一般報文

(平成7年1月6日受理)

ポリプロピレン／ポリアミド6ブレンド繊維の
熱処理によるポリプロピレン結晶の配向変化^{*1}

昭和電工(株) 川崎樹脂研究所 高橋 哲也
和洋女子短期大学 近田 淳雄
信州大学 繊維学部 清水 義雄

The Changes of PP Crystal Orientation in the Polypropylene / Polyamide 6 Blend Fiber
by Annealing^{*1}Tetsuya Takahashi^{*2}, Atsuo Konda^{*3}, and Yoshio Shimizu^{*4}^{*2} Kawasaki Plastics Laboratory, SHOWA DENKO K. K., Kawasaki, Kanagawa pref., 210 Japan^{*3} Wayō Women's Junior College, Ichikawa, Chiba pref., 272, Japan^{*4} Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda, Nagano pref., 386 Japan

Abstract: The changes of X-ray diffraction patterns with annealing were investigated for polypropylene/polyamide 6 (hereafter "PP/PA6") blend fibers. An annealing under a free end at the melting point of PP or higher, induced the extreme reduction of the c-axis orientation of PP crystal, and the development of anisotropic a*-axis orientation. In the samples annealed under a constant length or the samples with low heat shrinkage, the c-axis orientation of PP crystal remained unchanged and the a*-axis orientation was developed. X-ray diffraction patterns of the blend fiber during heating revealed that the diffraction peak of PP crystal completely disappeared around 170 °C or higher, although the blend fiber annealed at a constant length for two hours at 200 °C, showed a clear c-axis orientation of PP crystal.

It is inferred that the PP crystals melt during annealing of the blend fiber at the melting point of PP or higher. Since the oriented PA6 phases keep their macroscopic shape during annealing, molecular chains of PP can't form a random coil but partly keep the original orientation which might enhance an anisotropic c-axis orientation.

(Received January 6, 1995)

1. 緒 言

合成繊維の延伸過程では、繊維は大きく伸長され、分子鎖は配向し〔1, 2〕, 配向結晶化が起こり、結晶／非晶とも配向した繊維構造が発現する。このような繊維構造をもつ延伸繊維を自由長下で熱処理すると大きな熱収縮が起こり、分子鎖の配向緩和が生じる〔1, 3, 4〕。また、定長下で熱処理すると、分子鎖の配向緩和が抑制された状態で結晶化され、自由長下とは異なる繊維構造が

再構築される〔5〕。

特に、ブレンド繊維の熱処理にともなう繊維構造の変化についてはモルフォロジー、界面接着力等に関与し、きわめて複雑であると考えられる。既に、我々はポリプロピレン／ポリアミド6（以下、PP/PA6と略す）ブレンド繊維のクリープ特性や染色性について報告を行った〔6, 7〕。本報においては、PP/PA6ブレンド繊維に熱処理を行い、X線回折像の変化について注目し検討を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

PP, PA6成分として用いた樹脂を各々表1, 2に示す。相溶化剤としては、無水マレイン酸変性したPP

^{*1} この報文を「ポリプロピレン／ポリアミド6ブレンド繊維の構造と物性に関する研究（第3報）, Study on Structure and Properties of Polypropylene / Polyamide 6 Blend Fiber (Part Ⅲ)」とする。

Table 1 Molecular Characteristics of iso-Polypropylene Sample

Sample name	MFR ^{*1} (g/10 min)	Mw ($\times 10^4$)	Mw/Mn (—)
PP-3	2.7	33.9	5.5~6.5

^{*1} at 230 °C**Table 2** Molecular Characteristics of Polyamide 6 Samples

Sample name	MFR ^{*1} (g/10 min)	Mw ($\times 10^3$)	Mw/Mn (—)
PA-2	52.7	32.8	1.8~2.2
PA-4	3.0	78.0	1.8~2.2

^{*1} at 230 °C**Table 3** Composition of Blended Samples (I)

Sample name	PP ^{*1} (PP-3)	PA 6 ^{*1} (PA-4)	Compatibilizer
B-1	20	80	10 phr
B-2	40	60	10 phr
B-3	60	40	10 phr
B-4	80	20	10 phr

^{*1} Weight percent (%)**Table 4** Composition of Blended Samples (II)

Sample name	PP 40 ^{*1}	PA 6 60 ^{*1}	Compatibilizer
B-2	PP-3	PA-4	10 phr
E-1	PP-3	PA-2	10 phr

^{*1} Weight percent (%)**Table 5** Melting Peak Temperature and Crystallinity of Undrawn Blend Fibers

fiber name	PP component		PA6 component		
	Tm (°C)	Xc (%)	Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)	Xc (%)
B-1	160.6	43	—	218.6	25
B-2	161.1	52	—	218.6	28
B-3	161.1	50	—	218.6	27
B-4	161.1	52	—	218.1	27
E-1	160.9	53	—	218.9	29

Table 6 Melting Peak Temperature and Crystallinity of Drawn Blend Fibers ($\lambda = 4.8$).

fiber name	PP component		PA6 component		
	Tm (°C)	Xc (%)	Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)	Xc (%)
B-1	166.6	46	215.3	219.1	29
B-2	166.0	54	212.7	219.1	28
B-3	165.4	58	211.6	218.6	29
B-4	164.3	60	210.5	218.0	27
E-1	165.4	59	—	218.0	28

(密度0.91 g/cm³, MFR=25.0 g/10 min, MAH 含量 0.30 wt%)を用いた。表3, 4に, 試料の組成を示す。樹脂の混合はペレット同士をタンブラーで10分間行い, 同方向2軸40 mmφ押出機により押出温度260 °C, 吐出量150 g/minの混練条件で混練・ペレット化した。なお, 混合率は, PP, PA 6の重量分率で行った。

得られた未延伸および延伸後(4.8倍)のブレンド繊維の融点 T_m, 重量結晶化度 X_c[14]を DSC により求めた結果を各々表5, 6に示す。また, SEM 観察により, 未延伸の B-2 のブレンド繊維では PP の分散粒径が 0.5 μm 程度であるのに対して, E-1 では 3~5 μm 程度であることがわかっている。

2.2 繊維の成形

2.2.1 紡糸工程

40 mmφ単軸スクリー押出機を用い, 紡糸ノズルは 1.0 mmφ, 20 hole, L/D=10を使用した。いずれの試料も紡糸温度260 °C, 吐出量89 g/min, エアーギャップ50 mm, 冷却水槽30 °Cの紡糸条件で行った。

2.2.2 延伸工程

湿式延伸装置(槽内温度:100 °C), 熱ロール延伸装置(ロール温度:130, 135 °C)を用い, 湿式+熱ロールの2段延伸を行った[6]。第1ロール速度を20.8 m/min, 第2ロール速度を83.3 m/min, 最終の巻取り速度を100 m/minとし, 1段目で4.0倍, 2段目で1.2倍, つまり最終4.8倍の延伸を行い繊維を作製した。延伸繊維の繊度は全て400デニールに設定した。

2.2.3 熱処理方法

熱媒体としてシリコンオイルを用いた循環式恒温槽により, 所定の温度で熱処理した。その際, 繊維の両端を固定せずに行った(自由長熱処理)試料と固定して行った(定長熱処理)試料を作製した。熱処理時間を特に明記しない場合は, 全て10分間行なった。

2.3 測定方法

2.3.1 熱収縮率

熱媒体としてシリコンオイルを用いた循環式恒温槽に

より、試料長100 mmの繊維を所定の温度で10分間熱処理し、熱処理後の試料長をノギスにより測定して熱収縮率を算出した。なお、熱収縮率 (S) は次のように定義する。

$$S = \frac{L - L'}{L} \times 100 (\%)$$

L = 熱処理前の試料長

L' = 熱処理後の試料長

2.3.2 広角X線回折

理学電機製・X線回折装置を用い、Cu-K α 線下 Ni フィルターを使用し広角X線写真を撮影した。撮影条件としては7本の繊維を束状にし、40 kV, 30 mA で1時間露光した。また、理学電機製・繊維加熱ホルダーを使い、加熱雰囲気中での赤道面の回折強度曲線を40 kV, 40 mA の出力にてシンチレーションカウンタで測定した。

3. 結果と考察

3.1 ブレンド繊維の熱収縮挙動と構造の関係

一般に、配向した分子鎖は、低温では凍結あるいは分子間相互作用により配向を保っているものの、ある温度に達すると熱運動によりエントロピーの大きいランダム状態すなわち自由エネルギーの小さい状態へ変化し、熱収縮が生じると考えられている[2, 4]。

そこでブレンド繊維の熱安定性を調べるため、混合組成比の異なるブレンド繊維に自由長熱処理を行った。熱収縮率と温度の関係を図1に示す。PP 繊維 (PP-3) では50 °C から1 %程度の熱収縮が始まり、150 °C は熱収縮率が77 %にも達している。また PA 6 繊維 (PA-4) では、60 °C から1 %程度の熱収縮が始まるものの、150 °C でも熱収縮率は19 %程度にとどまっている。当然、このような温度に対する熱収縮率の挙動の違いの原因は、その融点及びガラス転移温度の差が挙げられる。しかし、PA 6 繊維においても、融点近傍になると部分融解、再結晶化がかなり生じるために、PP 繊維と同様に非常に大きな熱収縮が起こった。

一方、ブレンド繊維 (B-1 ~ B-4) の熱収縮率は、140 °C 以上の温度域において、同じ温度で比較すると PP 含有率が大きくなるに従って高くなっている。また150 °C 以上の温度域において、PA 6 含有率が60 %以上のブレンド繊維 (B-1, B-2) の熱収縮挙動は、PA 6 繊維の挙動に傾向が良く似ている。このことは、PA 6 含有率が60 %以上のブレンド繊維では、PA 6 成分がマトリックス相を形成しているためと考えられる。つまり、熱収縮率の挙動は、繊維軸方向への連続相が大きく支配することを示唆している。

Fig. 1 Relationship between thermal shrinkage and heat treatment temperature for the blends with different weight fraction of PA6.

Fig. 2 Relationship between thermal shrinkage and heat treatment temperature. Comparison of E-1 and B-2 blend fibers with the same fraction of PA6.

次に、ブレンド繊維の熱収縮に及ぼす両相の分散状態の影響を調べた。B-2 と同じ PP (PP-3) を使用し、分子量の小さな PA 6 (PA-2) をブレンドした E-1 のブレンド繊維 (PA 6 含有率=60 %) を作製した。また、分子量による効果も調べるため、各々 E-1, B-2 のブレンド繊維を構成する PA-2, PA-4 単体の PA 6 繊維も作製した。E-1 と B-2 のブレンド繊維、PA-2 と PA-4 の PA 6 繊維、そして PP 繊維 (PP-3) の熱収縮率と温度の関係を図2に示す。

150 °C から190 °C の範囲において、熱収縮率は PA-2 の方が PA-4 よりも小さく現れた。その理由としては、分子量の差が挙げられる。つまり、分子量が小さいと分子鎖末端の割合が多くなるために熱収縮への寄与が少なく、また分子鎖の結晶間を貫通する確率が少なくなるために、分子量の小さな PA-2 の方が PA-4 よりも熱収縮が生じにくかったものと考えられる。同様に、PA-2 をブレンドした E-1 のブレンド繊維は、PA-

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of polyamide 6 fibers (PA-4) annealed under a free end at various temperatures for 10 mins: (a) without annealing; (b) annealed at 120 °C; (c) annealed at 140 °C; (d) annealed at 160 °C; (e) annealed at 180 °C.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of blend fibers containing 80 % of PA6 (B-1) annealed under a free end at various temperatures for 10 mins: (a) without annealing; (b) annealed at 120 °C; (c) annealed at 140 °C; (d) annealed at 160 °C; (e) annealed at 180 °C.

4をブレンドしたB-2に比べて、同じPA6含有率であるにもかかわらず熱収縮率は小さかった。

また、B-2のブレンド繊維では、その繊維を構成する成分であるPA-4で作製したPA6繊維よりも、かなり熱収縮率が高い。一方、E-1のブレンド繊維では、PA-2のPA6繊維との熱収縮率の差はほとんど見られなかった。このことは、ブレンド繊維中のPP相とPA6相の分散状態に大きく関与していると考えられる。既に、E-1のブレンド繊維では、B-2に比べてPP成分の分散粒径が大きく、両相が比較的分離していることがわかっている〔7〕。そのために、E-1ではマトリックス相であるPA6成分の繊維軸方向への連続性が良いと考えられ、PA6相がPP相の熱収縮を十分に抑制し、PA6繊維と同程度の熱収縮率を示したものと考えられる。また、E-1のブレンド繊維では、両相が比較的分離しているために比較的大きなドメインを形成する。そのために、PA6相の結晶化が比較的前進していることが挙げられる。一方、PP相とPA6相が微分散しているB-2のブレンド繊維では、同じくPA6含有率が60%にもかかわらずマトリックス相であるPA6成分の繊維軸方向への連続性が比較的不良いため、PA6相がPP相の熱収縮を抑制しにくいものと考えられる。

以上の理由により、E-1のブレンド繊維は熱収縮過程においてB-2よりも安定した形状を保持したものと考えられる。

3.2 自由長熱処理後の結晶配向の変化

PA6繊維 (PA-4)、PA6含有率の異なるブレンド繊維 (B-1 ~ B-4)、及びPP繊維 (PP-3)の熱処理前と自由長熱処理後のX線回折像を図3 ~ 図8に示す。図3に示すように、PA6繊維の延伸により現れている回折像〔8, 9〕は、自由長熱処理することにより回折強度が強まり、結晶配向は保たれている。このことは、PA6繊維の熱収縮率が小さいためと考えられる。

図4に示すように、B-1のブレンド繊維では、赤道上にPP結晶の回折の広角側にPA6結晶の(200) (002)の回折が見られる。また、熱処理前に比べて120 °Cで自由長熱処理したものはほとんど変化が見られなかった。140 °Cになると、PP結晶の回折ピークは熱処理効果により幾分シャープになる傾向があるが、まだその変化は小さい。しかし、160 °C以上になると大きな変化が現れた。PP結晶の(110)の回折ピークが子午線方向に現れるようになった。この回折ピークは、PP結晶のa*軸配向である。また、PPの融点以上の温度で熱処理しているにもかかわらず、PPの(110) (040)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of blend fibers containing 60 % of PA6 (B-2) annealed under a free end at various temperatures for 10 mins: (a) without annealing; (b) annealed at 120 °C; (c) annealed at 140 °C; (d) annealed at 160 °C; (e) annealed at 180 °C.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of blend fibers containing 40 % of PA6 (B-3) annealed under a free end at various temperatures for 10 mins: (a) without annealing; (b) annealed at 120 °C; (c) annealed at 140 °C; (d) annealed at 160 °C; (e) annealed at 180 °C.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of blend fibers containing 20 % of PA6 (B-4) annealed under a free end at various temperatures for 10 mins: (a) without annealing; (b) annealed at 120 °C; (c) annealed at 140 °C; (d) annealed at 160 °C; (e) annealed at 180 °C.

(130) の赤道上の回折や、方位角 40.2° の(041)の回折が消失しておらず、PP結晶のc軸配向が保たれていることがわかる。つまり、160 °C以上でB-1のブレンド繊維を自由長熱処理すると、a*軸配向とc軸配向が重なった回折像が現れることがわかった。

図5に示すように、B-2のブレンド繊維も熱処理前に比べて120 °Cで自由長熱処理したものはほとんど変化せず、140 °CではPP結晶の回折が幾分シャープになった。この傾向は、B-1のブレンド繊維と同様であった。しかし、160 °C以上になると、両成分とも結晶配向が大幅に低下した。このような配向の低下は、図1に

示す熱収縮率の大きさと対応している。PA6成分が60%以下になるとPA6相がPP相の熱収縮を抑制できなくなるために繊維が大きく熱収縮し、配向が著しく低下したものと考えられる。

図6に示すように、B-3のブレンド繊維においては、熱処理温度が120 °Cでは熱処理前に比べてあまり変化しないものの、140 °Cでは子午線上にPP結晶の(110)面の回折が若干ではあるが現れるようになる。熱処理温度が160 °C以上になると、熱収縮にともないPPの結晶配向が急激に低下している。この配向の低下は、B-2のブレンド繊維に比べてやや大きいことがわかった。

図7に示すように、B-4のブレンド繊維では、熱処理にともなうPPの結晶配向の低下がB-3と同程度に生じている。ただ、PA6結晶の(200)(002)赤道上の回折は、PA6含有率が少ないために消失している。160℃以上で自由長熱処理すると、B-2、B-3のブレンド繊維と同様に結晶配向が大幅に低下した。160℃の自由長熱処理後のX線回折像は、延伸前の状態である未延伸繊維と非常に良く類似していた。つまり、PP分子鎖あるいは結晶は、未延伸状態での配向を記憶していたことになる。この理由については、後に述べる。

図8に示すように、PP繊維のX線回折像は、120℃

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of polypropylene fibers (PP-3) annealed under a free end at various temperatures for 10 mins: (a) without annealing; (b) annealed at 120 °C; (c) annealed at 140 °C.

の自由長熱処理では熱処理前に比べてほとんど結晶配向〔1〕には変化が見られないものの、140℃では若干の結晶配向の低下が見られた。また、わずかではあるが赤道上に(110)面の回折が現れた。さらに高い温度での熱処理をすると、恒温槽中のシリコンオイルにPP成分が溶出してしまい、試料を作製することができなかった。

次に、分子量の比較的小さなPA6 (PA-2)をブレンドしたE-1のブレンド繊維の自由長熱処理を行った。図9に、E-1のブレンド繊維のX線回折像を示す。E-1のブレンド繊維では、160℃以上の自由長熱処理を行っても、PP結晶のc軸配向を保ったままa*軸配向と重なった回折像が現れた。この回折像は、B-1の160℃の自由長熱処理の場合と類似していた。このように、E-1のブレンド繊維はB-2とPA6含有率が同じにもかかわらず、PPの結晶配向が低下しなかった。このことは、図2に示すように熱収縮率が比較的小さいためにPPの結晶配向が低下しなかったものと考えられる。

以上のように、B-2～B-4のような熱収縮性が比較的大きなブレンド繊維では、熱処理にともなうPPの結晶配向が大幅に低下するとともに、PA6の回折が明確になり分離してくるようになる。また、B-1やE

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of blend fibers containing 60 % of PA6 (E-1) annealed under a free end at various temperatures for 10 mins: (a) without annealing; (b) annealed at 120 °C; (c) annealed at 140 °C; (d) annealed at 160 °C; (e) annealed at 180 °C.

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of blend fibers (B-2) annealed under a constant length at various temperatures for 10 mins: (a) annealed at 120 °C; (b) annealed at 140 °C; (c) annealed at 160 °C; (d) annealed at 180 °C; (e) annealed at 200 °C.

Fig. 11 X-ray diffraction patterns of blend fibers (E-1) annealed under a constant length at various temperatures for 10 mins: (a) annealed at 120 °C; (b) annealed at 140 °C; (c) annealed at 160 °C; (d) annealed at 180 °C; (e) annealed at 200 °C.

Fig. 12 X-ray diffraction patterns of blend fibers annealed under a constant length for 10 mins at 180 °C: (a) blend fiber containing 40 % of PA6 (B-3); (b) blend fiber containing 20 % of PA6 (B-4); (c) polypropylene fiber (PP-3).

－1のような熱収縮性が比較的小さなブレンド繊維では、PP成分の融点を越える温度で自由長熱処理を行ってもPP結晶のc軸配向が低下せず、a*軸配向と重なって現れるとともに、PA6の回折が明確になることがわかった。

3.3 定長熱処理後の結晶配向の変化

B－2とE－1のブレンド繊維の両端を固定して熱処理を行った。各々、図10、図11に熱処理後のX線回折像を示す。図10に示すように、熱収縮性が比較的大きなB－2のブレンド繊維の場合でも、160 °Cの温度で定長熱処理を行うとPP結晶のc軸配向は低下せず、子午線方向にPP結晶のa*軸配向が現れるようになった。この回折像は、熱収縮性が小さなB－1やE－1のブレンド繊維を自由長熱処理した場合と同じである。

また、図11に示すように、熱収縮性が比較的小さなE－1のブレンド繊維を定長熱処理した場合も、B－2のブレンド繊維の場合と全く同様であった。このように、熱収縮しにくいブレンド繊維や物理的に熱収縮を抑制した状態で熱処理を行ったブレンド繊維では、PPの融点よりもかなり高い温度である200 °Cで熱処理しているにもかかわらず、PP結晶c軸配向が保たれている。B

－2のブレンド繊維の自由長熱処理では、熱処理前に比べてPP結晶のc軸配向が著しく低下するのに対して、定長熱処理ではc軸配向が保たれている。また、PP結晶のa*軸配向については、両熱処理とも160 °C以上の温度になるとその回折が見られる。ただ、定長熱処理の方がその配向が高くなっている。

次に、PA6含有率の小さなB－3、B－4のブレンド繊維及び、PP繊維(PP－3)を180 °Cで定長熱処理を行った。但し、PP繊維についてはシリコンオイルに溶出しないようにするため、アルミ箔に包んで熱処理した。その回折像を図12に示す。図6、図7に示すように、ブレンド繊維の自由長熱処理ではPPの(110)(040)

(130)の赤道上の回折や、方位角40.2°の(041)の回折が消失したのに対して、定長熱処理ではそれらの回折は消失せず、PP結晶のc軸配向は保たれていた。このように、ブレンド繊維の定長熱処理ではPPの含有率が60%、80%と比較的高いブレンド繊維の場合でも、c軸配向は低下しないことがわかった。一方、PP繊維では完全に結晶が無配向となった。ただ、PP繊維でもステンレス板の間に締めつけて挟んだ状態で180 °Cで熱処理すると(図13)、熱処理前に比べて結晶配向はかなり小さくなるものの、c軸配向は残っており、a*軸配向と重なった像が得られることがわかった。

このような160 °C以上の熱処理により現れるPP結晶のa*軸配向は、一般にPPの溶融紡糸の未延伸繊維に観察される結晶配向[10,11]と同じである。B－2のブレンド繊維の未延伸での回折像を図14に示す。ブレンド繊維を定長熱処理したり、熱収縮性の低いブレンド繊維を自由長熱処理したりすると現れる回折像は、未延伸での回折にPP結晶のc軸配向とPA6結晶の回折を重ねた像である。前述したように、図7に示すB－4のブレンド繊維の160 °Cの自由長熱処理で現れる回折像が、未延伸繊維と全く同じであるように観察されたのはこのためである。つまり、自由長熱処理後のB－4のブレン

Fig. 13 X-ray diffraction patterns of pressed polypropylene fiber (PP-3) annealed for 10 mins at 180 °C.

Fig. 14 X-ray diffraction patterns of as-spun blend fiber (B-2).

Fig. 15 X-ray diffraction patterns of blend fiber (B-2) annealed under a constant length at various temperatures for 2 hours.

ド繊維の場合では、PA 6 含有率が小さいために赤道上の PA 6 結晶の回折像が現れにくく、また熱収縮が生じやすいために PP 結晶の c 軸配向が著しく低下し、PP 結晶の a^* 軸配向だけが現われていたために未延伸繊維と全く同じ回折像として観察されたものと考えられる。

PP 結晶の a^* 軸配向のでき方には、2通りの考え方がある。一つは、ある程度の高温度で変形された時と、もう一つは温度勾配の存在下で結晶化した時である[12]。未延伸繊維は張力下で温度勾配の存在のもとで結晶化し、延伸繊維はそれよりもはるかに大きな応力で分子鎖が伸びている。ブレンド繊維を160 °C以上で定長熱処理を行った場合、PA 6 相に PP 相が拘束されるものの、ミクロには熱収縮しうる PP のドメインが存在するために、未延伸繊維と同じ a^* 軸配向の回折が現れたものと考えられる。しかし、PA 6 含有率が大いほど PA 6 相による拘束が大きく、 a^* 軸配向とともに c 軸配向も残っていることがわかった。

3.4 熱処理過程での配向変化のメカニズム

以上のように、ブレンド繊維を熱収縮があまり生じない状態では PP の融点を越す温度で熱処理を行っても、PP 結晶は c 軸配向を保っている。その理由としては、以下に示すことが考えられる。まず、繊維軸方向に連続した PA 6 相が骨格となって繊維形状を保持するために、無配向化が抑制されたか、あるいは配向した PA 6 分子鎖が結晶核のような役目を果たしたという考え方である。あるいは、PP の融点以上の温度で短時間の熱処理（10 分間）を行っても PP 結晶の核は容易には消滅せず、分子鎖自体の配向は残っているために、冷却固化する過程で配向を保ったまま再結晶化するという考え方である。

そこで、B-2 のブレンド繊維に、200 °C の定長熱処理を2時間行った。熱処理後の X 線回折像を図15に示す。このように2時間も熱処理を行ったにもかかわらず、なお PP 結晶の c 軸配向が見られ、大きな変化は生じていない。PP 結晶の核が、200 °C、2 時間の熱処理で配向を保ったまま消滅しないのでは考えにくい。

このように、PP の融点以上の温度で熱処理を行っても PP 結晶の c 軸配向が存在する理由としては、配向した PA 6 相が骨格となって繊維形状が保持されるために無配向化が抑制されたためか、あるいは PP の結晶化の際に、配向した PA 6 が核の役目を果たしたものと考えられる。但し、PP の核が200 °C、2 時間で完全に消失したかどうかは確認できていない。

なお、この実験においては、2時間も熱処理を行うために、PP 成分が熱媒体であるシリコンオイルに溶出してしまうのを防ぐため、繊維をアルミ箔に包んで熱処理を行った。その他のアルミ箔に包まずに熱処理を行った

Fig. 16 The changes of X-ray diffraction diagrams with temperatures for blend fibers (B-2) under a constant length.

全ての試料には、子午線方向にPP結晶の(110)の低方位角側に図10-(e)の矢印に示すような回折が現れていた。しかし、この試料においては現れなかった。このようにシリコンオイルを熱媒体とした恒温槽で熱処理を行う場合には、シリコンオイルがPP成分に与える影響について考慮する必要がある。

3.5 熱処理中のPP相の状態

熱処理中のPP相の状態については、以下に示す2通りが考えられる。まず、熱処理によりPP相はいったんは熔融状態に変化するという考え方である。つまり、熔融しても配向したPA6相が骨格となって繊維形状を保持するために、PP分子鎖がいわゆる“糸まり状態”になれず、新たに配向をもって再結晶化した。もう一つは、熱処理中もPP相は固体状態を保つという考え方である。どちらにしても、PP分子鎖は配向したPA6相に束縛され、いったんは熔融状態となるか、あるいは固体状態を保つかの状態を経て、再び結晶配向を保った状態に移行したのと考えられる。

熱処理中のPP相は、熔融状態になるのか、あるいは固体状態を保つのかを確かめるため、次の実験を行った。B-2のブレンド繊維をその両端を固定し、加熱炉内にて雰囲気温度を一定温度に制御しながら、加熱中の赤道面のX線回折強度曲線を測定した。その結果を図16に示す。雰囲気温度が140 °C、160 °Cにおけるプロフィールでは、室温下に比べて2θが14.1°, 16.6°, 18.3°で示されるPP結晶の回折ピークが大きく現れている。ま

た、21.2°のPA6の回折ピークも、雰囲気温度の上昇にともなって明らかに大きく現れている。このことは、雰囲気温度が高くなるに従って、結晶化が促進されたためと考えられる。しかし、雰囲気温度が170 °C以上になると、PP結晶の回折ピークは完全に消失し、PA6結晶の回折ピークだけになっている。この結果は、160 °C以上で定長熱処理したX線回折像(図10)とは、全く異なっている。つまり、熱処理後の試料の室温下でのX線回折像では明らかに配向したPP結晶が観察されたにもかかわらず、加熱した雰囲気中でのPP相は熔融状態であった。

これらのことにより、ブレンド繊維を熱収縮しない状態でPPの融点以上の温度で熱処理すると、PP相はいったんは熔融するものの、配向した状態に再結晶化することを示している。このようにブレンド繊維では、PP分子鎖は配向したPA6相に拘束されるため、熔融状態を経てもPPの(110) (040) (130)の赤道面上の回折、及び方位角40.2°の(041)の回折は消失せず、c軸配向を保つことがわかった。ただ、PA6相に比較的拘束されにくいPP分子鎖はa*軸配向を生じ、両回折が重なったX線回折像が得られることがわかった。

4. 緒 言

ポリプロピレン/ポリアミド6の混合糸・延伸を行い、得られたブレンド繊維の熱処理によるX線回折像の変化及び、熱収縮性について検討した。

(1) ブレンド繊維の自由長熱処理後のX線回折像は、熱処理温度が140 °C以下のものでは熱処理前のものに比べて大きな変化は見られなかった。しかし、PPの融点(160 °C)以上で熱処理すると、PP相の結晶配向は大幅に低下した。このPP相の結晶配向の低下は、繊維の熱収縮に大きく関与していた。

(2) ブレンド繊維をPPの融点以上の温度で定長熱処理したり、熱収縮性が比較的小さなブレンド繊維を自由長熱処理したりすると、PPの融点以上のかかなり高い温度で熱処理したのにもかかわらずPP結晶のc軸配向が保たれ、a*軸配向と重なった回折像が現れた。

(3) さらに、2時間の200 °C定長熱処理を行っても、PP結晶の配向が見られた。このことは、PA6分子鎖が骨格となってPPの繊維形態を保持するために無配向化が抑制されたためか、配向したPA6相が核の役目を果たしたためと考えられる。

(4) 雰囲気を加熱しながら赤道面のX線回折強度曲線を測定したところ、PP結晶の回折ピークは雰囲気温度が170 °C以上では完全に消失した。このことから、PP分子鎖は熱処理によりいったん熔融してから繊維軸方向

へ配向したことがわかった。

以上のことより、ブレンド繊維を熱処理すると、PP相はいったん熔融するものの、配向したPA6相が骨格となって繊維形態を保持するために、冷却固化の過程でPP分子鎖は配向を保って再結晶化し、c軸及びa*軸に再配列することがわかった。

文 献

1. A. Ziabicki and K. Kedzierska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 14, 24 (1959), *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 111, 361 (1962).
 2. 田中信行, 繊維誌, **33**, T-363 (1977).
 3. 田中信行, 永井恵, 繊維誌, **36**, T-109 (1980).
 4. D. C. Prevorsek and A. V. Tovolski, *Textile Res. J.*, **33**, 795 (1963).
 5. C. W. M. Bastiaansen and P. J. Lemstra, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **28**, 73 (1989).
 6. T. Takahashi, A. Konda, and Y. Shimizu, *Sen'i Gakkaishi*, **50**, 241 (1994).
 7. 高橋哲也, 近田淳雄, 清水義雄, 繊維誌, **50**, 248 (1994).
 8. S. Hoshino, J. Powers, D. G. Legrand, H. Kawai, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, **58**, 185 (1962).
 9. A. Ziabicki, *Kolloid-Z.*, **167**, 132 (1960).
 10. C. Prost and G. Nemoz, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **23**, 173 (1989).
 11. I. Diacik jr., I. Diacik, and M. Jambrich, *Acta Polymerica*, **41**, 500 (1990).
 12. 吉原敏雄, 「繊維の形成と構造の発現 (Ⅲ)」, 繊維学会編, 化学同人, 73 (1971).
-