(昭和34年11月20日受理)

低温重合PVCの延伸(その1)

呉羽化成株式会社 朝比奈光雄・伊藤順夫
東京研究所

(その2) 特に延伸初期過程について

朝比奈光雄・安藤昭夫

DRAWING OF POLY (VINYL CHLORIDE) POLYMERIZED AT LOW TEMPERATURE (PART 1)

By Mitsuo Asahina and Yorio Ito

(Kureha Kasei Co. Ltd., Tokyo Laboratory, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku., Tokyo, Japan)

DRAWING OF POLY (VINYL CHLORIDE) POLYMERIZED AT LOW TEMPERATURE (PART 2)

By Mitsuo Asahina and Akio Ando

(Kureha Kasei Co. Ltd., Tokyo Laboratory, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

(Part. 1) Fiber were prepared from various kinds of polyvinyl chloride (PVC) polymerized at different temperature under various drawing conditions. The following results were obtained from the measurements of the density, the heat shrinkage and the X-ray diffraction in these different kinds of fibers.

- 1) The observation of the relation between the temperature and the degree of extension at break shows the existence of the temperature range where the degree of extension at break becomes very high. This optimum temperature range for extension coincides with the heat treating temperature range which renders the highest density. And as the temperature of polymerization is lower, that optimum temperature range shifts to the higher temperature.
- 2) Within the optimum temperature range for extension the density increases almost linearly with the degree of extension, but below this almost no density increase was observed up to the degree of extension of 400% and it begins to increase when the degree of extension exceeds 400%. At the temperature range higher than this optimum temperature range the increase of the density is observed mainly before the degree of extension reaches 400% and the increase of the density over 400% extension was not remarkable.
- 3) Corresponding to the variation in the density, the dimension of the crystallite determined from the X-ray study increases with the increased degree of extension. And the degree of the increase of the dimension of crystallite is higher in the PVC polymerized at low temperature.

(Part 2) The temperature dependence of the two kinds of polyvinyl chloride (PVC), polymerized at different temperature on the tensile strength, was measured at various extension ratios. At the initial stage of extension, an anomalous range was observed where the entropy as well as the internal energy are increased. With PVC polymerized at lower temperature, this range is observed to be wider and the change of each component of the tension caused by drawing is larger as compared with ordinary PVC.

The density measured at each step corresponds well with the entropy and the internal energy change. The density of the sample decreases by drawing it within the anomalous range and then it

increases abruptly after the anomalous range is surpassed.

Considering the above facts, when PVC is subjected to drawing, the partial break down of the initially existed net work occurs first, and this is succeeded by the recombination and reconstruction of a new net work and thus result into a stable fibre structure. The initially existed net work which has to be broken down at the initial stage of drawing seem to be much dense in PVC sample prepared at lower temperature than in the ordinary PVC. (Received November 20, 1959)

低温重合 PVC の延伸 (その1)

1. 緒 言

低温重合によつて得られたポリ塩化ビニル (PVC) の繊維は普通の PVC 繊維に比して種々な特長を持つており、特に加熱収縮率の少い点で普通 PVC 繊維に優越することは既に知られている¹⁾。

それはもちろん、原料となる低温重合 PVC の持つ本質的な特性に起因することはいふまでもない。しかし繊維の性質はその製造工程における種々な条件、特に延伸および熱処理条件によつて大きく左右され、単純に原料高分子の性質のみによつて規定されるものでないことはもちろんである。従来 PVC 繊維の延伸、熱処理などに関しては E.H. Miiller^{2,3)}、吉岡⁴⁾、井本⁵⁾、生駒⁶⁾ らによつて多くの研究が成されており、その過程における種々な現象が観察されている。低温重合 PVC が普通の PVC に比して、分子鎖の規則性がよく⁷⁻⁹⁾、剛直な性格を有し¹⁰⁾、結晶性がよい¹¹⁾などのことは既に報告されていることであるが、そのような本質的な特性に起因して、低温重合 PVC 繊維の延伸過程においては種々特異な現象が観察される。本報では重合温度のそれぞれ異なる3種の PVC について、繊維の延伸過程における二、三の現象を比較観察し、低温重合 PVC の特異性を明らかにしたいと思う。

2. 実験について

a) 試 料

この実験を通じて使用した重合物を第1表に示す。これらの試料はいずれも7% (重量) のシクロヘキサノン溶液とし第1図の装置を用いて、メタノール

第1表 実験に使用した試料

試料名	重合温度	重合度 P_v
S-3	55°C	1,300
XF-13	5 "	1,250
XF-4	-30 "	1,350

Fig. 1. Spinning apparatus
A: Solution B: Hot water
C: Coagulation bath D: Motor
E: Bobbin

:水=1:1の混合凝固浴中に紡出した。紡糸液の温度および凝固浴の温度は多くの場合室温としたが、室温で急速にゲルする如き場合には、紡糸液貯槽部を温水で加温することによつてゲル化を防いだ。なるべく無配向の試料を得るために、浴中では糸が常にたるんでいるように注意して捲取つた。捲取られた糸はボビンから外して風乾し、大部分の溶剤が蒸発し去つた後、二硫化炭素に一昼夜以上浸せきして残つた溶剤を置換し、後減圧下で定量になるまで乾燥した。

b) 延 伸

このようにして作つた略500dの未延伸糸は所定温度のグリセリン浴中で、所定の倍率に延伸した。この場合の延伸速度はすべて200%/秒とした。また未延伸糸の高温における引張り特性を調べたが、その場合は加熱装置を付した引張り試験機を使用し、グリセリン浴中で伸長し伸長過程の応力-歪関係を抵抗線歪計によつて記録した。この場合、試長を1cmにとり、伸長速度を40cm/分とした。

c) 密 度

四塩化炭素-ノルマルヘプタン系の密度勾配管法により、30°Cの値を測定した。同一系による浮沈法も試みたが、試料間の僅かな差を相対的に比較するためには、浮沈法は不適當であつた。

d) X線回折

この実験の場合は延伸による微結晶の繊維軸に直角な方向の大きさの変遷を調べることを目的としたので、赤道に沿つた干渉曲線を求め、バックグラウンドを差引いた結晶性干渉の半値幅から定性的に結晶の横方向の大きさの変わり方を調べようとした。PVCのX線繊維図における赤道上の干渉としては、Natta¹²⁾の指数配当に従えば、(200+010), (110), (210), (310)および(410+220)などのほぼ5個の干渉像がみられるが、これらの内強度の比較的強いのは(200+010)と(110)の二個である。この2個の干渉像は互に接近しており、分離して定量することが極めて困難であつたので、(200+010)+(110)を便宜上1つの干渉と見做し、その半値幅を微結晶の横方向の大きさを示す定性的な尺度とした。

3. 実験結果および考察

a) 延伸過程の応力-伸張度関係

第2~4図には前記3種のPVCから紡糸した未延伸

Fig. 2. Elongation-stress relationships at high temperatures ordinary PVC (S-3)

Fig. 3. Elongation-stress relationships at high temperatures PVC polymerized at 5°C (XF-13)

Fig. 4. Elongation-stress relationships at high temperature PVC polymerized at -30°C (XF-4)

繊維の高温における応力-伸長度関係を図示した。

これらの図に見られる如く、延伸温度の比較的低い場合には、著るしく高い初期弾性率を示すと同時に、伸長率がほぼ60~80%に相当する点で明瞭な降伏点を見ることができ、このような場合には、一般に高倍率の延伸に耐えず、比較的低い延伸率のところで切断する。しかし延伸の温度が高くなるにつれて、降伏点は不明瞭となり、初期弾性率も低下するが、それと同時に非常に高倍率の延伸が可能になる。しかしこのような高倍率延伸の可能な温度はある特定な領域に限定され、それ以上の温度では、再び高倍率の延伸に耐えなくなる。延伸温度と、その温度において可能な最高延伸率の関係は第5図に示したが、図に見られる如く、重合温度の低いもの

Fig. 5. Temperature-maximum extension relationships for three PVC samples.

● : S-3, ◐ : XF-13, ○ : XF-4

程、最高の延伸率の得られる温度は高温側に移行し、S-3において100°C付近、XF-13において105~110°C付近、またXF-4の場合は130°C付近とみられる。この温度域は、加熱によつて最高の密度が得られる温度域、すなわち結晶化温度域¹⁰⁾と一致する。故にこれらの温度域は本質的に同一の特性温度域と考えられ、ガラス転移温度をすぎてこの温度域に達すると、いわゆるゴム状高弾性を発現し、外力による鎖状分子の配向は容易となり、同時に結晶化によつて、安定な配向形態をとろうとするために、非常に高倍率の伸長が可能となる。またそれ以上の温度においては、網目点となるべき微結晶の溶融により、分子鎖間の無限のすべりが可能となり、そのために低い伸度で切断すると解釈されている⁹⁾が、かくの如き特性温度と重合温度の間には規則的な関係があり、第6図の如く整理される。

b) 延伸過程における密度変化

井本³⁾はPVC繊維の延伸倍率と、その諸性質(例えば脱塩化水素反応)の活性化熱との間に直線的な関係のあることを述べ、特に密度は100%延伸について、

Fig. 6. Relationship between temperature of polymerization and optimum temperature for drawing

0.001 ずつ増加することから結晶化度と、延伸率の間には直線的な関係があるとした。その実験における延伸温度は、前項で述べた普通 PVC の、いわゆる延伸好適温度付近であるが、延伸温度の異なる場合は、また別の挙動を示すことが考えられる。例えば吉岡¹は延伸率と強度の関係において、延伸率がほぼ 400% のところに変曲点の存在することを示し、その事実から延伸率が 400% 以下のところでは主として分子鎖の配向のみが起こり、それを超えたところから結晶化が起こると述べている。われわれは前記各 PVC 繊維について延伸率と密度の関係を調べたが、その延伸温度を前述のいわゆる延伸好適温度より低い温度、延伸好適温度およびそれより高い温度の 3 種の温度に分類して、延伸率と密度の関係を整理し、第 7~9 図に示す如き結果を得た。

すなわち第 8 図において延伸好適温度付近において延伸した繊維の延伸率と密度の関係を示したが、その関係は重合温度のいかんにかかわらず、直線的な関係となり、その温度では延伸率の増加に従って、結晶化は直線的に進むことが推察される。しかしこのような直線関係の得られる延伸温度域は、極めて狭い領域に限られ、延伸温度が比較的低い場合には延伸率と密度の関係は第 7 図の曲線となり、密度は延伸率がほぼ 400% を超えた頃から急激に増加する。それに反して、延伸温度が延伸好適温度域より高い場合には、第 9 図の曲線となり、延伸率の低い領域における密度変化が著るしい。

かくの如く延伸率と密度の関係は、延伸の温度に応じたその様子を異にし、必ずしも簡単に規定することはできない。しかし延伸によつて密度の上昇することは事実であり、また重合温度の低いものは延伸による密度の変化が大きい。

c) 延伸による微結晶の大きさの変化

Fig. 7. Density-draw ratio relationships
● S-3 drawn at 90°C
○ XF-4 drawn at 120°C

Fig. 8. Density-draw ratio relationships
● S-3 drawn at 100°C
○ XF-4 drawn at 130°C

Fig. 9. Density-draw ratio relationships
● S-3 drawn at 110°C
○ XF-4 drawn at 145°C

Fig. 10. Change of half maximum breadth on drawing
● S-3 ○ XF-4

第10図には赤道上の干渉(200+010)+(110)の赤道にそつた半値幅と延伸倍率の関係を示した。この干渉は接近した3個の干渉像の重なりであり、この半値幅から微結晶の横方向の大きさを定量的に算出することは不可能であるが、一応定性的な尺度とすることは差支えないと考える。図に見られることは、両試料共延伸によつて結晶は大きく成長することであり、また重合温度の低いXF-4は、S-3に比して微結晶が常に大きいことである。更に延伸率の増加による半値幅の変化もXF-4の方が大きく、延伸による密度変化とよく対応する。

d) 熱収縮率

低温重合PVCの繊維が、普通のPVC繊維に比して熱収縮率が著しく少いことは既によく知られた事実であるが、ここでは延伸の条件と熱収縮率の関係について、低温重合PVC繊維と普通PVC繊維を比較する。まず種々延伸率の異なる繊維を160°Cのグリセリン浴中で5分間、自由に収縮せしめ、その原長に対する収縮率を調べた。この温度条件はPVC繊維を著しく着色せしめずに処理し得る最高の温度であり、またこれ以上の温度、あるいはより長時間の熱処理を行なつても、S-3の場合収縮率の変化は殆んどない。第11図にはこの高温収縮率と延伸率の関係を示し、S-3とXF-4についてその様子を比較した。図に見られる如く、延伸率が

Fig. 11. Dependency of shrinkage at high temperatures on draw ratio
S-3 drawn at ● 100°C ■ 130°C
XF-4 drawn at ○ 100°C △ 145°C

300~400%以下の領域では、延伸率の増加に伴つて急激に収縮率を増加することは、両者について同様であるが、延伸率が400%以上になると、S-3では延伸率の上昇につれて収縮率がゆるやかに増加するに対し、XF-4ではそれと全く逆の傾向を示し、延伸率の上昇につれて高温収縮率は直線的に減少する。

延伸率400%以下の領域において、延伸率の増加につれて収縮率の急激に上昇する事実は、延伸によつて当然分子鎖の配向が起こるが、その配向過程はほぼ400%の延伸率で殆んど終結することから^{4,13)}理解し得る。また延伸率が400%を超えると、延伸率の増加に伴つて収縮率の減少する事実は、この領域では延伸による分子鎖の配向は既に終り、内部エネルギーが減少して安定な網目を形成する如き機構、すなわち結晶化のみがこの過程の主要な部分を占めるようになるためと考えられるが、延伸率400%以上においても収縮率の減少が見られないS-3の場合は、延伸による安定な結晶の生成は考えられない。前項では延伸による微結晶の大きさの変わり方について両試料を比較したが、その結果と上記推論とは矛盾しない。

すなわちXF-4においては延伸率が高くなるに従つて、微結晶は平均に大きくなり、高温での処理にも安定なものが多くなる。その結果、延伸率の高いもの程高温収縮率は少くなる。普通のPVC S-3の場合も延伸によつて微結晶は当然安定化されるが、その安定さは160°Cの処理に充分耐えるものではなく、そのために延伸率の増大による高温収縮率の減少は見られない。

4. む す び

以上低温重合PVCの繊維と普通PVC繊維について、その延伸過程における二、三の現象を比較観察した。得られた結果を次に要約する。

1) PVCの伸長温度-切断伸度関係においては、非常に高い切断伸度を示す温度域の存在が見られるが、この延伸好適温度域は、いわゆる結晶化好適温度域と一致し、重合温度の低いもの程高温側に現われる。

2) 延伸が延伸好適温度域で行なわれる場合は、延伸率が大きくなるに従つて殆んど直線的に密度が増大するが、延伸温度が低い場合には、延伸率400%までは殆んど密度変化はなく、400%をすぎて始めて密度が増加し始める。また延伸温度の高い場合には、延伸による密度の増加は延伸率400%以前で殆んど終り、それ以後の変化は大きくない。

3) 密度変化に対応して、X線的な結晶の大きさは延伸によつて大きくなるが、低温重合で得られたPVCは普通のものに比してその変化が大きい。

終りに御指導賜わった京都大学教授桜田一郎博士、さらに発表を許可された会社当局に謝意を表します。

文 献

- 1) 標業; 織学誌, 15, 354 (1959)
- 2) E.H. Müller; *Kolloid-Z.*, 115, 118 (1949)
- 3) E.H. Müller; *Kolloid-Z.*, 126, 65 (1952)
- 4) 吉岡; 織学誌, 13, 722 (1957)
- 5) 井本; 織学誌, 13, 808 (1957)
- 6) 生駒;
- 7) 島内; 高分子, 8, 202 (1959)
- 8) Greisenthwaite; *Chem. Ind.*, p. 719 (1958)
- 9) Greisenthwaite; *Chem. Ind.*, p. 1114 (1958)
- 10) 朝比奈, 田畑; 高分化, 17, 325 (1960)
朝比奈, 小林, 佐藤; 高分子討論会 (1959)
- 11) 渡辺, 堀田; 工化, 61, 1322 (1958)
- 12) G. Natta; *J. Poly. Sci.*, 16, 143 (1955)
- 13) 吉岡; 織学誌, 11, 239 (1955)

低温重合ポリ塩化ビニルの延伸 (その 2) (特に延伸初期過程について)

1. 緒 言

前報¹⁾においてわれわれは低温重合 PVC の延伸過程を密度および X 線的に追求し, その過程における結晶化, 結晶の大きさの変遷などの様子を明らかにし, 熱収縮率と延伸率の関係についても考察したが, これらの観察はすべて延伸率の比較的高い領域に限られ, 延伸初期の過程について特に注目することはしなかつた。しかし低温重合 PVC 繊維の特に延伸率の低いものは, 普通 PVC の場合に比して種々特異な興味ある性質を示す。本報では特に延伸初期の過程に注目し, 低温重合 PVC の延伸機構に考察を加えた。

2. 実験について

a. 試 料

Fig. 1. Tensile tester, used in the experiment

この実験には主として第 1 表に示す如き重合温度の異なる 2 種の PVC を用いた。これらの重合物はいずれも第 1 報に記した方法に従って湿式で紡糸し, はぼ 500d の充分に乾燥した無配向の繊維状試料とし, 次の実験に供した。

b. 張力-温度の関係

第 1 図の引張り試験機を用いて, 張力の温度依存性を調べた。具体的には 130°C のグリセリン浴中で, 試料に所定の伸びを与え, 充分平衡に達してから張力を読み, 後温度を 5°C ずつ下げて各温度における張力の平衡値を読んだ。温度は 130~50°C の範囲で行なつたが, 各温度で張力の平衡値を得るには 10~30 分を要した。このような高温における張力は極めて小さく, 単糸での測定は困難であつたので, 10~15 本の繊維を平行に並べてクランプし, その張力を測定した。またこの場合はグリセリン浴中での張力を測定することになるので, クランプの浮力を無視できない。その故に各温度でクランプの浮力を実測し, 補正曲線を作つて, 各温度の測定値を補正した。

c. 密 度

前記無配向繊維を第 1 図の装置を用いて, 120°C のグリセリン浴中で所定倍率に延伸し, その温度で充分張力の平衡に達せしめたものを急冷固定し, 室温に放置した後, 30°C の密度を測定した。密度の測定は四塩化炭素-ノルマルヘプタン系の密度勾配管法によつた。

3. 実験結果および考察

a. 張力の温度依存性

S-3 および F-5 試料の各伸張率における張力-温度関係を第 2~3 図に示した。いま張力を f とし, 長さを l とすると, 張力を受けて平衡状態にある物体については, 次の熱力学的状態式が成立する^{2,3)}。故にこれらの図における直線の横軸となす角を θ とする。