る。ところが4倍延伸の場合は、図9bのように240°Cのところに僅かにショルダーらしいものが認められるが、非常に不明瞭である。このことから、PETの場合は、未延伸試料のときに熱処理条件に応じて発生した熱力学的安定度の異なる領域は、鎖状高分子が極度に配向しているときは発生しにくいものと考えた。

5 結 論

未延伸 PET 繊維を乾熱処理、熱水処理、延伸、および延伸後熱処理を行ない、このような処理による転移現象や微細構造の変化を示差熱分析、およびX線より検討し得られたおもな結論は次のようである。

1. 未延伸 PET 繊維を CC 開始温度以上で乾熱処理をすると、示差熱分析曲線上に、熱処理温度より少し高温のところに吸熱ピークが現われ、熱処理時間が長くなるとわずかながら高温側にずれる。この吸熱ピークは結晶の変態によるものではなく、結晶型はむしろ PET の典型的結晶型で、該当する吸熱ピークの温度で

融解するような、熱力学的安定度のものが熱処理により発生したためと考えた。

2. 未延伸 PET 繊維の熱水処理の場合も、乾熱処理の場合と同様に、処理温度より少し高温の示差熱分析曲線上に吸熱ピークが現われ、これを乾熱処理の場合と同じように考えた。同一処理温度の場合、熱水処理の場合の方が乾熱処理の場合より、少し高温に吸熱ピークが現われ、両者の比較から、熱水処理 (30 分) は、約 13°C 高温の乾熱処理 (1 時間) と同等の熱処理効果をもつものと考えた。

3. PET の場合、未延伸繊維のときに熱処理条件に応じて発生した熱力学的安定度の異なる領域は、鎖状高分子が極度に配向しているときは発生しにくい。

(昭和 39 年 3 月、日本化学会第 17 年会発表)

本研究を行なうに当たり試料を提供して戴いた帝人(株)、X線撮影に御協力戴いた繊維工業試験所栗田利雄技官に対し深く感謝致します。

ポリプロピレン繊維の延伸・熱処理に関する示差熱分析的研究^{*1,*2}

(昭和 41 年 4 月 20 日 受理)

前 田 勝 啓・金 綱 久 明^{*3}

ポリプロピレン (PP) 未延伸繊維の微細構造におよぼす延伸・乾熱処理の効果を示差熱分析およびX線により研究した。

得られた結果は次のようである。乾熱処理により発生する metastable な状態の融解に相当する小さな吸熱ピークが、熱処理温度より少し高温の示差熱分析曲線上に現われる。未延伸繊維を室温で延伸することにより、metastable な状態が発生し、このため、延伸倍率の増加と共に延伸繊維の融解の吸熱ピークは未延伸繊維の場合より次第にブロードになる。

延伸繊維の乾熱処理では、熱処理温度に対応して発生する metastable な状態は、無緊張処理の場合 130°C 以下で、緊張処理の場合 150°C 以下では発生しにくくなる。

1 緒 言

ポリプロピレン繊維の延伸・熱処理に関するX線の研究は既に多くの研究者¹⁾によってなされている。ポリプロピレン未延伸繊維はかなり結晶化しており、かつ、6-ナイロン等と異なり、X線図は無配向の干渉リングを示さず、石塚²⁾らによれば、分子軸が繊維軸に平行な結晶構造と分子軸が繊維軸に垂直に折りたたまれた構造とが混在しており、延伸により分子軸が繊維軸に垂直に折りたたまれた構造が解体され、分子軸が繊維軸に平行な構造も規則性を失なうとされている。したがって、延伸によりかなり不完全な結晶構造が発生すると思われるが、このような構造変化を熱

測定立場から行なった研究は少ない。

本報では、前報³⁾に引続き延伸に際して上記のような特異な挙動を示すポリプロピレン未延伸繊維の延伸・熱処理による微細構造変化を示差熱分析的に研究し、X線回折の結果と比較検討した。次にその結果を報告する。

2 試料の作製法

2.1 供試料

ポリプロピレン未延伸繊維：12 デニールブライト

ポリプロピレン市販延伸繊維：3 デニールブライト

2.2 試料の精製

供試料を 50°C の 3 g/l モノゲン水溶液中で 1 時間洗浄後、同温の蒸留水で 30 分間ずつ 5 回繰り返して十分水洗を行ない風乾した。

2.3 乾熱処理

約 0.2 g の精製試料をガラス細管に入れ管内を真空減圧 (1 mm Hg 以下) に保ちながら、一定温度の恒温槽中で 1 時間加熱したのち徐冷した。緊張乾熱処理は延伸したままの状態と同様な方法

*1 この報文を「高分子の熱解析 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報) 金綱久明, 前田勝啓, 工化 69, 1784 (1966)。

*3 Katsuhiko MAEDA, Hisaaki KANETSUNA 工業技術院, 繊維工業試験所: 横浜市神奈川区沢渡

1) 例えば、栗谷 裕, 高分子化学, 20, 1 (1963); 栗林俊介中井章能, 織学誌, 18, 64 (1962); H. W. Wyckoff, J. Polymer Sci., 62, 83 (1962); 石塚 修, 織学誌, 18, 194 (1962)。

2) 石塚 修, 松村茂雄, 小林恵之助, 堀尾正雄, 工化, 65, 603 (1962)。

3) 金綱久明, 前田勝啓, 工化 69, 1784 (1966)。

により熱処理を行なった。

2.4 延伸

冷延伸は室温で、温延伸は一定温度の蒸留水中で手まわし延伸機により 2 倍/min の速度で延伸した。

3 実験方法

3.1 示差熱分析法

前報³⁾と同様に試料を鉄を用いて細粉状に切断してから、基準物質である α -アルミナとサンドウィッチ状に白金セル内に充填し、4 時間真空減圧乾燥後、ヘリウム置換を行ない、島津自記示差熱分析装置 DT-10 型を用いて測定した。測定試料の重量 0.0300 g 昇温速度 1 分間約 6°C、感度 フルスケール $\pm 25 \mu V$ 。

3.2 X線撮影

理学電機製 X 線回折装置を使用した。銅対陰極、ニッケルフィルター、40kVP、15 mA、スリット幅 0.5 mm。

4 実験結果ならびに考察

4.1 未延伸・市販延伸試料とそれらの乾熱処理

図 1 に示すように、未延伸試料では 169°C にピークを持つ比較鋭い融解曲線が描かれ、この試料の X 線回折写真 (図 11 a) はかなりの結晶性を示し、既述のように石塚ら²⁾によれば、分子軸が繊維軸に平行なものと、分子軸が繊維軸に垂直に折りたたまれたものが混在すると考えられている。110, 120, 130, 140°C の熱処理では、処理温度よりもおおよそ約 10°C 高温のところにおける吸熱ピークの他に熱処理による小さな吸熱ピークが現われ、160°C の熱処理ではピーク温度が 170°C である 1 本の大きな鋭い融解曲線が描かれる。しかし、未延伸試料と 140°C 乾熱処理試料の X 線回折写真 (図 11 a と b) は特に差異が認められず、いわゆる融点における吸熱ピークの他に、熱処理温度より少し高温に現われた小さな吸熱ピークは特に結晶変態⁴⁾によるものではなく、前報³⁾と同様な該当する吸熱ピークの温度で融解するような熱力学的安定度の構造⁵⁾が発生し、熱処理温度の上昇とともに、連続的にピークの位置が高温側に移動したものと考えられる。

図 1 未延伸試料を乾熱処理した場合の処理温度による示差熱分析曲線の変化
a: 未処理, b: 110°C 処理, c: 120°C 処理, d: 130°C 処理, e: 140°C 処理, f: 150°C 処理, g: 160°C 処理 (g についてはピークの高さを 2 分の 1 に縮尺した)

ピークは特に結晶変態⁴⁾によるものではなく、前報³⁾と同様な該当する吸熱ピークの温度で融解するような熱力学的安定度の構造⁵⁾が発生し、熱処理温度の上昇とともに、連続的にピークの位置が高温側に移動したものと考えられる。

図 2 市販延伸試料を乾熱処理した場合の処理温度による示差熱分析曲線の変化
a: 未処理, b: 140°C 処理, c: 150°C 処理, d: 160°C 処理

図 3 未延伸試料を冷延伸した場合の延伸倍率による示差熱分析曲線の変化
a: 2 倍冷延伸, b: 3 倍冷延伸, c: 4 倍冷延伸

によると、分子軸が繊維軸に垂直に折りたたまれた構造が延伸により解体され、分子軸が繊維軸に平行な構造も規則性を失なうためと考えられている。このことは、示差熱分析曲線の融解部分がブロードになることに対応し、延伸によって広い融解温度に対応する熱力学的安定度の構造が発生したことを予想させる。

市販延伸試料を乾熱処理した場合 (図 2) は、130°C 以下の熱処理では熱処理による吸熱ピークは現われないが、140, 150, 160°C の熱処理ではおおよそ 152, 160, 170°C のところにピーク、またはショルダーが現われる。このことから、市販延伸試料を乾熱処理した場合にも未延伸試料の場合と同様に、熱処理温度に対応する熱力学的安定度の構造の発生が考えられる。

4.2 冷延伸と温延伸

未延伸試料を冷延伸した場合を図 3 に示す。2 倍冷延伸ではピーク温度が 166°C で 159°C のところにショルダーが現われる。この試料の X 線回折写真 (図 11 c) は、未延伸試料の場合と比較して 4 点干渉が不明瞭になり、回折線がわずかに不鮮明化する。3 倍冷延伸では 160°C 付近に現われるショルダーが不明瞭になり、融解曲線がブロードになる。4 倍冷延伸ではピーク温度が 173°C で 3 倍冷延伸よりも一層融解曲線がブロードになる。

この試料の X 線回折写真 (図 11 d) は 4 点干渉が完全に消失し、かつ回折線が全く不鮮明になり、石塚ら²⁾によると、分子軸が繊維軸に垂直に折りたたまれた構造が延伸により解体され、分子軸が繊維軸に平行な構造も規則性を失なうためと考えられている。このことは、示差熱分析曲線の融解部分がブロードになることに対応し、延伸によって広い融解温度に対応する熱力学的安定度の構造が発生したことを予想させる。

4) 例えば、栗谷 裕, 日化, 83, 865 (1962)。

5) 金網久明, 高分子, 11, 38 (1962); 織学誌, 14, 378, 434, 442 (1958); 18, 784, 985 (1962); B. Wunderlich, Polymer, 5, 125, 611 (1964); J. D. Hoffmann, J. I. Lauritzen, J. Res. NBS., 64 A, 297 (1961)。

図4 未延伸試料を2倍に温延伸した場合の延伸温度による示差熱分析曲線の変化

a. 50°C 延伸, b. 70°C 延伸, c. 90°C 延伸

次に2倍温延伸試料の場合を図4に示す。50°C温延伸ではピーク温度が166°Cで160°Cにショルダーが現われ、冷延伸の場合とはほとんど差異が認められない。90°C温延伸では160°C付近のショルダーの出方は不明瞭になり、融解曲線がやや鋭さを増すことが認められる。

4.3 冷延伸無緊張乾熱処理

2倍冷延伸の場合を図5-1に示す。110°C以下の熱処理では熱処理による吸熱ピークは現われない。120, 130, 140°Cの熱処理では、それぞれ130, 140, 147°Cのところに熱処理による吸熱ピークが現われる。150°Cの熱処理では171°Cの吸熱ピークの他に165°Cのところに吸熱ピークが現われる。この吸熱ピークは140°Cまでの熱処理ではショルダーとして現われるが150°Cの熱処理によって著しく変化することから、図3に示した2倍冷延伸試料の融解曲線のショルダーに対応する微細構造が150°Cの熱処理によって生じた構造と熱力学的には等価であると考えられる。また熱処理温度が130°Cから150°Cへ上昇するに従い、ショルダーの位置が高温側へわずかに移動することが認められ、この温度範囲の熱処理によって熱力学的により安定な構造へ移行するものと理解される。

150°Cで熱処理してから-78°Cに急冷した場合(図5-2)は1時間処理では165°Cと169°Cのところに二つの吸熱ピークが現われる。165°Cのピークは徐冷した場合(図5-1 d)と比較して著しく大きい。24時間処理では1時間処理の場合の165°Cの

図5-1 2倍冷延伸試料を無緊張乾熱処理した場合の処理温度による示差熱分析曲線の変化

a. 120°C 処理, b. 130°C 処理, c. 140°C 処理, d. 150°C 処理, e. 160°C 処理 (eについてはピークの高さを2分の1に縮尺した)

図5-2 2倍冷延伸試料を150°C無緊張乾熱処理後-78°Cに急冷した試料の処理時間を変えた場合の示差熱分析曲線の変化

a: 1時間処理, b: 24時間処理, c: 48時間処理

図6 3倍冷延伸試料を無緊張乾熱処理した場合の処理温度による示差熱分析曲線の変化

a: 140°C 処理, b. 150°C 処理, c. 160°C 処理 (cについてはピークの高さを3分の2に縮尺した)

図7 4倍冷延伸試料を無緊張乾熱処理した場合の処理温度による示差熱分析曲線の変化

a. 140°C 処理, b. 150°C 処理, c. 160°C 処理 (cについてはピークの高さを3分の2に縮尺した)

ピークに相当するピークは大きく成長して、166°Cのところに移動して現われるが、48時間処理では164°Cのところにショルダーとして現われ、1時間処理の場合の169°Cのピークに相当するピークは大きく成長して現われる。

3倍冷延伸の場合(図6)は、130°C以下の熱処理では熱処理

図8 2倍冷延伸試料を緊張乾熱処理した場合の処理温度による示差熱分析曲線の変化

a: 130°C 処理, b: 140°C 処理, c: 150°C 処理, d: 160°C 処理 (dについてはピークの高さを3分の2に縮尺した)

図9 3倍冷延伸試料を緊張乾熱処理した場合の処理温度による示差熱分析曲線の変化

a. 140°C 処理, b. 150°C 処理, c. 160°C 処理

図10 4倍冷延伸試料を緊張乾熱処理した場合の処理温度による示差熱分析曲線の変化

a. 140°C 処理, b. 150°C 処理, c. 160°C 処理

図11 ポリプロピレン繊維のX線回折写真

a. 未延伸試料, b. 未延伸140°C 乾熱処理試料, c. 2倍冷延伸試料, d. 4倍冷延伸試料, e. 4倍冷延伸150°C 乾熱処理試料

による吸熱ピークは現われないが、140°C の熱処理により 160°C のところにショルダーが現われ、150°C の熱処理では 172°C の吸熱ピークの他に更に小さな吸熱ピークが 164°C のところに現われる。4倍冷延伸の場合(図7)は、140°C までの熱処理では熱処理による吸熱ピークは現われず、150°C の熱処理では 162°C の吸熱ピークの現われ方は3倍冷延伸の場合よりも著しく大きい、X線回折写真(図11 e)には特に変態構造の混在⁴⁾や、4点干渉の明瞭な再現は認められない。

4.4 冷延伸緊張乾熱処理

冷延伸緊張乾熱処理試料の示差熱分析曲線は、無緊張乾熱処理試料の場合と明らかに差異があることが認められた。

2倍冷延伸の場合(図8)は、140°C 以下の熱処理では熱処理による吸熱ピークは現われず、150°C の熱処理により 161°C のところにショルダーが現われる。3倍冷延伸の場合(図9)も、140°C 以下の熱処理では熱処理による吸熱ピークは認められず、150°C の熱処理により 160°C のところに、160°C の熱処理により 170°C のところにおのおのショルダーが現われる。4倍冷延伸の場合(図10)は、150°C 以下の熱処理では熱処理による吸熱ピークは現われず、160°C の熱処理では 164°C のところにショルダー

が現われる。このように、緊張乾熱処理試料の示差熱分析曲線は、無緊張乾熱処理試料の場合と比較して熱処理による吸熱ピークが現われにくい。

5 結 論

未延伸ポリプロピレン繊維の延伸・熱処理による微細構造変化についてX線の研究した結果と比較検討しながら、示差熱分析的に研究を行ない、次のような結論が得られた。

1) 未延伸試料を乾熱処理することにより、いわゆる融点における吸熱ピークの他に、熱処理温度より約 10°C 高温のところに熱処理による吸熱ピークが認められ、熱処理温度に対応する熱力学的安定度の構造が発生することが予想される。

2) 冷延伸試料の示差熱分析曲線が未延伸試料の場合よりもブロードになる。このことは冷延伸によってより広い融解温度に対応する熱力学的安定度の構造が発生した結果であると考えられる。

3) 冷延伸無緊張乾熱処理試料では、延伸倍率の増加とともに比較的低い熱処理温度(130°C 以下)に対応する吸熱ピークは現われにくくなり、更に緊張乾熱処理試料では比較的高い熱処理温

度 (150°C 以下) に対応する吸熱ピークも現われにくくなることが認められた。

(昭和 39 年 11 月, 第 10 回化学関係学会連合秋季研究発表大会発表)

本研究を行なうに当たり, 試料を提供して頂いた日東紡 (株) 石塚 修氏と X 線撮影に御協力頂いた繊維工業試験所栗田利雄技官に対し深く感謝致します。

6-ナイロンの熱履歴、延伸効果に関する示差熱分析的研究^{*1,*2}

(昭和 41 年 4 月 20 日 受理)

金綱 久明・栗田 利雄・前田 勝啓^{*3}

熔融 6-ナイロンを -73°C のヘキサン中に紡糸した。紡糸した未延伸 6-ナイロンフィラメントは無定形である。この未延伸 6-ナイロンフィラメントにおよぼす熱履歴、延伸の効果を示差熱分析および X 線により研究した。未延伸 6-ナイロンフィラメントの示差熱分析曲線中には、ガラス転移のピークが 30°C に、cold crystallization のピークは 46°C に現われ、130°C より premelt crystallization が始まり、熔融のピークが 226°C に現われる。未延伸 6-ナイロンフィラメントを premelt crystallization の始まる 130°C 以下で乾熱処理すると γ 型に似た結晶がフィラメント中に発生する。130~185°C で乾熱処理すると γ 型に似た結晶と α 型結晶が発生する。185°C 以上で乾熱処理すると α 型結晶が発生する。未延伸 6-ナイロンフィラメントを cold crystallization のピーク温度の 46°C 以下で延伸すると、 γ 型に似た結晶がフィラメント中に発生する。46°C 以上で延伸すると α 型結晶が発生する。低温延伸で発生した γ 型に似た結晶は高温における熱処理で発達し、同時に α 型の結晶がフィラメント中に発生する。X 線的に二つの結晶型の結晶がフィラメント中に認められる場合は、 α 型結晶および γ 型に似た結晶の熔融による二つの吸熱ピークが示差熱分析曲線に見出される。 γ 型に似た結晶の融解による吸熱ピークは熱処理により発生した α 型の metastable な状態の融解による吸熱ピークと区別できる。

1 緒 言

普通の紡糸条件で得られた 6-ナイロンの未延伸糸はすでに結晶化している。6-ナイロンは結晶化速度が速いので、熔融状態の温度から、室温までの温度域を通過する間に複雑な構造変化をするものと想像される。6-ナイロンの延伸、熱処理過程を細分単純化して、その機構を明らかにするためには、上述のような試料を用いるより、無定形の未延伸糸が得られるならば、その方が望ましい。しかし、そのような試料が得られた報告はまだ見当たらない。著者らは、6-ナイロンを熔融紡糸、直ちに急冷して無定形に近い未延伸試料を得ることができたので、この試料を用いて、6-ナイロンの熱履歴、延伸による、転移現象や微細構造の変化を示差熱分析および X 線により検討した。次にその結果を報告する。

2 試料の作製法

2.1 供試料

6-ナイロン 日レ 6-ナイロン タイプ A 1025
市販 6-ナイロン繊維 60 Den/10F プライト

2.2 未延伸無定形試料の紡糸

薄肉の細いガラス管中に、細かく切った 6-ナイロンを入れ、減圧 (1 mmHg 以下) 下で 240°C, 260°C, 280°C の各温度で熔融、-73°C のエタノールドライアイス中に急冷した。これらの試料の示差熱分析曲線を調べたところ、未延伸 PET¹⁾、あるいは熔融後急冷した PET²⁾ とほぼ同様の曲線が得られ、上記 3 種の溶

融温度についてあまり変化が見られなかったので紡糸温度は 250°C とした。

次に、6-ナイロンを急冷する媒体として、1. 6-ナイロンに対して不活性であること、2. -70~-80°C に冷却しても凍らない液体であること、3. 比重が小さく 6-ナイロンが沈むこと、の 3 つの条件を具備しているものとして *n*-ヘキサンを選んだ。

上記のように紡糸温度および冷媒を決定し、図 1 のようにスクリュース式押出紡糸機を用い、ノズル孔のところの温度を 250°C とし、ノズル孔より 2~3 cm の位置の -73°C に冷却した *n*-ヘキサン中に熔融紡糸した。ノズル孔の径 0.5 mm。紡糸後 *n*-ヘキサンを除去し、無水リン酸のデシケーター中に保存し、適宜、延伸、熱処理した。

2.3 延 伸

図1 未延伸無定形 6-ナイロンフィラメントの紡糸法

*1 この報文を「高分子物の熱解析 (第 4 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報) 前田勝啓, 金綱久明, 工化, 69, 1789 (1966)

*3 Hisaaki KANETSUNA, Toshio KURITA, Katsuhiko MAEDA 工業技術院繊維工業試験所: 横浜市神奈川区沢渡 4.

1) 金綱久明, 前田勝啓, 工化, 69, 1784 (1966).

2) B. Ke, *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 624 (1962).