

件を選んでもやはり高温に於ける實態を常温に於ける迄固定出来ないかどうかと云う點、及び高温の實態が固定出来ないとしても一度施された加熱操作、或は一度起つた變態の轉移が再び常温まで冷却した際に結晶格子に何等かの影響を與えるか否かと云う點にあると思われる。

上記の問題を解決する爲めに紡絲直後低温延伸前の試料のX線圖を撮影した。この際得られたX線圖には  $4.1\text{\AA}$  に相當するハローが見られ、他に二本の干渉環が存しこの面間隔は高温に於ける變態のX線圖の最強の干渉點と一致する。

第2表 未延伸試料のX線圖の面間隔 ( $\text{\AA}$ )

例 1 (デバイ圖)	例 2 (纖維圖)
$R_1$ 8.24	$II_0$ 8.20
$R_2$ 4.14	$A_2 A_3$ 4.10

第2表から明なる如く、未延伸試料は  $150^\circ\text{C}$  以上にて安定な高温に於ける變態の結晶構造が紡絲の際急冷される爲か常温に固定されたX線圖を示す。此點はポリアミドの場合と類似の變態の轉移を示すパラフィンの場合に於ては見られない事實である。

3) 考 察 ポリカプロアミドの常温に於ける變態が高温に於て他の實態に移行する變化は(101面)と(200面)が合一して一になる變化である。今常温に於ける結晶が連続的に移行すると考へて高温に於ける變態の結晶構造を計算すれば  $a=4.90\text{\AA}$   $b=16.28\text{\AA}$   $c=8.22\text{\AA}$  なる斜方晶系となり、これは隣接分子を考慮すれば六方稠密型となり、單位胞を構成せる一本の鎖狀分子の横斷面積は  $20\text{\AA}^2$  となり、前者の  $18\text{\AA}^2$  より大となつてゐる。この値は高温に於ては統計的に見て分子は分子軸の周りに自由回轉をしていると考へる場合の横斷面積  $21\text{\AA}^2$  と殆一致する。

1) 理研彙報 第21輯第10號 1064頁 昭和17年10月

## ポリカプロアミド纖維の熱處理の X線圖的研究

淵野 桂 六・岡 田 晃

前報告に於て我々はポリカプロアミドには二種の結晶の變態が存在し、一つは常温に於て安定であり、他は高温に於て安定であつて、未延伸試料の際には高温に於ける變態が固定されていると云う事を述べた。本報告に於ては、この様に固定された變態が熱處理によつて如何様な舉動を示すかという事、並にこれに伴う機械的性質に關して研究した結果に就いて述べる。

1) 熱処理による未延伸試料のX線圖の変化 使用した試料は紡絲直後の未延伸試料であり、従つて常溫に於て固定されたF<sub>1</sub>況に於ける結晶のF<sub>1</sub>態である。これはある意味に於て過冷却された液態とも見られるから熱に対して鏡紋と考えられる。勿論熱処理の時間が大いに問題となるが、始め一時間と限つて種々の溫度で熱処理後常溫でX線圖を撮影した。測定した主な干渉點の面間隔を第1表に掲げた。表に示す如く熱処理と共にハローの外側に新しい干渉リングが現れ、處理溫度の高い程そのリングの強度は大となり、125°Cの熱處理物では其の強度は内側のリングと稍等しい強度となり150°C熱處理物では全く等しくなる。上述の結果から熱處理溫度が50°C1時間でも轉移は起り、150°Cでは完全に低溫で安定な結晶へ轉移する。

第1表 ポリカプロアミド未延伸試料の結口熱処理による  
X線圖の面間隔 (dÅ) (熱處理時間 1時間)

干渉點 熱處理溫度	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> (強度)	R <sub>3</sub> (強度)
室 溫	8.24	4.11(大強)	—
50°C	8.25	4.11( // )	3.75(中弱)
75°C	8.33	4.14( // )	3.71( 弱 )
100°C	8.29	4.14( // )	3.69( 強 )
125°C	8.36	4.30( // )	3.71(中強)
150°C	不 詳 明	4.38( // )	3.67(大強)

2) 機械的性質 次の問題はこの様に熱処理した試料のX線圖と其の機械的性質の關係である。機械的試験としては一定荷重 (238 kg/cm<sup>2</sup>) に於ける最大延伸度と除重後の彈性回復率を求めた(第2表Ⅱ)。熱處理の溫度の増加と共に最大延伸度は減少し、これに反して除重後の彈性回復率は増加する。150°C熱處理物は常溫に於いて安定な結晶への轉移が完了しているX線圖を示すが、これと平行に100%の彈性回復率を示す。

この際除重後のX線圖は明瞭な纖維圖を示すが、熱處理の溫度の上昇に伴いその纖維圖の排

第4表 一定荷重下に於ける熱處理纖維の最大の伸びと  
除重の際の彈性回復 (荷重 238 kg/cm<sup>2</sup>)

熱處理溫度	50°C					100°C				
	5分	10分	30分	1時間	2時間	5分	10分	30分	1時間	2時間
熱處理時間	5分	10分	30分	1時間	2時間	5分	10分	30分	1時間	2時間
延伸度(%)(max)	253	241	246	197	226	201	188	130	95	83
彈性回復率(%)	27.9	28.6	27.5	28.8	26.4	32	33	38.7	44.1	44.7

  

熱處理溫度(1時間)	室 溫	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
延伸度(%)(max)	220	197	190	95	25.5	18.5
彈性回復率(%)	25.7	28.8	30.6	44.1	88.2	100

列度は低下し、150°C 熱処理物の場合では荷重前と同じデバイシエラーのリングを示す。換言すれば、可塑性延伸は糸状分子乃至微結晶粒子の繊維の方向への排列を意味する。上述の實驗は熱処理時間は1時間に限定したが時間が當然問題となる。そこで我々は50°C、100°C に於て加熱時間を5分から2時間まで變更して室温に於けるX線圖を撮影した。X線圖は根本的には時間に關係しないが強度の點で加熱時間の異なる方が稍鮮明である。これに伴つて一定荷重下の最大延伸度、彈性回復率を測定した(第2表I)。50°C熱処理の場合はその機械的性質は殆んど時間に無關係に一定であるが、100°C熱処理の場合には時間の増加と共に最大延伸度は減少し彈性回復率は増加す。

結果 常溫に固定された高温の結晶の變態は熱處理によつて低温に於て安定な結晶の變態に轉移する。X線圖の變化と平行に纖維は彈性を増大しかたくなる。

以上の結果から低温に於て安定な結晶の變態を有する纖維は變形しにくく、高温に於て安定な結晶の變態を有するものは變形し易いことになる。

## ポリカプロアマイド纖維の低温延伸

淵野 桂六・岡田 晃

ポリアマイドの熔融紡絲の場合には必ず低温延伸なる操作が必要であり、この操作によつて優秀な纖維をつくる事が出来る。我々は前報によつてポリカプロアマイドの熔融紡絲直後の纖維は、高温に安定な結晶が常溫に於て固定されたものであるという事を見出し、かかる結晶を有する纖維の熱に對するX線圖の變化並にこれに伴ふ機械的性質を吟味した。これを基礎にして低温延伸の機構を考察して見たい。

第1表 延伸による  $d(A^\circ)$  の變化

延伸率	干渉點		干渉點	
	R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>	
	I <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
0%	↙8.24↘		↙4.11↘	
30%	8.18	不鮮明	4.31	3.71
50%	8.18	7.58	4.32	3.75
100%	8.24	7.47	4.35	3.74
150%	8.18	7.49	4.38	3.71
200%	8.29	7.39	4.36	3.71
255%	8.24	7.43	4.36	3.74
400%	8.54	7.49	4.38	3.71

1) X線試験 試料としては紡絲直後の未延伸纖維を使用した。これに就いて種々の長さに室温で延伸して其のX線圖を撮影した。第1表に得られたX線圖の間隔を示す。

30%延伸のX線圖に於て己にハローは赤道線に收斂し始め、新に此の干渉點の外側に新干渉點が現れる。延伸度を増加するとこの干渉點は益々強度を増して明瞭となり、150%延伸のX線圖は常溫に安定な結晶の變態の纖維圖となる。