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。

Fig. 2. Tension-temperature relationships, S-3

Fig. 3. Tension-temperature relationships, F-5

$$f = f_E + f_S, \quad f = (\partial E / \partial l)_T - T(\partial S / \partial l)_T$$

E —内部エネルギー

S —エントロピー

T —絶対温度

f_E —張力のエネルギー成分

f_S —張力のエントロピー成分

と、直線の勾配 $\tan \theta$ は次式で示される。

$$\tan \theta = (\partial f / \partial T)_l = (\partial S / \partial l)_T$$

また直線の縦軸との交点の座標を a とすると、 $a = (\partial E / \partial l)_T$ である。このような関係は熱力学的な可逆過程においてのみ成立することはもちろんであり、測定中に結晶化度が変わるなどの不可逆過程についての取り扱いには複雑になる。

S-3 については第2図の如く、420% 伸張のものを除いて、その張力-温度関係は、図中の温度範囲で直線となり、その勾配は温度と無関係に一定である。また可逆性も良好であつた。

しかし F-5 については第3図に見られる如く、特に200%以上の伸張率において、広い温度域にわたる直線関係は得られず、115°C以上の張力は一般に低い値を示

す。これはこの異常性を示す温度域が、結晶化好適温度域⁴⁾と一致することから考えて、結晶化による容積変化に起因するものと考えられる。またガラス転移温度付近になると、平衡に達するまでの時間の影響もあつて、張力は一般に高い値を示す。この中間の温度域における張力-温度関係はほぼ直線となるが、その温度域は非常にせまく、可逆性を十分に確かめることはできなかった。

これらの直線は図に見られる如く、低い伸張率においては負の勾配を持ち、伸張率が高くなるにつれて正の勾配を持つようになる。

第2~3表には、第2~3図から算出した張力のエントロピー成分 f_S 、およびエネルギー成分 f_E をまとめた。またこれらの表の値から伸張率と張力、およびその各成分との関係を点綴し第4~5図に示した。

一般に高分子物質のゴム状弾性を示す温度域においては、伸長によつてエントロピーは減少し、内部エネルギーも減少する。そのために張力のエントロピー成分 f_S は正の値をとり、伸張率の増加に従つてその値は大きくな

Fig. 4. Change of tension, and its two components with draw ratio. S-3

- entropy component
- energy component
- tension

Fig. 5. Change of tension, and its two components with draw ratio. F-5

- entropy component,
- energy component
- tension

第2表 F-5 の張力, およびその各成分

伸張率(%)	$f(g/d)$	$(\partial E/\partial l)_T(g/d)$	$-T(\partial S/\partial l)_T(g/d)$
50	3.7×10^{-8}	28.3×10^{-8}	-24.6×10^{-8}
120	4.5 "	28.5 "	-24.0 "
210	14.7 "	14.7 "	0 "
500	21.6 "	2.5 "	19.1 "
800	32.8 "	1.5 "	31.3 "

第3表 S-3 の張力, およびその各成分

伸張率(%)	$f(g/d)$	$(\partial E/\partial l)_T(g/d)$	$T(\partial S/\partial l)_T(g/d)$
25	1.8×10^{-8}	3.8×10^{-8}	-2.0×10^{-8}
35	2.1 "	4.5 "	-2.4 "
50	3.3 "	2.6 "	0.7 "
120	4.6 "	-1.7 "	6.3 "
200	6.7 "	-8.5 "	15.2 "
400	9.6 "	-4.5 "	14.1 "

る。またエネルギー成分 f_E は負の値をとり、伸長率の増加に従ってその絶対値を増す^{8,9)}。PVC においてもその例外ではなく、第4~5図に見られる如くおよそその傾向として、伸長によりエントロピーは減少し、内部エネルギーも減少するが、伸張の初期においては、逆の傾向を示し、伸張によりむしろエントロピーが増加し、同時に内部エネルギーも増加する。

H. Wakeham⁶⁾ はセルロース繊維の伸長過程において、同様の事実を認め、伸張の初期におけるエントロピーの減少は、繊維内部における比較的弱い結合が、伸張によつて破壊されるためであると論じている。PVC についてのわれわれの結果では、S-3 の場合 50% 以下の伸長率の領域では、伸長によりエントロピーが増加し、内部エネルギーも増加するが、低温重合で得られた F-5 の場合は、この異常領域は更に拡大され、伸張率 200% にいたつて始めてエントロピーの減少が認められる。更にこの場合は伸長による各成分の変化が、普通重合の S-3 に比して著しく大きいことも特長である。

また F-5 においては、相当高い伸長率においても張力のエネルギー成分 f_E が正の値を示している。これは、高率な伸長を行なつてもなお内部エネルギーが増加する傾向を示すものであり、高率伸長による収縮率の低下¹⁾、および密度の増加などの事実と相反する。後述する如く、F-5 のガラス転移温度は S-3 のそれより高温側にあるため、比較的玻璃化温度に近い温度域の測定では充分な平衡値が得られなかつたためと思われる。そのことを考慮に入ると伸張による張力各成分の変化は更に大きくなる。

b. 密度変化

前項では PVC 繊維の伸張初期過程において、伸長によりエントロピーが増加し、また内部エネルギーも増加する領域があり低温重合物においては、この領域が普通

PVC より更に広い範囲に拡張されることを述べた。この事実は Wakeham⁶⁾ の如く、伸張初期において、最初に存在していた比較的不安定な綱目が破壊されると考えることによつて理解できるが、綱目の破壊は当然密度の減少を伴わねばならない。第6~7図では伸張初期の過程における伸張率と密度の関係を示した。第6図で明らかな如く、S-3 の場合は伸張初期において明らかに密度が減少し、後急激に増大する。

Fig. 6. Change of density with draw ratio. S-5

Fig. 7 Change of density with draw ratio. F-5

密度の減少を示すのは伸張率 50% 以下の領域であり、前項の異常領域と一致する。F-5 の場合は第7図の如く伸張率 150% までは密度の減少が著しい。F-5 についても、伸張による密度の減少領域と、エントロピーの増加する領域が一致することは興味のある事実である。かくの如く PVC 繊維の伸張においては、その初期の段階でエントロピーが増加し、同時に密度の減少を伴う如き構造変化の起ることは明らかであり、しかも低温で重合した PVC の場合には、密度の減少は著しく、また普通の PVC に比してより高い伸張率までこの異常領域が続く。

A. B. Kusov⁷⁾ は加硫度のそれぞれ異なるゴムについて、その伸張過程における比容の変化を調べ、一般に伸長の初期において比容が増加し、ある伸長度を過ぎると逆に減少するがこの比容の増加する伸長率の領域は、加硫度が高くなる程高い伸張率迄拡張される事実を、伸長の初

期段階で綱目の一部が切断されるための比容増加とし、綱目数の多いもの程、高伸長率迄綱目の切断が続くと考察したが、PVC についての筆者らの結果においても同様な考察が可能である。すなわち延伸によつて配向した繊維構造をとるためには、微結晶を構成する分子鎖の再配列が必要と考えられるが、この再配列が行なわれるためには、延伸前に存在していた微結晶の破壊、または細分が行なわれなければならない。

その過程においては、密度の減少が見られ、エントロピーが増加すると同時に、内部エネルギーの増加することは当然である。

また低温で重合した PVC は結晶性が比較的高く、延伸によつて再配列するために破壊さるべき微結晶の数が多いために、その異常過程は普通の PVC に比してより高い延伸率迄続くと考えられる。

c. ガラス転移温度

以上はガラス転移温度以上における張力の測定結果のみを対象として考察したが、測定した全温度域にわたつて、温度張力の関係を点綴すると、第 8~9 図に示す如くなり、低温部と高温部ではそれぞれ別の直線関係に分

けられる。それはガラス転移温度より低い温度においては $(\partial E/\partial l) \gg T(\partial S/\partial l)_T$ となり、温度と張力の関係は大きな負の勾配を示すためであるが、この低温部の直線と高温部の直線の交点に相当する温度はいわゆるガラス転移点とされており⁶⁾、伸長率と無関係に一定の値を示すのが普通である。2 種の PVC についてのわれわれの実験においても、この交点から求めたガラス転移温度は、伸長率を変えても殆んど一定の値を示している。すなわち S-3 のガラス転移温度は 75~80°C であり、F-5 のそれは、ほぼ 90°C である。S-3 についての値は、他の方法による測定結果⁹⁾と一致する。第 4 表には重合温度の異なる 3 種の PVC について、種々な測定法によつて得られたガラス化温度をまとめた。

第 4 表 重合温度の異なる PVC のガラス転移温度

重 合 温 度	55°C	-15°C	-30°C
ガラス転移点	75~80°C	略 90°C	略 95°C
測 定 法	誘電率線膨張 張力—温度	張力—温度	誘電率 線膨張

4. む す び

以上 PVC の張力-温度関係、および延伸率-密度の関係を調べて、PVC 繊維の延伸初期過程について考察した。その結果を次に総括する。

PVC の伸長初期の段階では、伸長によつてエントロピーが増大し、また内部エネルギーも増加する異常な領域の存在することがわかつたが、低温で重合した PVC は、普通の PVC に比して、この領域が広く、また延伸による張力各成分の変化が大きいの。

密度測定の結果は、上述のエントロピー、および内部エネルギー変化によく対応し、いわゆる異常領域においては延伸によつて密度は明らかに減少し、後急激に増加する。

これらの事実から、PVC を延伸する場合には、最初に存在していた綱目の一部が破壊され、別に綱目の再構成が行なわれて、安定な繊維構造をとることになるが、低温重合の PVC は普通のものに比し、延伸初期の過程で破壊さるべき綱目の数が多いと考えた。

終りに御指導賜つた京都大学教授桜田一郎博士、および発表を許可された会社当局に謝意を表します。

文 献

- 1) 朝比奈, 伊藤; 繊維学誌投稿中
- 2) 久保; ゴム弾性 p. 42 (1952)
- 3) 野口; 実験化学講座 8, 高分子化学 (下) p. 187 (1957)
- 4) 朝比奈, 田畑; 高分子化学投稿中
- 5) J.F. Clark; *J. Text. Inst.*, 44, 1596 (1953)
- 6) H. Wakeham; *Text. Res. J.*, 32, 593 (1953)
- 7) A.B. Kusov; *Kolloid. Zhur.*, 19, 587 (1957)
- 8) Robert S. Witte; *J. Appl. Phys.*, 22, 689 (1951)

Fig. 8. Tension-temperature relationships. S-3

Fig. 9. Tension-temperature relationships. F-5

(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。捲取られた糸はポ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°C₁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。