

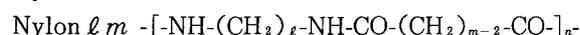
ナイロンの吸湿性とアミド基濃度との関係

福田光完* 宮川眞利子**

(平成6年9月20日受理)

1. はじめに

ナイロンは多くの合成高分子の中でも最も古い歴史を持ち、現在でも繊維、フィルム、プラスチック成型品としてかなりの量が使用されている主要な高分子材料である。よく知られるように、ナイロンには下図に示すように結合様式上大きく2つのタイプが存在する。



通常ナイロンといえばナイロン6あるいはナイロン66を意味し、これら2種はポリアミドの中でも生産量が圧倒的に多く、広く利用されている。しかしその他にもナイロン4、7、11、12、やナイロン4-6、6-10、6-12等があり、生産量は少ないがそれぞれの物性に応じた用途に使用されている。

ナイロンは分子鎖にアミド基を持つために親水性である。ナイロン6やナイロン66では最高で数%~10%(g/g)程度の吸湿性を示すことが1940年代には既に報告されている[1-5]。ところが、吸湿により強度や弾性率などの力学的諸性質の低下や、可塑化や寸法の不安定性などの物理的諸性質の変化を引き起こし、実用上極めて重要な問題となることが指摘されてきた。例えばナイロン66の場合、室温において引っ張り弾性率は、乾燥状態から飽和湿度に至る間に1/4から1/5程度低下する。また、ガラス転移温度は、乾燥時の約90°Cから飽和湿度時で0°C以下に低下するため、ナイロンフィルムやナイロン製の衣類は室温付近では柔らかく形態が不安定になる。

ナイロンに対する吸湿性および、収着水が種々の物性に及ぼす影響については、これまでも多くの報告が行われている。特にナイロン66については主に米国で、またナイロン6については多くの日本の研究者によっても精力的に研究されてきた。しかし、ナイロン6と66以外のナイロンについての報告は断片的なものが多く、脂肪族ポリアミドの非晶構造におけるアミド基の濃度と吸湿性について全体的に論じられたことはほとんどない。本研究の目的は、我々がこれまで行ってきたナイロン繊維、フィルムに対する吸湿性に関する実験結果[6-11]を

総合して考察することにより、水分子とポリアミドの関係を分子論的に解釈し、その本質に迫ることである。従って、ここでは他の研究者たちの実験結果との比較も随所で行い、より一般性のある議論としたい。なお、本論文では平衡状態における吸湿のみを問題にし、水分子の拡散過程についてはふれない。

2. 試料と実験方法

試料には、表1に示す8種のナイロン繊維[6]、ナイロン6フィルム[8]と、ナイロン2に相当するポリグリシン[10]を用いた。さらに参考のために、ポリアラニン、および側鎖の親水性基をウレタン化によってブロックした化学修飾絹[10]を用いた。なお化学修飾絹試料では、側鎖の極性基がほぼ完全に水分収着能を失っており、主鎖のペプチド結合による寄与のみであると考えられる試料である。表にはさらにそれぞれの試料の密度、密度から求めた結晶化度およびX線回折から求められた結晶化度の値も掲げた。水分率の測定は、重量法(石英スプリング法と秤量ビン法の両方)を用いたが詳細は原報[6-9]に詳しく述べたので、ここでは省略する。

Table 1. Density, Degree of Crystallinity, Glass-transition Temperature of Polyamides.

Sample	Shape	ρ (g/cm ³)	X_x ¹⁾ (%)	X_c ²⁾ (%)	T_g (°C)
Nylon 4	Multifilament	1.271	38	---	>100
Nylon 4-6	Multifilament	1.184	37	---	50
Nylon 6	Multifilament	1.146	39	38	70-95
Nylon 6	Film	1.128	32	23	70-95
Nylon 6-6	Multifilament	1.148	37	40	70-90
Nylon 6-10	Monofilament	1.081	34	37	50-70
Nylon 6-12	Monofilament	1.066	37	---	50-60
Nylon 11	Monofilament	1.029	34	---	50-60
Nylon 12	Monofilament	1.018	32	34	50-60
Poly-Gly	Powder	1.421	46.0	---	>150
Poly-Ala	Powder	1.318	50.6	---	>150
Modified Silk	Fiber	1.299	42.7	---	---
(Original Silk)		1.348	43.7	---	200

1) Determined from X-ray diffraction

2) Determined from bulk density

*兵庫教育大学第5部(生活・健康系教育講座)

**鳥取県東伯郡東伯町立東伯中学校

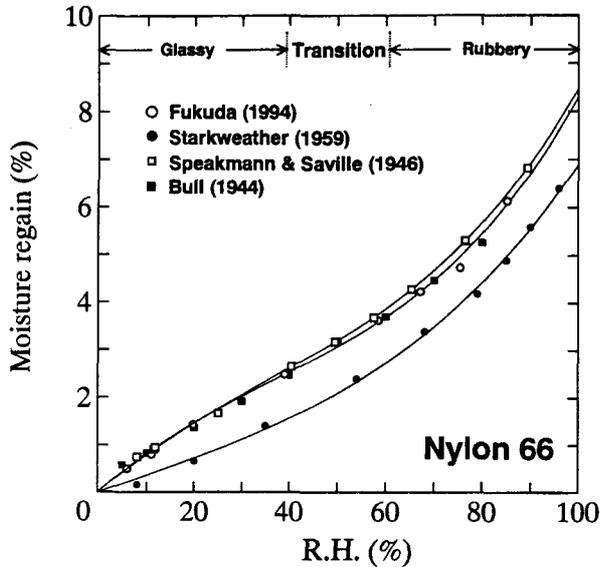


図1-a). ナイロン66の水分収着等温線。繊維 (■Ref.1, □Ref.2, ○ Ref.11) は25℃での測定、熱処理延伸フィルム (● Ref.13) は23℃での測定。

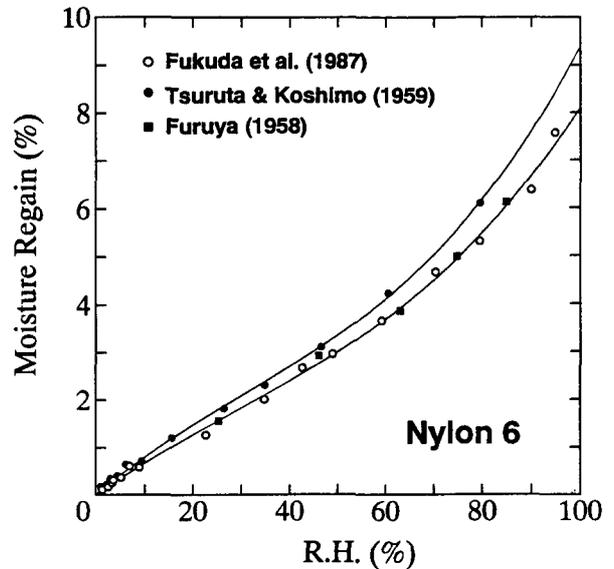


図1-b). ナイロン6の水分収着等温線。繊維 (○ Ref.7, ■ Ref.15) は30℃での測定、繊維 (● Ref.14) は27℃での測定。

3. ナイロンの水分収着等温線の特徴

3-1 ナイロン66とナイロン6の収着等温線

一般に一定温度条件下において、相対湿度に対する水分率（乾燥試料1gあたりの収着水の重量）をプロットしたものを水分収着等温線 (Moisture Sorption Isotherm) と呼ぶ。通常条件下では、高分子鎖の非晶領域にのみ水はアクセスできるという仮定はナイロンの場合には正しいと考えられるので、水分率は試料の結晶化度に依存する[12]。

図1-a)には異なる4つのグループから報告されているナイロン66繊維の収着等温線を示した。それらはFukudaによる25℃におけるナイロン66繊維（4倍延伸、密度1.148）[11]、Bullによる25℃における延伸ナイロン66繊維[1]、Speakman & Savilleによる25℃における延伸ナイロン66繊維（密度1.1401）[2]と、Starkweatherによって報告された23℃における熱処理ナイロン66フィルム（押し出しフィルムを250℃で10分間熱処理したもので結晶化度57%）[13]である。また図1-b)には我々が測定した30℃におけるナイロン6繊維（4倍延伸、密度1.1461）[7]と古下らによる27℃でのナイロン6繊維（延伸倍率3.71、熱処理なし、密度1.1485）[14]および、古矢による30℃でのナイロン6繊維（4倍延伸、熱処理なし）[15]の収着等温線を示した。これらの結果から、通常使用されるナイロン繊維（延伸倍率4倍程度のもので、高温での熱処理をしていないもの）では、研究者を問わずほとんど吸湿結果は一致した。若干の吸湿量のちがいは結晶化度や、測定温度が異なるためである。

親水性基を主鎖あるいは側鎖に持つ高分子に対する水分収着等温線は、低湿度領域で上に凸の形状を示す場合が多い。ナイロン6や66ではその傾向はセルロース系繊

維[16]や羊毛[17]と比較するとあまり顕著ではないが、確かに上に凸の形状を描いている。ただし、図1-a)の熱処理ナイロンフィルムの例のように、ナイロン66や6でも、融点よりわずかに低い程度の高温で熱処理した高い結晶化度をもつ繊維やフィルムでは、明瞭な上に凸の形状を示さない[13,14,18]。この理由については後で考察する。

3-2 吸湿によるガラス転移温度の変化

収着等温線は、平衡状態において高分子固体中にどれだけの水を含んでいるかを示しているだけであり、高分子鎖の状態が収着水によってどのように変化するかについては何も語っていない。例えばナイロン6の場合、図2に示すように乾燥状態において約95℃であるガラス転移温度は、水分率の増加と共に低下し、室温を通過して、0℃以下になると報告されている。なお、ガラス転移温度は測定法によって多少の違いがあり、ディラトメトリーでは試料の比体積の変化から直接T_gが求められる[19]のに対し、動的粘弾性や力学的損失の測定では、水素結合している主鎖の緩和であるα'緩和が主鎖のガラス転移温度であるとされている。そのため図ではこれをT_{α'}で示した[20]。

図1-a)中には、参考のためにナイロン66のガラス状態からゴム状態への変化が相対湿度のどのあたりで起こるかを表示した。この事実は収着等温線を定性的に解析する上で大変重要である。すなわち、測定温度25℃において、乾燥状態から40% R.H.程度までの低湿度領域では、系はガラス状態にある。つまり、高分子鎖の主鎖の回転を含むすべてのセグメント運動は凍結された状態にある。30数% R.H.から60% R.H.にかけての湿度領域でガラス転移領域を通過し、70% R.H.以上の高い相対

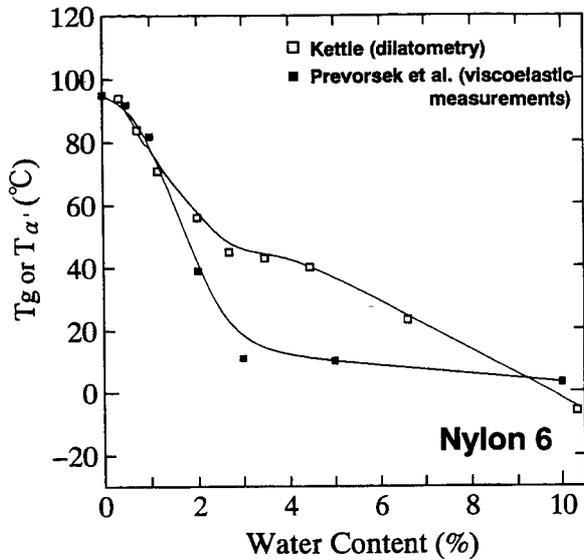


図2. ナイロン6に対するガラス転移温度、 T_g 、(□ Ref.19)、あるいは力学的主分散、 T_{α} 、(■ Ref.20)の水分率による変化。

湿度では、系は明らかにゴム状態になっている。このように他のナイロンや絹、羊毛でも吸湿によってガラス転移温度が低下し、系がガラス状態からゴム状態に変化する。(ただし、ナイロン11や12のように吸湿量の小さいものでは、飽和湿度下でもガラス状態である可能性が高い。)

3-3 収着等温線の解析法

分子鎖に極性基をもつ高分子の場合、ガラス状態においては水はいわゆる“吸着部位”を含む空孔(未緩和の体積あるいは過剰自由体積といわれる)に吸着されると考えられている。高分子鎖のセグメント運動は凍結されているので、このような極性基を含む空孔を物質の内部表面と考えれば、定性的にLangmuir吸着理論が適用できる。しかし、ある一定量以上の水分を含んだゴム状態では、収着水は極性基と直接強い相互作用をしているものの他に、活発なセグメント運動をしている高分子鎖の間に囲まれて弱い相互作用しか持たない収着水も存在すると考えられ、これは一種の溶解した状態であると見なすことができる。当然、高分子鎖の運動によって、このような相互作用の程度の異なる収着水の再配置も活発である。このような状態では、水分子が特定の部位に吸着されると仮定している吸着理論の適用は問題が残る。従って、ガラス状態にある高分子への水の収着と、ゴム状態にある高分子へのそれとは明らかに区別して考えるべきである。

従来、ナイロンに対する収着等温線の解析には、B.E.T.の多分子層吸着モデルがしばしば用いられてきた。しかし、上に述べたような理由から厳密にはナイロン-水系の収着等温線に対して、B.E.T.モデルのような多分子

層吸着モデルを用いた解析[1,5-8,14,21]は適切でないといえる。高分子材料に適応される吸着理論・吸着モデルには、B.E.T.多分子層モデルを改良・発展したものも多く、他のモデルによる解析でも低湿度領域における収着等温線から第1層吸着に相当するLangmuir項を評価する目的のために吸着理論が使用されることが多い。B.E.T.多分子層モデルはこの目的には便利であるが、得られるパラメーター値そのものについては、慎重に取扱う必要がある。

一方、溶解理論もこれまで2、3提出されているが、Flory-Hugginsの理論[22]を除くと一般的なものではない。しかしFlory-Hugginsの理論は相互作用のない系(発熱のない無極混合)を仮定しているため、ナイロンのような水分子との相互作用の強い系への適用は物理的に不自然であると思われる。Starkweatherは熱処理したナイロン66フィルム(100%)の収着等温線を相対湿度35%~100%の範囲では、かなりよくFlory-Hugginsの式で解析でき、相互作用パラメーター χ を1.46であると報告している[13,23]。確かに、相対湿度が35%以上であれば、強い相互作用を持った水の存在割合はかなり低いので上記の議論はある意味では妥当である。しかし、ナイロンの水分収着等温線を、系の状態変化に即して満足に説明できる理論はいまだに存在しないので、Langmuir項の評価以外では収着等温線はその形状(直線関係であるのか、上に凸であるのか、あるいは凹であるのかということ)の観察や、水分率そのものを知るために使用するのがよいと思われる。

3-4 延伸による吸湿性の変化

一般に結晶性高分子では、一軸延伸あるいは二軸延伸することによって非晶領域の分子鎖が引き伸ばされ配向化によって結晶化度は増加する。従って、吸湿性は低下することが予想される。ナイロン繊維では、通常3倍~4.5倍程度の延伸物を用いるが、未延伸の試料と比較するとやや吸湿性は低下することが報告されている[2,4,5,15]。しかし、低湿度領域では水分率はあまり変化がなく両者の違いはほとんど観察できない。一方、高湿度領域では吸湿性の低下は顕著で、延伸繊維では水分率が1%以上低下する。フィルムでも同様のことがいえる。実用上、未延伸繊維を用いることはないと思われるが、フィルムの場合にはこの吸湿性の変化は重要である。

3-5 熱処理とによる吸湿性の変化

高分子材料では、試料がどのような熱処理を受けているかによって(熱履歴)、種々の物性が支配される。ナイロンのような水素結合を含む系では、乾燥条件下での熱処理と、飽和水蒸気圧下(湿熱条件下)での熱処理とでは、分子構造に与える影響がかなり異なることが古くから知られている[14,24,25]。さらにこれらの熱処理を緊張下で行う場合と、解放下で行う場合でも分子構造の

差が生まれる。従って、吸湿性を評価する上で、試料がどのような熱処理を受けたものであるかを十分認識することが必要である。

一般に結晶性高分子では、ガラス転移温度以上の温度で熱処理によっても分子鎖の熱運動による再配列の結果、結晶化度は増加し吸湿性は低下する。鶴田・古下は、湿熱処理では乾熱処理したものよりもかなり大きく結晶化度は増加するが、吸湿量の低下の割合は小さく、非晶構造も構造変化を受けることを報告している。すなわち、湿熱処理によって結晶構造は大きくより完全になり、逆に非晶部は分子鎖が"loose packing"した状態になる[25]。一方、乾熱処理では湿熱処理と反対に、非晶構造が、より"close packing"された構造となる。従って、同じ結晶化度を示す試料でも、乾熱処理をしたものほうが、明らかに吸湿性は低下する。

図3には、古下らによる吸湿性に及ぼす熱処理の影響を調べた実験結果[14]を、密度測定から計算される結晶化度で補正して再現した。この図は単純に吸湿性が、結晶化度に比例して変化するのではないこと、いいかえれば非晶構造に違いがあることを示しており興味深い。即ち、一連の乾熱処理をした試料では、結晶化度で規格化することにより収着等温線は重なるが、明らかに未熱処理繊維とは異なる挙動である。同様の結果がナイロン66でも報告されている[12]。一方、より高い温度で湿熱処理された繊維では、結晶化度で規格化すると未熱処理物の収着等温線に近い。上に述べたように、非晶領域でより分子鎖が"loose packing"した状態に変化するならば、さらに過激な条件で湿熱処理を施せば、規格化した収着等温線は未熱処理物よりも高い水分率を示す可能性があ

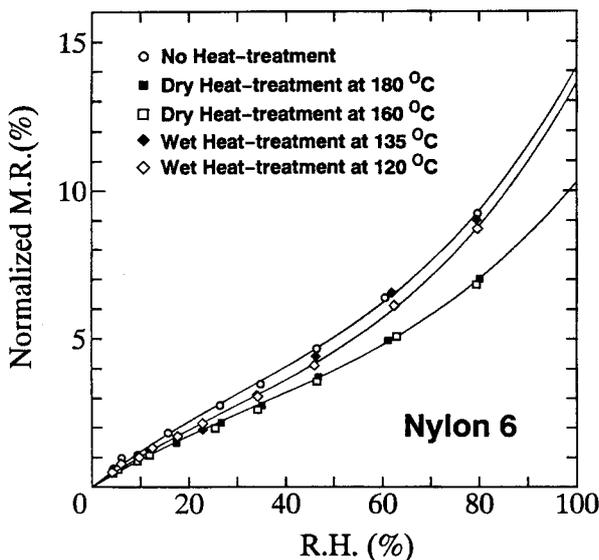


図3. ナイロン6 繊維の収着等温線に及ぼす乾熱処理および湿熱処理の効果. 古下らによる結果(Ref.14)を、結晶化度で補正し重ねてプロットした。

るということである。

また、融点に近い高温で乾熱処理した場合には、特に低湿度領域における水分率は低下し、明らかな上に凸の形状が観察されなくなる。これは、乾熱処理では、分子鎖が密にパッキングした結果、吸着部位に相当する構造が減少するためであると考えられる。

我々の用いた試料は、ナイロン2 (ポリグリシン)を除くと延伸倍率がほぼ同じ程度であり、また結晶化度が大きく増加する程の高温熱処理は共通して施していないものである。

4. ナイロン6 繊維における水分収着等温線の温度依存性

図4は、ナイロン6繊維に対する収着等温線の温度依存性を調べるため10°C、30°C、50°Cで測定した結果である[6,7]。温度が低いほど水分率は増加し、しかも低湿度領域では上に凸の形状がより明らかになる。温度の増加に伴い、全湿度領域で水分率が低下するのは、系が収着に伴う発熱系であるためである。測定温度が低い場合には、ガラス転移温度との差も大きく、それだけ系がガラス状態である相対湿度範囲も大きい。比体積の温度依存性から、高分子の非晶領域では低温になるほど未緩和体積も大きくなり、“吸着部位”に相当するアミド基周辺の空孔も増加すると考えられる。低湿度領域で上に凸の曲線がやや顕著になるのは熱力学的に発熱系であるという理由以外に、上記の寄与も含まれるのではないだろうか。一方、50°Cでは、ナイロン6はわずかの水を収着するだけで、ガラス転移温度が測定温度よりも低くなりゴム状態になる。そのため未緩和の体積は非常に小さく

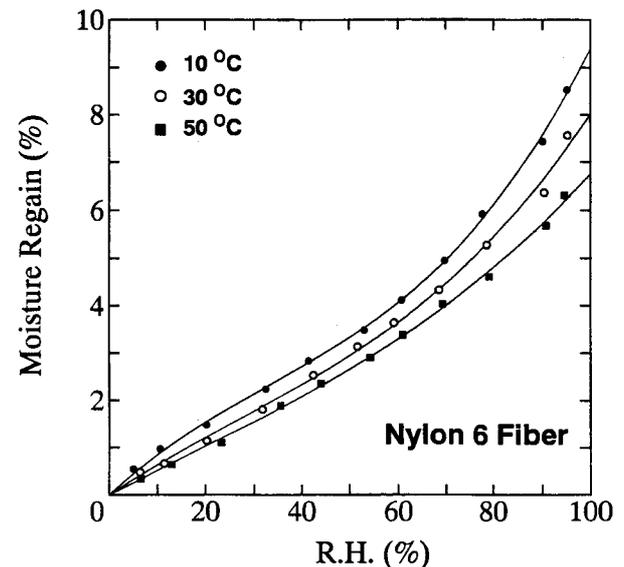


図4. ナイロン6 繊維の10°C、30°C、50°Cにおける収着等温線。

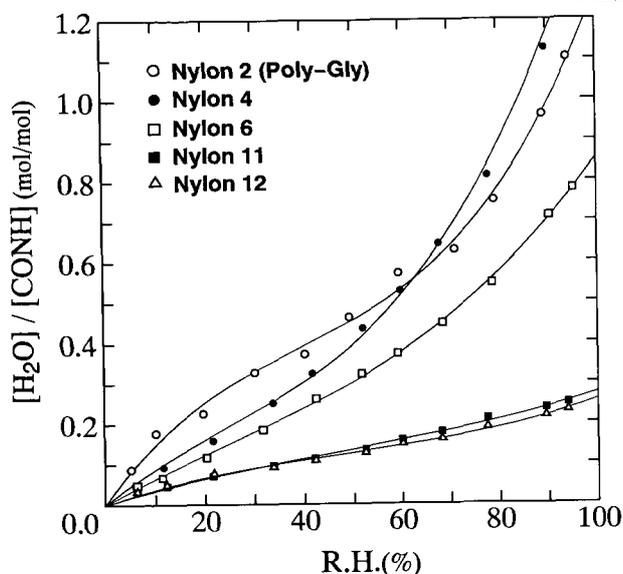


図5. ナイロン l ($l=2,4,6,11,12$)の30°Cにおける収着等温線. 縦軸は、非晶領域における単位モルアミド基当たりの収着水のモル数を示す.

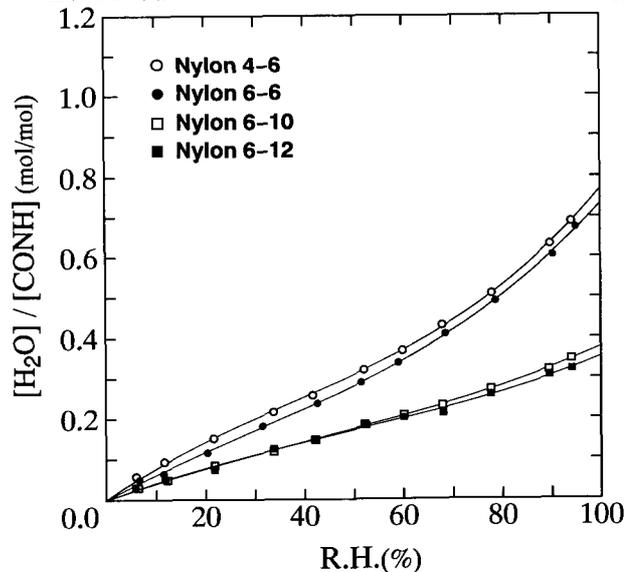


図6. ナイロン4-6, 6-6, 6-10, 6-12 の30°Cにおける収着等温線. 縦軸は、非晶領域における単位モルアミド基当たりの収着水のモル数を示す.

既に分子鎖のセグメント運動が起こり始めるため、“吸着部位”へ収着の割合も少なくなる。従って、収着等温線は直線に近づく。

5. 種々のナイロン類の収着等温線

ポリグリシンを含む8種のナイロンに対する収着等温線を比較した。ここでは、縦軸に水分率そのものではなく、アミド基濃度と結晶化度で補正した水分子のモル数、 $[H_2O]/\{[CONH](1-Xx)\}$ を用いた。アミド基濃度 $[CONH]$ は、ナイロンの単位重量当たりのアミド基のモル数であり、重合度が十分高い場合にはポリマーの繰り返し単位の分子量を M_w とすると、 $[CONH] \sim 1/M_w$ で計算できる[21]。図5には、30°Cにおけるナイロン l ($l=2,4,6,11,12$)の収着等温線を、図6には同様に30°Cにおけるナイロン $l-m$ (4-6, 6-6, 6-10, 6-12)のそれを示した。第3節で述べたように、ナイロン類は延伸や熱処理の程度によって吸湿性が変化するが、本測定ではできるだけそのような影響のない試料を用いている。 l あるいは m の数が大きくなるに従って、単位アミド基当たりの収着水の量もほぼ全相対湿度量域にわたって低下した。ただし、高相対湿度領域でナイロン4はポリグリシン(ナイロン2)よりも大きい値となった。

これらの結果より最も注目すべき点は、アミド基1分子に対して、飽和蒸気圧付近でやっと水1分子が相互作用しているということである。即ち、ポリグリシンやナイロン4のように吸湿性の高いものでも低湿度領域では、アミド基の数の方が収着水分子の数よりずっと多い。

6. 吸湿性とアミド基濃度との関係

6-1 異なる相対湿度での水分率-アミド基濃度の関係

図7-a)~図7-c)にはアミド基濃度に対する結晶化度で規格化した水分率 (Moisture Regain)/(1-Xx)の値を20%、65%、90%の各相対湿度において比較した。B.E.T.モデルから導かれる第1層吸着量、 u_m を用いたプロットは、以前にも一部示したので、ここでは水分率そのものの値で比較した。

これらの図から明らかのように、アミド基と水分率とは比例関係ではなく、下に凸の形状を示す。化学修飾絹の構造は、大半がグリシンとアラニンの共重合体であると考えられ、曲線上に位置する。またポリアラニンもや曲線よりも低い値であるが、ほぼ関係を満足する。また、20% R.H.ではポリグリシンは曲線上にあるが、相対湿度が高くなると、この関係は当てはまらずポリグリシンだけは曲線から逸脱する。この理由については現段階では明らかではない。ポリグリシンは極めて高いアミド基密度を有しているため、分子鎖の屈曲性に乏しく、ナイロン4に比較してもガラス転移温度は極めて高い。それに起因して、分子鎖間の空孔の分布がナイロン4とはかなり異なる可能性はある。参考のため図8-a)にはポリグリシンの分子模型の一部を結晶領域と非晶領域でそれぞれを示した。非晶領域でも、アミド基の密度の高さのため、分子鎖は非常に屈曲しにくい。

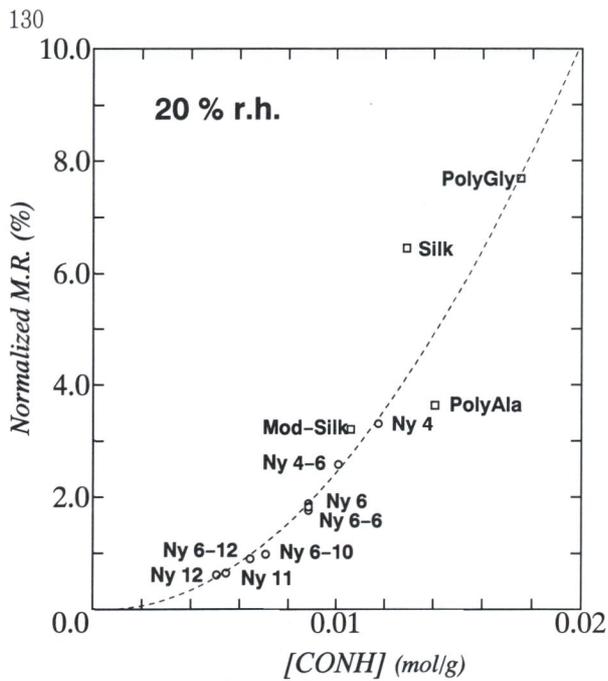


図7-a) アミド基濃度[CONH]と非晶領域における水分率の関係。(20% R.H.)

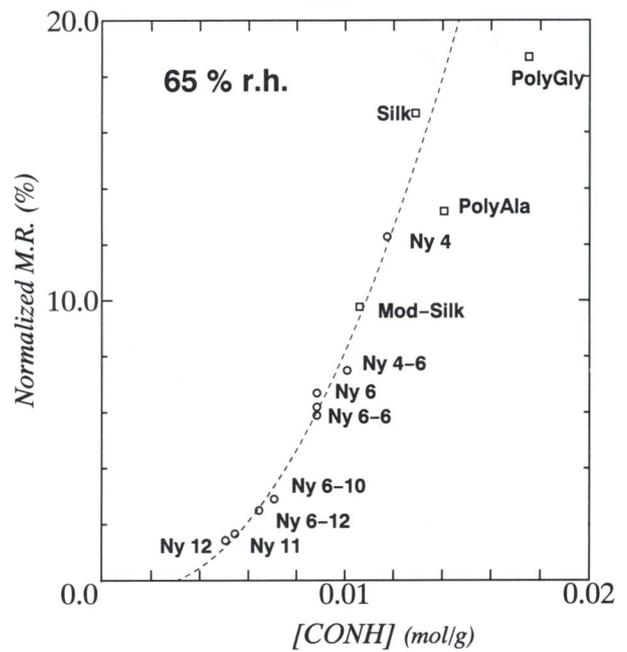


図7-b) アミド基濃度[CONH]と非晶領域における水分率の関係。(65% R.H.)

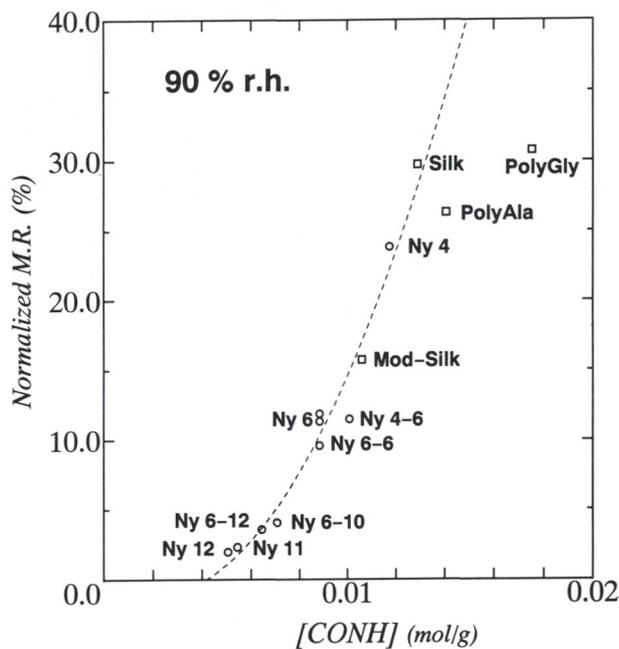


図7-c) アミド基濃度[CONH]と非晶領域における水分率の関係。(90% R.H.)

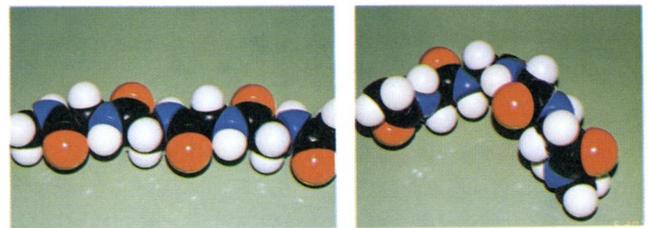


図8-a) ナイロン2 (ポリグリコリン) の結晶領域(左)と非晶領域(右)での分子鎖の形態を示す模型。

Skrovanek らのグループ[28]は、この問題に対して赤外吸収分析を用いて検討し、水素結合した-NHとフリーの-NHの伸縮振動の波数がそれぞれ 3300cm^{-1} と 3440cm^{-1} にピークを持つことを用いて推察している。彼らの結果によると、ナイロン66、11、12等のナイロンについては、非晶領域でもほとんどのアミド基は水素結合している。

ここではまず全てのナイロンがガラス状態にあることとする。前節で述べたようにゴム状態では、高分子鎖のセグメント運動の要素が入ってくるので、問題が複雑になるためである。以上の事実に基づいて、図7-a)のような関係を与える原因を考えてみよう。

第1の解釈は、非晶領域でのアミド基間水素結合の相互作用の程度に分布があると仮定する考えである。水素結合は直線的に作用する力であり、空間内で $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ が1直線上になければ、本来の大きな水素結合の値を持たず、分子相互の位置がずれば急速に低

6-2 非晶領域における分子間水素結合の状態

アミド基濃度と吸湿性の関係を分子論的に把握するため、非晶領域の分子間(分子内も含む)水素結合したアミド基がどの程度存在するかを知ることは重要である。Schroeder & Cooper[26]、Garciaら[27]さらに、

下すると考えられる。ナイロン6や66の結晶構造解析から明らかなように、結晶領域内のアミド基間水素結合は、ほぼ完全に本来の結合力を持っていると考えられる。しかし、もし非晶領域においても、アミド基のほとんどが水素結合しているのなら、おそらくそれらのかなりの部分は、歪んだ位置での水素結合であると予想できる。つまり、アミド基間の水素結合の強さには相互作用の程度に分布がある考えるのである。例えばナイロン66では、100℃を越えると明らかに非晶領域にあるアミド基間水素結合は破壊し始め、さらに温度の上昇とともに急速に遊離のアミド基が増加する[27]。分子鎖中にあるアミド基は、非晶領域では絶えず熱的に揺らいでおり、歪んだ位置での分子間の一部のアミド基-アミド基間の水素結合は水分子の攻撃によって容易に開裂すると考えるのが妥当であろう。アミド基からみれば水素結合の相手が水分子の方が分子鎖と一体に運動できる上でエントロピー的に有利なのであろうか。アミド基-アミド基間の結合よりも、水分子との結合の方が、エネルギー的により安定であるということは、後で述べる実験結果からも支持されている。しかし、それでもまだかなりのアミド基間の水素結合が存在し、収着水が増加してもそのまま維持するものと考えられる。

6-3 ガラス転移温度と分子間水素結合の関係

そこで、各ナイロンにおいてどの程度、相互作用の弱いアミド基間水素結合が存在するかを考えてみる。ここで、重要な情報はガラス転移温度 (T_g) である。 T_g は、ポリグリシンとナイロン4では100℃以上の値をもつが、それ以外のナイロンでは、測定方法に多少の違いはあるものの50℃~100℃の範囲にあり大きくは変わらない。ほとんどがメチレン鎖であるナイロン11や12でも50℃以上の値を持つというのは大変興味深い[20]。何故なら、ポリエチレンの T_g は-数10℃以下であり非常に低い温度であるが、メチレン基11単位おきに、アミド結合があるだけで、 T_g がかなり上昇していることになる。この結果はメチレン鎖の長いナイロン11や12では、アミド基間の水素結合が大変有効に働いていて、それは全体のアミド基濃度としては約2倍であるナイロン6や66とほぼ同等の働きをしていると予想できる。いいかえれば、ナイロン11や12では、アミド基濃度は低いが、そのアミド基間の水素結合はかなり強い相互作用をしているのではないだろうか。そのため水分子にとっての“吸着部位”は少なく、収着量がきわめて低くなる。この理由は、比較的長いメチレン鎖のおかげで、アミド基の空間的位置にはかなりの自由度が与えられるため、分子鎖間で有効に水素結合のできる場所にアミド基が位置するためである。

一方、ナイロン4やポリグリシンでは、アミド基濃度は高いが、遊離に近い弱いアミド基間水素結合の割合が

多いと予想できる。従って、“吸着部位”の数も多くなり収着性が高い。これらによって、ほぼ定性的に図7-a)のような関係が得られる。

6-4 非晶領域における分子鎖の屈曲による効果

もう一つの考え方は立体的な効果である。図8-b)に示したようにナイロン12ではほとんどポリエチレン鎖のように自由に屈曲し、アミド基の周りをメチレン鎖が取り囲むということがあり得る。(もちろんナイロン12の非晶領域の構造についてはほとんど情報がなく、ポリエチレン非晶鎖のようなガウス鎖である保証はない。)このような状態では、水分子はアミド基-アミド基間の水素結合に近づくことができず、相互作用するための実質的なアミド基濃度が低下する。この効果は、分子鎖がどの程度屈曲して、アミド基を分子内の疎水的環境に押し込めてしまうかということと同等に考えられる。

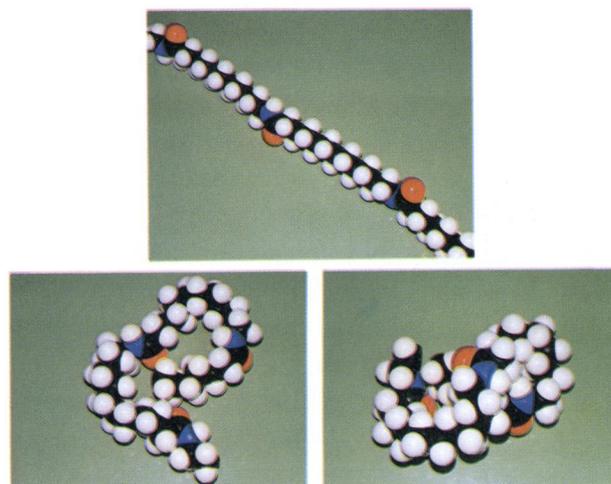


図8-b) ナイロン12の結晶領域(上)と非晶領域(下、左右)での分子鎖の形態を示す模型。

6-5 吸湿性とアミド基濃度との関係を示す式の導入

以上、図7-a)を説明するために2とおりの解釈を述べた。いずれにせよ、一つの要素として、ガラス状態における水分率は、アミド基の増加と共に増加する。そして、もう一つの要素は、アミド基間の水素結合の程度の分布を決定するファクター、あるいは、分子鎖の屈曲性のためメチレン鎖が、立体的な効果により水分子をアミド基に近づけないファクターである。どちらの解釈にせよ後者のファクターは、メチレン鎖の数に関係することは明らかである。

これらの考察をもとに、図7-a)の関係を、理論的に予測することにした。まず溶液中の高分子鎖の広がり、あるいは分子鎖の末端距離が分子鎖の平方根に比例することから類推して、アミド基が水分子から遮蔽される割合を、メチレン鎖の長さの平方根に比例すると仮定した。

ナイロン l の場合には、メチレン基の数は $(l-1)$ で、ナイロン lm の場合にはアミド基間の平均のメチレン基の数は $(l+m-2)/2$ で与えられる。種々の検討の結果、非晶領域における水分率 α (g/g)は、

$$\text{Nylon } l \text{ の場合 } \alpha_{\text{glass}} \approx \frac{k [\text{CONH}]}{\sqrt{l-1}} \quad (1)$$

$$\text{Nylon } lm \text{ の場合 } \alpha_{\text{glass}} \approx \frac{k [\text{CONH}]}{\sqrt{(l+m-2)/2}} \quad (1')$$

でよく再現できることが判明した。ここで k は、温度と相対湿度に依存する定数である。 k を45.5として計算したときの結果が図7-a)で破線で描いた曲線である。この式がどれほどの正当性を有しているかについては今後の課題である。

7. アミド基と収着水分子との相互作用

7-1 アミド基と水分子間の水素結合の状態

初期の収着水は非常に強い相互作用を持つという一般的な理解は、ほぼ正しいと思われる。これは水分子が直接アミド基と水素結合を形成するためである。図9には、アミド基と水分子との相互作用の可能な状態を模式的に示した。前節で述べたように、非晶領域においても、遊離のアミド基は存在しないことを仮定している。

Puffer & Sebenda は図9-a)に示すように、2つのアミド基の酸素原子と水分子の水素間で2つの水素結合をもつような状態であるとしている[29]。しかし、このような極めて強い相互作用状態は、アミド基-水分子-アミド基の空間的位置が限定されるので、もし存在したとしても非常に量は少ないはずである。やはり、図9-b)のように1分子の水は、1つのアミド基と水素結合をしていると考えるのが妥当であろう。この段階ではアミド

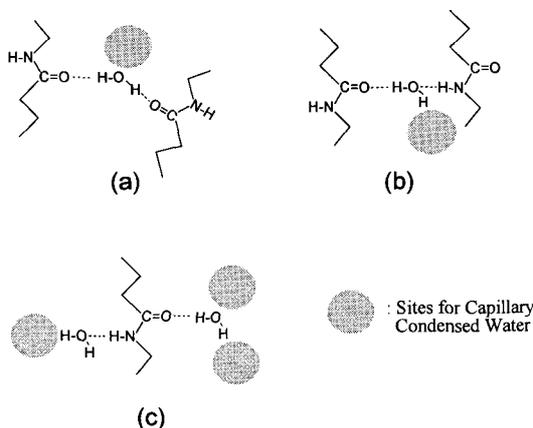


図9. アミド基-水分子間の予想される水素結合の形態。

基の数は、低湿度ではかなり水分子よりも多いので、全ての水分子はアミド基の酸素と水素結合をしているということになる。また、アミド基のNH-は、分子間でまだ水素結合を保っているか、あるいは水と図9-c)のような水素結合も起こる可能性もある。しかし、この水素結合は先の図9-a)あるいは-b)の水素結合よりも分子間距離が長く、弱い水素結合であり一度分子間水素結合が切れると水分子とは結合しないといわれる[29]。

さらに、湿度が増加していくと水分子はどのように高分子鎖中に分布するのであろうか。ポリエチレンの水分率は0.1%以下である。これは、メチレン鎖中には水分子は平衡状態では存在しないということである。ナイロン66では中湿度領域で、やっとTgが室温付近を通過する。この状態でも、かなりの分子間水素結合は残ったままであり、アミド基濃度全体に対して水分子濃度は約0.5である。この結果から考えると、アミド基と強い水素結合をした初期の水分子は、さらに水分子をその周辺に引きつけ、水分子-水分子の水素結合を形成して収着量を増す。これらの水分子は、さらにアミド基周辺を中心にして分子鎖間を押し広げ、新たにアミド基-アミド基間の水素結合を切断して、水分子との水素結合を形成する。このように、分子間での水素結合が消失することにより、分子の運動性は増加し可塑性効果によりTgを低下させる。

7-2 分子鎖の緩和機構と吸湿性の関係

ナイロン6や66に対して動的粘弾性測定から得られた結果によると、分子鎖の緩和機構は、大きく3つに分類できる[20,23]。これらは温度の低いものの順に γ 、 β 、それに α' (ナイロン66では α)と呼ばれ、ナイロン6ではそれぞれ-120°C、-40°C、+80°C付近で観察される[20]。 γ 緩和はメチレン基の協同的な運動を含み、 β 緩和は分子間水素結合のない動きやすいアミド結合、 α' は分子間水素結合したアミド結合を含むより長い分子鎖の運動を示している。通常、 α' 緩和がガラス転移温度に相当することは広く受け入れられており、先に図2で示したとおりである。

図10はStarkweatherによって求められたロール延伸ナイロン66フィルムに対する、それぞれの緩和の水分率依存性である[23]。また、図にはWoodwardらによって求められたナイロン66フィルムの力学的分散のピーク位置温度の結果[30]も表示した。まず γ 緩和は初期の水分率によってやや低温にシフトするが、それ以降はほとんど変化がない。 γ 緩和の温度領域はポリエチレンのガラス転移温度と非常に近い。従って、短いメチレン鎖のセグメント運動を示しており、収着水には依存しないのは当然であろう。 β 緩和は水分率の増加と共に直線的にやや低下する。また β 緩和は高度に熱処理した乾燥フィルムでは観察されないという報告がある。また

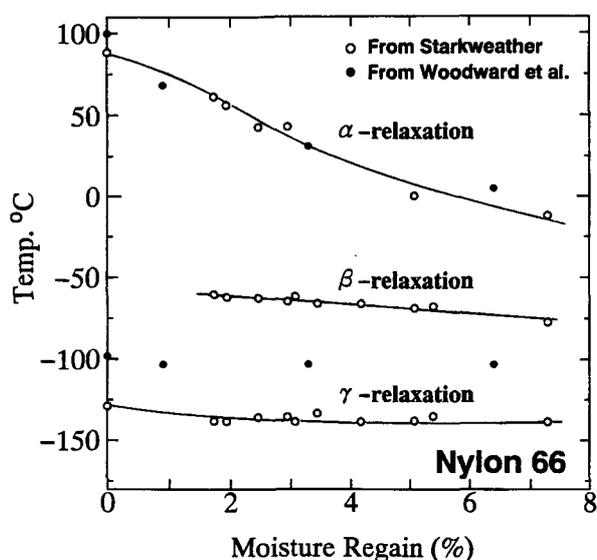


図10. ナイロン66フィルムに対する、 γ 、 β 、 α 緩和の水分率依存性。Starkweatherによる結果(\circ Ref.23)とWoodwardらによる結果(\bullet Ref.30)を重ねてプロットした。

Woodwardらによる結果では β 分散は乾燥時ではピークは観察されず、水分率が増加とともに強度が増し、飽和水分率では低温にシフトしてきた α 分散とピークが重なるとされている。 β 緩和についてはKolarik & Janacekによるナイロン6フィルムに対する詳細な研究がある[31]。 α 緩和は飽和水分率で0°C以下になるが、 β 緩和の-50°Cまでには至らない。この結果は収着水の増加と共に分子間水素結合が切断され、より活発なセグメント運動が起こるが、飽和水分率でも完全に分子間水素結合が切れているのではなく、まだかなりの水素結合が存在していることの証拠である。

このような測定例は、ナイロン6と66以外には、詳細な報告がほとんどない。ナイロン2や4、あるいはナイロン11や12での詳細な比較が望まれる。

7-3 その他の測定からの収着水の性状評価

我々はナイロン6繊維に対し、30°Cにおける湿潤熱(積分収着熱ということもある)を水分率の関数として測定し、熱力学的に収着水の性状を詳細に検討した[7]。乾燥試料の結晶化度で補正した湿潤熱は9.44 cal/gとなる。そして、この値をアミド基1モル当たりの発熱量に換算すると1.08 kcalとなる。湿潤熱は、乾燥状態の試料が、完全に水に濡れるまでに至る平均的な発熱量であり、この値の意味するのは水との相互作用によりアミド基1モルあたり、平均1 kcalの発熱量があるということである。水素結合は約3~7 kcal/molであるから、アミド基-アミド基間の比較的小さい水素結合が一度破れて、新たにより強固なアミド結合-水分子間の水素結合が生成していることがわかる。一方、微分収着熱は水分

子のエネルギー的な状態の変化を反映するが、とりわけ、乾燥時における微分収着熱は重要である。これは液相水とナイロン収着水とのエネルギーの差を示し、水分子がどの程度の相互作用を持っているかの判断になる。ナイロン6への30°Cでのその値は、水分子1モルあたり、-3.92 kcal/mol(発熱)となり、水分率の増加と共に減少する。0°Cにおける水の凝固熱は-1.44 kcal/molであり、液体状態の水の水素結合よりも、さらに強い水素結合によって水中の水分子は存在している。ナイロンに初期に収着した水は、この変化よりもさらに大きいわけであるから、アミド基-水分子間の強い水素結合の生成の様子が明らかである。水分率の増加と共に微分収着熱の値も連続的に低下するが、最大水分率でも有限の値であり、0にはならない。これは、飽和湿度付近における収着水でも、完全に液体水と同じではなく、若干の相互作用を持っていることを示している。

IRによる収着機構の研究は古くから活発である[32]。赤外分光の利用は一つには吸湿による-C=Oや-NH、そして、アミドI、IIバンドのスペクトルそのものの変化を解析する研究と、差スペクトルから水の吸収スペクトルを解析する方法の2つに分けられる。我々もフーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)を用いて収着水そのものの特性化を行った[8]。近赤外領域での測定の利点については、原報に述べてあるのでここでは省略する。解析には6900cm⁻¹付近に最大ピークを持つ対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の複合バンドを用いた。液体水そのものおよび収着水の伸縮振動スペクトルはブロードであり、明らかにエネルギー状態の異なる状態の水が連続的に存在することを示しているが、最小限3つのピークに分割することにより、実験曲線がうまく再現されることを示した。これらは、低波数側から順に、2つの水素結合を持つ強い相互作用の水、やや強い相互作用の水、および1つの水素結合を持つやや弱い相互作用を持つ水のピークとして分類した。その結果各ピークは、どの相対湿度においても全般に低波数側にシフトしており、液体水と比較して束縛された状態であることを反映している。また、低湿度領域の方が相互作用の程度が高く、前節の熱量測定から導かれた結果と完全に一致した。

NMR法では吸収線幅の変化から水の動きやすさを評価でき、さらにスピンスピン緩和時間やスピン-格子緩和時間の水分率依存性より、主鎖の運動性を直接解析できる。そのため現在でも活発に研究されている。得られる収着水の性状は上で述べた熱量測定や、IRからの結果とほぼ同様のものである。他にも種々の方法で収着水の解析が行われている。高分子固体中の収着水としてはしばしば、「不凍水」と「凍結水」(凍結水はさらに「束縛水」と「自由水」に区別される)に分類されるが、これは「強い相互作用の水」、「やや強い相互作用の水」

そして「弱い相互作用の水」にほぼ対応した概念の水の状態を示しているといえる。本来は連続的に変化している相互作用をどの段階で区切るかによって、これらの収着水の状態が区別されているが、それは各測定法に依存している。今後は複数の測定法からの結果を同時に考察することが必要であろう。

8 最後に

以上、ナイロンの吸湿性に関してこれまで得られた結果をまとめて様々な角度から検討した。本研究の目的は、吸湿性とアミド基濃度とはどのような関係があるかを探求することであった。その解答は、ひとつの可能性として式(1)、式(1')の形で提案された。さらにこの式の根拠を明快にするには、ナイロン6と66以外のナイロンについても、アミド基-アミド基間とアミド基-水分子間の水素結合の状態を詳細に検討することであろう。しかし、収着水の解析においても総じてナイロン6と66以外のナイロンでは、詳細な報告がほとんど見あたらない。最近ナイロン4の結晶構造とその高次形態もやっと報告されたばかりである[33]。今後も、ナイロン4をはじめとして、ナイロン11や12でもさらに詳細な研究が望まれる。

参考文献

- H.B.Bull, *J.Amer.Chem.Soc.*, **66**, 1499 (1944)
- J.B.Speakman and A.K.Saville, *J.Text.Inst.*, **37**, 270 (1946)
- E.A.Hutton and J.Gartside, *J.Text.Inst.*, **40**, T170 (1949)
- N.J.Abbott and A.C.Goodings, *J.Text.Inst.*, **40**, T233 (1949)
- 星野孝平、由本碩亮 日本化学雑誌、70巻、104 (1949)
- M.Miyagawa, K.Kohata, A.Takaoka and H.Kawai, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 57 (1987)
- M.Fukuda, K.Ohtani, M.Iwasaki and H.Kawai, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 567 (1987)
- M.Fukuda, M.Miyagawa, H.Kawai, N.Yagi, O.Kimura and T.Ohta, *Polymer J.*, **19**, 785 (1987)
- M.Fukuda, M.Ochi, M.Miyagawa and H.Kawai, *Text.Res.J.*, **61**, 668 (1991)
- 福田光完、宮川眞利子、河合弘迪、繊維学会誌 51巻、72 (1995)
- M.Fukuda unpublished results.
- H.W.Starkweather, Jr., G.E.Moore, J.E.Hansen, T.M.Roder and R.E.Brooks, *J.Polym.Sci.*, **21**, 189 (1956)
- H.W.Starkweather, Jr., *J.Appl.Polym.Sci.*, **2**, 129 (1959)
- 古下昭雄、田川高司、鶴田基弘、高分子化学、17巻、417 (1960)
- 古矢宏 高分子化学 15巻、389 (1958)
- K.Kohata, M.Miyagawa, A.Takaoka and H.Kawai, *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T136 (1986)
- M.Horikita, M.Fukuda, A.Takaoka and H.Kawai, *Sen-i Gakkaishi*, **45**, 367 (1987)
- H.W.Starkweather, Jr., *J.Macromol.Sci.-Phys.*, **B3**, 727 (1969)
- G.J.Kettle, *Polymer*, **18**, 742 (1977)
- D.C.Prevorsek, R.H.Butler and H.K.Reimschuessel, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 867 (1971)
- 許斐毅志、山本之子、繊維学会誌、46、281, 433 (1990)
- P.J.Flory "Principles of Polymer Chemistry", Chap.12 Cornell University Press (1953)
- H.W.Starkweather, Jr., in "Water in Polymers", Rowland ed., ACS 127 (1980)
- 鶴田基弘、古下昭雄、高分子化学、16巻、271, 274 (1959)
- 太田利彦、水上透、荻野善紀、繊維学会誌 47巻、95 (1991)
- L.R.Schroeder and S.L.Cooper, *J.Appl.Phys.*, **47**, 4310 (1976)
- D.Garcia, H.W.Starkweather, Jr., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 537 (1985)
- D.J.Skrovanek, S.E.Howe, P.C.Painter and M.M.Coleman, *Macromolecules*, **18**, 1676 (1985)
- R.Puffr and J.Sebenda, *J.Polym. Sci.*, **C16**, 79 (1967)
- A.E.Woodward, J.M.Crissman, and J.A. Sauer, *J. Polym. Sci.*, **44**, 23 (1960)
- J.Kolarik and J.Janacek, *J. Polym. Sci.*, **C16**, 441 (1967)
- 古下昭雄、高分子化学、17巻、545 (1960)
- M.A.Bellinger, A.J.Waddon, E.D.T.Atkins, and W.J.MacKnight, *Macromolecules*, **27**, 2130 (1994)

Relation between Moisture Uptake and Concentration of Amide Group in Nylon

Mitsuhiro FUKUDA and Mariko MIYAGAWA

Effects of variations in the aliphatic chain length in the repeating unit of polyamides on the moisture sorption isotherm are examined. We presented a relation between moisture uptake and the concentration of amide group, [CONH], taking account of the free hydrogen bonds effective to sorption in the noncrystalline region of polyamides. We also reviewed some reported data on moisture sorption and discussed the characteristic features of the moisture sorption behavior of the series of Nylon fibers and films as follows:

1. the decrease in the glass transition temperature (T_g) during moisture sorption,
2. analysis of the sorption isotherm taking the change of T_g into account,
3. effect of orientation on the moisture uptake,
4. effect of dry- and wet-heat treatment at higher temperature on the moisture uptake,
5. relation between glass transition temperature and [CONH] for Nylon ℓ ($\ell = 2 - 12$),
6. the nature of the water sorbed in Nylon 6 and Nylon 66 and relation to the distribution of intermolecular hydrogen bond.