ポリキシリレン アジパミドの繊維形成 に関する研究

(第4報) 水が未延伸糸の機械的性質に与える影響

東洋紡績 堅田研究所

川 口 洋 一†
藤 本 典 秀 (会員)
岸 田 寛 治

Melt Spinning of Poly-xylyleneadipamide.

Part 4: Effect of Water for Mechanical Properties of Undrawn Filament.

Yoichi Kawaguchi, Fumihide Fujimoto, Hiroharu Kishida,
Toyobo Co., Ltd., Katata Research Center, Shiga Pref.

Abstract

Purpose: The effect of water for mechanical properties of undrawn filament would be clarified by analyzing the load-elongation curve of undrawn filaments.

The following effects are discussed;

- 1) Ageing effect of undrawn filament for mechanical properties and structure by adsorbing moisture from atmospheric circumstance.
- 2) Relationship between the amount of supplied water during oiling procedure and mechanical properties of undrawn filament.
- 3) Relationship between amount of water on undrawn filament and adequate drawing condition.

Result: 1) When the undrawn filament is immersed in water at room temperature, spherulite grows in the undrawn filament which has a value of $\Delta n \leq 3 \times 10^{-3}$ (birefringence of undrawn filament), and oriented crystallization occurs for the filament of $\Delta n \leq 6 \times 10^{-3}$.

- 2) When the undrawn filament leaves in high humidity chamber, it is plasticized and then it will crystallize. On the other hand, undrawn filament is only plasticized in low humidity chamber.
- 3) The less the water content in a filament, the larger the calculated tenacity at breaking.
- 4) When the filament adsorbs moisture at 20°C, 50 % RH, it becomes to have a plastic property, but does not crystallize. The change of L-E curve is almost reversible, even if the adsorption-desorption behavior occurs under the lower humidity region.
- 5) If undrawn filament is drawn by hot drawing in the region of natural draw ratio, super-draw phenomena is observed.

摘 要

目 的 水がXDA-6の未延伸糸の構造や機械的性質に与える影響を明らかにすることを目的として、主として荷重—伸長率曲線（以下L-E曲線と略記）の解析から①外気からの吸湿による未延伸糸の構造および機械的性質の経時変化②オILING時の給水量と未延伸糸の機械的性質③未延伸糸の吸湿と延伸適正範囲について検討した。

成 果 1. 未延伸糸を室温の水に浸漬すると結晶化し、未延伸糸の複屈折 (Δn_u) が 3×10^{-3} 以下では球晶が生成して無配向結晶化し、 Δn_u が 6×10^{-3} 以上では球晶は生成せず配向結晶化する。

2. 未延伸糸を経時吸湿させた場合、低湿下では単に可塑化されるのみであるが、高湿下では可塑化の段階を経て結晶化する。

3. OILING時の給水量および吸湿率が少ないほど未延伸糸の破断時換算強度は大きい。

4. 20°C×50 % RH 下では吸湿すると可塑化されるが結晶化は起こらず、吸脱湿によりL-E曲線はほぼ可逆的な変化をする。また Δn_u が小さいほど可塑化速度が速い。

5. ネッキング領域でピン熱板延伸するとスーパー ドロー現象を呈する。 Δn_u が小さいほどかつ経時吸湿するほどネッキング領域は増大し、後期弾性領域は減少するから延伸糸としての性質を持つ糸を作ることができる延伸倍率の範囲（延伸適正範囲）は減少する。

† 現在：東洋紡績 教習ナイロン工場]

1. 緒 言

一般にポリアミド繊維は親水性のアミド基を持つため吸湿性である。吸湿率は繰返単位の化学構造(脂肪族、脂環族、芳香族、アミド基の濃度など)、重合度、末端基の種類および配向度・結晶化度などに依存する。通常ポリアミドの未延伸糸は非晶ないし非晶に近い状態にあるため、特に水(オイリング時の給水、外気からの吸湿)により構造や機械的性質の変化を受けやすい。例えばナイロン6の未延伸糸は水が与えられると分子配向が顕現化し、自発伸長を起こし、構造的には非晶からスメクティックヘキサゴナルパッキングないし γ 型結晶構造に変わることが知られている。⁽³⁻⁵⁾

ポリキシリレンアジパミド(以下XDA-6と略記)繊維は芳香族ポリアミド繊維の一種で吸湿性であり、未延伸糸は非晶状態で巻取られる。オイリング時の給水あるいは外気からの吸湿によって、ほとんど自発伸長現象は示さないが、水によって高分子鎖は可塑化され、高湿下に置くとついには結晶化する。またオイリング時の給水量がある一定の温湿度下における未延伸糸の平衡水分率とバランスしていないと、未延伸糸パッケージの外気に触れている部分で水の出入りが起こり、未延伸糸パッケージの内外層に水分率の差が生じて、延伸糸にいわゆるイブネステスターで観測される耳むらが現われる。このような現象は未延伸糸の機械的性質や延伸性・延伸糸の品質に大きな影響を与え、オイリング時の給水量および雰囲気の温湿度のコントロールは実際上も極めて重要な問題である。

ここでは水がXDA-6未延伸糸の構造や機械的性質に与える影響を明らかにすることを目的として、未延伸糸の複屈折依存性も混じえ、

- 1) 巻取時から延伸時までの吸湿による未延伸糸の構造および機械的性質の変化
- 2) オイリング時の給水量(水を含む油剤と含まない油剤)と未延伸糸の機械的性質
- 3) 未延伸糸の吸湿と延伸適正範囲などの基本的な点について検討した。

2. 実 験

2.1 ポリマー

メタキシリレンジアミンの含有率が73モル%でパラキシリレンジアミンの含有率が27モル%のポリメタパラキシリレンアジパミド共重合体を用いた。数平均

分子量は約20000である。

2.2 未延伸糸

紡糸機は第1報第2図に示した縦型単軸スクリー押出機を使用し、複屈折が $1.5 \sim 12.0 \times 10^{-3}$ の範囲の未延伸糸を作った。複屈折は巻取直後の未延伸糸をツェーデル油に直ちに浸漬し、オリンパス光学製コンペンセーター付偏光顕微鏡で常法により求めた。以下未延伸糸の複屈折は Δn_u と略記する。

2.3 油 剤

オイリング時の給水量の影響を見るため鉱物油系水エマルジョン、鉱物油系イソプロピルアルコール溶液および低粘度鉱物油系ストレートの3種の油剤を使用した。

2.4 雰囲気の温湿度

未延伸糸の吸湿による経時変化を見るに当たって、温湿度条件を $20^\circ\text{C} \times 50 \sim 80\% \text{RH}$ 、 $24^\circ\text{C} \times 50 \sim 90\% \text{RH}$ の範囲で変更した。

2.5 荷重—伸長率曲線(以下L-E曲線と略記)

L-E曲線は東洋測器製テンシロンⅢ型を使用し、試長10cm、引張速度500mm/minの条件で測定した。

2.6 密度

$\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{O}_2$ で密度勾配管法により求めた。

2.7 延 伸

第2報第1図Aに示した延撚機を使用、ピン延伸(ピン温度 $50 \sim 90^\circ\text{C}$)およびピン熱板延伸(ピン温度 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 、熱板温度 110°C)を行なった。

3. 結果ならびに考察

3.1 未延伸糸の水に対する挙動

A. 未延伸糸の水浸漬による結晶化

第2報で報告したようにXDA-6の未延伸糸を室温の水に浸漬するとガラス転移温度が低下し結晶化する。第1図は得られた未延伸糸およびこれを室温の水に30min浸漬処理した糸の顕微写真を示したものである。水浸漬処理すると Δn_u が小さい未延伸糸ほどボイドの発生量が多く、かつ無配向結晶化し、球晶が認められる。一方 Δn_u の大きい未延伸糸はボイドの発生も少なく、しかも配向結晶化し球晶は認められない。⁽⁶⁾

このようにXDA-6未延伸糸は室温の水に浸漬すると結晶化し、その結晶化様式は Δn_u に依存する。すなわち Δn_u が 3×10^{-3} 以下の未延伸糸は無配向結晶化し、 Δn_u が 6×10^{-3} 以上では配向結晶化する。

B. 未延伸糸の吸湿による可塑化および結晶化

第2図は $\Delta n_u = 1.5 \times 10^{-3}$ なる未延伸糸を 24°C の各

(第1図) XDA-6 未延糸および未延糸を水漬処理した糸の顕微鏡写真

(第2図) $\Delta n_u = 1.5 \times 10^{-3}$ なる未延糸を2日間各湿度下に放置した時のL-E曲線

相対湿度下に2日間調湿した場合のL-E曲線を示したものである。60%RHから80%RHになるに従って荷重が低下している。すなわち可塑性が進行していることがわかる。

また、80%RHの場合より90%RHの方が荷重が大きいのは第3図からもわかるように結晶化を起こしているためである。

第3図は24°C×90%RHの雰囲気下における上述の未延糸のL-E曲線の経時変化を示したものである。経時0hrより6hr前後までは荷重低下、伸度の増大が徐々に進み6hr前後では荷重がほとんど0gとなる。これは可塑性が完全に起こりポリマーの分子間力が非常

(第3図) $\Delta n_u = 1.5 \times 10^{-3}$ の未延糸の24°C×90%RH下におけるL-E曲線の経時変化

に弱くなったものと考えられる。⁹⁾

さらに時間が経過すると荷重が徐々に増加し、伸度の低下がみられる。これは結晶化が進行していることを示しており結晶化は約7.5hrで完了していることがわかる。

第1表は第3図の可塑性の段階における密度の変化を示したもので、結晶化は起こっておらず、むしろ可塑性の度合いが大きくなるに従い密度は減少傾向にある(0→6hr)。さらに放置時間が長くなると(7hr)結晶化し、密度が上昇する。

このように可塑性が進んだ場合、実際の延伸工程上未延糸の解じょ性(パッケージからの未延糸の取出し

(第1表) 24°C×90%RH下における未延伸糸の経時・吸湿による密度変化

経時時間 (hr)	密 度 (g/cc)
0	1.1990
2	1.1971
4	1.1969
6	1.1968
7	1.2050

(第4図) 20°C×90%RH下における $\Delta n_u = 5.3 \times 10^{-8}$ なる未延伸糸のL-E曲線の経時変化 (第5図) 20°C×90%RH下における $\Delta n_u = 1.8 \times 10^{-8}$ なる未延伸糸のL-E曲線の経時変化

やすさ)が問題になる。すなわち紡糸油剤に水エマルジョンタイプの油剤を用いた場合、 Δn_u の小さい未延伸糸では可塑化のために未延伸マルチフィラメント間で膠着現象を起こし解じょ性が非常に悪くなる。一方 Δn_u の大きい未延伸糸ではこのような現象は起こらない。これは第4, 5図でもわかるように同一調湿条件下においても Δn_u により可塑化の程度が異なり、 Δn_u の小さい場合は可塑化が進みやすく Δn_u が大きくなると可塑化しにくいことから理解できる。

3.2 オイリング時の給水量および巻取室の湿度による未延伸糸の機械的性質の変化

3.1においてXDA-6未延伸糸は水により結晶化しまた雰囲気中の水分により可塑化または可塑化の段階を経て結晶化することがわかったが、ここでは油剤中の水分または巻取室湿度によりXDA-6未延伸糸がいかなる影響を受けるかを調べた。

その結果を第6図に示す。この図からわかるように鉱物油系水エマルジョンを紡糸油剤として用いた場合は巻取室の湿度条件に関係なく、破断時換算強度は5.8 g/dBで一定である(以下破断時換算強度をg/dBで表わす)。

(第6図) 未延伸糸の破断時換算強度に及ぼす油剤および雰囲気湿度の影響

一方イソプロピルアルコール溶液油剤およびストレート油剤を用いた場合、雰囲気湿度が低いと破断時換算強度は7.0 g/dBと大きく、湿度が高くなるに従って強度が低下してくる。これは水エマルジョンタイプの油剤を用いた場合は主として油剤中の水分によって可塑化が起るため強度が低下し巻取室の湿度にはほとんど影響されず、水を含まない油剤(イソプロピルアルコール溶液およびストレート油剤)を用いた場合は高湿になるに従って未延伸糸の水分率が大となり、可塑化が進行して強度が低下するものと思われる。

3.3 20°C×50%RHにおける未延伸糸の経時変化

20°C×50%RHにおけるXDA-6未延伸糸のL-E曲線の経時変化の典型的な様子を第7図に示し、 $\Delta n_u = 5.6 \times 10^{-8}$ の未延伸糸の破断点の強伸度を第8図に示す。ただし油剤は鉱物油系イソプロピルアルコール溶液を使用した。これらの図からわかるように経時変化は2段階からなり：

第1段階：荷重の低下、伸度増大が起り、破断時換算強度が低下する段階。この段階は可塑化が急激に起

(第7図) 20°C×50%RH下における未延伸糸 ($\Delta n_u = 2.8 \times 10^{-3}$) の L-E 曲線の経時変化

(第8図) 20°C×50%RH下における未延伸糸 ($\Delta n_u = 5.6 \times 10^{-3}$) の強力、伸長率の経時変化

る段階である。水エマルジョンタイプの紡糸油剤を用いた場合はこの段階の速度が早く測定できない。

第2段階：自然延伸領域（ネッキング領域）の増大が

(第2表) 20°C×50%RH下における未延伸糸の L-E 曲線の経時変化

$\Delta n_u \times 10^3$	第1段階 a (min)	第2段階 b (min)
1.6	9	40
2.5	20	90
3.4	>20	>90

(第3表) 20°C×50%RH下における未延伸糸の密度の経時変化

$\Delta n_u \times 10^3$	密度 (g/cc)		
	d_0	d_1	d_7
5.3	1.1958	1.1959	1.1961
3.4	1.1958	1.1960	1.1961
2.5	1.1960	1.1960	1.1960
1.6	1.1958	1.1960	1.1961

注) d の添字は経時日数を示す。

起こり後期弾性領域が減少する段階。この段階では破断点の強力、伸度はほとんど変化しない。

Δn_u が異なった場合の L-E 曲線の経時変化を第9図に示す。L-E 曲線は同様に2段階の経時変化をするが、変化速度が異なる。第1段階終了時間を a、第2段階の終了時間を b として Δn_u 別にその速さを調べると第2表に示すようになり Δn_u の低い未延伸糸ほど経時変化の速度が早くなる傾向にある。また 20°C×50%RH の下での吸湿による密度の経時変化を第3表に示す。7日間経過してもほとんど密度の差はなく結晶化は起こっていない。

一方これらの経時・吸湿した未延伸糸を乾燥状態（デシケーター中で減圧 24 hr 乾燥）にして L-E 曲線を測定すると第7図（F）および第10図で示してあるようにネック領域以降では紡糸直後の L-E 曲線第7図（A）、（B）とまったく重なり合い両者はネ

(第9図) 20°C×50%RH下における Δn_u の異なる未延伸糸の L-E 曲線の経時変化（曲線上の数字は経時時間（min）を表わす）

(第 10 図) 紡糸直後、乾燥状態で経時および経時、吸湿後乾燥した未延伸糸の L-E 曲線

ック領域が相違するのみである。また紡糸直後、乾燥状態で経時させた場合は紡糸直後の未延伸糸とまったく同一の L-E 曲線を示す (第 10 図)。

テンシロンによる冷延伸の難易は降伏点の荷重に依存し、降伏点の荷重の小さい紡糸直後の糸では容易であるが、吸湿経時後乾燥した降伏点の荷重の大きい未延伸糸では困難である。この傾向は特に Δn_u の小さい未延伸糸において強く $\Delta n_u = 1.0 \sim 1.8 \times 10^{-3}$ の紡糸直後の未延伸糸はテンシロン延伸が可能であるが、吸湿後乾燥した未延伸糸は降伏点で切断することが多い。

以上のことから $20^\circ\text{C} \times 50\% \text{RH}$ 下における XDA-6 未延伸糸の吸湿による経時変化に関して下記のことがわかる。

- ① 吸湿によって可塑化は起こるが、結晶化は起こらず吸脱湿による構造の変化はほぼ可逆的である。
- ② Δn_u の小さい未延伸糸は可塑化速度が大きい。
- ③ 紡糸直後から乾燥状態で経時させた未延伸糸の L-E 曲線は紡糸直後の未延伸糸のそれとまったく重なり合うが、経時吸湿後乾燥した未延伸糸の L-E 曲線は紡糸直後の未延伸糸のそれと降伏点の荷重およびネック領域の荷重に差を生ずる。これは吸湿により一端水素結合が切断され、歪みが解消される形で水素結合の再結合が行なわれ、構造が安定化するためネッキングという大変形に対して抵抗が大となることによるものと推察されるこの現象は未延伸糸の破断時の強伸度には影響を与えないが、前述のように延伸の難易には影響を与える。

3.4 未延伸糸の経時変化と延伸適正範囲

第 11 図は $24^\circ\text{C} \times 65\% \text{RH}$ 下で経時吸湿した $\Delta n_u = 1.7 \times 10^{-3}$ なる未延伸糸を用いてピン延伸およびピン熱板延伸を行なった場合の延伸倍率と延伸張力の関係を示

したものである。テンシロンによる冷延伸の L-E 曲線もあわせ示してある。ピン延伸では全延伸領域において対応の延伸張力を示す。一方實際上重要なピン熱板の延伸法では延伸倍率 3.9 以上 (L-E 曲線の後期弾性領域に相当する部分) になると延伸張力が発生するが延伸倍率 3.9 以下では張力は発生せず、3.1 B で述べた吸湿による可塑化が非常に進んだ未延伸糸の冷延伸と同じ挙動を示す。延伸倍率を変えて作った延伸糸の性質を第 4 表に示す。延伸倍率が 3.9 以下では形態的な変形はなされていても配向は進んでおらず未延伸糸に近い構造を示している。すなわちスーパー ドロー現象が起こっている⁹⁾。以上の事実を L-E 曲線と対応させて考えると、ピン熱板延伸法の延伸適正範囲は、L-E 曲線で得られる後期弾性領域に相当する部分にかぎられ自然延伸領域における延伸では延伸糸としての機械的性質を示さないことがわかる。¹⁰⁾

(第 11 図) $\Delta n_u = 1.7 \times 10^{-3}$ なる吸湿未延伸糸のピン延伸およびピン熱板延伸における延伸張力と未延伸糸の L-E 曲線

(第 4 表) 経時吸湿した未延伸糸のピン熱板延伸における延伸倍率とデニール、複屈折

延伸倍率	デニール	複 屈 折
4.5	65.7	79.5×10^{-3}
4.5	67.6	64.9×10^{-3}
* 3.5	68.5	2.2×10^{-3}

* スーパー ドロー現象

このように延伸適正範囲は後期弾性領域のみに限られるので、当然紡糸直後の未延伸糸または乾燥未延伸糸と経時吸湿した未延伸糸とでは 3.3 で述べたように後期弾性領域部の長さが異なることから経時吸湿した未延伸糸

の延伸適正範囲は減少することになる。さらに単糸横断面方向の複屈折度が均一な理想的未延伸糸について単糸間の Δn_u に むらのない未延伸例例えば $\Delta n_u = 1.7 \times 10^{-3}$ では延伸適正範囲は第 12 図の一点鎖線内にあるが単糸間の Δn_u が 2.2×10^{-3} と 1.2×10^{-3} の範囲内のむらを持つ未延伸糸では延伸適正範囲は第 12 図の破線で示すように小さくなる。

(第 12 図) モノフィラメント横断面方向の複屈折が均一な理想的未延伸糸の L-E 曲線と延伸適正範囲の模式図

4. 結 論

水が未延伸糸の構造や機械的性質に与える影響を主として L-E 曲線から検討し、つぎの結果を得た。

- 1) 未延伸糸を室温の水に浸漬すると、 Δn_u が 3×10^{-3} 以下の未延伸糸はボイドの発生量が多くかつ球晶が生成して無配向結晶化するが、 Δn_u が 6×10^{-3} 以上の未延伸糸はボイドの発生量も少なく配向結晶化する。
- 2) 未延伸糸を経時吸湿させた場合、約 80% RH 以下では単に可塑化されるのみで、結晶化は起こらないが、それ以上の湿度になると可塑化の段階を経てついに結晶化する。

3) オイリング時の給水量および吸湿率が少ないほど未延伸糸の冷延伸による破断時換算強度は大きい。

4) 20°C × 50% RH 下において、経時吸湿すると可塑化は起こるが結晶化は起こらない。 Δn_u の小さい未延伸糸ほど可塑化速度は大きい。また紡糸直後の未延伸糸を乾燥状態で経時させた未延伸糸の L-E 曲線は紡糸直後の未延伸糸のそれとまったく重なり合うが、経時吸湿後乾燥した未延伸糸の L-E 曲線は降伏点およびネッキング領域の荷重が大きくなる。ただしネッキング領域以降すなわち後期弾性領域ではまったく重なり合う。

5) ネッキング領域（自然延伸領域）でピン熱板延伸すると延伸張力が発生せず、いわゆるスーパードロワー現象を呈し、デニールは延伸倍率に相当する値を持つが配向が進まず延伸糸としての機械的性質を持たない。 Δn_u が小さいほどかつ経時吸湿するほどネッキング領域は増大し、後期弾性領域は減少するから延伸適正範囲が減少することになる。

文 献

- 1) 小方, 東瀬; 繊維と工業, 2, No. 2・3, 88 (1969)
- 2) Y. Kinoshita; Makromol. Chem., 33, 1 (1959), 33, 21 (1959)
- 3) 石橋, 青木, 石井; 高化, 27, 211 (1979)
- 4) A. Ziabicki; Kolloid-Z., 167, 132 (1959)
- 5) 相原, 吉崎, 長井; 高化, 20, 450 (1963)
- 6) 川口, 岸田, 藤本; 繊維誌, 25, T173 (1972)
- 7) 川口, 島田, 藤本; 繊維誌, 25, 59 (1972)
- 8) R. G. Quynn, M. A. Sieminski, and J. L. Riley; J. Text. Inst., 55, T566 (1964)
- 9) 松尾; 繊維誌, 24, 366 (1968)
- 10) 小林; 繊維誌, 28, 550 (1970), 同, 27, 239 (1971)
- 11) 川口, 岸田, 池田, 藤本; 繊維誌, 25, T198 (1972)