(昭和36年3月28日受理)

ポリプロピレン繊維の熱処理について

第2報 熱処理による結晶性変化のX線の検討

大阪工業技術試験所 栗林 俊介・中井 章能

HEAT-TREATMENT OF POLYPROPYLENE FIBERS (II) X-RAY STUDIES
ON CHANGES IN CRYSTALLINITY BY HEAT-TREATMENT

By Shunsuke Kuribayashi and Akiyoshi Nakai

(The Osaka Industrial Research Institute, Osaka City, Japan)

Crystallinity of polypropylene fibers subjected to dry- and wet-heat-treatment under tensionless and fixed states, was examined by x-ray diffraction by the following procedures:

The degree of crystallinity was determined by measuring the intensity areas of the crystalline and amorphous portion derived from the X-ray diffraction intensity curve on the powdered specimens. At this point, the diffraction intensity correction was made for counting loss and polarization-Lorentz's factor. The crystallite dimension (crystal width) was determined with the half-width values obtained from the diffraction intensity curves of the (110) and (130) planes in equatorial scan on the fiber specimens. The orientation of crystallites was determined from the half-width values of the diffraction intensity curves along the Debye-Scherrer ring in the (110) and (040) planes. (In this study, the unit cell dimensions of polypropylene were based on Natta's data, as follows; $a=6.65$, $b=20.96$, $c=6.50$ Å, $\beta=99^\circ 20'$, SG C_{2h}^2-C2/c .)

The degree of crystallinity and the crystallite dimension increase by heat-treatment, more conspicuous by wet-heat-treatment. These changes in crystallinity become more remarkable in the heat-treatment above 120°C . The degree of orientation decreases by heat-treatment under tensionless state, and increases slightly by heat-treatment under fixed state. These changes are shown conspicuously in wet-heat-treatment.

From an observation of the relation between the degree of crystallinity and the crystallite dimension, the mechanism of crystallization in heat-treatment is tentatively discussed.

(Received March 28, 1961)

1. 緒 言

既報¹⁾において、潤熱処理を施したポリプロピレン (以下、PP と略記) 繊維は乾熱処理のそれに比して密度が非常に高いにもかかわらず染色性が増大する事実を見て、PP 繊維の熱処理による構造変化について1つの推定を試みた。同時に、これら変化が熱処理温度 120°C 付近で急激に増大することを認め、この温度域が PP の好適結晶化温度域に相当するものとした。

本報においては、おもに結晶化度並びに結晶粒子の大きさ、結晶配列度などの変化についてX線的に検討し、前報の裏づけを試みた。

2. 実 験

2.1 試料および熱処理方法

熱処理は弛緩並びに定長固定状態でそれぞれ乾熱および分子量300のポリエチレングリコール (以下、PEG と略記) による潤熱を行なった。試料の都合上、弛緩熱処理実験用試料と定長固定熱処理実験用試料とは同一でなかった。すなわち

弛緩熱処理

試料: Moplen AS を溶融温度 270°C 、ドラフト373で紡糸、 98°C 熱水浴で3.5倍に延伸した繊維
5.3dのPPフィラメント (MO)。

潤熱: PEG 浴5分加熱→放冷→水洗→風乾。

Fig. 1-A. X-ray diffraction patterns of polypropylene filaments.
(a) for original filaments (MO)
(b) for the filaments heat-treated at 140 °C in polyethyleneglycol bath at tensionless state.

equator	1st layer line	2nd layer line	3rd layer line
1 (110)	1 (111)	1 (022)	1 (133)
2 (040)	2 (131)	2 (042)	
3 (130)	3 (241)	3 (112)	
4 (150)	4 (081)	3 (082)	
5 (060)	4 (171)		
6 (200)	4 (241)		
7 (220)	5 (261)		
8 (080)	5 (191)		
9 (260)	6 (331)		
10 (190)	7 (0101)		
11 (310)	7 (0121)		
12 (280)	8 (1131)		
13 (0120)	9 (391)		
	9 (421)		
	9 (461)		

Fig. 1-B. Index for the X-ray diagram of polypropylene filaments.

乾熱：空気浴 5 分加熱→放冷。
定長固定熱処理

試料：Moplen AS を熔融
温度 270 °C, ドラフト
373 で紡糸, 98 °C 熱水
浴で 4.5 倍に延伸した
繊維 2.3 d の PP フィ
ラメント (NO)

潤熱：PEG 浴 5 分加熱→放
冷→水洗→固定解除→
風乾。

乾熱：空気浴 5 分加熱→放
冷→固定解除。

熱処理温度は 100~140 °C,
なお上記熱処理試料は P₂O₅ デ
シケーター中で十分乾燥して、
以下の測定に供した。

2.2 X線回折

島津製 GX-2 A 型自動記
録式 X 線デフレクトメータを
用い、Ni で濾光した Cu-K α

線で回折強度を測定したが、あわせて X 線回折写真
をも撮影した。

2.2.1 回折写真

フィルム試料間距離 50 mm で、スリット 1 mm
 ϕ を用いて 40 kV, 15 mA の上記 Cu-K α 線によ
つて 60 分間露出して、前記試料繊維の X 線写真を
撮影した。第 1 図 A にそれら X 線写真図の 1 例を示
した。

先に Natta²⁾ が示した単位胞 ($a=6.65$, $b=20$.
96, $c=6.50$ Å, $\beta=99^\circ 20'$, 対応空間群 C_{2h}^6-C2/c)*
にもとづいて各 band に index を付し、これを第 1
図 B の模写図 (円筒状カセットでの X 線回折図とし
て) 示した。

2.2.2 結晶化度の測定

X 線を用いる PP の結晶化度の測定については、
すでに Natta³⁾, Quynn⁴⁾, 温品⁵⁾, 田畑⁶⁾ らの研究
があるが、ここでは粉末試料を用いて反射集合法
(Brentano's focussing method) により回折強度曲
線を測定して結晶化度を求めた。

前記熱処理繊維をこまかく切断して得た粉末状試
料 0.2 g を縦 1.5 cm, 横 2 cm, 厚さ 0.2 cm のサ
ンプルホルダーに均一につめて $2\theta=5\sim 35^\circ$ の範囲
にわたって回折強度を追跡した。測定条件は電圧
40 kV, 電流 15 mA, time const. 5 sec., diverg-
ence slit 0.5 mm, receiving slit 0.25 mm, scat-
tering slit 1 mm, scanning speed 5°/min., chart
speed 5 mm/min. である。これら粉末状試料につ

Fig. 2. X-ray diffraction intensity curves of powdered specimens from polypropylene filaments heat-treated under tensionless state :

(A) original [MO] ; (B) heat-treated at 119°C in polyethyleneglycol bath ; (C) heat-treated at 140°C in polyethyleneglycol bath.

Fig. 3. Corrected X-ray diffraction intensity curves derived from those in Figure 2, and the amorphous curves resolved from those of the crystal diffractions : The correction was made for counting loss and polarization-Lorentz's factor, after subtracting the background.

中間に僅かではあるが (200) 干渉が表われている。これら各干渉の回折角は次の通り。

干 渉	回折角 (2θ)
(110)	14° 18'
(040)	16° 54'
(130)	18° 42'
(111)	21° 22'
(060)	25° 28'
(200)	27° 10'
(220)	28° 46'

なお、(060) 干渉には (150) 干渉 ($2\theta = 25^\circ 8'$) が重なり合っているようであり、また (130) 干渉には (11 $\bar{1}$) 干渉 ($2\theta = 18^\circ 18'$) が重畳する可能性も考えられるが明らかではない。この外、高結晶性と考えられる試料では、(111) 干渉にショルダーが生じており、他の干渉の重畳が推察されるが、その詳細は今後の研究にゆずりたい。

これら実測の回折強度曲線について、(i) 計数落し (counting loss に対する補正) および (ii) 各 θ に対する偏光および Lorentz 因子の補正 ($(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$) を加え、次いで (iii) background を差し引いた。この際、原子散乱因子に対する補正は行なわなかつた。その理由は

いて求めた回折強度曲線の測定例を第 2 図に示した。

これら回折強度曲線において、(110), (040), (130), (111), (060) および (220) の干渉が見られるが、結晶性の高いと考えられる試料には、(060) と (220) との

① 結晶、非結晶のいずれを問わず、同質量当りの散乱強度はほぼ等しいと見なし得ることから²⁾、結晶化度の算出を目的とするには散乱因子の補正を無視しても差支えなく、② PP 以外の、たとえば炭素以外の元素を含むポ

リマーの場合には、各干渉面における原子散乱因子の寄与が一様ではないので、このような場合を考慮して、他のポリマーに対しても普遍性をもたすために、あえて本実験の場合にも炭素の原子散乱因子に対する補正をとり止めたわけである。以上の手法を経て補正された回折強度曲線を第3図に示した。

これら補正回折強度曲線について、各結晶面の回折強度曲線をそれらが左右対称の曲線であると仮定することによつて分離し、非結晶回折強度曲線を作図した。これらを第3図に併示した。非結晶回折強度曲線はいずれの試料においても $2\theta = 16 \sim 16.5^\circ$ 付近に干渉山をもつただらな曲線である (Natta⁹) によれば非結晶強度曲線の干渉山は $2\theta = 16.3^\circ$ である。

結晶化度の算出は、上記の補正回折強度曲線において全回折強度面積と非結晶回折強度面積とを測定することによつて行なつた。

結晶化度の測定値を第1表および第2表にまとめて示した。なお、水・エタノール系の密度勾配管法により測定した密度 d_4^{25} も併記した。

2.2.2 結晶の大きさの測定

繊維状試料における赤道線上の回折強度の拡がりから結晶の幅を測定した。

前記熱処理繊維を繊維状のままサンプルホルダーにそろえて並べ (厚さ 2 mm), 反射集中法により計数管を赤道線 ($\varphi = 0^\circ$) 上で半径方向に $2\theta = 11 \sim 21^\circ$ の範囲に走査させ、回折強度曲線を測定した。測定条件は電圧 40 kV, 電流 15 mA, time const. 10 sec., divergence slit 1 mm, receiving slit 0.125 mm, scanning speed $1/8^\circ/\text{min.}$, chart speed 5 mm/min. である。

実測回折強度曲線について計数落しの補正を加えた後、前項と同じ要領で非結晶, (110), (040), および (130) の各回折強度曲線を作図分離し (第4図参照), 次いで (110) および (130) 結晶面の回折強度曲線を書き直して (第4図の下部の実線で示された曲線), 装置に基づく拡がりを一応無視して, 上記 (110) および (130) の回折強度曲線の見

かけの半価幅 (β°) を測定した。(040) の回折強度曲線について半価幅を求めなかつたのは、その強度曲線の作図分離に精確さを欠くおそれがあるからである。

これら半価幅から Scherrer の式

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta}$$

を用いて、結晶粒子の幅 $D(\text{\AA})$ を算出して、第1表および第2表に併示した。ただし、形状因子 $K=0.9$, λ は波長で $1.542 \text{\AA}$, β は半価幅 (radian), θ はブラッグ角 ($^\circ$) で, (110) に対し $7^\circ 09'$, (130) に対し $9^\circ 21'$ (いずれも単位胞の格子定数より計算) である。

2.2.4 結晶配列度の測定

X線回折による PP 繊維の結晶配列度の測定に関しては、すでに田畑⁹⁾の研究がある**。ここでは、(110) および (040) の Debye-Scherrer 環上に沿つた回折強度曲線を測定して、それらの半価幅から上記結晶面の繊維軸に沿う配列の度合を求めた。

長さ 50 mm に切断した試料繊維 50 mg を可及的平行に幅 3 mm, 深さ 0.8 mm のみぞに丹念に並べ、微量

* PP 結晶の単位胞については、最近 Miller¹⁰⁾ のデータが報告された。すなわち $a=6.666$, $b=20.87$, $c=6.488 \text{\AA}$, $\beta=98^\circ 12'$ であつて、本実験の基礎にした Natta の値にきわめて近い値が示されている。

** 田畑らの研究では、PP 結晶の単位胞を Natta の初めの報告¹¹⁾に示された値 ($a'=6.56$, $b'=5.46$, $c=6.50 \text{\AA}$, $\gamma=106^\circ 30'$) を用いて indexing を行なっている。従つて、田畑らの研究における (100), (010), (110) は本実験の (110), (040), (130) にそれぞれ相当している。

Fig. 4. X-ray diffraction intensity curve (corrected for the counting loss) of fiber specimens from heat-treated filaments [M₄] in equatorial scan, and the resolved curves derived from it.

Fig. 5. X-ray diffraction intensity curves along the Debye-Scherrer ring in the (110) crystalline plane for filaments heat-treated under tensionless state: (A) original; (B) heat-treated at 119°C in polyethyleneglycol; (C) heat-treated at 130°C in polyethyleneglycol; (D) heat-treated at 135°C in air. (The intensity curves were corrected for counting loss)

のポリ酢酸ビニールメタノール溶液を接着剤に用いて、均一で密な繊維束をつくり、測定試料とした。直径 2 mm のピンホールスリットを用い、40 kV, 7.5 mA の前

お、偏光顕微鏡下で Berek のコンペンセータを用いて測定した複屈折率も併記した。

記 X 線ビームに対して垂直な面内で繊維束を 2°/min の速度で回転させ (110) および (040) の最大回折強度を示す回折角に計数管を固定して、透過法により回折強度を測定した。time const. 5 sec., chart speed 5 mm/min である。

得られた回折強度曲線について、計数落しの補正を加えた。第 5 図に (110) の Debye-Scherrer 環に沿った補正回折強度曲線を例に示した。

ついで、これら補正回折強度曲線から background を差し引いて、結晶部分のみによる回折強度曲線の半価幅 H (°) を求め、次式によつて

$$\pi = \frac{90^\circ - H^\circ/2}{90^\circ} \times 100 (\%)$$

配列度 π を算出した。これらの結果は第 1 表並びに第 2 表に示した。な

Table 1. Heat-treatment under tensionless state

No.	heat-treatment		d_4^{26}	degree of crystallinity ^{*1} (%)	crystallite dimension				birefringence ^{10³·Δn}	orientation of crystallite			
	temperature (°C)	bath			half-width value ^{*2} (β°)		crystal width ^{*3} (Å)			half-width value ^{*4} (H°)		degree of orientation ^{*5} (%)	
					(110)	(130)	(110)	(130)		(110)	(040)	(110)	(040)
MO	original		0.9031	52.2	1.54	1.48	52.2	54.6	39.42	13.9	13.2	92.3	92.8
wet-heat-treatment													
M 1	100	PEG ⁺	0.9047	56.1	1.28	1.31	62.8	61.5	38.00	12.3	12.2	93.1	93.3
M 2	110		0.9056	57.7	1.26	1.28	63.8	63.0	37.54	14.4	12.2	92.0	93.3
M 3	119		0.9091	63.8	1.11	1.19	72.2	67.3	36.08	16.2	16.8	90.9	90.7
M 4	130		0.9101	66.5	1.04	1.04	77.4	77.5	32.02	22.5	22.0	87.3	87.8
M 5	140		0.9108	67.8	0.99	0.95	81.3	84.8	31.55	21.0	19.6	88.3	88.8
dry-heat-treatment													
M 6	100	air	0.9039	55.7	1.35	1.40	59.6	57.6	38.65	15.3	17.4	91.5	90.4
M 7	120		0.9068	60.5	1.14	1.14	70.5	70.7	37.05	15.5	15.1	91.4	91.6
M 8	135		0.9076	62.7	1.10	1.12	73.0	72.0	34.30	18.3	19.4	89.8	89.3

*1 measured from the X-ray diffraction intensity curves of powdered specimens.

*2 the half-width value of the X-ray diffraction intensity curve of the (110) and (130) crystalline planes in equatorial scan (fiber specimens).

*3 calculated from the half-width value by Scherrer's equation.

*4 the half-width value of the X-ray diffraction intensity curve of the (110) and (040) planes along the Debye-Scherrer ring.

*5 calculated from the half-width value (H°) by $[(90-H/2)/90] \times 100$

† polyethyleneglycol (mol. wt. 300).

Table. 2. Heat-treatment under fixed state

No.	heat-treatment		d_4^{25}	degree of crystallinity (%)	crystalline dimension				birefringence $10^3 \cdot \Delta n$	orientation of crystallite			
	temperature (°C)	bath			half-width value (β°)		crystal width (Å)			half-width value (H°)		degree of orientation (%)	
					(110)	(130)	(110)	(130)		(110)	(040)	(110)	(040)
NO	original		0.9041	54.5	1.09	1.15	73.6	70.0	37.45	21.2	20.3	88.2	88.7
wet-heat-treatment													
N 1	100	PEG	0.9052	59.0	1.06	1.11	76.1	72.5	37.80	18.0	17.1	90.0	90.6
N 2	120		0.9097	65.2	1.03	1.08	78.1	74.7	39.14	16.1	14.8	91.0	91.8
N 3	140		0.9112	67.0	1.01	1.07	79.4	75.5	40.22	12.5	12.5	93.0	93.0
dry-heat-treatment													
N 4	100	air	0.9046	58.8	1.07	1.12	75.0	71.6	37.90	16.0	14.6	91.1	91.7
N 5	120		0.9080	63.1	1.02	1.11	78.7	72.5	38.32	17.0	15.8	90.6	91.0
N 6	135		0.9088	62.9	1.02	1.09	78.7	74.2	39.45	14.8	14.8	91.8	91.8

3. 考 察

3-1 結晶型について

本実験に用いた原繊維 MO および NO の結晶がいわゆる結晶 I 型であり、X 線回折図並びに回折強度曲線において明らかである。これら原繊維が 98°C で熱延伸されたものであることからしても、結晶変態^{9,12,13)}の存在は考えられない。

また、本実験の熱処理条件の範囲内においても、結晶変態の生成は考えられず、このことも X 線回折図並びに回折強度曲線においてほぼ確認できたが、結晶性の向上にとりもなつて生ずる (111) 干渉のショルダーについては詳細な吟味を必要とする。

3-2 熱処理による結晶化度の変化

熱処理温度による結晶化度の変化を、弛緩熱処理の場合を例に、第 6 図にプロットした。

Fig. 6. Changes in X-ray crystallinity by heat-treatment under tensionless state.

弛緩熱処理、定長固定熱処理ともに乾熱処理に比して潤熱処理において結晶化度の増加が著しく、また熱処理温度 120~125°C で結晶化度の増加は急激に大きくなる。熱処理によるこのような結晶化度の変化は前報¹⁾において観察し密度変化と傾向的に完全に一致しており、前報での推定を裏づけている。

また、熱処理時間による結晶化度の変化を、弛緩潤熱処理の場合を例にとつて第 7 図に示した。極めて短時間の熱処理によつて結晶化度の増大は飽和値に達し、また処理温度のかなり高い場合には長時間の加熱で結晶の崩解が起こり始めることを表わしている。

3-3 熱処理による結晶の大きさの変化

弛緩熱処理、定長固定熱処理ともに、乾熱処理に比して潤熱処理において結晶幅の増大は著しく、熱処理温度 120~125°C 付近でその増大は顕著である。これら結晶

Fig. 7. Changes in X-ray crystallinity by heat-treatment in polyethylene glycol bath at tensionless state.

幅の変化は先の結晶化度のそれと全く傾向的には同様である。

前報¹⁾において、潤熱処理繊維が乾熱処理繊維に比して密度が高いにもかかわらず、染色性の増大が著しく、ヤング率が低いことを観察して、次のような推定を試みた。潤熱処理の場合には、加熱時に膨潤剤である PEG 分子のために非結晶部分の分子鎖間の結合が切断され、それら分子鎖の運動の自由性が大になること、並びに非結晶部分の分子鎖間隙が膨潤した形で冷却される結果 PEG 分子の障害のために上記分子鎖が再結合をとりにくくなることの原因によって、結晶が大きく成長して結晶化度が向上するとともに、非結晶部分では分子鎖間隙の拡がった loose packing の状態になると考えた。もちろん、このような構造変化は、繊維軸方向にひつばられて非結晶部分の膨潤が抑制される定長固定状態での熱処理におけるよりも、弛緩状態での熱処理において顕著に期待できるものであつて、定長固定熱処理の場合にはむしろ loose packing よりも compact packing の状態に近づく傾向を示すものとした。

本実験における結晶幅の変化の測定結果は、上述の前報の推定的一端を裏づけている。

また、弛緩熱処理に比して定長固定熱処理では、熱処理による結晶幅の増大がかなり小さい。しかし、弛緩熱処理と定長固定熱処理とに用いた原繊維 (MO と NO) の結晶幅がもともとかなり異なっているのを、断言するには多少問題があるが、この点については後でべる。

3.4 熱処理による結晶配列度の変化

弛緩熱処理によつて結晶配列度は低下し、特に PEG 潤熱処理において著しい。また、120℃以上の熱処理によつてその低下は顕著である。これらの変化は前報¹⁾で観察した複屈折率の変化(第1表並びに第2表参照)と一致する。

他方、定長固定熱処理によつて結晶配列度は若干増大する傾向にあり、特に PEG 潤熱処理において幾分著しい。これらの変化も傾向的には複屈折率の変化と一致している。定長固定熱処理の場合には、加熱収縮に対応する張力が繊維軸方向に働き、この効果は膨潤剤による潤熱処理におけるほど大きいから、上記の結晶配列度の変化は理解できよう。

3.5 熱処理による結晶性の変化について

先にのべたように熱処理による結晶化度の変化と結晶の大きさの変化とから、熱処理による結晶性の変化について一応以下のような考察を試みてみたい。

第1表並びに第2表から、結晶化度と結晶の大きさ

Fig. 8. The relation between the x-ray crystallinity and the crystallite dimension; the crystallite dimensions were determined from the half mean widths of the diffractive intensity of the (110) [○] and (130) [●] planes.

(結晶幅)との関係をプロットしたのが第8図である。この図の両軸は対数で目盛つてあるが、一応作図上の便宜の点からである。他の理由としては、結晶の成長の仕方あるいは新しい結晶の発生の仕方などによつて、結晶化度と結晶の大きさとの間には指数函数的な関係が期待できるであろうという筆者らの考えにもとづいているのであるが、この関係を定量的に吟味するには本実験のデータの範囲が狭すぎるので、ここでは単に定性的な考察に止める意味で、一応作図上の便宜としておきたい。

第8図に見られるように、結晶化度と結晶の大きさとの間には両対数プロットで直線関係が成り立つが、弛緩熱処理と定長固定熱処理とでは点綴直線の傾斜が明らかに異なる。すなわち、弛緩熱処理では結晶化度は結晶の大きさの0.7乗に比例するのに対して、定長固定熱処理では結晶の大きさの2.8乗に比例して増加する。ここで、先述のように定長固定熱処理に用いた原繊維 (NO) の結晶がもともとかなり大きいものであるし、また結晶の大きさの成長にはある限度があるであろうことからして、特に定長固定熱処理のデータはさらに広い範囲で吟味すべき必要があるが、一応次のような推論が試みられよう。

弛緩熱処理の場合は、結晶が周囲の非結晶部分を取り入れて成長するだけに終わらず、他の結晶をもとりこんで、いわば結晶同志の融合による成長拡大にもとづいて結晶化が進むと考えられる。これに対して、定長固定熱処理の場合には、結晶が周囲の非結晶部分を取り入れるだけでそれぞれ個々に成長し、また一部新しい結晶の発

Fig. 9. The relation between the x-ray crystallinity and the specific volume.

Fig. 10. The relation between the birefringence and the x-ray orientation :

○, △ for (110) plane,
●, ▲ for (040) plane.

生がともなつて結晶化が進むと考えることができる。このような結晶化の機構は、弛緩熱処理では結晶部分や非結晶部分の分子鎖が加熱にともなつて運動の自由性を得やすいに対して、定長固定熱処理では繊維軸方向に張力がかかっているために上記運動の自由性が極度に制約されることにもとづくのであつて、次のような事実からも裏づけられよう。すなわち、第8図において定長固定熱処理の場合には(110)面から求めた結晶幅と(130)面から求めたそれとはそれぞれ別の直線で示されて、これら結晶面の間には結晶化の過程を通じてある規則性が存在していると考えられるに対して、弛緩熱処理の場合

にはこのような規則性がない。さらに、前節で述べた結晶配列度の熱処理による変化は、ここで試みた推察と矛盾していない。

なお、この問題は今後小角散乱による大周期の測定などによつてさらに吟味を試みたい。

(補1)

第1表並びに第2表から、結晶化度と密度(比容積として)との関係を第9図に求めた。従来の報告⁴⁾に見られると同様な直線関係が得られた。

(補2)

X線回折による結晶配列度と複屈折率との関係——もちろん、この両者の物理的意味は異なるが——を、第1表並びに第2表からプロットしてみた。これを第10図に示した。

第10図において、結晶配列度と複屈折率との間には各試料系(M-およびN-系)ごとにほぼ直線の関係が見られる。しかし、結晶性がかなり低い試料はこの直線からのずれが大きく、これらは第10図で矢印を付した。X線回折による結晶配列度に比し、複屈折率は非結晶部分の配列要素を多く含んだ値と考え得るから、結晶性の低い試料が上記直線よりずれることは理解できそうである。複屈折率は試料の密度によつて補正すべきであるから、上記の直線関係は見かけの関係として考える必要がある。なお、第10図で直線がほぼ成り立つ試料の結晶化度は約58~68%(密度として、0.905~0.911)であるが、これ以外に結晶の大きさや分布など因子が介入しているものと思われる。

もちろん、両者の関係は広範囲にわたつて検討すべきであるが、おそらく低配向度域では原点を通る2次曲線と考えられるので、第10図の直線関係は高配向度域での狭い範囲で成り立つ見かけの上の関係として解釈しなければならない。またこの関係は試料の結晶化状態によつてそれぞれ傾

斜の異なる曲線で表わされるであろうから、第10図でM-系とN-系とが必ず1本の直線で表わされる必要はない。

第10図のプロットが高配向度域であることから、これら直線をそのまま結晶配列度100%に外挿してみ、完全配列状態の複屈折率を類推した。M-およびN-系とも結晶配列度100%ではほぼ一定の複屈折率の値に収れんし、その値は 47.5×10^{-3} であつた。この値は筆者らの1人¹⁴⁾が複屈折率~延伸比の実測曲線から推定した複屈折率の最高値にほぼ一致している。

4. 総 括

(1) 弛緩および定長固定状態で乾熱並びに潤熱処理を施した PP 繊維について、X線デフラクトメータを用いて結晶化度、結晶の大きさ(結晶幅)並びに結晶配列度を測定した。

(2) 熱処理、ことに潤熱処理によつて結晶化度並びに結晶粒子は大きくなり、特に熱処理温度 120°C 以上において顕著である。結晶配列度は弛緩熱処理によつて低下し、定長固定熱処理によつて若干増大するが、これらの変化はことに潤熱処理において著しい。

(3) 以上 X線回折によつて、前報の密度、染色性、複屈折率の測定から得た推察を裏づけた。

付記：本研究の一部は昭和 36 年 4 月、日本化学会第 14 年会で発表した。

文 献

- 1) 中井, 吉川, 相宅; 織学誌, 17, 997 (1961)
- 2) G. Natta, P. Corradini, M. Ceasri; *Atti. accad. nazl. Lincei. Rend., Classe sci. fis. mat. e nat.*, **21**, 365 (1956)
- 3) G. Natta, P. Corradini, M. Ceasri; *Atti. accad.*

nazl. Lincei. Rend., classe sci. fis. mat. e nat., **22**, 11 (1957)

- 4) R. G. Quynn, J. L. Riley, D. A. Young, H. D. Noether; *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 166, (1959)
- 5) 桜田, 温品; 高分子化学, **16**, 673 (1959)
- 6) H. Sobue, Y. Tabata; *J. Polymer Sci.*, **44**, 275 (1960)
- 7) S. T. Aggarwal, G. P. Tilley; *J. Polymer. sci*, **18**, 17 (1955)
- 8) J. L. Matthews, H. S. Peiser, R. B. Richards; *Acta Cryst.*, **2**, 85 (1949)
- 9) H. Sobue, Y. Tabata; *J. Polymer Sci.*, **39**, 427 (1959)
- 10) R. L. Miller; unpublished (R. L. Miller, L. E. Nielson; *J. Polymer Sci.*, **44**, 391 (1960))
- 11) G. Natta; *J. Polymer Sci.*, **16**, 143 (1955); *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956)
- 12) G. Natta; *Chim. e Ind. (Milan)*, **41**, 648 (1959); *Makromol. Chem.*, **35**, 115 (1960)
- 13) H. Sobue, Y. Tabata; *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 66 (1959)
祖父江, 田畑, 金指; 高分子討論会, 1959 年 11 月, 東京
- 14) 中井; 日本化学会第 14 年会, 1961 年 4 月, 東京