

繊維材料高分子の熱分析—最近の進歩

上出健二, 斎藤政利

(平成元年4月12日受理)

Recent Advance of Thermal Analysis on Fiber-Forming Polymers

Kenji Kamide, Masatoshi Saito

Recent advance of thermal analysis on fiber-forming polymers, which were mainly performed in our laboratory for these 10 years, was reviewed. The glass transition temperature (T_g) and other thermally characteristic temperatures of cellulose acetates CA with a wide range of substitution $\langle\langle F \rangle\rangle$ were investigated systematically. Asymptotic value of T_g at $\langle\langle F \rangle\rangle = 0$ agrees with one of α dispersion temperature obtained from a thermal mechanical method ($\tan \delta$), indicating that T_g of CA is attributed to the microbrownian motion of tightly hydrogen-bonded polymer chains. The hydrophilic polymer-water interaction, (Hatakeyama's work) the effect of plasticizer on the melting depression of polymer, and polymer gel were studied using DSC and other supplementary methods. By $\tan \delta$ method super molecular structure of poly (ethylene terephthalate) PET spun at ultra high speed was investigated with an aid of the theory proposed by Manabe-Kamide and it is disclosed that the dyeability of these PET fibers is predominantly governed by the packing density distribution of polymeric chains in amorphous region.

1. 緒 言

“繊維”とは、長さと断面積の直径の比が少なくとも100倍以上のもので、一般には屈曲性に富み、ある程度の強さを持つものを意味する。繊維を組成で大別すると、有機、及び無機繊維に分類され、有機繊維は出発原料によってTable 1のように分けられる。化学繊維は、いずれも出発高分子を溶媒で溶解し、あるいは熱的に溶融し、紡糸して工業的に製造される。現在の繊維工業は、過去多くの変遷を経てきた (Fig.1)¹⁾。繊維工業の始まりは、18~19世紀のイギリス産業革命期における綿工業 (第一世代) であり、この時代は近代化学の勃興期に重なる。19世紀

末から20世紀中期にかけて再生、半合成繊維が化学工業を基盤として製造された (第二世代)。石油、及び高分子化学の成果として合成繊維が登場し、大規模生産され生産量が飛躍的に増えたのが1950年~1980年の30年間である (第三世代)。80年代に入って合成繊維の伸びは第三世代に比べ鈍化しつつあり (Fig.2)、工業先進国での合繊維の量的拡大は期待できず、逆に減少傾向すら生まれた。すなわち、これが第四世代であり、発展途上国 (NIES, ASEAN) との厳しいコスト競争の時代を迎えた。このような時代において、技術面で強く要求されるのは、繊維製造あるいは加工プロセスの革新化、高速化であり、高品位、高機能付与である。これらを具体化するためには、繊維の分子設計、固体構造制御が必要である。繊維の構造解析の歴史も長く、解析手段も格段の進歩をとげた。しかし、分子設計にもとづいた構造制御は、一部素材で試みられているものの未だ完全には成功していない。この現状において繊維研究に果たす熱分析の役割は、年々重要になりつつあるように見える。事実、過去11年間に報告された典型的繊維高分子材料の熱解析研究件数は、

旭化成工業㈱, 繊維基礎研究所: 大阪府高槻市八丁畷町
11-7 〒569

Fundamental Research Laboratory of Fiber &
Fiberforming-polymers, Asahi Chemical Ind. Co.,
Ltd., 11-7 Hachonawate Takatsuki, Osaka 569,
Japan.

Table 1 Classification of fibers by starting material

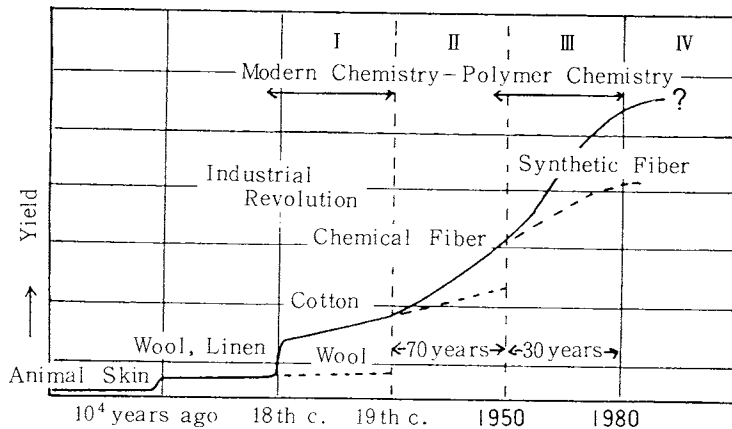
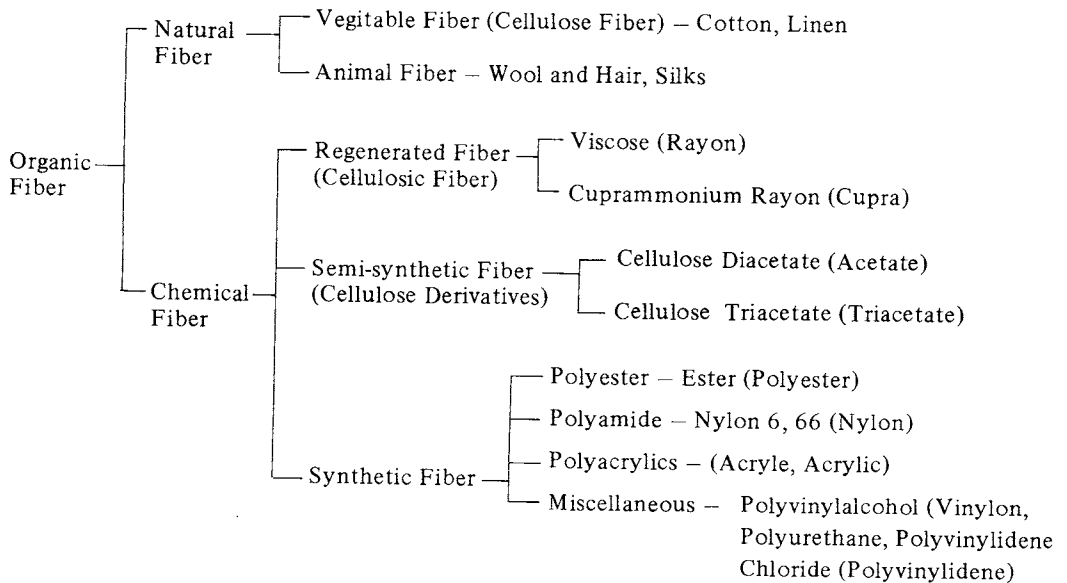


Fig. 1 Historical development of fiber industries

700件を越えている。それらのうち主な研究例を素材別に分類すると、Table2 のようになる。ポリエチレンテレフタレート (PET) の研究が最も多く、特に'82年頃までフィラメントの後加工と構造、難燃化に関する研究が目立つ。ポリアクリロニトリル (PAN) の炭素繊維 (CF) 化の過程 (脱水、還元) をTG-DTAで研究した例が多い。'82年以降は、CF、ガラス、アラミド、イミドなどの耐熱性繊維の研究が増えている。天然繊維では、綿を中心とするセルロースの難燃化付与の研究が盛んである。絹と羊毛の論文件数はほぼ同数で、絹は構造、羊毛は改質化の研究例が多い。方法で分類すると (Table3), DS

C, TGが最も多く使用されており、繊維強化プラスチック (FRP) などの複合材料の熱機械解析 (DMT, TMA, $\tan \delta$) が増えているのが最近の傾向である。但し、DSCに限ると、研究例の多くが固体構造解析に関するもので、より広く (例、高分子-低分子混合系、動的過程など) 応用という面ではまだ十分に活用されているとは言えない。

本総説ではDSC, $\tan \delta$ を中心に主に著者らの研究所で得られた研究結果 (未発表結果も含む) について概説する。

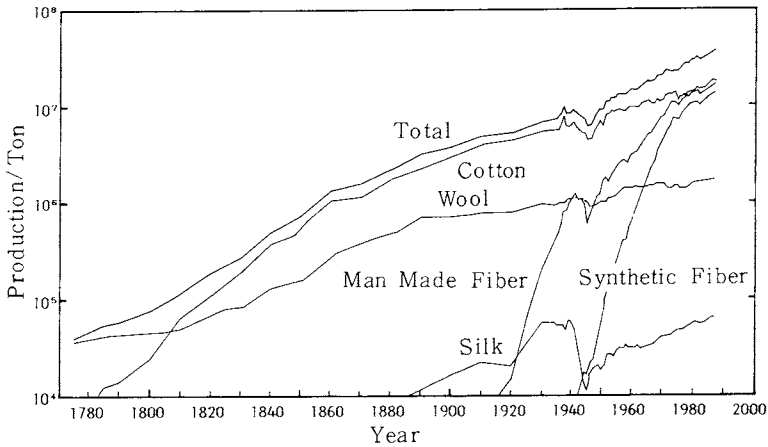


Fig. 2 Change of annual production of fibers in the world.

Table 2 Number of literature of thermal analysis on fibers – classification by material

Year	PET	N6/ N66	PAN	PE/ PP	Carbon Fiber	Glass Fiber ^g	Aramid/ Polyimid	Cellulose & its Derivatives	Silks/ Wool	Others ^h
1977	13 ^a	3	5 ^c	1	0	0	5	1 ^e	3	0
1978	13 ^a	1	1 ^c	1	1	0	0	2 ^e	3	0
1979	4	0	4 ^c	1	0	1	5	7 ^e	1	0
1980	7 ^b	4	1 ^c	0	2	2	1	9 ^e	6 ^f	0
1981	9 ^b	8	5 ^c	1	5	3	2	3 ^e	3 ^f	1
1982	10 ^b	1	2 ^c	0	3	8 ^d	3 ^d	10 ^e	5 ^f	5
1983	6	4	1 ^c	0	11 ^d	6 ^d	3 ^d	6 ^e	5 ^f	10
1984	4	4	5 ^c	3	7 ^d	6 ^d	2 ^d	12 ^e	6 ^f	4
1985	9	5	3 ^c	6	5 ^d	5 ^d	2 ^d	13 ^e	3 ^f	0
1986	4	0	4 ^c	2	15 ^d	5 ^d	2 ^d	4 ^e	2 ^f	1
1987	3	3	7 ^c	1	6 ^d	6 ^d	2 ^d	5 ^e	9 ^f	0
1988	(1)	(0)	(0)	(1)	(4)	(2)	(0)	(2)	(2)	(0)
Total	83	33	38	17	59	44	27	74	48	21

a, DSC on PET textured yarn; b, Fiberproofing with halide; c, Research on carbonization of PAN; d, Heatproof fiber; e, f, Fireproofing; g, Graphite (including FRP); h, Polyvinylalcohol, phenol etc.

2. DSCを中心とした進歩

2.1 ガラス転移点の決定²⁾

セルロース誘導体、とくにセルロースアセテート(CA)の相転移現象についてはDSC, DTA, デリタメトリーなどを用い研究されたが、分子量や置換度、及びそれらの分布を十分に特性化した試料を用いた系統的研究は少なかった。そのため全置換度(《F》)がほぼ等しいCAでも、ガラス転移点 T_g 、結晶化温度 T_c 、融点 T_m の値が報告によって異なっている場合が多い。しかも、《F》<2のCAでは T_g すら見出されていない。最近、上出らが提

唱した連続溶解分別法(SSF)を、CA溶液に適用することによって、分子量分布幅が比較的狭い(重量平均分子量 M_w /数平均分子量 $M_n \sim 1.3$)CAの調製が可能になった。さらに、高分解能NMRデータの解析技術の進歩によって、1個のピラノーズ環内のO-アセチル基の分布まで決定できるようになった。著者らは、SSF法で分別して得られた《F》が0.49~2.92のCAの T_g , T_m , T_c をDSCで、また分解開始温度 T_d をTG法で決め、同時に、X線法で確認した。

Fig. 3にCA(《F》=2.92)のDSC曲線を示す。広い分子量範囲にわたって440~480 Kに T_g 、その約30°C

Table 3 Number of literature of thermal analysis on fibers — classification by method

Year	DSC	TGA	DTA	DMT etc.	Total
1977	14	10	5	1	30
1978	7	10	3	2	22
1979	7	13	3	2	25
1980	12	9	5	3	29
1981	15	14	6	5	40
1982	9	17	17	4	46
1983	11	26	11	4	50
1984	9	23	10	8	50
1985	16	21	8	5	50
1986	6	14	9	10	39
1987	11	17	7	10	45
1988	(3)	(5)	(2)	(2)	(12)
Total	120	179	86	56	438

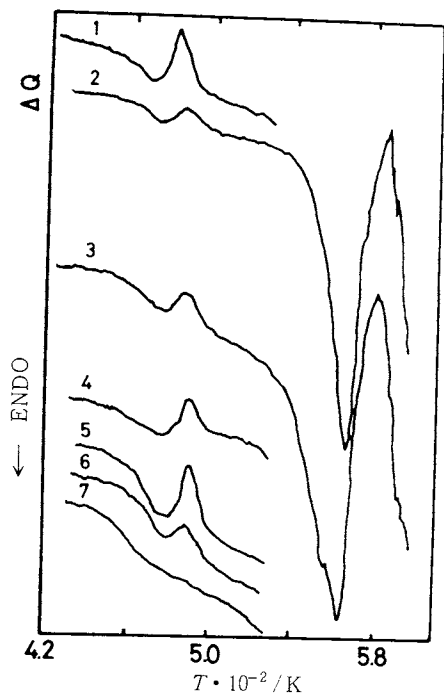


Fig. 3 DSC curves of CA ($\langle\langle F \rangle\rangle = 2.92$) fractions (1-6) and a whole polymer (7)²⁾. 1, viscosity-average molecular weight $M_v = 4.7 \times 10^4$; 2, 1.97×10^5 ; 3, 2.22×10^5 ; 4, 3.59×10^5 ; 5, 4.56×10^5 ; 6, 5.83×10^5 ; 7, weight-average molecular weight $M_w = 2.35 \times 10^5$.

高温側に分別物(図中1~6)のみ T_c , さらに高温では融解, 続いて分解がおこる。 T_g と T_c が比較的近いのは, いわゆる“cold crystallization”が起こっているためである。 $\langle F \rangle$ が小さくなると(Fig. 4, CA (0.49)の例) T_g のみが観測される。

Fig. 5にCA分別物のDSC, 及びTGで決めた T_g, T_m ,

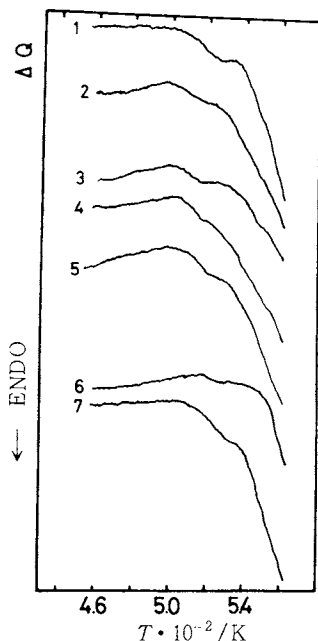


Fig. 4 DSC curves of CA ($\langle\langle F \rangle\rangle = 0.49$) fractions (1-6) and a whole polymer (7)²⁾. Attached numbers have the same meanings in Fig. 3.

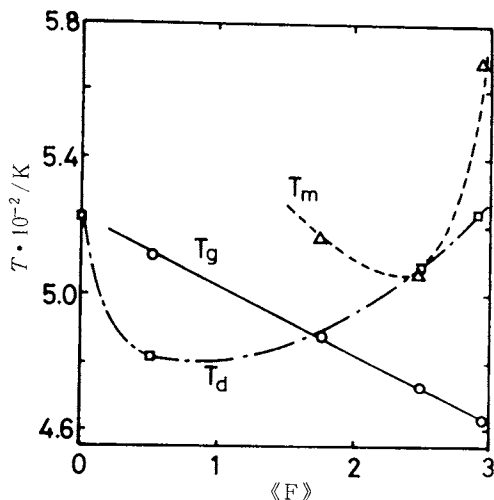


Fig. 5 $\langle\langle F \rangle\rangle$ dependence of T_g (\circ), T_m (Δ), T_d (\square) for CA²⁾.

T_g , T_d などと《F》の関係を示す。 T_g が《F》の減少によって増加するのは、CA非晶内の分子間、分子内水素結合 (cell-OH...H-cell') が低置換体ほど多いためである。 T_g は《F》と次の関係にある。

$$T_g = 523 - 20.3 \langle F \rangle \quad (\text{K}) \quad (1)$$

セルロースアセテート繊維としては最も工業的生産量の多いCDAの融点が一番低いのは興味深い。セルロース(《F》=0)と三酢酸セルロース(《F》=3)は最も耐熱性に優れている。特にセルロースでは、ガラス転位と熱分解が同じ温度でおこる。

2.2 高分子-低分子化合物間相互作用

繊維の中でも、セルロース(誘導体を含む)やナイロンのような親水性高分子からなる繊維は、水分率によって物性が大幅に変化する。親水性高分子と水の相互作用は、畠山ら³⁾によってDSC, DTA, TGを用いて研究され、高分子と強く相互作用する水(束縛水)の分率の定量化まで可能になった。ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中の水の挙動をDSCで測定すると(Fig.6), 水分率0.11%以上では230 K付近に結晶化ピークが現れ(ピーク11), 水分率0.26%を越えると更に新しいピーク(ピーク1)が250~255 Kに出てくる。ピーク1は自由水の、ピーク11は束縛水の結晶化に対応する。TGでも昇温によって水の蒸発が2段階でおこり自由水, 束縛水が区別された。

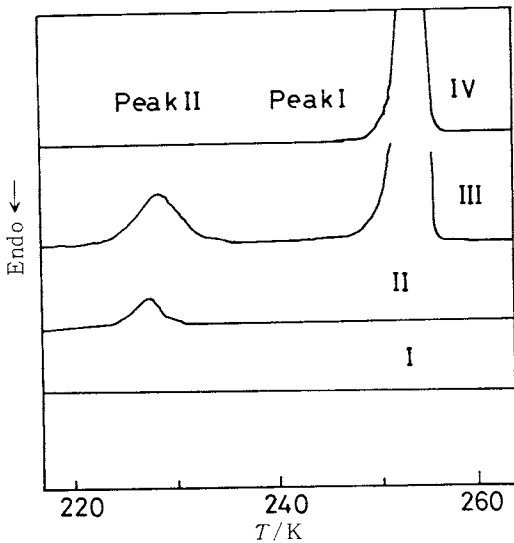


Fig. 6 DSC crystallization curves for water sorbed on poly(4-hydroxystyrene): Curve I, water weight fraction $W_t = 0.079$ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); curve II, 0.107; curve III, 0.263; curve IV, pure water³⁾.

疎水性高分子固体でも、可塑剤としての低分子化合物を共存させて昇温すると、高分子融点の降下が起こる。Fig.7にPET-水(1:0.37, w/w)系のDSC曲線を示す⁴⁾。乾燥時257°Cの T_m が水の影響で約35°C低下する。PAN, およびアクリロニトリル共重合は乾燥状態では融点より分解点の方が高いため、通常融点は観測されないが、非溶媒である水, メタノールを共存させると、150°C付近に融点が見れる(Fig.8)⁵⁾。この場合の T_m は、高分子にたいする低分子化合物の体積分率 v_1 が大きいほど低く(Fig.9), 水, 水/メタノール, メタノールの場合を比較すると、50%メタノール水溶液を用いた時の融点降下が一番大きい。 T_m と v_1 の理論的關係はFloryによって最初に導かれたが⁶⁾, 共重合PANの1

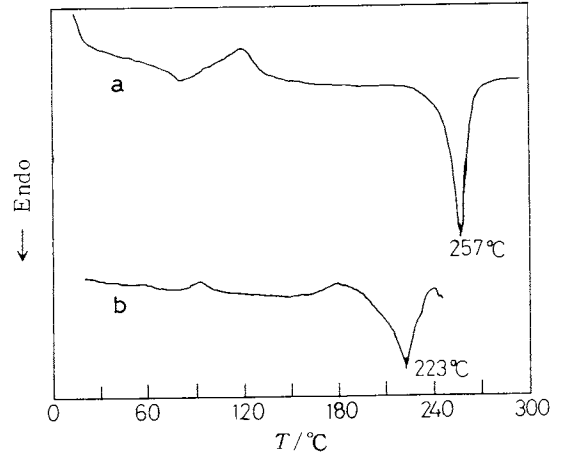


Fig. 7 DSC curves of as-spun PET fiber. a, dry PET; b, PET-water (1:0.37, w/w)⁴⁾.

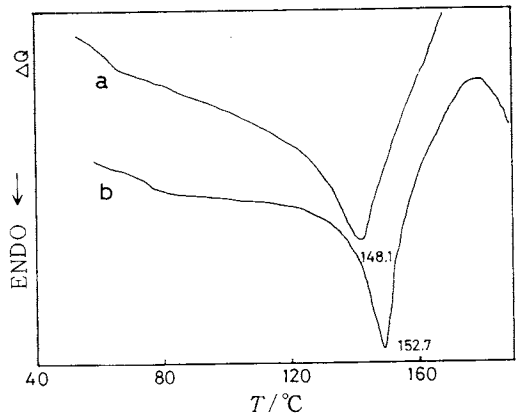


Fig. 8 DSC curves of methylacrylate acrylonitrile polymer (MA/AN copolymer)-methanol (1:1, w/w) (a) and -water (1:1, w/w) (b)⁵⁾.

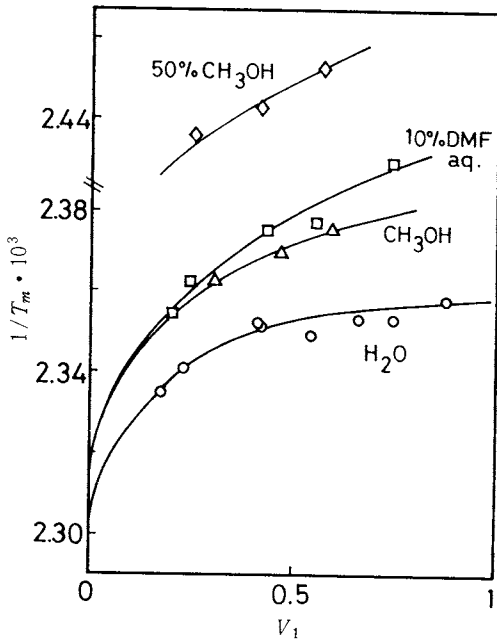


Fig. 9 Relationship between $1/T_m$ and volume fraction V_1 of MA/AN copolymer for MA/AN copolymer-low molecular weight compound systems⁶⁾.

$1/T_m$ と v_1 の関係はどの可塑剤の場合も、高分子-低分子化合物間相互作用変数に濃度依存性を考慮しなければ Flory の理論では説明できない。

10年ほど前から、結晶性高分子のゲルが注目されてきた。多くの場合、高分子溶液はゲル化過程において結晶化が起るため発熱する。ナイロン66-メタノール/塩化カルシウム系ゲルを DSC 内で昇温すると、ゲルの融解に基づく吸熱が観測された (sol-gel 転移) (Fig. 10)⁷⁾。この転移ともなる融解エンタルピーは、N66 の分子量や溶媒組成によって系統的に変化する。上出らは、セルロースでもその分子内水素結合を切断すれば苛性ソーダ水溶液に溶解することを見いだした⁸⁾。9% 苛性ソーダ水溶液を溶媒とすると、高分子濃度が 1% 以上であれば 0~50°C の温度範囲で昇温、降温によってゲル化する⁹⁾。昇温時のゲル化過程では N66 同様発熱するが、その量は合成高分子溶液に比較して少なく、ゲル構造の違いを示唆している。

立体規則性 PAN の重合法の一つに低温において生成したアクリルニトリル (AN) - 尿素包接化合物に γ 線を照射する方法がある。この AN - 尿素包接化合物、及びそれにメルカプタン (BMP) を添加した系の DSC 曲線 (Fig. 11) を解析して包接化合物の融解エンタルピーを求め、これより包接の生成率を決定した¹⁰⁾。AN/尿素包接

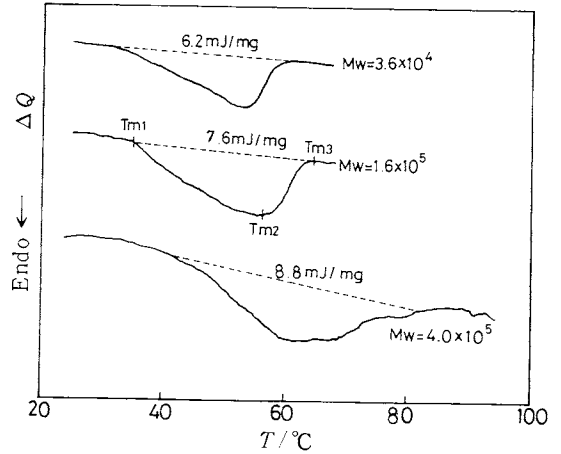


Fig. 10 DSC curves of nylon 66-methanol-CaCl₂ systems⁷⁾.

化合物の融解エンタルピー (ΔH) と低温 (-80°C) におけるエイジング時間の関係 (Fig. 12-a) は、エイジング時間が長い程包接化合物の量が多く、BMF が多い程包接化合物の生成速度が遅いことを示す。なお AN/尿素/BMP 系中の AN の融解エンタルピーは包接化合物の生成に伴い減少する (Fig. 12-b) が、BMP の (ΔH) はエイジング時間に依存しない。すなわち、BMP は包接生成速度を遅延する効果のみを持つ。

2.3 等温結晶化の動的解析

高分子の等温結晶化現象における結晶の生成速度を解析するうえで、DSC は有効な手段である。この方法では、1次結晶化だけを全体から分離、定量化したり、結晶化過程における結晶構造の変化を知ることはできない。上出らは DSC と X 線回折データを比較することによって、ポリエチレン (PE) 融液からの等温結晶化の機構の解明を試みた¹¹⁾。上出らの試作した等温結晶化装置を Fig. 13 に示す。分子量分布の比較的狭い PE 分別物の結晶化過程で現れる (110) 面からの散乱強度から求めた未結晶化分率 a と時間 t の関係 (Fig. 14 (●)) は、DSC で得られる曲線 (○) に類似するが、 $a-t$ の関係から求まる Avrami の指数 n は両法で一致しない (Fig. 15)。DSC 法で得られた n は、 a の減少によって僅かに低下した。これより、PE の結晶化が分別結晶化ではなく、また一次結晶化と同時に 2次結晶化も起こることが解る。PE の等温結晶化過程における結晶構造の変化が X 線 PSPC 法で検出された¹²⁾。Fig. 13 の装置を用いて 160 → 126.5°C に急冷させて得られる PSPC 回折曲線 (Fig. 16) の (110), (200) 面回折ピークは結晶化時間とともに高角度側にシフトし (Fig. 17), 結晶面間隔も変化する。

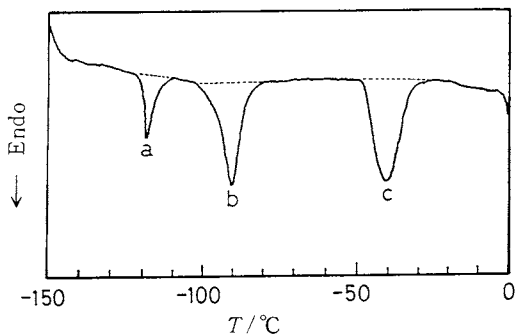


Fig. 11 DSC curve of AN-urea-BMP system, a, melting peak of BMP; b, melting peak of AN; c, melting peak of AN-urea canal complex¹⁰.

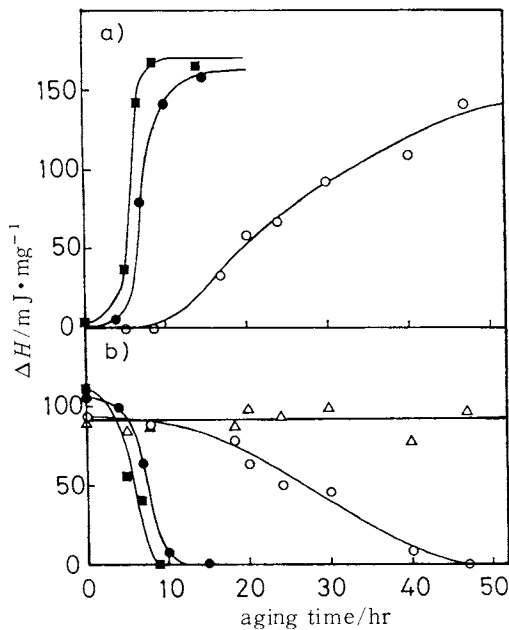


Fig. 12 Aging time dependence of melting enthalpy ΔH of AN/urea complex (a) and AN (\circ , \bullet , \blacksquare) and BMP (\triangle) (b). Mole ratio of AN/BMP/urea system is 1/0.01/3 (\circ , \bullet , \triangle) and 1/0/3 (\blacksquare)¹⁰.

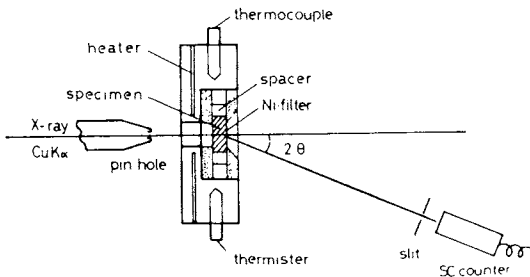


Fig. 13 Geometry of polymer cell unit and X-ray apparatus¹¹.

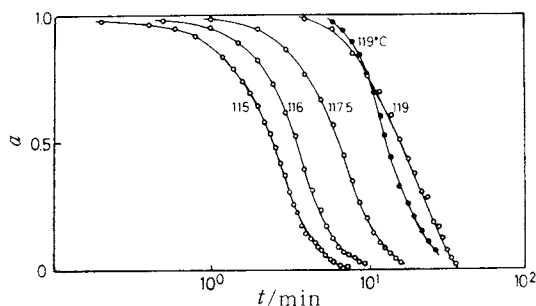


Fig. 14 Isothermal crystallization curves for polyethylene sample ($M_w = 2.14 \times 10^5$) by DSC (\circ) and X-ray diffraction (\bullet). Attached numbers to the curves denote crystallization temperature¹¹.

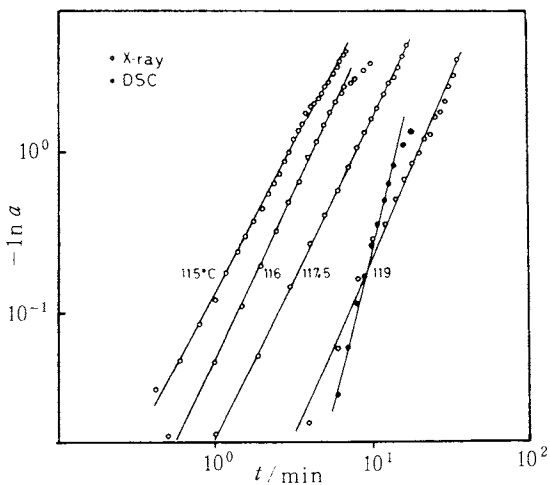


Fig. 15 Avrami plots of polyethylene sample ($M_w = 2.14 \times 10^5$)¹¹.

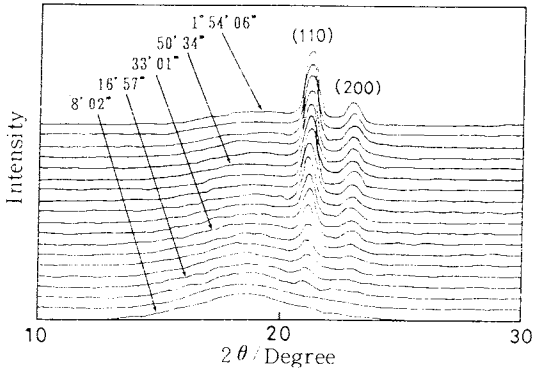


Fig. 16 Diffraction intensity of X-ray detected by PSPC method for polyethylene whole polymer with $M_w = 2.0 \times 10^5$ (12). Crystallization temperature, 126.5°C. Attached numbers to the lines are crystallization time.

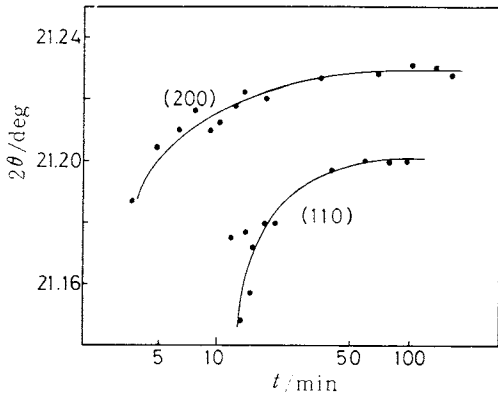


Fig. 17 Crystallization time t dependence of the scattering angle 2θ of the peak (110) and (200) planes of PE crystal¹².

3. $\tan \delta$ を中心とした進歩

3.1 $\tan \delta$ の理論

繊維中の非晶構造は糸条の力学的性質（強伸度、弾性率など）や後加工性（染色性など）を左右する。市販の結晶性繊維の多くは製造時に延伸され、その非晶部内分子鎖は部分配向する。また結晶相界面部の非晶域はtie分子や cilia を含む複雑であり、非晶性無配向高分子にたいして提唱された単純非晶構造モデル¹³⁾をそのまま繊維に適用することはできない。貞鍋—上出¹⁴⁾(MK)は結晶と非結相が混在する系(高柳モデル¹⁵⁾(Fig. 18 a 左))において非晶部が充填密度分布をもつ場合の $\tan \delta$ 理論を提案した。

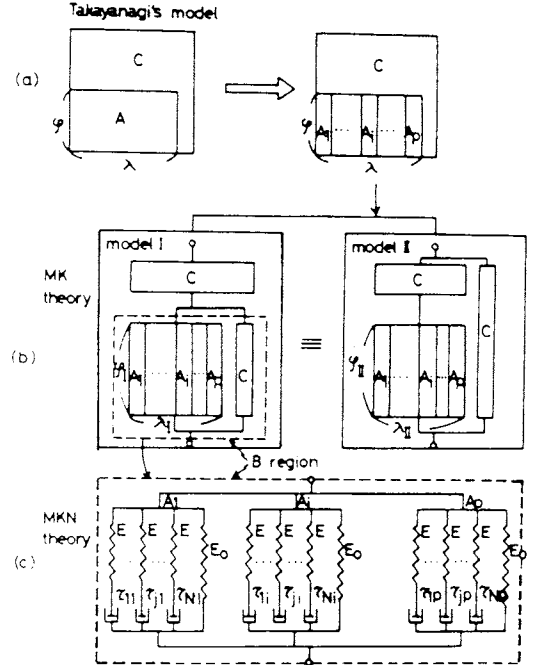


Fig. 18 Illustration of the MK theory compared to Takayanagi's model¹⁴⁾. a, Takayanagi's model and that adopted in the MK theory; b, dynamically equivalent models of models I and II in the MK theory; c, detailed description of the dynamically equivalent model of the B region given by the dashed orthogonal region in Fig. 18 b.

Fig. 18 a において C, A はそれぞれ結晶, 非晶相を示す。ここで非晶とは、例えば $\tan \delta$ —温度 (T) 曲線の主分散 (α_a) に対応する構造をいう。A 相を充填密度の違いによって $A_1 \sim A_p$ に分割し (Fig. 18 a 右), それらを 2 次要素 (second-order element) と呼ぶ。その力学的等価モデルを Fig. 18 b に示す (model I, II)。図中の破線部分 (B 相) は一般化 Maxwell モデルによって表される (Fig. 18 c)。2 次要素 A_i の $\tan \delta$ 値, $\tan \delta_i$ は次のように導かれる。

$$\tan \delta_i = \left\{ \sum_{j=1}^N \omega \tau_{ij} / (1 + \omega^2 \tau_{ij}^2) \right\} / \left\{ \sum_{j=1}^N [\omega^2 \tau_{ij}^2 / (1 + \omega^2 \tau_{ij}^2) + a^{-1}] \right\} \quad (2)$$

ここで、 ω は $\tan \delta$ の測定周波数、 τ_{ij} は、 A_i 相の j 番目 Maxwell 要素の緩和時間で、Rouse-Tobolsky-Aklonis 理論¹⁶⁾によって分子摩擦係数と関係づけられる。 a は

(Maxwellモデルの弾性率 E) / (A_i 相全体の弾性率 E_0)である。B相の $\tan \delta$ 値 ($\tan \delta_B$)は A_i 要素弾性率分率 G_i の和として近似的に

$$\tan \delta_B = \sum_{i=1}^p \tan \delta_i G_i \quad (3)$$

で表される。ある2次要素の充填密度を表すパラメータを n とすると、 n は

$$n = (T_{max}' - T_{max}^0) / (\Delta T_{1/2})_R \quad (4)$$

ここで、 T_{max} は $\tan \delta - T$ 曲線において $\tan \delta$ の極大値 ($\tan \delta_{max}$)に対応する温度、 T_{max} と T_{max}^0 は注目している要素、及び試料全体の T_{max} を示す。 $(\Delta T_{1/2})_R$ は α_a 分散の理論半値幅である。非晶域の弾性率の分布と充填密度分布 $F(n) dn$ の間には

$$F(n) dn = \sum G_i \quad (5)$$

の関係があるから

$$\tan \delta_B = \int_0^{\infty} \tan \delta(n) F(n) dn \quad (6)$$

となる。上式の積分方程式を解くことによって、実験から求められる α_a 分散の活性化エネルギー ΔH_a 、および T_{max} から $F(n)$ を得る。この方法は、高速紡糸PET、再生セルロースの高次構造解析に応用された。

3.2 高速紡糸PETの非晶構造と染色性

Fig.19に紡糸速度 V_s 、1.5 ~ 9 km/minで紡糸したas

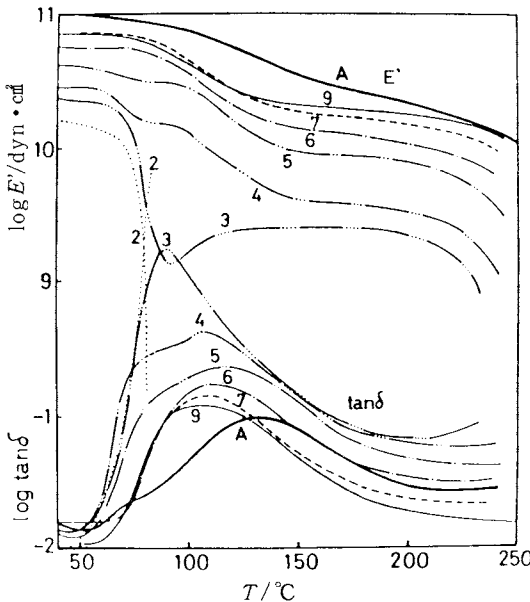


Fig. 19 Temperature dependence of the dynamic modulus E' and $\tan \delta$ of as-spun PET fibers: measuring frequency, 110 Hz¹⁷⁾; the numbers on the curves denote spinning velocity V_s in km/min.

—spun PETの $\tan \delta$ 、貯蔵弾性率 E' 曲線を示す(A は V_s 、1.5 km/minの市販PET)¹⁷⁾。紡糸速度によっては、2つの力学的吸収機構(高温側から、 α_{a1} 、 α_{a2} とする)が存在する。 T_{max} は $V_s = 5$ km/minで最大となる(Fig. 20)。 α_{a1} 、 α_{a2} の ΔH_a はそれぞれ約60, 80 kcal/molで $V_s = 4 \sim 6$ km/minでの主ピークは α_{a1} 分散に、7 ~ 9 km/minの主ピークは α_{a2} 分散にそれぞれ帰属する。紡糸速度が6 ~ 7 km/minで非晶部の高次構造が急激に変化する。なお α_{a2} の ΔH_a が α_{a1} より大きいのは、運動に寄与するethylene glycol unitの数が多いためである。Fig.19の $\tan \delta$ メインピークにMK理論を適用して規格化充填密度関数 $F'(n)$ ($= f_e F(n)$; f_e , 試料全体の弾性率に対する非晶部の弾性率割合)を求めると(Fig. 21)、 V_s の増加によって F' の幅が広くなり、 n の平均値 $\langle n \rangle$

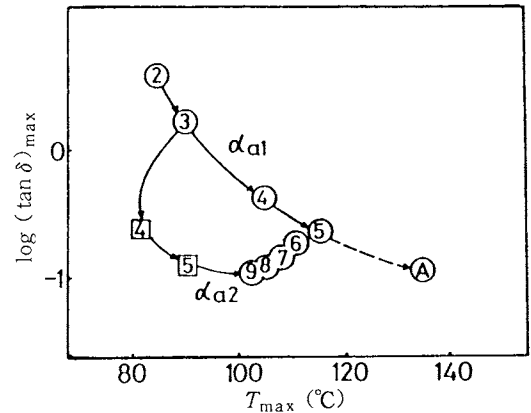


Fig. 20 Change in $\tan \delta_{max}$ and T_{max} with V_s for as-spun PET fibers¹⁷⁾. The numbers denote V_s in km/min. Circle and square denote the peak and shoulder, respectively.

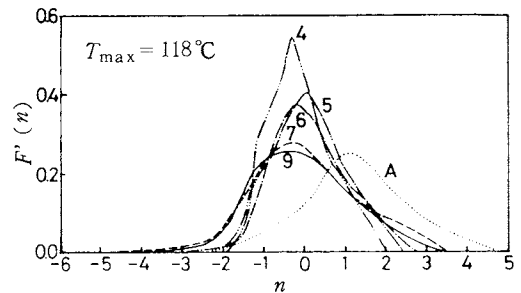


Fig. 21 Effect of V_s on the amorphous packing density distribution curve. The numbers denote V_s in km/min and n was taken zero at $T_{max} = 118^\circ\text{C}$ ¹⁷⁾.

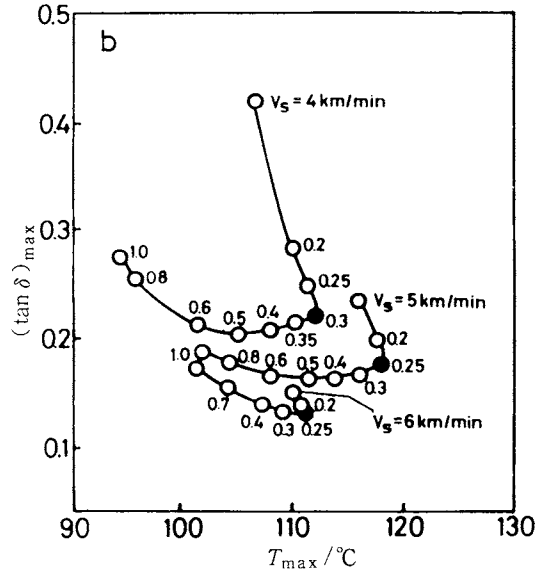
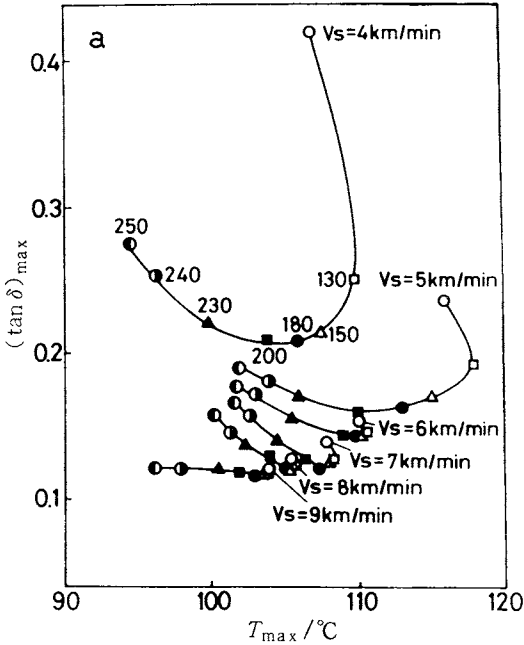


Fig. 22 Effect of T_a (a) and t_a (b) on the relationship between $\tan \delta_{max}$ and T_{max} of annealed as-spun PET fibers¹⁸⁾. Number on curve is T_a (a) in $^{\circ}\text{C}$ and t_a (b).

$$\left(= \int_0^{\infty} n' F'(n') dn \right)$$

も小さくなる。このことから、高速紡糸法を利用して染色性の向上をはかるためには、紡糸速度を5 km/min以上にしなければならないことが、高次構造の立場から説明された。

高速紡糸PET繊維を熱処理とすると(熱処理時間 t_a , 温度 T_a), 高次構造も大幅に変化する¹⁸⁾。Fig.22-a, b に T_a ($t_a = 1\text{s}$), および t_a ($T_a = 250^{\circ}\text{C}$) を変化させたときの $\tan \delta_{max}$ と T_{max} の関係を示す。いずれを変えても, $\tan \delta_{max}$ の極小点 (T_{max} の極大点) が現れる。充填密度分布関数から判断すると, 130°C 以上の熱処理では T_a が高いほど非晶中のルーズな構造が増える。同時に $n > 2$ に対応する高充填部分の分率もわずかながら増加する (Fig.23)。熱処理による高次構造の変化を模式的に Fig.24 に示した。 $V_s = 4 \sim 6\text{ km/min}$ の未処理糸について認められた α_{a1} と α_{a2} の分散 (それぞれに対応する領域を region 1, 2 とした) は, 熱処理によって一つになり, α_{a2} のみが残る。 $V_s > 7\text{ km/min}$ の未処理糸の非晶相は region 2 のみからなるが, 熱処理によってその構造はさらにルーズになる。

市販 PET 用の染料分子はそのサイズを考えると, 結晶

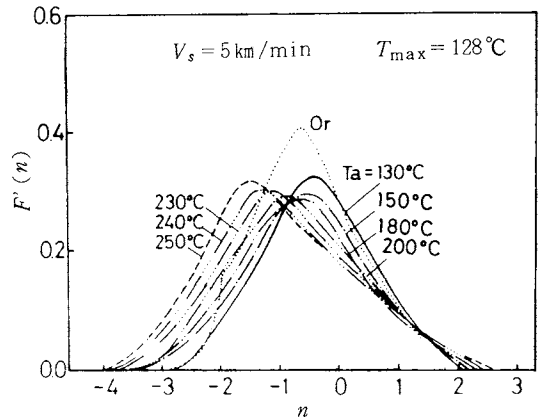


Fig. 23 Effect of T_a on $F'(n)$ of annealed as-spun PET fibers with $V_s = 5.5\text{ km/min}$ for $t_a = 1\text{s}$. Or. denotes untreated as-spun PET¹⁸⁾.

領域には入り得ない。そのため, PET 糸の染色性は非晶構造の充填密度分布によってはほぼ一義的に決まる。染料分子が特定の n (n_0) 以下の非晶領域に入らないと仮定すると, 染着量 W は次の式で表わすことができる¹⁹⁾。

$$W \int_{-\infty}^n k(n) F'(n) dn \quad (7)$$

ここで、 $k(n)$ は一般には n によって変化する係数である。また n_u は、染色時間 t_d 、温度 T_d 、染料分子の種類によって変化する。上出-栗木は、 $V_s=4\sim 8$ km/minの高速紡糸PET繊維を、化学構造の異なる3種の分散染料で t_d 、 T_d を変えて染色し、 W 、 $F'(n)$ の関係を実験的に求めた¹⁸⁾。Fig.25にResolin Blue FGL (RBF) 料で染色して得た W とある仮定値 n_u 以下の非晶分率 $G(n_u)$

($\equiv \int_{-\infty}^{n_u} F'(n) dn$) との関係を示す。どの染色温度に

おいても、 W は $G(n_u)$ に比例する。なお、図において $G=0$ の時 $W=0$ になるときの n_u が試料の真の n_u^0 とする)である。 n_u^0 の t_d 、 T_d 依存性から(Fig. 26)、染料分子はまず非晶域のルーズな部分に拡散し、時間が経過するほど、また染色温度が高いほど、分子鎖の充填密度の高い領域に入り込むことが解る。 W と $G(n_u^0)$ の比例定数 k は V_s 、 t_d 、 T_d に依存せず一定で染料種によって決まる。ただし、 k は染料のサイズとは直接相関がなく、PET分子との水素結合性の違いを反映する。これらの実験結果をもとにPET系が分散染料によって染まって行く様子を模式的に示すと(Fig.27)、染色を開始して時間 t_1 、 t_2 の間には $n_u^0(t_1)$ と $n_u^0(t_2)$ の充填密度を持つ非晶部分のみが染色され、既に染まった $n_u < n_u^0(t_1)$ の部分への染料のさらに付加的な染色は起こらない。 $t_d \rightarrow \infty$ にしても n_u のある値($n_u^0(\infty)$)以上の非晶部分、及び結晶部分は染色されない。以上のようにPETの高速紡糸、及び熱処理は $n_u^0(\infty)$ 以下の領域分率を増やす効果がある。これらの知見から、上出らは紡糸、熱処理条件を適当に選択することによって95°Cでも市販の染料でPETを染めることに成功した(常圧可染PET)²⁰⁾。

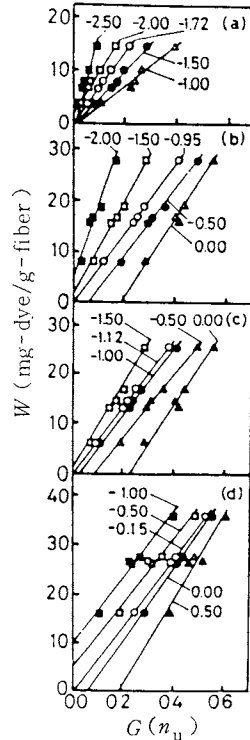


Fig. 25 Plot of W of RBF vs. $G(n_u)^{13}$. a, $T_d = 90^\circ\text{C}$, $T_d = 360$ min; b, 100, 360; c, 110, 240; d, 130, 120. Numbers on curves mean the assumed n_u values.

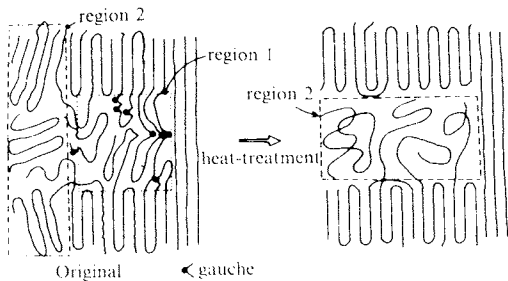


Fig. 24 Schematic representation of supermolecular structure of PET fibers. a, untreated as-spun PET fiber; b, annealed as-spun PET¹⁸⁾.

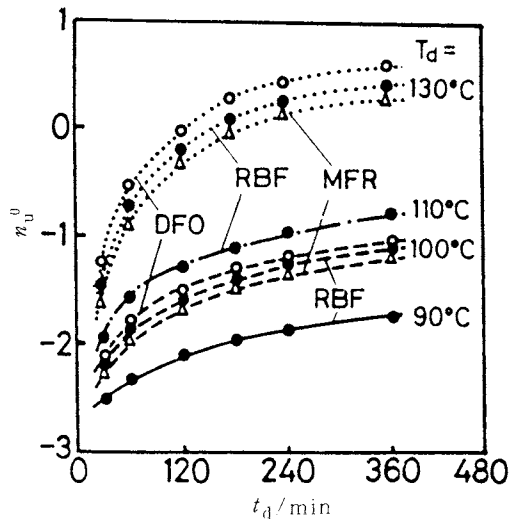


Fig. 26 Change in n_u^0 with t_d ¹⁹⁾: Full line, $T_d = 90^\circ\text{C}$; broken line, 100; chain line, 110; dotted line, 130; \circ , Diacelliton Fast Orange GL(DFO); \bullet , Resolin Blue FBL (RBF); \triangle , Miketon Fast Red R (MFR).

3.3 セルロースの非晶構造²¹⁾

セルロースの非晶構造はPETよりさらに複雑である。セルロース-銅アンモニア溶液から再生して得たセルロース繊維の $\tan \delta - T$ 曲線 (Fig. 28) は3つのピーク (高温側から、 α_1 、 α_2 、 α_{H_2O} とする) と1つの肩 (α_{sh}) を示す。 α_{H_2O} のピーク値は試料中の水分率と強い相関があり、ポリマーと水分子が強く相互作用し、協同的に運動することに起因する。 α_2 分散は ΔH_a が異なる2つの分散、 $\alpha_{2,1}$ 、 $\alpha_{2,2}$ からなる。これらのことからセルロースの非晶域には分子間、分子内相互作用の異なる4種の構造が存在することが判明した。

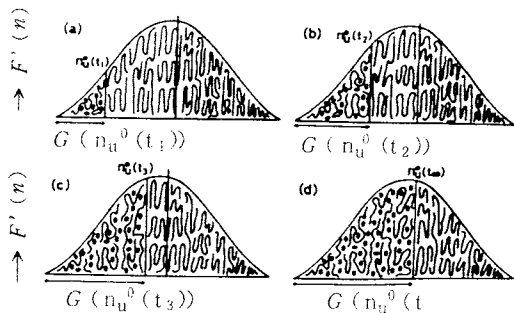


Fig. 27 Schematic representation of dyeing phenomena of amorphous region. Black circles indicate dye molecules¹⁹⁾.

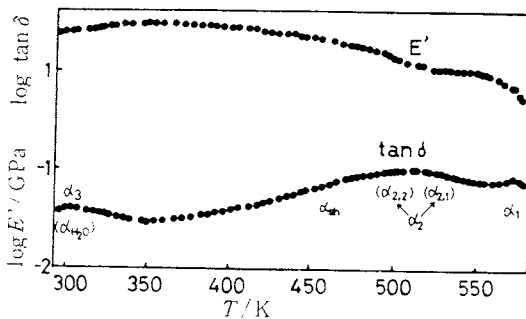


Fig. 28 Temperature dependence of $\tan \delta$ and E' for regenerated cellulose fiber²¹⁾.

4. おわりに

熱分析のより一層の高度な利用を望むとき、測定、および解析理論の不十分さと、機械的精度、速度の限界につきあたる。熔融高分子の等温結晶化の解析に DSC を用いる研究は20年前から行われて来たが、このときの構造発現のタイムスケールは分のオーダーであり、結晶化

速度の測定は十分可能であった。しかし、高分子溶液系からの相分離による構造発現は $1 \mu s$ のスケールであり、条件によっては温度を $1 \times 10^{-3} K$ 変化させただけでも溶液構造は著しく変化する²²⁾。このような系の熱分析は現在まだ可能である。今後の熱解析技術の進歩を強く望んで止まない。

文 献

- 1) 上出健二, 日織機誌 **37**, 1 (1984).
- 2) K. Kamide, M. Saito, *Polym. J.* **17**, 919 (1985). References cited therein.
- 3) T. Hatakeyama, K. Nakamura, H. Hatakeyama, *Thermo. Chimi. Acta* **123**, 153 (1988).
- 4) 上出健二, 栗木登美男, 未発表結果.
- 5) 上出健二, 梶田修司, 未発表結果.
- 6) P.J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithca. New York, 1953, pp568.
- 7) 上出健二, 服部真貴子, 斎藤政利, 未発表結果.
- 8) K. Kamide, K. Okajima, T. Matsui, K. Kowsaka, *Polym. J.* **16**, 85 (1984).
- 9) 上出健二, 斎藤政利, 安田勝成, 未発表結果.
- 10) 山崎 斉, 未発表結果.
- 11) 上出健二, 香川健二, 貞鍋征一, 熱測定 **4**, 7 (1977).
- 12) 上出健二, 伊藤勇次, 斎藤政利, 未発表結果.
- 13) G.S.Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.* **B6**, 451 (1972), *ibid*, 465 (1972). W. Pechhold, *et al.*, *Kolloid-Z.u.Z, Polymer* **251**, 818 (1973).
- 14) S. Manabe, K. Kamide, *Polym. J.* **16**, 375 (1984).
- 15) M. Takayanagi, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.* **23**, 41 (1963).
- 16) R.E. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953). A.V. Tobolsky, J.J. Aklonis, *J. Phys. Chem.* **68**, 1970 (1964).
- 17) K. Kamide, S. Manabe, T. Kuriki, *Polym. J.* **18**, 173 (1986).
- 18) K. Kamide, K. Kuriki, S. Manabe, *Polym. J.* **18**, 163 (1986).
- 19) K. Kamide, K. Kuriki, *Polym. J.* **19**, 315 (1987).
- 20) 栗木登美男, 上出健二, 特開 昭58-136821, K. Kuriki, S. Manabe, USP, 4,426,516, ほか 44 件.
- 21) S. Manabe, M. Iwata, K. Kamide, *Polym. J.* **18**, 1 (1986).
- 22) K. Kamide, "Thermodynamics of phase Equilibria and Critical Phenomena of Multi-component Polymer Solutions", Chap. 6, Elsevier, 近刊.