

ナイロンの變態と其の低温延伸

Modification of Nylon Crystal and its Coldrawing

淵野桂六・岡田 晃

Keiroku Fuchino and Noboru Okada

我々は先に¹⁾ アミノ酸系のポリアミドである ϵ -カプロラクタムより作つたポリカプロアミド繊維（商品名アミラン）に就いて以下の結果を報告した。

- 1) アミランの結晶には高温で安定な α 型と低温で安定な β 型の 2 つがある。
- 2) 紡絲直後無延伸のアミランは α 型であり、高温で安定な變態が急激な冷却により其のまま過冷却の状態で存在し得る。
- 3) α 型は容易に低温延伸可能であり、延伸により β 型に轉移する。
- 4) 過冷却状態の α 型を熱處理して β 型に轉移せしめると轉移の進むにつれて低温延伸は困難になる。

一方アデピン酸とヘキサメチレンジアミンより合成したポリアミド即 6.6-ナイロンに就てもその結晶はアミランの結晶同様高温で安定な α 型と低温で安定な β 型があり、過冷却状態で室温に於ても α 型のナイロンの結晶を作り得る事を既に發表した²⁾。故にナイロンに於ても低温延伸可能な試料は α 型ではなからうかと考えて實驗を行つた。

1) 低温延伸前の試料の X 線圖

試料はいつも東洋レーヨンの研究室で製られたものである。得られた X 線圖の面間隔及 α 、 β 型の結晶の面間隔を第 1 表に掲げた。

第 1 表								
β 型			α 型			未延伸試料		
干渉點	強度	面間隔	干渉點	強度	面間隔	干渉點	強度	面間隔
A ₁	強	7.51Å		強	7.46Å	R ₁	強	7Å
A ₃	最強	4.33Å	}			R ₂	最強	4.29Å
A ₄	最強	3.69Å		最強	4.05Å	R ₃	最強	3.79Å

未延伸試料がアミラン同様 α 型であれば、最強の干渉點 A₃、A₄ が出現せず 4.05Å が存在する筈であるが、豫想に反して 2 個の強度の大きい干渉點 4.29Å、3.79Å が出現してむしろ β 型に近い。

しか第 2 表を参考にすれば高温(100~150°C)に於ける構造が過冷却により常温で一應固定されたものと思われ、典型的な β 型ではない(3.79Å は β 型の A₄ 干渉點の 100°C、150°C の値の中間を示す、A₃ 干渉點は 150°C 附近まで殆んど一定の値を示す)。

第2表 ナイロンの高温に於けるX線圖(ナイロン剛毛)

溫 度 干涉點	30°	50°	100°	150°	200°	250°
A ₁	7.51	7.50	7.51	7.52	7.46	4.73 (熔融)
A ₃	4.33	4.32	4.28	4.30	4.05	
A ₄	3.69	3.67	3.65	3.89		

2) 種々の温度で熱処理後のX線圖

温度(°C) 干渉點(dA°)	室 温	50	100	150	200	(極度延伸物)
R ₁	7	7	7	7	{ 7.7 6.6	7.6 (A ₁) 6.8 (I ₁)
R ₂	4.29	4.27	4.28	4.29	4.29	4.29 (A ₃)
R ₃	3.79	3.78	3.78	3.75	3.60	3.74 (A ₄)

未延伸試料を種々の温度で熱処理した後β型に轉移するか否かを試験した。50°C, 100°C では殆んど面間隔の變化は認められず 150°C に於て R₃ の干渉輪の面間隔は極度延伸物の A₄ 干渉點のそれとなりβ型と同じ面間隔を與える。即ちこの變化は纖維を室温にて充分延伸する場合と同じくβ型に轉移するもので熱処理、延伸効果は程度の差こそあれ、アミランの場合と全く同じである。

3) 種々の温度に於ける熱処理物の切断後のX線圖

未延伸試料を 50°C, 100°C, 150°C, 200°C に熱処理後これを切断まで延伸してX線圖を撮影し、その延伸度を測定した。未延伸試料は 300 %迄延伸可能で鮮明な纖維圖を與える。50°C, 100°C 熱処理物は夫々 250 %迄延伸可能で 300% 延伸された場合には劣るが糸状分子の纖維方向への排列した纖維圖を與える。これに反して 150°C, 200°C の場合は延伸は殆んど不可能で切断後のX線圖では糸状分子の纖維方向への排列は殆んど認められない。

アメリカの特許³⁾によればナイロンの熔融したものを急に、水で冷したものを、徐々に冷したもののX線圖の赤道線上の面間隔は夫々 4.32 Å, 3.82 Å 及び 4.32 Å, 3.68 Å であり、これらは丁度我々のX線圖の最強度の干渉點 A₃, A₄ に相當する。今これを水に濕して低温延伸する場合(直径 0.028吋)水で急冷したものは 1.4 封度で延伸できるが、空中で徐冷したものは 3.0 封度の力を必要とし急冷したものの方が引張る時の力が少なくて済むばかりでなく、出來た纖維は急冷したものの方が張力の大きな纖維を與えると記載されてある。我々の實驗した纖維のX線圖は丁度アメリカ特許記載の急冷の場合のそれと一致する。従つてナイロンの低温延伸をアミラン同様圓滑に行う爲めにはα型の状態を過冷却により實現することが望ましい。

終りに貴重な試料を與えられた東洋レーヨン星野博士に感謝すると共に櫻田教授に厚く感謝する。

文

献

1) 淵野・岡田, 本誌 17 122 (昭和22年)

2) 淵野・田中・安井, 理研彙報 21 1065 昭和17年

3) アメリカ特許, U. S. P. 2 212 772

(昭和 24 年 2 月 28 日 受 理)