

# 赤外分光法を用いた繊維の結晶化度評価法に関する研究

八十島梨沙\* 奥村航\* 守田啓輔\* 木水貢\*

一般に、染色生地濃淡差は、繊維の結晶化度に起因する場合が多い。従来の結晶化度の評価法は、試料を切断する必要があり、測定や解析に時間がかかる点が課題であった。本研究では、非破壊かつ迅速に結晶化度を評価する簡易的方法として、赤外分光法を用いた評価法について検討した。その結果、赤外分光スペクトルにおける結晶に起因する吸収ピークに注目することにより、結晶化度を推定できた。従って、この手法が繊維製品の欠点解析に適用できることが明らかになった。

キーワード：赤外分光法，結晶化度，繊維欠点

## A Study of the Fiber Crystallinity Estimation Method Using Infrared Spectroscopy

Risa YASOSHIMA, Wataru OKUMURA, Keisuke MORITA and Mitsugu KIMIZU

Tint differences in dyeing materials are often caused by the crystallinity of the fiber. Conventional crystallinity estimation methods have problems. For example, it takes time to perform measurement and analysis, and it is necessary to cut the sample. In this study, an evaluation method using infrared spectroscopy was investigated as a simple method that is both non-destructive and rapid. It was shown that specific infrared absorbance peaks of the fiber correlate with its crystallinity. Therefore it was concluded that the infrared spectroscopy analysis method was applicable for analyzing textile defects.

Keywords : infrared spectroscopy, crystallinity, textile defects

### 1. 緒 言

県内企業から寄せられる繊維の欠点解析の相談において、図1のように、染色後の織物の一部に筋や縞のように見える濃淡差が生じる事例が最も多い。当場のホームページ内で公開している「せんい欠点データベース」でも、「たて筋・引け等」及び「よこ斑・段等」が半分以上を占めている<sup>1)</sup>。

図2の繊維構造の概略図に示すように、ポリエステルやナイロン等の合成繊維には、分子鎖が規則正しく

配列している「結晶」領域と、無秩序な状態で存在している「非晶」領域がある。染色の濃淡差による欠点は、繊維構造内の結晶の割合である「結晶化度」の差が影響している場合が多い。一般的に、結晶化度が低い繊維は濃く染まり、結晶化度が高い繊維は薄く染まる傾向にある。これは、結晶部分に比べ非晶部分の方が分子間の隙間が大きいため、より多くの染料分子が非晶部分に取り込まれ易いためと考えられている<sup>2)</sup>。

結晶化度の評価方法として、X線回折法や示差走査熱量分析法(DSC法)等がある。ただし、いずれの方法も試料を切断・粉砕して所定の重量・形状に調整する

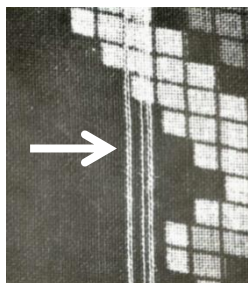


図1 たて糸が染まらない欠点例

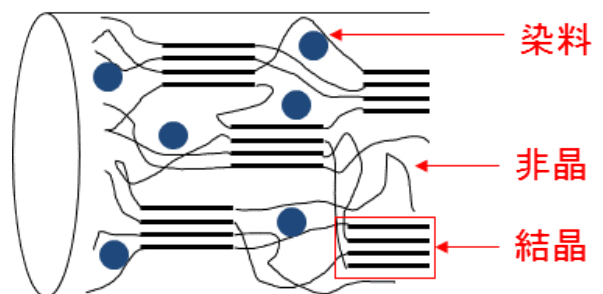


図2 繊維構造の概略図

\*繊維生活部

測定準備作業が煩雑である点や、測定及び解析に30分以上時間を要する点等が課題とされている。

そこで本研究では、試料調整が不要で簡便に測定を行える赤外分光法により、繊維の結晶化度を非破壊かつ迅速に評価する方法について検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1 測定試料の作製

以下の2種類の材料の繊維試料を作製した。

#### (a) ナイロン6繊維

マルチフィラメント製造装置((株)ムサシノキカイ製)を用いて、未延伸繊維(890 dtex/24 f)を作製した。その後、加熱ローラーを用いて、延伸温度80℃及び送出速度5.0 m/minで延伸を行い、延伸倍率3.0倍、3.5倍、4.0倍の試料を作製した。

#### (b) ポリエステル繊維

市販の半延伸糸(80 d/36 f)を、無緊張状態で熱風乾燥機により180℃で1時間熱処理した。

### 2.2 X線回折法

X線回折装置(ブルカー・エイエックスエス(株)製 D8 DISCOVER with GADDS)を使用し、撮影距離150 mmで5分間露光し、得られた広角X線回折像から回折プロファイルを求めた。得られた回折プロファイルから、 $\alpha$ 晶のピーク面積を算出し、全ピーク面積に対する当該ピーク面積の比から結晶化度を求めた。

### 2.3 赤外分光法

顕微FTIRイメージング装置(パリアン・テクノロジーズ・ジャパン・リミテッド製 3100FT-IR)を使用し、全反射測定法(ATR法)で吸光度を測定した。プリズムにはゲルマニウムを用い、測定範囲を4000~700  $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数を32回に設定して測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ナイロン6繊維の評価

3水準の倍率で延伸したナイロン6繊維について、X線回折法による結晶化度の評価を行った結果を図3に示す。評価はそれぞれ1試料ずつとした。図中で、未延伸繊維の結果が①、延伸倍率4.0倍の結果は②である。加熱延伸により分子鎖が引き揃えられる過程で結晶化が進行することが知られている<sup>2)</sup>。延伸倍率が増加するにつれて結晶化度は高くなる傾向が見られた。

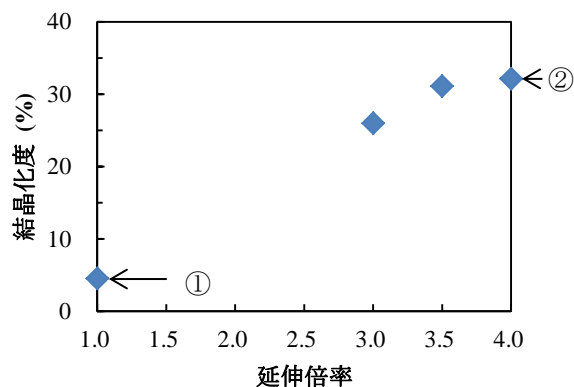
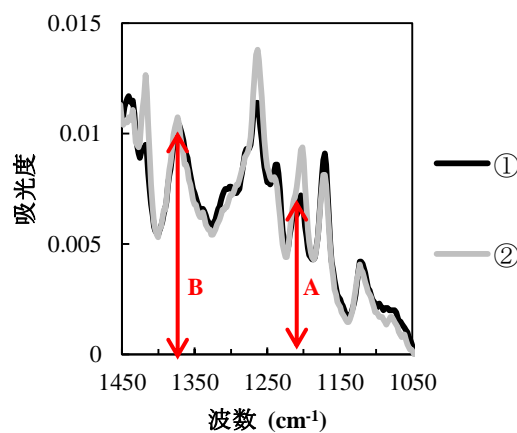
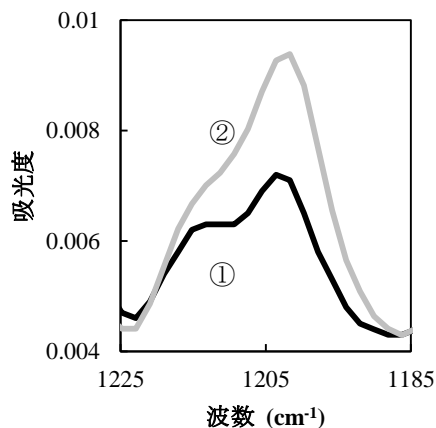


図3 X線回折法による結晶化度評価



(a) 赤外吸収スペクトル



(b) ピークAの拡大図

図4 ナイロン6繊維の赤外吸収スペクトル

上記試料について赤外分光測定を行った結果を図4に示す。赤外吸収スペクトルは分子構造を反映した吸収ピークを示し、そのピークの強度は試料中における

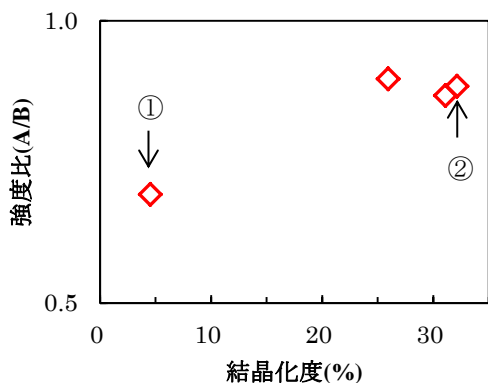


図5 強度比A/Bと結晶化度の関係

当該分子構造の含有量に比例する。しかし、吸収ピークの強度は試料の厚みにも依存するため、試料の厚みを補正する必要がある。そこで、ナイロン6の結晶に起因するピークA(1200  $\text{cm}^{-1}$ , ナイロンの $\alpha$ 晶に起因する)と結晶化等の構造変化に依存しないピークB(1370  $\text{cm}^{-1}$ , 試料の厚みのみで単調に強度が変化する)に注目した。その強度比A/Bを取ることにより試料の厚みの影響を補正できると考え、強度比A/Bの結晶化度の指標としての適用性を検討した<sup>3),4)</sup>。

強度比A/Bと、図3に示したX線回折法で評価した結晶化度の関係を図5に示す。ここで、結晶化度が大きいほど、強度比A/Bが増加する傾向が見られる。即ち、ナイロン6の結晶に由来する強度比A/Bは結晶化度と正の相関性があり、結晶化度の指標として適用できることが示唆された。

### 3. 2 ポリエステル繊維の評価

次に、ポリエステル繊維に対してもナイロン6繊維と同様の評価を行った。図6に、熱処理前後のポリエステル繊維の赤外分光スペクトルを示す。ポリエステルの場合、分子鎖内の $\text{CH}_2$ 基同士が $60^\circ$ で隣り合うゴーシュ体と、 $180^\circ$ で隣り合うトランス体の2種類が存在する。結晶部分はトランス体のみで構成されるため、トランス体は結晶の量を反映している<sup>5)</sup>。そこで、トランス体由来の吸収であるピークC(973  $\text{cm}^{-1}$ )と、結晶化構造に依存しないピークD(793  $\text{cm}^{-1}$ )の強度比C/Dを、結晶化度の指標とした<sup>6),7)</sup>。

図7に、未熱処理及び熱処理したポリエステル繊維に関する強度比C/Dの値を示す。評価はそれぞれ1試料ずつとした。一般に、ポリエステル繊維を熱処理する

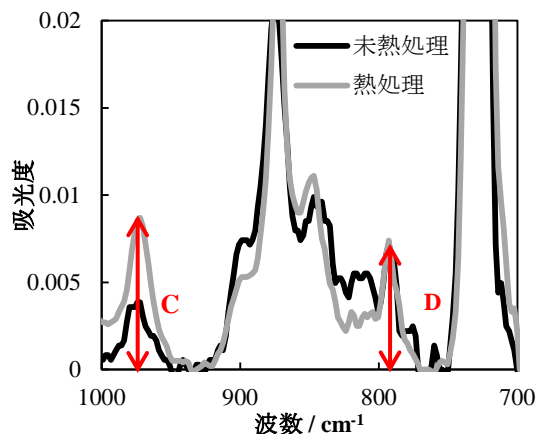


図6 ポリエステル繊維の赤外分光スペクトル

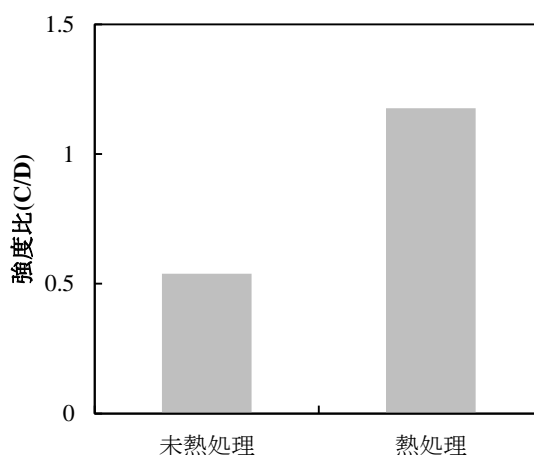


図7 強度比C/Dの結果

と結晶化度が増加することが知られている<sup>2)</sup>。図7より、熱処理を行った試料の方が強度比C/Dが高い値を示している。これは、熱処理を行うと結晶化度が増加するという一般的な傾向と一致しており、ポリエステル繊維に対しても赤外分光法による結晶化度の評価が適用できる可能性があると考えられる。

### 3. 3 欠点解析への応用

本研究の評価法が実際の繊維欠点解析に応用できるか検証した。例として、繊維企業より持ち込まれた、ナイロン6繊維の正常糸と毛羽立ちの発生した欠点糸についてそれぞれ1サンプルずつ評価した。X線回折法で結晶化度を評価した結果を図8に、赤外分光法で評価した結果を図9に示す。図8における結晶化度は欠点糸の方が低く、図9の強度比A/Bも同様に欠点糸の方が低い結果となり、同じ傾向となった。

一般的に、糸の強度や弾性率が低いほど、摩擦等に

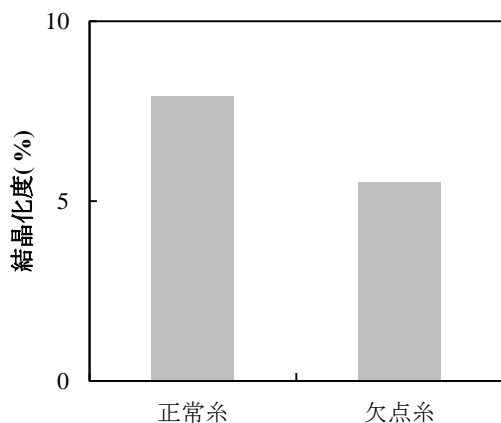


図8 X線回折法の結果

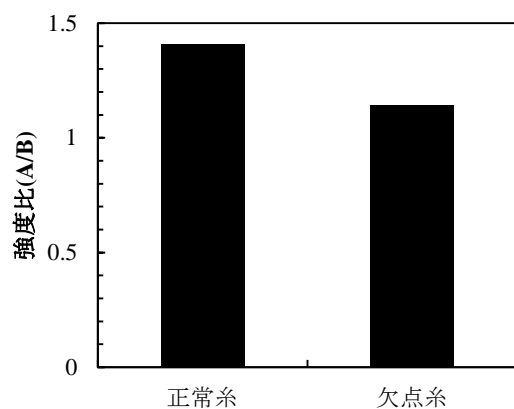


図9 赤外分光法の結果

よってフィラメントが切れやすくなり、毛羽立ちの原因になる<sup>2)</sup>。結晶化度が高い方が強度や弾性率は高くなる傾向があることから、欠点糸は十分に熱処理されず、結晶化度が低下し、毛羽立ちが発生したと考えられる。

図5のナイロン6繊維の結果と図9を比較すると、図9の強度比A/Bが全体的に高い結果となっている。これは、使用されているナイロン6樹脂の分子量や、紡糸、延伸及び熱処理工程での処理温度の差等の要因が考えられる。したがって、製造条件が異なる糸の比較に用いることは難しく、生地内の欠点部と正常部のような同条件の試料間での比較にのみ適用可能である。

以上から、結晶化度の差によって生じる欠点製品の解析に今回評価した方法が適用できることが明らかになった。これにより、従来のX線回折法により30分以上時間を要していた結晶化度の評価が、赤外分光法により非破壊で数分の測定時間で評価でき、より短時間で試験を行なえるようになった。

#### 4. 結 言

結晶化度の異なるナイロン6繊維およびポリエステル繊維について、赤外分光法およびX線回折法で結晶化度の評価を行い、以下の結果が得られた。

- (1) 赤外分光法で測定した特定ピークの強度を比較することによって、相対的な結晶化度の評価が可能となった。
- (2) 企業で発生したナイロン6繊維の欠点解析に関しても本評価法が適用できた。

今後は、他の繊維欠点解析事例に赤外分光法を応用し、測定時間の短縮及び測定精度の向上に努めたい。

#### 参考文献

- 1) 神谷淳, 吉村治, 沢野井康成, 木水貢, 守田啓輔, 奥村航, 長谷部裕之, 林克明. 繊維欠点データベースの構築. 石川県工業試験場研究報告. 2011, no. 61, p. 31-34.
- 2) 一般財団法人繊維学会. 業界マイスターに学ぶ せんいの基礎講座. 第2版, 株式会社繊維社 企画出版, 2017年.
- 3) 川口洋一, 吉崎修, 長井栄一. ナイロン6の結晶変態に関する研究 第2報 ギ酸からつくったフィルムの赤外線吸収スペクトルによる研究. 高分子化学学会, 1963, vol. 20, no. 218, P. 337-342.
- 4) 東洋紡株式会社. 延伸ポリアミドフィルム. 特開2016-120721. 2016-06-06.
- 5) 小澤亮介. “高分子工業材料の分析ツールとしての赤外・ラマン分光法”. 高分子赤外・ラマン分光法. 西岡利勝. 第3刷, 講談社, 2016, p. 370-390.
- 6) 東レ株式会社. 二軸配向ポリエステルフィルム. WO2016/017423. 2016-02-04.
- 7) 桑原滋. 溶剤処理ポリエチレン・テレフタレート染色性について. 繊維学会, 1978, vol. 34, no. 9, P. 56-64.