(昭和40年7月20日受理)

ポリアクリルニトリル繊維の熱収縮と非晶領域の配向度の変化

東京都立大学工学部 岡島 三郎・松尾 俊二

THERMAL SHRINKAGE OF POLYACRYLONITRILE FILAMENT AND
CHANGE IN THE ORIENTATION DEGREE OF
THE AMORPHOUS REGION

By Saburo Okajima and Shunji Matsuo

(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Setagaya-Ku, Tokyo, Japan)

A sample of polyacrylonitrile of molecular weight 7.8×10^4 was dissolved in 70% nitric acid and spun into filament through a glass nozzle of 0.5 mmφ, using 30% nitric acid as a coagulating bath. Three samples of filament were prepared by two-stage stretching: the first stretching was made in water at 60°C, followed by drying, and the second stretching was made in the boiling saturated solution of ammonium sulphate. The total degrees of stretching were 12.3, 18.5 and 23.1 folds. These samples were shrunk freely by heating in water at $T=60\sim 170^\circ\text{C}$; the degree of shrinkage S amounted to about 20% at maximum. The change in the orientation degree was traced dichromatically (f_D) and by X-ray method (f_x). The following results were obtained:

(1) Plotting $\log S$ against $1/T$, a linear relation is found, on which 4 transition points appear at about 94~96, 115, 130~140 and 160°C respectively.

(2) f_D-T is also linear with transition points on it; the transition temperatures correspond well with these on the $\log S-1/T$ line with a few exceptions.

(3) f_D drops from 0.80 to 0.15, while f_x from 0.89 to 0.86 after the maximum shrinkage.

Consequently it may be concluded that the thermal shrinkage occurs with disorientation which was predominant in the amorphous region, and it proceeds discontinuously at the transition points.

(Received July 20, 1965)

1. 緒 言

高延伸した繊維を収縮させると結晶領域の配向度 f_x はほとんど低下しないか、あるいは少し上昇することすらあることが Wyckoff¹⁾ によりポリプロピレンについて報告されている。このことは収縮時に非晶領域の鎖の著しい配向度低下を伴うことを予想させる。しかし近頃唱えられるように²⁾ 折りたたまれ型結晶ができるとしたならば非晶領域の配向度は必ずしも著しくは低下しなくてもよいかも知れない。これらの問題と別に収縮処理は、染色性の改善、フィブリル化防止等繊維物性の改善とも関連すると考えられ³⁾、収縮時のとくに非晶領域の挙動を明らかにすることは極めて重要である。しかしこの種の研究はあまり行なわれていないようである。

筆者らの一人岡島⁴⁾ はアクリル繊維の高温染色時の染色速度の対数を染色温度の逆数に対してとることにより染色速度の急変する温度が T_g 以上にもあること、またこの時収縮率がその温度で急変することを知り、それら

の温度で非晶領域の状態が急に変わることを推定した。よって本報ではアクリル繊維の高温収縮との関連の下に非晶領域の配向度変化を調べた結果、結晶領域の配向度はほとんど変化がないが、非晶領域の配向度は収縮率とよく対応して急低下することを知ったので以下に報告する。

2. 実 験 法

2.1 ポリアクリルニトリル繊維の調製

旭化成工業株式会社提供のストレートポリマーを尿素を少量加えた 70% 硝酸に溶かして 12% 溶液とし、脱泡して 30% 硝酸溶液中に直径 0.5 mm のガラスノズルより静かに押出して等方性のモデル繊維をつくつた。この間ポリマーの加水分解を防ぐために冷蔵庫中で溶解、紡糸した。得られた繊維は水洗し、水中に保存して原糸とした。その詳細は既報⁵⁾ を参照されたい。ポリマーの分子量は 7.8 万といわれている。

2.2 染 色

非晶領域の配向度を二色性配向度 f_D で代表させるためにコンゴレッド (CR) で染めた。このためにまず CR の市販品 (Extra pure) を 50% エタノール水より再結晶化により精製した。これを 50% エタノール水にとかし、0.5 g/0.8 l 以下の濃度にし、それに未風乾原糸を入れて一晚放置して $K_{\parallel}$ が 0.3~1 になるように染めた。

f_D 測定のために用いる対照繊維 (I_0 測定用) および補正用繊維 (迷光測定用) は CR で染める時と同様に同じ原糸をそれぞれ 50% エタノール水および Aizen Primula Black conc. の 50% エタノール水溶液で、処理または染色した。これらは風乾することなく延伸した。

2.3 延 伸

上述の CR 染色繊維, 対照繊維, 補正用繊維は手動の延伸機に互に接近して平行に取り付け、同時に延伸した。まず 60°C の水中で 4 倍に伸ばして風乾し、次に沸騰飽和硫酸溶液に入れて 12.3, 18.5, 23.1 倍に伸ばし、洗浄風乾後に延伸機からはずした。これらの延伸倍率は等方性染色繊維を無張力下に風乾したものを基準として示した。延伸速度は 5 cm/min である。この詳細は既報⁵⁾を参照されたい。

3.4 f_D の測定

試料は n_D 1.52 のトリクレジルホスフェート, ジブチルフタレート混合液に浸して $K_{\parallel}$, $K_{\perp}$ を測定した。対照繊維を通過した偏光の強さを I_0 , 染色繊維を通過した偏光の強さを I すると

$$I/I_0 = 10^{-K}$$

$$K = \alpha cd$$

である。 α は比吸光係数, c は染料濃度, d は繊維の太さである。繊維軸に平行および垂直に振動する偏光を使った時の K をそれぞれ $K_{\parallel}$, $K_{\perp}$ とすると

$$f_D = D/D^0 = \frac{K_{\parallel} - K_{\perp}}{K_{\parallel} + 2K_{\perp}} / D^0$$

ただし本実験装置では I , I_0 中に迷光が入るので、補正用繊維を使って補正した。その方法は別報⁶⁾に準拠する。

D^0 は理想的に配向した $f_D = 1$ の

繊維の D で、CR セルロース系では 0.95~1 である。ポリアクリロニトリルでも 1 とした。

2.5 収 縮

2.3 の延伸繊維の長さ l_0 (10 cm 位) の風乾繊維を小型オートクレープに繊維が浸るに十分な水とともに入れ、密閉し、所定温度に保った油浴中に入れて加熱し、所定時間後に取り出し、冷却、風乾し、収縮後の長さ l を測定し、収縮率 S (%) を下式により計算した。

$$S = 10^2 (l_0 - l) / l_0$$

小型オートクレープは 140°C 以上はステンレススチール製、140°C 以下では直径 3 mm の硬質ガラス管を使った。収縮時間は 140°C 以上は 5 分、130°C 以下は 30 分とした。予備実験によりこれではほぼ平衡値に達すること

Fig. 1. Thermal shrinkage of polyacrylonitrile filament.

Fig. 2. Changes in the orientation degree of the amorphous region of polyacrylonitrile filament shrink by heating.

Table I. Relation between T_f and T_s

Stretching degree	$T_s, ^\circ\text{C}$				$T_f, ^\circ\text{C}$		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)
12.3	97	116	130	157	97	116	130
18.5	94	114	140	160	?	115	140
23.1	94	114	140	160	91	?	130

Table II. Change in f_x caused by shrinkage

Sample No.	f_x	f_D
1	0.893	0.80
2	0.856	0.33
3	0.856	0.15

を確かめた。

3. 結 果

3.1 収縮と非晶領域の配向度変化

結果を Fig. 1 および 2 に示す。Fig. 1 は $\log S \sim 1/T$ の関係で既に報告⁴⁾したように折れ曲つた直線関係が見られ、その屈折点を T_s とすると約 95° , 115° , 140° , 160°C あたりの 4 コが認められる。 140°C 付近の T_s ははっきりしない。一定温度で比べると、 S は延伸倍率の大きい繊維ほど大きい。

Fig. 2 は Fig. 1 に示した収縮繊維の f_D と収縮温度との関係を示したもので、やはり折れ曲つた直線関係が見られる。屈折点に相当する温度を T_f とする。図中に示した縦の点線は Fig. 1 に現われたそれぞれの繊維の T_s を表わすものである。 f_D は 160°C までしか測定していないのでそれ以下で比べると 12.3 倍延伸繊維では共に T_f と T_s とは一致していることがわかる。18.5 倍延伸繊維では最低の T_s に相当する屈曲が極めて軽微でよくわからないが他の 2 点は一致している。23.1 倍延伸では最低の T_f はまず T_s と一致しているが予想される 2 点の T_s の間に一コの T_f が現われていて余りよく一致しているといえないようである。これらの対応をまとめて Table I に示したように若干の不一致はあるが大体において T_s と T_f とは対応するようである。 f_D は延伸倍率の大きい程大きい。また f_D は 0.7~0.8 より 0.2~0.3 まで低下し、しかも収縮の変化とよく対応しているといえる。ゆえに収縮が不連続的に起こることが f_D よりもわかつた。

3.2 収縮と結晶領域の変化

原糸を 0.5 g/2.4 l および 0.5 g/6.4 l 濃度の CR の 50% エタノール水溶液で濃淡に染めたものを 2.3 と類似の方法で 18.5 倍に延伸したもの (No. 1) とそれを収縮させたもの (No. 2 と 3) をつくり、風乾繊維を平行に並べて $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}$ に成型し、ガイガーフレックスで $2\theta = 16.8^\circ$ のデバイシェラー環に沿って強度分布を求め、また干渉強度 $\sim 2\theta$ 曲線の両裾 $2\theta = 12^\circ$ 以下と 21° 以上に接する直線の $2\theta = 16.8^\circ$ の高さをつかつて前記 $2\theta = 16.8^\circ$ の強度分布曲線を結晶、非晶領域に分離して結晶領域の $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ を求め、配向関数を下式で計算し、同時に測定した f_D とともに示すと

$$f_x = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1)$$

Table II のように f_D は 0.80 より 0.15 に急低下するの f_x は 0.89 より 0.86 に低下するに過ぎない。これにより結晶領域の配向はほとんど変化ないが、収縮時には非晶領域に著しい配向度低下が起こることがよくわかる。

なお収縮前の f_D と f_x とを比べると f_D が 0.80, f_x が 0.89 で少しく小さい。CR の D^0 は 0.95~1 であり、これらの f_D の計算では $D^0 = 1$ としたが、いま $D^0 = 0.95$ とすれば $f_D = 0.84$ となり、もっと f_x に近づく。したがって収縮前では結晶非晶両領域の配向度は極めて近いことがわかる。

本研究をなすにあたりポリアクリルニトリルポリマーを提供された旭化成工業株式会社に感謝する。

文 献

- 1) H. W. Wyckoff; *J. Polymer Sci.*, **62**, 83 (1962)
- 2) W. O. Statton; *J. Polymer Sci.*, **2B**, 1113 (1964)
D. R. Beresford; *H. Bevan, Polymer*, **5**, 247 (1964)
A. Peterlin et al.; *J. Polymer Sci.*, **3B**, 151 (1965)
- 3) 岡島三郎; “最近のレオロジーと材料工学” 公開講座 (1964. 6. 16. 日本化学会講堂)
- 4) 岡島三郎; 工化, **66**, 1528 (1963)
- 5) 岡島三郎, 久保輝雄; 工化, **63**, 525 (1960)
- 6) 岡島三郎; 高分子学会編, 高分子実験学講座, 4 巻繊維二色性の測定法の項
岡島三郎, 小林靖二; 染色工業, **12**, 651 (1964)