延伸ポリアミド 6 における水の拡散と運動性の評価

境 英一^{*1}・川越 誠^{*2}

(受付 2007 年 9 月 25 日・審査終了 2008 年 1 月 30 日)

要 旨 延伸ポリアミド (PA)6 試料における水の拡散と運動性について、未延伸のものと比較して調査を行った。まず試料を蒸留水中に完全に浸漬させ、重量の経時変化を計測した。また、示差走査熱量計 (DSC) により、20°C から -70°C に降温させたときの吸収水の凍結挙動を分析することで、吸収水の運動性を評価した。その結果、延伸によって拡散係数および平衡吸水率はともに増大した。さらに、おそらくアミド基との強い相互作用により、未延伸試料中の吸収水は不凍水として存在しているのに対し、高度に延伸した試料においては凍結可能な束縛水の存在を明確に検出した。これらの結果は、延伸した試料中において、高分子相との弱い相互作用下で水分子が凝集して存在できるような不均質領域、もしくは内部欠陥の形成を水分子の動きから検知したことを示している。

1 緒 言

一般に、高分子製品の性能は使用環境中の水分から種々の影響を受けるので、水分の高分子への収着挙動や高分子内部での存在状態を解析・評価することは、製品の品質を管理する上で重要である^{1),2)}。

水のような低分子物質の高分子への収着は、重量法や容量法によって収着量の時間変化あるいは平衡収着量を求め、それらのデータに拡散方程式や収着等温式を適用して解析する方法が一般的である。高分子への水分子の収着挙動は、大部分が高分子と収着媒体の形状、高分子組織の緻密度や自由体積などで決まり、結晶性高分子に関しては、吸水域である非晶部分に影響する形で結晶化度や結晶の形態、配向などに依存する^{1),2)}。つまり、収着挙動は水分子を取り囲む高分子固相の構造に強く影響される。

さらには、高分子材料中における水の存在状態(凝集構造や運動性)も周囲の高分子固相から影響を受けるものと推測される。水の存在状態、特に凝集構造の分析は、近年ではフーリエ変換赤外分光法 (FT IR) によるものが多い^{3),4)}。Kusanagi らは³⁾、親水性および疎水性高分子を所定の相対湿度 (RH) において吸湿させ、そのときの水分の存在状態を FT IR により分析した。その報告によると、親水性高分子中の収着水は、複数の水分子

がクラスターを形成していること、つまり液体水に近い状態で存在していると推定される。一方、疎水性高分子中の収着水は、単分子すなわち気体水に近い状態で存在していると推定されている。

このような水分子の凝集構造という、いわば静的イメージの他に、水分子の運動性もそれを取り囲んでいる高分子相との相互作用を強く反映すると考えられる。

高分子中の水分子の運動性を評価する実験手法には、パルス核磁気共鳴 (NMR)^{5),6)} や誘電緩和^{7),8)}、示差走査熱量分析: Differential scanning calorimetry (DSC)^{9)~12)} などが挙げられる。水分子運動の定量評価では NMR や誘電緩和が優れているが、装置の利便性から DSC 解析による研究報告が多い。

Nakamura らは⁹⁾、ポリスチレン (PS)、ポリ (4-ヒドロキシスチレン) (PHS) およびその誘導体中の水の DSC 挙動から、その運動性において束縛水をおよそ二通りに分類している。すなわち、高分子中に存在する水は、その DSC 曲線の降温過程において、純水 (バルク水) と同じ凍結 (結晶化) 挙動を示す「自由水 (free water)」と、それより低い温度で結晶化する「凍結可能な束縛水 (freezable bound water)」、周囲の極めて強い束縛により結晶化できない「不凍水 (non-freezing bound water)」の三通りに分類できることを示した。Higuchi らも¹⁰⁾、親水性高分子であるポリビニルアルコール (PVA) 中の水について DSC 解析し、上記三通りの存在状態を認めている。

このように、高分子における吸水挙動とその吸収水の運動性は、それを取り囲む内部構造と密接な対応関係にあると考えられる。したがって、異材の混入や変形など

^{*1} 富山県立大学大学院工学研究科機械システム工学専攻 (〒939-0398 射水市黒河 5180)

^{*2} 富山県立大学工学部機械システム工学科 (〒939-0398 射水市黒河 5180)

の何らかの原因により高分子内部に不均質な領域が形成されると、それらは水分子の存在状態(特に運動性)に強く影響すると推測される。Kawagoe らによると¹²⁾、ポリアミド 6(PA6)の単体試料中に吸収された水分は不凍水の挙動を示すのに対し、炭素繊維を混入させると、一部の水分子が、おそらくは母材-繊維界面領域で自由水の挙動を示し、それより界面領域はマイクロボイドのような不均質な構造をもつことを推定している。このような異材(炭素繊維)混入による吸収水の運動性変化の例から、高分子固体が塑性変形を受けた場合でも、そこに吸収され存在する水分は周囲の固相構造の変化を反映して運動性に变化を示すことが期待される。このことから得られる知見や評価手法は、押出成形や圧延加工などの塑性加工を受けた高分子部材の内部構造推定に応用される可能性も考えられる。

本報では、以上の点から高分子固体試料に単軸延伸を行い、そこに吸収される水の挙動と存在状態を評価することを目的とした。延伸による水分吸収の変化を明瞭に捉えるため、本報では親水性の大きい PA6 を試料に用いた。種々の程度に延伸した試料を等温吸水させ、重量法より吸水挙動を、DSC により吸収水の運動性を調査し、各々への延伸の影響を評価した。

2 実験方法

2.1 プレス成形平板試料の作製

市販の PA6 ペレット(宇部興産(株)製, UBE NYLON6 1013NW8)を減圧乾燥(0.1 atm, 80°C, 3 h)した後、その約 8 g を上下一対の正方形枠(内辺 120 mm, 厚さ 0.5 mm)から成るステンレス製金型内の中央に静置し、加圧板温度を 250°C とした小型加熱プレス機(井元製作所(株)製, IMC-180C)を用いて、4 分間予熱後、3 分間約 15 MPa で加圧融解させた。その後、室温下(22°C)に金型を静置し、緩やかに冷却(冷却速度約 3.3°C/min)することで 120×120×0.5 mm のプレス成形平板試料を作製した。

2.2 延伸試料の採取

前述の平板試料を 95×6×0.5 mm に切り出し、ゲージ長を 15 mm として標線を引き、その中央部両側に丸刀で切り欠きを入れた後、エメリー紙(#400, #1000)で研磨し、延伸用の試験片を得た。

次に、これをインストロン型材料試験機((株)島津製作所製, AG-50kNE)により大気中にて引張試験に供し、応力-ひずみ線図を得た。このときの試験条件としては、引張速度 0.5 mm/min, 大気中(温度 20±5°C, 湿度 50±10%)とした。Figure 1 に得られた応力-ひずみ線図を示す。図から、試料は約 60 MPa 程度の強度をもち、若干の延性を示した後に破断に至っていることがわかる。

Figure 1. Stress-strain curve of PA6.

最後に延伸の程度を、未延伸(レベル 1), 弾性変形途上(レベル 2), 塑性変形開始直後(レベル 3), 破断直前(レベル 4)の 4 段階のレベルに定め、得られた図をもとに、同条件で各々延伸し採取した。採取試料のおよそのひずみ値は図中の()内にも示したが、レベル 1~4 までは各々、0, 2.0, 6.7, 26.7%である。

2.3 延伸試料の構造に関する DSC 評価

結晶化度は、X 線回折¹³⁾, IR スペクトル¹⁴⁾, 融解熱量¹⁵⁾, 密度¹⁶⁾などから算出することができるが、密度による方法が簡便であり、試料も熱履歴を受けないためより正確な値が得られると考えられる。しかしながら、延伸による結晶化度変化を調べる場合、本報で得られた延伸試料では寸法(質量)が小さすぎたため、密度法ではその微小な変化をとらえることはできなかった。

そこで、融解熱量によることとし、採取した延伸試料の延伸域中央部(約 $\phi 3.0$ mm)のみを切り出し、熱流束型示差走査熱量計: DSC((株)SII ナノテクノロジー製, DSC6300)により温度範囲 25~280°C, 昇温速度 10°C/min の条件で、融解熱量 ΔH を測定した。式(1)により結晶化度 χ_c を算出し、その延伸による変化を調べた。ここで、文献¹⁷⁾より PA6 の完全結晶の融解熱量を $\Delta H_c = 26.0$ kJ/mol とし、繰返し単位のアミド基のモル質量 $M = 113.2$ g/mol¹⁸⁾により、 $\Delta H_c = 229.7$ J/g として計算を行った。

$$\chi_c = (\Delta H / \Delta H_c) \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

また、融解熱量を調べる際に得られた結晶融解の DSC 挙動の比較から、延伸による結晶相の変化について推測した。

2.4 延伸試料における水分の挙動評価

2.4.1 吸水量測定

延伸試料を標線で切り取り、大きさ(15×4×0.3~0.5 mm)のフィルム試料を蒸留水中に完全に浸漬させ、20

Figure 2. DSC heating curves of elongated PA6 to several levels: (a) elongation level 1, (b) elongation level 2, (c) elongation level 3, (d) elongation level 4.

°C の恒温恒湿機(東京理科器械(株)製, KCL-1000)に静置することで, 試験片に等温吸水を施した. この際, 分析用上皿天秤(Mettler-Toledo AG 製, AE240)により任意の時間 t で重量 W_t を測定し, 重量法に基づき式(2)より吸水率 M_t を算出して, その経時変化を平衡に達するまで調べた. 式中の W_0 は吸水前の(乾燥)試料重量を表している. また, 50°C, 90°C の環境においても同様の試験を行った.

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

2.4.2 吸収水の運動性評価

吸水率が平衡に達した試料の中央部(約 $\phi 3.0$ mm)のみを速やかに切り出し, 揮発性試料用のアルミニウムパンに封入した. これを, 冷却セルを持つ熱流束型超高感度 DSC((株)SII ナノテクノロジー製, DSC6100)に投じ, 温度範囲 20°C から -70°C まで冷却速度 2°C/min で降温することで, 吸収水の運動性(結晶化挙動)を評価した.

蒸留水を同条件で予備実験したところ, 約 -20°C で

Table 1. Degree of crystallinity of PA6 elongated at different levels

	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
χ_c (%)	30.0	32.0	27.3	28.7

凍結(結晶化)による鋭い発熱ピークが現れた. このような 0°C 以下の凍結挙動は他にも報告されている⁹⁾. 試験片中の吸収水の運動性の評価は, この結果と比較して行った.

3 実験結果および考察

3.1 延伸による結晶化度の変化

Figure 2(a)~(d)に種々のレベルに延伸させた PA6 の DSC 融解曲線を示す. 結果は試料重量を揃えるのが困難であったため, 5 mg で規格化し, 重量補正している. また, その結果から得られた融解熱量 ΔH をもとに, 式(1)より算出した結晶化度 χ_c を Table 1 に示す.

図からわかるように, 変形前は全体にブロードで多重ピークを示す DSC 融解スペクトルが, 高延伸(Figure 2(d))を受けると鋭いピークを示すようになり, また,

Figure 3. Water absorption behavior by elongated PA6 at 20°C.

低温域からの融解がなくなっている。変形前の PA6 で多重ピークが現れる原因は、単純に結晶構造のばらつきが原因とも考えられるが、DSC 測定中に熱履歴を受けたことによる再配列あるいは再結晶化に起因する発熱ピークが元々の結晶の融解による吸熱ピークと重なったためとも考えられる¹⁹⁾。低温域での融解は、融けやすい微結晶や不完全結晶のものと考えられるが、高延伸(レベル 4)試料でそれが観測されなかったことから、高度の延伸ではそれらが崩壊したことが推測される^{20),21)}。鋭いピークの発現は、延伸による分子鎖の配向に伴う結晶化が寄与していると考えられる。

結晶の崩壊については、Table 1 において、延伸レベル 3, 4 で結晶化度がわずかに低い値を示していることから推測される。ただし、レベル 3 より 4 で若干高い値を示しているのは、おそらく高延伸による配向結晶化によるものと解される^{20),21)}。

3.2 吸水挙動に与える延伸の効果

Figure 3 は吸水量の経時変化を示している。ここで、延伸による試験片厚さの違いを考慮して、図の横軸は蒸留水中に浸漬させた時間の平方根 $t^{1/2}$ を厚さの半分 l で除したものとしている。

図において、吸水率が極初期においてやや下に凸の曲線を描いて上昇し平衡吸水率に達していることから、PA6 における吸水は厳密には Fick 型拡散を示すとはいえない。また、その基本挙動は延伸によっても大きく変化はしていない。しかしながら、直線部分の傾き(吸水速度)と平衡吸水率は、高度に延伸させた(延伸レベル 4)場合には大きく上昇している。

ここでは、図の挙動を Fick 型と近似して、拡散係数の算出・評価を行う。Fick 型拡散においては、ある時間 t における吸水率 M_t は式(3)で与えられる¹⁾。

Figure 4. Effects of elongation on water absorption of PA6: (a) diffusion coefficient, (b) equilibrium water content.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad (3)$$

ここで、 M_∞ は平衡吸水率を表している。拡散の初期過程に対しては式(4)のように近似される。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{t^{1/2}}{l} \quad (4)$$

これより算出した拡散係数 D の延伸レベルに対する変化を Figure 4(a) に示す。図より、全体的に延伸に従い拡散係数が上昇しており、延伸レベル 4 で最大となっている。これは、延伸によって(前述の融解挙動から推測された)結晶の崩壊が起こって、何らかの水分子が侵入しやすい構造が形成されたこと、また延伸により分子鎖が配向し、水分子の拡散の経路に変化が起きたためと解される。

平衡吸水率 M_∞ の延伸による変化を Figure 4(b) に示す。平衡吸水率は、飽和に達した後も数回の測定を続け、その平均値を求めることにより得た。平衡吸水率は、図からわかるように、レベル 1~3 ではほとんど変化がないのに対し、高延伸のレベル 4 で大きく増大している。これもやはり、高度な延伸により結晶の微細化や崩壊、分子鎖の配向などの構造変化が起き^{20),21)}、水分子を蓄積できる領域が大きく増大したためと推測される。

Figure 5. DSC cooling curves of elongated PA6 immersed in water at 20°C (cooling rate at 2°C/min).

3.3 吸収水の運動性

Figure 5 に水分を吸収させた PA6 試料の DSC 測定結果(降温過程)を示す。ここで、延伸による試料の重量は同じにそろえることができなかったため、結果は 5 mg で規格化し、重量補正を行っている。

図において、未延伸の PA6(レベル 1)では DSC 挙動に何ら変化がなく、発熱反応を見いだせないことから、吸収水は不凍水として存在していると考えられる。これは、水分子が PA6 のアミド基によって水素結合を介して捕捉され、強く束縛されていることを示唆している。この傾向は、延伸させても(レベル 2 と 3)同様であった。対して、高度に延伸させた試料(レベル 4)では、吸収水によるものと思われる結晶化の発熱ピークを蒸留水よりも低い温度で観測できる。これより、高延伸を施した試料では水分子は弱い束縛のもとで、自由水に近い状態で凍結可能となっていることが示唆される。

これより、高度に延伸させたことで、3.1 節で述べたように結晶の崩壊などが生じ、水分子が高い易動性をもって存在できる不均質領域やマイクロポイドのような内部欠陥などが形成されたことが推測される^{20),21)}。前節のように高延伸試料(レベル 4)で平衡吸水率が大きく上昇しているのも、このような構造変化を示すものと解される。また、発熱ピークが比較的広い温度範囲(-25~-40°C)にわたって複数現れていることは、水分子との相互作用の程度が異なるさまざまな吸水域が存在することを示唆している。これらは、吸収水の運動性評価が、定性的ではあるが、延伸による内部構造変化の推定に有益であることを示すものであろう。

3.4 吸水に及ぼす環境温度の効果

Figure 6(a) は、吸水環境の温度を 20, 50, 90°C と変化させたときの拡散係数の対数を絶対温度の逆数(1/T)に対してプロットしたものである。この際、算出された拡散係数は 3.2 と同様に近似値である。

Figure 6. Effects of water temperature on water absorption of elongated PA6: (a) diffusion coefficient, (b) equilibrium water content.

図からわかるように、延伸の程度にかかわらず拡散係数は高温になるに従い上昇し、その挙動は $(-1/T)$ にほぼ比例し、アレニウス型の挙動を示す。

Figure 6(b) に平衡吸水率の温度による変化を示す。平衡吸水率は拡散係数とは逆に低下の傾向を示している。一般に PA6 のような親水性高分子は、温度上昇に伴い平衡吸水率が低下するので²⁾、この結果はその傾向と合致している。

また、この環境温度は吸収水の運動性にも大きく影響している。Figure 7 において、どの温度でも吸収水の結晶化による DSC 発熱ピークが見られるが、水温が高温になるに従い、このピークは低下している。これは、平衡吸水率の低下による水分量全体の減少に伴うものと考えられるが、高温水中に静置したことによる構造(欠陥)回復の可能性も示唆していよう。

4 結 言

本報では、ポリアミド 6(PA6)における水の拡散(吸

Figure 7. Effects of water temperature on DSC cooling curves of PA6 immersed in water at elongation level 4 (cooling rate at 2°C/min).

水挙動)および凍結挙動に対する延伸の効果を評価した。得られた主な知見は以下に示すとおりである。

(1) 乾燥試料の DSC 融解挙動において、延伸前は全体にブロードで多重ピークを示したが、高延伸により鋭いピークを示すようになり、低温域からの融解が消失した。さらに融解熱量から得た結晶化度は延伸により低下を示した。これより、延伸により結晶域が部分的に崩壊することが示唆される。

(2) 20°C における PA6 の吸水挙動は延伸の程度によらず近似的には Fick 型拡散を示したが、拡散係数と平衡吸水率はともに延伸程度の上昇に伴い増大した。この結果は、(1)より推測された延伸に伴う結晶の崩壊などによる試料内部の水分蓄積域の増大を示すものと解される。

(3) 平衡吸水率に達した PA6 の DSC 挙動において、未延伸の試料では吸収水が不凍水の挙動を示したのに対し、高度に延伸させた試料では凍結可能な束縛水の発熱ピークを示した。これより、(1)の結晶の崩壊などにより、水分子が高い易動性を持って存在できる不均質領域やマイクロボイドのような内部欠陥の形成が推測される。

(4) 吸水環境の温度を 20, 50, 90°C と変化させると、拡散係数は延伸の程度にかかわらず ($-1/T$) に比例して上昇し、アレニウス型の挙動を示した。また、平衡吸水率は延伸の程度にかかわらず低下した。さらに、高延伸試料における水の DSC 発熱ピークが温度上昇とともに低下した。これは、平衡吸水率の低下による水分量全体

の減少に伴うものとも考えられるが、一方で、高温環境に静置したことによる構造(欠陥)回復の可能性も考えられ、さらなる検討が必要である。

以上のように、PA6 における水分の拡散挙動や吸収水の凍結(結晶化)挙動の評価は、延伸による内部構造変化(不均質領域の形成など)を推測する上で有効と考えられる。しかしながら、現段階ではそのような構造変化については定性的に推測できるに止まっており、定量的な解析(不均質域の大きさや位置などの解析)に至るには、今後の研究に待つ所が大きいといえる。

文 献

- 1) "Polymer Permeability", J. Comyn ed., Elsevier Applied Science, New York (1985).
- 2) "高分子と水", 高分子学会編, 共立出版, 東京 (1995).
- 3) H. Kusanagi and S. Yukawa, *Polymer*, **35**, 5637 (1994).
- 4) L. T. Lim, I. J. Britt, and M. A. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 197 (1999).
- 5) 草薙 浩, 高分子, **42**, 314 (1993).
- 6) S. Luo, J. Leisen, and C. P. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1 (2002).
- 7) N. Shinyashiki, Y. Matsumura, N. Miura, S. Yagihara, and S. Mashimo, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13612 (1994).
- 8) P. Boinard, E. Boinard, R. A. Pethrick, W. M. Banks, and R. L. Crane, *Sci. Eng. Comp. Mater.*, **8**, 175 (1999).
- 9) K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polymer*, **24**, 871 (1983).
- 10) A. Higuchi and T. Iijima, *Polymer*, **26**, 1207 (1985).
- 11) Z. H. Ping, Q. T. Nguyen, S. M. Chen, J. Q. Zhou, and Y. D. Ding, *Polymer*, **42**, 8461 (2001).
- 12) M. Kawagoe, M. Nabata, and A. Ishisaka, *J. Mater. Sci.*, **41**, 6322 (2006).
- 13) 加藤誠軌, "X 線回折分析", 東京工業大学工学部無機材料工学科編, 内田老鶴圃, 東京 (1991), pp. 218-220.
- 14) 田代孝二, "分子分光法", 高分子学会編, 共立出版, 東京 (1996), p. 42.
- 15) "新版 熱分析", 神戸博太郎, 小澤丈夫編, 講談社, 東京 (1993), pp. 173-175.
- 16) "新版 高分子分析ハンドブック", 日本分析化学会, 高分子分析研究懇談会編, 紀伊国屋書店, 東京 (1995), pp. 585-586.
- 17) 十時 稔, "熱的・力学的性質", 高分子学会編, 共立出版, 東京 (1997), pp. 107-108.
- 18) R. Pflüger, "Polymer Handbook" 3rd edition, J. Brandrup and E. H. Immergut eds., Wiley Interscience, New York (1989), VI-47.
- 19) "ポリアミド樹脂ハンドブック", 福本修編, 日刊工業新聞社, 東京 (1988), pp. 70-76.
- 20) M. F. Butler, A. M. Donald, and A. J. Ryan, *Polymer*, **38**, 5521 (1997).
- 21) M. F. Butler, A. M. Donald, and A. J. Ryan, *Polymer*, **39**, 39 (1998).

Evaluation of the Diffusion and Mobility of Water in Elongated Polyamide 6

Eiichi SAKAI^{*1} and Makoto KAWAGOE^{*2}

^{*1}*Department of Mechanical Systems Engineering, Graduate School, Toyama Prefectural University (5180 Kurokawa, Imizu 939-0398, Japan)*

^{*2}*Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University (5180 Kurokawa, Imizu 939-0398, Japan)*

The diffusion and mobility of water in elongated and non-elongated specimens of polyamide (PA) 6 have been investigated. Water absorption was monitored by weighing the specimens, after they were immersed in distilled water. The mobility of water was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC), by analyzing the freezing behavior upon cooling the water containing specimens to -70°C . We found that the diffusion coefficient and the equilibrium water content increased in the elongated specimen. In addition, the absorbed water in non-elongated specimen exists as non-freezing bound water, probably due to the strong interaction with the amide groups, while in the highly elongated specimen a freezable bound water was clearly observed. These results suggest that some microstructural heterogeneities or inner defects, exist in the elongated specimen there exist in which the water molecules are accumulated and show much weaker interaction with the surrounding polymers.

KEY WORDS Differential Scanning Calorimetry / Free Water / Freezable Bound Water / Non-freezing Bound Water /

(Received September 25, 2007: Accepted January 30, 2008)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 355—361 (2008)]

©2008, The Society of Polymer Science, Japan