報 文

一般報文

(昭和51年9月24日受理)

ポリエチレンテレフタレート の有機溶剤中における結晶化

福井大学工学部 渡辺孝寛*・三好政和
高橋利禎・辻本石雄

CRYSTALLIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) IN ORGANIC SOLVENT

*By Takahiro Watanabe, Masakazu Miyoshi, Toshisada Takahashi,
and Ishio Tsujimoto*

(Faculty of Engineering, Fukui University,
Fukui City, Fukui Prefecture, Japan)

The amorphous and undrawn poly(ethylene terephthalate) (PET) was treated with several kinds of organic solvents and silicon oil at temperatures of -10°C to 200°C , and the fine structure was investigated by means of X-ray diffraction (wide-angle and small-angle) and density gradient tube. The degree of swelling of PET treated with benzyl alcohol, benzene, tetrachloroethylene, and chloroform increased with the rise of treatment temperature. On the other hand, the degree of swelling of PET treated with dimethyl formamide (DMF), dimethyl acetoamide, and nitrobenzene at -10°C ~ 75°C increased with a lowering of temperature. This unusual swelling behavior of PET was discussed on the basis of the interaction between PET and organic solvent. The degree of crystallinity of PET treated with organic solvent increased with the rise of temperature in every case. The crystallization was almost completed up to about 10°C in DMF and benzene. Acceleration of the crystallization in organic solvent may be attributed to the fact that the glass transition temperature of PET is lowered in organic solvent. The dominant selective uniplanar orientation of (100) plane was found for the PET which was treated with DMF in lower temperature.

(Received September 24, 1976)

1. 緒 言

最近、多様化する加工技術や公害問題などに対応するため、繊維の仕上げ加工染色などに有機溶剤を使用する機会がふえている。したがって、有機溶剤が高分子の構造と物性に与える影響について明らかにすることは必要と考えられる。この分野に関しては羽賀等¹⁾、万木等²⁾の報告がある。海外では H. G. Zackmann³⁾、W. R. Moore⁴⁾、J. H. Lemons 等⁵⁾の研究がある。しかしながら、有機溶剤中で結晶化したポリエチレンテレフタレート(以下PET)の微細構造に特に注目して基礎的に研究した例は少ないようである。

* セーレン株式会社

本研究は非晶性PETを各種有機溶剤中で -10 ~ 150°C において処理した時の構造変化を明らかにするとともに、PETと有機溶剤との相互作用を検討しようという目的で行なわれたものである。PETの膨潤度の温度依存性を測定するとともに、主に溶剤除去後のPETの結晶化度、X線小角散乱能などを測定した。その結果ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMA)、ニトロベンゼン中において、 75°C 以下の低温において処理したPETの膨潤挙動やX線小角散乱能などに、他の溶剤(テトラクロロエチレン、ベンゼン、ベンジルアルコール)中において処理したPETのそれとは異なった特異な現象のあること、DMF中で低温において処理すると圧延などの機械的力を加えなくても(100)

面がフィルム面に平行に配向することなどが明らかにされたので報告する。

2. 実験方法

(1) 試料作製

未延伸の非晶性 PET フィルム (東レ製, 密度 1.345 g/cm^3 , 厚さ 200μ) を原料とした。フィルムは無配向品であり複屈折を測定したがほとんど認められなかった。原料試料をベンゼン, ニトロベンゼン, DMF, DMA, クロロホルム, アセトニトリル, ベンジルアルコール, テトラクロロエチレン, シクロヘキサンなどの有機溶剤中とシリコンオイル中で $-10 \sim 200^\circ\text{C}$ までの種々の温度において 4 時間処理した。溶剤の除去は 25°C 以上の温度で処理した試料については室温において, また 25°C 以下の温度で処理した試料については, 処理温度と同じ温度において 48 時間エチルエーテルに浸漬し, 溶剤とエチルエーテルを置換後 200 時間以上減圧乾燥することにより行なった。

(2) 膨潤度の測定

溶剤処理前の重量と溶剤処理を行ない溶剤中から取り出した直後の重量 (試料表面についている余分な溶剤は濾紙で吸い取った) を測定し, 次式でモル膨潤度を算出した。

$$\frac{(m_{p+s} - m_p) / M_s}{(m_{p+s} - m_p) / M_s + m_p / M_p} \times 100 \quad (1)$$

ただし m_p : 溶剤処理前の試料の重量, m_{p+s} : 膨潤中の試料の重量, M_s : 溶剤の分子量, M_p : PET の構造単位の分子量。

(3) 密度測定

四塩化炭素- n ヘプタンを用いて調整した密度勾配管を用い, 20°C において PET の密度を測定した。密度勾配管に入れてから 0~12 時間の間の密度変化を評価した。ここでは初期の比較的大きい密度変化の時期を経た後である 1 時間後の密度の値 ρ_p より結晶化度 X_{cr} を次式により算出した。

$$\frac{1}{\rho_p} = \frac{X_{cr}}{\rho_c} + \frac{1 - X_{cr}}{\rho_a}$$

ここで結晶領域と非晶領域の密度はそれぞれ $\rho_c = 1.455 \text{ g/cm}^3$, $\rho_a = 1.335 \text{ g/cm}^3$ とした⁶⁾。このようにして求めた結晶化度は面配向性のほとんどない試料について X 線回折法により求めた結晶化度にほぼ対応していることを別に確かめた。ボイドが形成されている試料もあるので 1 時間後の密度が正しい結晶化度を与えるという保証はないが, この測定値を結晶化過程の定性的な検討のために用いることはさしつかえはないと考えられる。

(4) 広角 X 線回折

理学電機製 X 線回折装置を使用した。Cu 対陰極を用

い Ni 箔で透過して単色化した点焦点 $\text{CuK}\alpha$ 線を用い広角 X 線回折図を得た。X 線発生条件は 35 kV , 15 mA である。

(5) X 線小角散乱

理学電機製 D-14 型 X 線小角散乱装置を使用し Ni 箔で透過した線焦点 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。第 1 スリット 0.3 mm , 第 2 スリット 0.2 mm , 散乱スリット 0.3 mm , カウンタースリット 0.1 mm とした。小角散乱強度の自記記録は時定数 1 秒, 走査速度 $4^\circ(\text{角度})/\text{分}(\text{時間})$ で 0° から $2^\circ 30'$ の角度範囲内で行なった。測定した散乱強度曲線は P. H. Hermans らの方法⁷⁾に従って空気散乱の補正, 試料の密度の相違による補正等について行なった。なお 1 回の測定中の 1 次 X 線の強度変動は $\pm 0.5\%$ であることは別に確かめた。測定ごとに 1 次 X 線の最高強度をチェックし同一強度で測定が行なわれるようにした。

3. 結果と考察

(1) 膨潤度

PET はほぼ非極性の高分子であるが, 主鎖中にベンゼン環とエステル結合中のカルボニル基を持っており, これが溶剤との相互作用に関与してくると思われる。この実験では, アルカリ性 (電子供与性) の溶剤としてベンゼン, ニトロベンゼン, DMF, DMA を, 酸性 (電子受容性) の溶剤としてクロロホルム, アセトニトリル, ベンジルアルコールを用いた。その他テトラクロロエチレン, シクロヘキサンを使用した (溶剤の分類は Lemons⁸⁾ によるもの)。

図 1 は各溶剤中で熱処理した PET のモル膨潤度を処理温度に対してプロットしたものである。また, 図 2 は密度より評価した結晶化度を PET の処理温度に対してプロットしたものである。

ところで PET を溶剤に浸漬すると膨潤が起こるが, それに引きつづいて結晶化が起こるので, その考察は注意を要する。PET のある部分における結晶化は溶剤がその部分に浸入してから起こるのであるから, 膨潤-結晶化現象を第 1 段階 (PET の溶剤による膨潤), 第 2 段階 (PET の溶剤共存下における結晶化) にわけて考え, 全温度範囲にわたる膨潤挙動を単純化して考察することは可能であろう。しかし実際には結晶化の影響のため, 膨潤度は結晶化の起こらない場合よりも低くなっているというような事, また拡散速度の遅い溶剤中では上記の結晶化の影響を受けやすくなるというような事を配慮する必要がある。

図 1 の (膨潤度-温度) 曲線は, 明らかに 2 種類に分離することができる。第 1 のグループの溶剤, ベンジルアルコール, ベンゼン, テトラクロロエチレン, クロロホ

Fig. 1 Degree of swelling (mole %) of PET treated with several kinds of organic solvents. Amorphous and undrawn PET was treated with organic solvent for 4 hours.

- PET treated with dimethyl formamide.
- PET treated with benzyl alcohol.
- PET treated with benzene.
- PET treated with tetrachloroethylene.
- PET treated with dimethyl acetoamide.
- PET treated with nitrobenzene.
- ×—× PET treated with chloroform.
- △—△ PET treated with cyclohexane.
- ▲—▲ PET treated with acetonitrile.

Fig. 2 Degree of crystallinity of PET treated with organic solvent and silicone oil for 4 hours at various temperatures.

- PET treated with dimethyl formamide.
- PET treated with benzyl alcohol.
- PET treated with benzene.
- PET treated with tetrachloroethylene.
- PET treated with silicone oil.

ルム、シクロヘキサン、アセトニトリル中においては、PETの膨潤度は高温になるほど高くなり、S字型の曲線が得られる。一方、第2グループの溶剤、DMF、DMA、ニトロベンゼン中においては50℃以下で低温になるほど膨潤度が高く(膨潤度-温度)曲線には50~70℃に極小がある。

第1のグループの溶剤についてであるが、クロロホルムの場合は-10℃になってもかなり膨潤度が高い。これはPETのエステル基とクロロホルムの間に ---H---C---Cl のような相互作用が存在しており、これが低温においても膨潤度が高くなることに寄与していると考えられる。このグループの溶剤の中で、テトラクロロエチレンとクロロホルムの凝集エネルギー密度はそれぞれ9.3と9.4 cal/cm³⁸⁾でほぼ等しいにもかかわらず、テトラクロロエチレンの(膨潤度-温度)曲線はより高温側に移行しており膨潤度も低い。これはテトラクロロエチレンの分子の化学構造より上記のクロロホルムの場合のような相互作用が期待されないこと、またその分子の大きさが化学構造より考えてもわかるように大きい(テトラクロロエチレンの広角X線回折強度曲線におけるハローの極大の散乱角は $2\theta=11^\circ$ 付近であり、PETへの非晶ハローのそれより低角側にある⁹⁾)ためPET内への拡散速度が遅くなり、膨潤に引き続いておこる結晶化の影響を受けやすくなるなどのためPET内への吸収量が全体として抑制されると考えられる。

第2のグループの溶剤中では上記のように、例えばDMFの場合-10~50℃の範囲内で低温になるほど膨潤度が高くなっている。DMFと第1のグループの溶剤中のベンゼンとベンジルアルコールの結晶化挙動は次項で明らかになるように(図2)よく類似している。それにもかかわらず、例えば結晶化度が20%より30%に増大する温度域でのPETの膨潤度はDMF中では低下しているのに、ベンゼン、ベンジルアルコール中では増大している点が注目される。このことは第1と第2のグループの溶剤とではPETとの相互作用に基本的に関連した点のあることを示唆していると考えられる。低温になるほど膨潤度が高くなる現象は、ナイロン-フェノール水溶液¹⁰⁾のような極性高分子と極性溶剤との系において見出されており、高分子と溶剤とが水素結合などの強い相互作用を持つと考えられる系において認められる現象である。本実験の場合には結晶化が膨潤とともに進行するので単純には扱えないにしても、第2のグループの溶剤とPETの間には低温においても何らかの強い相互作用が存在していると考えないと、上記の膨潤挙動は説明できないようである。このことはいろいろの温度で処理した

PETの小角散乱能の項にも関連してくる。第1のグループのクロロホルムはむしろ第1と第2のグループの中間的存在といえよう。

ところでPETにも第2のグループの溶剤にも水素結合を作るような水素原子は含まれていない。したがって、PETとこれらの有機溶剤との間にどのような特別な相互作用が存在しているのかは現在のところ確認していな

Fig. 3 Degree of swelling of drawn and undrawn PET treated with dimethyl formamide. PET drawn at 20°C and 80°C (draw ratio: 3 and 5) was treated for 4 hours.

Fig. 4 Wide angle X-ray diffraction curves of equatorial scanning for PET.

い。PETのエステル結合中のカルボニル基とDMF, DMAのカルボニル基, ニトロベンゼンのニトロ基の双極子間の相互作用, PET中の π 電子と溶剤の双極子間の相互作用などが寄与していると考えられる。

このようなPETと溶剤との相互作用はPETの分子鎖の凝集状態に強く依存する。図3は延伸試料のDMF中における(膨潤度-温度)曲線である。各試料の分子鎖凝集状態は広角X線回折強度曲線、熱分析などにより検討した。図4は図3の実験に使用したPETの広角X線回折強度曲線(赤道上)である。部分的に結晶化するか、または分子間距離が近くなった試料(広角X線回折強度曲線におけるハローの極大位置が広角側にシフトしている)については、DMF中における低温における膨潤度の増大は認められなくなる。この点、延伸熱処理したナイロンのフェノール水溶液中における膨潤挙動¹⁰⁾が図1と同様であるのとは異なっている。すなわち、PET-DMF系ではその相互作用はいったん形成されたPET分子鎖間の結合を破壊してしまうほど強いものではないと考えられる。

(2) 結晶化度

(1)で述べた溶剤のなかで以下の実験ではDMF, ベンゼン, ベンジルアルコール, テトラクロルエチレンのみを用いた。面配向のほとんど認められない7試料のPETについては膨潤中と乾燥後の試料について結晶化度をX線回折法で測定した(P. H. Hermansの方法¹¹⁾で溶剤の寄与を差引いた)。その結果、膨潤試料の結晶化度は乾燥試料の70~80%に達していることがわかった。例えば、テトラクロルエチレン中75°C処理したPETの膨潤中および乾燥後の結晶化度は、それぞれ27%と33%であった。また、ベンゼン中75°Cで処理したPETについては、それぞれ28%と44%であった。したがって結晶化の多くの部分は膨潤過程で起こっていることは明らかである。ここでは乾燥試料の結晶化度を処理温度に対してプロットした図2について考察する。

溶剤中で処理した試料の結晶化度が急激が増加する温度はDMF, ベンゼン中では0°C付近、ベンジルアルコール中では40°C付近、そしてテトラクロルエチレン中では70°C付近にあり、いずれもシリコンオイル中での熱処理した場合の90°Cよりかなり低くなっている。このように、結晶化開始温度が低下したのはPET中に侵入した溶剤が可塑剤の役割をはたし、ガラス転移温度を低下させ、その結果として結晶化のためのセグメント運動の始まる温度が低下したためと考えられる。

(3) X線小角散乱能

溶剤中で結晶化したPETの微細構造についてさらに検討するため、X線小角散乱強度分布曲線からX線小角

散乱能(以下散乱能と略称)を求め、処理温度に対してプロットしたのが図5である。ただし、縦軸の散乱能は測定試料中最大の散乱能を示したDMF中145℃処理試料の散乱能を1として相対的に表わした。

溶剤処理した試料の散乱能はDMF 75℃以下で処理した試料を除いて処理温度が上昇するとともに増大している。特にDMFとベンジルアルコール中の熱処理試料は75℃付近から処理温度上昇とともに急速に散乱能が増大している。これらの処理試料が結晶と非結晶の2相のみから構成されているとすると、散乱能は同一結晶化度であれば同一散乱能を示してよい。しかし、図6に示した結晶化度と散乱能の関係から明白なように、同一結晶化度であっても溶剤の種類によりその散乱能は大きく相違してくる。一般に溶剤処理試料の散乱能は、シリコンオイル中の熱処理試料のそれにくらべて高い。これらのことは密度の低いマイクロボイドが溶剤処理中に試料内に形成されるためであると考えられる。図7にはDMF中の125℃処理試料のX線小角散乱図を示す。この図において中心部分の円形状の散漫な散乱は球形状のボイドが試料中に形成されたことを示唆している。

DMF中で処理したPETの散乱能は、シリコンオイル中で処理した試料に比較して散乱能がかなり高く、図5の散乱能にはボイドの存在が支配的に寄与していると考えられる。一方、DMF中における膨潤度の温度依存性の曲線には75℃付近に極小値があることについてはすでに述べた。DMF中熱処理したPETについては10℃以上では膨潤度と散乱能の温度依存性を示す曲線(図1と図5)がほぼ対応しており、膨潤度が高くなるほど脱溶剤

Fig. 5 Small-angle X-ray scattering power of PET treated with organic solvent and silicone oil for 4 hours at various temperatures. Scattering intensity was measured for the PET after removing the solvent.

- PET treated with dimethyl formamide.
- PET treated with benzyl alcohol.
- PET treated with benzene.
- PET treated with tetrachloroethylene.
- PET treated with silicone oil.

Fig. 6 Small-angle X-ray scattering power of PET plotted against degree of crystallinity.

- PET treated with dimethyl formamide.
- PET treated with benzyl alcohol.
- PET treated with benzene.
- PET treated with tetrachloroethylene.
- PET treated with silicone oil.

Fig. 7 Small-angle X-ray scattering pattern of PET treated with dimethyl formamide at 125°C.

後多くのボイドが形成されることがわかる。他の溶剤についても熱処理温度が高くなるほど散乱能は高くなるという関係は少なくとも定性的には成立している。

次に、DMF中で熱処理したPETの散乱能が10℃以下で再び低下することについて考察する。DMF、ベンジルアルコール中で熱処理したPETの結晶化度が20%から30%に増大する温度域はそれぞれ異なるが、それらの温度域でベンジルアルコール中で処理したPETの散乱能は増大するが、DMF中で処理したPETのそれは減少している。したがって両者の(散乱能-温度)曲線における相違を結晶性にもとづいて説明することは困難である。したがってDMF中においては10℃以下の低温では10℃におけるよりもボイドが形成されにくいと考えざるを得ない(それでも他の溶剤中で処理したPETの散乱能よりはるかに大)。その理由は明確にはわからないが、次

のような可能性が考えられる。例えば、セルロースのクリスタリットやフィブリルの場合も、セルロースと相互作用の強い水中に分散した状態から乾燥するとそれらは固着して緻密な組織となるが、セルロースとの相互作用を持たない溶剤(アセトンなど)に分散してから乾燥すると組織はルーズな状態になる。もし低温においてPETとDMFの間に何らかの相互作用が存在するならば、溶剤が乾燥過程中に離脱する際PETの組織はより緻密な状態になる可能性が考えられる。

(4) 膨潤・乾燥過程の面配向

フィルム面に対してある結晶軸または結晶面が特定の配向を示すことがある。例えば、ポリエチレンを金属との界面において結晶化させると b 軸が金属面に垂直に配向し、いわゆるトランスクリスタルが形成される。これは $\langle 010 \rangle$ 方向における生長が速くフィブリル状の結晶が形成されるためその立体的要請にもとづいて起こるものと説明されている¹⁹⁾。我々は6ナイロンを湿式製膜すると、圧延により(002)面が面配向するのとは異なり、(200)面が面配向することを確認している¹⁸⁾がこれも6ナイロンの微結晶が a 軸方向で生長の速いためであろうと考えている。

一方機械的に圧延するとポリビニルアルコールの(101)面^{14), 16)}セルロースIIの(101)面¹⁶⁾、6ナイロンの(020)面¹⁷⁾、ポリエチレンテレフタレートの(100)面¹⁸⁾などがフィルム面に平行に配向することもよく知られている。このうちポリビニルアルコールの(101)面^{19)~21)}やセルロースIIの(101)面²²⁾などは外力を加えなくても、その製膜過程に面配向することも明らかにされている。この面配向は、微結晶が(101)表面におけるすべりにより b 軸のまわりに回転することによって起こるという機構が高橋^{21), 23)}と松生、野村、河合²⁴⁾によって提案されている。ポリビニルアルコールやセルロースIIの結晶生長は $\langle 101 \rangle$ 方向においてはむしろ遅いので、上述のポリエチレンの b 軸、6ナイロンの(200)面の配向の場合と同じ機構によっては説明できない。

本研究の場合、低結晶性・無配向PETをPETと相互作用の強い有機溶剤に膨潤させた後、乾燥させたフィルムにおいて、(100)面がフィルム面に平行に配向する傾向のあることがわかった。図8は原試料のPETフィルムとDMF中で -10°C 、 20°C 、 125°C で処理後乾燥したPETフィルムに2方向よりX線を入射した時のX線図である。 20°C で処理した試料においては面配向はほとんど認められない。しかし、溶媒和のために膨潤時多くの溶剤を吸収していた低温(-10°C)処理試料においては、結晶化度は低いにもかかわらず面配向度はかなり高いことがわかる。このような面配向は膨潤状態ですでにおこってい

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of original PET sample and that of PET treated with dimethyl formamide at -10°C , 20°C and 125°C .

(//): X-ray beam parallel to film surface.

(⊥): X-ray beam perpendicular to film surface.

ることを膨潤状態のX線図をとることによって確かめた(図9)。図9には乾燥を防ぐためにPETを包んだAl箔にもとづく回折点も認められる。 125°C で処理した試料においてもわずかに面配向が起こっている。この過程について考察を試みる。

圧延延伸などの過程を経ている非晶性のPETを熱処理すると結晶化が起こることによって面配向状態が明確化されてくるという可能性がまず考えられる。このような例は高橋により圧延した非晶性のセルロースザンテート金属塩について見出されている²⁵⁾。しかし、複屈折を測定してみてもPETの分子鎖はほとんど無配向状態であった。また原試料の配向に起因するとすればどのよう

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of PET treated with dimethyl formamide at -10°C . Swollen PET wrapped with aluminum foil was subjected for X-ray measurement. X-ray beam parallel to film surface.

な結晶化条件の下でも面配向するはずであるがそうはならない。この二つの理由により上述の面配向機構は本実験の結果に適用されない。

次に、PETの結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向はポリエチレンの $\langle 010 \rangle$ 方向や6ナイロンの $\langle 100 \rangle$ 方向のように結晶生長が速い方向かということが問題になる。PETの微結晶は $\langle 100 \rangle$ 方向における生長が $\langle 010 \rangle$ 方向よりも遅れていることをBonart²⁸⁾が指摘しており我々も延伸圧縮し乾燥処理(220°C)したフィルムについてそのことを確かめた。したがってポリエチレンのトランスクリスタル形成と同様の機構を本実験の結果に適用することも困難であると考えられる。PETの $\langle 100 \rangle$ 面はむしろ結晶生長の遅れる面であり、このような結晶面が面配向することはポリビニルアルコールやセルロースIIの $\langle 101 \rangle$ 面の面配向する現象に類似していると我々は考えている。PETフィルム内部への溶剤の拡散が最外層に形成された結晶性PETを通じて行われると考えると、この時一種の浸透圧が生じていると考えてよいであろう。このような物理化学的力に対応して配向する機構として二つの可能性が考えられる。(1) 平板状の分子鎖がフィルム面に平行に配向し、引きつづいて起こる結晶化によって面配向した状態で組織が固定される。(2) $\langle 100 \rangle$ 面は分子間力が弱く生長の遅れる面であるからPETの生長初期に形成される結晶の大きさは $\langle 100 \rangle$ 方向で小さく、 $\langle 010 \rangle$ 方向で大きいと考えられる(そのような傾向はセルロースIIにもポリビニルアルコールにも従来認められている)。このような平板状の微結晶が物理化学的力に対応して結晶間の $\langle 100 \rangle$ 表面におけるすべりを起こし、軸のまわりに回転して面配向すると考えられる。どちらにしても $\langle 100 \rangle$ 面がフィルム面に平行に配向するので分子鎖と微結晶のどちらが物理化学的力に対応して動く構造単位となっているのかは実験的に明らかにできない。

しかし、セルロースIIの面配向過程ではグルコース基を含む平たい面がむしろフィルム面にほぼ垂直に配列しているので、今の場合も必ずしも(1)の機構でなければならない理由はないと考えられる。

4. 結 言

非晶性の未延伸PETフィルムを各種有機溶剤中において $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で処理し、膨潤度を測定するとともに微細構造変化を广角X線回折、小角X線散乱、そして密度測定などによって究明した。その結果をまとめると、次のようになる。

1) ベンジルアルコール、ベンゼン、クロロホルム、アセトニトリル、シクロヘキサン、テトラクロルエチレン中で処理したPETの膨潤度は処理温度の上昇とともに増大した。一方、DMF、DMA、ニトロベンゼン中で処理したPETの膨潤度は 75°C 付近を極小にして温度が低くても高くても膨潤度が増大した。

2) 各溶剤中で処理した試料の結晶化はシリコンオイル中の熱処理試料よりいずれも著しく促進された。結晶化促進の程度は、PETとの相互作用の強弱に依存しており、 $\text{DMF} > \text{ベンゼン} > \text{ベンジルアルコール} > \text{テトラクロルエチレン}$ の順に小になる。

3) DMF中の 75°C 以下の処理試料を除いて、各溶剤中で処理した試料は処理温度上昇とともに小角散乱能が膨潤度変化と対応して増大していることを認めた。特にDMFやベンジルアルコール中の処理試料は顕著にそれらの値が増大した。

4) 非晶性、無配向PETをPETと相互作用の強いDMF中で膨潤させた後乾燥させた試料では、 $\langle 100 \rangle$ 面がフィルム面に平行に配向することを認めた。この傾向は -10°C 処理試料において特に顕著であった。

付記：本研究の一部は昭和48年6月繊維学会年次大会(東京)で講演したものである。なお本研究費は財団法人繊維工業研究協会の援助によるところ多く、ここに深謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) 羽賀敏雄, 石橋 博; 繊維誌, **29**, T-489 (1972)
- 2) 万木 正, 鈴木 明, 川原俊助, 小田切美渕子; 岐阜大工学部研究報告, **17**, 36 (1967)
- 3) H.G. Zackman; *Faserforsch. u. Textiltech.*, **18**, 427 (1967)
- 4) W.R. Moore; *J. Soc. Dyers Colorists*, **73**, 500 (1957)
- 5) J.H. Lemons, S.K. Kaker, D.M. Cates; *Am. Dyest. Rep.*, **55**, 76 (1966)
- 6) R.R. Danbery, C.W. Bunn; *Proc. Roy. Soc.*, A226,

- 531 (1954)
- 7) P.H. Hermans, D. Heikens, A. Weidinger; *J. Polymer Sci.*, **35**, 145 (1959)
 - 8) H.F. Mark, N.G. Gaylord, N.M. Bikales; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" vol. 3, P838 (1965), (New York, Interscience Publishers Inc.)
 - 9) 辻本石男, 高橋利禎, 渡辺孝寛, 藤原 久, 水野 恵二, 大坂英一郎; 織学誌, **31**, T-226 (1975)
 - 10) 辻本石男, 高橋利禎, 渡辺孝寛, 藤原 久, 五十嵐和夫; 福井大学, 織研報告, **11**, 11 (1973)
 - 11) P.H. Hermans, A. Weidinger; *Makromol. Chem.*, **18**, 19, 75 (1956)
 - 12) R.K. Eby; *J. Appl. Phys.*, **35**, 2720 (1964)
 - 13) 高橋利禎, 筒井孝一郎, 井上朝信; 未発表
 - 14) A. Elliot, E.J. Ambrose, R.B. Temple; *Nature*, **163**, 567 (1949)
 - 15) L. Glatt, D.S. Weffer, C. Seaman, J.W. Ellis; *J. Chem. Phys.*, **18**, 413 (1950)
 - 16) W.A. Sisson; *J. Phys. Chem.*, **44**, 513 (1940)
 - 17) D.R. Holmens, C.W. Bunn, D.J. Smith; *J. Polymer Sci.*, **17**, 159 (1955)
 - 18) W.O. Statton, G.M. Godard; *J. Appl. Phys.*, **28**, 1111 (1957)
 - 19) 望月隆仁; 日化, **80**, 834 (1959)
 - 20) 望月隆仁; 日化, **80**, 1203 (1959)
 - 21) 高橋利禎; 織学誌, **25**, 473 (1969)
 - 22) 高橋利禎; 織学誌, **25**, 80 (1969)
 - 23) 高橋利禎; 織学誌, **25**, 128 (1969)
 - 24) M. Matuo, S. Nomura, H. Kawai; *J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2057 (1973)
 - 25) R. Bonart; *Kolloid-Z.*, **213**, 1 (1966)

(昭和51年8月9日受理)

ポリアクリロニトリル無配向フィルムの無定形領域の微細構造と染色性の相関性*

旭化成工業株式会社繊維加工研究所 中山暢三** 上出健二** 真鍋征一**

CORRELATION BETWEEN FINE STRUCTURE OF AMORPHOUS REGION AND DYEABILITY OF POLYACRYLONITRILE UNORIENTED FILM

By Chozo Nakayama, Kenji Kamide, and Sei-ichi Manabe

(Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Company Ltd.,
Hacchonawate, Takatsuki city, Osaka, Japan)

Fine structure of amorphous region of polyacrylonitrile (PAN) unoriented film was evaluated according to the method proposed by Manabe, Kamide and Nakayama from dynamic loss tangent ($\tan \delta$)-temperature curve. Correlations between the fine structures thus determined and dyeability of this film by disperse and basic dyes were examined in detail. For this purpose, two disperse dyes (molecular weight, 242 and 480) with the ratio of inorganic value/organic value of ca. 0.65, which was a parameter for representing the polarity of dye, and two basic dyes (molecular weight, 408 and 480) with the ratio of inorganic value/organic value of ca. 0.50 were employed. As sample films for dyeing were prepared by casting a solution of PAN in N,N'-dimethyl-formamide and by annealing the virgin PAN film at 100 °C in vapor steam for various periods of time (~60min.). Molecules of disperse dyes diffused mainly into region 2, where PAN molecules in amorphous region aggregated in loosely-packed state. The exhausted dye concentration expressed by optical density was in linear proportion to elastic modulus fraction corresponding a given value of heterogeneity index n_u° or less. The value of n_u° increased with decrease in the molecular weight of disperse dye and with increase in dyeing time. In other words, the dye molecules diffused into the rather densely packed region of the region 2 with increasing lapse of dyeing time.

(Received August 9, 1976)

* この報文を「ポリアクリロニトリルの無定形領域における微細構造の研究(第3報), Studies on the Fine Structure of Amorphous Region of Polyacrylonitrile (Part 3)」とする。

** 旭化成工業(株)繊維加工研究所, 大阪府高槻市八丁畷町11の7, Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Company Ltd., Hacchonawate 11-7, Takatsuki city, Osaka, Japan