 報 文

(昭和36年7月14日受理)

6 ナイロンのフェノール収着による微細構造の研究

第4報 ラテラルオーダーの尺度および熱処理などによる6 ナイロンの
ラテラルオーダー分布の変化

繊維工業試験所 金 綱 久 明

THE STUDIES ON FINE STRUCTURE OF 6 NYLON FIBRES BY THE MEASUREMENT
OF THE AMOUNT OF PHENOL ABSORBED. (IV) THE SCALE OF LATERAL-ORDER
AND THE CHANGES OF LATERAL-ORDER DISTRIBUTION IN 6 NYLON FIBRES
BY VARIOUS TREATMENT (HEAT-TREATMENT, ETC.)

By Hisaaki Kanetsuna

(The Textile Research Institute of Japanese Government, Yokohama, Japan)

In the previous report, the concentration of phenol in solution was used for the scale of lateral-order, and the estimation method of lateral-order distribution in the 6 nylon fibre was described.

In this report, the chemical potential (μ_u^i) of a polymer repeating unit of each cohesive states is used for the scale of lateral-order. μ_u^0 is used for the chemical potential in the standard state (pure liquid polymer, amorphous state). $-(\mu_u^i - \mu_u^0)$ is put to ΔF_u^i , and expressed as the following ;

$$-\Delta F_u^i(\mu_u^i - \mu_u^0) \simeq -RT(V_u/V_1) \left\{ \frac{KC_{\sigma_l}v_s}{KC_{\sigma_l}v_s + v_p} - \chi_1 \left(\frac{KC_{\sigma_l}v_s}{KC_{\sigma_l}v_s + v_p} \right)^2 \right\}$$

 C_{σ_l} : Concentration of phenol in solution. V_u : Molecular volume of polymer repeating unit. v_p : Specific volume of pure liquid polymer (amorphous state). K : Phenol partition coefficient between 6 nylon fibre which has changed wholly
into amorphous state and water. V_1 : Molecular volume of liquid phenol. v_s : Specific volume of liquid phenol. χ_1 : Interaction parameter.

Lateral-order distributions in various dry-heat-treated, various aqueous-heat-treated and various phenol-treated 6 nylon fibres, are estimated by the previous method. Each distribution is drawn in graph and both concentration of phenol in solution and ΔF_u^i value are written in the abscissa.

The shapes of lateral-order distribution are similar mutually between the 170 °C dry-heat-treated and the 100 °C aqueous-heat-treated 6 nylon fibres, among the 200 °C dry-heat-treated, 130 °C aqueous-heat-treated and 30 g/l phenol-treated 6 nylon fibres, and between the 150 °C aqueous-heat-treated and the 40 g/l phenol-treated 6 nylon fibres.

The more severe the conditions of treatment is, the more the regions of perfect cohesive state increases, and the more the regions of imperfect cohesive state decreases. The intermediate regions increase by the treatment of the intermediate conditions.

(Received July 14, 1961)

1. はじめに

前報まで¹⁾²⁾³⁾に、6ナイロンのフェノール水溶液中における収着挙動は非常に特異であり、この現象は、結晶、非晶領域のほか、中間領域を含む高分子物質の凝集状態に関連していると考え、その収着挙動から、いわゆるラテラルオーダー分布の推定法を述べ、2、3の測定結果を示した。その後、6ナイロンのフェノール収着挙動と全く同様の挙動が、ポリエチレンテレフタレート繊維の β -クロロフェノール-ヘキサン溶液中における収着挙動にも見出し、ラテラルオーダー分布の推定が可能であることを見出した⁴⁾。このような収着挙動は、他の合成繊維にも一般に見出し、同様にラテラルオーダー分布が推定できるものと思われる。

さて、前報³⁾においては、ラテラルオーダーの考え方、あるいは、尺度にややあいまいさが残っていたので、本報では、まずこの点をより適確にし、次に、実際上の問題として、実用的諸性質向上のために熱処理などが行なわれているので、これらの処理によるラテラルオーダー分布の変化を明らかにする。

2. ラテラルオーダーの尺度

さて、すでに結晶性高分子の微細構造について、結晶、非晶領域のほか、中間領域の存在を考えてきたが、X線的にも6ナイロンの結晶について、安定な典型的結晶の他に、不安定な結晶の存在が確認されている⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

第1表 X線的に確認されている6ナイロンの結晶変態

	発 生 条 件	消 滅 条 件
1	(淵野氏の β 型) ⁵⁾⁶⁾ (Bunnの α 型)	(典型的完全な結晶)
2	沃度処理により発生 ⁷⁾⁸⁾	乾熱205°C、湿熱130°Cで変化を受けない ⁷⁾ 35~40 g/lのフェノール水溶液処理で消滅する ⁷⁾
3	溶融あるいは凝固直前の6ナイロンの高速伸長により発生 ⁸⁾	乾熱180°C、湿熱80°Cで消滅し、湿熱136°Cで完全に消滅する ⁸⁾
4	圧延により発生 ⁶⁾	沸騰水処理で消滅 ⁶⁾
5	高温状態、または未延伸紡糸直後に見出される ⁹⁾	常温で不安定 ⁵⁾

そして、第1表に示すような結晶の変態が見出されている。表は発生条件、消滅条件で分類してある。それぞれの結晶の消滅する条件から考えて、1の型が最も安定であり、2、3、4、5となるに従って、次第に不安定になると考えてよい。換言すれば、1の型が最も強く凝集しており、2、3、4、5となるに従って次第に弱い凝集状態になると考えられる。そして、この凝集の強さの相違は、それぞれの研究者により提出されている結晶構造に示されているように、鎖状分子のずれによる水素結合の相違、または、鎖状分子相互間の距離の違いによるものと考えられる。そして、X線撮影に現われた結果から、異種の結晶変態が1繊維中に同時に認められる場合もあり⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾、1繊維中に必ず結晶の変態がまざった状態で存在しているとの見解⁹⁾、さらに、完全な結晶から非晶にいたるまで結晶の変態が連続的に存在するであろうとの見解も出されている⁵⁾⁸⁾。

さて、中間的な凝集状態を認め、結晶領域、非晶領域の推移を連続的とみなす考え方は、既報⁹⁾のようにSisson⁹⁾らにより提唱されているラテラルオーダー分布の考え方にははかならないが、氏の定義、尺度については、微小容積のとり方にも問題があり、再考の余地が残されている。前田¹⁰⁾は、ラテラルオーダーの大きさを数量的に表わすのに凝集エネルギー密度のようなものを尺度に使うのが合理的であるとの見解を示しているが、上述の結晶変態の凝集の強さを考えても、このような表現が合理的であると考えられる。そこで、むしろ、前田が見解を示しているように、凝集状態をエネルギー的に規定する量として、ラテラルオーダーという言葉を用いる。

さて、この凝集状態をより合理的に表現し、かつ、実際にエネルギー単位で表現する取扱いに便利のように、Flory¹¹⁾が結晶の反復単位の化学ポテンシャルを考えたように、ある凝集状態の高分子構造単位の化学ポテンシャルを考え、これをもつて、その凝集状態を規定するエネルギー量とする。

繊維の微細構造といい、また、凝集状態というが、一般に、これらの状態は、常温における状態をいう場合が多いから、上述の化学ポテンシャルは、常温における値を考える。

いま、標準状態として、純粋な液体の高分子構造単位(完全無定形非晶状態)をとり、この化学ポテンシャルを μ_u^0 とする。また、完全な結晶の高分子構造単位の化学ポテンシャルを μ_c^0 とする。そして、 μ_u^0 の標準状態

から μ_u^c の完全結晶の凝集状態にいたるまで、それぞれ構造単位の化学ポテンシャルが $\mu_u^1, \mu_u^2, \dots, \mu_u^i, \dots$ である各種の凝集状態が連続的に存在しているとすると、各凝集状態の化学ポテンシャルと標準状態のそれとの差

$$\mu_u^1 - \mu_u^0, \dots, \mu_u^i - \mu_u^0, \dots, \mu_u^c - \mu_u^0 \quad (1)$$

の値で各凝集状態を規定することができる。そして、これらの値は、各凝集状態の融解の自由エネルギーともいふべき量

$$\Delta F_u^1, \dots, \Delta F_u^i, \dots, \Delta F_u^c \quad (2)$$

の符号を変えたものにほかならない。

さて、前報^{2,3)}において、6 ナイロンのフェノール水溶液中におけるフェノールの収着を非晶領域中へのフェノールの溶解と考えた(ポリエチレンテレフタレート繊維の ρ -クロルフェノール-ヘキサン溶液中における ρ -クロルフェノールの収着も同様に考えた。そして、この場合は繊維中にヘキサンはほとんど入らなかった⁴⁾)。既報²⁾のように、6 ナイロンのフェノール収着の場合は、繊維中にごく僅か水が入るが、その量が僅かであり、また、フェノール水溶液の濃度が高くなつて、フェノール収着量が著しく増しても、水の量はあまり増加しないから、この水のことは考慮に入れず論議を進める)。ところで、完全無定形非晶状態にフェノールの入った状態は一つの溶液と考えることができる(この状態を溶液相(非晶)と書く)。この溶液相(非晶)中の高分子構造単位の化学ポテンシャルを μ_{u1} とする。この μ_{u1} と標準状態の化学ポテンシャルとの差 $\mu_{u1} - \mu_u^0$ が前述の $\mu_u^i - \mu_u^0$ に対して

$$\mu_u^i - \mu_u^0 > \mu_{u1} - \mu_u^0 \quad (3)$$

のとき、すなわち、ある凝集状態の高分子構造単位の化学ポテンシャルが溶液相(非晶)のそれより高いとき、そのような凝集状態は存在し得なく、溶液相(非晶)に移る(さもなくば単位の化学ポテンシャルのより低い凝集状態になる)。そして

$$\mu_u^i - \mu_u^0 = \mu_{u1} - \mu_u^0 \quad (4)$$

のとき、このような凝集状態の高分子構造単位と溶液相(非晶)中の高分子構造単位との間に平衡を考えることができる。

次に、溶液相(非晶)におけるフェノールの量が十分多くなつて、この中の高分子構造単位と完全結晶の高分子構造単位との間に平衡条件が充たされるようになれば

$$\mu_u^c - \mu_u^0 = \mu_{uc} - \mu_u^0 \quad (5)$$

溶液相(非晶)におけるフェノールの量がこれより少しでも増加して、次のようになれば、もはや凝集領域は全

$$\mu_u^c - \mu_u^0 > \mu_{u1} - \mu_u^0 \quad (6)$$

く存在し得なく、この状態が6 ナイロンがフェノール水

溶液中で液底体化した状態²⁾に相当する。

このように、溶液相(非晶)中のフェノールの量が次第に増加するとき、次に示したように、標準状態から完

凝集領域 溶液相(非晶)

$$\begin{aligned} \mu_u^1 - \mu_u^0 &= \mu_{u1} - \mu_u^0 \\ \mu_u^i - \mu_u^0 &= \mu_{u1} - \mu_u^0 \\ \mu_u^c - \mu_u^0 &= \mu_{uc} - \mu_u^0 \end{aligned} \quad (7)$$

全結晶にいたるまでの高分子構造単位の化学ポテンシャルが連続的に変化するそれぞれの凝集領域と平衡条件を充す溶液相(非晶)中の高分子構造単位の化学ポテンシャルを考えることができる。

さて、既報²⁾のように、フェノール水溶液の濃度が十分高くなつて、6 ナイロンが液底体化したときの収着挙動は第1図のDEで示されるようになり、DEは原点を通る直線となる。そして、フェノール水溶液の任意の濃度 C_{01} に対応する B' 点は、そのフェノール水溶液中で純粋の液体の高分子がフェノールを収着して溶液相(非晶)を形成したと仮想した場合に相当する。そして、この場合の高分子構造単位の化学ポテンシャルと、B点における現実の溶液相(非晶)中の高分子構造単位の化学ポテンシャルが等しいとすると、B点における $\mu_{u1} - \mu_u^0$ は B' 点におけるそれにおきかえられるから、Flory¹²⁾により次のように示される。

$$\mu_{u1} - \mu_u^0 = -RT(V_u/V_1)(v_{11} - \chi_1 v_{11}^2) \quad (8)$$

V_u : 高分子構造単位のモル体積

V_1 : フェノール(液状)のモル体積

v_{11} : フェノール(液状)の体積分率

Fig. 1. Variation of the amount of phenol absorbed by 6 ylon fibre with the concentration of phenol in solution²⁾.

λ_1 : 相互作用係数

ここで、既述した仮定により、さらに各 $C_{\sigma i}$ に対応する v_{11} の値は OB' DE の直線で示される値を使用すればよい、そして

$$C_{\phi \sigma i} = K C_{\sigma i} \quad (9)$$

$C_{\phi \sigma i}$: 液体の高分子 (完全無定形非晶状態)

単位重量当りのフェノールの量

$C_{\sigma i}$: 単位の水中のフェノールの量

K : 常数 (分配係数)

が成立するから

$$v_{11} = \frac{K C_{\sigma i} v_s}{K C_{\sigma i} v_s + v_p} \quad (10)$$

v_s : フェノール (液状) の比容

v_p : 液体の高分子の比容

従つて、(7), (8), (10) より

$$\mu_u^i - \mu_u^o = \mu_{u1} - \mu_u^o = -RT(V_u/V_1) \left\{ \frac{K C_{\sigma i} v_s}{K C_{\sigma i} v_s + v_p} - \lambda_1 \left(\frac{K C_{\sigma i} v_s}{K C_{\sigma i} v_s + v_p} \right)^2 \right\} \quad (11)$$

を得る。濃度 $C_{\sigma i}$ の増加するにつれて対応する凝集領域が順次非晶化する。

(11) 式の右辺はすべて求めることができる量であるから、これを計算することができる。次に計算結果を示す。

計算に λ_1 の値が必要である。第1図においてD点は完全結晶の融解する点であると考えられる。そして、融点降下の実験から完全結晶の融解熱 $\Delta H_u = 3.8 \text{ Kcal/mol}^{13)}$ および融解のエントロピー $\Delta S_u = 7.8 \text{ e.u.}^{13)}$ が求められているから $T = 298^\circ \text{K}$ において

$$\mu_u^o - \mu_u^o = -(\Delta H_u - T \Delta S_u) = -1.48 \text{ Kcal/mol} \quad (12)$$

が求まり、D点における $C_{\sigma i}$ が 0.065 g/g であるから、次の数値を(11)式に代入すれば

$$\begin{aligned} K &= 40^{2)} & v_p &= 0.8969 \text{ cc/g}^{14)} \\ v_s &= 1/1.0545 \text{ cc/g}^{15)} & & \text{(45}^\circ \text{C における値)} \\ V_u &= 101.5 \text{ cc/mol} \\ V_1 &= 89.24 \text{ cc/mol} & & (v_p, v_s \text{ の値より算出)} \\ R &= 1.987 \text{ cal/}^\circ & T &= 298^\circ \text{K} \end{aligned}$$

$\lambda_1 = -2.70$ が求まる。

この λ_1 の値と上の数値を用いて (11) 式の $C_{\sigma i}$ を種々と変えて $\mu_u^i - \mu_u^o$ の値を計算し、第2図に示した。

既述のように、(11) 式は、6ナイロンはフェノールのみを収着し、水を全く収着しないとした場合である。しかし、既述のように、実際にはごく僅かではあるが繊維中に水が入る²⁾。従つて、(11) 式によつて得られた $\mu_u^i - \mu_u^o$ の値と、実際の値とは多少異つているものと思われるが、この(11)式、従つて、第2図により濃度 $C_{\sigma i}$

Fig. 2. Relation between the concentration of phenol in solution ($C_{\sigma i}$) and ΔF_u^i .

のフェノール水溶液中に6ナイロンを浸せきしたとき、フェノールを収着した溶液相 (非晶) と平衡にある凝集領域の $\mu_u^i - \mu_u^o$ の大略の値が求まる。以後論述の都合上 $\mu_u^i - \mu_u^o$ の表現として $-(\mu_u^i - \mu_u^o)$ すなわち ΔF_u^i の符号を用いる。

前報³⁾において、ラテラルオーダーに対応させてフェノール濃度 ($C_{\sigma i}$) をとり、その分布の測定法を述べたが、このフェノール濃度 ($C_{\sigma i}$) を ΔF_u^i に置きかえて横軸とし、対応する各領域の量を縦軸に示せば、これは凝集状態をエネルギー的に規定した量 ΔF_u^i をラテラルオーダーとしたときのラテラルオーダー分布にほかならない。本報では、前報と同様にフェノール濃度を横軸として棒グラフで各領域量を示し、 ΔF_u^i の値をフェノール濃度 ($C_{\sigma i}$) に対応させて横軸に併記し、各試料のラテラルオーダー分布を表わした。

3. 供 試 料

3-1 未延伸試料 市販6ナイロンチップを繊維工業試験所で溶融紡糸したもので、織度550デニール、30フィラメント、密度 1.132 g/cc 。

3-2 未処理試料 公称60デニール、10フィラメント、ブライトの市販6ナイロン糸、 $[\eta] = 0.996$ 、密度 1.147 g/cc 、強力(乾) 4.0 g/d 、(湿) 3.6 g/d 、伸度(乾) 47.1% 、(湿) 58.1% 。

3-3 乾熱処理試料 上田、木村¹⁶⁾の研究結果を参考とし、上記市販6ナイロン糸を無緊張で減圧 (真空度約

3 mmHg) 下 147~150°C, 167~170°C, 196~200°C でそれぞれ 30 分間処理徐冷した (以下 150°C, 170°C, 200°C 乾熱処理試料と略記する)。

3-4 湿熱処理試料

A 上記市販 6 ナイロン糸を無緊張で蒸留水中で 1 時間煮沸処理した (以下 100°C 湿熱処理試料と略記する)。

B 上記市販 6 ナイロン糸を無緊張で圧力釜中で 127~130°C, 145~150°C の蒸気で 1 時間湿熱処理した (以下 130°C, 150°C 湿熱処理試料と略記する)。

3-5 膨潤処理試料 上記市販 6 ナイロン糸を無緊張で、試料に対して、500 倍量、温度 25°C, 30 g/l およ

び 40 g/l のフェノール水溶液中で 4 時間処理、流水 (純水) 中で 4 昼夜脱着、風乾した (以下 30 g/l, 40 g/l 膨潤処理試料と略記する)。

Fig. 3. Changes of the amount of total swelling of commercial 6 nylon fibre and undrawn 6 nylon fibres with time in phenol solutions. Liquor ratio; 1 : 500. Temperature of treatment; 25°C.
—○— Commercial 6 nylon fibre.
...□... Undrawn 6 nylon fibre.
A; Concentration of phenol in solution: 25g/l.
B; Concentration of phenol in solution: 30g/l.
(Only the lowest line...□...: 20g/l)
C; Concentration of phenol in solution: 35g/l.
D; Concentration of phenol in solution: 40g/l.

Fig. 4. Changes of the amount of total swelling of commercial 6 nylon fibre and dry-heat-treated 6 nylon fibres with time in phenol solutions.

Liquor ratio; 1 : 500.

Temperature of treatment; 25°C.

—○— Commercial 6 nylon fibre.

...△... 150°C-dry-heat-treated 6 nylon fibre.

---△--- 170°C-dry-heat-treated 6 nylon fibre.

----△---- 200°C-dry-heat-treated 6 nylon fibre.

A; Concentration of phenol in solution: 25g/l.

B; Concentration of phenol in solution: 30g/l.

C; Concentration of phenol in solution: 35g/l.

D; Concentration of phenol in solution: 40g/l.

E; Concentration of phenol in solution: 45g/l.

4. 全膨潤度およびフェノール収着量の測定結果

4-1 全膨潤度

Fig. 5. Changes of the amount of total swelling of commercial 6 nylon fibre and aqueous-heat-treated 6 nylon fibres with time in phenol solutions. Liquor ratio; 1 : 500. Temperature of treatment; 25°C.
 —○— Commercial 6 nylon fibre.
 —●— 100°C-aqueous-heat-treated 6 nylon fibre.
 —●— 130°C-aqueous-heat-treated 6 nylon fibre.
 —●— 150°C-aqueous-heat-treated 6 nylon fibre.
 A; Concentration of phenol in solution: 25g/l.
 B; Concentration of phenol in solution: 30g/l.
 C; Concentration of phenol in solution: 35g/l.
 D; Concentration of phenol in solution: 40g/l.
 E; Concentration of phenol in solution: 45g/l.

市販試料がフェノール濃度 20 g/l 以下では、全膨潤度—処理時間の関係に極大値が現われないので、これより安定と考えられる乾熱、湿熱、膨潤処理試料は市販 6 ナイロン糸と同様にフェノール濃度 25g/l 以上について

Fig. 6. Changes of the amount of total swelling of commercial 6 nylon fibre and phenol-treated 6 nylon fibres with time in phenol solutions. Liquor ratio; 1 : 500. Temperature of treatment; 25°C.
 —○— Commercial 6 nylon fibre.
 —▲— 30g/l-phenol-treated 6 nylon fibre.
 —▲— 40g/l-phenol-treated 6 nylon fibre.
 A; Concentration of phenol in solution: 25g/l.
 B; Concentration of phenol in solution: 30g/l.
 C; Concentration of phenol in solution: 35g/l.
 D; Concentration of phenol in solution: 40g/l.
 E; Concentration of phenol in solution: 45g/l.

浴比 1 : 500, 温度 25°C で第 1 報¹⁾ に記述した方法で, 全膨潤度を求め, 処理時間との関係を第 3 ~ 6 図に示した。また, 未延伸試料はフェノール濃度 20 g/l の場合にも極大値が僅かに現われたので, 第 3 B 図に併記した。

各試料について, 処理濃度を 25 g/l から 45 g/l まで変えたとき, 未延伸試料, 未処理試料, 150°C 乾熱処理試料は全濃度にわたって極大値が現われる。170°C, 200°C 乾熱処理試料は, それぞれ 25 g/l, 35 g/l まで, 100°C, 130°C, 150°C 湿熱処理試料はそれぞれ 25 g/l, 30 g/l, 40 g/l まで, また 30 g/l, 40 g/l 膨潤処理試料は, それぞれ 30 g/l, 40 g/l までほとんど極大値が現われない。この間の関係をまとめて第 2 表に示した。

4-2 フェノール収着量の測定結果

各試料に関して, フェノール水溶液の各濃度について, 全膨潤度に極大値のあるときは極大値のフェノール収着量を, 極大値のないときは平衡値のフェノール収着量を, 第 1 報¹⁾ の 2 式による方法により求め第 7 ~ 10 図に示した。

5. ラテラルオーダー分布の推定および考察

前節の測定結果から, 既述のようにして, 各試料のラ

Fig. 7. Variations of the amount of phenol absorbed by commercial 6 nylon fibre and undrawn 6 nylon fibre, with the concentration of phenol in solution.
Liquor ratio; 1 : 500.
Temperature of treatment; 25°C.
—○— Commercial 6 nylon fibre.
—□— Undrawn 6 nylon fibre.

第 2 表 各種 6 ナイロンのフェノール水溶液中における全膨潤度—処理時間の関係について極大値の有無を示す表

処理濃度	25 g/l	30 g/l	35 g/l	40 g/l	45 g/l
未 延 伸 試 料	×	×	×	×	×
未 処 理 試 料	×	×	×	×	×
150°C 乾熱処理試料	×	×	×	×	×
170°C 乾熱処理試料	○	×	×	×	×
200°C 乾熱処理試料	○	○	○	×	×
100°C 湿熱処理試料	○	×	×	×	×
130°C 湿熱処理試料	○	○	×	×	×
150°C 湿熱処理試料	○	○	○	○	×
30 g/l 膨潤処理試料	○	○	×	×	×
40 g/l 膨潤処理試料	○	○	○	○	×

× 極大値あり

○ ほとんど極大値が現われず

テラルオーダー分布を求め, 第 11, 12 図に示した。

第 12 図は最上段に乾熱処理試料を, 次に, 湿熱処理試

Fig. 8. Variations of the amount of phenol absorbed by commercial 6 nylon fibre and dry-heat-treated 6 nylon fibres, with the concentration of phenol in solution.
Liquor ratio; 1 : 500.
Temperature of treatment; 25°C.
—○— Commercial 6 nylon fibre.
—△— 150°C-dry-heat-treated 6 nylon fibre.
—□— 170°C-dry-heat-treated 6 nylon fibre.
—◇— 200°C-dry-heat-treated 6 nylon fibre.

Fig. 9. Variations of the amount of phenol absorbed by commercial 6 nylon fibre and aqueous-heat-treated 6 nylon fibres, with the concentration of phenol in solution.

Liquor ratio; 1 : 500.

Temperature of treatment; 25°C.

- Commercial 6 nylon fibre.
- 100°C-aqueous-heat-treated 6 nylon fibre.
- 130°C-aqueous-heat-treated 6 nylon fibre.
- 150°C-aqueous-heat-treated 6 nylon fibre.

料、膨潤処理試料の順に並べた。また、詳細は後述するが、処理条件の厳しいもの程右にし、かつ、ラテラルオーダー分布の形の近似するものを縦にそろえた。

第 11 図より明らかなように、未延伸試料は、完全非晶と考えられる領域が 46.8% と他のいずれの試料よりきわだつて多い。そして、 ΔF_u^i の値が約 690~780 cal/mol に相当する凝集状態の領域は存在しなく、 ΔF_u^i の値がこれより大きい凝集状態の領域ほどその量が多い。また、 ΔF_u^i の大きい領域が他の試料に比較して少い(フェノール濃度 0.045 g/gw の場合の実験が不可能であった。そのためフェノール濃度 0.04 g/gw 以上に対応する領域の量を一括して示し、他の試料と比較するため、その値を 2 分した量を縦軸に点線で示した。)

未処理試料は完全非晶と考えられる領域が 32.1%、最高の ΔF_u^i の領域が 31.5% で、この間に各凝集状態に

Fig. 10. Variations of the amount of phenol absorbed by commercial 6 nylon fibre and phenol-treated 6 nylon fibres, with the concentration of phenol in solution.

Liquor ratio; 1 : 500.

Temperature of treatment; 25°C.

- Commercial 6 nylon fibre.
- △— 30 g/l-phenol-treated 6 nylon fibre.
- ▲— 40 g/l-phenol-treated 6 nylon fibre.

Fig. 11. Lateral-order distributions in 6 nylon fibres.

対応する領域が第 11 図のように分布している。

次に、第 12 図よりわかるように、150°C 乾熱処理試料は未処理試料と比較して完全非晶領域が僅かに減少し、 ΔF_u^i が約 680~1130 cal/mol に相当する中間領域が増加している。

170°C 乾熱処理試料は未処理試料と比較して完全非晶領域、および、 ΔF_u^i が約 680~810 cal/mol の領域が減少し、 ΔF_u^i が約 810~1210 cal/mol の領域の増加が

Fig. 12. Lateral-order distributions in 6 nylon fibres.

目立つ。

200°C 乾熱処理試料は、完全非晶領域および ΔF_u^i が約 690~810 cal/mol の領域が顕著に減少し、 ΔF_u^i が約 810~950 cal/mol の領域も少く、 ΔF_u^i が約 950~1210 cal/mol の領域が顕著に増加している。

次に、100°C 湿熱処理試料は、未処理試料と比較して、完全非晶領域および ΔF_u^i が約 680~830 cal/mol の領域が減少し、 ΔF_u^i が 830~1210 cal/mol の領域の増加が目立ち、170°C 乾熱処理試料に近似している。

130°C 湿熱処理試料は完全非晶領域が顕著に減少し、 ΔF_u^i が約 690~950 cal/mol の領域が消滅し、 ΔF_u^i が約 950~1210 cal/mol の領域が顕著に増加し、200°C 乾熱処理試料に近似している。

150°C 湿熱処理試料は完全非晶領域が減少するとともに ΔF_u^i が約 690~1060 cal/mol の中間領域は消滅し、 ΔF_u^i が約 1060~1150 cal/mol の領域も 3.1% と非常に少くなり、 ΔF_u^i が約 1150 cal/mol 以上に相当する比較的安定強固な領域が顕著に増加している。

これに対して、30 g/l 膨潤処理試料は、未処理試料と比較して、完全非晶領域が 37.3% と逆に増加し、 ΔF_u^i が約 690~950 cal/mol の領域がなくなり、 ΔF_u^i が約 950~1220 cal/mol の領域の増加が目立ち、完全非晶領域の増加を除いて、中間領域の変遷に注目すると、200°C 乾熱処理試料、130°C 湿熱処理のそれに近似する。

40 g/l 膨潤処理試料は未処理試料に比較し、完全非晶領域が 35% と僅かに増加し、 ΔF_u^i が約 690~1040 cal/mol の領域はなくなり、 ΔF_u^i が約 1040~1130 cal/

mol の領域も 4.5% と非常に減少し、 ΔF_u^i が約 1130 cal/mol 以上の比較的安定強固な領域が顕著に増加し、150°C 湿熱処理試料に近似している。

すでに記述したように、完全非晶領域の増減を除けば、170°C 乾熱処理試料と 100°C 湿熱処理試料のラテラルオーダー分布が近似し、同じく、200°C 乾熱処理試料と 130°C 湿熱処理試料および 30 g/l 膨潤処理試料のラテ

ラルオーダー分布が近似し、さらに、150°C 湿熱処理試料と、40 g/l 膨潤処理試料のラテラルオーダー分布が近似する。このことは、170°C 乾熱と 100°C 湿熱、200°C 乾熱と 130°C 湿熱および 30 g/l 膨潤処理、さらに、150°C 湿熱と 40 g/l 膨潤処理とがそれぞれ略同等の凝集状態の変化を起こすことのできる処理条件であることを意味している。このようにして、たとえば乾熱では 200°C の温度を必要とするような処理効果が、水の存在で 130°C の処理温度で得られ、さらに、フェノールが存在すれば常温でよいことになる。結局 ΔF_u^i の値で示されるある凝集状態に対応する条件で処理すれば、 ΔF_u^i がそれより小さい凝集領域は存在し得なくなり、 ΔF_u^i のより大きい凝集状態になるか、非晶化するか、さらに非晶化したものが ΔF_u^i のより大きい凝集状態になるものと考えられる。そして、結局この ΔF_u^i より小さい、従つて、これより弱い不完全な凝集状態はなくなり、試料はそれだけ安定になるものと考えられる。そして、第 12 図において右に書いた処理条件ほど、 ΔF_u^i の大きい凝集状態に対応する処理条件であると考えられる。このように処理条件がきびしい程残存領域はより強い完全な凝集状態になり、より弱い、不完全な凝集状態は存在し得なくなるものと考えられる。

なお、前節の全膨潤度—処理時間の曲線に極大値が現われる場合と、現われない場合とがあつたが、この問題は以上の考察でよく理解できる。すなわち、たとえば 130°C 湿熱、30 g/l 膨潤処理試料がフェノール水溶液濃度 30 g/l を境にして、これより濃度が低い場合は極大値

が現われず、35 g/l 以上になると極大値が現われたが、このように、試料中にその処理条件、すなわち、そのフェノール濃度に対応する凝集状態より弱い凝集領域がなければ極大値が現われず、しからざる場合は極大値が現われるものと考えられる。そのため第2表に示されているように、ラテラルオーダー分布の形が近似し、エネルギー的にほぼ同一処理条件だと考えられる条件で処理された試料は、大体同じフェノール濃度まで、全膨潤度—処理時間の曲線に極大値が現われず、一定濃度以上になると、同じように極大値が現われたものと考えられる。

6. ま と め

高分子の凝集状態を熱力学的に規定する量をラテラルオーダーと呼び、その尺度として、高分子構造単位の化学ポテンシャルを用い、その化学ポテンシャルが μ_u^0 の標準状態から、 μ_u^0 の完全結晶の凝集状態に到るまで、それぞれ $\mu_u^1, \mu_u^2, \dots, \mu_u^i, \dots$ と連続的に変化する各種の凝集状態が連続的に存在しているとした。そして、各凝集状態の化学ポテンシャルと標準状態のそれとの差 $\mu_u^i - \mu_u^0$ の値で各凝集状態を規定した。

$-(\mu_u^i - \mu_u^0)$ を ΔF_u^i とおき、これを、フェノール濃度 $C_{\sigma i}$ を用いて、次のように表わした。

$$-\Delta F_u^i = (\mu_u^i - \mu_u^0) \simeq -RT(V_u/V_1) \times \left\{ -\frac{KC_{\sigma i}v_s}{KC_{\sigma i}v_s + v_p} - \chi_1 \left(\frac{KC_{\sigma i}v_s}{KC_{\sigma i}v_s + v_p} \right)^2 \right\}$$

熱処理などをした6ナイロン繊維のラテラルオーダー分布を前報の方法により求め、横軸にフェノール濃度に対応させて ΔF_u^i の値を併記して、各試料のラテラルオーダー分布を表わした。

そして、(1) 170°C 乾熱処理試料と 100°C 湿熱処理試料、(2) 200°C 乾熱処理試料と 130°C 湿熱処理試料および 30 g/l 膨潤処理試料、(3) 150°C 湿熱処理試料と 40 g/l 膨

潤処理試料が、それぞれラテラルオーダー分布の形が近似しており、処理条件が互にエネルギー的にほぼ等価であることを認めた。そして、処理法によらず、処理条件が厳しい程、より完全な凝集状態の領域が増加し、不完全な凝集領域が存在しなくなる。そして、中程度の処理条件では中間領域が多くなることが明らかになった。

終わりに、ご懇篤なるご指導を賜った東京工業大学金丸競教授（現名誉教授）、前田弘邦教授に厚く感謝申し上げます。

また、激励および指導いただいた繊維工業試験所近藤、万木両部長、上田課長に深く感謝します。

文 献

- 1) 金網久明；織学誌，14，378 (1958)
- 2) 金網久明；織学誌，14，434 (1958)
- 3) 金網久明；織学誌，14，442 (1958)
- 4) 金網久明ら；織学誌，投稿中
- 5) 岡田晃，淵野桂六；高分化，7，122 (1950)
- 6) D. R. Holmes, C. W. Bunn & D. C. Smith; *J. Polymer Sci.*, 17, 159 (1956)
- 7) 木村富招；日本化学会第10年会，1957-4
- 8) 鶴田基弘，有元平次，石橋亦史；高分化，15，619 (1958)
- 9) J. A. Howsmann, W. A. Sisson; "Cellulose & Cellulose Derivative", part 1, p. 252, Intersci. Publishers, Inc. (1954)
- 10) 前田弘邦；高分子，7，261 (1958)
- 11) P. J. Flory; "Principle of Polymer Chemistry" p. 566, Cornell University. press, Ithaca, Newyork (1953)
- 12) P. J. Flory; "Principle of Polymer Chemistry" p. 514
- 13) 植松市太郎；学位論文公聴会 (1960-11)
- 14) 長井栄一，相根典男，小西佑治；高分化，8，407 (1951)
- 15) 化学便覧，p 225，丸善 (1952)
- 16) 上田重幸，木村富招；織工試報，No. 30，1，12，(1954)