〔7〕 三酢酸セルロース皮膜の破断に関する研究

第7報 力学的挙動に関する延伸効果

(1960年9月29日受理)

中村孝一*

要 旨 等方性三酢酸セルロース皮膜を溶媒中で延伸した試料を数種作製し、その各々についてX線散乱強度、比重、複屈折度、粘弾性および破断挙動を実測した。延伸による結晶化度、力学的 $\tan \delta$ および降伏点の変化は少ないが、複屈折度の絶対値、ヤング率、引張強度、衝撃破断エネルギーなどは、延伸率が高くなるに従って値が高くなる。しかしながら、破断伸びおよび静的破断エネルギーなどは逆に値が低くなる。

1. 緒 言

セルロース誘導体皮膜の延伸と複屈折度および力学的挙動の関係については隅田^{1)~4)}の詳細な研究がある。しかしながら、隅田の研究はセルロース誘導体のうち非晶性と考えられるものに関してである。そこで筆者は結晶性であると考えられている三酢酸セルロース⁵⁾に対する延伸効果を検討した。すなわち、結晶化度、複屈折度、動的性質、緩和時間分布、破断強伸び度、タフネス、衝撃破断エネルギーなどに対する延伸効果を実験的に調べた。

2. 実験および考察

2.1 試料の作製と複屈折度

すでに第6報⁶⁾で述べたように、溶媒法で皮膜化した場合に自然発生的に膜面方向 (Fig. 1-BC 面) に分子の配向が起り、3次的に完全な等方皮膜をつくることは困

Fig. 1 Relationship of degree of double refraction and annealed temperature (at 25°C , 65% RH)

Fig. 2 Change in double refraction by stretching (at 25°C , 65% RH)

難である。しかしながら、この配向は真空中高温 (10^{-4} mmHg, $190\sim 200^{\circ}\text{C}$) で数時間 annealing することによって取り除きうることを藤本・井上⁷⁾は見出した。そこで筆者は異方性が消滅する annealing 温度を複屈折度との関係において検討した。メチレンクロライド 85, エタノール 15 (容量分率) の混合溶媒に平均重合度約 200, 酢化度 61.5% の三酢粉末を溶解 (濃度 20 重量%) し、ガラス板上に流延して 30 分放置後赤外線ランプにて加熱することによって溶媒を逸散せしめ膜にした試料を A とする。A を 2 枚のガラス板の間に軽くはさみ、それぞれの annealing 温度で (シリコン油中で) 2 時間処理した試料の膜面方向における複屈折度 $N_B - N_A$ と温度の関係を Fig. 1 に示した。複屈折度 $N_B - N_A$ がほとんど 0 になる annealing 温度で膜面における配向が乱れ at random になり、等方性皮膜になると思われる。この温度は Fig.

* 小西写真工業株式会社化学研究部 (東京都南多摩郡日野町)

Table 1 Effect of stretching on degree of crystallinity and rupture behavior

Specimens	Density (d_4^{25})	Degree of crystallinity (%)		Tensile strength (kg/mm ²)	Ultimate elongation (%)	Yield value (kg/mm ²)	Toughness (kg-m/cm ²)	Impact rupture energy (kg-m/cm ²)
		from X-Ray data	from Density					
Un-stretched	1.3080	22.8	22.6	14.5	20.0	10.0	21	41
50% Stretched	1.3069	19.4	18.6	19.4	12.5	9.0	16	68
150% Stretched	1.3063	18.2	17.0	22.3	8.0	11.0	12	98

Fig. 3 Radial X-ray diffraction curves

1 から 195°C であると推定され、井上ら⁷⁾の結果および鴛淵ら⁸⁾の実験とも一致する。鴛淵の研究⁸⁾によると、このようにして得られた等方性でない試料で延伸実験を行なった場合、分子は延伸方向(Fig. 1 C 軸方向)のみでなく、膜面方向の配列が残存し、2 軸性の複屈折を示す(Fig. 2)。したがって、1 軸性の複屈折度と力学的挙動の関係を調べるためには annealing によって得られた等方性試料について延伸実験を行わなくてはならない。195°C で約 2 時間 annealing した試料(An)をメチレンクロライドとエーテルの等量混合溶媒中で 1 kg の荷重を付し、膜厚 0.1 mm、幅 1.5 cm の試料をそれぞれの延伸倍率まで伸ばし、複屈折度との関係を Fig. 2 に示した。A は膜面における複屈折は正であって延伸後も残ることがわかる。延伸方向の複屈折度 $N_C - N_B$ は A, An のいずれも負であって、延伸率の増加に伴ってその絶対値は増す。三酢の場合、延伸に伴う複屈折の値は負であることはすでに Koch ら⁹⁾によって認められた事実である。

須賀井ら¹⁰⁾によれば三酢フィルムの高倍率延伸は困難であり、筆者の場合も延伸率 150% 以上は皮膜が切断す

ることが多くて良好皮膜を数多くつくりえなかった。この延伸率付近では延伸率の増加に対して複屈折度も増し、飽和値をこの近所の複屈折度から求めることは不能であった。したがって配向度(各伸度の複屈折度を飽和の複屈折度で除した値)は求めえない。

2.2 結晶化度

一般的にいて、高分子皮膜の結晶化度を求める決定的な方法は現在のところないので、X 線散乱強度曲線および比重の測定から結晶化度を推定し比較した。X 線は Cu の K_α 線を利用し、延伸による配向の影響を取り除き、均等な Debye 環を得るために、毎分 70 回転で試料を回転させながら計数管法で散乱強度曲線を描き、さらに空気および Compton 散乱の補正を行なった。得られた散乱強度曲線から須賀井ら¹⁰⁾の方法に従って結晶化度を求め表記した。補正を行なった散乱強度曲線を Fig. 3 に示す。

須賀井ら⁹⁾と同一方法でトルエン中(25°C)で三酢の比重を測定し、彼らが求めた比容積と結晶化度の関係を利用して結晶化度を求めた。供試した試料が完全酢化物ではなかったので、Malm¹¹⁾の関係式を利用して、OH 置換度 3 に補正して結晶化度を求めた。結果を表に示した。両者は数値的には完全に一致しないが、結晶化度の大体の傾向を示すものとして十分であると考えている。An 試料は annealing によって等方性にはなるが結晶化度は約 23% で皮膜としては比較的高い値を示す。未 annealing 試料では約 5%⁸⁾、須賀井ら¹⁰⁾の未延伸試料では約 10% である。表から明らかなように、延伸率が高くなるに従ってわずかではあるが傾向として結晶化度は低下する。これはおそらく annealing の過程でできた微結晶部分の一部が、延伸のために溶媒中に浸漬し、さらに強く引き伸ばすという 2 過程を経ることによって崩壊するのではないかと推定する。それにしても、延伸に伴う結晶化度の変化は複屈折度の場合に比較して少ないことがわかる。

2.3 粘弾性挙動

200 cps で延伸方向の複素弾性率 $E^* = E' + iE''$ の実数部分 E' および $\tan \delta$ を河合ら¹²⁾の装置で実測し、それから $E'' (= E' \cdot \tan \delta)$ も求めた。粘弾性測定はいずれも線型領域で行なった。前に述べたように実験的に配向度

Fig. 4 Effect of stretching on modulus of elasticity and mechanical loss tangent (at 25°C, 65% RH)

を求めえなかったので、複屈折度と E' , E'' および $\tan \delta$ の関係を Fig. 4 に示す。複屈折度の絶対値が増すと E' および E'' の値が増すが、その上昇の仕方は上方に凹型となり、ビスコースレーヨンの場合¹³⁾によく似ている。延伸によって E'' の値が増すということは、第 0 近似で考えるとこのタイムスケールでの緩和時間分布の値は E'' に比例すると考えてよいから、緩和時間分布の値が延伸することにより高い位置にくることである。 $\tan \delta$ は延伸による変化は少なく、ビスコースレーヨンの場合に類似する。また Fig. 4 には応力緩和の装置を使って求めた 0.1 秒における静的弾性率の値も併記した。複屈折度との関係は E' の場合によく似ている。すなわち、三酢においては分子の配向による結晶化度の変化は少なく、複屈折度のみ値を増し、それに伴って弾性率は高くなる。筆者が試作した装置¹⁴⁾により $0.1 \sim 10^5$ 秒の範囲にわたって応力緩和を測定した (Fig. 5)。その結果から第 1 近似法で求めた緩和時間分布を Fig. 6 に示した。延伸皮膜の緩和時間分布の値は 1×10^9 dyne/cm² のオーダーであって、合成結晶性ポリマー (ナイロン, ケル F, テフロンなど) のそれに近い。延伸率が高くなるに従って結晶化度が高くなった場合⁶⁾と同様にこのタイムスケールにおける緩和時間分布の値が高くなる。

2.4 破断挙動

一定引張速度 1 cm/sec における応力-ひずみ曲線を Fig. 7 に示した (装置は応力緩和の場合と同一)。これは荷重-伸度曲線を Poisson を 0.4 と仮定して伸長に伴う断面減少を計算によって求め、応力-ひずみ曲線に変換した。それから得た破断応力、伸度および toughness

Fig. 5 Stress relaxation of stretched specimens (at 25°C, 65% RH)

Fig. 6 Relaxation time spectra (at 25°C, 65% RH)

(応力-ひずみ曲線の積分値)あるいは降伏点などの値を表記した。延伸率が高くなるに従って破断応力は高くなるが、伸度および toughness の値は低くなる。それらに比べると降伏点の変化は少ない。したがって、延伸効果は応力-ひずみ曲線の塑性域において特に著しいことがわかった。

皮膜用の衝撃引張試験機¹⁶⁾を使って、3.6 m/sec の引張速度で実測した衝撃破断エネルギーの値を表に併記した。延伸率が高くなるに従って衝撃破断エネルギーは高くなり、toughness の場合とは逆の結果となった。すなわち、破断エネルギーに対する効果は測定のタイムスケールによって著しく相違することがわかった。したがって、高分子皮膜の強ぜい (脆) の判断はタイムスケールを考慮しなければならない。これらと複屈折度との関係は

Fig. 7 Stress strain curves (at 25°C, 65% RH)

Fig. 8 のごとくであって、降伏点を除いては、いずれも複屈折度に比例して値の増減がみられることがわかった。

3. 結 語

等方性三酢皮膜を延伸すると、弾性率、破断強度、衝撃破断エネルギーなどの値は高くなるが、これは分子の配向が増すことに起因するものであって、延伸により結晶化度の変化が非常に少ないことがわかった。

付 記： 本研究を行なうに当ってご指導いただいた東京工大金丸、井上、前田の3教授ならびに植松氏、当社安藤主任研究員、また、X線測定をしていただいた国立繊維工業試験所

Fig. 8 Relationship of fracture behavior and degree of double refraction (at 25°C, 65% RH)

上田課長、栗田技官に深謝する。なお、複屈折に関しては当社鷺淵研究員のご研究に負うところ大であって、討論していただいた金網久明氏とともに深く謝意を表明する次第である。

文 献

- 1) 隅田隆太郎：織学誌，6，253(1950)
- 2) 隅田隆太郎：織学誌，7，549(1951)
- 3) 隅田隆太郎：織学誌，8，143，146，172，175，272，529(1952)
- 4) 隅田隆太郎：織学誌，9，518(1953)
- 5) 須賀井 潔，香川誠美：工化，61，752(1958)
- 6) 中村孝一：高化，17，493(1960)
- 7) 藤本輝雄，井上幸彦：高化，17，436(1960)
- 8) 鴛淵公二，荻野治生：未発表報告(1958)
- 9) P.A. Koch, H. Rüchert: *Melliand Textilber*, 16, 493(1935)
- 10) 須賀井 潔，香川誠美：工化，61，605(1958)
- 11) C.L. Malm, L.B. Gennung and J.V. Fleckenstein: *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1499(1947)
- 12) H. Kawai and N. Tokita: *J. Phys. Japan*, 5, 17(1950)
- 13) 篠原康夫，丹沢 宏：高化，14，488(1957)
- 14) 中村孝一：高化，16，191(1959)
- 15) 永松一夫：材試，8，326(1959)
- 16) 中村孝一，今野英雄：高化，17，301(1960)

Studies on Fracture of Cellulose Triacetate Films

VII. Effect of Stretching on Mechanical Behavior

By Kōichi Nakamura*

Crystallinity, double refraction, viscoelastic and fracture behavior were observed on the specimens which had been stretched at various degrees in the solvents. Drawing has little influence on the degree of crystallinity, mechanical loss tangent and yield value. While absolute values of double refraction, Young's moduli, tensile strength and impact rupture energy increase with increase of drawing ratio, ultimate elongation and toughness were found to decrease.

* Konishiroku Photo Ind. Co. Ltd., Chemical Research Division (Hinomachi, Minamitamagun, Tokyo)