ナイロン66フィルムの延伸，熱処理過程 における無定形領域の微細構造変化

旭化成工業 繊維加工研究所 上 出 健 二 (会員)

〃 真 鍋 征 一 (会員)

〃 原 正 勝

〃 中 山 暢 三

Change in Fine Structure in Amorphous Region of Nylon 66 Film with Stretching and Annealing.

Kenji Kamide, Sei-ichi Manabe, Masakatsu Hara, Chozo Nakayama,

Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

Hacchonawate 11-7, Takatsuki-shi, Osaka.

Abstract

By using the method proposed in the previous papers, the detailed fine structure in amorphous region of nylon 66 film and filament is disclosed from their dynamic loss tangent ($\tan \delta$)-temperature (T) curve. In annealing process, the elastic modulus fraction f_e decreases and heterogeneity index of amorphous region n_i increases monotonously with an increase in annealing temperature T_a for the unoriented film. In the annealing process of wet state, the f_e related to α_2 absorption, observed at 30°C (for 110 Hz), decreases more abruptly than that of α_1 absorption observed at 120°C (for 110 Hz). On the contrary, in the annealing process of dry state, the f_e related to α_1 decreases more abruptly than α_2 . With an increase in stretching ratio, the f_e of the stretched film and filament decrease and their n_i increase monotonously. These tendencies of f_e and n_i during annealing and stretching are not limited to nylon 66, but have a general characters for another fiber-forming polymers, such as polyacrylonitrile, polyethyleneterephthalate, polypropylene and polyvinylalcohol.

Both f_e and n_i - T_a curves of the stretched film show minimum when the film is annealed in dry state for a fixed time of period and n_i increases nonotonously with T_a when the film is annealed in wet state. The complicated T_a dependence of f_e and n_i can be explained in terms of disorientation of oriented polymeric chains in the annealing process.

A new peak in $\tan \delta$ - T curve is observed at ca. 90°C (for 110 Hz) for the samples annealed in dry state at $T_a=200^\circ\text{C}$. This peak is closely connected to the amorphous state produced during the annealing process. Several peaks are observed in the main dispersion region of $\tan \delta$ - T curve, corresponding to the annealing in dry or wet state and adsorption of water and these can reasonably be resolved by the theory in the view of heterogenities of the packing states of polymeric chains in amorphous region.

(Received August 9, 1977)

摘 要

目 的 熱処理，延伸，延伸後熱処理に伴う微細構造の変化を，力学的損失正接-温度曲線 ($\tan \delta$ - T 曲線) を用いて明らかにする。

方 法 無配向フィルムおよび延伸フィルムを種々の熱処理温度 T_a ，熱処理時間 t_a で自由端熱処理する (湿熱処理条件; T_a ， t_a)。

=40~140°C, $t_a=5\sim 120$ min, 乾熱処理条件; $T_a=50\sim 220^\circ\text{C}$, $t_a=5\sim 60$ min). 上記フィルムおよび繊維の $\tan \delta$ - T 曲線を測定し, 著者らの解析法をこの曲線に適用して無定形領域内部の微細構造を定量的に評価する.

結果 (1) 無配向フィルムを熱処理する際, T_a が上昇すると 120°C(110Hz) 付近の吸収 (α_1 吸収), 30°C 付近の吸収 (α_2 吸収) の弾性率分率 f_e は減少し, 不均一度指数 n_i は増加する. 湿熱処理では α_2 吸収の f_e が, 乾熱処理では α_1 吸収の f_e が顕著に減少する. これらの変化は熱処理の初期において著しい. (2) $T_a=200^\circ\text{C}$ の乾熱処理で α_2' 吸収 (水分率 0% の時, 90°C 付近に存在する吸収) が出現する. 湿熱処理では α_1 吸収が α_2' 吸収にくらべて相対的に大きくなる. (3) 延伸に伴いフィルムおよび繊維の無定形領域内部の分子鎖の充填状態はより密になり, その充填状態の不均一さは増大する. (4) T_a を変動させて延伸フィルムを乾熱処理すると $T_a=160^\circ\text{C}$ で f_e , n_i は最小値を示し, 湿熱処理すると n_i は T_a とともに単調に増加し, $T_a=120^\circ\text{C}$ で α_2 吸収の f_e のみが極大値を示す. (昭和52年8月9日受理)

1. 緒言

繊維の無定形領域の微細構造は染色性・吸湿性と密接に関係している. この微細構造を定量的に評価することは実用上からも重要である. 既報^{1~4)}において著者らは分子鎖の充填度分布関数 $F(n)$ の概念を新しく導入し, これを利用して繊維を含めた結晶性高分子の無定形領域の微細構造を定量的に表現する方法を提案した. なお $F(n)$ は力学的損失正接 ($\tan \delta$)-温度 (T) 曲線, および見掛けの活性化エネルギー ΔH_a の両者の実測値より定められる. この方法をポリアクリロニトリル (PAN) に適用し, その無定形領域の微細構造分布を染色性や延伸, 熱処理過程と関連させて明らかにした^{5~7)}. またナイロン66(N66)仮加工前の繊維 (原糸) の無定形領域内部の分子鎖の充填状態の不均一さを不均一度指数 n_i で評価した⁸⁾. その結果, N66 原糸の n_i (約3.3) は製糸条件によって変動するがアクリル繊維原糸 ($n_i \approx 2.5$), ポリエステル繊維原糸 ($n_i \approx 3.0$) に比べて大きい.

N66 の分子鎖間には van der Waals 結合のほかにアミド基間に働く水素結合が混在する. このために, 分子鎖の充填状態の不均一さ, 従って n_i が大きくなると解釈できる. 水素結合密度の高い領域では分子鎖は密に充填し, van der Waals 結合のみの領域では分子鎖は比較的粗に充填する.

本研究では, (1)無配向フィルムの熱処理, 延伸および延伸・熱処理に伴う微細構造の変化, および(2)延伸フィルムと繊維の微細構造の差を, 主として $\tan \delta$ - T 曲線を利用して明らかにする.

2. 理論

緩和時間 τ の温度依存性がアレニウス式で近似されるとき (ΔH_a が温度に依存せず一定のとき) の $\tan \delta$ - T 曲線の解析理論⁹⁾を示す.

図1に実測の $\tan \delta$ - T 曲線の典型的な3種の形を示す. 図1(a)には1個の $\tan \delta$ のピークを中心に広い温度範囲で $\tan \delta$ - T 曲線が実測されている場合を示す. T_1 , T_2 は, $\tan \delta$ - T 曲線を図中破線のように外挿したときのそれぞれ低温側および高温側で $\tan \delta=0$ となる温度(K)である. $T_{\max}$ はピーク温度(K), $(\tan \delta)_{\max}$ はピーク値, $\Delta T_{1/2}$ は $\tan \delta$ - T 曲線の半価幅である. 図

図1 $\tan \delta$ - T 曲線の実測例でみられる典型的な3種の形:

(a); 1個の $\tan \delta$ のピークを中心に広い温度範囲で測定されている $\tan \delta$ - T 曲線, (b); $T_{\max}$ あるいは $T_{\max}$ よりわずかに高温まで測定されている $\tan \delta$ - T 曲線, (c); ΔH_a の異なる2種の吸収 (吸収1および吸収2) の $T_{\max}$ の差が小さいときの $\tan \delta$ - T 曲線. 図中破線はデータの外挿線を意味する. T_1 , T_2 は $\tan \delta=0$ となるときの温度(K) (外挿値), $(\tan \delta)_{\max}$: $\tan \delta$ のピーク値, $T_{\max}$: ピーク温度(K), $\Delta T_{1/2}$: $\tan \delta$ - T 曲線の半価幅(K), 添字 1, 2 は吸収1, 吸収2をそれぞれ意味する.

1(b)には1個のピークについて $T_{\max}$, あるいは $T_{\max}$ よりわずかに高温まで実測されている場合を示す. 図1(c)には ΔH_a が相互に異なる2種の吸収 (吸収1および吸収2) の $T_{\max}(T_{\max,1}$ および $T_{\max,2})$ の差が小さく両吸収が混在する場合を示す. $(\tan \delta)_{\max,1}$ および $(\tan \delta)_{\max,2}$ はそれぞれ吸収1と2の $(\tan \delta)_{\max}$ である. 図1の各場合の解析理論を以下にまとめて示す. なお解析理論の詳細は別報⁹⁾に示された.

2.1 1個のピークを含む広い範囲の $\tan \delta$ - T 曲線が測定可能な場合 (図1(a)の場合)

τ がアレニウス式で与えられること, およびある注目する微小要素⁴⁾ の $T_{\max}$ (すなわち $T_{\max}'$) は $\tan \delta$ - T 曲線上では T に相当することを考慮すれば, 分子鎖の充填度 n はその定義より(1)式で与えられる.

$$n = (T - T_{\max}) T_{\max} / (\Delta T_{1/2})_R, m \cdot T \dots \dots \dots (1)$$

ここで, $(\Delta T_{1/2})_R, m$ は $T_{\max}' = T_{\max}$ の要素の $(\Delta T_{1/2})_R$, $(\Delta T_{1/2})_R$ は Rouse 理論を適用して計算される $\tan \delta$ - T 曲線の半価幅である. $F(n)$ はその定義より(2)式で示される.

$$F(n) = (T^2 / T_{\max}) (1 / (\tan \delta)_{\max, R}) \{ \tan \delta / T + T \int_{T_1}^T (\tan \delta / T^2) dT + [T (\ln T_1 - \ln T) / (\ln T_2 - \ln T_1)] \int_{T_1}^{T_2} (\tan \delta / T^2) dT \} \dots \dots \dots (2)$$

一方(3)式が近似的に成立する.

$$(\Delta T_{1/2})_R, m / \Delta T_{1/2} (S) = (5/3) (\tan \delta)_{\max, R} + 1.5 \dots \dots \dots (3)$$

$F(n)$ の規格条件および(3)式から、(4)式が導出される。

$$(\tan \delta)_{\max, R} = (-9 + \sqrt{81 + 240A_2})/20 \quad \cdots \cdots (4)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで, } A_2 = & (T_{\max}/\Delta T_{1/2(S)}) \int_{T_1}^{T_2} \{\tan \delta/T + \\ & T \int_{T_1}^{T_2} (\tan \delta/T^3) dT + [T(\ln T_1 - \ln T_2) / (\ln T_2 \\ & - \ln T_1)] \int_{T_1}^{T_2} (\tan \delta/T^3) dT\} dT \quad \cdots \cdots (5) \end{aligned}$$

$$\Delta T_{1/2(S)} = 5.24 \times 10^{-2} T_{\max}^2 / \Delta H_a \quad \cdots \cdots (6)$$

弾性率分率 f_e は(7)式で与えられる。

$$\begin{aligned} f_e = & 74.4(\tan \delta)_{\max, R} / \{9.07 / ((\tan \delta)_{\max, R} \\ & + 0.244) - 7.37\} + 74.4(\tan \delta)_{\max, R} \quad \cdots \cdots (7) \end{aligned}$$

n_t はその定義より(8)式で与えられる。

$$n_t = (\tan \delta)_{\max, R} / (\tan \delta)_{\max} \quad \cdots \cdots (8)$$

まず $T_{\max}$ と ΔH_a の実測値を(6)式に代入して $\Delta T_{1/2(S)}$ を計算する。 $\Delta T_{1/2(S)}$, $T_{\max}$, および $\tan \delta$ - T 曲線の値を(5)式に代入して算出した A_2 を(4)式に代入して $(\tan \delta)_{\max, R}$ を計算する。 $(\tan \delta)_{\max, R}$ を(7), (8)式に代入すれば f_e , n_t が算出される。(6)式の $\Delta T_{1/2(S)}$ と $(\tan \delta)_{\max, R}$ とを(3)式に代入して $(\Delta T_{1/2})_{R, m}$ を定める。この $(\Delta T_{1/2})_{R, m}$ と $T_{\max}$ の値を(1)式に代入すると、 n と T の関係式が定まる。

いま T をある値に設定すれば、この T に対応する n は(1)式で計算される。(2)式に T の設定値, $(\tan \delta)_{\max}$, R , $T_{\max}$, T_2 , T_1 , および $\tan \delta$ - T 曲線の実測値を代入して、 $F(n)$ が計算される。

2.2 $T_{\max}$ より高温側の $\tan \delta$ が測定不能な場合 (図1(b)の場合)

動的弾性率 E' が $T_{\max}$ より高温で著しく小さくなるときには、 $T_{\max}$ より高温側の $\tan \delta$ の測定が困難な場合が多い。また $T_{\max}$ より高温になると熱分解が起ったり、あるいは微細構造が著しく変化するときなどは、この例に当てはまる。

$\tan \delta$ - T 曲線より $T_{\max}$, $(\tan \delta)_{\max}$, $\Delta T_{1/2}$ を読み取る。実測の ΔH_a と $T_{\max}$ を(6)式に代入して $\Delta T_{1/2(S)}$ を算出する。 $\Delta T_{1/2(S)}$, $(\tan \delta)_{\max}$, $\Delta T_{1/2}$ を(9)式に代入して A_2 を求める。

$$A_2 = (\tan \delta)_{\max} \Delta T_{1/2} / \Delta T_{1/2(S)} \quad \cdots \cdots (9)$$

A_2 を(4)式に代入して算出した $(\tan \delta)_{\max, R}$ を(7)および(8)式に代入してそれぞれ f_e と n_t を求める。既報⁴⁾で示したように f_e は注目する吸収に寄与する領域量の弾性率分率に等しい。 n_t は無定形領域内部の分子鎖の充填状態の不均一度の目安であり $F(n)$ の半価幅に近似的に等しいことが実験的に確かめられている(ただし厳密には $F(n)$ の分布の幅(例えば標準偏差)が不均一度の目安である)。

2.3 ΔH_a が相互に異なる2個の吸収の $T_{\max}$ の差が小さい場合 (図1(c)の場合)

この場合には $F(n)$ を厳密には定められない。そこ

図2 図1(c)の場合の $\tan \delta$ - T 曲線の分割法を示す模式図：
 T_a は $(T_a - T_{\max, 2}) / (T_{\max, 1} - T_a) = (\tan \delta)_{\max, 2} / (\tan \delta)_{\max, 1}$ を満足する温度、点Aは座標 $(T_a, \tan \delta/2)$ の点

でそれぞれの吸収の f_e と n_t とを評価する。既報⁹⁾で示した $\tan \delta$ - T 曲線の分割の模式図を図2に示す。高温側の吸収 (α_1 吸収) および低温側の吸収 (α_2 吸収) の $(\tan \delta)_{\max}$ としては実測のピーク値(図中点1および2の $\tan \delta$ 値), $(\tan \delta)_{\max, 1}$ と $(\tan \delta)_{\max, 2}$ をそれぞれ採用する。それぞれの吸収のピーク温度を $T_{\max, 1}$, $T_{\max, 2}$ として、 $(T_a - T_{\max, 2}) / (T_{\max, 1} - T_a) = (\tan \delta)_{\max, 2} / (\tan \delta)_{\max, 1}$ を満足する温度 T_a を定める。 T_a における $\tan \delta$ の1/2の値の点 $(T_a, \tan \delta/2)$, すなわち図中A点を定める。点1, Aおよび $T_{\max, 2}$ を通る滑らかな線と、点2, Aおよび $T_{\max, 1}$ を通る滑らかな曲線を描き、半価幅 $\Delta T_{1/2, 1}$ と $\Delta T_{1/2, 2}$ を定める。それぞれの吸収の ΔH_a , $(\tan \delta)_{\max}$, と $\Delta T_{1/2}$ とから2.2の場合と同様に、(4), (7)~(9)式から f_e と n_t とを算出する。

3. 実験

3.1 試料調製

既報⁹⁾で用いたN66(末端 NH_2 基: 52 meq/kg, 末端 COOH 基: 70 meq/kg, 粘度平均分子量 M_v : 1.8×10^4) 未分別物を原料とした。このN66のチップを既報⁹⁾と同様に加圧溶融成型して厚さ約 250 μm のフィルム(未処理フィルム)を得た。フィルム面に平行および垂直にX線を入射して得られた回折写真および偏光顕微鏡観察より、フィルム内部の分子鎖はほとんど無配向状態にあることを確認した。未処理フィルムを自家製の延伸器¹⁰⁾を用いて温度 100~180°C, 延伸倍数 2.2~2.8倍, 延伸速度 200%/min で熱水中および綿実油中で延伸した。油中での延伸後、フィルム表面の油をアセトンで除去した。得られた延伸フィルムに付着した水およびアセトンを濾紙で拭取り、その後延伸フィルムを 20°C で 48hr 以上真空 (1×10^{-2} mmHg) 乾燥した。

また上記のN66チップを用い著者ら¹¹⁾が試作した小型溶融紡糸機を利用して、紡口温度 265°C で巻取温度 20°C, 吐出線速度 50m/min, 巻取線速度 60m/min の条件で紡糸して、約10dの未延伸糸を得た。この未延伸糸を上記の延伸器を用いて 25°C で1.6~3.0倍延伸した。

3.2 熱処理

A. 湿熱処理

未処理フィルムをステンレス製オートクレーブ（内容積 200ml）中で水とともに 2min 以内で所定の熱処理温度 T_s (40~140°C) に加熱する（自由端）。所定時間 t_s (5~120min) 熱処理後、20°C の水中に投入して急冷後の試料を 20°C で 48hr 以上真空 (1×10^{-2} mm Hg) 乾燥した。

B. 乾熱処理

窒素ガス雰囲気中で自由端で所定温度 ($T_s=50 \sim 220$ °C), 所定時間 ($t_s=5 \sim 60$ min) フィルムを熱処理した。

3.3 測定

動的粘弾性温度特性を東洋ボールドウィン社製 Rheovibron DDV-II BおよびII Cで測定した（測定周波数 110Hz, 昇温速度 1°C/min, 繊維の場合は空气中, およびフィルムの場合は乾燥空气中）。試料の水分率の調整についての記載がない場合には, 測定前に試料をあらかじめ 20°C, 60% RH の雰囲気下に 1 週間以上静置して, 試料の水分率を調整した。精密天秤を利用して試料の乾燥重量 (150°C 30min 乾燥空气中で熱処理後直ちに重量測定して得た値) W_0 と, 水分収着後の試料重量 W とを測定し, これらを(10)式に代入して試料の水分率 M (%) を決定した。

$$M = [(W - W_0) / W_0] \times 100 \quad (10)$$

結晶の大きさ l , 結晶配向度 OA (%) および結晶化度を理学電機製 X 線回折装置 RU-200P/L で評価した。 l (Å) は Scherrer の式(11)式に (100) 面および (010), (110) 面の回折強度の半幅 β (rad) を代入して算出された。

$$l = \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (11)$$

ここで, λ は波長（この場合, 1.543 Å）で θ は回折角である。 OA は (100) 面の回折強度の方位角方向の半幅 H (度) を測定し, (12) 式より定められた。

$$OA = 100(180 - H) / 180 \quad (12)$$

結晶化度については, 熱処理に伴う変動のみを, 赤道線上の回折強度から定性的に評価した。

4. 結果および考察

4.1 無配向フィルムの熱処理に伴う微細構造変化

図 3 に M を異にする無配向の未処理フィルムの $\tan \delta - T$ 曲線を示す。図中の数字は試料の M (%) である。140°C 以上ではこれらの試料の M は 0% である。したがって 140°C 以上の温度でのこれらの試料の $\tan \delta$ の値は $M=0\%$ のときの値に等しい。既報⁹⁾ で明らかにしたように $M=0\%$ のときの温度 120°C に位置する吸収 (α_1 吸収) は無定形領域内部の高分子主鎖のミクロブラウン運動に原因して発現する。 $M=10\%$ のときに 10°C に位

図 3 水分率 (M) を異にする未処理フィルムの $\tan \delta - T$ 曲線 (110Hz):
図中の数字は試料の水分率 M (%)

置する吸収 (α_2 吸収) は水分子が収着した無定形領域内部のミクロブラウン運動に原因して発現する。

$M=4.2\%$ のとき, α_1 と α_2 吸収の両者が同時に観察される。 $M > 5\%$ になると α_1 と α_2 吸収とは分離することなく 1 個の吸収として観察される。詳しくみると, $8\% > M > 5\%$ の範囲では, M の増大に伴い $T_{\max}$ は低温側へ移動し, 最終的には $M=8\%$ においてある漸近値 (10°C) に近づく。

試料が吸湿する際には, 分子鎖の充填状態の疎な無定形領域内部に水分子が選択的に収着される。このために, 絶乾試料 ($M=0\%$) における α_1 吸収の $T_{\max}$ よりも低温側の $\tan \delta$ を与える成分の吸収は低温側へ移動して α_1 吸収と分離した吸収となる。これが $M=4.2\%$ 試料の α_2 吸収の発現の理由である⁹⁾。

α_2 吸収の $T_{\max}$ および $(\tan \delta)_{\max}$ は M に依存して変動する。 $\tan \delta - T$ 曲線の測定過程に M は減少する。したがって, α_2 吸収の $\tan \delta - T$ 曲線を 2.3 の方法で解析して得られる f_e と n_i の絶対値については, 厳密に言えば, それらが持つ前述の物理的意味をそのまま反映した値ではない。しかし, 2.3 の方法で採用される値 ($(\tan \delta)_{\max}$, $T_{\max}$, $\Delta T_{1/2}$) は, 主として $T_{\max}$ より低温側の $\tan \delta - T$ 曲線から評価される。すなわちこれらの値は M の変動の小さい温度域から評価される。したがって, 試料間で認められる f_e と n_i の相対的な変動については, 前述の物理的意味をそのまま反映すると近似できる。

α_1 吸収については, 測定過程での M の変動は無視できる ($M \approx 0$)。したがって, f_e と n_i の絶対値は前述の物理的意味をそのまま反映する。

図 4 に T_s を異にする湿熱処理試料の $\tan \delta - T$ 曲線を示す ($t_s=30$ min)。図中の数字は T_s (°C) である。なお, 20°C, 60% RH におけるそれぞれの試料の平衡水分率 M (この M の値は $\tan \delta - T$ 曲線の測定開始時の

図4 熱処理温度 (T_a) を異にする湿熱処理試料の $\tan \delta$ - T 曲線 (110Hz) :
熱処理時間 t_a は 30min

M に等しい) は、未処理フィルムでは4.14%, $T_a=80^\circ\text{C}$ の試料では4.06%, $T_a=100^\circ\text{C}$ の試料では 4.04%, $T_a=120^\circ\text{C}$ の試料では 3.51%である。図4 から明らかなように T_a の上昇に伴って α_1 と α_2 吸収の両者の $(\tan \delta)_{\max}$ は減少する。未処理フィルム (実線) では、 α_2 吸収の $\tan \delta$ のピーク値 $(\tan \delta)_{\max, 2}$ は α_1 吸収のそれ $(\tan \delta)_{\max, 1}$ よりも大きく、 $T_a=120^\circ\text{C}$ の試料 (点線) では逆に α_1 吸収の方が大きい。両者の M の差は0.63% にすぎない。すなわち両者の $\tan \delta$ - T 曲線の差は単なる M の差では説明できない。むしろ、微細構造の差に原因する。 $T_a=120^\circ$ の湿熱処理物では α_1 吸収は高温側へ約 15°C 移動し、 α_1 と α_2 の両吸収は熱処理前にくらべてより明瞭に分離する。

図5 T_a を異にする乾熱処理試料の $\tan \delta$ - T 曲線 (110Hz) :
 $t_a=30\text{ min}$

図5に T_a を異にする乾熱処理試料の $\tan \delta$ - T 曲線を示す ($t_a=30\text{min}$)。図中の数字は $T_a(^{\circ}\text{C})$ である。なお、未処理フィルム、 $T_a=140^\circ\text{C}$, 160°C , 180°C 熱処理試料の 20°C , $60\% \text{RH}$ における M はそれぞれ4.14%, 3.40%, 3.27%, 3.52%である。 T_a の上昇に伴い $(\tan \delta)_{\max, 1}$ は減少し、 $(\tan \delta)_{\max, 2}$ は $T_a \leq 160^\circ\text{C}$ では減

少するが、 $T_a > 160^\circ\text{C}$ では T_a に依存しない。 $T_a \leq 180^\circ\text{C}$ の乾熱処理では常に $(\tan \delta)_{\max, 2} > (\tan \delta)_{\max, 1}$ である。

図4, 5 および類似の $\tan \delta$ - T 曲線を図2のように分割し、2.3で示した方法を利用して f_e , n_t を決定した。ただしこの際 α_1 , α_2 吸収の ΔH_a としてはそれぞれ55および $42\text{kcal/mol}^{(9)}$ を採用した。厳密には ΔH_a は M に依存するが、ここでは M 依存性を無視した。

図6 弾性率分率 (f_e), 不均一度指数 (n_t) の T_a 依存性 ($t_a=30\text{ min}$) :

上図は湿熱処理, 下図は乾熱処理の結果を示す。黒丸: α_1 吸収の $f_e (\equiv f_{e, 1})$, 白丸: α_1 吸収の $n_t (\equiv n_{t, 1})$, 黒三角: α_2 吸収の $f_e (\equiv f_{e, 2})$, 白三角: α_2 吸収の $n_t (\equiv n_{t, 2})$

図6に f_e , n_t の T_a 依存性を示す ($t_a=30\text{min}$)。上図は湿熱処理を下図は乾熱処理を示す。黒丸と白丸はそれぞれ α_1 吸収の $f_e (f_{e, 1})$ および $n_t (n_{t, 1})$ を、黒三角と白三角とはそれぞれ α_2 吸収の $f_e (f_{e, 2})$ および $n_t (n_{t, 2})$ を意味する。湿熱および乾熱処理のいずれの場合も T_a が上昇すると $n_{t, 1}$ と $n_{t, 2}$ とは増大し、 $f_{e, 1}$ および $f_{e, 2}$ は減少する。いいかえると、熱処理温度が高いほど無定形領域の不均一度は増し、この領域の弾性率分率は低下する。特に $n_{t, 2}$ の T_a 依存性は大きい。湿熱処理に伴う $f_{e, 2}$ の減少量は $f_{e, 1}$ のそれよりも大きい、乾熱処理では逆に $f_{e, 1}$ の減少量が多い。

図7に f_e , n_t の t_a 依存性を示す。図7(a)は湿熱 100°C 処理, 図7(b)は乾熱 180°C 処理についての結果である。黒丸と白丸とはそれぞれ $f_{e, 1}$ および $n_{t, 1}$ を、黒三角と白三角とはそれぞれ $f_{e, 2}$ および $n_{t, 2}$ を意味する。図7から明らかなように、 $f_{e, 1}$, $f_{e, 2}$, $n_{t, 1}$, $n_{t, 2}$ は熱処理の初期において著しく変動する。すなわち、 n_t は湿熱処理によって急激に増加し、以後は徐々に減少する。乾熱処理の場合には n_t は徐々に増加する。 f_e は熱処理時間の経過とともに減少する。

図7 f_e , n_t の t_a 依存性:
 (a); 湿熱 100°C 処理, (b); 乾熱 180°C 処理

図8 $f_{e,2}$ の水分率 M 依存性:
 M は 20°C, 60% RH における平衡水分率, 黒丸は湿熱処理, 白丸は乾熱処理, 2重丸は未処理フィルム

図8に $t_a=30$ min で T_a を変化させて得た熱処理試料の $f_{e,2}$ を 20°C, 60% RH における試料の水分率 M に対してプロットした。黒丸は湿熱処理, 白丸は乾熱処理で得られた試料の値を, 2重丸は未処理試料の値を示す。湿熱および乾熱処理試料で M の大きい試料では $f_{e,2}$ も大きい。同一の M の値で比較すると, 乾熱処理試料の $f_{e,2}$ の方が湿熱処理試料のそれよりも大きい。弾性率 f_e は, その定義より注目する吸収 (図8では α_2 吸収) に寄与する弾性率の全弾性率 (この場合は α_1 , α_2 吸収と, 例えば結晶吸収のように α_1 吸収より高測側に位置する吸収とに寄与する弾性率の和) に占める分率に等しい。したがって, 同一の M で両熱処理試料の $f_{e,2}$ を比較したときに認められる大きな差から, 乾熱処理試料では湿熱処理試料にくらべて, (1) α_2 吸収に寄与する領域 (領域II) 量 (すなわち水分が収着した無定形領域量) が大きいのか, (2) 単位領域量当りの α_2 吸収へ寄与する

弾性率が大きいのか, (3) α_1 吸収およびそれより高温の吸収に寄与する弾性率が小さいのか, の場合が推察される。

上述の湿熱と乾熱処理との差をさらに明らかにするために, 湿熱と乾熱処理とを繰返へし与えた場合の $\tan \delta - T$ 曲線の変化を検討した。図9(a)に $T_a=120^\circ\text{C}$, $t_a=30$ min の湿熱処理試料 (20°C, 60% RH の $M=1.39\%$, 黒丸) と, この試料をさらに 200°C 5min 乾熱処理した試料 ($M=0\%$, 白丸) との $\tan \delta - T$ 曲線を示す。図9(b)には $T_a=180^\circ\text{C}$, $t_a=30$ min 乾熱処理試料 ($M=1.11\%$, 黒丸) と, この試料をさらに 200°C, 5min 乾熱処理した試料 ($M=0\%$, 白丸) と, 白丸の試料を 100°C, 10min 湿熱処理した試料 ($M=1.0\%$, 黒3角) の $\tan \delta - T$ 曲線を示す。図9(a)から明らかなように, 湿熱処理試料では 91°C と 120°C (α_1 吸収) とに2個の吸収が存在するが, 乾熱処理試料では 91°C の吸収のみが顕著に観察される。逆に, 図9(b)に示すように湿熱処理によって α_1 吸収が顕著に出現する。91°C に位置する吸収に関する報告例はない。しかし図9(a), (b)から明らかなように $M=0\%$ の乾熱処理試料には 91°C の吸収が明瞭に認められる (特に図9(a)の白丸)。 $M=0\%$ のときの α_1 吸収の $T_{\max}$ は約 120°C である。 α_1 吸収とこの吸収の $T_{\max}$ との差は約 30°C もある。それ故, $T_{\max}=91^\circ\text{C}$ の吸収は α_1 吸収および $M \neq 0$ のときにのみ現われる α_2 吸収のいずれにも同定できない。そこでこの吸収を仮りに α_2' 吸収と名付ける。

今 α_1 吸収を与える領域を領域I, α_2' 吸収を与える領域を領域II' とすると図9(a), (b)に認められる α_1 , α_2' 吸収の $(\tan \delta)_{\max}$ の熱処理に伴う変動は以下のように言い換えることができる。すなわち, $T_a=200^\circ\text{C}$ の乾熱処理により領域Iは減少し領域II' が出現

図9 湿熱と乾熱処理を繰返し与えた試料の $\tan \delta$ - T 曲線(110Hz) :

(a) ; 黒丸は $T_a = 120^\circ\text{C}$, $t_a = 30 \text{ min}$ の湿熱処理試料 (20°C , 60% RH の条件下で1日放置したときの $M = 1.39\%$), 白丸は黒丸の試料を 200°C , 5 min 乾熱処理後 20°C に急冷した試料 (20°C , 0% RH に1時間放置したときの $M = 0\%$), (b) ; 黒丸は $T_a = 180^\circ\text{C}$, $t_a = 30 \text{ min}$ 乾熱処理料 (20°C , 60% RH の条件下で1日放置したときの $M = 1.11\%$), 白丸は黒丸の試料を 200°C 5 min 乾熱処理後 20°C へ急冷した試料 (12°C , 0% RH に1hr 放置したときの $M = 0\%$), 黒3角は白丸の試料を 100°C , 10 min 湿熱処理した試料 (20°C , 60% RH の条件下で1日放置したときの $M = 1.0\%$). () 内の値は測定直前の M の値である

する。湿熱処理では領域II' に比べて領域I が相対的に大きくなる。また前述の湿熱と乾熱処理試料の $f_{e,2}$ の差は、領域I と領域II' とへ同一量の水分が収着した場合、領域I から領域II' への転移に比べて領域II' から領域IIへの転移の方が、量的にはより多いために生じたものと解釈できる。この解釈は前述の(1)の場合に対応する。

4.2 延伸に伴う微細構造変化

図10 未処理(無配向)フィルムおよび延伸フィルムの $\tan \delta$ - T 曲線(110Hz) :

図中の数字は延伸倍率(倍), 延伸条件: 180°C 綿実油中で延伸速度 200%/min

未処理フィルム(図4参照)を 180°C の綿実油中で延伸速度 200%/min で2.2および2.8倍まで延伸した。これらの延伸フィルムの $\tan \delta$ - T 曲線を未処理フィルムのそれとともに図10に示す。なお、 $\tan \delta$ - T 曲線の測定の際、正弦ひずみは試料の延伸方向と同一方向に与えられた。図中の数字は延伸倍率である。 20°C 60% RH のときの M の値は未処理フィルムでは 4.14%, 2.2倍延

伸試料では 3.68%, 2.8倍延伸試料では 3.30%である。延伸倍率の増大に伴って、 α_1 吸収の $(\tan \delta)_{\max}$ はわずかに減少し、その温度位置 $T_{\max}$ は高温側へ移動する。 α_2 吸収の $(\tan \delta)_{\max}$ は延伸倍率が大きくなると α_1 吸収に比較してより顕著に減少し、その $T_{\max}$ は高温側へ移動する。一方、(100) 面の回折より定めた結晶の大きさは、未処理フィルムでは21A, 2.8倍延伸試料では59Aへ、その結晶の配向度は85.8%へ、それぞれ延伸に伴って増加する。図10および類似のデータを2.3で示した方法で解析した結果を図11に示す。図中黒丸、白

図11 f_e , n_i の延伸倍率依存性 :

黒丸 ; $f_{e,1}$, 白丸 ; $n_{i,1}$, 黒3角 ; $f_{e,2}$, 白3角 ; $n_{i,2}$

丸はそれぞれ $f_{e,1}$ および $n_{i,1}$ を、黒3角および白3角はそれぞれ $f_{e,2}$ および $n_{i,2}$ を意味する。延伸倍率が増大すると $f_{e,1}$ と $f_{e,2}$ は(特に $f_{e,2}$) 減少し、 $n_{i,1}$ と $n_{i,2}$ (特に $n_{i,1}$) は増加する。すなわち、延伸に伴って無定形領域内部の分子鎖の充填状態はより密になり、その結果その充填状態の不均一さは増加する。充填状態の疎密が水素結合の疎密に対応するならば分子鎖の

配向に伴って分子間水素結合の密度が特に大きな方向へ幅広く分布すると推察される。

延伸温度の影響は、後述の延伸試料の熱処理の際の T_a の影響の場合と定性的には一致する。例えば延伸温度が高くなると、結晶の大きさ l が増加し、配向度 OA が減少し、 $f_{e,1}$, $f_{e,2}$, $n_{t,1}$, $n_{t,2}$ は $140 \sim 160^\circ\text{C}$ の延伸温度で最小値をとる。これらの結果は延伸試料の熱処理の際の T_a 依存性と一致する。延伸媒体に水を採用した場合には、延伸温度の微細構造に及ぼす影響は、その温度より $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 高温の綿実油中での延伸温度のそれにほぼ対応する。

4.3 延伸後熱処理に伴う微細構造変化

図12 延伸フィルムを種々の温度で熱処理した際の $\tan \delta$ - T 曲線 (110Hz) :

Original: 180°C の綿実油中で延伸速度 200%/min で2.5倍延伸して得られた熱処理前の試料、図中の数字は T_a ($^\circ\text{C}$), $t_a = 30 \text{ min}$

図12に 180°C の綿実油中で2.5倍延伸して得られた延伸フィルムを自由端で $T_a = 140 \sim 220^\circ\text{C}$, $t_a = 30 \text{ min}$ 乾熱処理したときの $\tan \delta$ - T 曲線を示す。図中の数字は T_a ($^\circ\text{C}$) を意味する。 T_a が上昇すると、 α_1 と α_2 吸収ピーク温度 $T_{\max,1}$, $T_{\max,2}$ の中間の温度領域における $\tan \delta$ 値が増加する。 $T_a = 220^\circ\text{C}$ のとき、 $T_{\max,1}$ と $T_{\max,2}$ の両者が相互に接近する。自由端で $T_a = 80 \sim 140^\circ\text{C}$ の湿熱処理では、このような両吸収の接近は認め

られない (データ省略)。

図12および湿熱処理で得た $\tan \delta$ - T 曲線を2.3の方法で解析して f_e , n_t を決定した。図13に延伸フィルムを湿熱(a), 乾熱(b)処理したときの f_e , n_t の T_a 依存性を示す (自由端, $t_a = 30 \text{ min}$)。黒丸および白丸はそれぞれ $f_{e,1}$, $n_{t,1}$ を, 黒三角と白三角はそれぞれ $f_{e,2}$, $n_{t,2}$ を示す。延伸フィルムを熱処理すると無配向フィルムの場合 (図6参照) と異なり, (1) 乾熱処理では $T_a = 160^\circ\text{C}$ で f_e , n_t に極小値を示す乾熱処理の T_a はほぼ綿実油中での延伸温度に近い, また (2) 湿熱処理では $T_a = 120^\circ\text{C}$ で $f_{e,2}$ のみ極大値を示し, n_t は T_a とともに単調に増加する。一方, 延伸フィルムのX線解析結果によると, T_a が上昇すると l は単調に増大し, OA は単調に減少し, 極大や極小値はない。すなわち熱処理に伴って分子鎖の配向は乱れ, 無配向フィルムの熱処理の場合と同様に結晶は大きくなる。分子鎖の配向の乱れが延伸倍率の減少に対応すると仮定すれば, T_a の上昇は延伸倍率の減少に対応し, 従って T_a の上昇に伴って f_e は増大し, n_t は減少するはずである。無配向試料の熱処理の場合には, T_a が上昇すると f_e は減少し, n_t は増加する (図6参照)。すなわち延伸フィルムの熱処理の際には, f_e , n_t に及ぼす影響が相互に異なる2種の効果 (分子鎖の配向の乱れの効果と無配向試料への熱処理効果) が同時に認められる。このために (1), (2) のような極小値が現われるのであろう。

4.3 N66単繊維の微細構造の延伸倍率依存性

未延伸繊維 (10d) を空気中で, 25°C , 延伸速度 200%/min の条件で1.6~3.0倍延伸した。このようにして得た延伸繊維の $\tan \delta$ - T , 動的弾性率 E' - T , 損失弾性率 E'' - T 曲線を図14に示す。実線は未延伸繊維, 破線は1.6倍, 1点鎖線は2.0倍, 2点鎖線は2.6倍, 点線は3.0倍の延伸繊維を意味する。 M の延伸倍率依存性は無視でき $4.10 \sim 3.90\%$ の範囲内で変動する。延伸倍率の

図13 延伸後熱処理フィルムの f_e , n_t の T_a 依存性 (自由端, $t_a = 30 \text{ min}$) : (a) : 湿熱処理, (b) : 乾熱処理, 黒丸: $f_{e,1}$, 白丸: $n_{t,1}$, 黒三角: $f_{e,2}$, 白三角: $n_{t,2}$

図14 延伸繊維の動的粘弾性温度特性(110Hz): E' : 動的弾性率, E'' : 損失弾性率, 実線は未延伸繊維(約10 d), 破線は1.6倍, 1点鎖線は2.0倍, 2点鎖線は2.6倍, 点線は3.0倍の延伸繊維, 延伸条件: 25°C 空气中, 延伸速度 200%/min

増大に伴い E' は大きくなる。また $\tan \delta - T$ 曲線において, 延伸倍率が大きくなると, α_2 吸収は減少する, 一方このとき $(\tan \delta)_{\max, 1}$ は減少し, $T_{\max, 1}$ も高温側へ移動する。これらの結果はいずれも前述の延伸フィルムの場合の延伸倍率依存性の結果と定性的には同一傾向である。

図14の $\tan \delta - T$ 曲線では α_2 吸収は α_1 吸収に比べて小さい。未延伸繊維の場合を除き α_1 吸収のみに対応する $\tan \delta - T$ 曲線を実測の $\tan \delta - T$ 曲線からほぼ完全に分離できる。ただし未延伸繊維の場合には, $T_{\max}$ より低温側の $\tan \delta - T$ 曲線を, 2.0倍延伸繊維の $\tan \delta - T$ 曲線と同じ形になるように描き, この曲線を α_1 吸収の $\tan \delta - T$ 曲線とした(図中細実線1参照)。このようにして得た α_1 吸収の $\tan \delta - T$ 曲線を2.1の方法で解析し $f_{e, 1}$, $n_{i, 1}$, $F(n)$ を定めた。

図15 延伸繊維の $f_{e, 1}$, $n_{i, 1}$ の延伸倍率依存性: 黒丸: $f_{e, 1}$, 白丸: $n_{i, 1}$

図15に図14およびそれと類似のデータを解析して得た $f_{e, 1}$, $n_{i, 1}$ の延伸倍率依存性を示す。延伸倍率が大きく

図16 α_1 吸収に関する延伸繊維の充填度分布関数 $F(n)$: 図中の数字は延伸倍率(倍), 延伸繊維の本文中(1)式における $T_{\max}$ および(6)式の ΔH_a として未延伸繊維の値を採用した。

なると $f_{e, 1}$ (黒丸) は減少し, $n_{i, 1}$ (白丸) は増加する。この図の結果はややばらつきが多いが図11の延伸フィルムの結果と定性的には一致する。

図16に α_1 吸収に関する分子鎖の充填度分布関数 $F(n)$ を示す。ただし(1)式の $T_{\max}$ には未延伸繊維の $T_{\max}$ を採用して n を定めた。図中の数字は延伸倍率である。この図より延伸倍率の増大とともに分子鎖の充填状態の密な部分が増していることがわかる。フィルムの延伸の場合と類似して, 延伸に伴って無定形領域内部の分子鎖の充填状態はより密になり, その充填状態の不均一さは増大する。

4. 結 言

N66 の仮熱加工前の原糸の無定形領域内部の分子鎖の充填状態の不均一さはポリエステルおよびアクリル繊維に比べて大きい。N66 のフィルムおよび単繊維を採用して, それらの無定形領域の微細構造の詳細を, $\tan \delta - T$ 曲線に関する著者らの解析方法を適用して明らかにした。

その結果, 他の繊維素材高分子(例えばポリアクリロニトリル, ポリエステル, ポリプロピレン, ポリビニルアルコールなど)の場合と同様に, 熱処理により無定形領域の弾性率分率 f_e は減少し, 分子鎖の充填状態の不均一さを示す不均一度指数 n_i は増加する。また延伸に伴い f_e は減少し, n_i は増加する。延伸後の熱処理では(1)分子鎖の配向の乱れに伴う f_e の増加と n_i の減少と, (2)無配向フィルムの熱処理の際に認められる f_e の減少と n_i の増加との両者が同時に起る。そのため熱処理に伴う f_e , n_i の変動は複雑である。分子鎖の配向が同一であれば, 延伸フィルムと延伸繊維とは類似の微細構造を持つ。さらに乾熱処理によって生じる無定形領域の微細構造に特徴的な $\tan \delta$ の吸収が新たに約 90°C

(110Hz) に生じることが明らかになった。

引用文献

- 1) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三; 織機誌, **30**, T45 (1977)
 - 2) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三; 織機誌, **30**, T55 (1977)
 - 3) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三; 織機誌, **30**, T66 (1977)
 - 4) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三, 小林茂子; 織機誌, **30**, T85 (1977)
 - 5) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一; 坂本富男; 織学誌, **33**, T-147 (1977)
 - 6) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一; 織学誌 **33**, T-192 (1977)
 - 7) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一, 坂本富男; 織学誌, **33**, T-199 (1977)
 - 8) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三; 織機誌, **27**, P555 (1974)
 - 9) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一, 原正勝; 織学誌, **33**, T-281 (1977)
 - 10) 上出健二, 稲本義彦, 藤井清; 織学誌, **23**, 86 (1967)
 - 11) 上出健二, 稲本義彦; 織学誌, **23**, 79 (1967)
-