(昭和51年8月9日受理)

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延伸および延伸後熱処理による変化*

旭化成工業株式会社 中山 暢三** 上出 健二**
繊維加工研究所 真鍋 征一** 坂本 富男**

CHANGE IN FINE STRUCTURE IN AMORPHOUS REGION OF POLYACRYLONITRILE WITH STRETCHING AND SUBSEQUENT ANNEALING

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

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

Two kinds of polyacrylonitrile (PAN) unoriented films with extremely different fine structures in amorphous region were prepared by casting solutions of PAN in N,N'-dimethylformamide and in 70% nitric acid. As-spun filament of copolymer of acrylonitrile (AN) and methylacrylate (MA) (MA = 10 wt%), whose amorphous fine structure lay between those of above two films, was also prepared. The change in fine structure in amorphous region of the film and the filament thus prepared in drawing and subsequent annealing process, was determined according to the method of Manabe, Kamide and Nakayama from dynamic loss tangent ($\tan \delta$)-temperature curve. The amorphous fine structure of stretched samples and samples annealed after stretching was remarkably influenced by those in undrawn state. The heterogeneity indexes n_i for molecular-closely-packed region (region 1) and molecular-loosely-packed region (region 2) increased with an increase in both stretching ratio and stretching temperature. The change in elastic modulus fraction of regions 1 and 2 with increasing stretching ratio could be well explained by: (a) transition of region 1 to region 2, (b) decrease in region 1 and (c) decrease in region 2 ((b) and (c) were presumably due to transition to crystalline region). Annealing of film, whose stretching ratio was larger than 6, in wet state increased the relative fractions of both regions 1 and 2. Annealing of the film, whose stretching ratio was smaller than 6, in wet state decreased the relative fraction of regions 1 and 2.

(Received August 9, 1976)

1. 緒 言

ポリアクリロニトリル(PAN)は極性の大きなニトリル基を側鎖に持つ。そのため、その固体の微細構造は大変複雑である。著者らは、既報¹⁻³⁾において力学的損失正接($\tan \delta$)-温度曲線を解析して、PANの未配向フィルムが無定形領域における微細構造について以下の知見

を得た。すなわち、(1)無定形領域では(i)双極子-双極子相互作用のような強い分子間力が支配的である(あるいは、分子鎖の充てん密度の密な)領域(領域1)と(ii) van der Waals 力などの弱い分子間力が作用する(あるいは分子鎖の充てん密度が疎な)領域(領域2)の2つから構成される^{1,2)}。(2)溶媒蒸発法を利用して調製されたフィルム内部の領域1と2の存在比率は、使用する溶媒の影響を著しく受ける²⁾。(3)領域2の不均一度のある値 n_u 以下の弾性率分率 $G(n_u) = \int_{-\infty}^{n_u} F'(n) dn$ は分散染料による染色量と比例関係にある³⁾。

PAN固体の延伸および延伸後熱処理による微細構造の変化は、現在までに発表された多くの研究にもかかわらず、まだ明確にされていない点が多い。例えば、PANの α_1 と α_2 吸収に及ぼす延伸倍率の影響についてまだまだ

* 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4報)」、Studies on the Fine Structure of Amorphous Region of Polyacrylonitrile (Part 4)」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

確立された知見はない。すなわち、岡島ら⁴⁾によると、硝酸水溶液より湿式紡糸して得られた未延伸糸を60℃の水中で4倍に延伸し、さらに108℃の硫酸アンモニウム水溶液中で1~3倍に延伸した場合、延伸倍率の増加と共に領域1に属する分子鎖の運動による力学吸収(α_1 吸収)の大きさは減少し、領域2に関係した吸収(α_2 吸収)の大きさは増加する。一方、南ら⁵⁾は、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液より湿式紡糸(凝固液:DMF/水系)によって得られた未延伸糸を沸水中で所定の倍率まで延伸し、定長熱処理して得られた試料の α_1 吸収、 α_2 吸収ともに延伸倍率の増加と共に増加することを示した。延伸物の微細構造に及ぼす熱処理の影響についても定説はない。例えば、延伸物を湿熱処理すると α_1 吸収は増加する^{4~6)}が、 α_2 吸収は増加したり⁶⁾、ほとんど変化しなかったり⁷⁾、あるいは減少する⁴⁾。同様に、延伸物を乾熱処理すると、 α_1 吸収は減少したり^{6,7)}、逆に増加したり⁶⁾する。このように、相互に矛盾する結論が導びかれた原因の一つとして、利用した延伸前試料の微細構造が論文毎に異なることが考えられる。特に(2)で述べたように、延伸前未配向試料を調製する際に使用した溶媒の性質の相違(特にPANと溶媒との相互作用および溶媒の沸点)によって試料の微細構造が変化するため、この点および延伸/熱処理過程で利用する溶媒の性質についての配慮が大切である。

本研究では、延伸物の無定形領域における微細構造を、(1)延伸前の試料の微細構造、(2)延伸物内部に残留する溶媒の量と性質および、(3)延伸および延伸後熱処理条件、との関連において明らかにすることを目的とした。この際、無定形領域の微細構造は、著者らが最近提案した $\tan\delta$ -温度曲線の解析法⁸⁾を利用して定量的に評価された。

2. 実 験

2.1 フィルム試料の調製

既報¹⁾で利用したラジカル重合PAN(R-PANと略記)(粘度平均分子量 $\bar{M}_v = 4.16 \times 10^5$)をDMFまたは80%硝酸水溶液に溶解し、既報に準じて成膜、乾燥し、これを原試料(既報¹⁾の表示法に従えば、RDnおよびRHnフィルム)とした。RDn, RHnフィルムの結晶領域、無定形領域ともに無配向であることを、フィルム面に平行および垂直方向にX線を入射して得られた回折図より確めた。

2.2 未延伸糸の調製

既報²⁾で利用したアクリロニトリル(AN)とアクリル酸メチル(MA)との

ランダム共重合体(P-AN·MA)(MA量10wt%)を70%硝酸水溶液に0℃で溶解させて12%溶液とした。この溶液を0℃の30%硝酸水溶液中に紡糸させて、42デニールの未延伸糸を調製した。

2.3 延伸

RDn, RHnフィルムおよびP-AN·MAの未延伸糸を自家製延伸器⁹⁾によって延伸した。延伸条件は次の通りである。延伸媒体、水、グリセリン、26%および42%DMF水溶液;延伸温度、70~130℃, $\pm 0.1^\circ\text{C}$;延伸速度(未延伸試料長に対する)、150~600%/min;延伸倍率、4~12倍;予熱、所定延伸温度に定長のまま5min。延伸後直ちにフィルム(または糸)表面に付着している延伸媒体を戸紙で拭きとり、そのまま室温で5min放置した。次いで、延伸物を延伸器から取りはずし、風乾後水洗し、減圧下(1.0×10^{-3} mmHg)で24 hr乾燥した。

2.4 熱処理

延伸試料をオートクレーブ(内容積1000ml)内で所定温度(90~150℃)30 min間一定長あるいは自由長下で湿熱処理した。

2.5 測定

延伸および延伸後熱処理フィルム(または糸)の動的粘弾性(周波数、110 Hz;昇温速度、1℃/min)および残存DMF量 C_D をそれぞれ既報¹⁾に従って測定、定量した。

3. 実験結果と考察

3.1 PANの無定形領域における微細構造に及ぼす延伸倍率の影響

RDnフィルムを延伸する際、変形に伴ってフィルム内部のDMF量 C_D が変化し、その変化の程度は延伸条件(温度、倍率、速度)に依存する可能性がある。 C_D が変化すれば、既報で詳細に明らかにしたように、それに対応してフィルムの動的粘弾性も変化する。だから、延伸条件の変化に原因する C_D の変化を予じめ明確に定量化しなければ、延伸条件と延伸物の無定形領域の微細構造との関係を一義的には確立できない。Table 1に各種延伸条件で延伸されたRDnフィルムの C_D をまとめて示す。これより、グリセリン浴で延伸する場合には延伸に伴う

Table 1 Effect of stretching conditions on DMF residue C_D of RDn film.

Ratio	Stretching conditions			DMF residue ^{a)} C_D (%)
	Temperature (°C)	Rate (%/min)	Bath	
4 ~ 12	95	75 and 250	glycerin	5.42 ~ 5.55
4 and 8	70 ~ 130	75 and 350	glycerin	5.42 ~ 5.99
8	95	150 ~ 600	glycerin	5.42 ~ 6.12

^{a)} $C_D = 6.2\%$ for RDn film (original)

残存 DMF 量の変化は無視できる。

Fig.1に、95℃グリセリン浴中で75%の延伸速度で4~12倍に延伸したRDnフィルムの貯蔵弾性率 E' および $\tan\delta$ の温度特性を示す。延伸倍率の増加と共に50℃付近の β_s 吸収強度は増加し、120℃付近の α_2 吸収および170℃付近の α_1 吸収強度は共に減少する。また、延伸倍率の増加と共に $\tan\delta$ のピーク温度 $T_{\max}$ は低温側へずれる。延伸速度を250℃/minとした場合もFig.1と同様の延伸倍率依存性が認められた(図省略)。

Fig.2に、70℃温水中で500%/minの速度で4~8倍延伸したRHnフィルムの $\tan\delta$ -温度曲線を示す。延伸倍率の増加と共に α_1 吸収強度は減少し、 α_2 および β_s

Fig. 1 Temperature dependence of storage modulus E' and $\tan\delta$ on polyacrylonitrile RDn film stretched at 95°C in glycerine bath at the rate of 75%/min to 4~12 times its undrawn length (hereafter referred to as 4~12x): Full line; original unstretched film: ●; 4x, ○; 8x, ▲; 12x: E' and $\tan\delta$ were measured at 110 Hz at a heating rate of 1°C/min by use of Rheovibron DDV II_b.

Fig. 2 $\tan\delta$ -temperature curves on PAN RHn film stretched in hot water (70°C) bath at the rate of 500%/min to 4x (broken line) and 8x (chain line) as compared with that for the original film (full line).

吸収強度は増加する。Fig.1とFig.2の結果が一致しないのは延伸前フィルム試料(RDnとRHn)の微細構造の顕著な差に原因する。すなわち、RDn未延伸フィルムの無定形領域は領域2から成るのに対して、RHn未延伸フィルムのそれは領域1から構成される。延伸するに伴って、RHnフィルムでは領域1が領域2へ転移する。RDnやRHnフィルムと異なり、領域1と領域2のどちらか単独の領域だけでは構成されないで、両者が混在する中間的な微細構造の試料としてP-AN・MAの未延伸糸を採用した。この試料の主分散領域における $\tan\delta$ ピーク温度は140~150℃であって、 α_1 吸収、 α_2 吸収のピーク温度のどれにも一致せず、それらの中間にある。

Fig.3に90℃温水中で400%/minの速度で6倍および12倍延伸したP-AN・MA (MA 10wt%)繊維の $\tan\delta$ -温度曲線を示す。なお、参考のためにFig.1には未延伸糸のデータもせてある。延伸倍率の増加と共に α_1 、 α_2 吸収の大きさは共に減少し、 β_s 吸収の大きさは増加する。これらの傾向はRDnフィルムの場合(Fig.1)と同様である。 α_1 、 α_2 吸収の延伸倍率の増加に伴う減少の程度はRDnフィルムよりも著しい。更に、RDnフィルムでは12倍延伸しても $\tan\delta$ のピーク温度 $T_{\max}$ はほとんど変化しない。これに対し、共重合体繊維の $T_{\max}$ は約20℃低温へ移動する。これらの結果より、領域1と領域2の中間領域よりなる試料を延伸する場合には、その無定形領域の領域1は領域2へ変化し、同時に領域1、2の量がともに減少するといえる。この定性的な推論は、著者の解析法を利用するとより定量的になる。

Fig.1, Fig.2およびFig.3の条件で延伸したRDn

Fig. 3 $\tan\delta$ -temperature curves on filament, of copolymer of acrylonitrile(AN)/methylacrylate(MA) (P-AN·MA) (MA = 10 wt%), stretched in 90°C water bath at the rate of 400%/min to 6x (broken line) and 12x (chain line): Full line; as-spun filament.

Fig. 4 Heterogeneity index n_t of RDn and RHn stretched films and P-AN-MA drawn filament and their elastic modulus fraction of amorphous region (region 1 for RHn stretched film and region 2 for RDn stretched film and drawn copolymer filament) f_e , which generates α_1 and α_2 absorptions, to the total amount of sample: Stretching temperature; 95°C, stretching media; glycerine, stretching rate; 75%/min.

(a) RDn film
(b) RHn film
(c) P-AN-MA filament

延伸フィルム、RHn延伸フィルムおよびP-AN-MA延伸糸の分子鎖の充填度(凝集密度)の不均一度指数 n_t 、および α_1 、 α_2 吸収を生ずる領域量の試料全体に対する弾性率分率(体積分率で近似できる) f_e の延伸倍率依存性をFig.4(a)~4(c)に示す。ただし、Fig.4(c)では便宜上全無定形領域を領域2として、いいかえると、領域2に対応する活性化エネルギー ΔH_a を用いて解析してある。PAN延伸フィルムの無定形領域の微細構造は原試料(延伸前フィルム)の微細構造に依存し、その延伸倍率による変化の様子は次の5つのパターンに分類できる。(1)原試料の無定形領域が少量の領域1と多量の領域2で構成される場合(RDnフィルム)、領域1と2との試料中に占める弾性率分率はともに延伸倍率の増加につれて減少する。(2)原試料の無定形領域が圧倒的に領域1から構成される場合(RHnフィルム)、領域1の量が減少して領域2の量が増加する。(3)延伸前試料の無定形領域の微細構造が領域1と2との中間領域より構成される場合(P-AN-MA繊維)、延伸倍率の増加につれて、その微細構造が領域2に近い構造へ変化し、同時にその弾性率分率も減少する。(4)領域1、2ともに延伸倍率の増加と共にそれらの不均一度は増加する。(5) β_a 吸収強度は

Fig. 5 Distribution curve of degree of molecular packing $F'(n)$ of amorphous region 2 for PAN RDn film, stretched at 95°C in glycerine bath: Numbers on curve denote stretching ratio.

延伸前の微細構造に関係なく延伸倍率と共に増加する。

Fig.5にRDn延伸フィルム(延伸温度、95°C; 延伸媒体、グリセリン)の無定形領域(領域2)の分子鎖の凝集状態の分布関数 $F'(n)$ を示す。この図では延伸倍率を異にする試料の微細構造を相互に比較するために、 $(400 - T_{max}) / (\Delta T_{1/2})_R$ だけ横軸に沿って左に平行移動してある。ここで、 $(\Delta T_{1/2})_R$ はRouse理論を基礎にして計算

された $\tan \delta$ -温度曲線の半価幅を意味する。延伸倍率が比較的小さい(例えば、4倍)場合には、無定形領域のうち領域2の状態にある分子鎖はより密な充填状態へと変化するが、延伸倍率が大きくなると(例えば、8~10倍)、上記の領域2の分子鎖の充填状態は疎になる。

延伸に伴う無定形領域の微細構造の変化を、Fig. 6に模式的に示す。ニトリル基間の結合(領域1)が先づ延伸によって破壊され、分子鎖の配向が起る。一度切断された結合の一部は配向後に再生するが、残りは切断されたままで分子の conformation が固定されると、この conformation をとっている分子鎖は領域2の微細構造に近い分子鎖の充填状態をとる。このように解釈すると、前述の5つのパターンのうち、(2)、(4)と(5)の実験事実はほぼ定性的に説明される。例えば、 β_a 吸収の原因である無定形領域内の主鎖の局所的な捩れ振動の連成する長さは、分子鎖の配向度の増加と共に増加し、そのため β_a 吸収強度が延伸倍率の増加と共に増加すると解釈できる((5))。なお、パターン(1)と(3)は延伸倍率の増加によって PAN フィルムの結晶化度が增加するか、または延伸倍率の増加に伴う分子配向度の増加のうち、結晶領域の配向度増加の方が無定形領域のそれよりも大きいことで説明できる。

3.2. 延伸物の無定形領域の微細構造に及ぼす延伸温度の影響

Fig. 7に70~95℃のグリセリン浴中で75%/minの延伸速度で4倍に延伸したRDn 延伸フィルムの E' および $\tan \delta$ -温度曲線を示す。延伸温度の上昇につれて α_1 吸収の大きさはわずかに増加し、 α_2 吸収の大きさはわずかに減少し、 β_a 吸収は増加する。ただし、Fig. 7では α_1 吸収と α_2 吸収を正確に分離定量することは困難である。 $T_{\max}$ は延伸温度に依存せずほぼ一定である。

Fig. 6 Schematic model of change in amorphous fine structure in stretching process.

室温付近の E' については80℃延伸フィルムが最も小さい。岡島ら⁴⁾はRHn 繊維を45~75℃の範囲で4倍に延伸し、延伸繊維の $\tan \delta$ -温度曲線に及ぼす延伸温度の影響を検討した。彼等は、延伸温度の上昇と共に(1) α_1 吸収の増加、(2) α_2 吸収の減少、(3) β_a 吸収の減少、(4) $T_{\max}$ の高温へのずれ、(5) E' の減少、が起こることを認めた。(4)、(5)はFig. 7の結果と一致しないが、これは延伸温度範囲の相違によると思われる。事実、延伸温度70℃以下では延伸温度の上昇につれて $T_{\max}$ は増加し、 E' は減少するが、75℃以上では $T_{\max}$ はほぼ一定となり、 E' は増加することを別の実験によって確めた。

Fig. 8に80~130℃のグリセリン浴中で350%/minの延伸速度で8倍に延伸したRDn 延伸フィルムの E' および $\tan \delta$ -温度曲線を示す。延伸温度の上昇につれて、 α_1 、 α_2 吸収は減少し、 β_a は増加する。同時に $T_{\max}$ は低温側に移動し、 E' は増大する。

Fig. 7およびFig. 8の4倍および8倍延伸フィルム(RDn)の無定形領域はすべて領域2だけから構成されていると便宜上みなして、著者らの $\tan \delta$ -温度曲線の解析理論⁶⁾を適用して、無定形領域の分子鎖の充填度の不均一度指数 n_t とその弾性率分率 f_e を決定した。このようにして得られた n_t と f_e の延伸温度依存性をFig. 9に示す。 n_t は延伸温度の上昇と共に増加するが、 f_e は延伸温度95℃において極大をしめす(8倍延伸フィルムの場合)。

Fig. 8の8倍延伸RDnフィルムの無定形領域の微細構造分布 $F'(n)$ の延伸温度依存性をFig. 10に示す。80℃

Fig. 7 Temperature dependence of storage modulus E' and $\tan \delta$ on RDn film stretched in glycerine bath at the rate of 75%/min at 70 (●), 80 (○), and 95 (▲) to 4x.

Fig. 8 Temperature dependence of storage modulus E' and $\tan \delta$ on RDn film stretched in glycerine bath at the rate of 350%/min at 80 (●), 105 (○) and 130 (▲) to 8 x.

Fig. 9 Heterogeneity index n_t and elastic modulus fraction f_e of amorphous region 2 in RDn film stretched to 4 x and 8 x in glycerine bath at various temperatures.

延伸物の分布に比較して、95°C 延伸物の分布のピーク値はあまり変化しないが、曲線がやや幅広くなる。105°C で延伸するとピーク値は減少し、分布の幅は増す。130°C 延伸物では $0 < n \leq 2$ の領域が減少し、 $n > 2$ の領域が増す。すなわち、延伸温度の上昇と共に分子鎖の充填状態の密な領域および疎な領域(これは量的には少ない)が増し、微細構造の不均一性も大きくなる。

Fig. 10 Effect of stretching temperature on distribution curve of degree of molecular packing $F'(n)$ in region 2 on RDn film stretched in glycerine bath to 8 x.

Fig. 11 Effect of stretching rate (indicated on curves in %/min) on distribution of degree of molecular packing in region 2 on RDn film stretched at 95°C in glycerine bath to 8 x.

3.3 延伸物の無定形領域の微細構造に及ぼす延伸速度と延伸媒体の影響

95°C グリセリン浴中で 150~600%/min の延伸速度で 8 倍延伸して得られた RDn フィルムの $\tan \delta$ -温度曲線を比較すると、延伸速度の増加によって α_1 吸収はわずかに減少し、 α_2 吸収はわずかに増加する(図省略)。これらの試料の無定形領域の微細構造分布 $F'(n)$ を Fig. 11 に示す。微細構造分布の延伸速度依存性は小さい。

Fig. 12 に不均一度指数 n_t と無定形領域(領域 2)の弾性率分率 f_e の延伸速度依存性を示す。 n_t は延伸速度の増加と共にわずかに減少し、 f_e はほとんど一定である。延伸速度は延伸温度と逆の効果を無定形領域に及ぼす。例えば、今仮りに延伸速度 350%/min、延伸温度 95°C を基準に採用して、同一の n_t 値を与えるような延伸速度と延伸温度の組合せを求めると、150%/min では 105°C、600%/min では 91°C となる。これらの値を利用すると、延伸過程において無定形領域の微細構造変化

Fig. 12 Heterogeneity index n_t and elastic modulus fraction f_e of region 2 in RDn film stretched at 95 °C in glycerine bath to 8 x.

を引起す分子運動の見かけの活性化エネルギー $\Delta H_a(v)$ は(1)式より計算される。

$$\Delta H_a(v) = Rd \ln v / d(1/T) \quad (1)$$

ただし、 v は延伸速度(%/min)、 T は延伸温度(K)、 R は気体定数である。上述の v と T の組合せを(1)式に代入して $\Delta H_a(v)$ を計算すると、40~50 kcal/molが得られた。この値は α_2 吸収の見かけの活性化エネルギー $\Delta H_a = 53 \text{ kcal/mol}^{11}$ に近い。したがって、延伸過程で微細構造変化を引起す分子の運動(単位)は α_2 吸収を生ずる運動(すなわち、領域2中の分子鎖のミクロブラウン運動)に関係すると解釈される。

延伸媒体としてグリセリン、温水および26%DMF水溶液を採用して作製したRDn延伸フィルム(その他の延伸条件;延伸温度90°C,延伸速度500%/min,延伸倍率8)の $\tan \delta$ -温度曲線をFig.13に示す。なお、延伸フィルムに残留するDMF量 C_D (wt%)は延伸浴がグリセリン媒体の場合4.09%,温水の場合0.253%,26%DMF水溶液の場合4.81%である。媒体以外のすべての延伸条件が同

Fig. 13 $\tan \delta$ -temperature curve on RDn film stretched at 90 °C in glycerine (▲), water (○), and aq. 26% DMF (△) at the rate of 500%/min to 8 x; (●); unstretched film.

一ならば、 $T_{\max}$ および $(\tan \delta)_{\max}$ は延伸フィルム中の C_D によってほぼ一義的に定まる。 C_D が大きいくほど $T_{\max}$ は低温側へずれ、 $(\tan \delta)_{\max}$ は大きくなる。しかし、Table 2に示すように、一般的には延伸フィルム中の C_D が増加すると、 n_t も増加する。しかし、延伸フィルム中に残留したDMF量に等しくなるようにと、異なる条件下で得られた延伸フィルムに延伸後新たにDMFを添加しても、 n_t は一致せず、前者の方が大きい。この意味において、無定形領域の微細構造の不均一度 n_t は C_D だけでは決まらない。延伸物中の C_D の n_t および f_e への寄与は未延伸物のそれと非常によく類似する。

3.4 延伸物の無定形領域の微細構造の熱処理による変化

RDn延伸フィルム(延伸温度70°Cおよび95°C;グリセリン浴;延伸倍率,4;延伸速度,75%/min)を90~130°Cの温度範囲で自由端で30min湿熱処理した。このようにして得られた試料の $\tan \delta$ -温度曲線をFig.14に示す。熱処理温度が延伸温度より低い場合、 $\tan \delta$ -温度曲線に及ぼす熱処理温度の効果は小さい。熱処理温度が延伸温度より高い場合、熱処理によって α_1 吸収強度は増加し、

Table 2 Effect of solvent nature in the stretching process on the fine structure of amorphous region of the stretched PAN RDn film.

Conditions of heat-treatment before stretching	Solvent in stretching bath	Conditions of treatment after stretching	C_D^{**} (%)	Fine structure		
				n_t	f_e	$T_{\max}$ (K)
—	water	—	0.253	2.08	0.972	403
—	glycerin	—	4.09	2.73	0.948	397
—	26% aq.DMF soln.	—	4.81	2.73	0.962	389
boiling water, 30 min	water	—	0.15	2.70	0.915	399
boiling water, 2 hr	42% aq.DMF soln.	—	5.3	3.12	0.944	383
42% aq.DMF soln, 25 min	26% aq.DMF soln.	—	3.8	2.82	0.933	391
—	water	26% aq.DMF soln, 15 min	4.02	2.62	0.921	401

Stretching conditions: 95 °C, stretching ratio 8, stretching rate 300%/min

** DMF residue

Fig. 14 Effect of annealing temperature on $\tan \delta$ -temperature curve of stretched RDn film (stretching temp.: 95 (a) and 70 (b), stretching media; glycerine, stretching ratio; 4 $\times$, stretching rate; 75%/min): full line; original unstretched film, broken line; 90 $^{\circ}\text{C} \times 30\text{min} \times$ free of tension, chain line; 130 $^{\circ}\text{C} \times 30\text{min} \times$ free of tension.

α_2 吸収強度は減少する。しかし、 β_a 吸収はほとんど変化しない。すなわち、この場合熱処理によって領域 2 が減少し、領域 1 が増加する。

Table 3 に RDn 延伸、熱処理フィルムの n_t 、 f_e および $T_{\max}$ の熱処理による変化をまとめてある。熱処理温度が延伸温度より高い時、上述の各パラメータの熱処理による変化が顕著になる。熱処理温度の上昇につれて、(1) 無定形領域の微細構造の不均一度 n_t が増加し、(2) 領域 2 量が減少する。(3) $T_{\max}$ は高温へずれる。一方、熱処理によって C_D は 4.09% から 0.5% に減少する。結局、 C_D の減少は n_t の減少、 f_e の減少および $T_{\max}$ の上昇を引起す(3.3 参照)。したがって、 C_D の減少が上述の(2)、(3)の一部の原因となりうる。

Table 3 Change in the fine structure of amorphous region of the stretched film by wet-heat treatment: Original sample, RDn film.

Stretching conditions	Conditions of wet heat treatment		Fine structure		
	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time (min)	n_t	f_e	$T_{\max}$ (K)
glycerin, 70 $^{\circ}\text{C}$, 4 $\times$, 75%/min	—	—	1.85	0.928	394
	90	30	2.35	0.941	398
	130	30	3.15	0.917	400
glycerin, 95 $^{\circ}\text{C}$, 4 $\times$, 75%/min	—	—	2.62	0.968	381
	90	30	2.63	0.958	388
	130	30	2.94	0.917	405

次に、RHn 延伸フィルム(延伸温度; 70 $^{\circ}\text{C}$; 水; 延伸倍率 4 および 8; 延伸速度, 500%/min)を 130 $^{\circ}\text{C}$ で 30 min 湿熱処理した。これらの試料の $\tan \delta$ -温度曲線を Fig. 15 に示す。当然ながら、これらの試料中に存在する DMF 量は 0 である。4 倍延伸フィルムの α_1 吸収強度は湿熱処理によって減少する。これに対して、8 倍延伸フィルムの α_1 吸収強度は湿熱処理によって逆に増加する。

P-AN-MA 未延伸糸を 90 $^{\circ}\text{C}$ の熱水中で 400%/min の速度で 6 倍および 12 倍延伸した。この延伸糸を所定温度(90~150 $^{\circ}\text{C}$)で 30 min 間自由端でオートクレーブ中で湿熱処理した。このようにして得られた延伸・熱処理糸の $\tan \delta$ -温度曲線を Fig. 16(a)、(b) に示す。延伸糸の $T_{\max}$ は RHn フィルムおよび RDn フィルムに見られるような典型的な α_1 吸収と α_2 吸収の $T_{\max}$ のほぼ中間に位置する。延伸熱処理糸の $T_{\max}$ は熱処理温度の上昇につれて(処理時間を一定に保つと)高温側へ移動し、同時に $(\tan \delta)_{\max}$ も増加する。

Table 4 に P-AN-MA 延伸・熱処理糸が無定形領域の n_t および f_e の熱処理温度依存性を示す。ただし、この場合、無定形領域はすべて領域 2 に属すると近似して解析してある。熱処理温度が上昇すると共に、P-AN-MA

Fig. 15 Effect of annealing on $\tan \delta$ -temperature curve of stretched RHn film (stretching temp.: 70 $^{\circ}\text{C}$, stretching bath; water, stretching ratio; 4 $\times$ and 8 $\times$, stretching rate; 500%/min): Full line; untreated film, broken line; annealed film (130 $^{\circ}\text{C} \times 30\text{min} \times$ free of tension).

Table 4 Effect of stretching temperature and heat-treatment temperature on the fine structure of amorphous region of the P-AN-MA filament annealed after stretching.

Original sample	Stretching condition ^{*1}		Annealing condition ^{*2} Temperature (°C)	Fine structure ^{*3}		
	Temp. (°C)	Ratio		n_t	f_e	$T_{max}(K)$
P-AN-MA filament	90	6	—	2.44	0.927	408
			90	2.48	0.937	408
			120	2.17	0.957	413
			150	1.87	0.969	422
P-AN-MA filament	90	12	—	2.77	0.892	400
			90	2.43	0.856	393
			120	2.23	0.945	408
			150	2.02	0.965	428

^{*1} Stretching rate 400%/min, water, ^{*2} Annealing time 30 min

^{*3} Amorphous region was assumed to belong to region 2

Fig. 16 Effect of annealing temperature (indicated on curve) on $\tan \delta$ -temperature curve of P-AN-MA filament stretched at 90°C in water bath at the rate of 400%/min to 6 × (a) and 12 × (b); Annealing time; 30 min, annealing media; steam; free of tension.

糸の n_t は減少し、一方、 f_e は増加する。

既報²⁾で示したように、無配向フィルムの場合には湿熱処理によって領域2の n_t は増加し、領域2の量は減少し、領域1の量は増加する。Fig.14~Fig.16およびTable 3とTable 4の結果より延伸物の微細構造に及ぼす熱処理の影響は延伸物の延伸倍率が4~6倍を境にして異なる

ことがわかる。すなわち、延伸物の延伸倍率がこの値以下の時には、熱処理による無定形領域内部の微細構造の不均一さが増加し、その領域量の弾性率分率は減少する。しかし、延伸倍率がこの値以上の時には逆の変化が起る。

4. 総 括

延伸倍率の増加・延伸温度の上昇と共にPAN固体中の領域1および領域2の n_t は増加する。延伸物の微細構造は延伸前試料の微細構造の影響を強く受ける。延伸倍率の増加に伴う領域1および領域2の弾性率分離の変化を詳細に検討した結果、延伸過程で領域1から領域2への転移が起っていることがわかった。これは分子鎖間の結合の崩壊と再生とが、延伸過程中にくり返し起っているためと考えられる。6倍の延伸倍率を境にして、延伸試料を湿熱処理した場合の熱処理による微細構造変化が異なる。

文 献

- 1) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一, 坂本富男; 織学誌, **33**, T-139 (1977)
- 2) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一; 織学誌, **33**, T-147 (1977)
- 3) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一; 織学誌, **33**, T-192 (1977)
- 4) S. Okajima, M. Ikeda, A. Takeuchi; *J. Polymer Sci.*, **A1**, 6, 1925 (1968)
- 5) 南 俊輔, 吉原敏雄, 佐藤 宏; 高分子化学, **29**, 114 (1972)
- 6) 高岡 昭, 関 淳次; 織学誌, **20**, 671 (1964)
- 7) K. Miyachi, R. D. Andrews; *Appl. Polym. Symp.* No. 25, 129 (1974)
- 8) 例えば, 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一; 繊維工学, **27**, 156, 328および555 (1974) 参照。Full paperは織機誌, 印刷中
- 9) 上出健二, 稲本義彦, 藤井 清; 織学誌, **23**, 86 (1967)