(昭和31年12月17日受理)

ポリビニルアルコール繊維の延伸率と収縮挙動について

繊維工業試験所 古 矢 宏

ON THE DRAW RATIO AND THE SHRINKING BEHAVIOUR OF
POLYVINYL ALCOHOL FIBERS

By Hiroshi Furuya

(The Textile Research Institute of Japanese Government, Yokohama, Japan.)

Isotropic polyvinyl alcohol filaments were stretched to various degrees in different media. For the stretched filaments, the tensile strength and elongation were measured in both wet and dry states.

Shrinkage was also observed in gradually heated water.

The changes of filament length at the softening point and at the solubility point were calculated from the standard length.

This has led to the conclusion that the softening point can be characterized as the point at which Young's modulus becomes very low.

Since the filament length at solubility point corresponds to the length at the effective draw, some frame-work structure must be considered in the inner part of the filament.

The shape of shrinkage curves can be interpreted qualitatively considering the distribution of secondary bond strength.

(Received. 17. 12. 1956)

1. 緒 言

繊維は延伸によって分子あるいは結晶が繊維軸方向に配列する。この結果伸度は減少し強度は上昇する。ここで延伸の効果を観察するにあたっては、繊維の履歴を明らかにしておくことが重要である。たとえば切断強度を比較する場合において、無歪状態の繊維のデニールあたり切断荷重すなわち通常の切断強度で表示したのでは真の延伸効果を記述するには不適當で、この場合はむしろ強力あるいは切断時デニールあたりの荷重であらわすのが比較のためには便利である。

伸度、収縮率を考えるにあたっては各延伸後の状態を標準にして表示したのでは、延伸によって受けた変化そのものを直接比較するには不適當である。延伸過程に受けた変化を追跡するためには、延伸処理を受ける以前の繊維単位長あたりの伸度あるいは収縮率をもって表示することが望ましい。この実際的な意義は特に後述の軟化温度、溶解温度域の繊維の特異な挙動を考える時に明らかになる。

2. 実 験

(A) 延伸方式と有効延伸率

原繊維はできるだけ緊張のかからない状態で紡糸したものを凝固浴塩類のついたまま風乾し更に100°Cで長時間加熱乾燥した。

この試料は膨潤によって糸長が増大し末延伸繊維として用いるものに適している。先に述べたような表示をするためには、種々の延伸操作によって増加した繊維長が延伸前に比較してどの程度の倍率に延伸されたかを明らかにしておく必要がある。

このために延伸浴ならびに延伸率を異にする条件下の有効延伸率を求めておく。繊維は所定の延伸浴で延伸後そのまま10分間置きそれから負荷を取除く。延伸率とは延伸機で実際にあたえた延伸倍数である。この倍率まで伸した繊維は除重後CaCl₂を入れたデシケーター中におく。時間の経過に従って糸長を減少する。糸長が安定した時の倍率を有効延伸率として表示した。

延伸浴条件；

A：流動パラフィン浴 80°C

B： " 120°C

C：Na₂SO₄, ZnSO₄ 混合水溶液 80°C

D：水中に1時間浸漬の後延伸し、Cの塩浴(25°C)で固定

E： " " (80°C)

なお熱処理フォルマル化はおおのの有効延伸率に対応する糸長に固定して行った。

それぞれの延伸浴についての延伸率と有効延伸率の関係を第1表、第1図に示す。両者の間にはほぼ直線関係が成立する。

Table 1 Effective draw ratio in various medium

draw ratio sample	2	3	4	5	6
A	1.63	—	3.13	—	4.75
B	1.83	2.50	3.60	—	5.35
C	—	2.66	3.45	4.35	5.20
D	1.62	2.50	3.33	3.95	4.80
E	1.86	2.86	3.80	4.65	5.50

Fig. 1

(B) 膨潤延伸による力学的性質の変化

延伸処理の効果を観察する最も簡単な目安として膨潤延伸試料 D について乾湿両状態における切断強伸度の測定を試みた。(第2図)

Fig. 2 Effect of stretch on tensile strength and elongation.

延伸率の増大に従って強力は増大し伸度は低下する。今伸度を延伸前の単位繊維長に対する伸度（仮りに換算伸度と呼ぶ）に換算するとこの値は延伸率の増加に従って増大する。すなわち膨潤延伸によって内部構造にかなりの変化が起っていることが容易に想像され、水中での膨潤延伸によっても結晶化ないしは新しい結合が生成していると考えられる（ただし延伸率1すなわち未延伸繊維は膨潤処理を受けていない）。

(C) 水中収縮率の測定

測定は第3図の如く二重壁にした硝子管中に繊維を

Fig. 3 Apparatus for shrinkage measurement.

A, thermometer B, sample
C, heater D, cathetometer

保持し、他端に細い銅線を吊し繊維を垂直に保つ。負荷は単繊維当り 1.5mg である。水浴の温度上昇速度は $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度に調節した。測定中屢々試料あるいは負荷として使用する銅線表面に気泡が付着し測定に正確を来すのでこの点特に注意する必要がある。

温度上昇に従って始め繊維は収縮を起しある温度域を過ぎると伸長を開始する（この転移温度を水中軟化点と呼ぶ）これらのうち未熱処理繊維についての測定

Fig. 4 Stretching bath A

Fig. 5 Stretching bath D

Fig. 6(a) Stretching bath C

Fig. 6(b) After swelling treatment

Fig. 7 Shrinkage elongation character

結果を第 4.5.6. 図に示す。ただし第 6 図 (b) の A は C 浴で延伸後糸長を固定し常温の水中で膨潤処理した場合、B は固定せず処理したものである。収縮率は水浸前の乾燥時における糸長に対する水中の糸長の百分率であらわした。いま前述の有効延伸率を S_t 、収

縮曲線における最高収縮率の時の収縮率を S_h , 溶解切断時の収縮率を $[S_h]_c$ とすると, 延伸前の原糸長に対する最高収縮時伸長倍数 X , および切断時の総伸長倍数 Y はそれぞれ次式で与えられる。

$$X = S_t(1 - S_h \times 10^{-2})$$

$$Y = S_t(1 - [S_h]_c \times 10^{-2})$$

これらの計算結果を第7図に総括した。第7図C'は第6図(b)と同一試料に関する測定結果を示したもので他の場合と同様に X および Y は未処理繊維を標準に算出した値である。最高収縮率は水で膨潤処理した後の風乾糸長を基準に計算した値である。

次に熱処理, フォルマル化した試料について前と同様な方法で収縮率を測定した。熱処理は 180°C , 220°C の各温度で行った。一例を第8図, 第9図に示した。熱処理によって収縮率曲線の形は著しい変化を受ける。更にこれをフォルマル化すれば, その様子は全く変化し 180°C 熱処理試料をフォルマル化すれば軟化温度はあらわれない。

3. 実験結果の考察

3-a 延伸率と有効延伸率

延伸条件として5種の媒体中で1ないし6倍の範囲で延伸率と有効延伸率の間の関係を調べた。第1図に見られるように総ての場合, 延伸率と有効延伸率の間にはほぼ直線関係が成立する。乾熱延伸に比して湿熱延伸の方が永久変形は大であり, 特に水中延伸の場合はこれが顕著である。永久変形の一部は糸状分子の配向以外に, 延伸時に起る結合の部分崩壊, マクロ流動などに基づくものと考えられる。実際に第7図の X 値すなわち未延伸繊維に対する最高収縮時における伸長率を見ると, これらの値も延伸率とともに増大する傾向を示している。この測定が温水中でかつ微小荷重下で行われていることを考えると, S_h の値は真の意味

Fig. 8 Shrinkage curve of thermotreated filament (180°C treated) stretching bath C

Fig. 9 Shrinkage curve of thermotreated filament 220°C treated stretching bath C

Fig. 10 Shrinkage curve of formorized filament thermotreated at 180°C

の最高収縮率と見なされる。 X の値の大小は延伸時のマクロ流動の尺度となし得る。

3-b 水中軟化点

フォルマル化した繊維以外は総て収縮率曲線に極大値が表われる。

繊維が水中で膨潤し分子部分の運動性が活発となると形態因子によって糸状分子は屈曲し繊維は収縮する。温度上昇に従って次第に結合の緩和が起り, この傾向は顕著となるが, ある温度域に到達するといままでとは逆に繊維長が増大する。この転移温度が水中軟化点である。収縮曲線を見ると明らかなように, この温度域における糸長は乾燥時の糸長より著しく小さく, 伸長を始めるためには未だ巨大分子間相互の迂りを必要としない。また第7図の Y 値とその時の S_t を参照すると両者はほぼ等しい。すなわち溶解切断時における伸長度に相当する糸長は有効延伸率に相当する糸長に等しいことがわかる。更にまた未延伸繊維では軟化点はあらわれない。これらの事実を考慮に入れると軟化温度においてはマクロ流動よりはむしろ結び目の結合緩和による弾性率の急激な低下が起り, 微小荷重によって伸長が開始するものと考えられる。

3-c 軟化温度と溶解温度

溶解切断する温度付近の収縮伸長変化を観察すると, 未熱処理繊維においては水中軟化点を経ってから伸長を

開始し切断点付近で伸びが一時停止し透明化して溶解が起るのが比較的に明瞭に観察しうる。

図示したように未熟処理繊維においても溶解切断温度はかなり高い。しかしながら繊維束をこの温度まで徐々に加熱する場合繊維相互の膠着はこれよりも低温で起る。すなわち一般に膠着温度は溶解切断の温度よりもやや低く、軟化温度と溶解温度の中間にある。

処 理 条 件	軟化点 °C	膠着温度 °C	溶解温度 °C
原繊維	—	63	82
80°Cパラフィン浴 2 倍延伸	46	55~60	81
80°Cパラフィン浴 3 倍延伸	50	55~60	83
水中延伸塩溶液(25°C)	64	64~66	82
固定 6 倍延伸 塩類溶液(80°C) 4 倍延伸	63	63~66	76

一部の試料について行った結果を上に示したが、これと軟化点付近の繊維の挙動を考えると、膠着温度付近で繊維は事実上、部分的な溶解を始めていると思われる。膠着温度の測定はかなりの誤差が含まれるので厳密な値は不明であるが軟化点とは明らかに区別される。膠着温度と溶解温度の間では変化は急激である。

3-d 収縮率曲線の温度勾配

収縮率曲線の温度勾配は熱処理前後において著しく異なった傾向を示している。未熟処理繊維では一般に常温の水中に浸漬した時に大部分の収縮が起ってしまうのに対して熱処理した繊維ではかなり高温域で初めて収縮が認められる。収縮の可否は延伸後における糸状分子相互の結合の安定性に依存するもので、分子相互の結合が緩和されれば隣接領域の分子部分が熱運動領域を拡大することによって収縮が起る。媒体温度の上昇によって次第に強い結合の緩和が起り従って収縮率も増大する。従って収縮率の温度変化は分子間に作用する結合の強度分布に関係を持つ。熱処理繊維で

は収縮は高温で急激に起り比較的強い結合が主要部分を占めているのに対して、未熟処理繊維では常温で緩和されるような弱い結合が支配的である。延伸浴の条件によっても結合分布はかなり相異している。もちろん如何なる結合の緩和も同じで収縮率をもたらすのではないから定性的な目安となるに過ぎない。実際に繊維の種々の力学的性能を特徴づけるのは無定形部分の結合分布であり、膨潤性、吸着能もまたこれが主要な因子となる。

3-e 延伸後の膨潤処理による変化

第6図ならびに第7図C'を見るとかなり特徴ある変化が認められる。まず自由な状態で膨潤処理したものに対して、固定処理したものは軟化温度、溶解温度ともに高くまた収縮率の温度勾配は著るしく大きくなっている。最高収縮率を比較すると第6図のA試料は未膨潤処理試料と大差ないが常温付近の収縮率は明らかな相異を示す。

以上の事実にかかわらずYの値は第6図の後処理条件の異なる3試料の間ではほとんど差異がない。これは溶解切断時の糸長が有効延伸率とかなり密接な関係を持っていることを意味する。すなわち延伸処理の際に受けた履歴がこの糸長になんらかの骨格組織を与えていると解釈できる。これらの事実もまた軟化温度におけるマクロ流動の可能性を否定する。上記の溶解切断時糸長の特別な対応は繊維が延伸の後に熱処理などを受けていない場合に成立つものであり、熱処理、あるいはフォルマール化処理を行った場合には別の挙動を示す。

文 献

- 1) 古矢, 上田; 繊維工業試験所彙報, 37, No. 31, (1954)

昭和31年秋期研究発表会要旨頒布について

昨年10月27日, 28日名古屋において開催した本学会単独の研究発表会の要旨が残っておりますから希望者は本学会宛お申込下さい。送料共1部170円でお頒ちいたします。