

ポリカプロアミドの2種の 結晶の變態に就て

淵野桂六・安井三平

高温に於けるポリアミドの結晶構造は合成繊維の製造に於ける熔融紡絲、低温延伸等の操作或はまた高温に於ける繊維の機械的性質なる實際問題に關連して重要である。それ故に前報告りに於て二鹽基酸とダイアミンよりつくつたポリアミド繊維に就いて夫等の結晶構造の溫度に依る變化に就いて報告したが、今回は ϵ -カプラクトムよりつくつたポリアミドに關しても類似の結晶構造の變化が認められるかどうかに就いて研究を行つた。使用した試料は一部は工學部の小田教授の研究室で合成されたもの、他は東洋レーヨン星博士の御好意によるもので、此の機會に於て厚く感謝の意を表する。

1) 高温に於けるポリカプロアミドのX線圖 試料は未延伸試料を常溫で極度に延伸したものを使用した。このX線圖は明瞭な纖維圖を與え、その結晶構造に關しては本年の工業化學會年會に於て報告したが、 $a=4.81\text{\AA}$ $b=17.10\text{\AA}$ $c=7.61\text{\AA}$ $\beta=79^\circ 30'$ なる單斜晶系でこれを構成する鎖状分子は互に水素結合によつて連結されてゐると考えられる。X線圖の特徴としては赤道線上には普通のナイロンの場合と同様に最も強度の大なる2個の干涉點 $A_2(10\text{T})$ $A_3(002)$ が存在してゐる。かゝる試料を用い室温より 50°C 毎に溫度を上昇せしめ、 250°C 迄の範圍内で高温でX線圖の撮影を行つた。 50°C 迄は本質的な變化はないが、 100°C に於ては二個の強度大なる赤道干涉點は互に接近して 150°C にて一個の干涉點となる。是はナイロンの場合と全く類似の變化である。 250°C では熔融して液體のX線圖となる。

第1表 高温に於けるポリカプロアミド纖維のX線圖の面間隔の變化

溫度 $^\circ\text{C}$ 干 涉 點	30	50	100	150	200	250 (熔融)
A_1	7.68	7.68	7.68	不鮮明	不鮮明	
A_2	4.38	4.34	4.34	} 4.11	4.06	4.96
A_3	3.85	3.82	3.96			
I_0	8.46	8.33	8.28	不鮮明	不鮮明	

2) 高温に於ける變態の固定の可能性に就て 前項に於て我々はポリカプロアミドは、 150°C 附近の高温に於ては常溫に於けると異なる變態を興える事を明かにした。ポリカプロアミドの試料は其合成の操作に於て、或は紡絲の際にいづれも 200°C 以上の高温に加熱されているわけである。したがつて 150°C 以上の溫度に於ける變態は是を常溫に迄冷却する際に普通の變態に轉移してしまう事は明かである。問題は冷却速度を著しく大にするとか、或は特殊な條

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、他に二本の干涉環が存しこの面間隔は高温に於ける變態のX線圖の最強の干涉點と一致する。

第2表 未延伸試料のX線圖の面間隔 ($d\text{\AA}$)

例 1 (デバイ圖)	例 2 (纖維圖)
R_1 8.24	II_o 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°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。此點はポリプロマイ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 ポリプロマイ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え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える場合の横斷面積 $21\text{\AA}^2$ と殆ど一致する。

1) 理研彙報 第21輯第10號 1064頁 昭和17年10月

ポリプロマイド纖維の熱處理の X線圖的研究

淵 野 桂 六・岡 田 晃

前報告に於て我々はポリプロマイ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。