ポリキシリレン アジパミドの繊維形成に関する研究

(第9報) ポリキシリレン アジパミド繊維の熱収縮機構

東洋紡績 堅田研究所 川 口 洋 一* (会員)

" 原 田 茂*

" 藤 本 典 秀** (会員)

Melt Spinning of Poly-xylyleneadipamide.

Part 9 : Thermal Retraction Mechanism of Drawn Filament of

Poly-m-xylyleneadipamide.

Yoichi Kawaguchi, Shigeru Harada and Fumihide Fujimoto,

Toyobo Co. Ltd., Katata Research Center,

Katata, Otsu, Shiga Pref.

Abstract

Drawn poly-m-xylyleneadipamide filament was dry-heat-treated under free tension at the temperature ranging from 50 to 230°C, and thermal shrinkage (S), birefringence (Δn), degree of crystallinity (χ), degree of crystalline orientation (f_c) and degree of amorphous orientation (f_a) of the specimens were measured. Relation between transition points observed by Arrhenius plot of thermal shrinkage vs. temperature of the thermal treatment and structural quantities, namely thermal retraction mechanism was investigated.

The results are as follows :

1) Transition points are observed at 75, 110 and 190°C in Arrhenius plot, that is, the plot of the logarithm of the thermal shrinkage ($\log S$) vs. reciprocal of the absolute temperature ($1/T$). In the plots of Δn , χ , f_c and f_a vs. $1/T$, transition points are also observed at 50, 70, 110 and 180°C. There is a good relationship between thermal shrinkage and structural quantities.

2) The transition point at 50°C is assumed to prior glass transition temperature in the slightly wet state and the thermal retraction caused at the temperature ranging from 50 to 75°C is due to the disorientation of amorphous chains in the same state.

3) The transition point at 75°C is glass transition temperature, and the retraction caused at the temperature between 75 and 110°C is deduced from the disorientation of amorphous chains and the retraction of amorphous chains under tension induced by folded chain crystallization.

4) The transition point at 110°C corresponds to the crystal grain boundary relaxation, designated as α_1 , and the thermal retraction caused at the temperature ranging from 110 to 190°C is assumed to be mainly the retraction of amorphous chains under tension induced by folding.

5) The transition at 190°C is assigned to the crystal disordering relaxation, designated as α_2 , and the retraction in the range of 190 to 235°C is due to the rearrangement of molecular chains and partial melt. Melting point of this polymer is 235°C.

(Received July 27, 1973)

摘 要

目 的 ポリキシリレン アジパミドの延伸系について、自由弛移状態で乾熱処理を行い、収縮率と処理温度の Arrhenius 型プロットによって認められる屈曲点と微細構造の関係すなわち熱収縮機構を明らかにしようと試みた。

成 果 1. 収縮率と処理温度の Arrhenius 型プロットには75, 110および190°Cに屈曲点が認められ、一方複屈折、結晶配向度、非晶配向度と処理温度(絶対温度)の逆数のプロットには50, 70, 110および180°Cに屈曲点が存在し、両者は良い対応を示す。

2. 50°Cは微量水分の吸湿状態での前駆的ガラス転移温度と考えられ吸湿した非晶部分において非晶分子鎖の配向

*現在東洋紡績敦賀ナイロン工場

**現在東洋化成工業

緩和がはじまる温度であり、50～75°C領域の収縮は吸湿した非晶分子鎖の配向緩和に帰せられる。

3. 75°C付近の屈曲点は本来のガラス転移温度で、75～110°C領域の収縮は非晶分子鎖の配向緩和と folding type 結晶化にともなう非晶分子鎖の緊張収縮に帰せられよう。

4. 110°Cの屈曲点は α_1 分散 (crystal grain boundary relaxation) に相当し、110～190°C領域の収縮は主として folding type の結晶化にともなう非晶分子鎖の緊張収縮によるものと考えられる。

5. 190°Cの屈曲点は α_2 分散 (crystal disordering relaxation) に相当し、不完全結晶部分の融解と分子鎖の再配列がはじまる温度で、190～235°C領域の収縮はそれに起因する非晶分子鎖のランダム配向化によるものと推定される。また235°Cは融点である、(昭和48年7月27日受理)

1. 緒 言

一般に合成繊維は後加工工程で熱処理を受ける。したがって熱処理による収縮とそれにとまなう微細構造の変化との関係を明かにしておくことは実用上においても重要なことである。

ここではポリキシリレン アジパミドの繊維形成に因する研究シリーズの一つとして、ポリメタキシリレンアジパミドの延伸糸について、自由弛緩状態で乾熱処理を行い、収縮率と処理温度の Arrhenius 型プロットによって認められる屈曲点と微細構造の関係つまり熱収縮機構を複屈折、結晶化度、結晶配向度および非晶配向度の变化から明かにしようと試みた。

2. 実 験

2.1 ポリマ

ポリマとしては数平均分子量が約 2×10^4 のポリメタキシリレンアジパミド(以下MXD-6と略記)を使用した。

2.2 繊維試料

繊維試料としては第6報¹⁾の図1Aに模式的に示した延熱機で、ホットピン温度80°C、ホットプレート温度100°Cで延伸した70d/24f・SD(d:デニール, f:フィラメント数, SD:セミダール)の延伸糸(複屈折: 69×10^{-3} , 密度: 1.2102 g/cc)を用い、まず水の影響を除くためデシケータ中で常温で減圧乾燥し、ついで所定温度の Gear 式電熱炉に入れ、自由弛緩状態で30min間乾燥熱処理を行い測定に供した。

2.3 測 定

A. 収縮率

収縮率(S)は常温における処理前の糸長(l_0)と処理後における常温の糸長(l)から(1)式を用いて算出した。

$$S = \frac{(l_0 - l)}{l_0} \times 100(\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

B. 複屈折

繊維試料をツェーデル油に浸漬し、オリンパス製ベレックコンペンセータ付偏光顕微鏡により常法で測定した。

C. 密度および結晶化度

密度は繊維試料を常温で一昼夜減圧乾燥し、 $\text{CCl}_4 - \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ を用いて密度勾配管法で測定した。結晶化

度(体積分率 x)は(2)式から算出した。

$$x = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし ρ_c , ρ_a はそれぞれ結晶密度 (1.2510g/cc)²⁾ および非晶密度 (1.1960g/cc)³⁾ で、 ρ は試料の密度である。

D. 結晶配向度および非晶配向度

結晶配向度(f_c)は理学電気製X線回折装置を使用し(100)面(水素結合面)²⁾からの回折強度分布の方位の半幅幅(H)をカウンタカーブより求め(3)式から算出した。

$$f_c = (180 - H) / 180 \quad \dots\dots\dots (3)$$

非晶配向度(f_a)は(4)式から算出した⁴⁾

$$f_a = (f_t - f_c x) / (1 - x) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし全配向度(f_t)は試料の複屈折を理想配向状態の複屈折 100×10^{-3} ³⁾ で除した値、 f_c は(3)式から求めた値および x は体積分率で表わした結晶化度である。

ところで一般に繊維構造を持つ試料について、繊維を構成している構造単位(要素)が繊維と α の傾きを有し構造単位が分子鎖軸のまわりおよび繊維軸のまわりにランダムに配向分布している場合、繊維試料の複屈折(Δn_t)は(5)式で与えられる⁵⁾。

$$\Delta n_t = \Delta n_c f_c x + \Delta n_a f_a (1 - x) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ただし Δn_c , Δn_a はそれぞれ結晶および非晶の構造単位を分子鎖まわりの回転楕円的光学異方性体とした時の固有複屈折(理想配向状態の複屈折)、 f_c , f_a はそれぞれ結晶および非晶の分子鎖の繊維軸に対する2次配向係数⁶⁾, x は体積分率で表わした結晶化度である。

f_a は本繊維試料について(5)式が成立することを認め、かつ $\Delta n_c = \Delta n_a$ ($\Delta n_c = 100 \times 10^{-3}$, $\Delta n_a = 95 \times 10^{-3}$)³⁾, (3)式の f_c の値が(5)式の f_c (2次配向係数)の値に特に高配向性の場合ほぼ等しいという近似を行い、(4)式から算出した値であるから定性的な目安を表わす量と考えるべきである。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 収縮率と処理温度の関係

図1は延伸糸を自由弛緩状態で乾熱処理した糸の収縮率の対数(log S)を処理温度(絶対温度)の逆数(1/T)に対してプロットしたもの、つまり Arrhenius 型プロットを示したものである。

この図から明かなように処理温度が50°Cから230°C

図1 $\log S \sim 1/T$ プロット

の範囲では $\log S$ と $1/T$ の関係は4本の直線部分に分けられ、75、110および190℃に屈曲点が認められる。次にこのような屈曲点および直線部分に分けられる温度領域における収縮と微細構造の関係すなわち熱収縮機構を明らかにするために複屈折、結晶化度、結晶配向度および非晶配向度と処理温度の関係を検討した。

3.2 複屈折、結晶化度、結晶配向度および非晶配向度と処理温度の関係

図2は複屈折 (Δn)、結晶化度 (χ)、結晶配向度 (f_c)および非晶配向度 (f_a)を処理温度(絶対温度)の逆数 ($1/T$) に対してプロットした1種の Arrhenius型

図2 $\Delta n, f_c, f_a, \chi \sim 1/T$ プロット

表1 屈曲点とその前後における諸量の変化

	50℃以下	屈曲点(℃)	50~75℃	屈曲点(℃)	75~110℃	屈曲点(℃)	110~190℃	屈曲点(℃)	190℃以上
$\log S$	→	50?	↗	75	(↘)	110	↗	190	↗
Δn	→	50	↘	70	↗	110	(↘)	180	→
f_c	→	なし	→	70	(↘)	110	↘	180	↘
f_a	→	50	↘	70	(↘)	110	(↘)	180	↘
χ	→	なし	→	70	↗	110	↗	180	↗

注) ()中は変化の程度を示す。

プロットを示したものである。また表1は $\log S$ 、 Δn 、 f_c 、 f_a および χ の屈曲点とその前後における変化をまとめて示したものである。図1、2および表1から明かなように $\log S$ という巨視的な量の屈曲点と Δn 、 f_c 、 f_a および χ という微視的な量の屈曲点はほぼ対応し、両者の間に相関が認められる。以下に収縮と微細構造の関係を考察する。

3.3 収縮と微細構造の関係

A. 50℃の屈曲点と50~75℃領域

50℃では Δn 、 f_c 、 f_a および χ のいずれの量も未処理系のそれらと同じ値を持つが、50~75℃の範囲では Δn 、 f_a は減少し、 $\log S$ は増加している。一方 f_c 、 χ には変化がない。このことは50℃になるとそれまで凍結状態にあった非晶分子鎖の運動がはじまり、非晶分子鎖の配向緩和により Δn 、 f_a が減少することを示している。

ところでMXD-6のディラトメータ測定によるガラス転移温度は80℃³⁾で、上記の Δn 、 f_a に見られる屈曲点は30℃も低く、本来のガラス転移温度とはみなしにくい。一般にポリアミドはアミド結合を有し水に敏感であるから、微量の水分を吸湿した非晶部分においてガラス転移温度が低下し、上記のような現象が起ることは容易に類推される。

したがって Δn 、 f_a に見られる50℃の屈曲点は微量の水を吸湿した非晶部分において非晶分子鎖の配向緩和がまじまる温度であり、50~75℃の温度領域の収縮は吸湿によるガラス転移温度の低下に帰せられよう。

B. 75℃の屈曲点と75~110℃領域

$\log S$ では75℃に、 Δn 、 f_c 、 f_a および χ では70℃に屈曲点が認められ、ディラトメータで測定したガラス転移温度³⁾ともほぼ一致することから75℃付近の屈曲点はガラス転移温度とみなされる。

75~110℃の温度領域では χ 、 Δn 、 f_a は増加し、 f_c は減少している。一方 $\log S$ は増加している。このように収縮が起っているにもかかわらず Δn および定性的な量ではあるが f_a も増大している。したがってこの温度領域での収縮は単に非晶分子鎖の配向緩和のみでは説明できず、非晶分子鎖の緊張つまり非晶配向度の増大をとまうような結晶化の機構を考慮する必要がある。こ

のような結晶化の機構としては **folding type** の結晶化機構がより妥当であり、この点については上田ら⁷⁾ および三石ら⁸⁾ も指摘しているところである。すなわち **folding type** の結晶化により非晶分子鎖に緊張が加わり、そのため非晶分子鎖の配向が増加するものと推定される。

以上のことから 75°C 付近の屈曲点はガラス転移温度で、75~110°C 領域の収縮は非晶分子鎖の配向緩和と、**folding type** の結晶化にともなう非晶分子鎖の緊張収縮に帰せられよう。

C. 110°C の屈曲点と 110~190°C 領域

一般に結晶性高分子の固体転移としてガラス転移温度以上に粘弾性的研究から少なくとも 2 つの結晶分散が存在することが知られている。すなわち α_1 と α_2 分散で α_1 は **crystal grain boundary relaxation**, α_2 は **crystal disordering relaxation** に帰属されている⁹⁾¹⁰⁾。110°C の屈曲点および 190°C の屈曲点および 190°C の屈曲点は粘弾性論的にはそれぞれ α_1 および α_2 分散とみなされる。

ところで 110~190°C の温度領域では Δn , f_a , χ は増加し、 f_c は減少している。この領域では特に Δn および f_a が顕著に増加している点が注目される。このことは配向緩和した結晶粒界の非晶分子鎖がもっぱら **folding type** の結晶子に変換され、それにともなう非晶分子鎖の緊張収縮が支配的に起っていることを示すものと考えられる。

したがって 110°C の屈曲点は α_1 分散に相当し、110~190°C 領域の収縮は **folding type** の結晶化にともなう非晶分子鎖の緊張収縮が支配的と思われる。

D. 190°C の屈曲点と 190~235°C 領域

この温度領域では Δn はほぼ一定、 f_c , f_a は減少し、 χ は顕著に増加している。MXD-6 の融点は 235°C である³⁾。このような温度領域ではよく知られているように不完全結晶部分の融解と分子鎖の再配列が起る。 f_c , f_a の減少はこのような現象に基づく結晶子および非晶分子鎖のランダム配向化に帰せられよう。したがって 190°C 付近の屈曲点は部分融解および分子鎖の再配列がはじまる温度で粘弾性的には α_2 分散に相当し、この温度領域の収縮はこれに起因するものと考えられる。

ところで未処理系と 230°C 乾熱処理系の χ , Δn , f_c , f_a の値を比較すると、未処理系では χ , Δn , f_c , f_a はそれぞれ 0.2, 69×10^{-3} , 0.93, 0.65, 230°C 処理系ではそれぞれ 0.37, 77×10^{-3} , 0.89, 0.72 で、230°C 処理系の χ の値は未処理系のその約 2 倍となっているにもかかわらず、定性的な量ではあるが f_c の値は未処理系に比較し 0.04 (約 4%) 減少しているにすぎない。このことから先に述べた **folding type** の結晶化は主として繊維軸に平行に起る (延伸時にあらかじめ生成している結

晶子の側面での **epitaxial growth**) と考える方がより妥当であろう。さらに正確な考察を行うには詳細な実験が必要である。

4. 結 論

ポリメタキシリレンアジバミドの延伸系について自由弛状態で乾熱処理を行い、収縮率と処理温度の **Arrhenius** 型プロットによって認められる屈曲点と微細構造の関係すなわち熱収縮機構を複屈折、結晶化度、結晶配向度および非晶配向度の変化から検討した結果、次の諸点が明かになった。

(1) 収縮率と処理温度の **Arrhenius** 型プロットでは 75, 110 および 190°C に屈曲点が認められる。一方複屈折、結晶化度、結晶配向度、非晶配向度と処理温度 (絶対温度) の逆数のプロットには 50, 70, 110 および 180°C に屈曲点が存在し、収縮率という巨視的量和複屈折、結晶化度、結晶配向度、非晶配向度という微視的量の間により相関がある。

(2) 50°C は微量な水分の吸湿にともなう前駆的なガラス転移温度で、吸湿した非晶部分において非晶分子鎖の配向緩和がまじまる温度であり、50~75°C 領域の収縮は吸湿した非晶分子鎖の配向緩和に帰せられる。

(3) 75°C 付近の屈曲点はバルク ポリマについてディラトメータで測定したガラス転移温度ともほぼ一致することから、この屈曲点が本来のガラス転移温度とみなされる。75~110°C 領域の収縮は非晶分子鎖の配向緩和と **folding type** の結晶化にともなう非晶分子鎖の緊張収縮に帰せられよう。

(4) 110°C の屈曲点は α_1 分散 (**crystal grain boundary relaxation**) に相当し、110~190°C 領域の収縮は主として **folding type** の結晶化にともなう非晶分子鎖の緊張収縮によるものと考えられる。

(5) 190°C の屈曲点は α_2 分散 (**crystal disordering relaxation**) に相当し、不完全結晶部分の融解と分子鎖の再配列がはじまる温度で、190~235°C 領域の収縮は部分融解と分子鎖の再配列に起因する非晶分子鎖のランダム配向化によるものと考えられる。また 235°C は融点である。

文 献

- 1) 川口, 藤本; 繊維誌, **26**, No. 9, 61 (1973)
- 2) T. Ōta, M. Yamashita, O. Yoshizaki, and E. Nagai; J. Polymer Sci., A-2, **4**, 959 (1966)
- 3) 川口, 島田, 藤本; 繊維誌, **29**, No. 9, 68 (1973)
- 4) 岡島; 繊維誌, **22**, 14 (1966), 同, **22**, 17 (1966)
- 5) 高分子学会編; 高分子工学講座, **6**, 247 (1966)
- 6) S. Nomura, H. Kawai, I. Kimura, and M. Kagiya; J. Polymer Sci., A-2, **8**, 383 (1970)

7) 上田, 溫品; 高化, **21**, 337 (1964)

8) 三石, 池田; 高化, **23**, 319 (1966)

9) N. Saito, K. Okano, S. Iwayanagi, and T. Hideshima
; In Solid State Physics (H. Ehrenreich, F. Seitz,

and D. Turnbull, eds.), Vol. 14, Academic Press,
New York, 1963, p. 458.

10) K. Tajiri, Y. Fujii, M. Aida, and H. Kawai ; J.
Macromol. Sci.-Phys., **B4**, 1 (1970)