冷延伸の機構について

古川 淳二** 村松 国宏*** 相宅 省吾****

On the Mechanism of Cold-Drawing

by

Junji FURUKAWA, Kunihiro MURAMATSU and Seigo ŌYA

(Kyoto University, Kyoto)

(Kyoto Technical University, Kyoto)

As the simplest and common model accounting for the mechanism of the cold-drawing of crystalline high polymeric substances, the usual theory for the rubber elasticity of vulcanized rubber was applied. The theoretical relationships between tensile strength or elongation at break and drawing ratio of drawn fibers were introduced. For example, tensile strength increases proportionally and elongation at break decreases inversely to drawing ratio. These theoretical results were in relatively good agreement with the experimental ones obtained from the drawn fibers of Phillips polyethylene. The increase of tensile strength by heat-treatment of drawn fibers seems to be attributed to the crystallization of oriented molecular chains. This fact was elucidated from the measurement of density change of both drawn and heat-treated fibers.

(Received Jan. 13, 1959)

1. 緒 言

結晶性高分子繊維をその融点以下の適当な温度で数倍延伸して、強度や伸度などの機械的性質をはじめ種々の性質を改善するいわゆる冷延伸の現象は、W.H. Carothers¹⁾らによって見だされて以来、合成繊維製造に際して不可欠の工程となっている。この現象はまた、高分子物質が融点以下の温度での延伸に際し、特有大変形を示し、また、特異なぐれが認められる点に興味があるなどの理由により、現在までに多くの実験的ならびに理論的研究²⁾がなされてきている。これら研究の概観は由本の報告を参照されたいが、冷延伸の現象は、はじめは結晶性高分子に特有なものと考えられ、その機構も、延伸によって同一高分子内の内部結晶化から分子間の外部結晶化に転移するというH.S. Taylor³⁾の研究、結晶面のすべりと考えたV.W. Broser⁴⁾らの研究、ポリテンの冷延伸機構を微結晶の分割によると考えたC.W. Bunn⁵⁾らの研究などにみられるように、一般に結晶性高分子に特有な個々の化学構造との関連において考察された。その後、冷延伸現象は結晶性高分子に限らず、無定形高分子についても認められ、また、同一物質でも延伸温度、延伸速度、水分含有量、膨潤度などにより冷延伸される場合もあり、またされない場合もあることが明らかになり、冷

延伸現象は高分子に固有な化学構造のみに依存する物質固有の現象ではなく、外界の条件によって規定される物質の状態に依存するものであることが明らかになった。いっぽうH. Wenderoth¹²⁾は、パーロンフィルムの延伸時の挙動および延伸物をフォルマリン処理して難融性とした後、一定温度に加熱すると延伸前の長さに戻り、その温度でゴム状弾性を示すことを観察し、冷延伸は網目構造の変形であると考えた。由本は冷延伸現象がなんらそのみに特異のものではなく、一般の伸長現象の一部と考えることを述べている。篠原¹³⁾、丹沢はビスコースレーヨンについて網目構造を仮定し、延伸比と配向度との間の理論式を導いた。川口はゴム状弾性の理論を適用して弾性率と延伸比との間の関係を理論的に導き、実験と一致する結果を得た。また、これらとともに、冷延伸の機械的性質におよぼす影響についての実験的研究も多くおこなわれている¹⁴⁾。このように冷延伸の現象を物理学的に統一的に説明しようとする試みが多くなされているが、現象全般にわたる機構上の結論は、まだ得られていないようである。

われわれはこのような見地より、冷延伸現象の機構を明らかにしたいと考えているが、機構上の本質に対するもっとも簡単で普遍的なモデルとして、加硫ゴムに対する通常のゴム状弾性の理論を適用し、繊維の強度や伸度などの機械的性質が延伸比とともに、いかに変化するかを理論的に導き、ポリエチレン繊維についての実験結果と比較して満足な結果を得たので報告す

* 原稿受付 昭和34年1月13日

** 正員 京都大学工学部

*** 京都大学工学部

**** 京都工芸繊維大学繊維学部

る。

2. 冷延伸の理論

冷延伸の機構上の本質を、加硫ゴムに対するゴム状弾性の理論によって説明するために、もっとも簡単な場合として次のような場合をとりあげてみる。

- i) 冷延伸はゴム状弾性が発現される温度においておこなわれ、延伸後室温まで冷却されるのであるが、この結果、高分子鎖は伸長されて配向集束し、凝集力のためこの状態に固定される。
- ii) 高分子鎖間を結合する2次的な網目の数は、延伸前の熱的履歴によって支配され、延伸によって網目は生成も消滅もせず一定数に保たれる。したがって、延伸により、断面を貫通する網目鎖数は一定に保たれる。
- iii) 延伸により体積は変化しない。
- iv) 延伸後の熱処理により結晶化がおこる。結晶は、はじめに存在する網目を核として生長する。後熱処理により、延伸繊維の無定形領域中の充分伸長配向された高分子鎖は結晶化し、他のわずかに伸長された非配向の鎖はさる程度収縮回復する。

以上 i)~iii) の仮定より、冷延伸現象に対して通常のゴム状弾性の理論式を適用できる。仮定 ii) により、冷延伸過程においては網目の流動がないので、繊維の巨視的変形と網目鎖の微視的変形との間に比例定理が成立するとする。いま未延伸繊維を延伸してゆき、延伸比が α_b のとき破壊するとすると、強度 f_b はゴム状弾性の理論により(1)式で与えられる。

$$f_b \cong \nu k T A_0 \alpha_b \quad (1)$$

ここで ν は 1cc 中の2次的架橋セグメント数または網目鎖数、 A_0 は未延伸繊維の初断面積、 k はボルツマンの定数および T は絶対温度である。延伸比が α になったときの断面積を A とすると、体積一定の仮定により(2)式の関係

$$A_0 = A\alpha \quad (2)$$

があるから、これを(1)式に代入して(3)式を得る。すなわち繊維の場合の強度は、延伸後の断面積につき算定されているからである。

$$f_b/A \cong \nu k T \alpha_b \alpha \quad (3)$$

仮定により網目鎖数 ν は一定である。つぎに破壊時の伸長比 α_b であるが、これは加硫ゴムの場合について、¹⁶⁾ 西田は、網目鎖数のほぼ 1/4 乗に比例して減少していることを見出しているが、ここではこの点を無視して、¹⁷⁾ 同一高分子では α_b は一応一定と考えることにする。したがって、同一温度では $\nu k T \alpha_b$ は一定であり、延伸繊維の単位断面積当りの強度 f_b/A は延伸比 α の増加とともに直線的に増加することを示す。

また、延伸比 α の延伸繊維を、さらに破壊まで伸長した場合の伸度 (延伸繊維の長さに対する破壊時の長

さの比) を r_b とすると

$$r_b = \alpha_b / \alpha \quad (4)$$

となり、 α_b を同様一定とすると、延伸比のある範囲内で、延伸繊維の伸度 r_b は延伸比 α と逆比例関係にあることを示す。

なお(3)および(4)式より

$$(f_b/A) r_b \cong \nu k T \alpha_b^2 \quad (5)$$

となり、強度 (f_b/A) と伸度 r_b との積がある範囲内で一定であることを示す。

3. 延伸実験結果との比較

(1) 強度、伸度および延伸比間の関係

次に以上得られた理論的結果を実験的に検討した。試料は延伸比 3.5(383 デニール)から 10.8(131 デニール)までの延伸比の異なる 8 種のフィリップス法ポリエチレン繊維(分子量公称 6 万)である。すなわち 230°C で溶融紡糸した未延伸繊維(1640 デニール)を連結した沸騰水浴(100°C)中で所定延伸比まで段車により伸延して巻きとったものである。これら延伸繊維の強度および伸度を、ショッパー引張試験機を用いて、約 18°C で測定した。試料長は 10cm、伸長速度は 2cm/sec、測定値は試料 20 本についての平均値である。

Fig. 1 の○印に示すように、これらポリエチレン延伸繊維の引張強度を延伸比に対してプロットすると直線関係が得られ、(3)式が妥当であることを示すものと考えられる。ただし、延伸比が大きになると、わずかながら直線より上方にそれるが、これは延伸によって高分子鎖が配向集束するばかりでなく、結晶化も進んだものと考えねばならないと思われるが、大筋は前述の仮定が妥当と考えられる。

次に(4)式の関係を検討するために、Fig. 2 に、同様ポリエチレン延伸繊維の破壊時の伸度を延伸比の逆数に対してプロットした。実験範囲内で直線関係が存在し、(4)式が成立することを示す。

また、Fig. 3 では同様ポリエチレン延伸繊維の強度

Fig. 1 Tensile strength vs. drawing ratio relationship (Phillips polyethylene fibers)

Fig. 2 Elongation (ratio) at break vs. reciprocal of drawing ratio relationship (Phillips polyethylene drawn fibers)

Fig. 3 Tensile strength vs. reciprocal of elongation (ratio) at break relationship (Phillips polyethylene drawn fibers)

と伸度の逆数との間に、実験範囲内ではほぼ直線関係が成立し、(5)式の強度と伸度との積が一定であるという関係を満足している。

(2) 延伸後の後熱処理の効果

今まで扱った試料は延伸のみをおこなった繊維であったが、次にこれらを延伸後さらに加熱処理した場合について述べる。すなわち、同様ポリエチレン延伸繊維を97°Cの水浴中で10分間無緊張下に加熱処理したものの強度を、熱処理しない前述の延伸繊維と同様条件で測定し、延伸比に対してプロットとした。これをFig. 1中の×印で示す。無緊張下の熱処理により、延伸繊維はそれぞれ一定の比率で収縮するが、このための補正はしてプロットした。加熱処理しない場合に比べて強度はいずれも大になっており、強度は延伸比とともに増加するが、延伸比約7で最大となり、以後は

かえって減少する。前述したが、延伸繊維の無定形領域中において充分伸長されていた網目鎖は、後熱処理により結晶化し、また、わずかに伸長されていた網目鎖はある程度収縮回復すると考えられるが、本実験条件では、網目鎖の収縮の効果より、結晶化による補強効果が大きく現われており、延伸比6~8で強度がいちじるしく増加している。延伸比が8以上の場合は強度はかえって減少している。この理論は充分には明らかでないが、延伸比があまりに大きいときには配向が飽和点に達し、ついで球晶の破壊による空隙を生ずるためではないかと考えられる。

(3) 比重測定

体積一定の仮定を確かめるとともに、前述の延伸比の大きな延伸繊維および後熱処理物に認められる結晶化の程度を比重測定により検討した。すなわち、同様フィリップス法ポリエチレン繊維の比重を30°Cでメタノール-水混合溶液を用いて浮沈法により測定し、Fig. 4に示す結果を得た。熱処理しない延伸繊維の場合、(○印で示す)延伸比による比重の変化はわずかであり、冷延伸による配向に際して体積一定の仮定を用いて間違いでないと考えられる。これに反し、熱処理をともなうときは大きい比重の変化がみられる。ポリエチレンの延伸および熱処理による比重の変化は、一般の場合と異なっている。すなわち一般には、比重は延伸により増加するが、本実験では比重は1度減少し、最小点を経て今度は増加する。熱処理した場合も同様である。仮定に従うならば、熱処理しない場合は延伸比によらず比重一定、熱処理した場合、延伸比とともに単調に増加するはずであるが、この相異は延伸前におけるポリエチレンの凝集状態¹⁹⁾によるのではないかと考えられる。F. Rybníkarは6-ナイロンの比重が延伸により減少するが、これは伸長によりさき存在した球晶相互間に空隙が生ずるためではないかと報告しているが、この場合も同様理由によるものであろう。と

Fig. 4 Specific gravity vs. drawing ratio relationship (Phillips polyethylene fibers)

もかく延伸のみおこなった繊維では、延伸比5~6ぐらいから結晶化が起っていることがわかり、これがFig. 1の強度—延伸比の直線よりの強度のずれに対応する。しかし延伸による結晶化はそれほどいちじるしいものではないと考えられる。これに対して後熱処理物では延伸のみの場合に比較して比重は比較的增加しており、結晶化の効果が明らかに認められる。

4. 結 論

以上で冷延伸現象の機構上の本質に対するもっとも簡単なモデルとして、加硫ゴムに対する通常のゴム状弾性の理論を適用して冷延伸がどのようにしておこなわれるかを説明し、延伸繊維の強度、伸度と延伸比との間の関係を理論的に導いた。これらの理論的結果は、フィリップス法ポリエチレン延伸繊維についての実験結果と比較的満足な一致を示した。冷延伸現象はもちろん高分子鎖の流動および結晶化をとまなうことが一般に認められており、実際にはすべての高分子に共通する普遍的な冷延伸の機構はさらにさらに複雑なものであろう。しかし本質的には上述した機構を考えれば良いのではないかと考えられる。高分子鎖の流動および結晶化の問題、さらにそれぞれの高分子に固有の化学構造、分岐の問題などは、さらに補正を加えてゆくという点より考えてゆくことにしたい。

参 考 文 献

- 1) W.H. Carothers, J.W. Hill, J. Am. Chem. Soc., **54** 1579 (1932)
- 2) 由本碩亮, 東洋レーヨン K.K. 集報, **10**, 160 (昭30)
- 3) H.S. Taylor, Discussion at the A.C.S. Meeting in Memphis, Tenn. April (1942); "The Chemistry of Large Molecules" Ed. R.E. Burk and O. Grummitt, Interscience Publisher (1943), p. 43, H. Mark, X-Ray Investigation
- 4) V.W. Broser, K. Goldstein and H.E. Krüger, Koll.-Z., **106**, 187 (1944)
- 5) C.W. Bunn and T.C. Alcock, Trans. Farad. Soc., **41**, 317 (1945)
- 6) E.A.W. Hoff, J. Appl. Chem., **2**, 441 (1952)
- 7) I. Marshall and A.B. Thompson, Nature, **171**, No. 4340, 38 (1953), Proc. Roy. Soc., **221**, (A) 541 (1954)
- 8) F.H. Müller, Koll.-Z., **115**, 118 (1949), *ibid.*, **126**, 65 (1952)
- 9) J. Miklowitz, J. Coll. Sci., **2**, 193 (1947)
- 10) M.E. Bergmann, I. Fankuchen and H. Mark, Text. Res. J., **18**, 1 (1948)
- 11) 鶴田基弘, 有元平次, 山田亮, 高分子化学, **15**, 628 (1958)
- 12) H. Wenderoth, Koll.-Z., **124**, 116 (1951)
- 13) 篠原康夫, 丹沢宏, 高分子化学, **13**, 519 (1956)
- 14) 川口達郎, 高分子化学, **14**, 176 (1957)
- 15) たとえば吉岡民男, 繊維学会誌, **11**, 230 (昭30)
- 16) 西田政三, ゴムの素ねりおよび加硫に関する研究 (昭29)
- 17) 古川淳二, 山下晋三, 伊藤宗樹, 日本化学会第9年会講演, 京都 (1956), 古川淳二, 村松国宏, 日本化学会第10年会講演, 東京 (1957)
- 18) 試料調製および強度測定の詳細は相宅省吾が繊維学会 春期講演会, 東京 (1958) において発表
- 19) F. Ryhnikar, J. Polym. Sci., **26**, 104 (1957)

(45頁より)

Kolloid Zeitschrift, Bd. 156~160

Bd. 156

46. Vergleichende dielektrische und mechanische Messungen bei $2 \cdot 10^6$ Hz. an einigen weichgemachten Hochpolymeren, H. Thurn, F. Würstlin, 21-27
47. Der Einfluss Langkettigen Verzweigungen auf Temperaturlage und Form des dielektrischen und mechanisch-dynamischen Verlusthauptmaximums von Polyvinylacetat bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz., O. Fuchs, H. Thurn, K. Wolf, 27-31
48. Die Viskosimetrische Bestimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade von verschiedenen Alginattypen und deren Veränderung beim thermischen Abbau, L. Langmaack, 32-34
49. Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität. III. Die lineare Theorie der Relaxation anisotroper Medien, S. Kästner, 142-150
50. Strukturmechanik rheomer System. XIX. Eine Erweiterung des Maxwell'schen Relaxationstheorems, H. Umstätter, 150-156

Bd. 157

51. Torsionsschwingungen angedehnten Hochpolymeren, K.H. Hellwege, R. Kaiser, K. Kuphal, 27-37
52. Thermische Effekte bei mechanischen Deformation, insbesondere von Hochpolymeren, A. Engelter, F.H. Müller, 89-111
53. Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität. IV. Die lineare Theorie der Relaxation isotroper Medien, S. Kästner, 133-143
54. Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität. V. Elektrische Modelle für das mechanische Relaxationsverhalten isotroper Medien, Kästner, 144-153

(51頁へつづく)