さいと考えられる。

3種のビニロン繊維試料について微結晶の大きさを比較すると、アセタール化試料の微結晶の大きさは、他の2試料のそれよりも小さい。これはOH基のアセタール化により、水素結合の機会が少なくなり、微結晶の成長が他の2種のポリビニルアルコール繊維試料の場合よりも困難になるためと考えられる。

また3種のビニロン繊維試料のうち収縮熱処理試料とアセタール化試料の残留歪が熱処理試料に比して小さい。収縮熱処理は延伸によって生じた内部歪を緩和させると考えられるが、アセター

ル化処理も同様に内部歪の緩和に役立つことが認められる。

緊張および応力緩和に伴う内部歪の変化の傾向は、3種のビニロン繊維とも類似しているが、細部についてみると試料間でそれぞれ異なっている。このような差から試料間の物性差を論ずることができるかもしれないが、これを行なうにはさらに詳細な研究が必要である。

(昭和38年4月、日本化学会第16年会一部講演)

本研究に当り、ビニロン繊維試料を提供された倉敷レイヨン株式会社感謝いたします。

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の結晶化

(昭和45年2月2日受理)

奥田謙介・高部礼法・渡辺一弘・杉田 稔・堀田鉄也*1・朝比奈光雄*2

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の結晶化および延伸性におよぼす溶融条件の影響、等温結晶化の挙動、変形を与えた場合の結晶化の問題を低温X線回折、密度の変化などで調べた。

結晶が完全に融解された場合にはAvrami定数 n が4となるような結晶化をし、結晶化速度、結晶化速度定数、線成長速度、核発生速度はすべて80°C附近に極大を示す。

変形による結晶化速度は無変形の場合のそれに比較して非常に大きく、変形を与えない場合には事実上結晶化がおこらないような低温においても結晶化すること、またこのような結晶化では分子鎖の配向が先行し、変形の程度により結晶の成長様式が異なることが明らかとなった。

1 緒 言

結晶性高分子の加工を支配する因子のうち、結晶化の挙動は特に重要なものであって、基礎的な面でもまた実用的な分野においても古くから多くの研究がなされている¹⁾。塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体(以下VDC-VC共重合体と略す)においても、結晶化の挙動は繊維、フィルムあるいは成型物の製造と関連して必要な情報であるが、ポリマーの取り扱いが困難であるためか、角田らのすぐれた論文²⁾を除いてほとんど報告されていない。

著者らはVDC-VC共重合体の製造に関連して、分子および結晶構造、結晶化の挙動、紡糸の問題あるいは物性についての研究を行っており、一部はすでに発表しているが³⁾、本報告では結晶の溶融状態と延伸性および結晶化との関係、等温結晶化の挙動、変形を与えた場合の結晶化などの結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

VDC-VC共重合体としてはクレハロン(呉羽化学商品名)を用いた。これに可塑剤および安定剤合計10部を添加して十分に

混練したものを高化式フローテスターを用いて165°Cで紡糸し、ただちに-78°Cのメタノール浴中に急冷して得られたフィラメントを原試料として以下の実験を行なった。

2.2 溶融条件の検討

上記の原試料を空気浴中において表2に示したような溶融条件で再び加熱溶融し、ただちにメタノール浴(-78°C)中に急冷保存したのについてX線回折による結晶性の検討、結晶化および延伸などの実験を行なった。

延伸はインストロン試験機を用い、これらの急冷試料を室温に放置して十分に結晶化させた後、20°Cで試料長10mm、クロスヘッド速度1,250mm/minの条件で行なった。

X線の測定は撮影中に結晶化が起こらないように、X線低温カメラを用いて温度約-30°Cで行なった。密度の測定は、塩化亜鉛-水系の密度勾配管を用い、測定中に結晶化が起こらないかもしれないが結晶化が起こっても十分に無視し得る温度(0°C)で行なった。なおここで用いた試料のガラス転移温度は約0°Cであった。また上記の急冷試料を室温で十分に結晶化させたものについて長隙スリット系でX線小角散乱曲線を測定した。スリット端および空気による散乱は実験的に除去した。なおこれらの試料はまったく配向してなくしたがって等方性の散乱を示すことはあらかじめピンホールスリット系で確認した。

2.3 等温結晶化

後述するように、180°Cの空気浴中で120秒間溶融した場合に完全に結晶が融解されることが明らかになったので、溶融はすべてこの条件で行なった(以下これを非晶試料と呼ぶ)。

結晶化の測定は上記の非晶試料をもとに行なった。最大結晶化速度温度(約80°C)より高い温度での結晶化の場合には溶融

*1 Kensuke OKUDA, Reiho TAKABE, Kazuhiro WATANABE, Minoru SUGITA, Tetsuya HOTTA 呉羽化学(株)東京研究所:東京都新宿区百人町。

*2 Mitsuo ASAHINA 呉羽化学(株)錦研究所:いわき市錦町。
1) L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill (1964).

2) 角田吉雄, 相島逸穂, 桜井久也, 房内日出夫, 高分子化学, 16, 495, 523 (1959).

3) K. Okuda, *J. Polym. Sci., Part A*, 2, 1749 (1964).

後ただちに、またそれより低い温度での結晶化の場合には非晶試料を -78°C に急冷したものを、必要な結晶化温度のグリセリン浴中に投入して必要な時間だけ放置し結晶化させた後、 -78°C に急冷、結晶化を凍結した。このような試料を用いて、 0°C の温度の密度勾配管により密度の変化を調べるとともに、偏光顕微鏡によって球晶の成長速度を求めることなどによって結晶化の測定を行なった。

2.4 変形による結晶化

-78°C に急冷保存した非晶試料を、手動式延伸器を用い 0, 10, 15 および 20°C の水浴中で、それぞれ 20, 50, 100, 150, 200, 250 および 300% 延伸しその温度で 1 分間保持した後再び -78°C に急冷したもののについて、密度を 0°C で、また前述の低温カメラにより X 線広角回折を測定した。またこれらの延伸試料を室温において十分に結晶化させた後 X 線広角回折図形を撮影し、そのデバイ環に沿っての強度変化の測定から平行度を求め、延伸時における分子鎖の配向の目安とした。

次に -78°C に急冷保存した非晶試料を 0, 5, 10 および 15°C の温度の水浴中に約 1 分間浸してはば温度の平衡が得られてから、手動延伸器によって 50 および 100% の変形を与え、そのような変形下で一定時間放置した後、 -78°C のメタノール浴中で緊張を除くというやり方で結晶化させたものについてもやはり前記の密度勾配管を用いて密度の変化を測定した。

3 結果および考察

結晶化が進行している過程においては非晶相の容積分率 a の時間的变化は次の Avrami 式で表わされる¹⁾。

$$a = \exp(-kt^n)$$

ここに n は結晶化の様式によって定まる定数、 k は結晶化速度定数であって結晶の線成長速度 G および核発生速度 I または I' との間には表 1 に示したように一定の関係があることが知られている。

ポリ塩化ビニリデンの結晶の融点は 195°C であるが、共重合によりまた可塑剤の添加により降下⁴⁾、ここで使用した試料のそ

表 1 結晶化様式と Avrami 定数⁴⁾

成長様式	homogeneous nucleation		heterogeneous nucleation	
	n	k	n	k
三次元的	4	$\pi G^3 I / 3$	3	$4 \pi G^3 I' / 3$
二次元的	3	$\pi G^2 I / 3$	2	$\pi G^2 I'$
一次的	2	$\pi d^2 G I / 4$	1	$\pi d^2 G I' / 2$

表 2 溶融条件の結晶性および延伸におよぼす効果

溶融温度 ($^{\circ}\text{C}$)	溶融時間 (sec)	急冷物の 結晶性*	延伸性**	延伸倍率
180	60	C+S	×	—
	70	S+A	×	—
	90	A	○	3.8
	120	A	○	4.5
170	60	C+S	×	—
	90	S	△	3.6
	120	A+S	×	2.2
	150	A	○	4.4

* 急冷は -78°C のメタノール浴中で行なった。結晶性は急冷物の低温カメラによる回折図形から判定した。

C: crystalline, S: smectic, A: amorphous

** ○: 可, ×: 不可, △: 不明を表わす。

4) 高柳素夫, “高分子の物理” (日本物理学会編), 朝倉書店 (1964), p. 112.

図 1 180°C で 70 秒間溶融後急冷 (-78°C) した試料の広角回折写真 (-30°C 撮影)

カメラ長: 50mm, 縦軸軸: 上下

図 2 180°C で 120 秒間溶融後急冷 (-78°C) した試料の広角回折写真 (-30°C 撮影)

カメラ長: 50mm, 縦軸軸: 上下

れは熱分解温度よりも十分低く約 165°C であった。しかしながらフローテスターによる紡糸における溶融の条件 (165°C , 5 分間) では結晶は完全に融解されず、表 2 に示したように、 170°C では 150 秒間、また 180°C の空気浴中でもその温度で 90 秒間以上保持することによって始めて完全に溶融されることが急冷物の X 線回折写真 (図 1 および図 2) から明らかにされた。

しかしながら、これらのものを等温結晶化させた場合には、 180°C の温度で 120 秒間溶融したものを除いては Avrami 定数 n が 4 となることなく、したがって 180°C に 120 秒間放置した場合にのみ完全な結晶の融解が起こるものと結論される。またこのことは図 1 および図 2 に示した X 線広角回折写真からも支持されよう。すなわち 180°C で 70 秒間溶融した場合には非常に小さい不完全な微小结晶が残存して、したがって完全な意味での無定形とはいえないことは図 1 の回折図形からも明らかである⁵⁾、 180°C で 120 秒間放置するというような条件では図 2 に見られるように試料は完全な無定形状態になるという事実からも上記の結論は裏付けられるものと考えられる。

一般に高分子をガラス転移点以上の温度において何らかの形で延伸することは可能であるが、ガラス転移点に近い温度において割合に速い速度で均一にかつ失透することなく延伸し、しかも十分に配向させることは容易ではなく、それは未延伸物の微細組織に大きく依存するようである⁶⁾。VDC-VC 共重合体においても同様であって、表 2 に示したように結晶が完全に融解した後結晶化させた場合には、延伸性は良好であって、失透やネッキングを起こすことなく均一に延伸される。このように延伸性は図 3 に示した未延伸物の小角散乱曲線からも示唆されるように⁷⁾、主として微結晶の集合状態によって支配されるものと考えられる。すなわち溶融が不完全な場合には、結晶は一定間隔で存在すると考えられる残存微結晶ないしは結晶核から成長し、より完全な結晶が割合規則的に集合するが (このことは n が 3 前後の値となることから推論される)、結晶が完全に融解した場合には結晶化は、任

5) 角戸正夫, 笠井暢民, “高分子 X 線回折”, 丸善 (1968), p. 243, 249, 262.

6) H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., *J. Polym. Sci.*, 41, 525 (1959); L. Barish, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 617 (1962).

7) O. Kratky, G. Porod, *J. Colloid Sci.*, 4, 35 (1949).

図 3 未延伸試料の小角散乱曲線におよぼす溶融時間の効果 (溶融温度: 180°C, 急冷温度: -78°C, 急冷後室温に放置)

溶融時間 (sec)
 — : 60, : 70, --- : 90, - · - : 120

図 4 等温結晶化における結晶化速度定数 k および線成長速度 G の測定値, および核発生速度 I の計算値と結晶化温度との関係

図 5 等温結晶化における結晶化速度 $1/\tau_{1/2}$ と結晶化温度との関係

意の場所で無秩序に起こる結果, 不完全な結晶が不規則に集合したのになっており, したがって後者の場合にはその微細組織のゆえに延伸過程における結晶の解きほぐしおよび比較的小さい微結晶の回転と再結晶化が前者のような微細組織に比べてより容易に起こるため, 均一延伸が可能になるものと考えられる。

角田らの報告によれば²⁾, VDC-VC 共重合体の等温結晶化では n として 4 より大きな値が得られるとのことであり, 事実著者らも角田らのように密度勾配管中で等温結晶化させながら同時に密度の変化を測定した場合にはやはり異常な結果を得たが, これは主として試料が密度勾配管中で平衡位置に落ち着くためには結晶化時間に比較してかなり長い時間を必要とすることに基づくものと考えられる。

しかしながら, 本報告で用いたようなやり方で結晶化の測定を行なった場合には, そのような異常は観測されず, 常に 4 以下の n が得られた。特に結晶が完全に融解した試料を用いて等温結晶化させた場合のみ測定温度によらず n は常に 4 であった。この場合の等温結晶化において測定された結晶化速度 k , 線成長速度 G およびそれらから求めた核発生速度 I を図 4 に, また結晶化速度として等温結晶化曲線における $1/2$ 結晶化時間の逆数 $1/\tau_{1/2}$ を図 5 に示した。

ここで行なわれたような条件での結晶化においては, VDC-VC 共重合体は三次元的な成長様式の homogeneous nucleation によって結晶化するものと結論できる。図 4 および図 5 から明らかなように, $1/\tau_{1/2}$, k , G および I はともに 80°C 付近に極大を持った温度依存性を示す。温度依存性に極大があること自体は他の高分子でも観測されていることであって当然のことであるが, それらの極大の温度がほとんど等しいことの理由については可塑剤の影響があると考えられるので, 現在可塑剤の種類などを変えて検討中である。

-78°C に急冷された非晶試料を, 変形を与えない場合には非常に結晶化速度の小さい温度において, 延伸した時の延

図 6 延伸倍率と密度および分子鎖の配向との関係 (180°C で 120 秒間溶融後 -78°C に急冷したものを下記の温度で延伸)

延伸温度 (°C)
 ● : 0, □ : 10, △ : 15, ○ : 20

図 7 180°C で 120 秒間溶融後 -78°C に急冷したものを 0°C の水浴中で 50% 延伸した試料の広角回折写真 (-30°C 撮影)

カメラ長：50mm，縦軸軸：上下

図 8 180°C で 120 秒間溶融後 -78°C に急冷したものを 0°C の水浴中で 100% 延伸した試料の広角回折写真 (-30°C 撮影)

カメラ長：50mm，縦軸軸：上下

図 9 180°C で 120 秒間溶融後 -78°C に急冷したものを 0°C の水浴中で 300% 延伸した試料の広角回折写真 (-30°C 撮影)

カメラ長：50mm，縦軸軸：上下

伸倍率と密度および配向との関係を図 6 に示した。延伸による結晶化はいずれの延伸温度においても 100% 変形の付近から起こり始めるようであり，低温 X 線回折写真の結果からも明らかである (図 7，図 8，図 9)。図 7 に示したように，50% 延伸したものでは結晶化も配向も認められないが，これらの試料を十分に結晶化させたものでは 50% の延伸においても図 6 に示した程度の分子鎖の配向が起きていることが明らかに認められる。このことは無定形状態における延伸においては結晶化が起こる以前にすでに分子鎖の配向が引き起こされていることを，換言すれば分子鎖の配向が結晶化を支配する重要な因子であることを示しているものと考えられる。

変形を与えた場合の結晶化における結晶化時間-密度の関係は少なくとも実験した範囲では一応 Avrami 式で整理できたので，これから求められた定数 n と $1/2$ 結晶化時間の逆数 $1/\tau_{1/2}$ とをまとめて図示したのが図 10 である。

変形を与えない場合の等温結晶化においては 20°C 以下の温度においては事実上結晶化は進行しないと見做されるが，多少の変形を与えた場合にはそのような温度においても結晶化が起こり，その結晶化速度は変形量の増加とともに増大する。たとえば 50% 変形においては 0°C では事実上結晶化は認められないし，また 200% 以上の変形を与えた場合の結晶化速度はここで用いた方法では測定できないほど大きくなる。また同一変形量においては結晶化速度は温度とともに増大することは通常の結晶化の場合と同様の傾向であり，たとえば 20°C における結晶化においては結晶化速度は非常に大きくて測定できないほどであった。

変形下での結晶化において Avrami 式で整理して得られる定数 n が如何なる意味を持つかという点については検討しなければならないとしても，定性的には一定の意味を持つものと考えられる。図 10 に示したように n は結晶化条件によって 2 から 4 の範囲で変化する。同一変形量において n が温度とともに小さくなる傾向は，分子の動き易さによるものであろう。このような n の値については表 1 に示したように 2 種類の核発生機構を考える必要があるが，50% 変形の場合の 5 および 10°C での結晶化においては明らかに homogeneous nucleation であること，さらに図 6 から明らかなように分子鎖の配向が結晶化に先行することなどから

図 10 変形を与えた場合の結晶化における結晶化速度 $1/\tau_{1/2}$ と結晶化温度との関係 (図中の n は Avrami 定数を示す)

●：無変形，◐：50% 変形，○：100% 変形

ら，変形下の結晶化の核発生機構は homogeneous nucleation であると考えられる。したがって，勿論核発生の機構を確認する必要はあるが，一般に変形量の大きい場合の結晶化は一次元的な繊維状成長であるといえる。この事実は非晶状態から延伸された繊維などの微細組織においては通常の折りたたみ構造の部分は少なく，大部分はふさ状ミセル構造ないしは混合モデル⁸⁾構造の微結晶から成り立っていることを示唆しているものと考えられる。

発表を許可された呉羽化学工業株式会社東京研究所長五味真平博士ならびに錦研究所長渡辺弘道博士に感謝する。

8) 河合 徹，高分子，18，784 (1969)。