 展 望

ナイロン 6 繊維の融解挙動と繊維構造

川口達郎*・十時 稔**

序 論

最初に高分子の融解に関連してふたつの点を指摘しておく。ひとつは融点の値、他は融点の測定法に関することである。ある高分子の融点を文献で調べても様々な値があり確定し難い。また与えられた試料の融点の実測値が文献値と一致することもまれである。この融点の多様性は高分子の特徴的性質であり、低分子の融点の概念にとらわれない高分子固有の融解像の確立が必要である。

「電子のような極微の粒子は観測のために光をあてただけでその影響で状態が変化し、その位置座標と運動量とを同時に決定することはできない」とは有名なハイゼンベルグの不確定性原理である。高分子の融点測定を論ずるのに何の縁もない不確定性原理を持出したのは高分子の融点測定というものの不確定さを強調したいだけの為である。一般に融点を測定するためには必然的に被測定物を昇温しなければならない。この昇温により試料の結晶状態が変化するならば、観測される融解現象は“測定前”の結晶の融解挙動ではない。通常の融点測定程度の昇温条件下で結晶状態が全く変化しない保証のある時のみ観察結果を直接“測定前”の結晶の融解挙動に結びつけられる。

結晶状態とその融解挙動の関係を論ずるには融点測定過程における構造変化の起きない測定法(Zero entropy production path method)^{1,2)}が必要であり、この目的のために種々工夫がなされている。

1. アセチレン架橋による構造固定法

昇温過程において結晶・非晶構造が全く変化せず、そ

Melting behavior and crystalline morphology of nylon-6 fiber

TATSURO KAWAGUCHI*

MINORU TODOKI**

TORAY IND. INC.

*Assistant General Mgr., R&D Planning Dept.

**Research Associate, Pioneering Research & Development Lab.

東レ株式会社

のまま融解が行われるならば、得られる熱解析融解曲線は試料に存在した結晶の融点分布(融点分布スペクトル)を与える。これを得るためには昇温過程の構造変化(reorganization)を抑制しなければならない。この方法として

(i) 構造変化を起こさない昇温速度を選んで測定する³⁻⁹⁾。

(a) superheatingを起こさない時には昇温速度無限大への外挿を求める。

(b) 結晶状態が安定し、reorganization が起きにくく、かつsuperheatingの起き易い時は昇温速度 0 への外挿を行う。

(ii) 非晶鎖を化学的に処理して結晶形成能を無くした状態で測定する⁹⁻²¹⁾。

(a) 非晶鎖を選択的に切断する。

(b) 非晶鎖の化学構造を変える。

(c) 非晶部に架橋結合を導入し固定する。

等が挙げられる。いずれにも一長一短あり、未だ完全な方法は見い出されていない。昇温速度の変化により reorganization を少なくすることはできても、完全に抑制することはむづかしい。化学的処理では処理過程での溶媒効果等による構造変化が起き易いこと、および化学的变化の結果融解エンタルピー、融解エントロピーが変化する可能性がある。したがって化学的処理の適用にあたってはこれらの副作用の影響に十分な配慮を要する。

筆者等はナイロンにアセチレンガスを拡散させた状態で γ 線照射することにより、結晶状態をそのままにして、非晶相に選択的に架橋結合を導入することにより reorganization を抑制する手法を確立した¹⁷⁾。この方法では気体分子の拡散、微量の γ 線照射という操作のみで、結晶状態への副作用は殆んど無視できる。しかし架橋結合の導入にもとづく融解エントロピーの減少の副作用は当然起きる。したがって本方法のキーポイントは融解エントロピーへの影響を最小限に押さえるよう架橋結合を必要最小限に留めることにある。種々の実験結果を総合してみると、架橋量を適正化すればエントロピー変化による融点の変動は2~3℃以内にとどめられるものと考え

られる。

2. 臨界熱処理温度と結晶融点

標準的なナイロン-6 延伸糸(冷ピン, 160℃熱板による5倍延伸)を五酸化リンデシケータ中で乾燥し, 無緊張状態で加熱シリコン油浴中に投入し, 10秒間熱処理後, ドライアイス〜メタノール冷媒にて急冷した試料の諸特性の変化を調べた結果を図1〜5に示す¹⁸⁾。

熱処理により生じた熱収縮, 強伸度変化, 密度, 広角X線(200)赤道線上干渉強度, 半価幅, 円周方向スキャンから求めた結晶配向度, 小角干渉強度と長周期等すべての測定値が190℃付近から急激な変化を示している。この温度は本来試料が保有していた特性を大幅に変える

図1 ナイロン-6 延伸糸(5.0×)を無緊張状態で10秒間熱処理した時の各温度における収縮率

図2 ナイロン-6 延伸糸(5.0×)を無緊張状態で10秒間熱処理した試料の強伸度の変化
●; 伸度(%), ○; 未処理糸の強度を100とした時の処理糸の強度

ことなく維持し得る最高温度に相当している。

他方この試料を同様の乾燥状態, 無緊張条件の下で10℃/minの昇温速度でDSC測定をした結果図6の熱曲線が得られた。210℃以下では何等特徴的な変化は認められない。ところが同一試料を前節で述べたアセチレ

図3 ナイロン-6 延伸糸(5.0×)を無緊張状態で10秒間熱処理した試料の密度

図4 無緊張熱処理試料の広角X線(200)干渉の干渉強度, 半価幅, 配向係数

図5 無緊張熱処理試料の小角X線の干渉強度と大周期

ン架橋による構造固定DSC法により昇温中のreorganizationを抑制し、試料本来の融解曲線(融点分布スペクトル)を測定した結果が図7-Aである。すなわちこの試料は本来190℃に鋭い極大をもつ融点分布スペクトルをもち、これが図1~5の臨界熱処理温度と一致していることがわかる。急速昇温熱処理による臨界熱処理温度以上での諸物性の急変は結晶の部分融解開始に原因していることが明らかになった。

図1~5の実験と図6の実験条件の間の根本的な差は昇温速度にある。シリコン油浴投入昇温では2秒以内に測定温度に到達し、その昇温速度は5000℃/min以上である。昇温過程のreorganizationはセグメント拡散のための一定時間を必要とする。瞬間的昇温ではこの種の構造変化は実現し得ず、zero entropy productionが実現されていると考えられ、この瞬間的昇温でsuperheatingが起きない時には熱処理により物性の急激な変化の現われ

る臨界熱処理温度とreorganizationを抑制して測定された真の結晶融解温度とが一致することになる⁽¹⁸⁾。

3. 昇温過程における結晶状態の変化

本来図7-Aの如き融点分布スペクトルをもった系が通常の熱解析では図7-Bの如き融解曲線を与えるとすると、通常のDSC測定の昇温過程でどのようなreorganizationが起こり、その結果として得られた図6が何を意味しているかを知ることは興味あることである。

これを知るためにシリコン油浴を用いてDSC測定と同一条件(10℃/min)で昇温し、途中の各温度で試料を取出し、直にドライアイス-メタノール混合冷媒中へ投入し、昇温過程各温度の構造を凍結する。この構造を“そのまま”観察できれば昇温過程の構造変化が追跡できる。この構造観察の手段として再び架橋固定法による融点スペクトル測定法を採用する。すなわち昇温過程における構造変化を結晶の融点スペクトルの変化で追跡することになる。

測定結果を図8に示す。図は試料が乾燥、無緊張状態で10℃/minで昇温された時各温度に於て存在する結晶の融点スペクトルを示している。この結果から構造変化の状況により三つの温度域が区別できる⁽²¹⁾。

- (1) 室温~210℃: 既存の結晶の完全化が進行し、融点スペクトルの形は変わらず、完全化と共に高温側へ移行し、結晶量の増大を反映しピークは高くなる。
- (2) 210~220℃: 完全化してきた結晶の部分融解が始まり、遂に既存結晶は消失してしまう。同時に再結晶化が始まり、完全度の高い新しい再結晶化組織が出現する。融点分布スペクトルでは主ピークが減少し、新たに高温側にピークが発生し成長する。

図6 ナイロン-6 延伸糸(5.0×)の通常の方法によるDSC測定結果
昇温速度 10℃/min

図7 ナイロン-6 延伸糸のDSC測定結果
曲線A: 架橋固定DSC法
曲線B: 通常の測定
曲線C: 定長DSC法
昇温速度: 10℃/min

図8 ナイロン-6 延伸糸(5.0×)を無緊張状態で10℃/minの速度で昇温した時の融点分布スペクトルの変化
図中の数字は昇温途中の各温を示す

(3) 220℃以上; 再結晶化結晶の融解が始まり, 遂に全融解過程が完了する。

図8に於て220℃以上の融点スペクトルに180℃~220℃にわたる広いピークが現われるが, これは実際に昇温過程の各温度に実在していた結晶ではなく, 冷却過程で発生した結晶であり, 検討の対象からははずすべきものである。

図8のピーク面積は各温度に存在する結晶の量をその融解熱で表示したものである。これを温度に対してプロットした結果が図9である。この曲線の昇温時間に対する微係数が昇温過程における熱の出入りであり, DSC測定での出力(dH/dt)に等しくなるはずである。図8の結果から各測定温度間の平均熱収支($\Delta H/\Delta t$)を求めたのが図10であり, 点線は図6のDSC測定曲線である。

図9 ナイロン-6延伸糸(5.0)を無緊張状態で10℃/minの速度で昇温した時, 各温度で存在している結晶の融解熱

- : 測定前に存在していた結晶が成長した結晶
- : 部分融解再結晶により新たに発生した結晶

図10 図8の融点分布スペクトルの変化から求められた昇温過程の熱収支ダイアグラム

測定温度間隔が広がったため, DSC測定曲線の微細な点は再現し得ていないことを除けば両者の間により一致が見られる。この結果から次の点が確認できる。

- (i) DSC測定の昇温過程に結晶の成長, 部分融解, 再結晶化, 最終融解等の変化が発生し, それに起因する熱収支の総合がDSC測定の熱曲線になっている。
- (ii) したがって通常のDSC曲線は直接試料の静的結晶構造に対応するものではない。
- (iii) 架橋法の融点分布スペクトルから求めた熱収支とDSC曲線の間の一致の程度から架橋固定法により求められる融点分布スペクトルの精度が推察される。

4. ナイロン繊維の結晶の完全度

高分子の結晶モデルとしては古典的な *fringed micelle type crystal* と *folded chain crystal* とがその典型である。しかし一般に繊維構造はその何れでもなく, 両者の中間的な構造をとっていて *chain fold, loop, tie molecule* 等からなる不規則領域を介在させた不完全な規則相がフィブリル構造を形成していると考えられている^{23~27)}。

ナイロン繊維の結晶の生い立ちを見ると, 紡糸直後はほぼ非晶質であり, 吸湿によりガラス転移点が低下するにともない常温で冷結晶化が進行する。ナイロン-6では T_g の直ぐ上の温度で直に冷結晶化が始まるのが特徴であり, 結晶化には大規模なセグメントの再配列が期待できず, 急冷メルト内での近隣セグメントがそのまま集まった *intermolecular fringed micelle nucleation* に近い結晶化をしていることが予想される⁹⁾。このような冷結晶化結晶の完全性は低いことが予想される。本実験に用いた試料の延伸前の未延伸糸について架橋固定DSC法で測定された融点分布スペクトルを図11に示す。155℃付近に極大を示しており, 結晶の不完全なことが分る。この未延伸糸を冷ピン延伸160℃熱板処理した延伸糸の融点スペクトルが図7-Aになっている。

低分子の核形成理論によれば融点以下の過冷却メルト内に於て分子は熱揺動により常に離合集散を繰返している。統計的に数個の分子が規則的配位を取り, 胚 (*embryo* または *subcritical nuclei*) を形成する。この規則的配位体

図11 ナイロン-6未延伸糸の融点分布スペクトル

の自由エネルギー(ΔG)は最初集合体の大きさと共に増大した後極大を経て減少する。この極大値が核形成エネルギーであり、その集合体が臨界核(critical nuclei)である。この大きさを超えてなおかつ $\Delta G > 0$ の集合体が supercritical nuclei である。 $\Delta G < 0$ となった時 stable nuclei と呼ばれる²⁸⁾。これらの核は過渡的状態であり、普通の低分子ではこれを準安定状態として取り出すことはむづかしい。

図7-Aまたは図11のナイロン結晶と呼ばれるものは夫々190℃, 160℃ではその大半が瞬間的に消失してしまう。すなわちこれらは190℃, 160℃での核でしかないと見ることができる。温度 T における臨界核の大きさは結晶の単位体積当りの融解エントロピー Δh_f , 表面エネルギーによって決まる。分子鎖に垂直な端面が一辺 a の正方形で、分子鎖方向の高さ l の直方体の臨界核を仮定するとその大きさは次式で与えられる²⁸⁾。

$$a^* = 4r_s T_m / \Delta h_f \cdot \Delta T$$

$$l^* = 4r_e T_m / \Delta h_f \cdot \Delta T$$

r_s, r_e は夫々端面および側面の表面自由エネルギー
 T_m° は無限度の完全結晶の融点、 $\Delta T = T_m^\circ - T$ である。

ナイロン-6についてWunderlichは²⁹⁾

$$T_m = 232^\circ\text{C}$$

$$\Delta h_f = 55 \text{ cal/cm}^3$$

$$r_e = 33 \text{ erg/cm}^2$$

Illersは³⁰⁾

$$T_m = 260^\circ\text{C}$$

$$\Delta h_f = 67 \text{ cal/cm}^3$$

$$r_e = 47 \text{ erg/cm}^2$$

の値を得ている。またKoulskyはポリマ液滴実験から $r_e r_s^2 = 8080 \text{ erg}^2/\text{cm}^6$ の値を得ている³⁰⁾。これらの値はいくつかの仮定の下に求められたものであり、不確定さを含んでいる量であるが、これらを用いて各温度の臨界核の大きさを計算した結果を図12に示した。ナイロン-6の α 型結晶格子定数(a 軸; 9.56 Å, b 軸; 17.9 Å, c 軸; 8.01 Å)³²⁾と比較すると、190℃の臨界核では高々 l^* が70~90 Å(繊維周期の約4倍) a^* が15~30 Å(格子定数の2~4倍)に過ぎず、分子鎖25~90本が束になった程度であり、160℃では更に小さく9~25本程度の分子鎖束となる。図7, 11に示した融点分布をもつナイロン延伸糸、未延伸糸の結晶とはその程度のものでしかない。分子鎖軸方向も高々70 Å程度であり、分子鎖の繰返し単位8個分程度に相当するものになる。しかし表面自由エネルギー r_e は端面より出ている非晶鎖のエントロピー効果が加わり、fringed micell type crystallでは700 erg/cm²にも達することをZachmannが明らかにしている³¹⁾。この時には分子鎖軸方向の長さ l^* は約10

図12 ナイロン-6の臨界核の大きさの温度変化
case 1, Wunderlichの値を用いた計算結果
case 2, Illersの値を用いた計算結果

倍程度増大し、フィブリル状の形状になる。

この様にナイロン未延伸糸および延伸直後の繊維中の結晶は極めて不完全なものであり、熱力学的に不安定な状態にある。その結果図8の如く昇温とともに容易にreorganizationを起こすことになる。このことがまたすぐれた熱セット性の原因ともなっている。

5. 定長状態でのDSC測定

繊維の熱測定の結果が測定前の構造差を忠実に反映しない理由として昇温過程での結晶状態変化について述べたが、延伸(配向)試料においてもうひとつ重要な因子がある。それは昇温過程に生ずる熱収縮による配向緩和である。

ナイロン-6未延伸糸を55℃で延伸した延伸糸を通常の方法で測定したDSC測定結果を図13に示す。延伸倍率が大きく変わっても測定結果には大きな差は現われず融解ピークの形に僅かな変化が生ずるだけである。これ等の試料を前述のアセチレン架橋により結晶のreorganizationを固定し、試料の両端を自由にした状態でDSC測定をして融点分布スペクトルを測定した結果を図14に示す。延伸倍率とともに結晶融点分布は鋭くなり、かつ高温側へ移行している。延伸により大きな結晶状態の変化が生じていたにもかかわらず、この構造差が通常のDSC測定法では昇温過程のreorganizationによる結晶状態の変化により検出し得なかったのである。

昇温過程のreorganizationは結晶状態を変化させると同時に非晶部の状態にも変化を生じている。その変化の最も大きなものが配向緩和である。配向緩和は熱収縮によって現われる。したがって昇温過程に生ずる配向緩和の影響を除去するために定長下のDSC測定を試みた。試料の両端が固定されていて定長に保たれている以外は図13の実験と同じである。架橋固定はしていないので

図 13 ナイロン-6 延伸糸の通常方法による DSC 測定結晶

昇温速度 10°C/min

a: 未延伸糸, b: 2.5 倍, c: 3.0 倍, d: 4.0 倍, e: 5.0 倍延伸糸

延伸温度 55°C

図 14 架橋固定法 DSC 測定で測定した各延伸倍率ナイロン糸の融点分布スペクトル

昇温過程の結晶状態変化は起きる。結果を図 15 に示した。

定長状態での DSC 測定の結果を詳細に検討することにより次のことが明らかになる²²⁾。

- (1) 定長 DSC 測定では配向の増大とともに融点は上昇する。この上昇幅は延伸倍率により決まり、延伸温度は殆んど影響しない。
- (2) 定長固定により生ずる融点上昇は非晶鎖の形態に制限が加わることに伴う融解エントロピーの減少によって説明できる(後述)。
- (3) 図 15 の融解ピークが図 13 のピークよりも鋭く、半価幅が小さくなっていて、ほとんど図 14 の融点

図 15 定長測定法で測定された各延伸倍率ナイロン糸の熱曲線

分布スペクトルのピーク幅に近い。このことは個々の結晶の融点上昇幅が均一であることを示している。融点上昇が定長保持により生ずる tie molecule の配位制限により生ずるものとすれば、これは定長保持により生ずる熱収縮応力がすべての結晶に均一に伝達されていることを意味している。この事実はまだ結晶と非晶鎖の連結状態、結晶～非晶間の力の伝達の均一性についての有力な知見を与えている。

図 13, 14, 15 の結果は 3 種類の DSC 測定の特徴を明らかにしている。定長測定は非晶鎖の配向配位によって生ずる融点上昇が測定され、延伸試料の配向の影響を観察するのに適している。架橋固定をした試料を自由長の状態で測定する架橋固定測定法は結晶自体の融点分布スペクトルを反映し、結晶を取り巻く非晶部の配向が結晶融点に及ぼす影響は熱収縮が許されていることにより可能な限り小さくされている。したがってこの測定法は結晶自体の完全性の分布の観察に適している。それらに対して従来の DSC 法は昇温過程で結晶状態の変化および配向緩和が生じており、結晶状態、配向状態いずれの面においても繊維構造の観察には適していない方法であった。

6. 定長状態下での部分融解再結晶挙動

通常の DSC 測定法の昇温過程に於て複雑な構造再編成が生じていることは 3 で述べた。試料を定長に保った状態での DSC 測定でも原則的には全く同様であるが、その詳細は紙面の都合で割愛し、ここでは定長保持状態下での融解温度域における長時間熱処理による構造変化について述べる。

図 7-A の如き 190°C に鋭い融点分布スペクトルをもつ試料を通常の DSC 法で測定すると図 7-B の結果が

得られる。この試料を定長DSC法で測定すると図7-Cに示した様に220℃付近から部分融解が始まり232℃に融解極大が現われる。今この試料を定長DSC法で昇温(10℃/min)させてゆき、融解ピークの途中の230℃で昇温を停止させ、そのまま230℃で30分間、40時間夫々熱処理した後40℃/minの速度で室温まで冷却させる。この熱処理により生じた構造変化を調べるため、この試料を再び10℃/minで昇温させつつDSC測定を行った。但しこの時に試料を無緊張(自由収縮)で行うか、或は熱処理時と同じ定長にするかにより結果は当然異なってくる。測定結果を図16に示す。図の点線、実線は夫々無緊張(従来法)、定長法の結果を示す²²⁾。

図に於て230℃以下にある大きな融解ピークは230℃での定長熱処理を終了した後40℃/minの速度で室温まで冷却する過程で発生した結晶によるものである。したがって230℃の熱処理時に存在していなかったものであり、定長処理中の構造の検討には除外しておかなければならない。またこのように十分高温に於て長時間熱固定された場合にはDSC測定に於けるreorganizationは小さくなり、superheatingの影響を除けば実際の融点スペクトルに近いものが得られることはよく知られている。この実験から次のことが明らかになる²²⁾。

(1) 230℃ 30分の熱処理では大部分の結晶が融解し去り、図16の高温側ピークの融解熱量から推定すると残存結晶の結晶率は4%弱である。この結晶は定長測定で高温側へ移行し、依然として配向構造を維持していることを示す。

(2) 40℃/minの冷却過程で発生した結晶は定長測定

でも無緊張測定でも全く同じ融解ピークを与え、拘束効果が現われない。

(3) 230℃ 30分の熱処理では部分融解の後の再結晶は未だ発生していない。これは過冷度($\Delta T = T_m^\circ - T$)が小さく、結晶化速度が小さいことによる。しかし40時間熱処理では再結晶化が進行し、その結晶による新しい融解ピークが現われている。この結晶も定長測定による融点上昇は示さない。

(4) 230℃定長処理資料は上述の如く初めの繊維配向を維持している残存結晶組織と、部分融解後の熱処理過程あるいは冷却過程で再結晶化した結晶が共存している。広角X線回折では赤道線上に明瞭な繊維構造特有の配向回折像と、全く無配向な回折リングが重なって現われる。

図16の融解ピークの大きさからみると230℃に昇温した時に残存している結晶は最初に存在していた結晶の1/10程度の量であり、融解熱から結晶量を求めると結晶化度3.8%となる。この僅かな結晶において尚かつ試料の定長保持による融点上昇が持続されるということは、これらの結晶が互に連結し合い、マクロに力を伝達していることを意味する。これは結晶が互に独立にメルトの中に浮んでいるのではなく、互に分子鎖により連結され、巨視的なネットワークを形成していることを示唆する。完全なfold type結晶ではこの種のネットワーク形成は困難であり、結晶端面にはtie moleculeが密度高く存在している結晶でなければならない。

7. 定長状態での融点上昇と繊維構造

結晶の融解は結晶表面の構成要素が順次液相へ転化することにより進行する。この結晶構成要素1個当りの自由エネルギー $\Delta g = \Delta h - T\Delta s$ を考えると、低分子結晶ではどの要素についても Δh , Δs は常に一定であり、したがって融解は常に一定温度の下に進行する。しかし高分子の場合には各要素(セグメント)の Δs はそのセグメントが自由になることにより生ずるエントロピー変化であり、この値はそのセグメントに連なっている分子鎖の残余の部分の状態によって決まるものであり、決して定数ではない。したがって高分子の融点はミクロに見ると複雑に変化することになる。その結果当然結晶の融解はその結晶に連なる非晶鎖の状態に影響される。

Zachmannは結晶端面における非晶分子鎖の配位を検討し、folded chain, free end chain, tie moleculeの各場合についての融解エントロピーを計算している。その結果によれば³¹⁾、

(1) folded chain crystal ではfold表面のセグメント1個当りの融解エントロピー Δs は平均融解エントロピー $\bar{\Delta s}$ よりも大きく、したがって表面は平均融解温度よ

図16 230℃定長30分、40間時熱処理試料のDSCの測定結果

実線：定長DSC法
点線：通常DSC法
昇温速度：10℃/min

りも低い温度で融解する。この種の結晶では平均融点 $\bar{T}_m$ 以下から徐々に融解が進行し、 $\bar{T}_m$ に於て融解が完了する。

(2) tie molecule type crystal では表面の Δs は $\bar{\Delta s}$ よりも小さく、かつ結晶の内部ほど Δs は小さくなり、最後のセグメントが融解する時に巨大なエントロピー変化が発生する。この種の結晶では $\bar{T}_m$ になっても結晶は融解せず、 $\bar{T}_m$ 以上になって初めて融解が始まり、昇温とともに融解が進行する。極めて安定な superheating と見ることできる。

(3) free end chain crystal では結晶表面では $\Delta s < \bar{\Delta s}$ であり、融解の進行とともに Δs は $\bar{\Delta s}$ に近づく。したがってこの結晶も $\bar{T}_m$ 以上にならないと融解は始まらないが、融解の進行とともに融点は低下し $\bar{T}_m$ へ近づく。結晶表面が融点の高い皮膜に包まれており、表面が融けると雪崩現象的に内部が融解する不安定な superheating が予想される。

ナイロン繊維を定長に保持した時の図 7-C, 15 に示した融点上昇は図 16 に示したように長時間高温にたっても安定な融点上昇である。これは Zachmann の tie molecule crystal の場合における融点上昇で説明できる。延伸倍率の上昇とともに tie molecule の端間ベクトルも結晶の分子鎖軸とともに繊維軸方向に配向し、tie molecule は伸長される。tie molecule が結晶分子鎖軸の延長線上にあたって伸長されるほど Δs は減少し融点は上昇する。これが図 15 の結果になっていると考えられる。この様にナイロン繊維の定長 DSC 法による融点上昇の挙動はナイロン繊維の結晶が tie molecule crystal であることを示している。しかも 5. で指摘した如く定長保持により均一に融点が増し、その結果シャープな融解挙動を呈していることは結晶端面が一様に tie molecule に覆われていることを暗示する。

む す び

ナイロン-6 繊維について昇温過程の結晶再編成を阻止する架橋固定法、熱収縮による配向緩和を禁止する定長法を用いた熱解析結果を紹介した。ナイロン-6 繊維の結晶は普通文献に記されているナイロン-6 の融点より著しく低い温度で融解する極めて不完全なものである。この不完全な結晶は熱的に不安定であり、昇温とともに複雑な reorganization を起こす。通常の熱解析の結果はこの reorganization 過程の総合的熱収支を反映するものであり、試料の静的な構造と直接的に対応するものではない。

また DSC 測定中の熱収縮を抑制すると融解温度は上昇する。この融解温度上昇は延伸倍率とともに大きな

る。高分子特有の現象として結晶表面エネルギーに表面の分子鎖の融解エントロピーが大きな寄与を及ぼしている。定長法 DSC は結晶表面分子鎖の形態が結晶融解挙動に与える影響を見るひとつの手段となる。定長測定における融点上昇、reorganization 挙動等からナイロン-6 繊維の結晶表面には tie molecule が密に存在しており、フィブリル状の不完全結晶と tie molecule とがマクロなネットワーク系を形成していることが明らかになった。

文 献

- 1) B. Wunderlich, *Polymer*, **5**, 125 (1964)
- 2) B. Wunderlich, *ibid*, **5**, 611 (1964)
- 3) 三石, 池田, 高分子化学, **23**, 319 (1966)
- 4) 池田, 三石, 高分子化学, **24**, 378 (1967)
- 5) 池田, 高分子化学, **25**, 87 (1968)
- 6) A. Miyagi and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **10**, 1401 (1972)
- 7) A. Miyagi and B. Wunderlich, *ibid*, 2073 (1972)
- 8) A. Miyagi and B. Wunderlich, *ibid*, 2085 (1972)
- 9) K. H. Illers und H. Haberkorn, *Makromol. Chem.*, **142**, 31 (1971)
- 10) H. E. Bair, R. Salvey, *J. Polym. Sci.*, **B**, **5**, 499 (1967)
- 11) H. E. Bair, R. Salvey, *ibid*, 429 (1967)
- 12) A. Nakajima, S. Hayashi, T. Tanaka, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.*, **233**, 869 (1969)
- 13) K. Takamizawa, et al., *Makromol. Chem.*, **128**, 236 (1969)
- 14) A. M. Rijke, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci.*, **B**, **7**, 651 (1969)
- 15) T. Arakawa, F. Nagatoshi, N. Arai, *J. Polym. Sci.*, **B**, **6**, 513 (1968)
- 16) T. Arakawa, F. Nagatoshi, N. Arai, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **7**, 1461 (1969)
- 17) 十時 稔, 川口達郎, 高分子論文集, **31**, 106 (1974)
- 18) 十時 稔, 川口達郎, 高分子論文集, **31**, 427 (1974)
- 19) 十時 稔, 谷村正満, 川口達郎, 高分子論文集, **32**, 112 (1975)
- 20) 十時 稔, 川口達郎, 高分子論文集, **32**, 363 (1975)
- 21) M. Todoki, T. Kawaguchi, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **15**, 1067 (1977)
- 22) M. Todoki, T. Kawaguchi, *ibid*, **15**, 1507 (1977)
- 23) R. Bonart and R. Hosemann, *Kolloid Z.*, **186**, 16 (1962)
- 24) R. Hosemann, *Polymer*, **3**, 349 (1962)
- 25) D. R. Beresford, H. Bevan, *Polymer*, **5**, 247 (1964)
- 26) E. W. Fischer and H. Goddar, *J. Polym. Sci.*, **Part C**, **16**, 4405 (1969)
- 27) A. Peterlin, *J. Polym. Sci.*, **Part C**, **9**, 61 (1965)
- 28) 例えば, B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Academic Press, vol. 2 (1976)
- 29) F. N. Liberti and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*,

- Pt-A-2, 6, 833 (1968)
 30) J. A. Koutsky, A. G. Walton, E. Baer, *J. Appl. Phys.*,
 38, 1832 (1967)
 31) H. G. Zachmann, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 231, 504

- (1969)
 32) D. R. Holmes, C. W. Bunn and D. J. Smith, *J. Polym. Sci.*, 17, 159 (1955)
 (昭和52年10月28日受理)

第330回理事会議事録(抜粋)

日 時：昭和52年11月1日(火)

場 所：繊維学会会議室

出席者：河合弘迪会長，河合 徹，栗田 洵各副会長，
 相坂 登，西田健三，浜田美治，宮坂啓象，吉
 川元之助，渡辺正元各理事ならびに砺波宏明，
 大野泰雄各監事

議 事

〈庶務関係〉

○秋季研究発表会の報告：群馬大学工学部(52.10.6
 (木)，7(金))において開催された秋季大会は，参加
 人員，大学官公庁関係70名，学生32名，会社関係12
 名，計114名であり盛会に行なわれたことが報告され
 た。

○次年度(昭和53年)秋季研究発表会 実行委員長選出
 の件：次年度の秋季大会は，繊維7学会による繊維連
 合研究発表会であり，本学会が担当学会にあたるため，
 その実行委員長として河合 徹副会長を選出した承を
 得て委員長を決定した。

○学会運営について：学会改革の提案については，すぐ
 実施にうつせることから始めることとし，とりあえず
 運営委員会を充実すべく，会長，副会長，庶務，会計，
 担当理事，両編集委員長のほか年会および夏季セミナ
 ー実行委員長，教育委員長および各支部長を出席者と
 して開催することとなった。

○そのほか下記について報告し了承された。

学術会議に上提していた文部省科学研究費の中に“繊維”
 という項目がなかったが，九州工業大学学長浅原
 照三先生の御尽力により，昭和53年度文部省科学研
 究費補助金申請の広領域の中に繊維工学・繊維機械学
 の項目ができ，繊維機械関係，繊維処理関係(染色加
 工など)の分野に係る第一段階審査委員候補者を2名

ずつ申請することとなった。その申請者の選出に当っ
 ては，会長，副会長(大学関係)および前任委員2名
 で協議決定することとした。

〈企画関係〉

○11月に企画委員会を開催し，各研究委員会の運営方
 針ならびに本部企画行事について検討することが報告
 された。

〈支部関係〉

関東支部，中部支部，関西支部においてそれぞれ11
 月，12月中に講演会および見学会を開催する。

正会員入会者(8名)

梅里悦康(帝国繊維) 井上 聡(帝塚山学院短大)
 村瀬繁満(ユニチカ) 広田 究(昭和電工)
 内海直志(神戸学院女子短大) 沢田秀雄(ダイセル)
 趙 顕 或(慶北工専) 成 秀 光(慶北工専)

学生会員入会者(1名)

米谷 恒(東京農工大・工)

賛助会員入会会社(10社10口)

ダイセル(株)プラスチック研究所 1口
 晃和整染株式会社 1口
 中日本繊維工業協同組合 1口
 トヨタ自動車工業株式会社 1口
 オーツタイヤ株式会社 1口
 丸紅株式会社 1口
 東洋ゴム工業株式会社 1口
 東海ゴム工業株式会社 1口
 井上ゴム工業株式会社 1口
 株式会社 東京スタイル 1口

(敬称略)