過酸化物で架橋したポリビニルアルコール繊維の 耐熱水性の向上

京都工芸繊維大学繊維学部 孔 力
京都工芸繊維大学繊維学部 清 造 剛 (会員)
京都工芸繊維大学繊維学部 堤 直 人

Improvement of Resistance to Hot-Water for Poly(Vinyl Alcohol) Fibers Crosslinked by Peroxide

Li Kong, Tsuyoshi Kiyotsukuri, Naoto Tsutsumi

Department of Polymer Science and Engineering,

Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

Abstract

Commercial Poly(vinyl alcohol) fiber (PVA) and poly(vinyl formal) fiber (PVF) were dipped in a 30wt% chloroform solution of *t*-butyl perbenzoate (TBP) at 60°C under nitrogen flow for a predetermined period and then crosslinked at 150°C for 2h in N₂. With an increase in time of dipping, TBP content in dipped fibers and gel content in crosslinked fibers remarkably increased and crystallinity in the crosslinked fibers decreased. TBP content was PVA < PVF and gel content was PVA > PVF, which shows that the reactivity for crosslinking is higher for PVA than for PVF. Moisture regain was not affected by crosslinking. Density for PVA and Young's modulus of dry samples for PVA and PVF were decreased by crosslinking, which suggests that the formation of hydrogen bond between amorphous chains is disturbed by crosslinking. Young's modulus of wet samples increased especially for PVA, which shows the effect of crosslinking. In addition, resistance to hot-water measured from the shrinkage in boiling water was remarkably increased by crosslinking.

(Received September 28, 1993)

(Accepted for Publication November 2, 1993)

摘 要

目的 耐熱水性を高めるために、過安息香酸 *t*-ブチルを架橋剤として用い、市販のポリビニルアルコール繊維 (PVA) およびポリビニルホルマール繊維 (PVF) に架橋構造を導入し、構造と物性に対する効果を検討した。

成果 架橋処理繊維はゲル分率が顕著に増加し、PVA では最大95%にまで達した。架橋処理によって吸水時のヤング率が特にPVAで上昇した。一方、水分率は架橋によって影響されなかった。沸騰水中での収縮率は、PVAではコントロール試料の45%から5%にまで、PVFでは10%から3%にまで低下し、繊維の耐熱水性が顕著に改善されることが判明した。

(平成5年9月28日受理)

(平成5年11月2日審査終了)

1. 緒 言

繊維材料の産業分野への利用を目的とした高性能化改質の手段の一つに架橋の導入がある。架橋の手

段には、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、過酸化物などの架橋剤を用いる方法などがあり、広く利用されている¹⁾。線状ポリマーのメチレン鎖が過酸化物の作用

で架橋することは、ポリエチレンやポリプロピレンなどでは周知である²⁾。

筆者らは、ナイロン66繊維を過酸化物のクロロホルム溶液中に浸漬して、過酸化物を繊維中に含浸させた後、加熱すると架橋することを見い出した³⁻⁵⁾。この架橋処理によって、繊維のヤング率が上昇し、吸水しても強度と伸度が低下せず、また長時間浸漬すると過酸化物が繊維のより内部にまで侵入するために、効率のよい架橋が行われ、ヤング率の向上により有効であることが判明した。ナイロン66繊維についても、同様に架橋を行い、タイヤコード用繊維のほうが衣料用繊維よりもヤング率の上昇と熱収縮率の低下が大きいことを見い出した⁶⁾。

そこで、この過酸化物の含浸による架橋法を各種の繊維に適用して検討した結果、ポリビニルアルコール繊維も、この方法で容易に架橋できることが判明した。ポリビニルアルコール繊維は産業分野に広く利用されており、耐熱水性、耐薬品性などの向上の観点から架橋の形成は有効であると考えられる。本研究では、ホルマール処理されていないポリビニルアルコール繊維と、ホルマール処理されたポリビニルホルマール繊維を供試して架橋を行い、比較検討した結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

クラレより提供された2dのポリビニルアルコール繊維（以下PVAと略す）およびアセタール化度27モル%の2.5dのポリビニルホルマール繊維（以下PVFと略す）を使用した。

過酸化物は、過安息香酸*t*-ブチル（TBP）の市販品をそのまま使用した。

浸漬液の溶媒のクロロホルムおよびソックスレー抽出用のギ酸は市販の特級試薬をそのまま使用した。

2.2 浸漬および架橋処理法

繊維をTBPの30wt%クロロホルム溶液に浸漬し、N₂を導入して60℃で所定時間保持することによってTBPを繊維中に含浸させた後、取り出してN₂中で150℃で2hr加熱して架橋処理を行った。なお、引張試験用試料の場合には定長下で架橋処理を行った。比較のために、TBPを加えないで24hr浸漬し、150℃で2hr熱処理した試料をコントロール

試料として用いた（図中では浸漬時間0hとして表す）。架橋処理試料は測定まで絶乾デシケーター中に保管した。

2.3 示差熱分析法(DTA)

島津DT-30型示差熱分析装置を使用し、試料量5mg、昇温速度10℃/minでN₂中で測定した。

2.4 ゲル分率測定法

試料約0.1gをガラスフィルターを用いたソックスレー抽出器でギ酸によって24hr抽出を行い、不溶解分を80℃で10hr真空乾燥させた後の重量と抽出前の重量との比をゲル分率とした。

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℃で試料投入後、24hr後の値を読み取った。

2.6 X線測定法

東芝ADG-301型X線回折装置を使用し、Niフィルターを用いてCuK α 線で測定した。繊維は長さ1mm程度に細かく切断して測定に供した。

2.7 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。

2.8 熱収縮率測定法

早崎らの方法⁷⁾に従い、架橋処理試料を250℃のシリコン油中で15sec間保持し、熱収縮率を次式によって求めた。

$$\text{熱収縮率} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100\%$$

ここでL₁は収縮前の長さ、L₂は収縮後の長さである。

2.9 耐熱水性測定法

耐熱水性は熱水収縮率を求めることによって測定した。架橋処理試料を沸騰水中で1hr⁸⁾保持し、上と同様の式によって収縮率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 含浸量

表1に、クロロホルム溶液中の浸漬時間、浸漬処

Table 1 Change in decomposition peak temperature and content of TBP measured by DTA for dipped fibers and gel content for cross-linked fibers after dipping in a 30 wt% TBP chloroform solution

Time of dipping	DTA peak temperature (°C)		TBP content (wt%)		Gel content (wt%)	
	PVA	PVF	PVA	PVF	PVA	PVF
0 h	—	—	0	0	0	0
2 h	155	163	20	38	3.2	3.3
16 h	156	157	22	38	7.7	12.6
1 day	155	153	33	46	9.2	18.1
2 day	156	155	37	47	47.4	25.8
5 day	159	157	40	49	97.9	39.7
8 day	157	157	37	45	94.1	42.5
10 day	157	161	38	46	95.5	51.0

理繊維の DTA による TBP の分解発熱ピーク温度およびその分解ピーク面積より前報⁵⁾に従って求めた TBP 含浸量を示す。浸漬時間が増加すると TBP 含浸量は増加しており、その値は PVA よりも PVF のほうが大きく、PVF の方が TBP が侵入しやすいことが判明した。これらのポリビニルアルコール繊維（以下 PVA と PVF の両者を一括する場合にはこの表現を用いる）の含浸量は、浸漬処理温度として同じ 60℃を用いた既報のナイロン 6 繊維⁶⁾の値（32%以下）よりもかなり大きく、注目される。

次に、DTA による TBP の分解ピーク温度は浸漬時間によってほとんど変化せず、また PVA と PVF ではほとんど相違していない。ナイロン 6 繊維⁶⁾においては、長時間浸漬すると TBP の分解ピーク温度が低下する現象が観察され、その原因を TBP が繊維のより内部へ侵入することによって TBP の存在状態が変化するためであると推定した。従って、ポリビニルアルコール繊維中での TBP の存在状態は、ナイロン 6 繊維中のそれと相違することが示唆される。

3.2 ゲル分率と密度

浸漬処理繊維を 150℃で 2hr 加熱して得られた架橋処理繊維のゲル分率を表 1 に併記した。浸漬時間が増加すると PVA、PVF ともゲル分率は増加しており、架橋量が増加していることが推定される。また、長時間浸漬した場合には PVF でも約 50%、PVA では 95%以上の高いゲル分率を示しており、ナイロン 6 繊維⁶⁾のゲル分率（13%以下）と比較して顕著に大きいことが注目される。この結果はポリビニルアルコール繊維の TBP 含浸量が最大で 49wt%

Fig. 1 Change in density for fibers crosslinked with TBP : (○) PVA, (●) PVF.

とナイロン 6 繊維の 32wt%以下よりもかなり大きいことと対応している。しかし、PVA と PVF との比較では、含浸量は PVF の方が大きいのに、ゲル分率は逆に PVA のほうが顕著に大きく、PVA のほうが架橋に対する反応性が高い。この原因として、PVF ではホルマル化によってメチレン鎖間の接近が阻害され、架橋が形成されにくいのではないかと考えられる。

図 1 に架橋処理繊維の浸漬時間による密度の変化を示す。PVF では浸漬時間の増加で密度が増加しており、ナイロン 6 繊維⁶⁾と同様の増加を示している。この密度の増加は、非晶領域中の分子鎖が架橋を形成することによって互いに接近するためと考えられる。ところが、PVA では浸漬時間 5 日まではゲル分率が増加して架橋が進行していると考えられるのに、密度が逆に減少しており、特異的である。類似の現象は、清造⁹⁾によって多官能ベンゼンカルボン酸とグリコールから合成された高耐熱変形性のネットワークポリエステルフィルムについても報告されており、重合反応の進行、すなわち、架橋と類似したネットワーク形成の進行に伴って密度が減少したことから、分子鎖の間隔がネットワークの形成で開くと推定された。側鎖に水酸基がより多く存在する PVA のコントロール試料（0 h）は、PVF のそれよりも密度がかなり高いことから、非晶領域中の

分子鎖が水素結合をより多く形成して密に接近して存在すると考えられるから、架橋の形成でこの水素結合の形成が阻害されることによって分子鎖の間隔が開いて密度が減少したものと推定される。しかし、浸漬時間が5日以上ではPVAの密度は増加しており、架橋量が顕著に多くなると架橋の形成による分子鎖の接近の効果が優勢になると考えられる。PVFの密度の上昇率は浸漬時間10日で1.7%であり、上記したようにTBPの含浸量とゲル分率がはるかに小さいナイロン6繊維⁶⁾の密度の上昇率がタイヤコード用繊維で3.8%であるのに比べて、PVFの密度の上昇は低い。このことから、PVFにおいてもPVAと同様に水素結合の形成が阻害されることによって密度の増加が抑制されたことが推定される。

3.3 熱分析とX線分析

架橋処理繊維のDTA曲線とX線回折強度曲線をそれぞれ図2～図4に示す。図2と図3のDTA曲線の融解吸熱ピーク温度（融点）は浸漬時間によって若干低下しており、図4の浸漬時間10日の架橋処理繊維の回折ピーク強度も低下していることから、ナイロン66繊維⁵⁾やナイロン6繊維⁶⁾と同様に架

Fig. 2 DTA curves for PVA fibers crosslinked with TBP.

Fig. 3 DTA curves for PVF fibers crosslinked with TBP.

Fig. 4 X-Ray diffraction intensity curves for PVA and PVF fibers crosslinked with TBP after dipping in a 30wt% solution for 0h and 10 day.

橋反応の進行に伴って、微結晶が開裂して結晶サイズと結晶化度が低下したことが推定される。しかし、融点と回折ピーク強度の低下の程度はPVAとPVFではほぼ同じであることから、微結晶への架橋反応の影響は同程度であると結論されよう。

PVA, PVF とも、DTA 曲線の融解による吸熱ピークの直後に発熱による DTA 曲線の上昇が観察さ

れ、浸漬時間が増加するとその上昇の程度が大きくなっている。この現象の原因を解明するために、ゲル分率の測定で得られた10日浸漬・架橋処理繊維のゲルについて DTA および TG 測定を行った。得られたゲルの DTA 曲線を図 5 に、またゲルの TG 曲

Fig. 5 DTA curves for PVA gel and PVF gel obtained from fibers crosslinked with TBP after dipping in a 30wt% solution for 0h and 10day.

Fig. 6 TG curves for PVA gel and PVA fibers crosslinked with TBP after dipping in a 30 wt% solution for 0h and 10day.

Fig. 7 TG curves for PVF gel and PVF fibers crosslinked with TBP after dipping in a 30wt% solution for 0h and 10day.

線をコントロール試料および10日浸漬・架橋処理繊維のそれらと比較して図 6 と図 7 に示す。TG 曲線では、PVA、PVF とも10日浸漬・架橋処理繊維はコントロール試料よりも低温で熱分解が進行しており、ゲルではさらに低温で熱分解が起きている。

このゲルの TG による分解温度は DTA による発熱温度とほぼ対応していることから、架橋処理繊維の DTA 曲線にみられる融解直後の発熱は、メチレン鎖間の架橋結合が熱分解することによるものと結論されよう。以上の結果、浸漬時間が長くなると架橋量が増加することが、DTA 曲線と TG 曲線からも示された。

3.4 引張試験

架橋処理繊維の乾燥試料（測定まで絶乾デシケーター中に保管したもの）および吸水試料（測定前に室温で水中に一昼夜浸漬したもの）の引張試験によって求めた強度、伸度およびヤング率を、PVA は図 8 に、PVF は図 9 に示す。強度と伸度は PVA、PVF とも浸漬時間の増加で低下しており、ナイロン 6 繊維⁶⁾と同様に、架橋と並行して主鎖の分解が進行することが推定される。図中に 0 h で示したコントロール試料（TBP を加えないクロロホルム中に24hr

Fig. 8 Change in tensile strength (left), elongation (center) and Young's modulus (right) for PVA fibers crosslinked with TBP : (○) dry, (●) wet.

Fig. 9 Change in tensile strength (left), elongation (center) and Young's modulus (right) for PVF fibers crosslinked with TBP : (○) dry, (●) wet.

浸漬した後、150℃で2hr加熱したもの)において、吸水試料は水の可塑化作用によって、ナイロン6繊維⁶⁾と同様に、強度と伸度が乾燥試料よりも低下しているが、浸漬処理時間が長い架橋処理繊維では吸水による低下が減少する傾向が認められ、架橋の形成による効果が現れている。PVFはホルマル化のために側鎖の水酸基の濃度がPVAよりも小さいと考えられるのに、吸水によるコントロール試料の強度と伸度の低下はPVAよりも大きく、注目される。このことからPVFの非晶領域はPVAのそれよりもルーズであると推定される。このことは、先に述べたTBPの含浸量がPVFの方が大きく、ゲル分率が逆にPVFのほうが小さかった挙動とも対応している。

なお、PVA、PVFのコントロール試料および架橋処理繊維の30℃、65%RHの水分率を測定したところ、浸漬時間による水分率の変化は認められず、

その値はPVAでは4.2%前後、PVFでは3.5%前後であった。従って、架橋はメチレン鎖間でのみ起こり、水酸基は架橋反応に関与していないと推定される。このことは、側鎖に存在する水酸基によって発現するポリビニルアルコール繊維の機能性の特徴が温存されることを意味しており、産業資材用途などでの応用面において重要であると考えられる。

ヤング率はコントロール試料では、側鎖に水酸基の多いPVAで吸湿による低下が顕著であり、水による非晶鎖間の水素結合の切断で主鎖の内部回転が容易になることが推定される。浸漬時間が長くなると、ナイロン6繊維⁶⁾と同様に吸水試料のヤング率がPVA、PVFとも上昇しており、架橋の形成で主鎖の内部回転が抑制される効果が認められる。10日浸漬した架橋処理繊維の吸水試料のヤング率は、コントロール試料のそれよりもPVAで58%、PVFで10%上昇しており、側鎖に水酸基の多い多

いPVAでは上昇率が大きい。ナイロン6繊維⁶⁾では、この上昇率はタイヤコード用繊維で54%であり、PVAにおいてもこれと同程度の架橋効果が認められる。しかし、乾燥試料のヤング率は、ナイロン6繊維⁶⁾では浸漬時間の増加で上昇したが、ポリビニルアルコール繊維ではPVA、PVFとも低下しており、注目される。この原因として、水素結合濃度がより大きく、ヤング率がより高いPVAのほうがヤング率の低下がより大きいことから、架橋を形成することによって非晶鎖間の水素結合の形成が阻害され、それによるヤング率の低下が架橋の効果を上回ったためと考えられる。

3.5 熱収縮率

シリコン油中250℃で15sec保持した場合の熱収縮率の測定結果を表2に示す。浸漬時間が増加すると熱収縮率は若干低下しているが、その低下率は7%以下であり、ナイロン6繊維⁶⁾の低下率40~55%と比較して顕著に小さく、架橋の効果が熱収縮率にほとんど反映していない。ナイロン6繊維⁶⁾は200℃での熱収縮率がコントロール試料で50~60%前後と大きかったが、ポリビニルアルコール繊維は融点直下の230℃でも熱収縮率が5%以下と小さいために、収縮温度を融点以上の250℃とした。そのために架橋されていない、結晶の融解による収縮が支配的となったことが、架橋の効果が熱収縮率に反映しなかった原因と考えられる。

3.6 耐熱水性

沸騰水中で1hr保持した場合の収縮率の測定結果を表2に示す。PVAではコントロール試料の収縮率が45%と大きいのに対して、浸漬時間が長くなると架橋処理繊維の収縮率は5%にまで低下しており、顕著な耐熱水性の向上が認められる。PVFではホルマル化処理の効果でコントロール試料の収縮率は10%と小さいが、それでも架橋処理するとさらに3%にまで低下している。3.4で述べたように、PVAは架橋処理によって吸湿性が損なわれないだけに、耐熱水性向上の手段として、この過酸化化物による架橋法は注目されよう。

4. 結言

ポリビニルアルコール繊維の未ホルマル化物(PVA)とホルマル化物(PVF)をTBPを用いて架橋し、比較した。その結果、PVAはPVFよりも

Table 2 Change in shrinkage for crosslinked fibers after dipping in a 30wt% TBP chloroform solution

Time of dipping (day)	Shrinkage (%)			
	250 °C 15 sec in silicone oil		100 °C 1 h in boiling water	
	PVA	PVF	PVA	PVF
0	87	81	45	10
1	86	79	17	3
2	85	78	17	3
5	85	78	14	4
8	82	78	5	4
10	81	76	5	3

架橋処理繊維のゲル分率が顕著に大きく架橋に対する反応性が高いことが判明した。これらのポリビニルアルコール繊維は、ナイロン6⁶⁾繊維とは逆に乾燥試料のヤング率が低下し、PVAでは密度も減少したことから、水素結合濃度の大きいポリビニルアルコール繊維では、架橋によって非晶鎖の水素結合の形成が阻害されることが推定された。しかし、吸水試料のヤング率は水素結合濃度のより大きいPVAではコントロール試料よりも58%上昇し、タイヤコード用ナイロン6繊維⁶⁾と同程度の架橋効果が認められた。さらに、沸騰水中でほとんど収縮しなくなり、顕著に耐熱水性が向上した。その上、ポリビニルアルコール繊維の特長である高い水分率は、架橋によって影響を受けなかった。

付記：本研究にご援助頂いた京都工芸繊維大学繊維学部、荒木長男教授、松本喜代一助教授、京都府立大学女子短期大学部、永田 実教授、ならびに繊維試料を提供下さった(株)クラレに感謝します。

参考文献

1) H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, Eds ; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering "2nd Ed., Vol.4, Wiley-Interscience, Now York, p.350-449(1987)

2) 箕浦有二 ; ゴム協, 40, 820(1967)

3) 清造 剛, 何 文龍 ; 繊維誌, 45, 49(1989)

4) 清造 剛, 孔 力, 堤 直人 ; 繊維誌, 49, 163(1993)

5) 清造 剛, 孔 力, 堤 直人 ; 繊維誌, 49, 220(1993)

6) 孔 力, 清造 剛, 堤 直人 ; 繊維誌, 49, 439(1993)

7) 早崎忠義, 柴山充弘, 桜井伸一, 野村春治, 藤原弘史, 末広祥二 ; 繊維誌, 47, 5(1991)

8) 桜田一郎, 中村尚史 ; 高化, 8, 480(1951)

9) T. Kiyotsukuri, N. Tsutsumi, and Y. Chen ; J. Polym. Sci. PartA, Polym. Chem., 28, 1197(1990)