

## 直径の異なるナイロン6超極細繊維の融解挙動

牛腸ヒロミ 山本直子 丸井正樹 小見山二郎

## Melting Behavior of Nylon 6 Ultra Micro Fibers Having Different Diameters

HIROMI GOCHO, NAOKO YAMAMOTO, MASAKI MARUI and JIRO KOMIYAMA

Melting behavior of Nylon 6 ultra micro fibers and micro fibers with 0.4 ~ 21.0  $\mu$  m diameters has been investigated. Two peaks were observed for the melting of the ultra micro fibers. One showed the lower initial melting temperature and the lower central melting temperature with the diameter reduction, and the other showed no variation of the temperatures with the reduction. It was inferred that the melting behavior of the crystal in the surface region of these fibers is definitely different from that of the central region. This surface effect of the fiber on the crystal melting is reported here for the first time.

繊維の性質は、その素材である高分子の一次構造の影響はもちろんのこと、高次構造の影響も大きく受ける。さらに素材高分子が持つ官能基間の相互作用の大きさも素材分子の凝集の強さに影響を与え、繊維の物理的性質に関係する。また、分子鎖が立体的に規則正しく配置されている結晶領域が増大すると、密度や融点が増し、引っ張り強度やヤング率などが増大する。一方、分子の形や配列が無秩序である非晶領域が増大すると、密度や融点は減少し、引っ張り伸度などが増大し、吸湿性、染色性、化学反応性などが向上する。

通常の直径のナイロン繊維は、熔融紡糸法で製造されている。この方法は熔融した繊維材料を紡糸口金から冷気中に所定の流量で押し出し、冷却固化する方法である。冷却固化、

延伸、巻き取りの工程で繊維分子が配向し、結晶領域が形成される。従って、繊維の太さの違いにより、この工程での冷却固化条件、延伸速度、巻き取り速度などが異なるので繊維構造が異なってくる。ナイロン6の延伸糸、未延伸糸の構造の違いや<sup>1)</sup>、熱処理条件の違いによる構造の変化<sup>2-6)</sup>が示差走査熱量計(以下DSCと略記する)を用いた熱分析により明らかにされている。

本研究では、極細および超極細繊維の製造法である海島紡糸法で作られた直径の異なる4種類のナイロン6超極細繊維の融点を、DSCにより測定して結晶化度を算出し、これらのデータから4種類の試料を構成している繊維分子の凝集状態を考察する。

Key words : melting behavior, nylon 6 ultra micro fiber, differential scanning calorimetry, polymer surface

## 実験方法

### 1. 試料の調製

クラレ(株)より供給された超極細ナイロン6繊維のシート状の集積物4種類(A、B、C、D)を試料とした。集積物を構成している繊維は直径0.9~0.4 $\mu\text{m}$ の4種類のナイロン6超極細繊維である。

提供されたシートを、試料質量の20倍量の溶媒を用いて、無極性溶媒から極性溶媒へと順次ソックスレー抽出することにより精製した。各溶媒による抽出時間は6時間以上で、用いた溶媒は特級ヘキサン、蒸留ベンゼン、蒸留メタノール、蒸留水の順である。

精製後も試料がシート状だったため、精製試料をはさみで細断して500倍量のベンゼン中でホモジナイザーで1分間粉碎する。この操作を60回繰り返して、繊維を単繊維状態にした。

熱測定に供した試料は上記の未精製試料と単繊維状にした精製試料である。さらに、参考として、前報<sup>7,8)</sup>で用いた精製済みの熔融紡糸法による直径70.0および8.5 $\mu\text{m}$ のナイロン6極細繊維を用いた。(以下それぞれn70、n9と略記する)

### 2. 繊維直径の測定

日立製作所製走査型電子顕微鏡S-2250Nを用いて、精製した単繊維の形態を観察した。写真撮影を行って、その写真(以下SEM写真とする)より、繊維直径を計測した。計測点は50-100ヶ所で、その平均値を繊維直径とした。

### 3. 熱測定

島津製作所製島津示差走査熱量計DSC-50を用いて、試料質量2.5mg、昇温速度5.0~20.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で試料の融解挙動を測定した。チャートから融点、ピーク温度、融解熱を読み取った。測定は2~5回繰り返して、各々の値の平均値を求めた。温度の較正はインジウムを用いて行った。

### 4. 融点の決定と結晶化度の算出

DSC曲線の200 $^{\circ}\text{C}$ 近辺の発熱ピークから、

融解開始温度、融解ピーク温度、融解終了温度を読み取り、結晶融解エネルギーを得る。結晶化度は次式により算出した。

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_c) \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $\Delta H_m$ は結晶融解エネルギーで、 $\Delta H_c$ は結晶化度100%と見なしたときのナイロン6の結晶融解エネルギーで文献値<sup>9)</sup>190J/gを用いた。 $X_c$ は結晶化度である。

## 実験結果および考察

### 1. 試料の形態観察

倍率6000で撮影した試料単繊維のSEM写真を図1に示す。各試料とも、表面は平滑であるが、かなり直径の異なる繊維が混っていることが分かる。複数枚のSEM写真について、複数本の繊維の直径をノギスで50~100ヶ所測定し、その平均値を表1に示す。この値を各単繊維試料の直径とした。SEM写真と表1の標準偏差の値から各試料の直径には、19~51%のばらつきがあることが分かる。

### 2. 融解挙動に及ぼす昇温速度の影響

図2はDSCの昇温速度を20.0、10.0、5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と変化させたときの試料Dの融解曲線である。ピークが2本表われる<sup>9)</sup>いわゆる二重融解曲線を示す。

昇温速度20.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時は、融解が始まる直前に小さな発熱ピークが表れてから213~214 $^{\circ}\text{C}$ あたりに本ピークの肩になるような小さな吸熱ピークが表れ、222~223 $^{\circ}\text{C}$ あたりに大きな吸熱ピークが表れる。昇温速度を10.0、5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と低下させていくにつれ、2つのピークの分離はよくなり、昇温速度が5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のときには融解が始まる直前の小さな発熱ピークが消え、2つの大きな吸熱ピークのみになる。昇温速度を変化させたときの試料Dの融解温度、融解熱などを表2に示す。これらの値は昇温速度が低下するにつれ、融解開始温度は低下し、低温側の融解ピーク温度は高温側にシフトし、高温側のピーク温度は高温側にシフトしている。また、昇温速度の低下とともに融解終了温度は低下

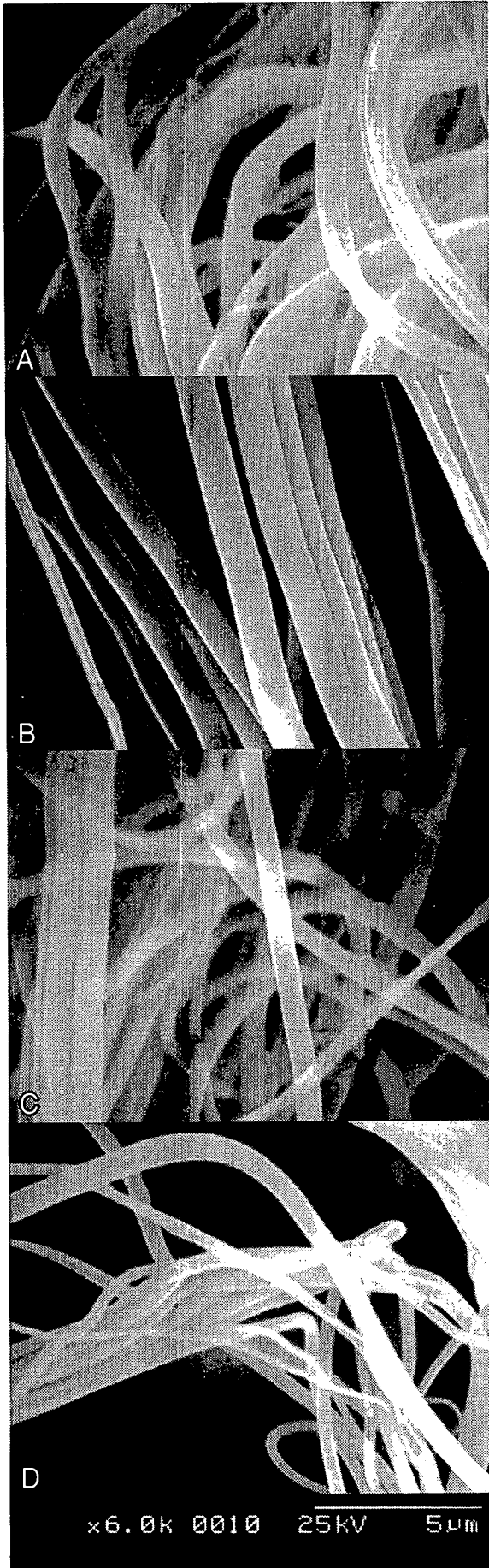


Fig 1 SEM photographs of ultra micro nylon 6 fibers.

Table 1 The diameters and the standard deviations of the nylon 6 ultra micro fibers.

| sample | diameter D ( $\mu\text{m}$ ) | standard deviation $\sigma$ |
|--------|------------------------------|-----------------------------|
| A      | 0.850                        | 0.168                       |
| B      | 0.819                        | 0.296                       |
| C      | 0.620                        | 0.221                       |
| D      | 0.461                        | 0.233                       |

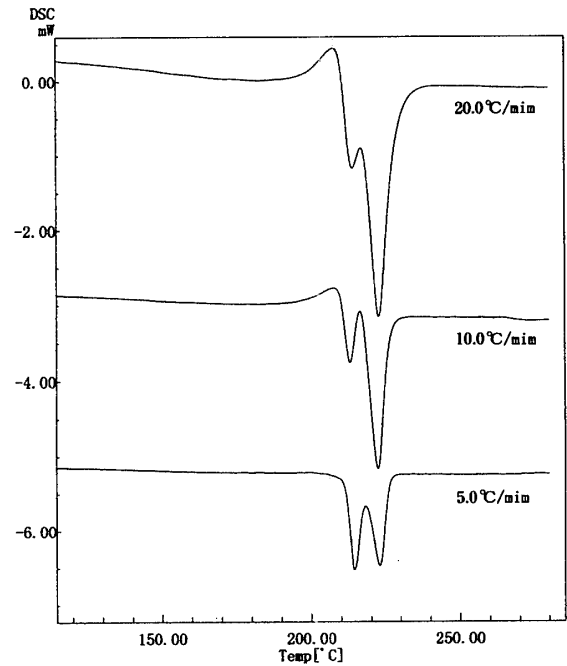


Fig. 2 Melting curves of the sample, D, With  $0.4 \mu\text{m}$  diameter for  $20.0 \sim 5.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  heating rate.

し、融解熱も低下した。ベースラインは  $20.0$ 、 $10.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  に比べ、 $5.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の時がノイズもなく、安定していた。これらの結果から、今回は昇温速度を  $5.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  としてすべての測定を行った。

### 3. 試料の融解挙動

昇温速度  $5.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  での各試料の融解ピークを図3に示す。融解挙動を観察すると、試料B、C、Dは融解ピークの頂点が2つあった。試料B、Cでは低温側のピーク  $P_L$  の面積は高温側のピーク  $P_H$  の面積より小さいが、最も細い試料Dでは、 $P_L$  と  $P_H$  のピーク面積の大きさは逆転している。即ち、繊維直径が細くなるにつれ  $P_L$  の面積は大きくなり、 $P_H$  のそれは小さくなっている。このように融解ピ

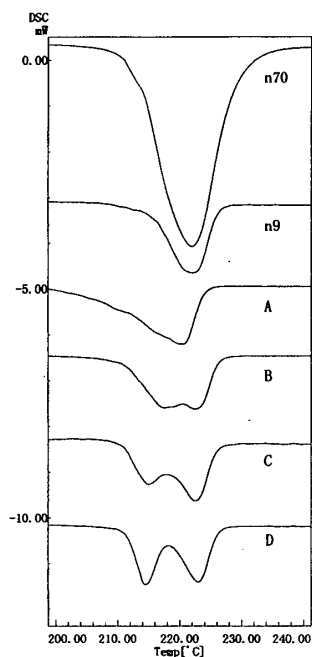


Fig. 3 Melting curves of the nylon 6 fiber samples. The heating rate was 5.0 °C/min.

ークが2つ現れる現象はナイロン6ではよく観察され、繊維が未延伸状態で配向していない場合に現れることが分かっている<sup>3)</sup>。海島紡糸法によって作製された4種類の超極細繊維試料中で最も直径の大きいAのみが1本のピークであったが、2本目のピークの存在を示唆する肩が現れていた。試料Aよりも直径の大きい溶融紡糸法で作製されたn70やn9の

融解ピークは1本であった。n70やn9は溶融紡糸法で作られているので、延伸が十分に行われていると考えられる。

#### 4. 融点とピーク温度

DSCではその構造上、ピークの立ち上がり温度は正しい相転移温度を示さない。よって、DSC曲線上で融点を定めるために、補外融解開始温度、融解ピーク温度、補外融解終了温度を定義している。この方法で求めた各温度 $T_P$ と、一般に融点として使われている温度 $T_M$ 、補外融解開始温度 $T_i$ と補外融解終了温度 $T_F$ の中間温度を表3に示し、それらの温度を繊維直径の対数に対してプロットしたものを図4に示す。表3に示すように試料B、C、Dはピークが2つ現れる。その中でも試料B、Cの取り扱いと試料Dのそれとは異なるので、試料Dのデータを試料B、Cのデータと同様の取り扱いをして、Dの補正值とし、表3、図4に示す。

補外融解開始温度は試料Aを除き、繊維直径が小さいほど低くなる。これは繊維が細いほど、表面からの熱の伝わりが早いからで、繊維の細さの効果であると考えられる。補外融解開始温度と補外融解終了温度の中間温度である融点も同様の効果が現れ、繊維の直径が小さくなるほど融点は低くなっている。融

Table 2 The melting temperatures and the heats of fusion of sample D.

| rate temp.<br>°C/min | on set temp. $T_i$<br>°C | peak temp. $T_P$ |             | end temp. $T_F$<br>°C | heat of fusion<br>J/g |
|----------------------|--------------------------|------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|
|                      |                          | $T_{PL}$ °C      | $T_{PH}$ °C |                       |                       |
| 20.0                 | 214.77                   | 213.74           | 222.55      | 229.77                | -62.03                |
| 10.0                 | 215.18                   | 213.21           | 222.43      | 228.96                | -42.70                |
| 5.0                  | 209.19                   | 214.84           | 223.16      | 228.39                | -44.37                |

Table 3 The melting temperatures of the nylon 6 micro fibers.

| sample | diameter D<br>$\mu m$ | on set temp. $T_i$<br>°C | peak temp. $T_P$<br>°C | end temp. $T_F$<br>°C | $T_M$ $1/2(T_F - T_i)$ |
|--------|-----------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
|        |                       |                          |                        |                       | °C                     |
| N9     | 8.500                 | 213.84                   | 222.11                 | 228.13                | 220.98                 |
| A      | 0.850                 | 206.84                   | 220.33                 | 226.57                | 216.71                 |
| B      | 0.819                 | 210.40                   | 222.57                 | 228.53                | 219.46                 |
| C      | 0.620                 | 210.10                   | 222.72                 | 228.40                | 219.25                 |
| D low  | 0.461                 | 209.19                   | 214.84                 | 228.39                | 218.79                 |
| D high | 0.461                 |                          | 223.50                 |                       |                        |

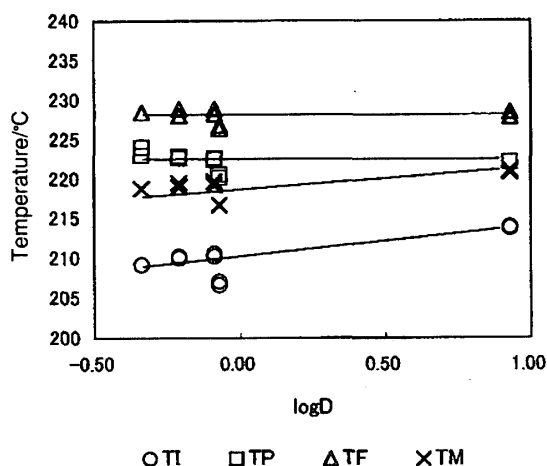


Fig. 4 The dependence of the four melting temperatures on the fiber diameter.

解ピーク温度、補外融解終了温度では細さの効果は見られず、繊維直径に関わらず、ほぼ一定の値を示している。融点は219℃から221℃を示し、文献値<sup>9)</sup>の220℃とほぼ一致している。試料Aだけ著しく小さな値を示すのは、B、C、D試料は溶解ピークを2つ持ち、Aのみ1つしかないということと関係している。B、C、D試料にみられるピーク $P_L$ がA試料のときは、融解開始温度付近に肩のようなノイズとなって現れ、各温度を低下させたとみなせる。データ処理の方法を検討する必要があるだろう。

### 5. 結晶化度

図5に前述の(1)式から算出した結晶化度と繊維直径の対数プロットを示す。ピークの形状の異なる試料Aを除くと、全体に結晶化度は小さく、34%から24%の間にあった。

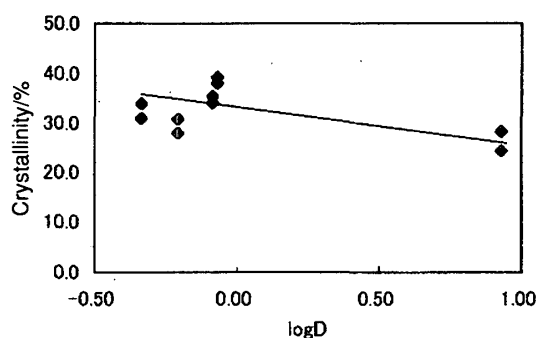


Fig. 5 The dependence of the degree of crystallinity on the fiber diameter.

結晶化度と融点の関係は、一般に、結晶化度が大きければ、融点が高いことが知られている。図5では結晶化度と繊維直径の対数との間に相関は見られなかったが、最も繊維直径の大きなn9に比べ、A、B、C、Dの4種類の試料は結晶化度は大きかった。4種類の試料A、B、C、Dの結晶化度はn9に比べ大きいにも関わらず、融点は低い。これは繊維の直径の効果、即ち、表面の効果によるものと考えられる。最近、繊維を含めて高分子固体の表面近くの10nm以内の構造は、内部より疎で柔らかいと考えられてきている<sup>10)</sup>。実際、このような表面層の吸湿性は内部より高いと考えられることを以前に報告した<sup>11)</sup>。200℃以上の融点付近では、表面層に吸湿された水は全て蒸発しているが、結晶周囲の非晶構造の違いが、結晶の融点に影響しているものと考えられる。

## 要 約

直径の異なるナイロン6超極細繊維の形態観察とDSC分析から、次のことが明らかになった。

- (1) SEM写真を見ると、各試料の繊維直径は明らかに異なった。50-100ヶ所の単繊維直径の測定値から、標準偏差は19～51%で、ばらつきがかなり大きいことが分かった。
- (2) 試料Dの融解ピークは昇温速度の違いによって、ピークの形、分離性ともに変化し、昇温速度依存性があることが分かった。
- (3) 補外融解開始温度と融点は繊維が細くなるほど低下し、繊維の細さの効果即ち、表面層の効果が現れた。
- (4) 結晶化度は繊維直径が最も大きいn9が最も小さく、超極細繊維の試料A、B、C、Dはn9より大きかった。試料A～Dは結晶化度がn9より大きいにも関わらず補外融解開始温度や融点が低かった。これは表面の効果によると推測した。この研究の一部は平成15年度科学研究費

補助金基盤研究(C)(2)課題番号 1458013「化学繊維の極細化による表面積の増大と吸湿性における表面の寄与」によったことを付記し、ご援助を賜りました皆様に深く謝意を表します。

## 文 献

- 1) 十時稔, 川口達郎, 高分子論文集, **31**, (2), 106 (1974)
- 2) W.O.STATTON, J.POLYM. Sci., **C13**, 133 (1972)
- 3) 十時稔, 川口達郎, 高分子論文集, **31**, (7), 427 (1974)
- 4) 十時稔, 谷村正満, 川口達郎, 高分子論文集, **32**, (2), 112 (1975)
- 5) 十時稔, 川口達郎, 高分子論文集, **32**, (6), 363 (1975)
- 6) 十時稔, 石切山一彦, 日本ゴム協会誌, **76**, (7), 247 (2003)
- 7) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 城島栄一郎, 小見山二郎, 高分子学会第35回高分子と水に関する討論会講演要旨集, p.63 (1997)
- 8) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 小見山二郎, 聖徳栄養短大紀要, No.31, 22 (2000)
- 9) J.BRANDRUP and E.H.IMMERGUT, Polymer Handbook 3rd ed., JOHN WILEY & SONS, Chichester, p.V/122 (1989)
- 10) F.GARBASSI, M.MOVA and E.OCCIELLO, Polymer Surfaces, JOHN WILEY & SONS, Chichester, chap. 3. p.67 (1995)
- 11) スザナゴドバツ, 仲西正, 牛腸ヒロミ, 小見山二郎, 高分子学会第40回高分子と水に関する討論会講演要旨集, p.37 (2002)