(昭和 57 年 4 月 22 日受理)

アクリル繊維の熱安定化過程における 長さ変化と結晶配向

東京工業大学工学部 高久 明・橋本寿正・照井 俊
宮崎勝男*・清水二郎

LENGTH CHANGES AND CRYSTALLINE ORIENTATION DURING THE THERMAL STABILIZATION OF ACRYLIC FIBERS

By Akira Takaku, Toshimasa Hashimoto, Shun Terui
Katsuo Miyazaki* and Jiro Shimizu

(Department of Textile and Polymeric Materials,
Tokyo Institute of Technology
O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

The orientations of polyacrylonitrile crystallites and stacks formed with cyclized polymer chains on thermal stabilization have been investigated for acrylic fibers in relation with the length change during stabilization. There are two regions in the length change with heat treatment time. One is a change appearing in an initial period of heat treatment time, and the other is a change developed in the following period. The change in the initial period is mainly due to the relaxation on heating of the molecular orientation confined by the fiber-manufacturing process and shifts from shrinkage to extension with increasing applied stress during heat treatment. The length change appearing in the later period is observed mostly as shrinkage even under higher applied stresses during heat treatment and is considered to arise as a directional component parallel to the fiber axis of the volumetric shrinkage due to the stacking of the cyclized segments. The orientation of polyacrylonitrile crystallites changes in corresponding directly with the length change in the initial period of heat treatment. The orientation of the stacks of cyclized segments changes dependently on the variation of the orientation of polyacrylonitrile crystallites in the initial periods of heat treatment if the fibers are heat-treated under constant applied stresses. That is, if the fibers are heat-treated by keeping the orientation of polyacrylonitrile crystallites in a higher degree, the orientation of the stacks of cyclized segments gives a high value. The effect of applied stress during heat treatment on the orientation of the stacks of cyclized segments has been studied at different heat treatment temperature and time conditions which can be assumed equivalent mutually in respect of the shrinkage in free state. The effect of various applied stress cycles during heat treatment on the orientation of the stacks of cyclized segments has been also investigated.

(Received April 22, 1982)

1. 緒 言

アクリル繊維を出発物質とする炭素繊維の機械的性質は、炭素化に前もってアクリル繊維を空气中で熱処理す

ることにより不融化する段階すなわち熱安定化処理における繊維の長さ変化と密接に関連することが Watt および Johnson によって報告されている¹⁾。彼らによれば熱安定化の段階で伸長された繊維は炭素化後に高い弾性率を示す。これらの繊維には小さな乱層炭素結晶からなるフィブリル構造が認められ、乱層炭素結晶の網平面は繊維軸方向に選択的に配向している。熱安定化処理繊維を構成する窒素原子と炭素原子の比は元のアクリル繊維とは

* 現在の所属：本田技術研究所(株)

Present address: Honda Research and Development Company Ltd., Chuo 1-4-1, Wako City, Saitama Prefecture, Japan.

は同じであって^{2,8)} この処理の段階では遊離炭素は存在しないと言える。しかし熱安定化繊維のX線回折には赤道上に乱層炭素に観測されると同様の干渉が認められる¹⁾。このことから熱安定化の段階でニトリル側基の付加重合にもとづいて生じる環状セグメントによって構成される構造がその後の炭素化過程で形成される乱層炭素構造の母体ともなると推定される^{4,6)}。炭素繊維の機械的性質は乱層炭素の配向と関連し、ひいては熱安定化繊維の環化セグメントの配向および原料繊維の分子鎖の配向に関連すると考えられる。したがって熱安定化処理段階における長さ変化など繊維の巨視的な挙動と構造の関連を明らかにすることは、炭素繊維形成に及ぼす熱安定化処理諸条件の効果を明確にして行く上に重要である。

本報では上記の観点にもとづいてアクリル繊維の熱安定化処理における長さ変化、X線回折から求められるポリアクリロニトリル結晶および熱変成により新たに生成する構造の配向度に関し、これらの相互関係、および熱処理温度・時間・付加応力の影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

本検討でもちいたアクリル繊維は線密度 161 tex のフィラメント糸状であって、構成繊維数は 1000 本である。*n*-ヘプタン～四塩化炭素密度こう配管により 25℃ で測定した繊維の密度は 1.180 g/cm³ であった。繊維の元素分析値は次の通りであった：C, 67.2；N, 24.9；H, 5.9；O, 2.0。

2.2 熱伸縮測定

熱伸縮測定装置の概略を図 1 に示す。本装置は試料の長さ変化を測定する部分と恒温槽から成る。試料は 1 対のチャックにより把持される。一方のチャックは試料台

Fig. 1. Apparatus for measurement of length change during heat treatment.

に固定されている。他方のチャックはステンレス棒および断熱用連結部を経てナイロン・モノフィラメントに接続されており、ナイロン・モノフィラメントの一端に重りを付加することによって試料に所定の張力を与える。このナイロン・モノフィラメントはプーリに 1 回巻きつけられており、試料の長さ変化に応じたプーリの回転角変位がプーリの軸に連結された角度検出器(新興通信工業, DM-40A)によって検出される。

有効長 10 cm の試料を室温にて伸縮測定装置に取り付け、所定の張力を与えてからゲージ間距離 l_0 を測定した。ついで試料部分を所定の温度に調節された炉内に急速に挿入し、以降の長さ l の処理時間による変化を記録した。炉内の温度は $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で制御された。

本報では熱処理時の長さ変化を次式で定義する長さ変化比 λ_l

$$\lambda_l = l/l_0$$

によって表わした。与えた張力は原試料の単位断面積について表わした。原試料の断面積は線密度および密度から算出した。

2.3 密度

密度の測定は密度こう配管により 25℃ で行なった。密度こう配液として比較的密度が低い場合には *n*-ヘプタン～四塩化炭素混合液、密度が比較的高い場合には四塩化炭素～二臭化エチレン混合液をもちいた。

2.4 X線回折

X線回折には理学電機社製の X 線回折装置 (CuK α 線, Ni フィルタ使用) をもちいた。試料に垂直に X 線を入射して得た赤道上的デバイ環に沿う干渉強度分布曲線の半価幅をもちいて次式⁶⁾により配向度 f_c を求めた。

$$f_c = \frac{90 - \phi}{90} \quad (1)$$

ただし、

$$\sin \phi = \cos \theta \cdot \sin X_g$$

ここで ϕ は注目する結晶軸の繊維軸に対する傾きであって、 θ は Bragg 角、 X_g は半価幅の 1/2 の角度である。

3. 結果と考察

3.1 自由状態での熱収縮と結晶配向

完全な自由状態で試料を熱処理すると、ちぢれあるいは試料を構成する一部のフィラメントにたるみが生じて正確に長さ変化を測定することができない。このような障害を除くに必要な最小の張力 0.72 MN/m² を試料に付加して測定した長さ変化を、実際上の自由状態(付加応力がゼロの状態)における長さ変化とした。自由状態では本実験の測定範囲内で長さ変化がすべて収縮として観測された。

Fig. 2. Variation of the length change ratio λ_l during heat treatment at various temperatures.

種々の温度で測定された自由状態での収縮挙動を図2に示す。縦軸は長さ変化比 λ_l および横軸は熱処理時間の対数を表わしている。試料は所定の温度の炉内に挿入された直後にある程度まで急速に収縮した。ついで時間が経過するにつれて徐々に収縮した。図2で約1分における長さ変化比が加熱直後に生じる急速な長さ変化を表わしていると見て差支えない。加熱直後の長さ変化を除けば、いずれの温度でも長さ変化比と対数熱処理時間の関係は逆S字型の曲線を示しており、熱処理温度が高いほど曲線は短時間側に位置している。またいずれの熱処理温度においても熱処理時間が長くなると長さ変化比は0.7程度の値に漸近していくようである。

図3は、252°Cにおいて自由状態で種々の時間熱処理した試料の赤道方向X線干渉強度曲線を未処理試料と比較して示したものである。未処理試料には延伸アクリル繊維⁷⁾に特徴的なBragg角 $2\theta = 17.0^\circ$ の顕著な干渉および $2\theta = 29.5^\circ$ の弱い干渉が現われている。熱処理時間10分程度までのX線回折図は未処理試料とはほぼ同様であるが、処理時間をさらに長くすると $2\theta = 17.0^\circ$ の干渉強度がしだいに減少し、60分程度の処理では観測されなかった。かわって30分処理程度から $2\theta = 25.5^\circ$ 近傍に弱く幅の広い干渉が現われ始め、この干渉は処理時間が長くなるにつれて明瞭になる。十分に長時間処理した試料では $2\theta = 25.5^\circ$ にピークをもつ干渉のみが観測される。このようなX線干渉強度曲線の変化はポリアクリロニトリル結晶が熱安定化処理過程で消失し、熱変成された分子鎖に基づく新たな構造が発現することを示している。

熱安定化処理試料に現われる $2\theta = 25.5^\circ$ 近傍の干渉は、この処理の段階ではかなり散漫である。しかし、これらの熱処理試料を炭素化すると、熱安定化試料の $2\theta = 25.5^\circ$ 近傍の干渉は黒鉛結晶の(002)面に対応する反射へと変化していく⁴⁾。このことから熱安定化の段階で新たに観

Fig. 3. X-ray diffraction curves of the untreated and heat-treated acrylic fibers. The heat treatment was carried out at 252°C for various periods indicated in the figure.

測される干渉は、熱処理によりニトリル基が付加的に重合することによって部分的に生じた平面的な環状セグメントが積層されて、乱層炭素と類似の層間隔をもつ微晶体を形成することにもとづくと考えられる⁸⁾。

熱処理による長さ変化と結晶配向の関係を知らるために、252°Cにおいて自由状態で種々の時間熱処理した試料について、熱処理初期に観測できるポリアクリロニトリル結晶の配向度 f_{cA} 、熱処理によって新たに生成した環化セグメントによる層状構造の配向度 f_{cL} 、および密度を測定した。なお、 f_{cA} および f_{cL} はそれぞれ $2\theta = 17.0^\circ$ および $2\theta = 25.5^\circ$ 近傍のX線干渉から(1)式にもとづいて算出した。得られた結果を長さ変化比と対比して表1に示す。

熱処理時間30分程度までの比較的短時間側においてはポリアクリロニトリル結晶の配向度が試料長さの収縮に伴って急速に低下している。この時間域での収縮は繊維製造工程で付与された配向が高温における分子鎖の熱運動によって緩和されること、および分子鎖の環化が部分的に進行することによってポリアクリロニトリル結晶が逐次崩壊し、これに伴って解放された分子鎖が緩和収縮することに起因していると考えられる。

熱処理時間200分以上では層状構造の配向度 f_{cL} は

Table 1. Variation of the orientation f_{cA} of polyacrylonitrile crystallites, the orientation f_{cL} of the stacks of the cyclized segments, the length change ratio λ_l and density with heat treatment time. f_{cA} was determined from the X-ray diffraction at $2\theta=17.0^\circ$, and f_{cL} was determined from the diffraction at about $2\theta=25.5^\circ$

Heat treatment time (min)	f_{cA}	f_{cL}	λ_l	Density (g/cm^3)
Untreated	0.853	—	—	1.180
1	0.827	—	0.90	1.180
5	0.816	—	0.88	1.221
10	0.806	—	0.85	1.250
30	0.780	—	0.78	1.320
200	—	0.596	0.73	1.478
600	—	0.590	0.71	1.550

0.59 前後のはぼ一定値を示している。

著者らは既報においてアクリル繊維の熱安定化過程における密度変化を検討した³⁾。その結果、密度の変化は平均して炭素原子 3 ケと窒素原子 1 ケを含む繰り返し単位当りの分子量が熱処理による脱水素と酸素の取り込みとのかね合いで増加すると同時に、繰り返し単位当りの分子体積の減少を伴うものであることを得た。表 1 に示したように 252°C の熱処理による密度の変化は処理時間 30 分程度では比較的小さく、これより長時間の処理で大きな変化を示している。すなわち密度が大きく変化する時間域で X 線干渉強度曲線にポリアクリロニトリル結晶にもとづく干渉が不明瞭となり、かわって層状構造にもとづく干渉が現われてくる。ところで Müller ら⁹⁾ はアクリル繊維の熱安定化過程での収縮機構をポリアクリロニトリル分子鎖が分子鎖内および分子鎖間で環化が生じることによる分子鎖セグメント長さの変化にもとづくことを考察している。しかし熱処理による密度および X 線干渉強度曲線の変化を総合すると、252°C の熱処理における約 30～60 分より長時間側では環化セグメントが層状充填構造を形成することに伴う体積収縮にもとづいて繊維長さが収縮していくものと考えられる。

3.2 張力下での伸縮挙動と結晶配向

熱処理温度 252°C において種々の静的応力下で測定した長さ変化挙動を図 4 に示す。一般に低応力下では長さ変化が収縮側に現われているが、応力を増加するにつれて、長さ変化は伸長側に現われる。特に熱処理初期に応力の影響が顕著である。すなわち応力 5.03 MN/m² においては熱処理時間 10 分程度まではば原長を保っているが、これより長時間側で試料は収縮しはじめる。またこれより高応力の場合、たとえば 7.18 MN/m² では 10 分まで試料は時間の経過に伴って伸長していくが、10 分よ

Fig. 4. Variation of the length change ratio λ_l during heat treatment at 252°C, measured under various applied stresses.

り長時間側では低応力下で見られる挙動と同様に収縮する傾向にある。なお、本実験では約 14.37 MN/m² の応力を付加すると試料は破断した。

熱処理による繊維構造の変化との関連において、伸縮挙動に及ぼす応力効果は次のように表現できよう。前節での考察を踏まえると熱処理初期では二つのタイプの収縮力が発生すると考えられる。その一つは繊維製造過程で付加された内部ひずみが加熱により開放されることによって発生する収縮力であり、他は主鎖に部分的に生じた環化セグメントがニトリル側基間の双極子結合で形成されていた網状構造を阻害することに起因して生じる配向緩和に伴う収縮力である。これら両者の収縮力と付加荷重とのかね合いによって、付加荷重が低い場合には試料は時間の経過に伴って単調に収縮するが、一方、付加荷重が高い場合にはクリープ現象を生じ、試料は伸長されていく。この段階においては環化したいくつかのセグメントは恐らく分子鎖間で互いに孤立した状態にあると考えられる。環化セグメント相互が微晶体を形成しうる程度に環化が進行すると、微晶体形成にともなう体積収縮にもとづく収縮力が付加荷重を上まわり、そのために試料は長さを減少しはじめる。

高応力下で熱処理初期の伸長傾向が収縮に転じるのは、熱処理時間が約 10 分である。そこでこの間の伸長ないし収縮がそれ以後の構造形成にどのような影響を及ぼすかを検討するために、熱処理温度を 252°C として種々の応力下で 10 分および 600 分間処理した一連の試料について、10 分間処理した試料については f_{cA} を、600 分間処理した試料については f_{cL} を測定した。このようにして得た f_{cA} および f_{cL} を付加応力に対してプロットした結果が図 5 である。図 6 は f_{cA} を 10 分処理時の長さ変化比に対して、また f_{cL} を 600 分処理時の長さ変化比 λ_l

Fig. 5. The crystalline orientations f_{cA} and f_{cL} obtained for acrylic fibers heat-treated at 252°C under various applied stresses. f_{cA} was determined for the fibers heat-treated for 10 min, whereas f_{cL} was determined for the fibers heat-treated for 600 min.

に対してプロットしたものである。ここでそれぞれの λ_l は図4に示した長さ変化曲線から読み取った値をもちいている。なお図6には252°Cにおいて自由状態で測定した f_{cA} と λ_l の処理時間による変化(表1)をもプロットしてある。

付加応力を大きくすることにより長さ変化を収縮側から伸長側に変化させるにつれてポリアクリロニトリル結

Fig. 6. Plots of f_{cA} and f_{cL} against λ_l for acrylic fibers heat-treated at 252°C. f_{cA} ($\square$) and f_{cL} ($\circ$) are the replots of those shown in Figure 5 against λ_l at 10 min and at 600 min, respectively. The points of f_{cA} ($\triangle$) are plotted by using the data shown in Table 1.

晶の配向緩和が抑制されると同時に、環化セグメントによる層状構造の配向度も高くなる。しかし付加応力が7.18 MN/m²程度以上あるいは長さ変化比にして1.0程度以上では f_{cA} および f_{cL} はほぼ一定値に飽和する傾向が見られる。比較的小さい領域すなわち長さ変化が収縮として現われる領域では、付加応力を変化させた場合の f_{cA} と λ_l の関係が付加応力を一定として処理時間を変化させた場合の f_{cA} と λ_l の関係に一致している。すなわち、少なくとも熱処理初期におけるポリアクリロニトリル結晶の配向変化は試料の収縮に依存していることが知られる。図7は図5に示した f_{cA} および f_{cL} と付加応力の関係を、それぞれの付加応力における f_{cL} を f_{cA} に対応させて示したものである。層状構造の配向度とポリアクリロニトリル結晶の配向度との関係はほぼ直線で表わされる。このことは環化セグメントによって形成される層状構造の配向度は環化が生じる際のポリアクリロニトリル分子鎖の配向状態に密接に依存することを意味している。

Fig. 7. Plot of f_{cL} against f_{cA} , which is depicted by using the data shown in Figure 5.

3.3 長さ変化および結晶配向に及ぼす熱処理温度の影響

熱処理温度を252°Cとした場合の長さ変化と結晶配向の関連に関する検討から、層状構造の配向度は長さ変化に依存して変化することが明らかになった。層状構造の配向には処理温度も影響すると予想される。ここで温度効果を検討する際には処理時間をどのように規定するか問題となる。本検討では種々の処理温度における自由状態での長さ変化に基準を置いて処理時間を選定した。

処理温度225°C, 252°Cおよび270°Cを選定し、252°Cで200分の処理を基準にすると、自由状態でこの条件におけると同程度の長さ変化比を与える処理時間は、図2に明らかなように225°Cで700分、270°Cにおいては80

分に相当する。そこで熱処理温度・時間条件を自由状態での長さ変化から見て同等であるこれら3通りの条件とし、種々の応力下で長さ変化比を測定した。このようにして得た長さ変化比と付加応力の関係を図8に示す。

長さ変化比 λ_l が1.1程度より高い側を除くと、熱処理温度・時間が一定であれば λ_l と付加応力の関係はそれぞれ直線で近似される。それぞれの直線の傾きは温度が高いほど大きい。言い換えれば、温度が高いほど長さ変化比の付加応力依存性は大きい。

図9には同様に熱処理温度・時間条件を225℃で700

Fig. 8. Variation of λ_l with applied stress at specified heat treatment temperatures and times. The heat treatment temperatures and times are 225°C for 700 min (○); 252°C for 200 min (◐); and 270°C for 80 min (⊗). The fibers heat-treated under those temperature and time conditions in free state give a constant value of λ_l (●).

Fig. 9. Plot of f_{cL} against λ_l , obtained for acrylic fibers heat-treated under various applied stresses. The heat treatment temperatures and times are 225°C for 700 min (○); 252°C for 200 min (□); and 270°C for 80 min (△).

分、252℃で200分および270℃で80分として種々の付加応力で熱処理した試料について層状構造配向度 f_{cL} を測定した結果がそれぞれの処理における λ_l に対応させて示してある。なお図9の横軸に示す λ_l には、それぞれの試料の熱処理温度・時間および付加応力条件に対応する長さ変化を図8の λ_l ~ 付加応力関係線図から読み取った値をもちいている。同図に明らかなように f_{cL} と長さ変化比の関係は処理温度・時間条件によって層別される。一方、図10は図9の f_{cL} ~ λ_l 線図を f_{cL} と付加応力の関係として表わしたものである。同図において処理温度を225℃および252℃とした場合の f_{cL} と付加応力の関係は同じ曲線で表わされる。

自由状態での長さ変化にもとづく限り、それぞれの熱処理温度・時間条件は同等である。すなわち図9は、熱処理温度・時間条件を量的に同程度の環状セグメントが生成するような条件とし、かつ長さ変化が同程度とした場合には、温度が高いほど層状構造の配向度は低いことを示していると言える。また図10から、熱処理温度が約252℃以下では付加応力が同じであれば繊維は熱処理初期に温度が高い場合ほど伸長され、結果として分子鎖セグメントは低温における同程度の配向状態に達することが推定される。

Fig. 10. Variation of f_{cL} with the stress applied during heat treatment, which is depicted by using the same experimental result shown in Figure 9. Heat treatment conditions: 225°C, 700 min (○); 252°C, 200 min (□); 270°C, 80 min (△).

3.4 熱処理過程での張力分配効果

アクリル繊維を熱安定化処理することによって生成する層状構造の配向は処理時の付加応力に大きく依存することを前節までに明らかにした。応力下で観測される伸縮挙動は大きく分けて熱処理初期に主として生じる物理的性格の伸縮とそれに引きつづく化学的な構造変化に伴

Table 2. Values of the orientation f_{cL} and the length change ratio $\lambda_{l, 200}$ at 200 min of heat treatment time for acrylic fibers heat-treated at 252°C under various applied stress cycles.

Sample	Applied stress (MN/m ²)		f_{cL}	$\lambda_{l, 200}$
	Initial 10 min	Following 190 min		
I	free state	free state	0.596	0.73
II	free state	11.49	0.655	0.89
III	11.49	free state	0.708	1.05
IV	11.49	5.75	0.710	1.18
V	11.49	11.49	0.735	1.23

う収縮が考えられた。このうち、どちらの長さ変化が層状構造の配向に、より強い影響を及ぼしているかを検討するために、以下の熱処理試料について層状構造の配向度 f_{cL} を測定した。熱処理温度は 252°C としたが、この温度で熱処理開始後 10 分までの伸縮は物理的性格のものと考えて差し支えない。表 2 に試料番号と処理条件を示してある。同表で試料 I は自由状態で 200 分熱処理したものである。試料 II は初めの 10 分間自由状態で処理したところで 11.49 MN/m² の応力を付加し、さらに 190 分処理し、合計 200 分間処理された。試料 III, IV および V はいずれも初めの 10 分間は 11.49 MN/m² の応力下で処理され、その後の 190 分はそれぞれ自由状態、5.75 および 11.49 MN/m² の応力下で処理された。これらの試料について測定された f_{cL} を表 2 右欄に示してある。試料 I と II を比較すると熱処理初期に自由収縮させても後期に収縮を抑制することにより f_{cL} はかなり増大することが知られる。また試料 II と III の比較から熱処理初期に付加的な伸長を付与すると後期を自由状態(試料 III)としても f_{cL} はかなり増大することが知られる。初期に伸長を付加した場合(試料 III, IV および V)において、後期に自由収縮状態から付加応力により収縮を抑制するにつれて f_{cL} はある程度増大している。しかし、その効果は初期の伸長による効果に比較して小さいようである。これは後期の収縮力が大きく、破断応力に近い応力を付加しないと効果的に長さ方向の収縮を抑制し得ないことによると考えられる。

熱処理の全期間を通じてたとえば一定応力 5.0 MN/m² で 600 分処理した結果(図 6)に注目すると、 λ_l が 0.90 のとき f_{cL} は 0.704 である。一方、熱処理時に応力分配を行なった試料 II の λ_l は 0.89 とほぼ同値であるが、 f_{cL} は 0.655 である。両者の実験では熱処理時間が異なるが、熱処理時間が 200 分以上であれば処理時間による f_{cL} の差は小さいと見て差し支えない。したがって熱処理終了時の長さ変化比が同じであっても、熱処理過程における応力履歴によって熱処理繊維の配向度 f_{cL} が異なること

は明らかである。熱処理の全過程を一定応力で処理した試料の方が高い f_{cL} を示すことは、環化セグメントが層状構造を形成する以前の比較的初期の段階で環化セグメントの配向がある程度固定されることを意味している。

4. 結 論

アクリル繊維の熱安定化処理における長さ変化、X 線回折から求められるポリアクリロニトリル結晶および熱変成により新たに生成する構造の配向度に関し、これらの相互関係、

および熱処理温度・時間・付加応力の影響について検討した結果、以下のことを得た。熱処理過程における自由状態での長さ変化は比較的熱処理初期における収縮と、それに続く後期の収縮に分けられる。初期の収縮は繊維の製造工程で付与された分子配向が加熱により緩和されることに主としてとづいており、この熱処理初期の長さ変化は付加応力を増大させるにつれて収縮から伸長へと顕著に変化する。熱処理後期の収縮は環化セグメントが積層された微晶体を形成することに伴う体積収縮の繊維長さ方向成分に相当すると解釈される。この熱処理後期における長さ変化は付加応力がかなり高い場合でも収縮として現われる。換言すれば高い収縮応力を伴う。熱処理初期におけるポリアクリロニトリル結晶の配向度は試料長さの変化と一義的な対応をもって変化する。環化セグメントが形成する層状構造の配向度は、熱処理が処理の全期間を通じて一定の応力下で行なわれた場合には熱処理初期でのポリアクリロニトリル結晶の配向度および試料の巨視的な長さ変化と対応して変化する。すなわちポリアクリロニトリル分子鎖が高い配向状態にあれば、これから形成される環化セグメント層状構造の配向度も高い。環化セグメント層状構造の配向度は熱処理温度によって変化する。付加応力が一定であれば約 252°C より高温で配向度は低下する傾向にある。また熱処理時の応力履歴によって変化する。応力履歴効果を定量的に把握するには至っていないが、一般に熱処理終了時点の長さ変化比が同じであれば、全期間を通じて一定応力下で熱処理を行なった場合の方が、熱処理初期および後期で付加応力を変化させた場合よりも環化セグメント層状構造の配向度は高い。

文 献

- 1) W. Watt and W. Johnson, Appl. Polym. Symposia, No. 9, 215 (1969).
- 2) A. E. Standage and R. D. Matkowsky, Eur. Polym. J., 7, 775 (1971).
- 3) 高久 明, 照井 俊, 多賀二十志, 奥居徳昌, 清水

- 二郎, 織学誌, **38**, 398 (1982).
- 4) A. Shindo, Rept. Gov. Ind. Res. Inst., Osaka, No. 317 (1961).
- 5) 宮道一夫, 岡本正雄, 石塚 修, 片山将直, 織学誌, **22**, 548 (1966).
- 6) G. Farrow and J. Bagley, *Text. Res. J.*, **32**, 587 (1962).
- 7) 高橋正夫, 温品恭彦, 織学誌, **16**, 622 (1960).
- 8) 宮道一夫, 岡本正雄, 石塚 修, 片山将直, 織学誌, **22**, 538 (1966).
- 9) D. J. Müller, E. Fitzer and A. K. Fiedler, International Conf. on Carbon Fibers, their Composites and Application, London (1971), Paper No. 2: E. Fitzer and D. J. Müller, *Makromol. Chem.*, **144**, 177 (1971).
-