(昭和39年8月4日受理)

可塑化 PVC 繊維の温度にともなう長さ変化

群馬大学工学部
繊維工業研究施設木下 茂武・前島 良一
藤 生 聖・鈴木 俊彦
茂木 秀信

THERMAL DIMENSIONAL CHANGE OF PLASTICIZED PVC FILAMENTS

By Shigetake Kinoshita, Ryoichi Maejima, Hijiri Fujii,

Toshihiko Suzuki and Hidenobu Motegi

(Faculty of Engineering, Cnuma University, Kiryu City, Gunma Prefecturc, Japan)

The thermal shrinkage of drawn PVC filaments has been studied in the range of 20°C to 150°C. The effects of plasticizer (DOP) on the dimensional change of those filaments have been investigated as second order transition phenomena.

In reversible process, as typical runs are shown in Fig. 11, the slopes of length-temperature curves vary considerably at a constant temperature T_g . The first portion up to T_g shows the characteristic of simple thermal expansion, the second portion above T_g shows that of rubber-like state in which segmental motion may occur. The transition temperature is dependent on the content of plasticizer, and Boyer-Spencer's plot, as shown in Fig. 15, permits an evaluation of relative activation energy. Also the linear expansion coefficient defined as the gradient of slope, depends upon the content of plasticizer Fig. 13, suggests that the addition of small amounts (5 phr.) of plasticizer contribute to increase the cohesive force between PVC segments, and otherwise at higher amounts (50 phr.) plasticizer itself behaves as a diluent.

In irreversible process, the shrinkage at selected temperature are shown in Fig. 3 to Fig. 9. The amounts of contraction due to the thermal relaxation of segmental motion depend upon plasticizer content and draw ratio of filaments. Considering the temperature dependence of Young's modulus, the observed stress-temperature curves are estimated from the load-elongation curves and thermal shrinkage curves, as shown in Fig. 16.

(Received August 4, 1964)

1. 緒 言

延伸繊維は温度上昇により長さ方向に収縮する。ひとたび収縮した試料は、その温度以下の温度に対して可逆的な長さ変化をする。われわれは、先に高温でネッキングなしに延伸したポリエチレン (PE) 繊維について、非可逆部分の熱収縮率と可逆部分の線膨張係数の値は、いづれも繊維内微結晶の配向性によつて支配されることを推論した¹⁾。

本報では、試料として延伸比および可塑剤含有量を異にしたポリ塩化ビニル (PVC) 繊維を用い、20~150°C の範囲の熱収縮を測定し、温度にともなう長さ変化の非可逆部分と可逆部分とのそれぞれにおける可塑剤の効果を考察した。その結果、少量の可塑剤は分子間凝集力を強めるものと考えれば、PVC 繊維のばあいも、PE 繊

維と同様に、熱収縮は試料の配向性に起因することが明らかにされたので報告する。

2. 実験の方法

2.1 試 料

呉羽化学 (株) 製の PVC 粉末 (重合度 1100) を用いて 60°C でテトラヒドロフランの 17% 溶液をつくり、紡糸圧平均 1.05 気圧で 30°C の浴長 25cm の水中に押し出して紡糸した。紡糸速度は毎分約 10 cm である。このばあい可塑剤として DOP (dioctylphthalate) を用い、0~50 phr の範囲で 5 とおりの含有量とした。延伸比は未延伸糸を乾熱 95°C で延伸して 100°C で 1 時間保つた後除冷して、1~5 倍の 5 段階に選んだ。

未延伸糸は長径 0.7 mm, 短径 0.5 mm 程度の打円断面で、5 倍延伸糸は長径 0.3 mm, 短径 0.2 mm の程度

Fig. 1. Typical diagram of thermal shrinkage for plasticized PVC filaments.

Fig. 2. Typical diagram of thermal stress for plasticized PVC filaments.

の断面である。紡出繊維の可塑剤含有量は、同処理のフィルムを作つて、その赤外吸収スペクトルから定量した²⁾。すなわちX線回折図形をとると可塑剤含有量によつて試料の結晶化度にはほとんど変化が認められなかつたので、PVCの結晶バンド 1428 cm^{-1} と DOP の特有バンド 1720 cm^{-1} の強度比を求めて、これと DOP の重量分率とを比較した。その結果、50 phr の試料ではわずかに実含有量が低下していたほか、他の試料では所期の可塑剤が含有されていることがわかつた。

なお測定繊維長は2~5cmであるが、これらの均一性を保つため偏光顕微鏡下で調べて一様な部分を試料として用いた。

2-2 温度による長さ変化の測定

既報¹⁾の装置を用い、熱収縮量の測定は $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の等速昇降速度で、一定微小荷重 (25 mg) の下の長さとの温度関係を記録して行なつた。試料の原長 5 cm, 長さ変化測定用のスケール・ディスクの精度は $1/1000\text{ cm}$ である。測定結果の一例を Fig. 1 に示した。

2-3 熱応力の測定

試料を定長 2 cm に保つて温度にともなう応力の変化を測定した。応力測定には東洋測器製テンシロンⅢ型を用いた温度昇降速度は $1^\circ\text{C}/\text{min}$ である。Fig. 2 に応力-温度曲線を例示した。

2-4 複屈折の測定

偏光顕微鏡にベレックのコンペンセータをつけ、斜めにきつた断面について、白色光源で複屈折を測定した。

Fig. 3. Variations of birefringence with content of plasticizer (DOP) for drawn PVC filaments.

Fig. 4. Plot of maximum thermal stress against their birefringence.

複屈折の温度変化は、偏光顕微鏡にドーナツ型ヒータをまいた加熱セルをとりつけて、長さ変化の測定と同じように一端は自由に収縮できる状態にして、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇降速度で測定した。温度は熱電対で読み、 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲で一定温度におさえることができた。処理別試料の室温における複屈折の値を Fig. 3 に示した。複屈折の値は、延伸比が大きい試料ほど増加するが、同じ延伸比では可塑剤含有量 5 phr のものが極大値を示す。なお各試料の熱応力の最大値と複屈折との対応を Fig. 4 に示した。これによると最大熱応力は試料の配向性によつて定められることが推察される。

2.5 体積の温度変化

体積膨張に現われる転移点の可塑剤によるシフトを調

Fig. 5. Plots of thermal shrinkage at various temperatures against draw ratio of plasticized PVC filaments.

Fig. 6. Variations of birefringence with the temperature for drawn PVC filaments.

べるため、柴山科学製のディラトメーターを用いて、室温から 120°C までの体積変化の測定を行なつた。測定は室温から高温に向かい、また室温まで戻して行なつた。昇降温速度は $1^{\circ}\text{C}/3\text{min}$ とした。

3. 実験結果と考察

3.1 非可逆的な熱収縮

延伸して定長で熱固定された繊維は再び温度を上昇するにつれて、二次結合の凍結が解けて長さ方向に収縮をおこすのが普通である。PVC 繊維でも可塑剤が十分含まれている試料では、Fig. 5 で見られるように所定の温度では延伸比の大きい繊維ほど大きく収縮する。これは繊維を延伸するさいに可塑剤によつて分子鎖がたがいにすべることなしに配向して、熱セットによつて延伸順に伸されたまま分子鎖が固定されていて、昇温により分子鎖の配向は延伸前の状態まで回復することを示している。Fig. 6 は延伸繊維の複屈折の温度変化で、じつさいにこの推論が支持される。これに対し、可塑剤を含まない試料では、延伸比と熱収縮量との関係は Fig. 7 のとおりになる。このばあいガラス転移点は 80°C 付近であるが、それ以上の高温における熱収縮量は延伸比 4 倍で極大を示す。可塑剤がないと、延伸するさい 4 倍以上は配向した分子鎖が互にすべりをおこして、昇温によつてひずみが旧に戻らず長さも延伸前の状態に復さないため収縮に極大が現われると考えられる。したがつて可塑剤のない試料はよけいに延すほど無理な緊張によつてより強いひずみが凍結されているから、Fig. 7 で見られるように、比較的低い昇温範囲では延伸比の大きい試料ほど収縮しえないことになる。前報の PE 繊維の極大収縮は 2 倍延伸で現われ、X 線回折図からその延伸比が a 軸配向から c 軸配向への遷移に相当することが確かめられた

Fig. 7. Plots of thermal shrinkage at various temperatures against draw ratio of untreated PVC filaments.

が¹⁾, PVC繊維では延伸による結晶変態は明瞭には認められなかった³⁾。

可塑剤含有量による熱収縮量の相違を Fig. 8, Fig. 9 に示した。Fig. 8 は未延伸のばあいであるが、紡糸のときわずかに緊張されていて、DOP 0~5 phr の含有量のときに極大の収縮をおこし各温度とも DOP のより多くなるにつれて異方性が少なく収縮量も減少している。これにくらべて5倍延伸試料の Fig. 9 では、低温の収縮は DOP の多いものほど大きくなり、高温では DOP 5~10 phr が最大に縮み長さも 1/5 に収縮する。可塑剤の多い試料では転移点が低下して、比較的低温で分子鎖が動きはじめ、一方可塑剤の少ないものは高温に達してから分子運動がおこって収縮のおくれをとりもどすものと考えられる。この可塑剤が多くなると試料の軟化がより低温ではじまることは Fig. 10 に示すようにヤング率の

Fig. 8. Plots of thermal shrinkage at various temperatures against content of plasticizer (DOP) of undrawn PVC filaments.

Fig. 9. Plots of thermal shrinkage at various temperatures against content of plasticizer (DOP) of drawn PVC filaments.

Fig. 10. Variations of dynamic modulus with temperature for plasticized PVC filaments.

温度変化からも確かめられる。

3.2 可逆的な線膨張と収縮

熱延伸して定長で冷却した繊維を微小荷重のもとで温度を上昇すると上述のように熱収縮を示すが、定まつた温度から降温するとその温度（再セット温度）以下の温度に対しては可逆的な長さ変化をする (Fig. 1)。この可逆部分は再セットによる熱安定繊維に特有な状態を反映するものと考えられる。可塑化 PVC 繊維における特徴は、可逆的な長さ温度曲線の勾配が各処理別試料に特有の温度（ある種の転移点）で変化することである。たとえば Fig. 11 でみられるように再セット温度が 70°C の試料はそれ以下の温度で膨張するが、再セット温度 100°C のばあいは低温では膨張し高温では収縮して長さ—温度曲線には谷がみられる。この谷の深さは DOP の

Fig. 11. Plots of reversible thermal shrinkage against temperature for PVC filaments.

Fig. 12. Plots of linear expansion coefficient against draw ratio of PVC filaments.

Fig. 13. Plots of linear expansion coefficient against content of plasticizer (DOP) of drawn PVC filaments.

含有量によつて異り、また延伸比にも関係する。さらに再セット温度が 150°C では、谷はあらわれず高温側でも膨張をつづける。

再セット温度が十分高温であれば分子鎖の熱揺動のため試料は等方性に近づき、その結果温度に対して体積膨張が現われ長さ方向には単調に線膨張する。Fig. 12 は延伸比を異にした試料を 150°C から降温したばあいの可逆的な線膨張係数である。延伸比の大きな試料では膨張係数が小さくなっているが、これは伸ばした試料ほど収縮の傾向が残っているためである。可塑剤の多いものに比べて可塑剤の入らない試料の膨張係数が小さいのも、同様に後者のほうが初期異方性が大きく多少とも収縮しようとするからであろう。

Fig. 13 には再セット温度 100°C に対する可逆的な長さ-温度曲線の勾配を示した。谷より低温ではガラス状態の線膨張で正符号、谷より高温ではゴム状態の負符号

の膨張をしている。分子間凝集力に従つて定められる可塑剤含有量別の膨張係数の絶対値は、5 phr 付近に極大値があらわれる。以上の観点からすればこの谷部にあたる温度は転移点であつて、可塑剤の量に対してシフトする。

なお再セット温度 70°C の試料の膨張係数は、試料がガラス状態と考えられ、150°C セットのばあいの転移点より低温の膨張係数とくらべ値は低下するが、可塑剤に対する変化はほとんど差がない。

3.3 可塑剤による転移点の変化

前項で求められる転移点と可塑剤含有量との関係を、Fig. 14 に示した。各種試料、処理条件別にそれぞれ転移点 T_g は phr に対して指数的に減少している。もし

Fig. 14. Plots of glass transition temperature against content of plasticizer for PVC filaments and bulk.

Fig. 15. Plots of $\sqrt{w_2}$ against $1/T$ for PVC polymer, where w_2 is weight fraction of polymer, and T is absolute temperature.

可塑剤含有量を重量%でとればこの減少は直線的になる。

Fig. 14 には繊維試料と同じ可塑剤含有量を有する固体試料のデラトメトリックに測定された転移点をあわせ記入した。可塑剤の量に対する転移点の降下は、等方性と考えられる固体試料のときもつともいじりしく、繊維試料では再セット温度が高いほどよけいに降下し、また延伸比が小さい試料ほど降下が増加している。これは配向性のよい試料ほど分子鎖間の結合が強固で、熱揺動に対して分子鎖の運動が束縛されていて同じ可塑剤含有量でも転移点は降下しえないことのあらわれである。

試みに転移点前後の等粘性状態を仮定して Boyer-Spencer の式⁴⁾ $\sqrt{w_2} = A - B/T_g$ を Fig. 14 に適用してグラフを画いてみると、Fig. 15 のとおりである。 w_2 はポリマーの重量分率、 B は相対活性化エネルギーである。配向性がよくて分子鎖のひずみの強い試料ほど、 B の値が大きくなっていることがこれからもわかる。

3・4 熱収縮と熱応力との関係

一般に熱平衡状態において、試料長 l (初期値 l_0)、応力 S 、温度 T のあいだに次の関係がなりたつ。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = -l_0 \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \left(\frac{1}{l_0} \frac{\partial l}{\partial T}\right)_S \quad (1)$$

ここでヤング率を $E(l, T) = l_0 (\partial S / \partial l)_T$ 、線膨張係数を $\alpha(S, T) = (1/l_0) (\partial l / \partial T)_S$ とおくと式(1)は、熱応力係数 $(\partial S / \partial T)_l$ が

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l / E(l, T) = \alpha(S, T) \quad (2)$$

なる関係をみたすべきことを示す。式(2)において E

(l, T) は常に正符号であるから、熱応力係数と線膨張係数とは符号が反対になる。PVC 繊維のばあいも、その可逆部分について、このことなりたつことは、たとえば Fig. 2, Fig. 11 を比較してみられるとおりである。

式(2)にしたがつて、応力係数 $(\partial S / \partial T)_l$ と線膨張係数 $\alpha(S, T)$ の測定値から推定される弾性係数 $E(l, T)$ の値を表1に示した。 $E(l, T)$ の推定値を実測値と比較

Fig. 16. Example of estimation of thermal stress from load-elongation curves at various temperatures and thermal shrinkage curves of PVC filaments.

Table 1. Comparison with linear expansion coefficient, thermal stress coefficient and elastic modulus. (from eq. (2))

specimens			linear expansion coefficient $\alpha(S, T)$	thermal stress coefficient $(\partial S / \partial T)_l$ g/cm ²	elastic modulus $E(l, T)$ g/cm ²		
draw ratio	temperature range	contents of plasticizer (phr)			calculated	observed (dynamic)	observed (static)
×1	below T_g (<60°C)	0	2.25×10^{-4}	-490	2.18×10^6	16.5×10^6	1.1×10^6
		5	2.32 "	-445	1.92 "	7.0 "	1.0 "
		10	1.90 "	-350	1.80 "	6.0 "	0.7 "
		20	2.83 "	-360	1.27 "	1.5 "	0.65 "
×5	below T_g (<60°C)	0	2.42×10^{-4}	-780	3.22×10^6	19.5×10^6	9.0×10^5
		5	3.13 "	-790	2.52 "	10.3 "	8.5 "
		10	2.06 "	-765	3.82 "	5.1 "	6.0 "
		20	1.77 "	-730	4.12 "	3.4 "	5.0 "
	above T_g (60°~100°)	0	-1.67×10^{-4}	360	2.16×10^6	8.7×10^6	3.5×10^5
		5	-3.20 "	350	1.09 "	4.1 "	2.8 "
		10	-2.05 "	200	0.97 "	2.0 "	1.8 "
		20	-1.70 "	155	0.91 "	0.7 "	1.1 "

すると、オーダからみて静的測定値と動的測定値との間に相当する。

延伸固定された繊維を定長に保つて温度上昇するばあいの非可逆部分についても、長さ方向に熱収縮することによって熱応力が発生し、高温に達してから弾性係数が低下するため熱応力が減少するものと考えれば、熱応力に現われる極大が説明できる。具体例を Fig. 16 に示した。図の上部は温度別の応力

一伸長曲線で、温度が高くなるにつれて、同じ伸長を与えるに必要な応力は小さくなっている。図の下部は自由収縮率—温度曲線であつて図の上部の各温度で試料が自由になつてゐるとすれば、下部のとおり収縮するはずであることを示している。逆に試料長を定長に保つて、収縮させないで温度を上昇すれば、自由長のとき縮む量だけ伸してやらなければならない。各温度で収縮量だけ伸して常に一定長に保つに必要な応力が熱応力となるであらう。

Fig. 16 の上部で実線で画いたものが、このようにして推定された熱応力曲線である。ただし応力—伸長曲線は定速度で測定されるから、収縮量に相当する伸長率で十分緩和させた応力を採つて曲線がつくられている。同図に点線で画いてある実測された熱応力曲線とくらべると極大の位置が少し違ふほか傾向はよく一致している。他の試料についても推定値と実測値との比較は Fig. 16 と同様であつて、いづれも実測値の極大がわずかに低温側にずれる。これは高温における熱応力の実測値は各温度における応力の熱緩和の積分効果が測定されることによつて、特定の温度のみで緩和させてえられた推定値よりある程度小さくなるからであると考えられる。

4. 結果の総括

可塑剤 DOP の含有量を異にした PVC 繊維を紡糸して高温延伸によつて 1~5 倍延伸試料を作り、温度上昇による熱収縮率および特定の温度から降温したさいの可逆的な長さ—温度曲線を測定した。複屈折によつて測定された試料の配向性は、延伸比が大きいほど大きく、同じ延伸比では可塑剤 5 phr 含有のものが極大値を示す。この程度の少量の可塑剤は分子間凝集力を強め延伸のさい分子鎖は互にずれることなくしに緊張して二次結合が凍

結しているものと考えられる。

非可逆的な熱収縮は、熱揺動によつて二次結合の凍結が解け分子鎖の配向緩和の結果であるとすれば、(1)低延伸試料では可塑剤が多いほど収縮量は少く、高延伸のものでは可塑剤 5 phr 試料が最大収縮を示すこと、(2)可塑剤の多い試料では延伸比が大きいほど収縮量が増加するが、可塑剤の入らないものでは延伸比 4 倍で最大収縮を示すことが理解される。

可逆的な長さ—温度関係については、転移点を境にして低温側の膨張から高温側の収縮に状態が変化することが特徴的である。膨張は体積膨張の現われであり、収縮は配向の乱れによるものと考えて、(3)転移点は可塑剤が多い試料では低温側にシフトし、同じ可塑剤含有量では延伸比の小さいものほど低温に現われること、(4)可逆的な線膨張係数(転移点以下で正、転移点以上で負)を可塑剤含有量に対してプロットすると 5 phr で最大となることが、分子間凝集力とその配向から説明できる。

また熱収縮と熱応力との対応も、弾性係数の温度変化を考慮して、定性的に実験結果を解釈することができる。

(付記) 本報の要旨は昭和 39 年 5 月繊維学会春期大会において報告された。

文 献

- 1) 木下, 滝沢; 高化, 17, 744 (1960); 19, 397 (1962)
- 2) A. Kawasaki, J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Shiotani; *Polymer*, 2, 143 (1961)
- 3) F. P. Roding, E. R. Walter, F. J. Welch; *J. Polymer Sci.*, 56, 225 (1962)
- 4) R. F. Boyer, R. S. Spencer; *J. Appl. Phys.* 15, 398 (1944)