(昭和 44 年 10 月 11 日 受理)

ナイロン 66 の 融 解 挙 動

東京工業大学 竹 森 広・宮坂 啓 象
石川 欣 造

MELTING BEHAVIOR OF NYLON 66

By ^{*}Hiroshi Takemori, Keizō Miyasaka and Kinzō Ishikawa(Laboratory of Textile Physics, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

The effects of drawing condition and wet heat-treatment on the melting behavior of nylon 66 were studied. Double melting peaks are observed on the sample drawn at lower temperature than the glass transition temperature, while one broad peak which corresponds to lower one, is observed on the sample drawn at relatively higher temperature.

When the sample is annealed, the lower melting peak also appears even in the sample drawn at higher temperature. The lower melting peak grows with annealing, and the melting temperature becomes higher with increased annealing temperature, whereas the higher one which appears in the as-drawn samples does not shift, but diminishes gradually with annealing. As the temperature shift of the lower melting peak is related to the change of the long spacing of the sample, the equilibrium melting temperature can be estimated according to the Hoffman-Weeks relation. Two cases are postulated for the relation between the long spacing and the thickness of crystals in the Hoffman plot. The equilibrium melting temperature is estimated as 294°C from the more reasonable one of the two cases. The double orientation of crystals can be also observed when drawing is performed at lower temperatures than the glass transition temperature, as we have already reported in the case of nylon 6.

(Received October 11, 1969)

1. 序 論

従来、ポリアミドの融解挙動は多様な手段を用いて多くの研究者によって研究されてきた¹⁻⁵⁾。しかし、融解挙動についてはまだ不確かな問題が数多く残されている。たとえば、延伸条件と融解挙動、平衡融点の問題などに限っても、体系化のためには、未だ多くのデータの集積が要求される段階である。本研究では、これらの点について、実験的な検討を行なった。

2. 実 験 法

2-1 試 料

東洋レーヨン製ナイロン 66 チップ（粘度平均重合度 160）を 265°C で加圧して製膜したのち、氷水中で急冷した。このとき酸化防止のために加熱中、窒素ガス気流を用いた。

この厚さ約 0.3 mm のフィルムから幅 5 mm、長さ 50 mm の細片を切り取り下記の条件で延伸した。

a) 50°C の水中、 b) 絶乾試料を 33°C のシリコン油

中。延伸速度はいずれも約 25 mm/min で手動の延伸機を用いた。延伸率は 3 倍である。このように、二つの条件を選んだ理由は、前報で示したようにナイロン 6 の場合には、延伸が T_g を境にして延伸物の構造に大きな影響を与え、 T_g 以下の延伸では結晶が顕著な二重配向を示すためである^{6,7)}。両試料の X 線回折図は付録 Fig. 8 に示す。この二重配向性に関しては、他の報告で議論を行なっているので、ここでは省略する。このように融解挙動の検討を目的とする実験において、延伸試料を用いる理由は、結晶の厚さの測定に不可欠な X 線小角長周期が未延伸の状態では測定が困難なためである。

2-2 湿熱処理

湿熱処理はガラス製のオートクレーブ（容量 200cc）に 150cc の蒸留水を満し、その中に試料を封入して、定温の油槽中に保つという方法を用いた。オートクレーブ中の温度は熱電対温度計で実測し、所定の温度に到達したのち、その温度で 30 分間保ち、直ちに試料を取り出した。この処理中、試料は拘束を受けないので、自由に収縮が許されるが、かなり高温でもその収縮量は 20%

程度であった。

なお、水中でのナイロン 66 の融点は約 180°C 付近にあり、これ以上の温度での処理は意味がないので、選ばれた熱処理温度は 100~180°C の範囲である。

2.3 DSC 測定

理学電機製 Thermoflex 8001 差動熱量計を用い、室温から 280°C の範囲で比熱曲線を求めた。昇温速度は 10°C/min. 供試試料の重量は 2 mg 程度である。試料は秤量に先立って CaCl₂ デシケータ中に長時間放置し乾燥した。10°C/min の昇温速度は、昇温過程中に起るアニーリング効果による構造変化を防ぐという問題と、superheating が無視できるという二つの条件から選定された^{5,8)}。測定は窒素雰囲気中で行なった。温度補正にはビスマス (T_m , 271°C), 融解熱の補正は安息香酸 ($\Delta H=33.9$ cal/g) を使用した。

2.4 密度および X 線回折

密度は 23°C の四塩化炭素-*n* ヘプタン混合液よりなる密度勾配管によって決定した。X 線回折は理学電機製 D-3 F, および RU-3 型装置で、常法に従って行なった。後者は小角 X 線長周期の決定に用いられた。なお長周期は小角子午線干渉の散乱角から Bragg の式を適用して求めた。

3. 結果と考察

3.1 延伸条件と融解曲線

上記の二つの条件、すなわち (1) 絶乾 33°C, (2) 水中 50°C での延伸試料を湿熱処理せず、そのまま融解曲線を求めた結果を Fig. 1 に示す。一見してわかるように

Fig. 1. Comparison of melting curves of nylon 66 films drawn under different conditions. (draw ratio: 3 times)

(1) の条件のものは吸熱の融解ピークが二つ現われるのに対して、(2) の場合は幅の広い一つのピークが観察される。(1) の場合は延伸がかなり厳しい条件で行なわれ、付録に示されるように、顕著な結晶の二重配向が起こっている。この二つのピークの存在は、延伸時に、ある程度構造の異なった種の結晶が共存することを示すものであるが、まだ延伸過程そのものについて定見が得られていない現状では、明確な結論を下すことは困難である。延伸過程において、既存の結晶がどのような過程を通して延伸状態の結晶に変化して行くかということが、本質的な問題なのであるが、これについては種々の考え方があられる。われわれはこれまで、この点に関して他の実験結果から、

延伸前に存在する結晶 → 機械的融解 → 再結晶化のパターンを想定している^{9,10)}。機械的融解の意味は、外力によって誘起される (1) 結晶面滑り、(2) 分子の tilting などが極限的に進行した状態で、熱力学的に結晶が不安定になりその結果融解状態に到達することを意味するが、さらに、直接的には、小林のモデル¹¹⁾に従う unfolding もこれに含まれる。そこで、分子鎖は延伸の方向に一部配向状態をとり直ちに再結晶化に移行する。

しかし、このような過程が正当なものであるならば、Fig. 1 に示された低温での延伸物の二つの融解ピークの出現は、この再結晶化に関係しているはずであり、これは、融解後、再結晶化に入る直前の状態での分子の配向の状態、換言すれば、分子が受けているひずみの状態に、二つの異なった状態を想定しなければならない。ここで、比較的大きなひずみを持つ鎖の部分と小さなひずみを持つ部分とが何故、低温の延伸において生ずべきかは、説明が難しいが、上で述べたように延伸過程中的機械的融解の前過程としての結晶面の滑り、tilt、また機械的融解の端的な例としての分子の unfolding などの機構が、比較的高温で延伸が行なわれる場合には、その中のどれか一つが他に優先するか、または、それらが共存していても、それらは段階を追って起り、既存の結晶がこれらの過程を均一に受けるという可能性は高い。しかし、低温の場合 (特に T_g 以下) には、その延伸物に二重配向が現われるように、既存の結晶が経る素過程は、結晶によって、かなり異なることは容易に推定される。このことが、その後の融解状態における分子のひずみの状態に影響を及ぼすことを可能にし、それから再結晶化によって生ずる結晶に異なった種

のものが共存することを可能にする。このとき、二種の結晶を区別するものは、結晶界面における tie chain の数や、その緊張度である。tie chain の数に於いていうならば、比較的 fold の多い結晶と、比較的 fold の少ない、すなわち tie chain の多い構造とに大別することができよう。これを、folded 構造と fringed micel 構造とに分けることは、後者の存在に確信がもてない以上¹⁰⁾、われわれはすべきではないと考えている。次に示されるように、この低温側のピークは以後の熱処理で成長し、一方高温側のピークが消えて行くという傾向をみると、低温ピークは tie chain による super-heating

Fig. 2. Changes of melting curve with wet heat-treatment. T_a shows the treated temperature. Sample: drawn at 50°C in water

* この結晶化度は 130°C 処理試料の密度からの結晶化度を X_{130} 、その試料の単位重量当りの融解熱 ΔH_u を ΔH_{u130} として、他の試料の結晶化度 X 、融解熱を ΔH_u として、 $X = \Delta H_u \cdot X_{130} / \Delta H_{u130}$ として求めたものである。これを用いた理由は経験的に、この程度の処理物ではボイドの発生が殆んどなく、密度と融解熱からの結晶化度が比較的良好一致するからである。なお、このとき密度から計算した結晶化度 X_{130} を用いて、100% 結晶の ΔH_u を計算すると 38.6 cal/g となり、この値は一般の文献値 45 cal/g¹²⁾ と比べてやや小さい。

効果の少ない結晶に應對すると考えてよいと思える。

3.2 湿熱処理の効果

Fig. 2 は 50°C の水中で延伸後、湿熱処理した試料の融解曲線の湿熱処理温度依存性を示したものである。湿熱処理以前には現われていない低温ピークが、この処理によって出現し、それは処理温度の上昇とともに成長し、一方、最初から存在するピークは次第に消失して行き、高温処理物では全く消失し、新たに生じた低温ピークに吸収されてしまう。このような結果はすでに他の研究者によっても認められている⁹⁾。このような傾向は、低温で延伸した試料でも全く同様に観察される。いずれの延伸条件のものも、約 170°C 以上の処理で、最初から存在していた高温ピークは完全に消失して、ピークは単一となる。

Fig. 2 から明らかなように、二つのピークを加えた面積は熱処理温度とともに増加し、結晶化度の増大を示している。これから求めた結晶化度*が、密度の実測値とともに Fig. 3 示されている。

高温処理物では密度の低下が起っているが、これはボイドの発生に関係しており、小角 X 線散乱の中心散漫散乱からも確認できる。このような密度と融解熱の湿熱処理温度との関係はナイロン 6 の場合にも認められた⁶⁾。このような結晶化度の増大は、低温ピークの成長に関係

Fig. 3. Changes of density and crystallinity of nylon 66 drawn films with wet heat-treatment. Crystallinity was determined from the heat of fusion.

Sample: ●—; drawn at 50°C in water
—×—; drawn at 33°C at dry state

Fig. 4. Plot of melting point against wet heat-treated temperature. Two melting points are given for the samples annealed at temperatures lower than about 170°C.

Sample : drawn at 50°C in water

していることは Fig. 2 から明かである。したがって、低温側のピークは、このように湿熱処理によって新たに結晶化した結晶の種およびそれと類似の種の結晶の融解に対応すると考えることができるであろう。その結果、この種の結晶は比較的自由な状態から結晶化された構造（比較的歪の小さい tie chain を含み、また tie chain の数もすくない）を持つと考えられる。Fig. 2 の結果から、融点を湿熱処理温度に対してプロットすると Fig. 4 を得る。二つのピークのうち、一方は湿熱処理によってもその融点に変化しない。これは以下の理由によると考えられる。湿熱処理によって、必然的に結晶の厚化および内部歪の減少が起こるはずであり、余剰エネルギーの減少が招来されるから、融点は、必ず上昇する。一方これまでも述べてきたように、高温側のピークは、比較的 tie chain の多い結晶種に対応すると考えてよい。このことは、とりまなおさずひずんだ非晶領域の化学ポテンシャルの上昇を伴っており、これに基づく super-heating が起きやすい。この非晶領域のひずみの緩和は、当然、湿熱処理中に起こるから、このために湿熱処理温度の上昇につれて、super-heating の効果は減少し、その結晶の融点は低下する。このような二つの効果が、互にその融点に対して逆の作用を及ぼし合って、見かけ上その融点が熱処理温度依存性を示さないという結果を生ずる。結晶粒子が過剰エネルギー効果を見捨てることができるほど大きいことが期待できない高分子の場合には、このような super-heating の効果を考慮に入れないと、この種の結果は常に説明が不可能である。

一方、低温側に生じたピークの融点は、処理温度とともに上昇し、特に 140°C 以上で急激に変化する。これはこの種の結晶では、非晶 tie chain による super-heat-

ing の効果が少なく、結晶の厚化による融点上昇の効果が、優勢に現われていることに対応する。これは相対的なものであり、必ずしも前者の効果がゼロであるということの意味しない。この非晶による super-heating の効果の問題は、高分子の融解に関する一つの宿命的なものであり、次に行なう平衡融点の推定などの場合にも得られた結果に対してこの点についての考慮がなされねばならないであろう。

3.3 平衡融点の決定

Fig. 4 の結果に Hoffman-Weeks の関係¹³⁾ ((1)式)を用いて、平衡融点の推定を行なった。

$$T_m = T_m^0 (1 - 2\sigma_e / \Delta H_u \cdot l) \quad (1)$$

ここで T_m , T_m^0 は l および無限大の厚さを持つ結晶の融点、 ΔH_u は融解熱、 σ_e は界面エネルギーである。このために結晶の厚さの決定を行なわねばならないが、ここでは、

$$l = kL \quad (2)$$

Fig. 5. Changes of long spacing of nylon 66 drawn film with wet heat-treatment.

Sample : drawn at 50°C in water.

Fig. 6. Plot of melting point against long spacing. This is obtained from Fig. 4 and Fig. 5.

Fig. 7. Plot of melting point against the reciprocal of the thickness of crystals calculated from eq. (2).
Relation of $(1/l)$ vs. T_m

すなわち、結晶の厚さ l は長周期 L に比例するものとして、(I) $k=1$ 、(II) k =体積結晶化度の二つの場合を仮定した。この二つの条件は、長周期の中で結晶と非晶が、(I) の場合完全に並列的配置をとり、(II) の場合には、これが、完全に直列的配置をとることに対応する。(II) の場合が実際に近いのではないと思われる。

試料の長周期と湿熱処理温度との関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 の関係を用いて、Fig. 4 の融点を長周期に対してプロットした結果が Fig. 6 である。さらに長周期に明らかな依存性を示す一連の融点を (2) の関係を介して長周期から変換された結晶の厚さの逆数に対してプロットすると、Fig. 7 を得る。(1) によればこのプロットは直線性を持つことが期待されるが、比較的高温処理を受けた試料については、一応この直線性が見られる。ここで、図のような直線を描き、これを $1/l \rightarrow 0$ に外挿すると、(I) の場合、303°C、(II) の場合、294°C を得る。これらの直線の勾配は、(I) の場合 $-4.84 \times 10^8 \text{ K}/l$ 、(II) の場合 $-2.13 \times 10^8 \text{ K}/l$ と得られる。これから、 ΔH_u に文献値 45 cal/g^{12} を用いて、 σ_e を推定すると、(I) の場合 98.5 erg/cm^2 、(II) の場合 44.0 erg/cm^2 の値を得る。また 130°C 熱処理試料から求めた $\Delta H_u = 38.6 \text{ cal/g}$ を用いると、 σ_e は (I) の場合 84.5 erg/cm^2 、(II) の場合 37.7 erg/cm^2 となる。 l の推定について上で述べたように、実際には (II) の case に近いと考えられるので、平衡融点および σ_e の値は (II) の値に近いものと考えられる。なお、Fig. 7 で直線から上側に外れる傾向は、この場合にも非晶の影響による super-heating の効果が存在することを示唆している。式 (1) の中に暗黙のうちに認められている結晶の厚さ方向を横切る界面以外の他の総ての過剰エネルギーが全く無視できるとい

う条件が実在系で満足されるはずはない。とくに低温熱処理試料では不可能である。しかしながら、それは Fig. 7 のプロットの直線からのずれの原因ではない。他の過剰エネルギーによる効果は、直線からプロットが下側に偏ることを指向することは自明である。

4. 結 論

ナイロン 66 の延伸条件と融解カーブの関係、湿熱処理による延伸試料の融解挙動の変化、およびナイロン 66 の平衡融点の推定を行なった。比較的低温すなわち T_g 以下の延伸条件では二つの融解ピークが現われる。これは既存の結晶が延伸によって受ける素過程が低温の場合には各結晶によ

って多様で不均一であることに対応すると考えられる。二つのピークは特に延伸物においては、非晶のひずみに関係する super-heating が重要な役割を果していると思われる。ナイロン 66 の平衡融点は、Hoffman-Weeks の関係を用いて推定すると、長周期の中で結晶と非晶が並列および直列に存在すると仮定した場合、303°C および 294°C の値を得た。

Fig. 8. Comparison of X-ray diffraction photographs of nylon 66 films drawn under different conditions.

The arrows show the directions of the incident beam. In the upper photos, the intensity of the diffraction on the equator depends on the direction of the incident beam.

[付録] 延伸条件と結晶の二重配向性

われわれはすでにナイロン6フィルムをその T_g 以下の温度で延伸すると、結晶の二重配向が顕著に現われることを示し、それについて議論したが^{6,7)}、それと全く同様な現象が、ナイロン66の場合にも観察される。これをX線回折写真 Fig. 8 で示す。なお、この結晶の二重配向性と、Fig. 1 に示された融解カーブの二つのピークの出現とは、直接関係づけることはできない。しかし本文中で述べたように、延伸後このように、二重配向性を示すことは、 T_g 以上の場合のような一軸配向の場合と比較して、延伸前に存在している全くランダム配向をとる結晶が、延伸中に経る素過程の多様性を示すものであり、その意味で、ここに掲げる意味がある。

文 献

- 1) P. Marx, C. W. Smith, E. A. Worthington, M. Dole ; *J. Phys. Chem.* 59, 1015 (1955)
- 2) F. J. Hybart, J. D. Platt ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 34, 29 (1959)
- 3) F. J. Hybart, J. D. Platt ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 1449 (1967)
- 4) F. N. Liberti, B. Wunderlich ; *J. Polymer Sci.*, A-2, 6, 833 (1968)
- 5) J. P. Bell, P. E. Slade, J. H. Dunbelton ; *J. Polymer Sci.*, A-2, 6, 1773 (1968)
- 6) K. Ishikawa, K. Miyasaka, T. Okabe ; *Makromol. Chem.*, 122, 123 (1969)
- 7) 岡部隆康, 宮坂啓象, 石川欣造; 高化, 印刷中
- 8) M. Jaffe, B. Wunderlich ; *Kolloid Z.*, 216-217, 203 (1967)
- 9) K. Ishikawa, K. Miyasaka, M. Maeda ; *J. Polymer Sci.*, A-2, in press
- 10) M. Maeda, K. Miyasaka, K. Ishikawa ; *J. Polymer Sci.*, A-2, in press
- 11) 小林恵之助; 高分子の物性, p. 203 (化学同人) (1962)
- 12) R. C. Wilhoit, M. Dole ; *J. Phys. Chem.*, 57, 14 (1953)
- 13) J. D. Hoffman, J. J. Weeks ; *J. Res. Nat. Bur. Standards*, A 66, 13 (1962)