(昭和41年12月17日受理)

ポリオレフィン繊維の結晶変態と機械的性質

第1報 ポリブテン-1 とそのコポリマーの物性

京都大学化学研究所 阪口 文雄・辻 和一郎
京都工芸繊維大学 山崎 隆・北尾 敏男
相宅 省吾

CRYSTALLINE TRANSFORMATIONS AND MECHANICAL PROPERTIES
OF POLYOLEFIN FIBERS. (1) PROPERTIES OF POLYBUTENE-1
AND ITS COPOLYMERS.

By Fumio Sakaguchi*, Waichirō Tsuji*, Takashi Yamazaki**,
Toshio Kitao** and Shogo Ōya**

*(Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Daigaku-machi, Takatsuki City, Osaka, Japan)

**(Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers,
Taishogun, Kitaku, Kyoto, Japan)

Mechanical properties of fibers and films of isotactic polybutene-1 and its copolymers were studied in relation to the crystalline transformation of the Form II to Form I.

No difference in the tensile strengths of fibers and films was recognized for the both crystalline forms, but there is a remarkable difference in the tensile elongation. Polybutene-1 fiber of the Form II shows much more drawability than that of the Form I. It is known that molecular and crystalline orientations in polybutene-1 fiber are more affected by drafting in melt-spinning than by drawing after spinning on account of accelerated transition due to drafting of the Form II to Form I.

An interesting feature of the copolymers of butene-1 with 3-methyl-1-butene or 4-methyl-1-pentene is an ability to cocrystallize in type of the Form II of polybutene-1. Though it is known that the Form II of butene-1 homopolymer is less stable at room temperature than the Form I, it was found that the Form II of those copolymers is stabilized owing to incorporation of those comonomer units into the crystal lattice of the Form II. Therefore, it is expected to improve the adverse properties such as the difficulty of drawing after spinning and the devitrification caused by crystal transition of polybutene-1 without lowering of its melting point, tensile strength and flexibility.

(Received December 17, 1966)

1. 緒 言

アイソタクチックポリブテン-1 (以下 P Bu.) には現在のところ Form I, II, III と呼ばれる種類の結晶変態が知られている。これらの結晶-結晶相互転移の現象については興味ある数多くの報告がなされている。Form II は融態から室温以下に急冷したフィルム中に容易に得られる。これを延伸、加圧あるいは室温付近でアニーリングすることによつて漸次安定な結晶型 Form I に転移する。この転移に伴つて結晶化度、融点、密度などが増

大する。これらの物理化学的性質の変化に伴ない P Bu. 繊維の機械的性質も他のポリオレフィン、たとえばポリエチレンやポリプロピレン繊維などに比べて種々の点で異つた挙動を示すことが認められた。

まず、ドラフト倍率を異にする繊維を紡糸し、紡糸直後および経時後の抗張の性質、密度変化、延伸配向性などを検討して P Bu. 繊維の性質におよぼす結晶-結晶相互転移の影響について考察した。さらにブテン-1 に 4-メチル-1-ペンテン (以下 4 MP) あるいは 3-メチル-1-ブテン (以下 3 MB) の分枝オレフィンモノマーを

共重合した結晶性ブテン-1 コポリマーの性質について検討を加えた。これらのコポリマーはいわゆる isomorphism が成立する系であつて全組成域にわたつて結晶性であり融点も連続的に変化する²⁾。特に興味のあるのは少量の分枝オレフィンを含むブテン-1 コポリマーに認められる Form II の結晶型が P Bu. に認められたような Form I 型へ転移することが抑制されて、I 型に比べて熱力学的に不安定な II 型が安定化することである。以上の現象に関連して P Bu. 繊維と同様にこのブテン-1 コポリマーの性質についても若干の考察を行なつた。

2. 実験方法

2.1 試料

P Bu. は米国 Petro-Tex Chemical 社製の Bu-Tuf. (分子量は 3.0×10^4) を用いた。ブテン-1 と 3-メチル-1-ブテンあるいは 4-メチル-1-ペンテンとの共重合はすでに記述したとおり²⁾ チグラー・ナッタ触媒によりオートクレーブを用いてバッチ方式で行ない粗重合物中のホモポリマーの存在の有無の確認は種々の溶媒に対する溶解性を利用して行なつたがいずれのホモポリマーも存在しないことを認めた。

2.2 紡糸、成膜および延伸

P Bu. の紡糸にはすでに報告³⁾ した熔融紡糸機を使用した。ノズルは 0.7 mm 径×35 mm 長、孔数 50 のを用いた。紡糸温度はパレルを2点で制御しそのホッパー側、ダイス側はそれぞれ 150°C, 220°C, ノズル口は 240°C とした。上記の条件によるドラフト倍率 1~140 倍の P Bu. 未延伸糸は温度 22°C, 湿度 65% の恒温、恒湿下に保存して以下の実験に供した。Bu コポリマーの場合は高化式フロートスターを用いて 0.5 mm 径×10 mm 長のモノホルルのノズルで温度 160°C, 圧力 50 kg/cm² 下で未延伸糸を得た。また熱プレスにより 160°C の融態から氷水に急冷したフィルムおよび同じく融態から 5°C/hr で徐冷した2種類のフィルムを作成した。延伸は最高延伸倍率温度の約 95°C のポリエチレングリコール中で行なつた。

2.3 密度

n-プロパノールエチレングリコール系の密度勾配管を用いて 30°C で測定した。試料の間隙中の空気を抜くために等量のプロパノールとエチレングリコールに浸して約1時間吸引し勾配管に投入後、約20分後に測定を開始した。

2.4 光学的複屈折

P Bu. 繊維の配向性におよぼすドラフト効果および後延伸効果を検討するために複屈折率の変化を測定した。複屈折率は白色偏光顕微鏡下でベレックコンベンサータ

Fig. 1. X-ray diffraction diagrams of polybutene-1 films (Form I and Form II).

Fig. 2. Variation of density of drawn homo- and copolymer of butene-1 films annealed at 30°C.

を用いてリターデーションを測定し常法により算出した。

2.5 X線回折

結晶変態の確認およびコポリマーの結晶化度の算出はX線法によつて行なつた。結晶化度の算出方法は既報²⁾によつた。

2.6 抗張的性質

強伸度およびヤング率の測定はインストロン型引張試験器により引張速度100%/分、温度 20°C, R.H 65%で行なつた。

3. 結果および考察

3.1 結晶—結晶転移

図1はポリブテン-1 フィルムの Form I および II の X線結晶干渉散乱曲線である。溶融急冷によつて得られた Form II の結晶型は室温付近でアニールすれば I に速かに転移するがこの傾向は密度変化によつても認められた。たとえば延伸率を異にするフィルム片の 30°C におけるアニーリングによる密度の経時変化を図2に示した。50~60 時間で Form II の密度 0.845 g/cm³ が 0.895 g/cm³ (30°C における最高推定値は 0.90~0.92 g/cm³) の一定値となつて I に転移した。ところがここでブテン-1 に 1.2 モル % の 3MB 組成の共重合体試

料を同じく延伸しさらに同温度でアニーリングした場合の密度変化をみると図2に示すように同じく 50~60 時間で一定値に到達するがその密度の値は 0.86 g/cm^3 であり、ホモポリマーの場合に比べて低い。この実験結果は From II から I への転移が抑制されていることを示していると考えられる。

ブテン-1 と 3-メチル-1-ブテンとの共重合系は isomorphism あるいは cocrystallization の現象が成立す

Fig. 3. Crystallinity of copolymers of butene-1 with 3-methyl-1-butene and 4-methyl-1-pentene.

Fig. 4. Relationship between draft ratio and density.

Table 1. Properties of polybutene-1 fiber.

Draft ratio	Denier	Density g/cm^3	Tensile strength kg/mm^2	Elongation %
1.0	5966	0.846	0.41	508
1.63	3319	0.887	0.51	488
2.92	2079	0.896	0.56	431
27.30	230	0.900	1.50	168
39.50	167	0.900	1.52	91
39.60	165	0.900	1.68	74
75.40	82	0.900	1.73	58

る系であることが認められた。この現象についてはすでに詳しく報告したが^{2,4)}、図3の実線で示したように全組成域にわたって結晶性であり、また P Bu. の結晶格子の a 軸が 3 MB コモノマー組成の増加に伴って膨張することがX線の研究から認められた。このとき特に興味あることにはブテン-1 組成の大きい共重合体は組成、結晶化条件、試料作成時の熱履歴などにかかわらず常に図1に示したような P Bu. の Form II に相当するX線干渉図を示した。すなわち室温で不安定な P Bu. の Form II が 3 MB コモノマーを共重合させることによつて安定させることができたと考えられる。以上のような cocrystallization の成立する例は 4-メチル-1-ペンテンとの共重合系にも認められた²⁾。たとえば図3の点線で示したように全組成域にわたって結晶性であり、やはり少量の 4 MP を共重合させた Bu. コポリマーは Form II で安定するのが認められた。

3.2 結晶変態と抗張的性質

3.2.1 P Bu. 繊維のドラフト効果

P Bu. 繊維の抗張的性質におよぼす結晶変態の影響を検討する前にまず紡糸時のドラフト倍率と結晶転移度および転移速度との関係について検討した。表1はドラフト倍率を変えて巻取つた場合の密度および強伸度測定の結果である。いずれも紡糸後、48時間経過した後測定した。図4にドラフト倍率と密度との関係を図示した。

ドラフト倍率約3倍までは密度は増加するが、それ以上の倍率では一定値となつてはば Form I に転移していることがわかつた。ドラフト倍率約3倍までは Form II と I との結果が混在しそれ以上の倍率では Form I の結晶のみが存在していることがX線の研究から確かめられた。

また配向性を複屈折測定によつてみれば図5に示したようにドラフト倍率が約20倍付近で一定値に達していることが認められた。従つてドラフト力による分子配向性の上昇のために結晶の転移速度が加速されるものと考えられる。以上の条件下における試料の強伸度の性質を図6に示した。曲線の傾向はポリエチレンやポリプロピレン繊維の場合⁵⁾とほぼ同じであるが強度はかなり小さい値を示している。ドラフト倍率100倍付近では 1.7 g/d 程度の大きさであつた。ドラフト倍率を450倍まで大きくした場合でも 2.2 g/d と低い値しか得られなかつた。

3.2.2 P Bu. 繊維の延伸効果

ドラフトを100倍かけると約 1.7 g/d の強度を有する繊維を得ることができることは先に述べたがドラフトをまったくかけない繊維を延伸によつて配向させた場合の強度は図7の実線で示したように高延

Fig. 5. Relationship between draft ratio and birefringence.

Fig. 6. Effects of draft ratio on tensile strength and elongation of polybutene-1 fibers.

Fig. 7. Effects of draw ratio on tensile strength.

Fig. 8. Relationship between draw ratio and birefringence.

伸倍率でも約 1.2 g/d 程度の値しか得られなかつた。他方、450 倍のドラフトをかけた繊維をさらに 1.6 倍まで延伸した場合の強度変化を示したのが図 7 の点線である。この 450 倍のドラフトをかけた試料では 1.6 倍以上の延伸は困難であつた。従つて最大強度は、通常ポリエチレンやポリプロピレン繊維に認められるそれぞれ 15 g/d および 10 g/d に比べて P Bu. は 4 g/d と低いことが認められた。図 8 にドラフト倍率 1 倍の繊維を延伸したときの複屈折率の変化を示した。図 5 のドラフト効果の結

果と比較すれば延伸による複屈折率の増加はドラフトによるそれよりもかなり小さいと思われる。ドラフト倍率が高い試料ほど、分子配向性が增大し結晶化度が高くなる。このことは低い結晶化度をもつ Form II から結晶化度の高い Form I への結晶—結晶転移が速になることと一致し同時に結晶配向性もドラフト倍率が高い程良好になると解釈される。従つて P Bu. 繊維の紡糸後の延伸は Form II の型では結晶化度が低いために (約 5.2 %) 容易であるが I 型では結晶化度が高く (約 80 %)

Fig. 9. Effects of crystal transformation on tensile properties for homo- and copolymer of butene-1

Table 2. Mechanical properties of the films of copolymers of butene-1 and 3-methyl-1-butene.

Butene/3 MB molar ratio	Tensile modulus kg/mm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation to break %	Crystallinity %
100 /0	76.5	0.94	290.0	52.4
99.5/ 0.5	27.0	1.63	116.0	38.0
98.7/ 1.2	21.7	0.44	254.0	21.5
78.6/21.4	37.1	0.188	193	43.1
76.3/23.7	30.3	0.149	125	54.1
56.1/43.9	65.5	0.233	151	51.0
0/100	273	3.30	3.0	60.0

The values of mechanical properties were obtained by using Tensilon tester with 100 %/min. of tensile speed at 20°C and R.H. 65%.

Table 3. Mechanical properties of the films of copolymers of butene-1 and 4-methyl-1-pentene.

Butene/4 MP molar ratio	Tensile modulus kg/mm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation to break %	Crystallinity %
100/0	76.5	0.94	290.0	52.4
89.5/10.5	48.6	1.53	15.2	39.4
87.2/12.8	44.3	1.17	10.9	33.9
72.5/27.5	25.9	0.91	19.1	31.5
49.6/50.4	24.0	0.60	41.0	28.8
24.5/75.5	46.1	1.19	10.4	35.0
12.9/87.1	69.0	1.15	6.4	46.5
8.0/92.0	197.7	0.76	26.0	53.0
0/100	132.0	1.24	4.5	58.9

The values of mechanical properties were obtained by using Tensilon tester with 100 %/min. of tensile speed at 20°C and R.H. 65%

困難であり、また配向性におよぼすドラフト効果と延伸効果を比較すれば複屈折の測定結果からこの繊維の配向性は主として紡糸時のドラフト効果によつて定まると推測された。

3.2.3 共重合による影響

以上の結果から結晶変態が P Bu. 繊維の性質に大きな影響を与えることが明らかとなった。特に Form II の場合に比べて Form I の場合には結晶化度の相違により後延伸性が低下するものと考えられる。cocrystallization が成立する 3 MB やあるいは 4 MP との Bu. コポリマーでは II から I への転移が抑制されることに特徴があつた。従つて共重合によつて P Bu. 繊維の経時変化のために生じる後延伸性の低下を改質できることが考えられる。

比較のためにまずドラフト倍率が 1 倍の P Bu. 未延伸糸を紡糸後直ちに 90~95°C で任意の倍率に延伸した Form II および I 型の混在

した延伸糸、および紡糸後数日間室温でアニーリングし完全に Form I に転移させた未延伸糸を同様に延伸を行なつた 2 種類の試料を調整した。それらの強伸度の性質を図 9 に示した。強度性質には結晶変態の種類による差は認められなかつたが、残存伸度は前に述べたとおり Form II の場合のほうがはるかに大きい。他方、3 MB 組成が 1.2 モル%のコポリマーを同じく紡糸延伸した場合の強伸度測定結果を図中に示した。予想されるように強度的性質に差はないが伸度が Form I 型の P Bu. に比べてかなり大きく残存しているのが認められた。P Bu. は延伸にともない結晶化が進んで白化現象が生じるがこのようなコポリマー系ではかなりの透明度が維持されていた。特に 4

Fig. 10. Relationship between tensile modulus and crystallinity or comonomer composition for copolymer films of butene-1 and 3-methyl-1-butene.

Fig. 11. Relationship between tensile modulus and crystallinity or comonomer composition for copolymer films of butene-1 and 4-methyl-1-pentene.

MP を少量含むコポリマーにその傾向が大きいようであった。最後に 3MB あるいは 4MP をコモノマーとする Bu. コポリマーフィルム of 全組成域にわたる抗張的性質を表 2 および 3 に示した。たとえばモジュラスと結晶化度あるいはコモノマー組成との関係は図 10 および 11 に示したようにモジュラスは組成に対して極小点を持つような曲線が得られたが、結晶化度に対しては結晶化度の増大に伴って単調に増加することが認められた。このような結晶性オレフィンコポリマー系ではモジュラスはコモノマー組成に関係するというよりはむしろ結晶化度に依存すると考えられる。エチレンと α -オレフィンコポリマー⁶⁾ やスチレンと α -オレフィンコポリマー⁷⁾ にもこのような傾向が認められている。

付記：本研究の一部は繊維学会春期大会（昭和 40 年 5 月）において、また一部は京大日本化学繊維研究所講演会（昭和 41 年 10 月、大阪）で発表した。

文 献

- 1) 例えば G. Natta; *Makromol. Chem.*, 35, 94 (1960)
J. Boor, Jr., J. C. Mitchell; *J. Polymer Sci.*, A 1, 59 (1963)
V. F. Holland, R. L. Miller; *J. Appl. Phys.*, 35, 3241 (1964)
- 2) F. Sakaguchi, R. Kitamaru, W. Tsuji; *Bull. Ins. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 44, 155 (1966)
A. T. Jones; *Polymer*, 7, 23 (1966)
- 3) 北尾, 高木, 相宅, 山崎; 京都工芸繊維大学繊維学術報告, 3 巻, 3 号, p. 641 (1962)
- 4) 阪口, 辻, 北丸; 第 15 回高分子討論会要旨集, p. 29 (1966, 11, 19 大阪),
- 5) 相宅省吾; 未発表
- 6) R. W. Ford; *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 2879 (1965)
- 7) 阪口, 辻, 北丸; 繊維誌, 23, 18 (1967)