(昭和 43 年 4 月 18 日 受理)

ナイロン 6 繊維の熱固定過程における X 線的变化

武庫川女子大学家政学部 安 田 武

X-RAY STUDIES OF NYLON 6 FIBER IN THE PROCESS OF HEAT SETTING.

By Takeshi Yasuda

(Mukogawa Women's University, Nishinomiya City, Hyogo Prefecture, Japan)

The wide angle diffraction diagrams of X-ray of nylon 6 were observed at high temperature. The X-ray diffraction apparatus was constructed, in which the samples could be kept at any temperature between room temperature and 300°C. A pre-heat-set sample was prepared by heat-setting at fixed length in the electric oven.

In the case of the non-heat-set sample, two diffraction peaks on the equator approached gradually by heating and overlapped each other at 120°C, and its spacing was essentially identical with the spacing of the cylindrical hexagonal structure, 4.3 Å. The sample heated up above 140°C gives hexagonal pattern, but when the sample was cooled down, the two peaks of diagram separated at 120°C and gave the typical pattern of nylon 6 after cooling down to room temperature.

In the case of the pre-heat set samples, two peaks overlapped with each other at higher temperature than in the non-heat-set sample. But when the samples were heated up above 180°C, regardless of the pre and non-heat-set temperature, two peaks of diagram separated from one peak.

The effect of heat-setting on the fine structure of nylon 6 fibers is discussed in the relation to the physical behaviors.

(Received April 18, 1968)

1. 緒 言

ナイロン 6 繊維の熱処理による微細構造変化については先に報告¹⁾したが、それはあらかじめ熱処理を行なった試料について常温で測定した結果について論じたものである。しかし、さらに工業的に熱固定装置に入ったナイロン 6 繊維が加熱セクションを通過して高温にもたらされ、やがて装置を出て冷却され、常温にもどるまでに繊維の内部に起こる構造変化について明らかにする必要がある。そのために X 線回折装置に試料加熱装置を取り付け延伸ナイロン 6 繊維の加熱による構造変化を X 線回折によって研究することとした。

ポリアミドの X 線による研究は古く、Bunn²⁾、岡田、淵野³⁾らによる結晶構造の解析、Ziabicki⁴⁾らによる結晶変態の研究など多く報告されているが、ナイロン 6 繊維の高温における系統的な X 線の研究は比較的少ない。ここでは、高延伸されたナイロン 6 未熱処理糸を用い、室温から 200°C までの温度における赤道および子午線干渉強度曲線を測定し、加熱による内部構造の変化、結晶の変態などを考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

東洋レーヨンの 110 d ナイロン 6 原糸 (30 フィラメント, S 20 t/m タイプ 100, ブライト, 熱処理なし) を用いた。試料繊維 4×10^4 d を引きそろえ、幅 3.0 mm, 厚さ 1.8 mm の緻密な小片を作り、これを X 線試料とした。

2.2 装 置

桜田、温品、折戸⁵⁾がポリビニルアルコールの高温における挙動の研究に際して用いたと同様の加熱恒温槽を島津 GX-2 B 型自記 X 線回折装置の分光器上にとりつけた。すなわち、外側に加熱用ニクロム線を巻いた肉厚の内径 3.5 cm の黄銅の円筒を分光器の中央に直立させ、その中心に試料をとりつけ、X 線の入射および回折線の通路には穴をあけ、アルミ箔を貼付して熱空気の流出を防いだ。試料の温度を知るためにサーミスタを試料に接触させ、所定温度となるようにスライダックを用いて加熱ニクロム線の電流を調節し、測定温度までの昇温、降温速度は平均約 3°C/min とし、各測定温度での走査時間は 25~30 分で、その間、温度は $\pm 1^\circ\text{C}$ に保った。

Fig. 1. The change of equatorial X-ray intensity profiles for non-heat-set nylon fiber at various temperatures. (↑ heat up, ↓ cool down)

なお、試料は加熱により収縮しないように両端を固定した。

2.3 実験条件

各温度で赤道方向の回折強度、子午線方向の回折強度を測定した。

赤道線干渉強度の測定条件は、Ni フィルターで濾光した Cu-K α 線を 40 kV, 15 mA の条件で、point focus に直径 1 mm の pinhole slit を用い、scattering slit 1 mm receiving slit 0.2 mm, range 500 cps., time const 1.25, scanning speed 0.5°/min., chart speed 10 mm/min の条件で G. M. 管を用いて自記させた。得られた干渉強度曲線は back ground の補正を行なった。

Fig. 2. The change of lattice spacing for non-heat-set nylon fiber at various temperatures.

子午線干渉強度の測定条件は scattering slit 2 mm, receiving slit 0.4 mm, range 200cps., time const 1.25, scanning speed 1°/min, chart speed 20 mm/min の条件で子午線方向の干渉強度曲線を得た。

3. 未熱処理繊維の高温における赤道線干渉強度曲線の変化

3.1 20°C → 100°C → 20°C

未熱処理系（原糸）を室温から 100°C まで昇温加熱し、再び 20°C に降温した時の赤道線干渉強度曲線の変化は Fig. 1 のようである。

なお、図において例えば ↑ 80°C とは昇温過程での 80°C の干渉強度曲線を示す。同様に ↓ 80°C は降温過程を示している。

ナイロン 6 繊維の未延伸物はその結晶化条件によって α , β 型の結晶が生成するが、十分に延伸された試料ではほとんど同じ構造 (α 型)

に葉着くことが報告されている⁶⁾。

本実験に用いた試料は高延伸糸であり、その X 線写真においても子午線干渉強度は小さく、ほとんど α 型の結晶構造であることがわかる。室温における赤道線干渉強度曲線では $2\theta = 20^\circ$ および 23° 付近にそれぞれ、(200) (002) の結晶干渉が認められる。かりにこれをそれぞれ A_1 (200), A_2 (002) とする。Fig. 1 をみると A_1 , A_2 干渉は昇温によって接近し、降温によって再び分離しながら干渉強度を増大する傾向がある。

各干渉について面間隔を求めてみると Fig. 2 のよう

Fig. 3. The change of peak intensity of equatorial X-ray diffraction for non-heat-set nylon fiber at various temperatures.

Fig. 4. The change of equatorial X-ray intensity profiles for non-heat-set nylon 6 fiber at various temperatures. (↑ heat up, ↓ cool down)

Fig. 5. The change of lattice spacing for non-heat-set nylon 6 fiber at various temperatures.

になる。

なお、干渉強度は Fig. 3 のように変化している。

3:2 20°C→160°C→20°C の場合

160°C まで昇温して再び室温まで降温した場合の赤道線干渉強度曲線を Fig. 4 に示す。

また、この場合の面間隔の変化は Fig. 5 のようである。

Fig. 4 および Fig. 5 をみると A_1, A_2 干渉は昇温によって接近し、120°C 付近でピークは一つとなる。さらに降温によって 120°C 付近で再び二つのピークに分離

し、室温では未熱処理試料よりも干渉強度は強くなっている。この高温における 4.3 Å 付近の干渉は Keller⁷⁾ が考察したように分子鎖を隣接分子間距離を直径とする円筒とみなすと、分子鎖はこの円筒の中心軸のまわりにどんな配位をもとり得、この円筒が平行に並び、最密充填した分子配置に相当し、いわゆる cylindrical hexagonal 構造であろう。Bunn²⁾ の安定結晶型 (α 型) の格子定数 ($a=9.65$ Å, $c=8.01$ Å, $\beta=67.5^\circ$) を用いて単位胞を図示すると、繊維軸 (この場合 b 軸) 方向からみた分子鎖軸の位置は Fig. 6 の黒点のようになる。

この図上から求めた面間隔はほぼ (200) 4.4 Å, (002) 3.7 Å となる。本実験に用いた未熱処理試料では面間隔は、ほぼ (200) 4.5 Å, (002) 3.9 Å であるが、これは結晶の不完全によるものであろう。いずれにしても常温では分子鎖はほぼ図の黒点の位置にあると考えてよかろう。ところが、これが高温にもたらされて、分子鎖軸は 4.3 Å を垂線とする正三角形の一辺の長さを一辺とする六角形の頂点である図上の丸点の位置に移動することになる。比較の便宜のため、図は単位胞の中心分子鎖の位置 A のみが加熱の前後で移動しないものとして示してある。さて、図において水素結合のある面 (002) にそった分子鎖間の距離は BC (4.8 Å)→DE (4.9 Å) に変化し、また、(200) 面にそった距離も AB (4.0 Å)→AD (4.9 Å) に変化し、いずれも分子鎖間距離は増加する。さらに、図から明らかのように、加熱前 (実線) にくらべて高温時 (点線) の単位胞は面積が大である。つまり、ナイロン 6 の結晶部の分子鎖は、高温

加熱によって互いに分子鎖間隔をひろげ (膨張し) 各分子鎖が 4.9 Å を一辺とする三角形の頂点を占める位置にあって、いわゆる cylindrical hexagonal 構造をとる。このような状態では分子鎖間水素結合は切断されているから分子鎖の軸方向のずれが容易であるから分子鎖間のひきつれが解放され内部応力の減少が著しくなる可能性がある。

前報¹⁾ によれば未熱処理糸を熱処理した場合に残留ひずみの減少は 120~140°C 付近から著しくなり、いわゆる熱固定効果を発揮するが、この温度はまさに上記の

Fig. 6. Unit cell (a-c plane) of nylon 6
at room temperature —●—
at high temperature○.....

Fig. 7. The change of intensity of equatorial X-ray diffraction peak for non-heat-set nylon 6 fiber at various temperatures.

Fig. 8. The change of equatorial X-ray intensity profiles for non-heat-set nylon 6 fiber at various temperatures. (↑ heat up, ↓ cool down)

Fig. 9. The change of lattice spacing for non-heat-set nylon 6 fiber at various temperatures.

Fig. 10. The change of peak intensity of equatorial X-ray diffraction for non-heat-set nylon 6 fiber at various temperatures.

Fig. 11. The change of lattice spacing for heat-set at 160°C nylon 6 fiber, at various temperatures.

Fig. 12. The change of lattice spacing for heat-set at 180°C nylon 6 fiber, at various temperatures.

cylindrical hexagonal 構造をとる温度に一致する。このようにナイロン6 繊維の熱固定は加熱によって分子鎖間の束縛の消失した秩序性の低い中間状態にまでもたらし、ひずみを解放し、次いで冷却し、安定結晶形にもたらしことであるといえる。

また、このような中間状態をとる 120°C 付近の温度はこの測定に用いた未熱処理試料についての特性温度ではあるが、熱処理をうけた試料については著者⁹⁾の実験によっても明らかのように、その熱履歴に応じて残留ひずみの解放されはじめる温度は高くなることが知られているが、熱処理試料の場合に、上記のような cylindrical hexagonal 構造をとる温度が未熱処理試料よりも高くなるかどうかは興味のあるところである。なお、干渉強度は Fig. 7 のように変化している。

3.3 20°C → 200°C → 20°C の場合

次に温度をさらに上昇させて 200°C 付近にすると、Fig. 8 および Fig. 9 のように赤道線上の干渉は再び2 個に分離する。

この場合に、干渉強度は Fig. 10 のように著しく低下するので微結晶の融解が起きているものと思われる。おそらく結晶領域のうちにも秩序の低い領域があって、まずその領域で部分的な融解が始まり、その結果、結晶の成長がみられ、いわゆる再結晶化を起こすものと考えられる。200°C より降温した場合には、200°C で分離した干渉はそのまま分離を明確にしながら干渉強度を増大する。この場合、もはや cylindrical hexagonal 構造をとらない。これは、すでに高い熱履歴を経て分子鎖は安定位置にあるために cylindrical hexagonal 構造をとる温度が、著しく高くなっているためであろう。(002) 面は加熱前より面間隔は小さくなり、結晶の完全性がよくなっていることがわかる。しかし水素結合に対応する (200) の面間隔は室温まで冷却してもあまり変化しない。また、冷却によって (200) 面の干渉強度は (002) 面のそれと比較し、増加の割合が小さい。

4. 熱処理試料の加熱冷却による赤道線干渉強度曲線の変化

上記のように、未熱処理試料を加熱する場合には、 A_1, A_2 干渉が接近し、120°C で一つの山となり、180°C 以上で再び二つの山に分離し、200°C から冷却すると二つの山は合体して一つの山になる過程を経ずに、分離を明確にして室

温に到る。そして室温にまで冷却された試料の (200) の面間隔は未熱処理試料と大差ないが、(002) の面間隔はかなり小さくなっている。これに対して、熱処理試料の場合にも山の移動の傾向は似ているが、 A_1, A_2 干渉が一つの山になる温度や、 A_1, A_2 の山の位置 (2θ) は異なってくる。まず、80°C 以上 160°C までの条件で熱処理した試料では、Fig. 11 のように未熱処理試料とあまり差がなく、ただ一つの山になる温度が 140°C になっている。これ以上の温度で熱処理した場合は、面間隔の変化は Fig. 12 および 13 のようになり、山が一つになる温度が Fig. 14 のように 180°C で熱処理した試料では 160

Fig. 13. The change of lattice spacing for heat-set at 200°C nylon 6 fiber, at various temperatures.

Fig. 14. The transition temperature to cylindrical hexagonal structure as a function of setting temperature for heat-set nylon 6 fiber.

Fig. 15 The change of peak intensity of equatorial X-ray diffraction for heat-set at 200°C nylon 6 fiber, at various temperatures.

°Cになり、200°Cで熱処理したものは180°Cになって、上昇の傾向が認められる。

一方、山が再び二つに分離するのは、試料の熱処理温度のいかんにかかわらず、180°C以上であって一定しているから、結局、山が一つになる温度域、すなわち、cylindrical hexagonal構造をとる温度域は、160°C以上の熱処理によって著しくせまくなることになる。この

ように160°C以上の温度で熱処理することは、特別の効果を持っているように思われるが、残留収縮が特に減少するなど熱固定の効果が著しくなるのは、まさにこの160°C以上の温度であるから、熱固定の効果は、cylindrical hexagonal構造をとる温度を高めることと関係があるように思われる。すなわち、熱固定によって分子鎖間のひずみが除かれて安定な構造をとったものは秩序が高まり、分子鎖間水素結合も整然と密度が高く、cylindrical hexagonal構造をとりにくくなることによって熱的な寸法安定性も増すものであろう。なお、熱固定温度にかかわらず180°C以上に昇温すると干渉強度の著しい低下が起こる。200°Cで熱固定した試料の場合をFig. 15に示す。

5. 子午線干渉強度曲線の変化

赤道線干渉強度を測定した同一種の未熱処理糸を用いた。子午線干渉の強度は弱く、この強度曲線より計算した値は信頼性を欠く傾向はあるが、一応 Bragg の式から面間隔を計算してみた。

なお、Bunnの単斜晶系の構造は分子が antiparallel になることが必要であるが、Roldan⁹⁾によるとナイロン6延伸糸は、いわゆる α -Para-crystalline で分子鎖

Fig. 16. The change of meridional X-ray intensity profiles for non-heat-set nylon 6 fiber at various temperatures.

Fig. 17. The change of meridional lattice spacing for non-heat-set nylon 6 fiber at various temperatures.

Fig. 18. The change of peak intensity of meridional X-ray diffraction for non-heat-set nylon 6 fiber at various temperatures.

の極性基の相対的な位置は高度に order ではないとしている。

Fig. 16 に示す子午線干渉強度曲線において、室温での回折角 2θ 約 10.3° 付近の peak は分子鎖軸と直角方向にあるカルボニル基によるものと思われ、 2θ 約 20.5° 付近の broad な peak は非晶部の散乱と思われる。ナイロン 6 の β 構造 ($C=O$ が同一平面上に配列) ではこの回折角 (10.3°) 付近に最強干渉強度を与える X 線図を与えている。この β 構造は紡糸中に伸長したり、半融解状態で伸長した時に見出され、水素結合の取り方は不完全で各分子鎖は独立に存在する¹⁰⁾。また回折角 20.5° 付近の散乱曲線の peak の回折角より計算した d -spacing は約 $4.3 \text{ \AA}$ となり、これは Roldan¹¹⁾ のいう Amorphous I ($4.3 \text{ \AA}$) と一致すること、および赤道線干渉強度 200°C が大きく低下し、子午線の (020) 面干渉強

度の低下、散乱 halo の急激な増加を考えると、この子午線における回折角 20.5° 付近の散乱は非晶散乱と考えられる。

この非晶散乱の peak より計算した d -spacing は 180°C まではほとんど変化せず、 200°C で急激に増加し、降温過程では 180°C で急激に減少し、その後変化せず加熱時より大きな値を示しながら室温まで保持される。散乱強度も全く同一の傾向 (Fig. 17 および 18) を示している。

これらのことから結晶が融解 (もちろん厳密な意味での融解ではなく、X 線的に熱運動のはげしき等によって融解とみなされる) し冷却する時には融解前に比べ分子鎖の配向度は低下し、非晶域はより loose な状態で固定される結果、非晶域の d -spacing が融解前より大きくなったものと思われる。

一方、(020) 面の面間隔は加熱初期に低下し、 180°C まではほとんど変化せず 200°C で大きく低下する。降温過程では融解前に比べ大きな面間隔となっているが、Fig. 16 で明らかのようにこの降温過程での (020) 面干渉は非常に broad で、その peak の回折角の取り方に任意性があり、考察はさしひかえるが、昇温過程での面間隔の低下は明白であり、これはナイロン 6 は高延伸されると分子鎖は伸びきった平面ジグザグ構造をとり、同一分子内のカルボニル基間の距離は大きい、加熱されると伸長状態で結晶化する部分と緩和されてより自由な配置をとる部分があると思われる。いずれにしても加熱によって

カルボニル基間の距離は小さくなり、融解現象の見られる 200°C での急激な低下は分子鎖の配向度の乱れを物語っている。また、(020) 干渉強度は、降温過程では昇温過程にくらべて小さく、broad となり、ほとんど peak は示さなくなる。これは高延伸状態での結晶化は分子鎖が parallel または antiparallel な状態での再配列であり、単位格子はなるべく多く水素結合をとろうとする結果、カルボニル基の分布が乱れるためであろう。

6. 結 論

ナイロン 6 繊維を熱固定する場合に、加熱炉中で起こる微細構造の変化を調べ、さらにその変化に熱固定履歴がどのように影響するかを知る目的で自記 X 線回折装置に加熱炉をとりつけて赤道線および子午線干渉強度曲線の変化を測定した。

その結果

1) 赤道線上の二つの干渉は加熱によって接近し、冷却によって遠ざかる。

2) 未熱処理試料では、120°C 付近で二つの干渉は重なって一つの干渉となる。この温度は 160°C 以上の熱処理によって高くなる傾向がある。この干渉は cylindrical hexagonal 構造によるものと考えられる。

3) 試料の熱処理温度のいかんにかかわらず、180°C 以上に加熱すると一つになっていた干渉が二つに再び分離する。それを冷却すると、cylindrical hexagonal 構造をとることなく二つの干渉が遠ざかり、室温にいたる。

4) 160°C 以上で熱処理した試料は熱固定効果が著しいことが知られているが、それが cylindrical hexagonal 構造をとり難いような高い秩序を持っているのによるものと考えられる。

5) 180°C 以上の温度では、部分的融解が起こり、再結晶化を起こすものと思われる。

6) ナイロン 6 繊維の熱固定は、加熱によって、分子

鎖間の水素結合の切断された状態において分子鎖相互のずれが可能となり、分子鎖間のひきつれが解放されて、ついで冷却によって、より安定位置に水素結合が再生され、内部ひずみが除かれ、安定な構造にもたらされることであると考えられる。

文 献

- 1) 安田；織学誌, 22, 1 (1966)
- 2) D. R. Halmes, C. W. Bunn, D. J. Smith ; *J. Polymer Sci.*, 17, 159 (1955)
- 3) 岡田, 淵野；高分化, 7, 122 (1950)
- 4) A. Ziabicki ; *Kolloid. Z.*, 167, 132 (1959)
- 5) 桜田, 温品, 折戸；高分化, 16, 587 (1959)
- 6) 高木, 服部, 温品；高分化, 21, 398 (1964)
- 7) I. Sandeman, A. Keller ; *J. Poly. Sci.*, 19, 401 (1956)
- 8) 安田；織学誌, 13, 229 (1957)
- 9) L. G. Roldan, H. S. Kaufman ; *J. Polymer Sci.*, B 1, 603 (1963)
- 10) 鶴田, 有元, 石橋；高分化, 15, 619 (1958)
- 11) L. G. Roldan, F. Rahl, A. R. Paterson ; *J. Polymer Sci.*, C 3, 145 (1965)