には同時間作用後メタノール洗浄物の表面剥離率に対応させた。この表面皮膜の配列

図9 剥皮テグスの密度

性は著しく低下していたが、密度は未処理原糸の密度 1.151₀~1.151₅ にくらべて大きな違いはない。したがって、脱膨潤層は一度膨潤してもそのさい結晶領域まで完全に破壊されないまま脱

膨潤するか、たとえ結晶が非結晶に変わっても脱膨潤のさいに急激に大部分結晶するかして、密度が高くなるものであろう。1.148₂ の値は6ナイロン未延伸糸 1.134⁴⁾ および 1000 d 未延伸テグスの 1.133₈ (実測) より相当大きな値になっている。

テグス原糸の密度は 400~1170 d にわたっていずれも 1.150~1.151 の値を示した。これらの値は木下¹⁰⁾の測定値を参考にすれば、175~200°C の高温で乾熱処理を受けたアミランの密度に相当する。複屈折度も他のナイロン繊維にくらべて高く、ことに最外面層の複屈折度がかかなり低い値になっていることから強い熱処理を受けていると考えられる (N-S 試料の複屈折参照⁴⁾)。

(昭和 33 年 11 月 23 日, 化学関係学会連合秋季研究発表会発表)

終りに抵抗線歪計の使用ならびに有益な御教示をいただいた当繊維工学科および短期大学部教官各位に感謝申し上げる。なお本研究は山形県の援助によって行ったことを付記して謝意を述べる。

高級アルキルビニルエーテルとマレイン酸エステルの共重合†

(昭和 33 年 5 月 17 日 受理)

赤染 義一・酒井 鎮美・村井 孝一*

ビニルエーテルは単独でラジカル重合は困難であるが、ラジカル共重合の例は知られている。しかし高級アルキルビニルエーテルについての報告は少ない。高級アルキルビニルエーテルの応用研究として、まずよく共重合が進むマレイン酸エステルとの反応を検討した。

高級アルキルビニルエーテルはマレイン酸エステルとほぼ 1:1 モル比で塊状ラジカル重合がよく進行する。ラウリルビニルエーテル、マレイン酸ブチルの共重合では、反応温度、触媒濃度の低下により分子量は増加するが、1500 ないし 3000 で高分子量にいたらなかった。またこの反応は 1 次反応によく一致し、見かけの活性化エネルギーは約 18 kcal であった。ビニルエーテルのアルキル鎖の増加とともに分子量は低下し、炭素数 8, 10 の差は大きい。マレイン酸エステルのアルキル炭素数は 1 および 4 の差は大きい、これ以上は差が小さい。また η_{sp}/C と C の関係はよく直線に一致する。

1 緒 言

高級アルコールの利用の一つに高級アルキルビニルエーテルが考えられる。その合成法は研究され^{1~3)}、また I.G. において工業化されている⁴⁾。しかしながら、重合に関する研究、特許はイオン重合が大部分を占め、とくに長鎖のアルキルビニルエーテルのラジカル共重合についての研究はほとんど見当たらない。

一方、ビニル誘導体および関連物質の工業の進歩によって、種々の単量体が生産されている現在、高級アルキルビニルエーテルと、他の単量体との共重合により、特異な性質を有する重合物が得られると考えられる。

一般に高級アルキルビニルエーテルは単独ではラジカル重合はしないが、共重合の際は単量体の種類によってラジカル共重合が

よく進行することが、低級アルキルビニルエーテルの反応例から推測される。その一例としてマレイン酸エステルが考えられるが、これに関する研究は炭素数 8 の 2-エチルヘキシルビニルエーテルと無水マレイン酸の重合⁵⁾について、またその他にいくつかの特許⁶⁾に比較的低級のビニルエーテルについての記載があるにすぎない。

本研究においては、油脂を原料とする炭素数 8 より 18 の直鎖飽和アルキルビニルエーテルとマレイン酸エステルのラジカル共重合について、共重合の条件と共重合物の分子量および重合率の関係、ビニルエーテルおよびマレイン酸エステルのアルキル鎖長の影響、塊状重合における重合速度についての検討を行った。

2 試 料

(1) アルキルビニルエーテル

炭素数 8, 10, 12, 14, のアルコールはヤシ油, 16 はパーム核油, 18 は牛脂を高圧還元し、ほぼそれぞれの留分に分留されたものを精留塔*1を用いて精留を 2 ないし 3 回行い、融点が文献値⁷⁾と 1°C 前後の差の範囲をビニルエーテル合成原料とした。

5) R.B. Seymour, F.F. Harris, I. Branum, *Ind. Eng. Chem.* 41, 1509 (1948).

6) U.S.P. 2,200,134 (1940); 2,200,135 (1940); 2,183,226 (1939); 2,047,398(1936); 今田, 特許出願公告昭32-2995.

† 本報を「高級アルキルビニルエーテルの共重合に関する研究 (第 1 報)」とする。

* 酸水素油脂工業株式会社：京都市伏見区葭島矢倉町。

1) H. M. Teeter, E. J. Dufek, C. B. Coleman, C. A. Glass, E. H. Melvin, J. C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 33, 399 (1956).

2) 小森, 新杉, 笹木, 島岡, 工化 57, 932 (1954).

3) C. E. Schild Knecht, *Ind. Eng. Chem.* 39, 180(1947).

4) 佐久間訳, I. W. Reppe 著 “レペ反応”; C. E. Schild Knecht “Vinyl and Related Polymer” p. 634 (1952).