ナイロン66繊維の超分子構造の経時変化

旭化成工業(株) 岩 田 道 隆
" 牧 野 広 行
" 上 出 健 二 (会員)
" 真 鍋 征 一 (会員)

Change in Supramolecular Structure of Nylon 66 Fiber with Time Elapsed

Michitaka Iwata*, Hiroyuki Makino, Kenji Kamide** and Sei-ichi Manabe***

*Fundamental Research Laboratory of Natural & Synthetic Polymers, Asahi Chemical Industry Co.Ltd.

Abstract

An attempt was made to investigate the change in supramolecular structure of nylon 66 fiber with elapse time. A nylon 66 fiber was kept in the room controlled isothermally or in the room without the control under free of tension for about 1000 days.

The change in supramolecular structure of the fiber was evaluated by wide angle X-ray diffraction, interference microscopy and dynamic viscoelastic properties. With an increase in elapse time, the perfection of crystal increased, and the crystal orientation decreased. In the amorphous region, molecular chains were strained, and relaxed at a later time. Moreover at 900 days later, the domain, in which the molecular chains were densely packed, was in the amorphous region. These tendencies were more emphasised in the case of leaving in to room with out thermal control.

(Received July 17, 1995)

(Accepted for Publication November 17, 1995)

適 要

ナイロン66繊維の放置過程における超分子構造、特に結晶および無定型領域内部の分子鎖の凝集構造の経時変化について検討した。ナイロン66繊維は室内および室外に約1000日放置した。その間の超分子構造の変化は広角X線回折、干渉顕微鏡、動的粘弾性によって評価した。

その結果、放置時間の経過に伴ってナイロン66繊維の結晶領域においては、結晶は大きくなり、その完全度も高くなる。また配向度は小さくなる。無定型領域においては、放置時間の経過に伴って、分子鎖はいったん緊張状態になり、その後緩和する。さらに900日を経過すると分子鎖の充填状態の密な部分が新たに出現する。これらの変化は室外放置試料において著しい。

(平成7年7月17日受理)

(平成7年11月17日審査終了)

1. 緒 言

溶融紡糸法を利用して、紡糸、延伸、巻取されたフィラメント原糸の構造安定性は、捲縮付与、染色工程等の原糸の後加工性に大きな影響を与える。特に、ナイロン66 (ポリヘキサメチレンアジパミド) 繊維原糸の場合、引張破断伸度、ヤング率などが経

時的に著しく変化することが、繊維製造現場において経験的に知られている。そのために紡糸巻取後のナイロン66繊維は、通常一定期間調湿された条件下で放縮する。放縮あるいは放置過程での繊維物性の変化は、繊維の超分子構造の変化に原因すると考えられる。

本論文では、室内、または室外に約3年間放置し

** 現在、熊本大学教育学部

*** 現在、福岡女子大学人間環境学部

た場合のナイロン66繊維の超分子構造, 特に結晶および無定型領域内部の分子鎖の凝集構造の経時変化について明らかにすることを試みた。

2. 実験

2.1 試料

既報¹⁻²⁾で用いたナイロン66チップ(末端NH₂; 52 meq/kg, 末端COOH; 70 mq/kg, 粘度平均分子料M_v; 1.8×10⁴)を溶融紡糸(溶融温度298℃, 紡糸速度607m/min, 延伸比3.9, 延伸速度800m/min)し, 70 d/24fのナイロン66繊維を作製した。

2.2 試料放置条件

上記ナイロン66繊維を以下の条件下に放置した。

1) 恒温室内放置

平均20℃で制御され, 1日内での変動温度幅5℃, 年間温度変動範囲15~30℃, 年間湿度変動範囲40~60%RH, 試料はすべて無緊張で自動で吊るされた状態で放置された。日光の照射はないが室内照明を1日当たり, 平均12hr受けた。

2) 恒温室外放置

1)の恒温室の外室内に放置した。外気温の変動とともに変動する。1日内での変動温度幅10℃, 年間温度変動範囲0~35℃, 年間湿度変動範囲30~90%RH, 試料はすべて無緊張で自重で吊るされた状態で放置された。日光の照射はないが, 室内照明を1日当たり平均6hr受けた。

なお, この放置期間中の外気温は大阪府気象月報(昭和55年~昭和58年)枚方観測所(地点番号62046)によると日変動で約15℃, 年間を通じて最高気温約38℃~最低気温-6℃の変動を観測された。上記の放置条件ではいずれも外気温の変動幅より小さい。以下1)の試料を室内放置試料, 2)の試料を室外放置試料と略称する。これらの試料は1980年7月26日紡糸し, 7月28日延撚した。その試料を1980年10月18日から約3年間放置した。

2.3 測定方法

A. X線回折

X線回折装置として, 理学電機工業(株)製RU-200PL(CuKα線(λ=0.1542nm))を用い, 計数管にはシンチレーションカウンター(SC), 計数部には波高分析器(PHA)を用いた。試料を厚さ0.5mmぐらいになるようにサンプルホルダーにセットし,

対称反射法で, 試料をX線回折面に対して垂直に配置し, 赤道方向のX線回折強度曲線を測定した。その曲線から微結晶の大きさ(ACS), 結晶完全度(CPI)を算出した。また赤道方向のX線回折強度曲線から得られた回折面に注目して, 対称透過法で, 試料をX線回折面に対して垂直に回転させ, 方位角方向の強度曲線を測定した。以下にそれぞれの解析方法を示す。

(1) 微結晶の大きさ(ACS(nm))

赤道方向のX線回折強度曲線の回折角が $2\theta=7^\circ$ から 35° の間を直線で結びベースラインとした。回折ピークの頂点からベースラインの midpointでの半価幅をScherrerの(1)式に代入して, 微結晶の大きさ d を求めた。

$$ACS(nm) = \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (1)$$

$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ なる式で表される。

ここで, λ はX線の波長, β は補正された半価幅で, B は測定された半価幅, b はブロードニング定数で, Si単結晶の(111)面の反射のピーク幅(0.2°)である。

(2) 結晶完全度(CPI(%))

次式³⁾より結晶完全度(%)を求めた。

$$CPI(\%) = \{ (d(100) / \{ d(010) + d(110) \} - 1) / 0.18 \} \times 100 \quad (2)$$

$d(hkl)$ は(hkl)反射の面間隔で, CPIの値が100に近い程結晶の完全性が高い。

(3) 結晶配向度(CO(%))

対称透過法で得られた方位角方向のX線回折強度曲線から $\pm 180^\circ$ の方位角方向のX線回折強度の平均を取り, 水平線を引き基線とする。ヒークの頂点から基線に垂直の垂線を引き, この垂線の1/2の点より水平線を引く, この水平線とX線回折強度曲線の交点間の距離を測定し, この値を角度($^\circ$)に換算した値を配向角 H° とする。そして結晶配向度は次式⁴⁾で求めた。

$$CO(\%) = \{ (180 - H^\circ) / 180 \} \times 100 \quad (3)$$

B. 熱特性

ナイロン66の融点の測定には, Perkin-Elmer社製DSC-1b型を使用した。試料約1.3mgを窒素ガス雰囲気下で, 165℃から昇温速度2.5℃/min, 20℃/minおよび80℃/minの3水準で昇温し, 融解曲線を測定した。融解曲線より結晶の部分融解の開始温度 T_{m1} , 結晶の融解ピーク温度 T_{m2} , 測定中に試料が熱処理を受け不安定な構造が結晶化したために生じた結晶の融解に基づくと考えられる第2

の吸熱ピーク温度 T_m 、結晶の融解終了温度 T_m を決定した。

C. 動的粘弾性温度特性

動的粘弾性温度特性は、東洋ボールドウィン製 Rheovibron DDV- IIC 型を使用した。試料をあらかじめ 48 時間以上乾燥空气中に (0°C , $\text{RH}=0\%$) に保存し、試料約 1~2mg を平均昇温速度約 $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、乾燥空气中、測定周波数 110 Hz の条件下で力学的損失正接 ($\tan\delta$) - 温度 (T) 曲線および動的弾性率 (E') を測定した。また $\tan\delta - T$ 曲線から $\tan\delta$ のピーク高さ ($\tan\delta$)_{max} および $\tan\delta$ のピーク温度 T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) を求めた。

D. 干渉顕微鏡

Carl Zeiss Jena 社製干渉顕微鏡インターファコを用いた。波長 549nm の光を繊維の側面から入射した場合の繊維軸に平行および垂直方法に振動面を持つ偏光による干渉縞を撮影した。干渉縞を撮影する際の試料の浸液として、 $n_{\parallel}$ の測定にはヨウ化メチレンと丁字油の混合物を $n_{\perp}$ の測定にはオリーブ油と桂皮油の混合物を用いた。

3. 結果および考察

図 1 に室内放置試料の動的粘弾性温度特性、熱特性および X 線回折測定結果を示す。横軸は経時日数、縦軸は $\tan\delta - T$ 曲線から得た 20°C における $\tan\delta_{20}$ 、ピーク温度 T_{max} とピーク値 ($\tan\delta$)_{max}、DSC から得た融解ピーク温度 T_m 、X 線回折から得た CPI を示す。0~25 日の間では、 T_{max} ($\tan\delta$)_{max}、 T_m などはほとんど変化しないが、 $\tan\delta_{20}$ は単調に減少し、CPI は経時的に増大する。

図 2 に結晶完全度 CPI、図 3 に微結晶の大きさ ACS の約 1000 日間の経時変化を示す。図中の○は室内放置試料、●は室外放置試料である。CPI は 0~20 日までは室内および室外放置試料ともに単調に増加する。特に室外放置した場合の方が室内放置に比べて増加率は大きい。20~100 日頃の経時変化が小さくなるのは、冬期のデータで、温度が低いためであると考えられる。また ACS も CPI と同様の変化を示す。

図 4 に室外放置試料の X 線回折強度曲線の経時変化を示す。経時日数の増加に伴って安定な結晶構造 (α 型、 β 型) を持ったナイロン 66⁵⁾ では出現しない回折角 $2\theta=11^{\circ}$ のピーク強度が増加する。

図 5 に干渉顕微鏡写真の干渉縞の室外放置試料の経時変化を示す。図中の数字は経時日数を示す。

図 1 室内放置試料の $\tan\delta_{20}$ (a), T_{max} (b), ($\tan\delta$)_{max} (c), T_m (d), CPI(e)の経時日数 t 依存性

図 2 結晶完全度 CPI の経時日数 t 依存性
○：室内放置試料 ●：室外放置試料

$n_{\parallel}$, $n_{\perp}$ はそれぞれ繊維軸に対して平行および垂直方向の屈折率である。また + の記号は干渉縞が左から右にずれると屈折率が高くなることを示す。図より経時日数とともに $n_{\parallel}$ および $n_{\perp}$ 方向の屈折率は増大するが、 $n_{\parallel}$ より $n_{\perp}$ 方向の屈折率の増加が大きく、そのために複屈折率 Δn は減少する。すなわち分子鎖の配向度は経時的に減少する。なお X 線回

図3 微結晶の大きさ ACS の経時日数 t 依存性
○：室内放置試料 ●：室外放置試料

図4 室内放置試料の X 線回折強度曲線の経時日数 t 依存性

折から得られた結晶配向度も同様の傾向で示す。例えば放置 0, 1, 4, および 14 日において CO は 88%, 87%, 84% および 82% であった。

以上のことから、結晶領域内部の超分子構造は経時的に、結晶は大きくなり、その結晶の完全度は高くなる。また配向度は小さくなる。そしてこれらの変化は室内より室外放置の方が顕著である。

結晶領域内部の不完全度の量的変化を検討するために、図 4 に示した X 線回折強度の回折角 $2\theta=11^\circ$ と 23° におけるピーク強度比の経時変化を図 6 に示す。この比は隣接する分子鎖間の水素結合の方向の乱れ、あるいは不完全結晶部の量を表すパラメータとみなせる。室内放置の場合、約 25 日でこの強度

図5 干渉顕微鏡の干渉縞の経時日数 t 依存性
 N_R は浸液の屈折率

図6 X 線回折強度の回折角 $2\theta=11^\circ$ と 23° のピーク強度比の経時日数 t 依存性
○：室内放置試料 ●：室外放置試料

比が最大になり、室外ではより短時間 (2~3 日) のうちに最大になると予想される。この $2\theta=11^\circ$ におけるピーク強度比が大きくなる原因を明らかにするため、ナイロン 66 繊維原糸を湿度の異なる雰囲気下、あるいは X 線回折測定時間中湿潤状態においた場合の X 線回折強度曲線を調べた結果を図 7 に示す。

水分率の増加によって $2\theta=11^\circ$ のピーク強度が大幅に増加することが分かった。相対湿度 100% の試料を $190^\circ\text{C} \times 15\text{min}$ 間定長状態で乾熱処理を行うと (図中波線) ピーク強度は大きく減少する。すなわち、 $2\theta=11^\circ$ と 23° の強度比は、水分の吸脱着によって大幅に増減する。従って $2\theta=11^\circ$ の X 線回折で特徴づけられる不完全結晶部は、水分子の存在によ

図7 ナイロン66繊維の水分率によるX線回折強度曲線

て顕著に現れる。それらの変化は室内より室外の方が著しく加速され、不完全結晶部の経時変化は水分が強く影響している。

ナイロン66の結晶構造では、平面ジグザグ状の分子鎖はNH-O型水素結合により結ばれてすだれを作り、ac面に平行にvan der Waals距離を隔てて重なっている。このすだれの並び型に α 型と β 型の2種類がある。本報告でのナイロン66の結晶構造は安定な α 型結晶構造ではなく、不安定な α 型結晶構造であるため、水分の影響によって α 型と β 型の中間構造の結晶構造を形成し、経時日数によって不安定な結晶構造が安定化すると考えられる。

次に無定型領域の構造変化について検討した。

図8 20℃における $\tan\delta$ 値($\tan\delta_{20}$)の経時日数 t 依存性
○：室内放置試料 ●：室外放置試料

図9 20℃における動的弾性率 E'_{20} の経時日数 t 依存性
○：室内放置試料 ●：室外放置試料

図10 動的弾性率 $E'-T$ 曲線および $\tan\delta-T$ 曲線の経時日数 t に及ぼす変化

20℃における $\tan\delta$ 値 $\tan\delta_{20}$ (図8)は、15日ぐらい経過すると最小となり、約700日で最大となり、その後急激に減少する。また1000日間の20℃における動的弾性率 E'_{20} (図9)は、15~20日で最大となり、その後、単調に減少する。1日、900日経過後の $E'-T$ 曲線および $\tan\delta-T$ 曲線(図10)から、900日経過後の110℃付近の $\tan\delta$ のピーク値はわずかに増加し、ピーク温度は低下する。また150℃付近に新たなピークが出現し、 $\tan\delta-T$ 曲線は幅広くなる。図11に室外放置日数を変化させた際の結晶完全度と不

図11 室内放置日数の異なる試料の結晶完全度 CPI と不完全結晶の存在量を反映する X 線回折強度比 $I(2\theta=11^\circ)/I(2\theta=23^\circ)$ の関係。図中の 190° , 200° , 125° は熱処理温度, その他の数字は放置日数。◎は熱処理前, ○は熱処理後を意味する。

完全結晶の存在量を反映する X 線強度比 ($2\theta=11^\circ/2\theta=23^\circ$) の関係を示す (図中の数字は放置日数)。破線の変化はそれぞれの温度で熱処理 (5min 間, 定長) した際の変化を示す。

190° および 125° での熱処理に伴って結晶の完全度を示す CPI は減少し, 200° の熱処理でわずかに増加する。一方, 経時変化の方向は CPI の増加する一方である。また不完全結晶の相対的存在量を示す $I(2\theta=11^\circ)/I(2\theta=23^\circ)$ の値は熱処理によってある一定値 (約0.4) に近づくのに対して, 経時変化ではこれは減少, 増加, 減少の複雑な変化をしながら一定値 (約0.4) に近づく。すなわち, 結晶領域と不完全結晶領域の経時変化の方向は, 熱処理の際の変化の方向とは一致しない。

図12に $(\tan\delta)_{\max}$ と $T_{\max}$ の経時変化および熱処理による変化を示す。 $(\tan\delta)_{\max}$ は経時的に, また熱処理に伴っても増加する。 $T_{\max}$ は経時的に, また熱処理に伴って低下する。すなわち, 無定型領域内部のセグメント環境の経時変化は熱処理の際の変化と定性的に一致する。無定型領域の構造は, 時間の経過によってまず分子鎖は緊張状態になり ($T_{\max}$ の上昇, および E'_{20} の増加より推定), その後緩和する ($T_{\max}$ の低下, E'_{20} の減少)。また, およそ900日経過すると分子鎖の充填状態の密な部分が新たに出現することが図10における 150°C 付近の $\tan\delta$ の肩の出現から推定される。これらの変化は室内より室外の方が顕著である。室外の方が顕著なのはおそらくは温度変動幅および湿度変動幅が室内に比べて大きい

図12 室内放置日数の異なる試料の $(\tan\delta)_{\max}$ と $T_{\max}$ との関係。破線は熱処理変化を表す。図中の数字および◎と○の意味は図11と同様である。

図13 ナイロン66繊維の超分子構造の経時変化の模式図。図中の数字は経時日数, 模式図の直線部分は伸びきり分子鎖, 長方形は結晶領域, 乱雑に絡み合った曲線は無定型領域の分子鎖を表す。

ためであろう。

最後に, 結晶および無定型領域の結果から推測されるナイロン66繊維の超分子構造の経時変化を模式図に示すと図13のようになる。繊維はフィブリルおよびマイクロフィブリル構造で構成され, マイクロフィブリルは不完全結晶部も含めた折りたたみ鎖結晶領域と, 伸びきり分子鎖と, それ以外の無定型領域で構成されている⁶⁾。このような構造をしていた繊維は, 室外放置で25日ぐらい経過すると結晶は成長し, tie 分子鎖の緊張は高まる。また主に水分の影響を受け, 結晶領域内部の不完全結晶は一時的に大きく乱れる。その後, 経時日数が経過するにつれてさらに結晶は大きく成長し続け, 結晶完全度も増加する。すなわち初期の不安定な α 型結晶は水分の影響を受け, α 型と β 型の間状態の結晶構造を形成

し、その後安定な α 型結晶構造になる。無定型領域内部の分子鎖の緊張状態は緩和され、一部の tie 分子鎖が切れ、*cilia*⁷⁾へと移行し、分子鎖の充填密度の分布は幅広くなり、無定型領域内の分子鎖の一部は元の試料より密な充填をした部分を形成すると考えられる。

4. 結 言

ナイロン66繊維の放置条件に伴う超分子構造、特に結晶および無定型領域内部の分子鎖の凝集構造の経時変化について検討した結果、結晶領域内部の超分子構造は経時的に、結晶は大きくなり、その結晶の完全度は高くなる。

無定型領域の構造は、まず無定型領域内部の分子鎖は緊張状態になり、その後緩和され、tie 分子鎖は

*cilia*⁷⁾へと移行する。そして分子鎖の充填密度の分布は幅広くなり、無定型領域内の分子鎖の一部は元の試料より密な充填をした部分を形成すると考えられる。

参考文献

- 1) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一, 原正勝; 繊維誌, **33**, T-280 (1977)
- 2) 上出健二, 真鍋征一, 原正勝, 中山暢三; 繊維誌, **31**, T-1 (1978)
- 3) D.F.Dismore, W.O.Statton; J.Polymer Sci., **31**, 133 (1966)
- 4) 呉祐吉, 久保輝一郎; 工化, **39**, 929 (1936)
- 5) H.W.Starkweather, J.F.Whitney, D.R.Johnson; J.Polymer Sci., **28**, 715 (1963)
- 6) たとえば, A. Peterlin; Colloid Polymer Sci., **253**, 809 (1975)
- 7) たとえば繊維機械学会編, 繊維工学(II), 日本繊維機械学会, 1983, 245頁