

京 都 大 學

日本化學纖維研究所

講 演 集

第 13 集

昭 和 31 年 10 月

日本化學纖維研究所
第 13 回 講 演 集

日時 昭和30年10月5日

場所 大阪市東区備後町三丁目 縊業クラブ

目 次

開會の辭	日本化學纖維研究所理事長	瀧川幸辰
電子管式振動リード法	化学研究所	廉岡成紀根夫
木材パルプ中のヘミセルローズについて	纖維化学教室	今村力造
高分子の光粘弾性	纖維化学教室	近寺山崎田隆巖亮
纖維の摩擦帶電に関する研究(第2報)	化学研究所	辻岡和一郎田紀夫
ビニロンの混合紡糸	化学研究所	森田中昇福味司櫻岡井潔岡定行
ビニロンの電子顕微鏡的観察	化学研究所	平玉林村清秀
纖維の研究におけるX線計数管の応用	纖維化学教室 化学研究所	櫻温田一郎品恭彦
分子間力と高分子の性質	工業化学教室	古川淳二
欧米の学会に出席して	纖維化学教室	岡村誠三
閉會の辭	日本化學纖維研究所理事	伊藤萬助



電子管式振動リード法

京都大学化学研究所

廉 成 根

岡 田 紀 夫

要 旨

(1) A. W. Nolle 等の振動リード法による物質の粘弾性の動的測定装置を改良し、従来のマイクロスコープによる振巾の直読の代りに、振巾の変化を電子管方式による生成電気量の変化に置換して測定し、操作を簡単にかつ迅速にすることが出来た。

(2) 電子管式振動リードにより、ポリビニルアルコール (PVA) の酢酸によって得られる、各種部分酢化物及び完全酢化物の粘弾性、特にその温度特性を調べた。

1. 緒 言

1948年 A. W. Nolle が振動リード法¹⁾による測定装置を考案して以来、1949年 J. W. Ballou,²⁾ L. Nielsen, K. Buchdhl,^{3),4)} 1952年には B. Lincoln⁵⁾ 等がこの装置を使用して測定を行った。日本においては 1951年、堀尾、小野木^{6),7),8)} 等を始めとし、1953年、野原^{9),10),11)} 等及び廉^{12),13)} が物質の粘弾性を動的に測定する方法の一つとして、次第に広く使用されるようになった。この装置の特徴は、フィルム、モノフィル、纖維等の僅かの試料を用いて、その動的弾性率、内部摩擦係数及び力学的損失率 (Mechanical loss) が測定出来るところにあるが、測定周波範囲が 20~500 c.p.s で、低周波領域に限定される欠点がある。この装置は、配合を変えた高分子物質の温度特性とか、または分子構造を化学的に変化処理することによる例えば架橋反応等の誘導体に対する機械的性質の温度特性を調べるのに好都合である。

2. 振動リード法の原理

振動リード法は弾性と粘性を有する片持梁の固定端に、周期的な振動変

位を与えるものである。このような条件の下における振動方程式

$$\rho A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \eta I \frac{\partial^5 y}{\partial x^4 \partial t} = 0 \quad (1)$$

の解は、1951年、堀尾、小野木¹⁴⁾等により求められており、その結果は次の如し、すなわち

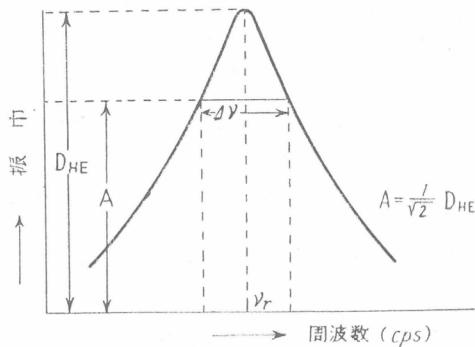
$$E_1 = \rho \left(\frac{4\pi^2}{a_0^4 \kappa^2} \right) \cdot l^4 \cdot [\nu_r^2 + 1/8 (\Delta\nu)^2] \quad (2)$$

$$E_2 = \rho \left(\frac{4\pi^2}{a_0^4 \kappa^2} \right) \cdot l^4 \cdot \nu_r \cdot \Delta\nu \quad (3)$$

$$\eta = \rho \left(\frac{2\pi}{a_0^4 \kappa^2} \right) \cdot l^4 \cdot \Delta\nu \quad (4)$$

ここにおいて、 E_1 ；動的実数弾性率、 E_2 ；動的虚数弾性率、 η ；内部摩擦係数、 $\tan \delta$ ；損失正切である。ただし ρ ；比重、 l ；試料の長さ、 κ ；慣性能率と断面積の比（試料横断面の形態により決る） a_0 ；試料の振動形による恒数、 ν_r ；共鳴周波数、 $\Delta\nu$ ；Band Width

測定に際しては、試料の固定端に周期的な変位を与えて、自由端の変位（すなわち振巾）を測り、振巾一周波数曲線を画く。振巾の極大に相当する周波数すなわち、共鳴周波数 ν_r と、極大振巾の $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 倍に相当する振巾周



第1図 振巾-周波数曲線

波数曲線の拡がりすなわち、 バンド巾 $\Delta\nu$ を図式的に求め、 ν , $\Delta\nu$ の値をそれぞれ (2), (3), (4) 式に代入して、 動的弾性率、 内部摩擦係数あるいは力学的損失率を算出する。

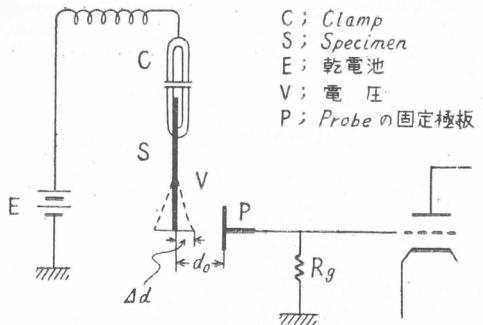
3. 電子管式振動リード法の測定原理

周波数による、 振巾の変化を測定する方法として、 従来はマイクロメーター付接眼レンズを備えた顕微鏡を使用したものである。この方法は測定に長時間を要し、 測定者にとって多大の忍耐を必要とされ、 操作が不便なものである。それ故に、 多くの研究者達は、 振巾の変化を直接、 顕微鏡で直読する代りに、 例えは光電管を用いて光学的な量を電気的量に置換するとか、 あるいは試料の表面に金属箔や金属薄片を貼りつけることにより、 磁場内における、 金属片の振動により、 変化する電気量に置換して、 振巾の測定を簡便にしようとする試みがなされた。しかし、 光学的量による置換は¹⁵⁾成功せず、 電気的量に変えて測定する場合には、 試料に金属切片を貼りつけるために、 振動系に束縛が加わり、 その解析が困難となる結果をもたらすことになる。従って、 金属片の振動系に対する影響を無視できるためには、 試料の大きさを極端に大きくし、 試料の大きさに比べて、 貼りつけた金属切片は極く軽量でなければならない¹⁶⁾¹⁷⁾。試料の自由端に荷重を加えた振動系の解もその後得られてはいる²³⁾。しかし、 軟化領域での測定温度限界を低下せしめる不都合が生ずる。

電子管式振動変位測定装置の原理は、 被測定高分子物質（絶縁体及び半導体）の皮膜、 モノフィラメント、 糸等に、 適当な直流電圧を加え（試料と固定電極間のクーロン力が無視し得る程度の電圧）、 試料表面に帶電せしめ、 これと対向させた probe の誘導板を固定電極として、 試料と固定電極とで 1箇の蓄電器を形成せしめる。試料の表面と固定電極間の電位差を V とし、 この蓄電器の静電容量を C とすれば、 試料表面に現われる電荷 Q との間には

$$Q = CV \quad \text{の関係がある。}$$

試料面を適当な周波数で振動させると C が変化する。その変化分として



第2図 試料と Probe の配置図

$$\Delta V = \frac{\Delta C}{C} \cdot V \quad \text{なる関係式より, } \Delta C \text{ なる変化をともなう振}$$

動周波数と同一周波数の交流電圧 ΔV が発生する。

他方、一般に試料と固定極板との間には

$$C = \frac{kA}{4\pi d} \quad \text{なる関係がある。}$$

A ; 固定電極の面積, d ; 試料と固定極板との距離, k ; 空気の透電恒数, C_o ; 試料の静止時の静電容量, d_o ; 試料と固定極板との距離とすれば

$$C_o = \frac{kA}{4\pi d_o}$$

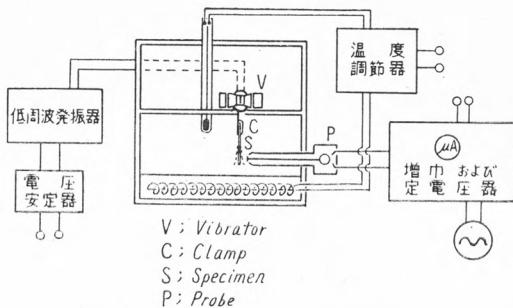
従って $\Delta C = -C/d_o \cdot \Delta d$

$$\text{故に } \Delta V = +\frac{1}{d_o} \cdot \Delta d \cdot V$$

すなわち、生成交流電圧は、試料と固定極板間の距離 d_o に反比例し、試料の振動変位 Δd に比例し、試料に与えた直流電圧に比例する。

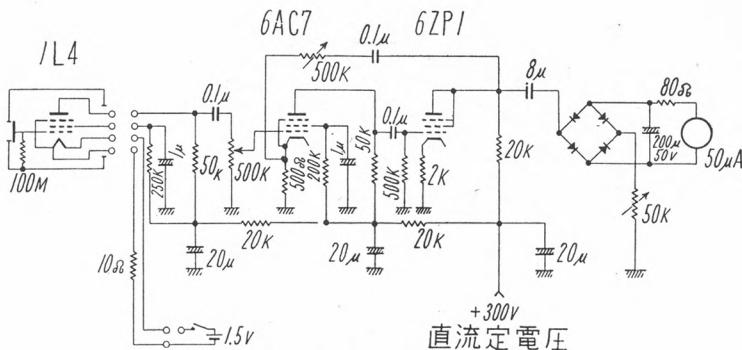
この交流電圧の変化を真空管増幅により、生成電力の変化として電流計で読み取り、試料振巾の変位を間接的に測定するのが、電子管式振動変位測定装置の原理である。

4. 電子管式振動リード装置略図



第3図 電子管振動変位測定装置

5. 電子管式変位測定回路図



第4図 電子管法振動変位測定装置回路

6. 装置の特性

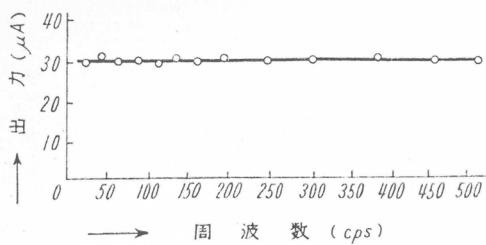
(1) 増巾特性の周波数依存性

電子管式振動変位測定装置の増巾特性は、発振器からの入力を一定にしたとき、生成電気量は測定使用範囲の周波数 20~500 cps において周波数に影響せず常に一定である(第5図)。

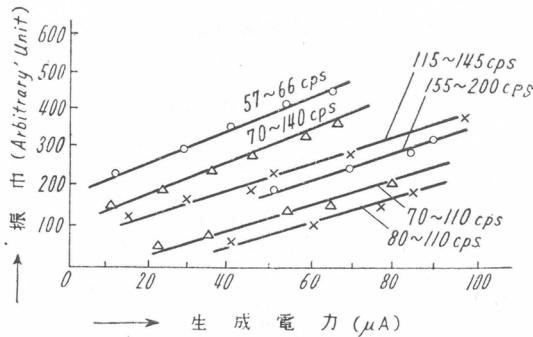
(2) 振巾と生成電気量との関係

顕微鏡による振巾の直読測定値と、電子管式振動変位測定法の probe 使用による生成電気量で測った振巾との間には直線関係が成立する。

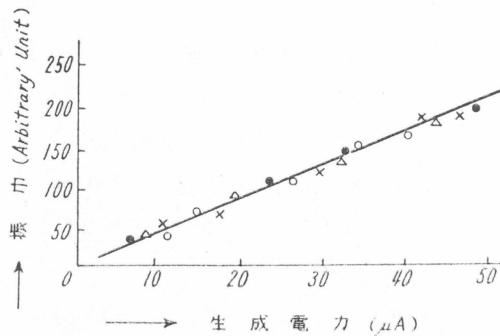
- (i) 発振器からの入力を種々変えた場合 (第6図)
- (ii) 発振器からの入力を一定にした場合 (第7図)



第5図 出力の周波数依存性



第6図 振巾と生成電力の関係



第7図 振巾と生成電力との関係 (35~200 cps)

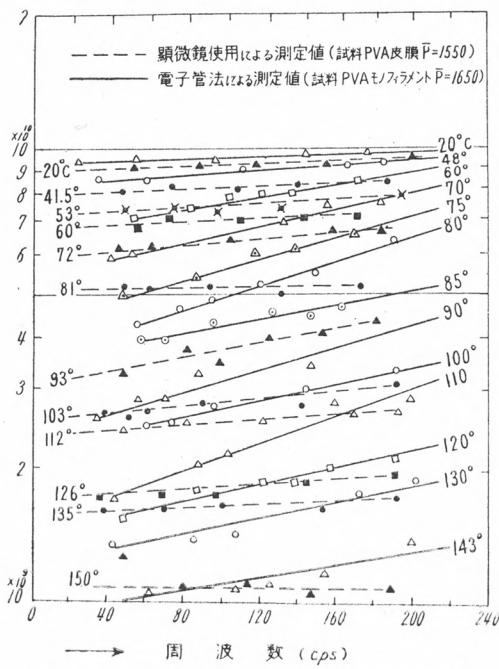
(3) 共振周波数と Band-width の測定値吟味

顕微鏡使用により画いた振巾-周波数曲線より求めた共鳴周波数 ν_r と

Band-width $\Delta\nu$ の値は電子管法の probe 使用で画いた, 生成電力周波

第1表 2つの方法で測定した $\nu\gamma$ と $\Delta\nu$ の比較値

測定番号	測定条件		共鳴周波数 及びバンド巾	顕微鏡使用による測定値	電子管法による測定値
	温度 °C	湿度 R.H.			
1	27	97	$\nu\gamma$ cps	49.5	49.8
			$\Delta\nu$	49	4.9
2	28	90	$\nu\gamma$	95	94
			$\Delta\nu$	10.6	10.6
3	30	70	$\nu\gamma$	188	188
			$\Delta\nu$	29.5	31
4	35	60	$\nu\gamma$	112	113.5
			$\Delta\nu$	14	13
5	〃	〃	$\nu\gamma$	81	815
			$\Delta\nu$	12	12.5
6	〃	〃	$\nu\gamma$	131.5	131
			$\Delta\nu$	7.5	7
7	〃	〃	$\nu\gamma$	59	58.5
			$\Delta\nu$	5	5

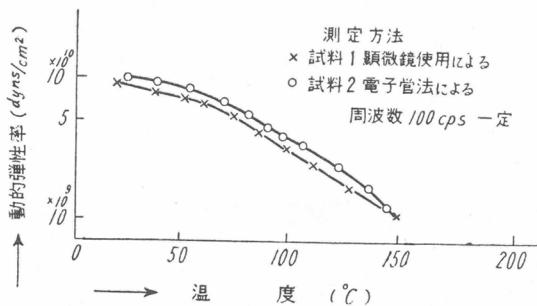


第8図 2つの方法で測定した各種温度における
PVA の動的弾性率と周波数関係比較

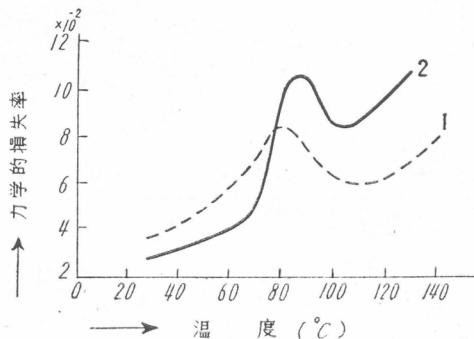
数曲線より求めた ν_r , $\Delta\nu$ の値と比較して次表に示す如きよき一致を示す。
(試料; 熱処理 160°C , 10 分間, $\bar{P}=1650$, PVA) (第1表)

(4) 2つの方法、顕微鏡使用と probe 使用によって測定した動的弾性率の比較

顕微鏡使用により測定した各種温度における動的弾性率の周波数特性と、同じく電子管法の probe 使用により測定した特性曲線の比較の結果は、第8図の如く probe 使用による測定値のばらつきはより少いことがわかる。但し試料は顕微鏡使用のとき、PVA (熱処理条件 160°C , 10 分間,



第9図 2つの方法で測定した動的弾性率と温度関係
試料 1. PVA 皮膜 ($\bar{P}=1550$, 熱処理 160°C , 10 分間)
2. PVA モノフィラメント ($\bar{P}=1650$, 熱処理条件同上)



第10図 2つの方法で測定した力学的損失率と温度関係
測定方法 1. 顕微鏡使用による
2. 電子管法による

未分別 $\bar{P}=1550$) の皮膜であり, probe 使用のときは, 同じく PVA (熱処理 160°C , 10 分間, 未分別 $\bar{P}=1650$) のモノフィラメントである。

- (5) 2つの方法でそれぞれ測定した, 一定周波数 (100 cps) における動的弾性率と温度の関係曲線の比較 (第9図)
- (6) 2つの方法でそれぞれ求めた力学的損失率と温度関係曲線の比較 (第10図)

7. PVA 部分酢化物の粘弾性測定

(1) 試料の調製条件

原料未分別 PVA ($\bar{P}=1650$) と同一重合度の各種部分酢化物を得るために, PVA の酢酸化を行い, 部分酢化物¹⁷⁾¹⁸⁾, 及び完全酢化による¹⁹⁾ PVAc を得た。

酢酸化反応条件は第2表の如きものである。

第2表 PVA 部分酢化物及び完全酢化物の生成反応条件

試料番号	PVA gr ($\bar{P}=1650$)	CH ₃ COOH gr	H ₂ O gr	HCl gr	反応温度 °C	反応時間 (日)	酢化度 mol %
1	—	—	—	—	—	—	oAc% 0.6
2	132	180	902	70	60°	hrs 3	3
3	132	480	772	70	60°	hrs 3	14
4	132	960	308	70	60°	3	41
5	150	無水酢酸 500 cc	ビリジン 100 cc	—	70°	5	100

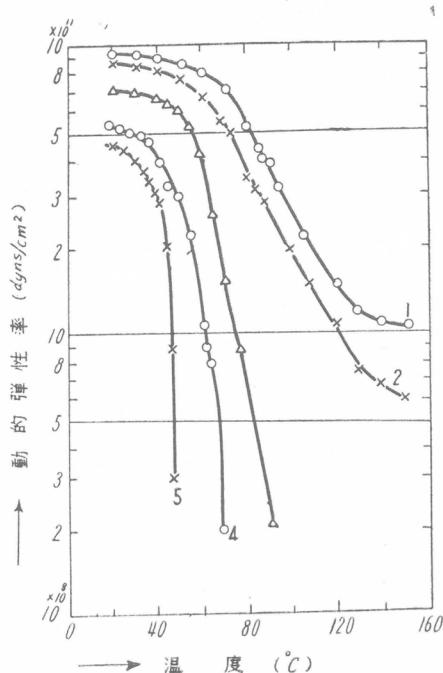
(2) 部分酢化度を異にする PVA モノフィラメントの動的弾性率の温度依存性

上記の方法で調製された部分酢化物及び完全酢化物 (PVAc) は, 半熔融紡糸法により, モノフィラメント (直径 0.35 mm 程度) として測定試料に供した。測定周波数は 100 cps 一定で行い, 測定温度範囲は, 20~ 150°C である。試料は測定中の加熱による結晶化の影響をなくするために, 予め第3表に示す如き熱処理を与えた。

第3表 測定試料の熱処理条件と比重値

試料番号	酢化度 mol %	熱処理温度 °C	熱処理時間 hrs	比重
1	0.6	160	10	1.301
2	3	160	10	1.279
3	14	100	10	1.229
4	41	80	10	1.209
5	100	60	10	1.188

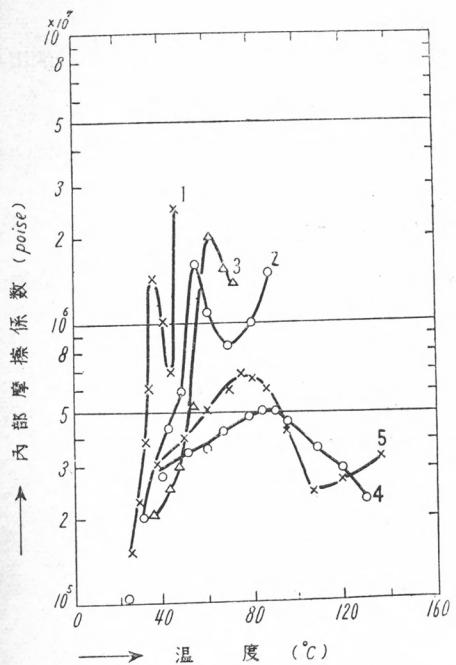
第11図は動的弾性率と温度の関係曲線を示している。



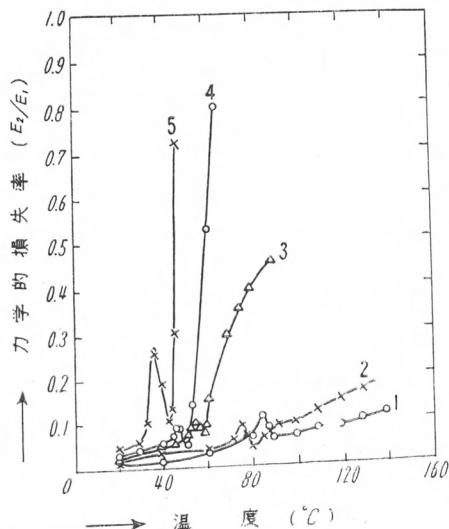
第11図 PVA 部分酢化物の動的弾性率と温度関係

(3) 部分酢化度を異にする PVA モノフィラメント内部摩擦係数の温度依存性

測定周波数 100 cps 一定における内部摩擦係数と温度 (20~150°C) の



第12図
PVA 部分酢化物の
内部摩擦係数と温度
関係



第13図
PVA 部分酢化物の
力学的損失率と温度
関係

関係を示している。

(4) 部分酢化度を異にする PVA モノフィラメントの力学的損失率の温度依存性

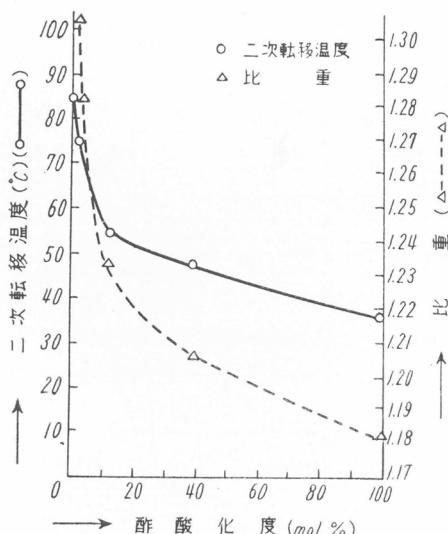
測定周波数 100 cps 一定における力学的損失率と温度関係曲線は第13図に示している。

(5) PVA 部分酢化物の酢化度と転位温度との関係

第13図における力学的損失率の極大を示す温度を転位温度と定義すれば、

第4表 PVA 部分酢化物の二次転位温度

試料番号	PVA の部分酢化度 ($\bar{P}=1650$) mol%	二次転移温度 °C
1	0.6	85
2	3	75
3	14	54
4	41	48
5	100	38



第14図 PVA 部分酢化度と二次転移温度及び比重との関係

部分酢化度と転位温度（この転位はガラス転位と考えられるが）の関係は、第4表で示される。

他方第14図に示される如く、部分酢化度と転位温度の関係曲線は既に知られている、部分酢化度と比重の関係曲線²⁰⁾に類似した傾向の曲線関係すなわち、酢化度15%附近で急激に彎曲する双曲線で示される。

但し比重の値は熱処理をしてない試料に対する測定値である。

(6) 考 察

PVA の部分酢化物は、酢化度の増加するに従い、非晶部分が増加すると考えられる。部分酢化度と転位温度及び、部分酢化度と比重の関係が類似した傾向の関係を示すことから、転位温度は非晶部分が主として関与する熱力学的現象であると考えられる。既に結晶性高分子における結晶化度とガラス転移温度との関係は、物質により結晶化度が増加するに従い、ガラス転移温度の上昇するものと、しからざるものがあることが報告²¹⁾²²⁾されているが、PVAにおいては結晶化度が増加するにつれて、ガラス転移温度は上昇するものと考える。さらに PVA に対してはガラス転移温度は重合度の増加と共に上昇し、ガラス転移温度 T_g は重合度の平方根と直線関係を示していることがわかっている²³⁾。

8. 結 語

- (1) 電子管式振動変位測定装置により、従来の振動リード法による測定装置を改良し、操作を簡便ならしめた。
- (2) PVA 部分酢化物の酢化度と二次転移温度の関係は、部分酢化度と比重の関係曲線に類似した傾向を示していることがわかった。

最後に本研究は桜田一郎教授の御指導の許に行われたものであり深甚な謝意を表明申上げる。

試料の調製には、藤野研究室の藤本助手の厚意によったものである、附記して深謝する。

文 献

- 1) A. W. Nolle ; J. Appl. Phys., 19, 753 (1948)

- 2) J. W. Ballou and J. C. Smith ; J. Appl. Phys., **20**, 493 (1949)
- 3) E. Merz, L. Nielsen and B. Buchdhl ; J. Polymer Sci., **4**, 605 (1949)
- 4) H. W. Mohrman and Buchdhl ; J. Appl. Chem., **1**, 456 (1951)
- 5) B. Lincoln ; J. Text. Inst., **43**, T 158 (1952)
- 6) 堀尾, 小野木 ; J. Appl. Phys., **22**, 966 (1951)
- 7) 小野木, 安藤 ; 繊維学会誌, **9**, 617 (1953)
- 8) 小野木, 安藤 ; 繊維学会誌, **10**, 32 (1954)
- 9) 野原 ; ゴム協会誌, **26**, 205 (1953)
- 10) 野原 ; 高分子化学, **10**, 286 (1953)
- 11) 野原 ; 高分子化学, **12**, 47 (1955)
- 12) 廉 ; レオロジー討論会, (昭和 28 年 11 月), 高分子学会 (昭和 30 年 6 月)
- 13) 廉 ; 化纖講演集, **12**, 1 (1955)
- 14) 堀尾, 小野木 ; J. Appl. Phys., **22**, 971 (1951)
- 15) 河合 ; 私信
- 16) G. W. Becker ; Kolloid-Zeit., **140**, 1 (1955)
- 16') H. S. Sack, 等 ; J. Appl. Phys., **18**, 450 (1947)
- 17) 藤本, 平林 ; 高分子化学, **2**, 144 (1945)
- 18) 藤本, 平林 ; 化研講演集, **24**, 92 (1951)
- 19) 中島 ; 高分子化学, **12**, 57 (1950)
- 20) 曽根, 平林, 桜田 ; 高分子化学, **10**, 277 (1953)
- 21) K. Shmieder, K. Wolf ; Kolloid-Zeit, **134**, 149 (1953)
- 22) R. S. Wittle, R. L. Authong ; J. Appl. Phys., **22**, 689 (1951)
- 23) D. R. Bland, E. H. Lee ; J. Appl. Phys., **26**, No. 12, 1497 (1955)

木材パルプ中のヘミセルローズについて

京都大学工学部纖維化学教室 今 村 力 造

1. 緒 言

本研究は針葉樹亜硫酸パルプ中に存在するヘミセルローズの特性を明らかにし、あわせて酢酸纖維素製造の場合のその挙動を検討することを目的としている。

元来、木材パルプとリンターとの相違は、これを化学的組成よりみるとヘミセルローズの有無に帰せられる。従ってリンターに代り木材パルプが使用されるような場合には、特にヘミセルローズの存在に注意しなければならない。アセテート用パルプもこの1例である。

しかし、かかるパルプ中のヘミセルローズは微少で、しかもパルプ製造に際し複雑な二次的変化を蒙っているためその本質を把握し難く、既往の研究の多くもただ分析値を問題とするに止まっているものが多い。

2. 亜硫酸パルプ中におけるヘミセルローズの存在

(1) ペーパークロマトグラフ法による分析

木材パルプ中に存在するヘミセルローズの分析は通常化学的方法によつて行われる。しかしびスコース用あるいはアセテート用パルプの如く高度に精製されたものでは、ヘミセルローズの存在量は微少に過ぎず、しかも針葉樹材を原料としているため分析を必要とする多糖類の種類も比較的多い。従ってかかる場合化学的方法を用いるより¹⁾、むしろ試料を完全加水分解してペーパークロマトグラフ法により分析する方が適切と思われる。このため本研究では分析に際しペーパークロマトグラフ法を次のとく適用した。ただし試料としては数種の国産ならびに輸入レーヨンパルプ（いすれも針葉樹亜硫酸パルプ）を用いた。

加水分解法：— 72% H₂SO₄ 法

ペーパー・クロマトグラフ法：— 沖紙，東洋 No 50

展開剤，ブタノール・酢酸・水 (4:1:1)

展開法 3段展開 (上昇法)

顕色剤 アニリン・フタール酸・水飽和ブタノール

得られたクロマトグラムを第1図に示した。木材中にはキシランおよびマンナンのほかに、微量ながらアラバン、ガラクタン(アラボガラクタン)などの多種の多糖類が存在することが知られているが、この結果は蒸解、漂白および精製などの処理後に残るのは前二者なることを明確に示す。またマンナンがキシランと同等あるいはそれ以上パルプ中に存在することも注目に値する。すなわち、この多糖類は従来論議の対象となることが少なかったが、これは化学的に分析することが比較的困難なことに起因するものと思われる²⁾。

(2) α , β および γ 纤維素の分析法とヘミセルローズとの関連性

ビスコースあるいはアセテート用パルプの品質評価に α , β および γ 纤維素分析法が特に重要視されることは衆知の事実である。この場合ヘミセルローズは β および γ 纤維素フラクションに関連すると予想されるが、この点を明確ならしめようとして以下の研究を行った。

すなわち前記市販パルプを試料として Tappi 法に従い α , β および γ 纤維素フラクションに分別し、 α 纤維素はそのまま、 β 纤維素は中和後の沈澱物を遠心分離し、 γ 纤維素は β 纤維素分離後の抽出液(電解透析後)を濃縮してこれに数倍量のメタノールを添加することにより調製した。これらはいずれも前項と同様の方法で完全加水分解し、さらにペーパー・クロマトグラフ法により分析した。国産パルプ A を試料とした場合のクロマトグラムを第2図(a) に、幾分精密さを欠くがこれらのクロマトグラムから面積法で計算した結果を第1表に示した。

この結果より β 纤維素は主として崩壊纖維素よりなり、 γ 纤維素は主としてヘミセルローズ、すなわちマンナンおよびキシランにより構成されていることがわかる。この現象は供試した他の市販ビスコースあるいはア

第1表 α , β 及び γ 繊維素におけるヘミセルローズの分布

供試 パルプ	収率(%)	百分比		
		グルコーズ	マンノース	キシローズ
パルプ	100	95.3	2.5	2.2
α 繊維素	91.2	99.4	0.4	0.2
β 繊維素	3.8	94.0	4.0	2.0
γ 繊維素	5.0	15.0	45.0	40.0

セテート用パルプのいずれにも共通する。しかし蒸解法が異なれば原木が同一でも得られる結果が異ることに注意しなければならない。すなわち第2図(b)には参考にまで同種の原木(赤松)から製造された漂白硫酸塩パルプを試料とした場合の α , β および γ 繊維素のクロマトグラムを示した。ここでは β 繊維素もまた主としてヘミセルローズ、特にキシランから構成されていることがわかる。しかしこの現象はパルプが硫酸塩法で製造されている限り共通している。

なおヘミセルローズの一部は微量ながら α 繊維素中にも存在することが認められるが、これは G. F. Richter などの化学的な研究結果とも一致している³⁾。ただしこのいわゆる抵抗性ヘミセルローズに関しては、次項で重合度分布と関連せしめて検討することにする。

(3) 重合度分布とヘミセルローズとの関連性

前項に述べたようにヘミセルローズの大部分が γ 繊維素に入ることは、その構成多糖類が低重合度なることを物語る。しかしこの点をさらに明確ならしめるためにはパルプの重合度分布とヘミセルローズとの関連性を明らかにすることが必要であろう。また前項でヘミセルローズの一部が α 繊維素中に存在することを述べたが、かかる、いわゆる“抵抗性ヘミセルローズ”が実際どのような意義を持つかということを明らかにする上からも重合度分布との関連性の研究が必要と考えられる。

パルプの重合度分布を測定するには、通常試料を硝化しこの硝化物を分別沈澱して行われる。ただし高重合度部分の分別を正確に行い得ないという事実があるにかかわらず、本研究では硝化物の分別に際しあえて分別溶

解法を用いた。すなわち分別沈澱法ではさきに沈澱せしめる高重合度部分に低重合度部分が随伴し、その結果目的とする低重合度成分が失われる事が懸念されるためである。また研究に際しては分別した各フラクションを脱硝し、脱硝物を完全加水分解したのちペーパー・クロマトグラフ法で構成単糖類を検討するという方法をとった。ただし試料の硝化物の分別溶解法（酢酸エチルとエタノールとの混合溶剤を使用）および重合度測定はいずれも Mitchell の報告⁴⁾に従って行い、分別硝化物の脱硝法は次のごとく実施した。

脱硝試薬：28% NH₃・エチルアルコールの混合液(2:3)に
硫化水素を飽和

脱硝操作：— Rassow および Dorr の報告⁵⁾に準ず

第2表 重合度分布とヘミセルローズとの関係

フラクション	溶剤組成(Vol%)		国産パルプ A		α 繊維素	
	EtOAc	EtOH	重量%	重合度	重量%	重合度
1	5	95	7.82	48	8.11	73
2	10	90	4.94	123	23.58	419
3	15	85	7.55	130	23.73	471
4	20	80	8.18	320	27.81	590
5	25	75	21.76	658	12.13	752
6	30	70	35.46	984	3.51	759
7	100	0	14.28	1042	1.13	—

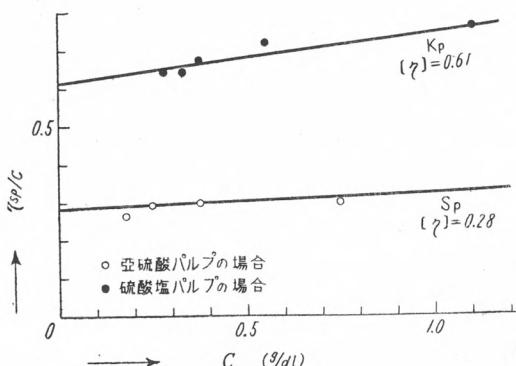
国産パルプ A およびその α 繊維素を試料として上記の如く行った結果を第2表および第3図に示す。第2表および第3図を対比すればわかるようにヘミセルローズの存在するのはパルプにおいてはフラクション3(重合度130)までであり、 α 繊維素ではフラクション1(重合度73)のみである。このことは分別溶解に際しヘミセルローズが低重合度物として挙動することを明確に物語るものであり、 α 繊維素中に存在するいわゆる“抵抗性ヘミセルローズ”といえどもこの範疇を出ないことを示す。

3. 亞硫酸パルプ中のヘミセルローズに関する 2・3 の物理的性質

(1) 蒸解後のヘミセルローズの重合度

原木あるいはホロセルローズからアルカリ溶解を以て抽出されるヘミセルローズについて重合度が測定され、かかる重合度から原木中のヘミセルローズの重合度が推定されている。針葉樹ヘミセルローズについてはかかる重合度として約150の値が報告されているが⁶⁾、ここで問題になるのは蒸解、漂白および精製などの工程でどの程度の崩壊を来すかという点である。ただし上記のごときパルプ化工程でヘミセルローズの一部が除去されるのはいうまでもない。

本研究ではかかる研究に際し、比較的蒸解の浅い未晒亜硫酸パルプおよび硫酸塩パルプ（原木いすれも赤松）を Wise の方法で完全にホロセルローズ化して出発物とした。第3表には供試パルプの分析値を示したが、この結果から蒸解の浅いパルプでは β 繊維素含有率が著しく低く、一方 γ 繊維素含有率の高いことが認められよう。すなわちこれは蒸解が浅ければ纖維素の崩壊が少ないことを物語る。ここで供試パルプを水素気流中で10% KOH を用いて抽出し、抽出液の粘度を測定した。ただし 10% KOH により抽出される成分は主としてヘミセルローズであり、崩壊纖維素を含むことが比較的少ないと想はれる。そこで第4図のクロマトグラムにもみられる。またその溶解量が β および γ 繊維素の和にはほぼ等しいことは第3表の示すところである。



第5図 10% KOH 溶解物の極限粘度

第5図では 10% KOH 抽出液の換算粘度と濃度との関係を亜硫酸パルプおよび硫酸パルプにつき比較した。

第3表 10% KOH 溶解物の分析値

	漂白亜硫酸パルプ	漂白硫酸塩パルプ
α -セルローズ	37.6 %	88.7 %
β -セルローズ	1.6 %	0.9 %
γ -セルローズ	10.8 %	10.4 %
10% KOH 溶解度	12.3 %	11.8 %
[η]	0.61	0.28
平均重合度	140	60

図上の直線をそれぞれ外挿して第3表にみられるが如き極限粘度を得る。また、われわれは既往の研究において 10% KOH 中の赤松キシランに対し $K=4.5 \times 10^{-3}$ 、同じくマンナンに対し $K=4.9 \times 10^{-3}$ の値を得、その粘度恒数に大差ないことを確かめているから、この極限粘度はそれらのヘミセルローズの重合度を反映しているものと考えても差支えあるまい。かかる結果よりすれば亜硫酸パルプ中のヘミセルローズは硫酸塩パルプ中のそれに較べて著しく崩壊していることが推定される。これも亜硫酸パルプの一つの特性とみなしえる。

(2) β および γ 繊維素の X 線回折像について

最近パルプ中の β および γ の纖維素を X 線的に研究しようとする 2・3 の試みがあるが¹⁷⁾、その代表的な研究として Bjorkruist および共同研究者の報告を挙げ得る。しかし個々の多糖類に関する基礎的知見を欠くため、得られた結果が正しく評価されていない点も気付かれる。

さて研究に際しては国産パルプ A から分離した β および γ 繊維素を水で再湿潤したのち乾燥し、粉末状として X 線観測に供した。得られた回折図をそれぞれ第6図(a) および (b) に示す。この場合 β 繊維素の回折図にみられる干渉は纖維素 II の干渉と正確に一致する。これは β 繊維素が纖維素の崩壊物であることを事実上示すものであろう。また第2節第2項ではペーパー・クロマトグラフ分析法によって β 繊維素の構成单糖類

が主としてグルコースなることを示したが、この結果とも一致する。

一方 γ 纖維素の回折図には多数の未知の干渉が見られるが、これを微光度計曲線として比較すると、Bjorkquist および共同研究者が Spruce 亜硫酸レーヨンパルプの γ 纖維素として報告しているものとよく一致する。Bjorkquist および共同研究者はこれらの干渉の中最高強度を持つものは纖維素 II の (101) に相当し、干渉が一般に鮮鋭なのは灰分の影響によると述べているが、われわれの得ている個々の多糖類の X 線回折像からすれば、かかる説明は当を得ていない。

すなわち第 6 図 (c) には本邦産ブナ材から分離したキシランの X 線回折図を、(d) には赤松から分離したマンナンのそれを示した。得られた経過に関しては別の機会に報告したのでここには述べない。さてこれらの X 線図の微光度曲線を纖維素のそれに比較すると（微光度計曲線は省略、干渉環の直径を直接比較されたし）、 γ 纖維素の X 線回折図がキシランおよびマンナンの混合図なることが容易に認められる。また第 1 表に示したように、この γ 纖維素のクロマトグラフ法による分析値はキシラン：40%，マンナン：45%であるが、かかる結果ともよく適合する。

一般に β および γ 纖維素の X 線図は無定形であるが、干渉を示すとしても弱いことが多い、しかし亜硫酸パルプの β および γ 纖維素がこのように個々の構成多糖類に関し明確な X 線回折像をあたえることは注目に値する。

4. 酢化時におけるヘミセルローズの挙動について

緒言に述べたように、酢酸纖維素製造原料として用いられるのは通常針葉樹材を原料とする亜硫酸パルプである。しかし通常のビスコース用パルプなどに比較してはるかに高度の精製を行わなければ、酢化に際し障害が起ることが経験的に知られている。しかしてかかる障害は原料パルプ中に存在するヘミセルローズによって惹起されるものと考えられ、多数の研究がこれに関する行なってきたが⁸⁾、なお明白な結論は得られていない。

本研究では対象が微小量のヘミセルローズなることを特に注意し、以下

に述べるごとく特別な方法を考案してこの点を検討した。ただし Gayme の提案になるパルプの酢化適性試験法を基礎としている。すなわちこの方法では物理的障害を除くためまず原料パルプを高温 (90°C) において氷酢酸で前処理し、次いで不溶解物を遠心分離し得る程度多量の酢化溶を用いて酢化する。本研究ではこの不溶解物を鹼化してペーパー・クロマトグラフにより構成単糖類を検討すると共に、さらに不溶解物を再酢化して同様の方法を繰返す可く考慮した。主要な実験条件を以下に示す。

前処理： 氷酢酸 25 倍量を用い 3 時間行う

酢 化： 氷酢酸 25 倍量， 硫酸 0.2 倍量，攪拌しながら無水
酢酸 7.5 倍量を加え， 35°C で 5 時間行う

鹼 化： 20% アンモニヤ中で 24 時間， この後メタノールを
加えて再生物を回収する。

ただし研究に際しては Rayaceta (輸入アセテート用パルプ) 及び Hicolor F (同様； ビスコース用パルプ) を試料とした。第 4 表には得られた試験結果を、第 7 図には各段階のペーパー・クロマトグラムを示した。かかる結果よりわかるように、高度に精製した Rayaceta では第一次酢化において既に不溶解物は顕著に少い。一方 Hicolor では第一次酢化で 10 % に近い不溶解物を生ずる。またこの不溶解物は酢酸価低く、クロロホルム、アセトンなどの有機溶剤に不溶である。しかしこの不溶解物を再酢化した場合、その約 40 % は酢化浴に可溶となり、しかも酢酸価およびクロロホルムに対する溶解性は正常の纖維素の三酢化物のそれに復帰する。一方なお不溶解物として残る 60 % は酢酸価も低くまた有機溶剤に対する溶解性を異常である。ここで この再酢化時の不溶解物に相当するペーパー・クロマトグラムを検討してみよう。

すなわち第 7 図 (E) にみられるように、顕著にマンノーズおよびキシローズが存在し、パルプ中に存在していたヘミセルローズの大部分がここに再生されていることがわかる。これはかかるヘミセルローズが酢化障害の原因となることを明確に物語る。ただし注意を要するのは第一次酢化の場

第4表 酢化適性試験

	原料パルプ	
	Hicolor	Rayaceta
第1次酢化		
溶解物と不溶解物の比率*	89 : 10.3	99.8 : 0.2
溶解物		
酢酸価(%)	62.8	62.4
溶解度(クロロホルム) (アセトン)	完溶 不溶	完溶 不溶
不溶解物		
酢酸価(%)	55.8	
溶解度(クロロホルム) (アセトン)	不溶 不溶	不溶 不溶
第2次酢化(不溶解物の酢化)	60.4 : 39.6	
溶解物と不溶解物の比率*		
溶解物		
酢酸価(%)	61.9	
溶解度(クロロホルム) (アセトン)	完溶 不溶	
不溶解物		
酢酸価(%)	56.9	
溶解度(クロロホルム) (アセトン)	膨潤 不溶	

* 註 溶解物および不溶解物の收率と酢酸価より元の纖維素に換算して示した。

合の不溶解物のペーパー・クロマトグラムでは纖維素に起源を持つと考えられるグルコースが大部分を占めることである。しかし別の機会に報告したように、ヘミセルローズは著しく角質化し易い性質を持ち、またかかる角質化したヘミセルローズによって包囲された纖維素は著しく難反応性となる。かかる現象が實際にも起るとすれば上述のような事実も有り得ないことではない。第二次酢化の場合の不溶解物のペーパー・クロマトグラムにグルコースが随伴するのも同様に解されるが、不溶解物の酢化を繰返すとかかる現象が少くなることに注意しなければならない。

なおヘミセルローズ自体の酢化反応に関し、またその反応生成物の溶解性に關し他に研究した所もあるが、これらは別の機会に報告したのでここでは省略する。

5. 結 論

以上を要約すると、亜硫酸パルプ中にはセルローズとしてマンナンおよびキシランが存在し、これらの多糖類は纖維素分析においては主として纖維素フラクションに、重合度分布においてはその低重合度部分を占める。また重合度は 60 以下と推定されるが、パルプ化前と同様の結晶性を持ち明確な X 線回折像を与える。

また酢化に際しパルプ中のヘミセルローズが不溶解残渣生成の原因となることも明確となった。

最後に当り御指導を賜った堀尾正雄教授に深謝すると共に、X 線撮影に際し御厚配を賜った桜田一郎教授ならびに御尽力下さった岡田晃氏に厚く感謝の意を表したい。

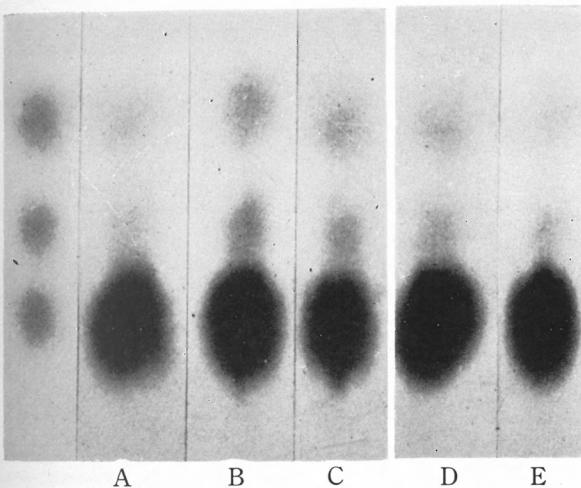
文 献

- 1) 例えば, J. R. Simmons ; The World's Paper Trade Review, **138**, 1706 (1952)
- 2) L. E. Wise, E. K. Ratliff and L. Browning; Anal. Chem., **20**, 825 (1948)
- 3) G. A. Richter ; Tappi, **38**, 129 (1955), R. B. Bartunek ; Das Pappier, **6**, Heft [7] (1952), G. A. Adams and C. T. Bishop ; Tappi, **38**, 672 (1955), J. G. Leech ; ibid **35**, 249 (1952)などを参照されたい。
- 4) R. L. Mitchell ; Ind. Eng. Chem., **38**, 343 (1946)
- 5) B. Rassow and E. Dörr ; J. prakt. Chem., **108**, 113 (1924)
- 6) M. Horio, R. Imamura and H. Inagaki ; Tappi, **38**, 216 (1955) の introduction を参照されたい。
- 7) K. J. Bjorkquist, L. Jörgensen and A. Wallmark ; Svensk. Papperstidn, **57**, 113 (1954) およびその introduction を参照されたい。
- 8) K. E. Bradway ; Tappi, **37**, No. 10, (Oct. 1954) の introduction を参照されたい。K. E. Bradway も同様の方法で同様の結論に達しているが、非公式ながら我々がこの研究を発表したのは帝人タイムス, **24**, No. 9, (1954) である。

キシロース——
(キシラン)

マンノース——
(マンナン)

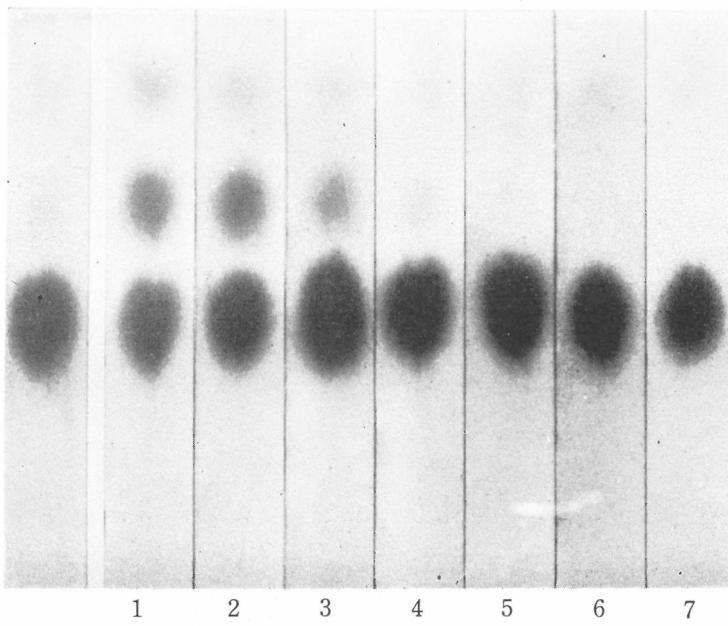
グルコース——
(繊維素)



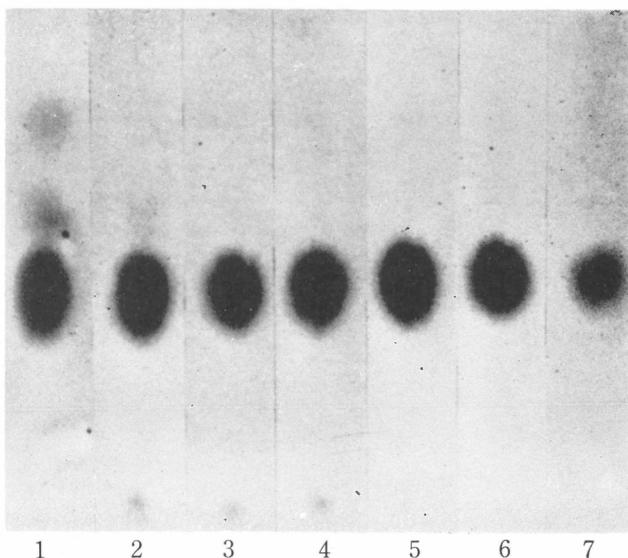
第1図 ペーパー・クロマトグラフ法による市販レーヨンパルプの分析結果 (A, B, C; 国産品, D, E; 輸入品)



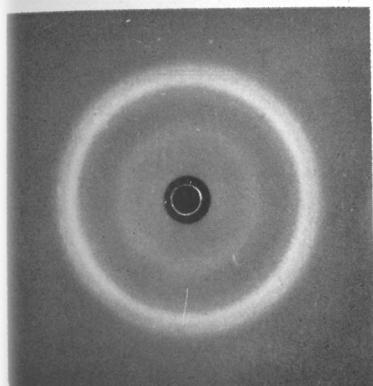
第2図 亜硫酸パルプと硫酸塩パルプとの比較
[A, B, C……それぞれ亜硫酸パルプの α , β および γ 繊維素]
[D, E, F……それぞれ硫酸塩パルプの α , β および γ 繊維素]



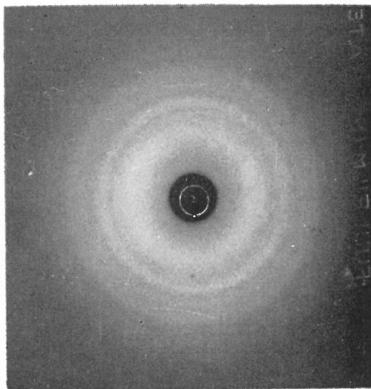
第3図(a) 市販 レーヨンパルプの重合度分布、各フラクションの
化学組成 (数字は分別フラクションの番号を示す)



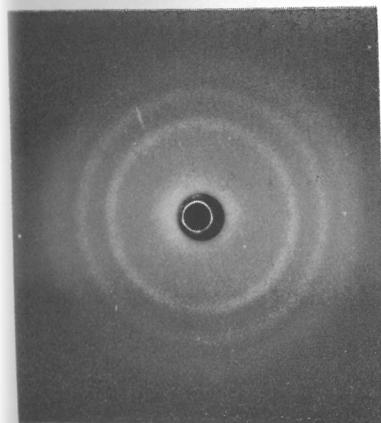
第3図(b) 上記のレーヨンパルプの α -繊維素の重合度分布、各フラクションの化学組成 (数字は分別フラクションの番号を示す)



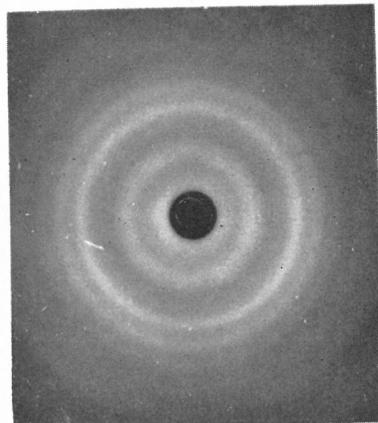
(A)



(B)



(C)



(D)

第6図 市販レーヨンバルブの β および γ 繊維の X 線回折像

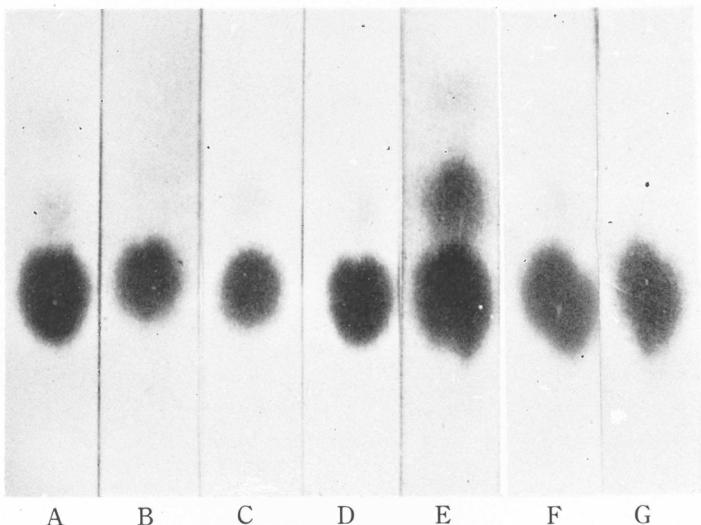
(A; β -繊維素 B; γ 繊維素)
(C; マンナン D; キシラン)



第4図 亜硫酸パルプおよび硫酸塩パルプの 10% KOH
溶解物の化学的組成

(A: 亜硫酸パルプの場合)
(B: 硫酸塩パルプの場合)

A B



第7図 レーヨン用パルプを使用した場合の酢化浴の“にごり”

(A : レーヨン用パルプ(原料))	(F : アセテート用パルプ(原料))
(B : 第1次酢化における溶解物)	(G : 酢化物)
{ C : 同上 不溶解物}	
D : 不溶解物 (C) を再酢化した場合の溶解物	
E : 同上 不溶解物	

高分子の光粘弾性*

京都大学工学部繊維化学教室

近士隆
寺崎巖
山田亮

I. 緒 言

ある種の等方性透明体はこれを応力状態に置くと応力の大きさに応じた異方性を生じ複屈折を誘発する、外力を取除くと直ちに異方性は消滅しもとの状態に回復する。これを光弾性効果とよび、このような物質を光弾性材料という、光弾性は微小変形において応力と弾性複屈折が比例するという事実に基き応用力学の分野で応力あるいは歪分布の状態を研究する場合に有効に用いられているが、最近では一定応力（乃至は一定歪）に対する複屈折の発現の模様から逆に材料の構造、性質を論ずる段階に入り、物性論における一方法として発展しつつある。

理想的光弾性材料は特に Hooke の法則に従う弾性を有し機械的及び光学的挙動に時間的因子を含まないものでなければならぬが、現在光弾性実験に使用せられている 10 数種類の材料はガラスを除く外はすべて有機物であり、しかもほとんど合成樹脂である。従って time effect を無視することは出来ないが実際にはある準平衡状態を観測して解析している。これ以外の天然及び合成高分子についても光弾性実験を行うことが可能である。しかしこの場合は材料の機械的及び光学的挙動は時間に影響される率がきわめて大きく、応力-歪-複屈折の関係は荷重直後より長時間にわたって観測されなければならない。Misch, Pickem¹⁾ Tobolsky Stein²⁾ は荷重後 10 秒あるいはそれ以上経過してから応力緩和及び複屈折緩和を測定している。また時間的変化を除いて三量を同時に測定した実験としては、本研

* 光粘弾性 (Photo-viscoelasticity) という名称は粘弾性体の力学的、光学的性質に対して初め Mindlin⁴⁾ によって与えられた。

究の先駆的研究であるところの堀尾、中山の纖維素及び PVA の延伸過程に関する研究がある³⁾。なお粘弾性の力学的及び光学的クリープに関する数理的取扱いが河田⁵⁾によって報告せられている。われわれがここに扱っている光粘弾性は応力緩和及び複屈折緩和の同時測定及び等速伸長過程と複屈折変化に関するものであるが、特に短時間領域における変化を重要視し、荷重直後 10^{-1} sec ~ 10^4 sec の範囲で測定可能な実験装置を使用した。粘弾性体における応力の変化がいかなる構造の変化に対応するかについて知見を得ようとした。

ここでは装置の説明及び酢酸纖維素皮膜で得られた二、三の実験結果について記述することにする。

II. 実験装置及び測定方法

試料に瞬間変形を与えた後、直ちに短時間域から長時間域にわたって、応力緩和及び複屈折変化を刻々に同時に測定する必要上、次のような実験装置及び測定法を用いた。

1. 応力測定

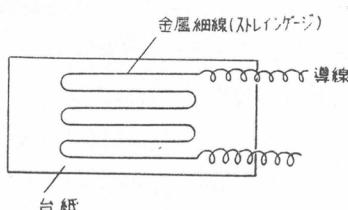
応力の時間的変化はストレインゲージを使用して、応力を電気量に転換して測定する。第1図に示す如きストレインゲージを片持梁の一端の表裏に接着し、先端にて試料を保持する。

$$\frac{\Delta L}{L} = f \cdot \frac{\Delta R}{R} \quad (1)$$

$L, R, ;$ 変形前のストレインゲージの長さ及び電気抵抗

$\Delta L, \Delta R ;$ 変形後のストレインゲージの長さ及び電気抵抗の変化

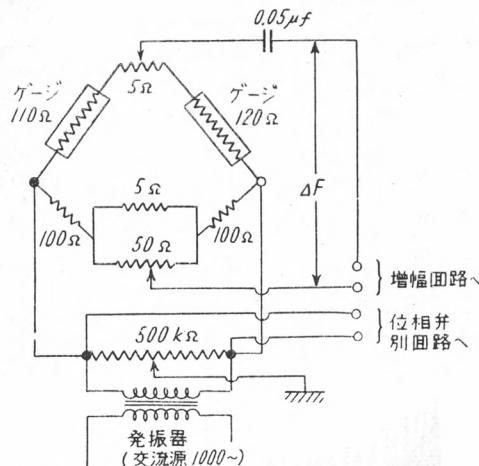
$f ;$ ゲージファクター



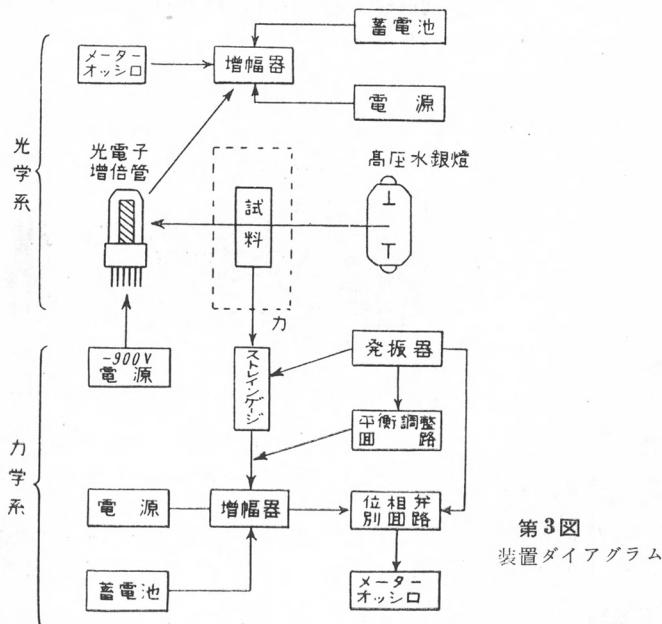
第1図 ストレインゲージ

試料に生じた応力は（片持梁）の変形（彎曲）を介してストレインゲージの金属細線（材質コンスタンタン）を変形せしめ、(1)式の関係に従ってゲージの電気抵抗値を変化さす。従って第2図の如きストレインゲージを用いてブリッジ回路を形成せしめ、試料変形前にブリッジ回路の平衡を

保持しておくと、応力発生と共に上述の如くゲージの電気抵抗値の変化から、平衡は破れ、微少の電圧変化 ΔE を電圧増幅することができる。



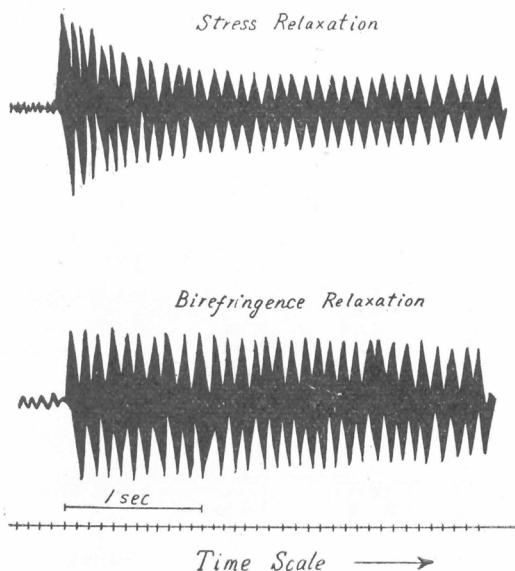
第2図 ストライングエジ使用ブリッジ回路



第3図
装置ダイアグラム

本実験ではブリッジ回路入力として発振器交流源より 1000～を用い増幅度約 80 デシベルの 6SJ7 3段電圧増幅器にて増幅し、短時間域測定（約 0.1 秒～20 秒範囲）は、電磁オッショグラフにて自記記録せしめ、長時間域測定（約 20 秒以後）は、検流計によりメーター変化を読み取るものである。第 3 図は実験装置のブロックダイアグラムであるが、下半部が力学系である。

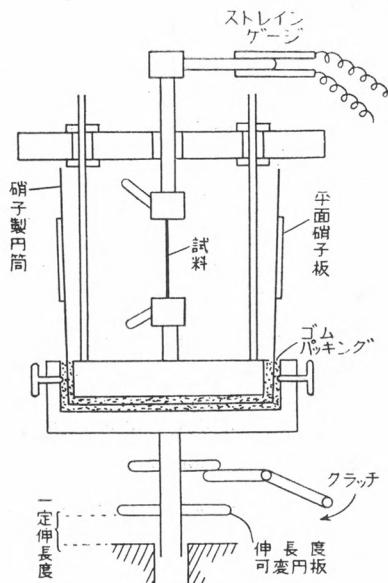
次に梁に予め種々の既知量の分銅を懸錘し、その時の電流計の読み (μA) 及び電磁オッショグラフ振幅値を測定しチャートを作製しておけば、容易に緩和実験中の応力、等速伸長時の応力を刻々決定することが可能である。第 4 図に緩和実験の短時間域における電磁オッショグラムの模式図を示す。



第 4 図 緩和実験の短時間域における電磁オッショグラム

次に第 5 図に試料の保持及び一定伸長度を与える装置が示されている。第 5 図において一定伸長度を与えるに要する長さだけ適当に伸長度可変円板を上下し、クラッチを押すと瞬間に可変円板は落下し、試料に一定伸

長度を与えることができる。また試料に等速伸長変化を与える場合には第5図の軸に等速伸長装置が連結可能であるので、試料を破壊に到るまで、等速伸長変形を与えることができる。また第5図で試料部を平行平面硝子板をもった硝子製円筒で包むこともできるので、種々の液体中での実験も可能である。また第5図の系全体は一定の空気恒温槽中に保たれている。

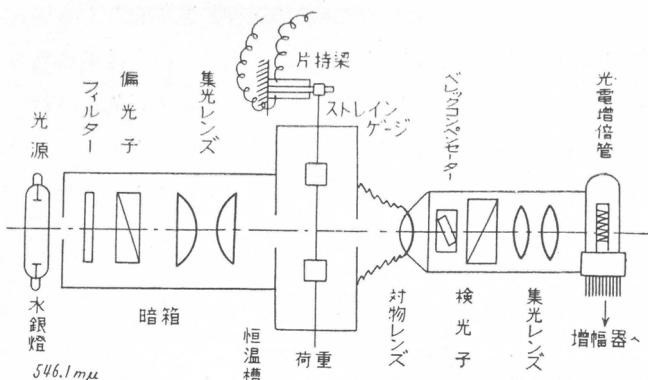


第5図 試料延伸装置

2. 複屈折測定

レターデーションの測定は、Bereke Compensator を使用するのがこの場合最も正確であるけれども、測定には少くとも数10秒の時間を要するため、 $1/10$ 秒の間のレターデーションの変化をとらえることは不可能である。このため、複屈折変化を干渉光の強度の変化として、光電子増倍管 (photomultiplier) で受け、光电流に変換して測定する。第6図は光学系の配置図である。

光源として高圧水銀燈からの光をフィルターを通して 5461 \AA の単色光



第6図 光学系配置図

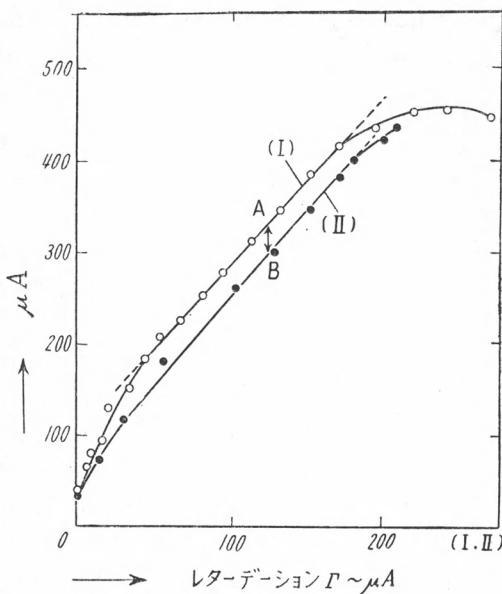
を得る。この光は偏光子 (polarizer), 集光レンズ, 試料を経て, 対物レンズ, Bereke Compensator, 検光子 (analyser) を通過して干渉光となり, これが集光レンズを経て光電子増倍管 (RCA 931A) に達し, 光電流を発生する。実験中は Bereke Compensator を予め 30° 位 (Compensateしない位置) に止めておく。また偏光子と検光子は, 相互に直角位におかれ, 試料軸は偏向軸に関して 45° の角を保っている。集光レンズの直前にスリットを挿入して試料中心部を通過した光のみを光電子増倍管に導いている。光電子増倍管にて生じた光電流 ($120^{\circ} \sim$) は, 応力測定の場合と同じく短時間域測定 (約 0.1 秒～20 秒範囲内) では自記記録さすため 6 SJ 7 2 段電圧增幅, 6 V 61 段電力增幅して電磁オシログラフに導かれ, 長時間域測定 (約 20 秒以後) では 6SN7 1 段整流増幅後, 電流計に導かれメーターの読みを測定する。増幅度約 50 デシベルである。第3図の上半部が光学系実験装置のブロックダイアグラムである。

干渉光強度 (I) と可干渉光線の位相差 (N) との間には

$$I = K \cdot \sin^2(\pi N)$$

なる関係があり, $N=1/4$ 附近では近似的に直線関係を示す。実験的には $N=\frac{1}{10} \sim \frac{4}{10}$ の範囲で直線関係を示している。

第7図 (I) は Bereke Compensator を回転して生ぜしめた位相差とメ



第7図 レターデーション $\Gamma \sim \mu\text{A}$

ーターに示される μA との関係をプロットしたものであり、(II) は配列度の異なる P. V. C. film の位相差とメーターの μA の関係である。

また重要な点は、比較的透明度のよい試料では、Bereke Compensator の回転によって示される $\mu\text{A} \sim \Gamma$ の直線と試料によって示される $\mu\text{A} \sim \Gamma$ の直線が平行となることである。この両直線の平行性を利用してメーターの μA から位相差を決定する方法をとった。従って観察される位相差は、常に $1/4$ 波長附近にある如く固定位相板を適当に使用して調節した。

3. 等速伸長

電動機の回転を利用して常に等速度で試料を延伸し得る如くした。この場合のレターデーション変化の測定は前述の通りである。

III. 酢酸纖維素皮膜の光粘弾性

以上の実験装置を使用し、酢酸纖維素皮膜について行った光粘弾性実験の結果について記述する。

実験試料は酢酸含有率 55 %, 平均重合度 250 の第二次酢酸繊維素を使用した。試料皮膜の成型は溶剤としてアセトンを用い溶液乾燥法によっている。得られた皮膜は、膜面よりの観察では完全に等方性である。

実験はアセトン-水系, ジオキサン-水系の膨潤状態及びジエチルフタレート 58 %可塑化状態で各種実験を行った (第1表)。

第 1 表

実験条件

(1) アセトン-水系 膨潤状態 (30°C)

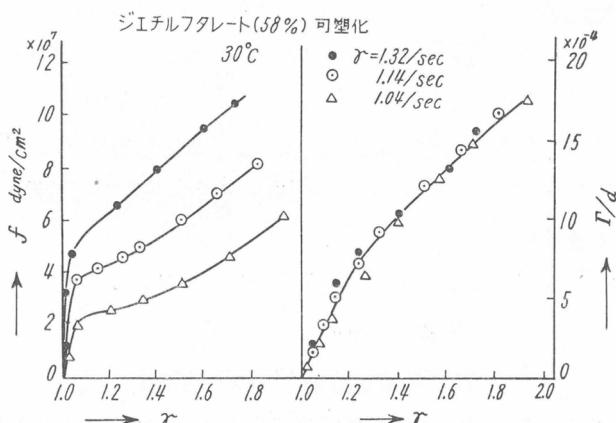
容積比	アセトン	1	2	3	4
	水	4	4	4	4
膨潤度 g		1.19	1.37	1.48	1.54

(2) ジオキサン-水系 膨潤状態 (30°C)

容積比	ジオキサン	1	2	3	4
	水	4	4	4	4
膨潤度 g		1.24	1.44	1.60	1.75

(3) ジエチルフタレート (58%) 可塑化状態

第1表中の膨潤度は試料の体積を顕微鏡下で測定したもので、乾燥状態と各膨潤状態の体積比を表わしている。



第8図 可塑化酢酸繊維素等速伸長
 $\gamma - fr - \Gamma/d$

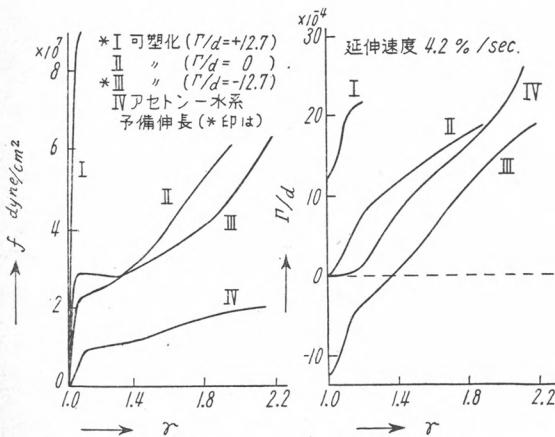
1. 等速伸長実験

応力緩和ならびに複屈折緩和を同時測定する前に、試料に等速伸長実験を行って、伸長度—応力—複屈折の一般的関係を追究した。

まずジエチルフタレート 85% 可塑化試料を用い、30°C で伸長速度を変化した結果が第 8 図に図示されている。この場合、試料断面積及び厚さは伸長前のものを用いた。

予期される如く伸長速度が大になるに従って、一定伸長度を与えるに要する応力は大となり、破壊伸度は小さくなる。応力一歪曲線はそれぞれの伸長速度に応じて明瞭な差をもって経過し、また明白に認めうる降伏値をもっている。しかし複屈折の変化は、伸長速度によらずほぼ一つの曲線上を経過している。また応力に明瞭な降伏値が認められたが、複屈折には、それに相当する伸長域で対応すべきものは認められず、伸長度に対して複屈折は初期から単純に上昇する傾向がある。伸長速度を大にするとエネルギー的要素の変形が、優先して応力は高くなるが、複屈折値にはほとんど影響を与えないものと解釈される。

材料を緊張することによって発現する複屈折は bond angle, bond length 等の distortion に基づく異方性と分子の配向によって統計的に生ず



第 9 図 各種酢酸繊維素試料の等速伸長 ($\gamma-r \sim \Gamma-d$)

る異方性に基づくものとに分けられるが本実験に使用されるような高分子材料ではほとんど後者によって起ると見做して差支えない。

従ってエネルギー的変形はここに示される複屈折値にはあまり寄与しないと考えられる。また複屈折は伸長度にのみ依存することから、鎖員の形態変化すなわちエントロピー的な変化に関連するものと考えられる。

次に延伸速度を一定とし種々な試料の等速伸長曲線を比較すると第9図の如くである。

試料は等方性可塑化物 (I), 及びそれを予め 50% 延伸したもので, 延伸方向 (II) 及び直角方向 (III), に等速伸長したまたアセトン水 (3:4) 系媒体中で等方性膨潤物 (III) を等速に伸長した, 実験条件は 30°C, 延伸速度 4.2%/sec である。

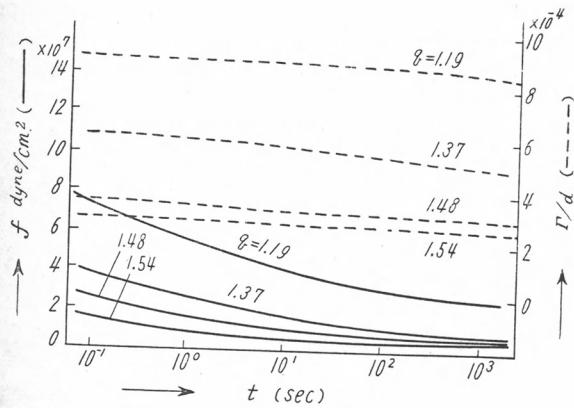
ここでも前の実験と同様にかかる条件で発現する複屈折は応力のエネルギー的要素によらないことを示している。また特に直角方向に予備伸長を行った試料の (III) 応力一歪曲線で伸長度約 50% 前において, 応力値の平な部分が存在しているが, これに対応する複屈折は連続的に上昇している, すなわちこの点で分子のすべりが起っているものでないことは明らかである。恐らく予備伸長によって新しく生成した横結合が, 伸長の初期過程においては効果的に働くが (I とほとんど同一傾斜を持っている) 5% 程度の緊張で破壊され続いての変形が容易になるものと考えられる。

2. 応力及び複屈折緩和に及ぼす膨潤度の影響

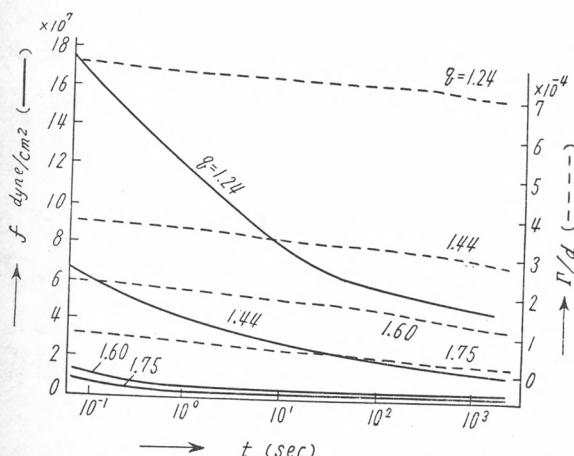
第1表で示したアセトン-水系, ジオキサン-水系媒体中における各膨潤状態で温度 30°C 伸長度 30% における応力, 複屈折緩和実験を行った。試料を完全平衡膨潤状態に達せしめるため, 実験前, 予め48時間膨潤液中に浸漬せしめた。別に顕微鏡下で各膨潤状態で各伸長度に延伸して試料の厚さ, 幅の変化割合を実測し, 緩和実験中の試料の断面積, 厚さを決定した。応力及び複屈折度はこれらの値に関するものである。瞬間に膨潤体を伸長した場合, その後時間的に膨潤度が減少して断面積, 厚さが変化し, 従って特に複屈折度を算出する場合に補正を必要とするといわれているが⁶⁾ 本

実験条件では、全く認められなかつたので、かかる補正は必要としない。
すなわち緩和過程中での位相差変化は、実内部構造の変化に起因するもの
と考えてよい。

第10図にアセトン-水系、第11図にジオキサン-水系における実験結果を
示す。



第10図 アセントー水系、膨潤度変化 30°C. 30% strain



第11図 ジオキサンー水系、膨潤度変化 30°C. 30% strain

両系とも応力は $\log t$ に対して急速に減少するが、複屈折は $\log t$ に

対して緩慢かつほぼ直線的に減少している。

ゴム弾性の理論によれば、ゴム状物質の応力の緩和は主として網目の数 N の時間的減少に基くもので次の如く表わせる。

$$f(t) = -\frac{dN}{dt} \cdot ki \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad \dots \dots \dots (1)$$

但し N …… 単位体積中の網目の数 k …… Boltzman Const.

T …… 絶対温度 α …… 変形倍率

また複屈折度 Γ/d の緩和についても同様に

$$\Gamma/d(t) = -\frac{dN}{dt} \frac{2\pi}{45} (\sigma_1 - \sigma_2) \frac{n^2 + 2}{n} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

但し n …… 平均屈折率

σ_1, σ_2 …… ポリマーchein の軸に平行及び直角方向への統計的セグメントの主分極率

従って緩和実験の各時間毎における応力と複屈折の比率は

$$\frac{f(t)}{\Gamma/d(t)} = \frac{45 k T n}{2\pi (n^2 + 2) (\sigma_1 - \sigma_2)} \quad \dots \dots \dots (3)$$

となり時間に無関係に一定値をとるはずである

今 $f_{t_1}, \Gamma/d_{t_1}$, 及び $f_{t_2}, \Gamma/d_{t_2}$ をそれぞれ t_1 及び t_2 における応力ならびに複屈折度とし

$$f_r = \frac{f_{t_2} - f_{t_1}}{f_{t_1}} \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$\Gamma/d_r = \frac{\Gamma/d_{t_2} - \Gamma/d_{t_1}}{\Gamma/d_{t_1}} \quad \dots \dots \dots (5)$$

で定義される Γ/d_r を以て時間 t_1 から t_2 までにおける応力及び複屈折の変化率を表わすことにする。従って $\Gamma/d_r/f_r$ の値は応力変化率に対する屈折の変化率の比を表わす。(1) 式及び (2) 式から明らかなように

$$\frac{\Gamma/d_r}{f_r} = \frac{\frac{k_2 \{ N(t_1) - N(t_2) \}}{k_2 N(t_1)}}{\frac{k_1 \{ N(t_1) - N(t_2) \}}{k_1 N(t_1)}} = 1 \quad \dots \dots \dots (6)$$

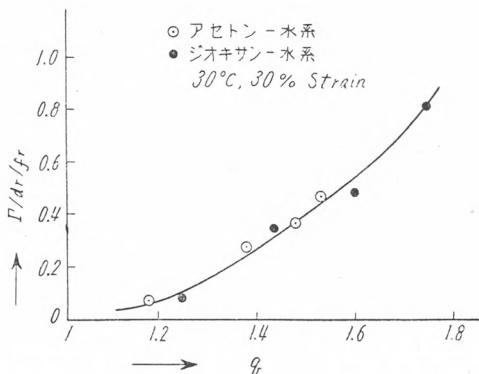
但し $N(t) = dN/dt$

$$k_1 = kT(\alpha - 1/\alpha^2)$$

$$k_2 = \frac{2\pi}{45} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{n^2 + 2}{n} (\alpha - 1/\alpha^2)$$

すなわち $\Gamma/d_r/f_r$ の値が 1 から偏倚すればするほど、緩和機構は、ゴム状物質のエントロピー的緩和からエネルギー支配的な緩和機構に移行することを意味すると解釈される。

第12図にこの値が膨潤度に対して図示されている。ここで $t_1=0.1$ 秒 $t_2=1000$ 秒を取る。従って $\Gamma/d_r/f_r$ は、かかる時間内の緩和機構要素の平均的な応力変化率に対する複屈折変化率の比を表わしている。



第12図 $\Gamma/d_r/f_r$ と膨潤度

第12図から $\Gamma/d_r/f_r$ の値は、膨潤剤の種類によらず、膨潤度のみに依存して一つの曲線で示される。また膨潤度が大となると、この値が大となり 1 に近づいてくることは、応力変化機構と複屈折の変化機構とが同程度になってくることを示し、ゴム状物質の応力緩和様式に近づいてくることを物語っている。

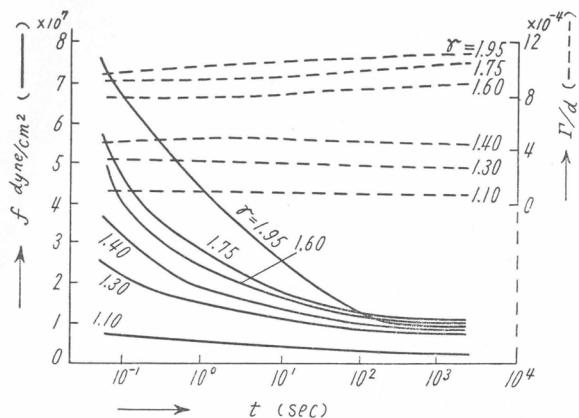
3. 応力及び複屈折緩和に及ぼす伸長度の影響

応力緩和に及ぼす伸長度の影響は、極めて僅かな変形範囲内すなわち、線型粘弾性理論が成立する範囲では、その影響は存在しないが、本実験の如き大変形を与える場合には、当然伸長変化によって緩和機構に大きな影響を及ぼす。

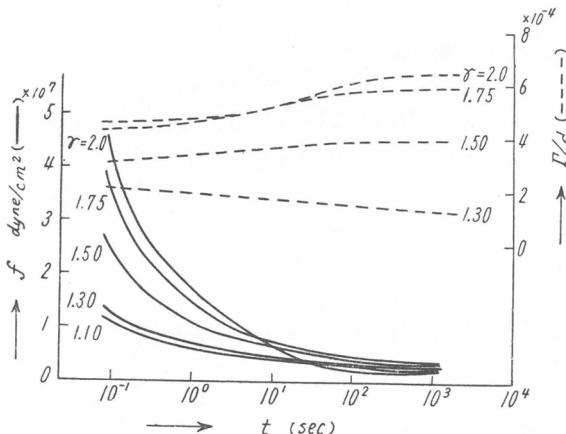
響を与えるであろうことが予測される。

測定温度 30°C 及び 50°C , 試料としてアセトン-水 (3:4) 系膨潤度 1.48 及びジオキサン-水 (3:4) 系膨潤度 1.60 ならびにジエチルフタレート (50 %) 可塑化物を用い, それぞれ伸長度を変化して, 応力及び複屈折緩和を測定した。

第13, 14図にそれぞれアセトン-水系, ジオキサン-水系膨潤物で得られ



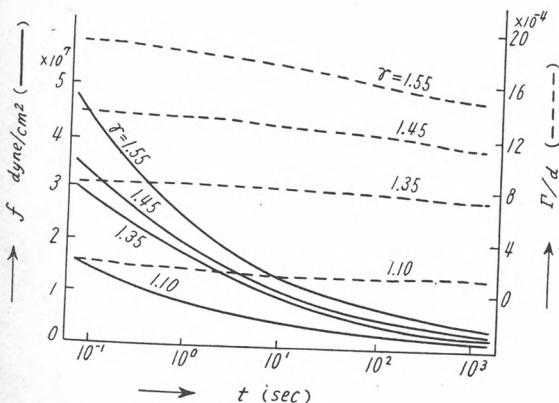
第13図 アセトン-水系, 伸長度変化 $30^{\circ}\text{C}, q=1.48$



第14図 ジオキサン-水系, 伸長度変化 $30^{\circ}\text{C}, q=1.60$

また第15、16図にジエチルフタレート可塑化物の等方性試料ならびに予め延長した試料（緩和実験に際しては、予め伸長した方向と直角方向に伸長して行う）についての実験結果が示されている。

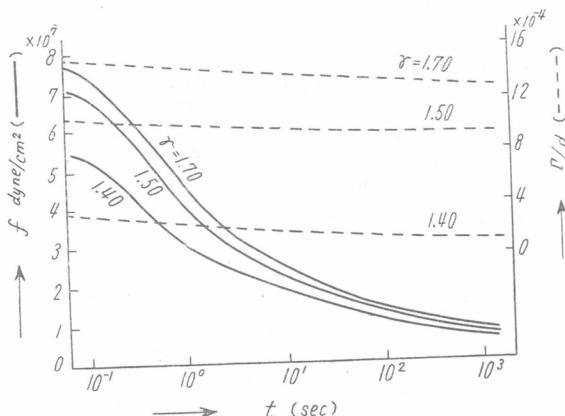
第13、14図の両膨潤系において応力は初め速やかに緩和し、長時間後伸長度によらずほぼ一定値に近づく、本実験における時間範囲（0.1秒～1000秒）では応力減少量は伸長度の高いものほど大きい。一方複屈折は応力の初期緩和に対応する部分が認められない、これは応力の減少が、複屈折に関与しない部分においてまず起っていることを物語るものである。また複屈折は低伸長度域（約30%～40%以下）では、時間と共に減少緩和するが、高伸長度域（約30%～40%以上）では増加する。これは実際問題とも関連して極めて興味ある事実である。伸長度が高いと、応力は常に緩和するにも拘らず複屈折は増大している。また応力減少量の大きいものほど複屈折は上昇する傾向がある。このことはある伸長度以上になると鎖員の伸長軸方向への再配向、再凝集が進行しつつ、応力が減少する機構を示唆している。すなわち高伸長度域では、鎖員相互は繁密に接近し、鎖員間、凝集相互作用が強く作用し始めるので、鎖は相互に伸長軸方向に対しては、配向するためと考えられる。このことはすでに数人の研究者により報告せ



第15図 ジエチルフタレート(58%)可塑化系
伸長度変化 50°C. 試料等方性

られているように酢酸纖維素のあるいはまた、いわゆるゴム状物質の高伸長度緩和実験における自然伸長 (spontaneous extension) と考えられる現象⁶⁾に類似するものであろう。またこのことはゴムの高伸長後、長時間の放置によって結晶化の進行が認められる事実⁸⁾及び膨潤再生纖維素において、同じく高伸長後、放置すると複屈折の余効的に上昇する事実と一致する⁶⁾。

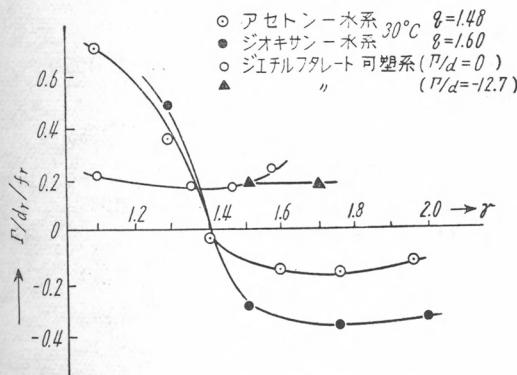
第15、16図の可塑化系では、高伸長度域においても、複屈折は減少する。膨潤系では伸長前すでに膨潤剤によって構造骨核が伸長されている。従って膨潤系である伸長度にもたらした場合、可塑化系では、それよりもさらに高い伸長度を与えるければ、同じ内部伸長構造に到達し得ないと考えられる。故に可塑化系の高伸長域における複屈折は、なお膨潤系の低伸長度に対応するオーダーの値しか示さず、そのため複屈折は時間とともに長度に対応するオーダーの値しか示さず、そのため複屈折は時間とともに減少すると考えられる。または全く本質的な緩和機構の差異が、膨潤、可塑化両系の間に存在するであろうことも考えられるが、以上のデータから未だ充分明確でない⁶⁾が、しかし少くとも見掛け上同じ伸長度を膨潤系及び可塑化系に与えた場合の緩和機構の差異は明瞭である。



第16図 ジエチルフタレート可塑化 (予備伸長処理 $\Gamma/d = -12.7 \times 10^{-4}$)
58% 可塑化, 30°C

次に前節で既述したところの意味をもつ $\Gamma/d_r/f_r$ の値を伸長度に対して図示すると第17図の如くである。

第17図で $\Gamma/d_r/f_r$ の負の値は、応力は減少するにもかかわらず複屈折は上昇することを意味する。この値は高伸長度領域において膨潤剤間に差が明瞭に表われている。



第17図 各種試料の $\Gamma/d_r/f_r \sim$ 伸長度

また可塑化系等方性試料（伸長前 $\Gamma/d=0$ ）と異方性試料（伸長前 $\Gamma/d=-12.7$ ）の $\Gamma/d_r/f_r$ の値を比較して見ると、異方性試料は、等方性試料を予め 50%延伸固定したもので、緩和実験に当っては、その延伸固定方向と直角方向に伸長して実験を行ったものである、50%以上の伸長度では、等方性試料から出発したものとほぼ等しい緩和機構をとる模様である。すなわち、異方性試料の高伸長度（50%～70%）の $\Gamma/d_r/f_r$ の値は、等方性試料の低伸長度（50%～20%）の値附近に存在している。

本研究は堀尾正雄教授の御指導の許に行われたものであり、また実験に際しては旭化成工業株式会社から種々御便宜も頂いた。附記して深謝の意を表する。

文 献

- 1) Misch L, Picken L; Z. Phys. Chem.. **B 36**, 400 (1937)
- 2) Stein R.S., Tobolsky A.V. ; Text. Res. J., **18**, 201, 302 (1948) **19**, 3 (1949)
- 3) Horio M, Nakayama C.; International Congress of Pure and Applied Chemistry (1951)
- 4) Mindrin ; J. App. Phys., **20**, 206 (1949)
- 5) 河田幸三; 科研報告, 昭 29, 3 号
- 6) Vermaas. D. ; Rec. traw. chim., **65**, 628 (1946)
- 7) Mooney, Wohlstenholme ; Ind. Eng. Chem., **44**, 3 (1952)
Grent; Trans. Faraday Soc., **50**, 521 (1954)
Tobolsky, R.S. Brown ; J. Polymer Sci., **17**, 547 (1955)
- 8) Treloar, ; Trans. Faraday Soc., **37**, 84 (1941)
Thiesen, Wittstadt ; Z. Phys. Chem., **B 41**, 33 (1938)

纖維の摩擦帶電に関する研究（第2報）

京都大学化学研究所

辻 和一郎

岡田 紀夫

前報¹⁾において、われわれの試作した回転ドラム型纖維摩擦帶電試験機の概略並びにその特長について報告したが、その後さらに静電気発生装置及び測定増中回路を種々改良し使用の便利を計った。また試料取付部の電像効果を考慮することにより感度を著しく高めることができた。

これによりアセテート、ビニロン、アミラン布及び糸について、帶電防止剤の処理効果、その経日変化等について電気抵抗の測定とあわせて若干の実験を行った。

以下これらについて報告する。

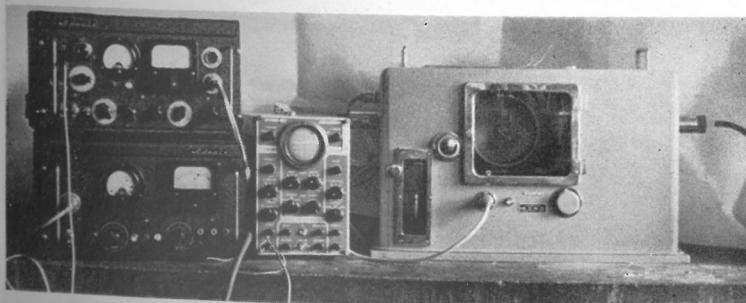
1. 実験装置

A) 回転ドラム式摩擦帶電測定装置

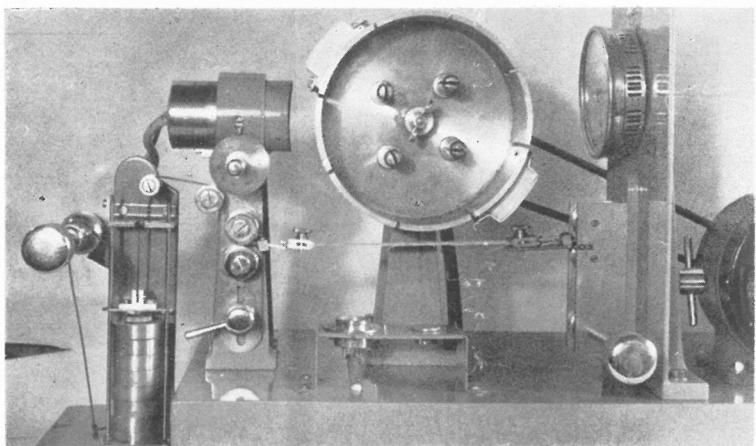
前報¹⁾に報告した装置にさらに改良を加えたので、これらをまとめて報告する。装置全体は第1図の写真に示した。このほかに湿度調整用のプロワーがある。

a) 荷電発生装置

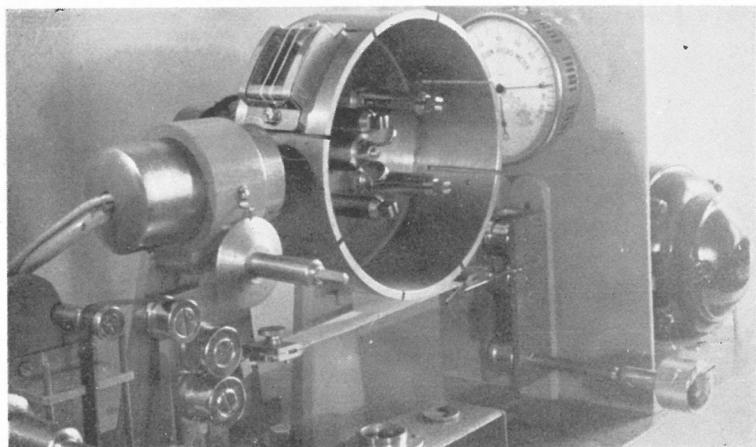
第2図は発生装置の写真、第3図は試料取付部及びプローブ附近を示すための写真である。直径30cmの金属製ドラムに4個までの試料取付棒を



第1図 測定装置



第2図 荷電発生装置及びプローブ



第3図 プローブ及び試料取付部附近
(第1摩擦物質としてドラム上に2本の糸が取付けてある)

ネジ止めし、これに布、皮膜、糸などをとりつけ、ベルトを介して、35 Watt の誘導モーターにより 1100 rpm で廻転する。第2摩擦試料はクランプにより、ガイドを通した鋼鉄ベルトを介して重錘に連結され適當な圧力で被検試料(第1摩擦物質)に圧着摩擦して静電気を発生せしめる。重錘

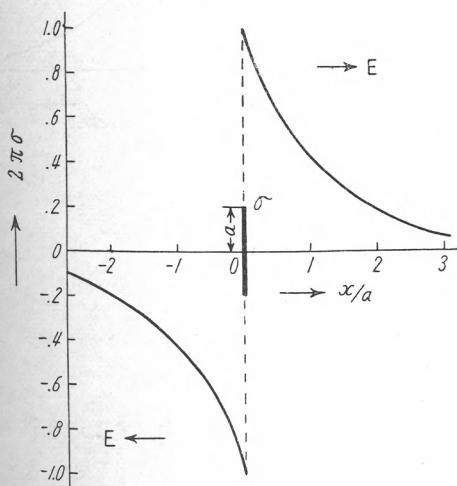
は1個 150 gr 最大 1.2 kg の荷重が加えられる。ガイドローラー部は自由に上下して圧着面積を調節できる。

被検試料布を枠にはめこんだ場合の露出面積は 27×38mm であり、第2摩擦試料の所要の大きさは 23×140mm でクランプにより取外し交換は容易である。

プローブの中には真空管 6C4 を収め、震動によるマイクロホニックノイズを避けるためスポンジゴムでケースより浮かしてある。

プローブと帶電体面との距離は、プローブの下部にピッヂをきざみギヤによって自由に調節できるようにしたが、実用上固定して差支えない。本装置では試料の厚さなどによる距離の変化に基く影響を少くするため約6cm の距離で使用した。なお、安定度を向上するため浮遊グリッド方式をやめて 50 MΩ の入力抵抗を入れて使用している。

試料取付枠は第3図でわかるように試料の背部に空間を設けた。これは試料の背部に金属面が存在すると試料面に帶電している電荷と等大異符号の電像を生じ、これが試料前面の電場の強さを減少するばかりでなく、試料の厚さ、誘電率、によって変化し、殊に試料が金属板と密着せず、ゆる



第4図 半径 a 、電荷密度 σ の円盤状誘電体の外部電場の強さ

んできた場合などには測定値にいちじるしい影響を与えるからである。例えば簡単のために表面に σ の電荷密度で一様に帯電した半径 a , 厚さ t の円盤状の誘電体について考えると、その中心軸上を中心より距離 x の点における電界の強さは

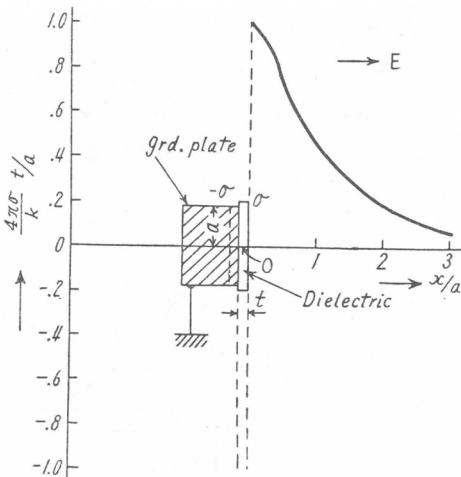
$$E = 2\pi\sigma \left[1 - \frac{x/a}{(1+x/a)^{1/2}} \right] \left(\frac{\text{es volts}}{\text{cm}} \right) \quad \dots \dots \dots (1)$$

である²²⁾(第4図)。

この誘電体の背後に、これに接して金属板をおき、これを接地すると表面より $2t$ の位置に電像 $-\sigma$ を生じ、このとき電界の強さは

$$E = \frac{4\pi\sigma}{k} \frac{t}{a} \left[\frac{1-(x/a)^2/1+(x/a)^2}{[1+(x/a)^2]^{1/2}} \right] \left(\frac{\text{es volts}}{\text{cm}} \right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

となり、 t, k の函数となる(第5図)。但し k は誘電体の誘電率である。



第5図 带電した誘電体の背後に接続した金属板を接して置いた場合の外部電場の強さ

かくして、試料背面に空間を設けると(1)式に示されるように k, t に無関係となり、かつ感度も上昇する。

第1表、第2表には、それぞれ空間を設けない場合、設けた場合につい

第 1 表

電像効果、アミラン未処理布をアミラン未処理布に対し 1 分間摩擦後に測定
(21.3°C, R. H. 35%) (空間を設けない場合)

試料番号	布枚数	1	2	3	4
1		+990	+1810	+2680	—
2		+660	+1210	+1800	+2180

第 2 表

電像効果なし、ビニロン処理布をビニロン未処理布に対し 1 分間摩擦後に測定
(22.5°C, R. H. 35~40%) (空間を設けた場合)

布枚数	1	3	1	4	1
A	2490	2600	2680	2860	2970
布枚数	1	2	3	—	—
B	1510	1440	1590	—	—

て、同一種の布を次々重ね合せたときの測定値を示した。空間を設けることによって布の枚数に無関係にほぼ一定値が得られている。

このような簡単な改良であるが、感度を桁ちがいにいちじるしく向上せしめ、1本の糸についても正確に測定を行いうるようになった。

荷電発生装置全体は $61 \times 38 \times 30$ cm の金属製ケースに收め外気を遮断して実験を行った。湿度の調整は 10 l のびんに塩類飽和水溶液を入れ所要湿度の空気をつくってロータリーブロワー ($70 \sim 100$ cm H₂O の圧力がかかる) で循環させて行った。20% R. H. 程度までは容易に調湿でき、試料を入れてから 10~15 分間で所要の湿度に達せしめることができる。

以上プローブ部を含めた静電気発生装置の主な改良点をまとめると次の如くである。

- (1) 第2摩擦物質の圧着は重錘によって行い、圧力、圧着面積を自由に加減できる。
- (2) 試料取付部は試料の背面に空間を設け、電像効果をさけて感度をいちじるしく上昇せしめると共に、厚さ、誘電率、試料のゆるみなどの影響

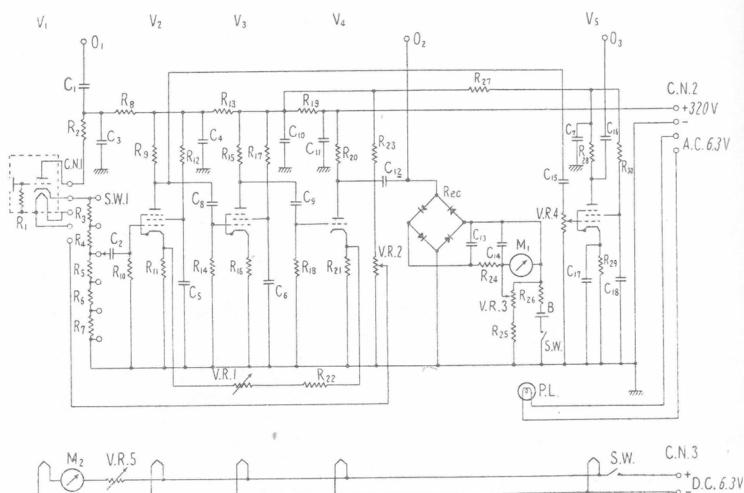
を防止した。長さ 10 cm 程度の糸試料であれば充分測定を行いうる。

- (3) プローブ内に入れた真空管はスポンジゴムで浮かしてマイクロホニックノイズを避け、かつ、 $50 M\Omega$ の入力抵抗を入れて安定性を向上した。
- (4) プローブにはフードを設け外部電場等の影響を防止した。
- (5) 全体を金属製ケースに収容してプロワーで任意の湿度の空気を送り込みつつ測定を行いうるようとした。

このような改良により測定の分散度を 20 % 程度にすることができた。個々の測定値の分散は試料の不均一性が主因であろうと考えられる。

b) 測定増巾回路

測定増巾回路は全面的に改良を加え感度、直線性を向上し、回転セクター法による交流変換器もそのまま使用できるようにした。現在使用している回路は第 6 図の如くであり、改良の要点は次の如くである。



第 6 図 測定増巾回路

- (1) 6C4 よりカソードフローにより 6AC7, 6AC7, 6J5 計 4 段増巾後、亜酸化銅整流器にて整流し、平滑後 $250 \mu\text{A}$ メーターを作動させる。オッショスコープへは最初の 6AC7 の出力側より別に 6SJ7 で増巾して Y 軸へ入れる。

第6図の測定増巾回路部品定数

R ₁	50 M	V. R. 1	250 K (B) [N. F. B. Adj.]
R ₂	250 K	V. R. 2	20 K (B) [Modulator zero Adj.]
R ₃	10 K	V. R. 3	500 Ω (B) [Meter Zero Adj.]
R ₄	5 K	V. R. 4	2 M (B) [Oscillo Sensit, Adj.]
R ₅	4 K	V. R. 5	20 Ω (B) [Heater Adj.]
R ₆	800 Ω		
R ₇	200 Ω		
R ₈	20 K	M ₁	250 μA メーター [指示計]
R ₉	25 K	M ₂	250 mA メーター [初段管ヒーター用]
R ₁₀	250 K		
R ₁₁	500 Ω		
R ₁₂	200 K	V ₁	6C4
R ₁₃	25 K	V ₂	6AC7
R ₁₄	250 K	V ₃	6AC7
R ₁₅	20 K	V ₄	6J5 (or ½ 6SN7)
R ₁₆	200 Ω	V ₅	6SJ7
R ₁₇	100 K		
R ₁₈	250 K		
R ₁₉	3 K	C. N. 1	5 P. コンネクター
R ₂₀	10 K	C. N. 2	4 P. "
R ₂₁	1 K	C. N. 3	2 P. "
R ₂₂	50 K	B.	1.5V 単一
R ₂₃	250 K		
R ₂₄	150 Ω		
R ₂₅	3 K	Rec.	1 mA メーター用整流器
R ₂₆	5 K		
R ₂₇	20 K	O ₁	オシロスコープ用端子
R ₂₈	250 K	O ₂	"
R ₂₉	3 K	O ₃	"
R ₃₀	1 M		
C ₁	0.1 μF	オイル	C ₂ 4μF オイル
C ₃	4 "	450 W. V. E. C.	C ₄ 4" 450 W. V. E. C.
C ₅	"	"	C ₆ " "
C ₇	"	"	C ₈ 0.1 オイル
C ₉	0.1	オイル	C ₁₀ 8 450 W. V. E. C.
C ₁₁	8	450 W. V. E. C.	C ₁₂ 2 オイル
C ₁₃	50	50 W. V. E. C.	C ₁₄ 100 50 W. V. E. C.
C ₁₅	0.1	オイル	C ₁₆ 0.1 オイル
C ₁₇	10.	50 W. V. E. C.	C ₁₈ 0.5 "

S. W. 1 1 回路 6 接点ロータリースイッチ

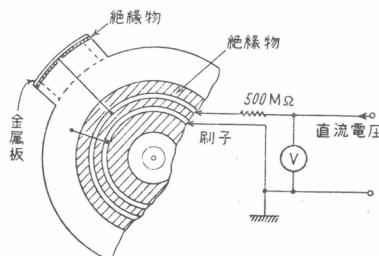
ヒーターは 6V 大型蓄電池より供給

V. R. 4 には 35mmφ ヴァニヤダイヤル付

- (2) 入力管のグリッドに $50 M\Omega$ の格子漏洩抵抗を入れて安定化を計った。
- (3) 6J5 のカソードより最初の 6AC7 のカソードに負饋還し、回路の安定性、及び確度を高め、かつ負饋還抵抗 V.R. 1 を加減することにより感度を調節する。これは回転ドラム式静電気測定器と回転セクター交流変換器を同一増巾器で使用する場合、極めて便利である。
- (4) 入力管より次段へはカソードフロアーを応用した。これは回転セクターを使用してコードが長くなる場合などには有効である。感度の調節は S.W. 1 の切換によって $100:1$ の範囲が測定でき $1 \sim 10,000$ ボルトの範囲の電圧を測定することができる。
- (5) V.R. 2 は回転セクター交流変換器のローターに補正電圧を与えるためのものである。V.R. 3 は零点調整用であるが、ほとんど零点のずれはないので、極く僅かの電圧を加えてやればよい。
- (6) 定電圧電源は前報に示したものと同様であるが、ただ 6V6 の代りに 2A3 を用い多少大きい電流を取り出し得るようにした。

c) 装置の較正

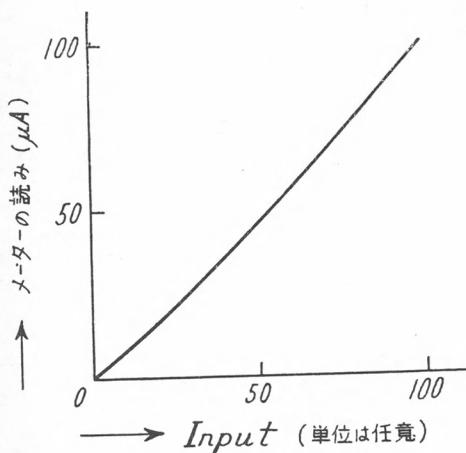
測定値の較正是次の如くして行った。一般に帶電量を表示するには単位面積あたりの電荷量例えばクーロン/cm² の単位で示すことが望ましいが、本装置では試料、ドラム、プローブを含めた系の静電容量を決めることが困難であるために、ドラム試料面が一様な電荷密度で帶電していると仮定して、その状態での電圧で表わした。すなわち以下、使用した単位ボルト



第7図 較正用 ドラム略図

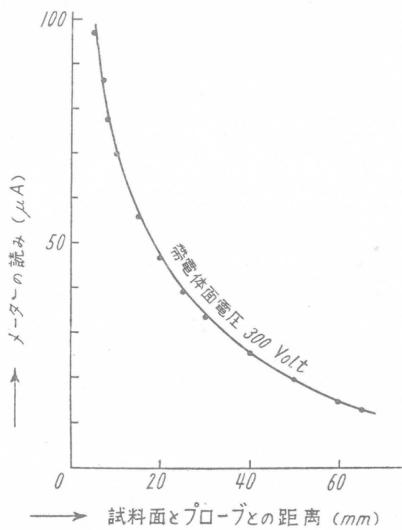
は、面積 $27 \times 38 \text{ mm}$ の帶電体が一様に帶電しているとして、示した値である。実際には第7図のドラムを別に製作して較正を行った。ドラムに固定した試料枠に面積 $27 \times 38 \text{ mm}$ の金属板をドラム面より絶縁してとりつけ、これに刷子を介して既知の電圧を加えて、その加えた電圧と増巾器指示計の読みとの関係を求める。図の内側の刷子はドラム面に連結しアースに落して零電位に保つ。この較正法で明らかなように糸等の場合は直接その面の電圧を示さず、その糸による電界の強さを上記面積の帶電体に換算したときの値である。

このような方法で増巾器の入力出力指示の直線性を求め第8図を得た。

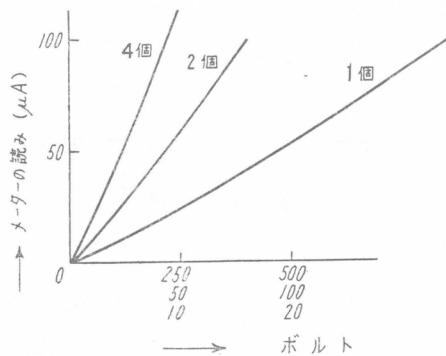


第8図 帯電体面電圧メーターの読みの関係（入力メーターの読み特性）

小入力で多少直線からずれているのは真空管、整流器の特性によるものと考えられる。第9図は指示計の読みとプローブと帶電体面間の距離との関係、第10図は試料数すなわち帶電体面の数と電圧、出力計の読みの関係の一例である。試料の数と出力計の読みは比例していないから、それぞれ較正しておくことが必要である。距離を適当に調節して、例えば 100V を加えたときフルスケールになるようにして使用すると便利である。われわれは試料面1個の場合 100V を帶電体面に印加して $\times 1$ の感度範囲でフ



第9図 プローブと帶電体間の距離とメーターの読みとの関係
感度×10, 帯電体面1個

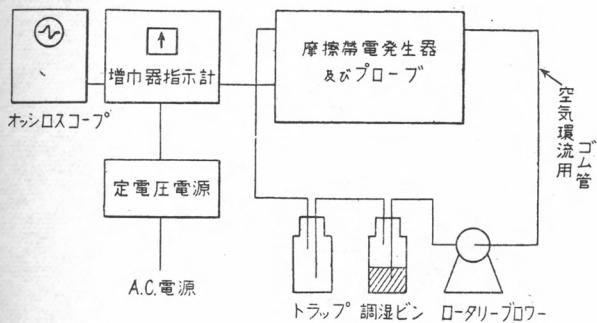


第10図 帯電体面の数と帶電体面電圧—メーターの読みの関係

ルスケールになるようにして使用しており、このときプローブ試料面間の距離は約6cmである。

摩擦帶電測定装置全体のプロックダイヤグラムを第11図に示した。

荷電発生装置、増巾指示計回路及び定電圧電源、オシロスコープ、調

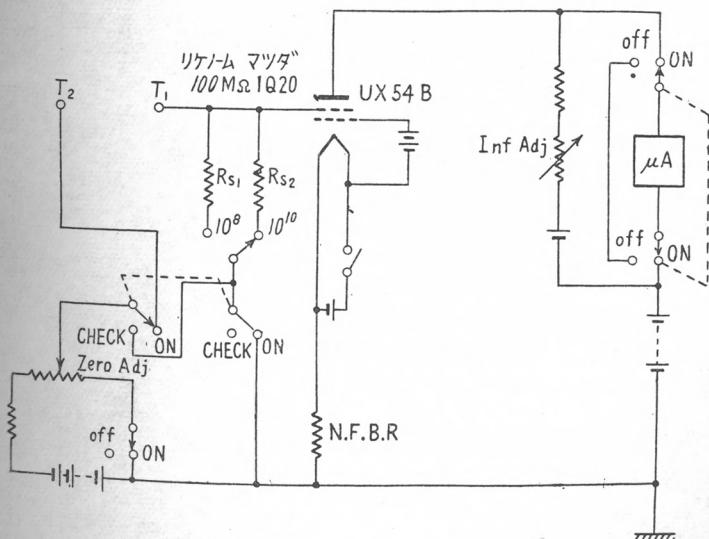


第11図 摩擦帶電測定装置略図

湿用空気溜のびん、ロータリーブロワーからなりたりたっている。

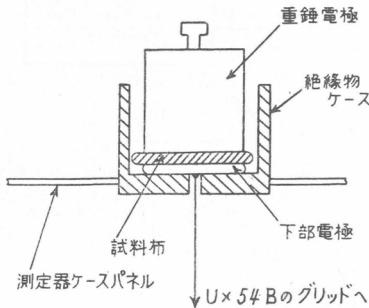
B) 高抵抗測定装置

摩擦帶電の他に漏洩抵抗をも測定した。使用した装置は電研工業製織維電導度測定器でこれは真空管 UX54 B、標準抵抗 2 個すなわちリケノーム $100\text{ M}\Omega$ 及びマツダ真空高抵抗管 $1\text{ Q} 20$ ($5.0 \times 10^{10}\Omega$)、マイクロアンメ



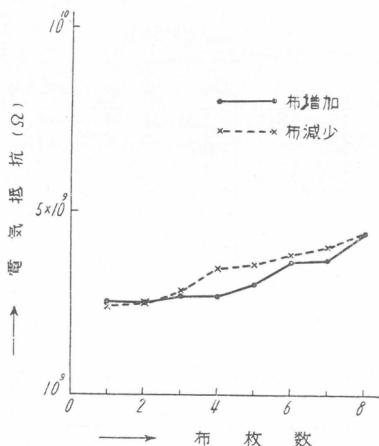
第12図 織維電導度測定器回路

ーター等よりなり 10^6 ~ $10^{12} \Omega$ の範囲が測定できる(第12図)。試料布を



第13図 抵抗測定用重錘電極

第13図に示したようにクロム鍍金電極と重錘電極との間にはさんで測定した。重錘電極の重量 320 gr, 電極面の表面積は 12.6 cm^2 である。別にガード等も設けてないので、また試料が布の如き複雑な形態であることも加わって電気抵抗は測定値そのままを示した。布の厚さによる影響は少く布を何枚か重ねて測定してもほとんど測定値に変りがないことから、恐らく布中の糸に沿う表面漏洩が支配的な要素ではなかろうかと考えられる。



第14図 電気抵抗と重ね合した布枚数の関係
(試料 处理ビニロン布)

(第14図)。

これらの点に関しては現在 $10^3 \sim 10^{16} \Omega$ まで測定できる振動容量型高抵抗計を製作し、電極も新たに試作して実験中である。

2. 実験結果

まず纖維の帶電防止法の一つとして実用されている帶電防止剤中のいかなる成分がどのような効果を与えるかを明らかにするために成分の明瞭な单一化合物を用いてアセテート、アミラン、ビニロンの布について以下の実験を行った。なお実験進行中装置を改良していったので、初期の測定値は試料の背部に空間を設げずに行っており、従って布の厚さ、誘電率等の影響が加わるため異種の布相互の比較はできない。未処理布に対する処理剤の効果を比較する数値と考えて取扱う。

帶電防止剤は処理後放置しておいただけでも効果が変化することが知られている⁴⁾。これを検討するために電気抵抗の経日変化を調べた。さらにビニロン糸に対する市販処理剤の効果を測定した。

A) 各種処理剤の布に対する帶電防止効果

まずアセテート布につき各種処理剤で処理したものを、数種の物質と摩擦した場合の帶電性を調べ、次でビニロン布、アミラン布について同一種の未処理布と摩擦した場合の帶電を測定した。

処理方法、試料布を蒸溜水で充分洗滌、メタノールにより 8 hrs. 以上ソックスレー抽出し風乾する。処理剤の 0.3 % 水溶液に 10 分間浸漬しロールで 98 % に絞った後風乾する。使用した処理剤は第3表に一括表示した。

第3表 処理剤化合物

アニオン性表面活性剤

- No. 1 Na-octyl sulfate
- No. 2 Na-lauryl sulfate
- No. 3 Na-cetyl sulfate
- No. 4 Na-elaidic sulfate
- No. 5 Na-stearate

カチオン性表面活性剤

- No. 6 Lauryl pyridinium chloride
 No. 7 Cetyl pyridinium chloride
 No. 8 Lauryl thiuronium hydrochloride
 No. 9 Cetyl thiuronium hydrochloride
 No. 10 Trimethyl ammonium bromide
 No. 11 Lauryl amine acetate
 No. 12 9-Heptadecenyl imidazoline hydrochloride
 No. 13 Pentadecenyl imidazoline hydrochloride
 No. 14 1-Ethylol-2-pentadecyl imidazoline mono-chloro-acetic-acid salt
 No. 15 1-Ethylol-2-pentadecyl imidazoline acetic acid salt
 No. 16 S-Stearo-acetyl thiuronium hydrochloride

非イオノ性表面活性剤

- No. 17 Polyoxyethylene glycol cetyl ether (n= 9.1)
 No. 18 " (n=11.8)
 No. 19 " (n=17.9)
 No. 20 Polyoxyethylene glycol hexadecyl phenol ether (n= 8.63)
 No. 21 " (n=11.92)
 No. 22 " (n=17.93)
 No. 23 Polyoxyethylene glycol hexadecyl amine (n= 9.73)
 No. 24 Polyoxyethylene glycol octadecyl amine (n= 9.00)
 No. 25 Polyoxyethylene glycol oleyl amine (n= 9.13)
 No. 26 Polyoxyethylene glycol dodecyl amine (n= 8.67)
 No. 27 Polyoxyethylene glycol stearyl ether (n=27.5)
 No. 28 Polyoxyethylene glycol nonyl phenol ether (n=17.93)

磷酸エステル系表面活性剤

- No. 29 Octyl phosphate Monoethanol amine salt
 No. 30 Octyl phosphate Diethanol amine salt
 No. 31 Octyl phosphate Triethanol amine salt
 No. 32 Oleyl phosphate Monoethanol amine salt
 No. 33 Lauryl phosphate Monoethanol amine salt
 No. 34 Octyl phosphate Guanidine salt

a) アセテート布

上記の如く 0.3 %処理剤水溶液で処理した布について処理効果を調べた。測定は R. H. 65%, 20°C の恒温恒湿室で行った。なおこの測定値は、都合により処理後 4 ヶ月以上経過したものについて行ったので当然経日効果が

含まれていると考えられる。

第4表は26種の処理剤についての結果を示した。測定値の分散の程度、放電経過等については別に報告した³⁾。表中 (+8/-4) の如く示してあるのは12個の試料中、正に帶電したもの8個、負に帶電したもの4個という意味である。試料布の厚さは次の通りである。(単位 mm)

アセテート	アミラン	ビニロン	木綿	羊毛
0.16	0.13	0.37	0.23	0.43

ゴム No. 1 は合成ゴム、No. 4 は天然ゴムである。第4表の測定結果より No. 20～No. 22 の polyoxyethylene glycol hexadecyl phenol ether 処理が最もよい帶電防止効果を示し、抵抗値もまた低い、一般にアニオン性界面活性剤で処理すると処理アセテート布を負側へもたらす効果がある。アルキル基の C の数の影響は不明であるが、例えば pyridinium chloride の cetyl と lauryl の誘導体の間には、かなりの差異が認められる。No. 17～No. 19, No. 20～No. 22 は共に polyoxyethylene glycol の誘導体であり、ベンゼン核の有無の差異であるが、その帶電性に与える効果は非常に異っている。polyoxyethylene の重合度 *n* による効果は明確ではない。

b) ビニロン布

処理条件は前述の通りである。ビニロン未処理精製布と摩擦し、R.H. 65% 及び 35%において測定し湿度の影響を調べた。第5表にこれらの実験結果を示した。測定値は電圧 (Volts) に較正してあるが、試料取付部の背後に空間を設けていないから電像効果が含まれている。R.H. 65%ではカチオン系、非イオン系、アニオン系、アルキル磷酸塩系の順で有効であり、非イオン系ではアセテート布に対して見られるベンゼン核の有無による差異は認められず、ほぼ同程度の効果がある。

R.H. 35%では個々の処理剤の効果の順序は、ほぼ R.H. 65%の場合と同様であるが、未処理布は R.H. 35%では電荷は2倍強に増加するのに対し処理布では4～12倍以上に増加する。すなわち低湿度では処理効果が低下

第4表 アセテート布の帶電性に及ぼす各種処理剤の効果
20°C, R. H. 65%, 処理後約4ヶ月経過

B	A	荷電量(相対値)							電気抵抗 $\times 10^{11}\Omega$	
		ビニロン	アミラン	木綿	アセテート	羊毛	スチール	ゴムNo.1	ゴムNo.4	
無処理		-830	-620	-730	+68*	+1030	+240	+820	+460	4.5
No. 1	-600	-600	-680	+59	+380	+92	+750	+620	2.5	
2	-550	-600	-310	+47	-160	+59	-	+740	3.4	
3	-580	-360	-300	+59	-	+34	-	-	5.7	
4	-260	-510	-400	+61	-	+57	-	-	4.9	
5	-150	-740	-110	(+9 450 -3 450)	(+2 410 -10 410)	+250	+1280	+770	3.2	
6	-65	-1300	+240	+260	+920	+250	+850	+440	2.0	
7	+190	+420	+260	+280	+690	+120	+320	+170	0.97	
8	+180	-760	+620	+150	+900	+130	+650	+490	1.8	
9	+600	+550	+680	+530	+670	+180	+520	+310	2.8	
10	+490	+630	+320	+470	+	+110	-	-	2.2	
11	-830	-450	+160	+59	+920	+88	+980	+260	8.1	
12	-630	+220	+580	+220	+830	+110	+1440	+670	2.6	
13	+890	+210	+540	+110	+	+66	-	-	2.5	
14	+840	(+4 440 -8 440)	+500	+110	+480	+160	+1030	+530	2.7	
15	+760	-230	+620	+300	+	+70	-	-	3.9	
16	(+8 350 -4 350)	-900	(+8 260 -4 260)	+190	+	+97	+1230	-	3.3	
17	-720	-1370	-280	+140	+940	+74	+860	+320	8.6	
18	-470	-1790	-240	+130	+	+69	-	-	8.4	
19	-470	-1610	-200	(+6 87 -2 87)	+	+63	-	-	8.6	
20	+12	+47	-38	+67	+88	+84	+97	+98	0.12	
21	+36	(+7 29 -5 29)	-75	+210	+	+190	+200	+210	0.8	
22	+65	+33	(+4 25 -8 25)	+200	+	+240	-	+190	0.5	
23	+500	(+6 120 -6 120)	+200	+360	+420	+96	+680	+580	4.9	
24	+570	+340	+180	+440	+	+120	-	-	3.7	
25	+510	-930	+220	+190	+	+78	-	-	1.2	
26	+490	(+2 220 -8 220)	+290	+230	+	+92	-	-	2.3	
電気抵抗 $\times 10^{11}\Omega$	1.3	5.1	0.065	4.5	0.30	0	0.029	$>10^{12}$		

12個測定の算術平均、電気抵抗は極板にはさんで30秒後に測定、

A; 被測定試料、B; 第二摩擦試料

数値は未較正、相対値、対アセテートのみ試料面—プローブ間距離 20 mm

他は 30 mm * 距離 30 mm のとき +24

第5表 ビニロン布の帶電性に及ぼす各種処理剤の効果

		帶電電圧 (Volts)	電気抵抗 (Ω)	半減期 (秒)
処理後経過日数(日)		44~52 63~65% R. H. 17~19.5 °C	52~59 33~35% R. H. 19~22.5 °C	30 65% R.H. 20°C 33~35% R. H. 19~22.5 °C
	未処理	+300	+740	7.7×10^{11}
No. 3	Na-cetyl sulfate	+ 71	+650	2.9×10^{10}
No. 6	Lauryl pyridinium chloride	+ 19	+450	0.34 //
No. 7	Cetyl pyridinium chloride	+ 5.5	- 73	0.28 //
No. 17	P.E.G. cetyl ether ($n=9.1$)	+ 10.5	+210	0.23 //
No. 20	P.E.G hexa-decyl phenol ether ($n=8.63$)	+ 65	+360	0.57 //
No. 21	// ($n=11.92$)	+ 87	+540	0.94 //
No. 22	// ($n=17.93$)	+ 28	+500	0.51 //
No. 27	P.E.G. stearyl ether ($n=27.5$)	+ 51	+270	0.29 //
No. 29	Octyl phosphate Monoethanol amine salt	+ 58	+560	2.7 //
No. 30	// Diethanol amine salt	+110	± 400	3.6 //
No. 31	// Triethanol amine salt	+ 89	+770	3.4 //
No. 32	Oleyl phosphate Monoethanol amine salt	+140	± 680	4.7 //
No. 33	Lauryl phosphate Monoethanol amine salt	+100	+560	4.1 //
No. 34	Octyl phosphate Guanidine salt	+120	± 410	1.4 //

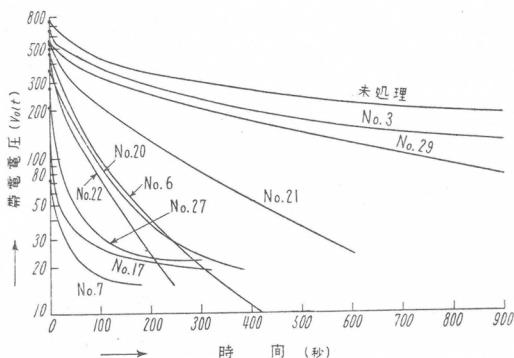
0.3%処理剤水溶液処理

ビニロン未処理精製布に対し摩擦開始1分後に測定

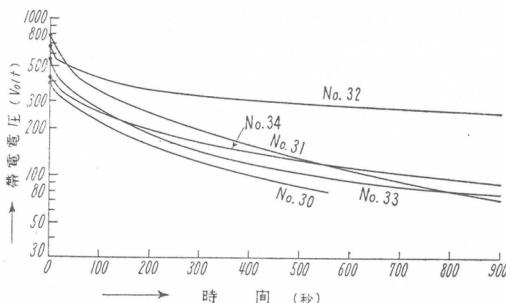
布の厚さ (0.24~0.26mm) 測定は試料取付部の背後を抜いてない、電像効果を含む。

する。これは処理剤の吸湿性が大きな役割を演じているためと考えられる。処理布について電荷の正負をオッショロスコープで観察すると処理効果の大きいものほど波形が複雑な形となり、また電荷そのものも小さくなることと相俟って正負の判定が困難となってくる傾向がある。摩擦を中止すると放電過程中にしばしば電荷の逆転が認められ、これは R. H. 35% よりも R. H. 65%においてよく見られる現象である。この原因としては、同種の布同志で摩擦帶電試験を行ったこと、処理剤の附着量が小量であり不均一

であることが予想され、さらに水分の影響、繊維の表面と内部の分極の差異、放電過程において表面と内部との放電速度の差異等が考えられる。第15図 (a) 及び (b) には R. H. 35%における放電曲線を示した。放電曲線



第15図 (a) ピニロン布(処理・未処理)の放電曲線 R. H. 35%



第15図 (b) ピニロン布(処理)の放電曲線 R. H. 35%

は試料間の分散が多いので、図示したものは大乗的平均の曲線であり、さらに低湿度を長時間に亘って一定に保つことは実験的に困難であるから、満足な解析を行うには不充分である。放電曲線は最初、急低下を示し、徐々に傾斜が緩やかになるのは表面と内部とで分極、電導性などが異なることを暗示するものと考えられる。表中の半減期とは摩擦開始1分後に摩擦を中止する瞬間の最大電圧が $\frac{1}{2}$ に低下するに要する時間である。半減期は帶電電圧の函数と考えられるので同一電圧について比較するのが望ましい。

c) アミラン布

ビロロン布に対するのと同様の測定をアミラン布について行い第6表の結果を得た。処理剤の効果は R. H. 65%ではビニロン布に対するのと同

第6表 アミラン布の帯電性に及ぼす各種処理剤の効果

		帯電電圧 (Volt)	電気抵抗 (Ω)	半減期 (秒)	
処理後経過日数 (日)		10~15	17~20	50	
測定条件		64~65% R. H. 22~ 23.5°C	34~35% R. H. 23.5~ 25°C	65% R. H. 20°C	64~65% R. H. 22~ 23.5°C
	未処理	+720	±570	>10 ¹²	>180
No. 3	Na-cetyl sulfate	+520	+530	29.×10 ¹⁰	140
No. 6	Lauryl pyridinium chloride	- 43	+550	2.1 //	< 5
No. 7	Cetyl pyridinium chloride	+ 9	+330	0.42 //	< 5
No. 17	P. E. G. cet yl ether ($n=9.1$)	+ 18	+ 16	0.41 //	< 5
No. 20	P. E. G. hexadecyl phenol ether ($n=8.63$)	+ 11	+ 26	0.42 //	< 5
No. 22	// ($n=17.93$)	± 18	+100	0.38 //	< 5
No. 28	P. E. G. nonyl phenol ether ($n=17.93$)	+ 9	+ 48	0.49 //	< 5
No. 29	Octyl phosphate Monoethanol amine salt	+390	+270	67.	25
No. 30	// Diethanol amine salt	+410	+490	46	27
No. 31	// Triethanol amine salt	+460	+530	46	100
No. 32	Oleyl phosphate Monoethanol amine salt	+490	+830	42	175
No. 33	Lauryl phosphate Monoethanol amine salt	+540	+990	56	—
No. 34	Octyl phosphate Guanidine salt	+190	+260	6.9	15

0.3%処理剤水溶液処理

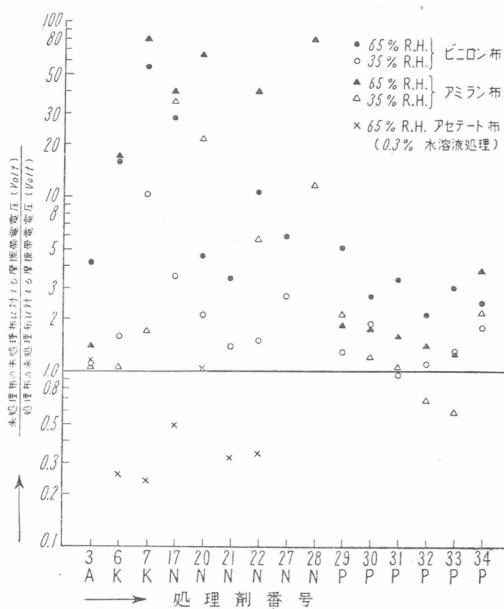
アミラン未処理精製布に対し摩擦開始1分後に測定

布の厚さ (0.17~0.20mm) 測定は試料取付部の背後を抜いてない,
電像効果を含む。

様の傾向を示すが、R. H. 35%では未処理アミラン布では R. H. 65%に比して低下し、その符号も一定しない。アルキル磷酸塩処理のもののうちにはかえって帶電量を増加しているものもある。これは処理剤量の少いこと

及びアセテートの場合にも見られる如く同一種類の布で摩擦したためとも考えられ、アミラン布以外のものと摩擦すれば異った結果が得られるかもしだれない。非イオン系とアルキル磷酸塩との間の差はビニロン布に対するよりも大きい。

第16図は3種の布に対する処理剤の効果を比較するために同一湿度における未処理布の帶電電圧を処理布の帶電電圧で除した値を縦軸にとって示した。



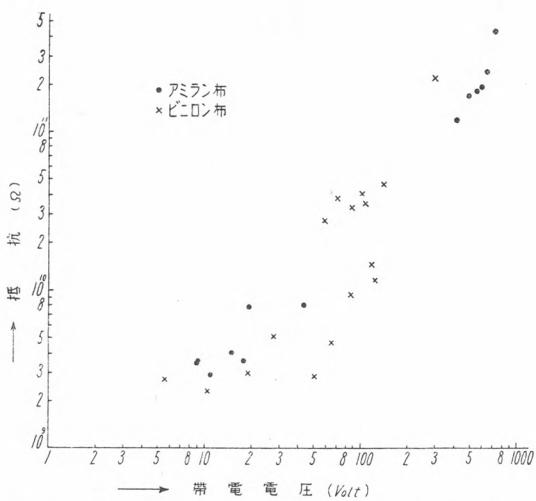
第16図 ビニロン布、アミラン布、アセテート布に対する各種処理剤の帶電防止効果

以上電気抵抗値の最も小さなものが、帶電電圧もまた低いという結果が得られたが、第17図はアミラン布、ビニロン処理布についての電気抵抗値と帶電電圧の関係を示す。測定器の関係上 $10^{12}\Omega$ 以上は測定できないので $10^{12}\Omega$ 以下を図に示した。 $10^{12}\Omega$ 以下ではある範囲の巾をもって帶電電圧と抵抗値はほぼ比例関係にあると考えられる。勿論これは回転ドラム

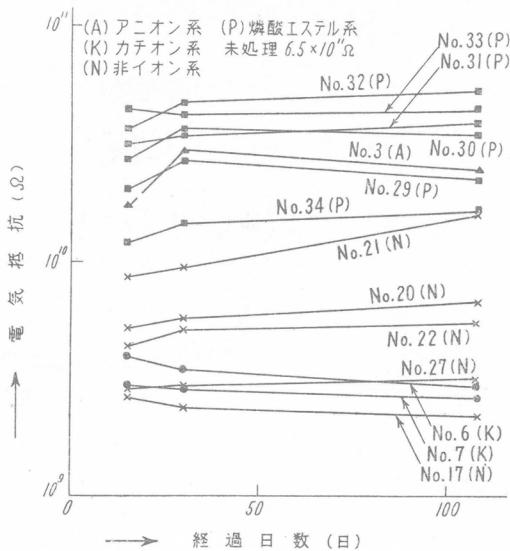
型測定器で測った帶電電圧についての結果であるが、纖維帶電防止剤の主な帶電防止作用は主として電導性の向上にあるとして差支えなかろう。

B) 各種処理剤の経日変化

帶電防止剤の種類によっては処理後、しばらく時日を経過すると帶電防止効果の低下するものがある。この点に関して電気抵抗の経日変化を調べてビニロン布、アミラン布について第18図、第19図の結果を得た。ビニロン布については、3ヶ月の間に多少増加の傾向があるが、いちじるしい変化は認められなかった。カチオン系のNo. 6, No. 7は逆に低下の傾向を示すようである。アミラン布についてビニロン布よりも大きい変化が認められ、No. 34のOctyl phosphate Guanidine saltは3ヶ月ほどの間に抵抗が100倍程度増加している。No. 3のアニオン系のみ多少低下の傾向を示し、非イオン系について比較するとNo. 20, No. 22のP.E.G. hexadecyl phenol etherが一番変化が少く、このうちでもNo. 20のn=9.1に対しNo. 22のn=17.93の重合度の大きいものが最も変化が少い。これに対しNo. 17はベンゼン核を含まず、No. 28はP.E.G. nonyl phenol ether

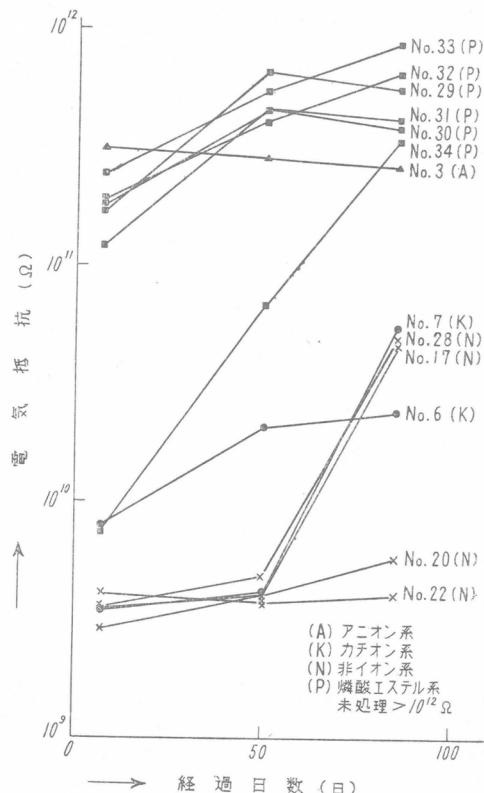


第17図 アミラン布、ビニロン布（処理布）の電気抵抗
帶電電圧の関係



第18図

各種処理剤処理ビニロン布の電気抵抗の経日変化



第19図

各種処理剤処理アミラン布の電気抵抗の経日変化

($n=8.85$) でベンゼン核を含むが nonyl であって C の数が少い。これらベンゼン核を含み bulky であって C の数の多いものが経日変化が小さい事実から、これらは内部への拡散が妨げられるに対し、これと反対に bulky でなく低分子のものは内部へ拡散して効果が低下するという解釈もなりたつわけである。これらについては、さらに詳しい実験を行う予定である。

C) ピニロン布の帯電性に対する処理剤濃度の影響

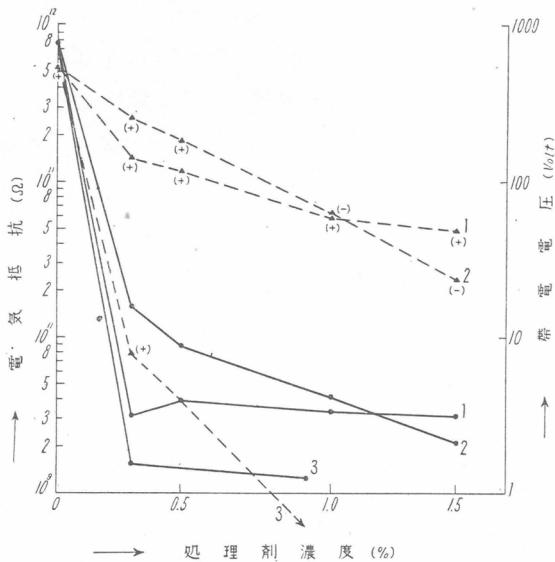
第7表、第20図は R. H. 65%において3種の処理剤の濃度のピニロン布の帯電性に及ぼす効果を示している。この測定は試料取付部の背後に空

第7表 ピニロン布の帯電性に及ぼす処理剤濃度の影響

測定条件	処理後日数			14	15
		処理剤溶液濃度(%)	20°C R. H. 65% 電気抵抗(Ω)	32°C R. H. 64% 帯電電圧(Volt)	
P. E. G. nonyl phenol ether	0.3	3.16 × 10 ⁹	〃	+	141
	0.5	3.90	〃	+	118
	1.0	3.36	〃	+	59
	1.5	3.10	〃	+	49
Oleyl phosphate mono-ethanol amine salt	0.3	15.4	〃	+	259
	0.5	8.63	〃	+	185
	1.0	4.12	〃	-	62
	1.5	2.02	〃	-	24
2-Hepta decenyl imidazoline hydrochloride	0.3	1.52	〃	+	8
	0.9	1.25	〃		0
未処理		770. × 10 ⁹		+	518

ピニロン未処理布に対して摩擦

間を設けているので電像効果は含まれていない。電気抵抗、帯電電圧共に濃度効果はほぼ同様の傾向を示している。1%以上でアルキル磷酸塩が、P. E. G 誘導体よりも効果が増加し、同時に電荷の逆転を伴っている。このように処理剤の種類によって濃度の影響がかなり異っていると思われる所以、もう少し高い濃度で検討する必要があると考えられる。



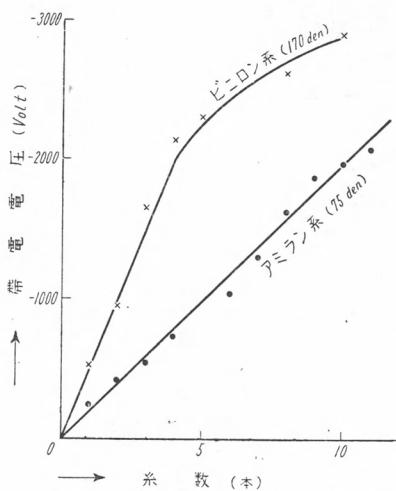
第20図 ビニロン布の帯電性に対する処理剤濃度の影響

- 電気抵抗 (Ω) 処理後14日
- - - 帯電電圧 (Volt) 処理後15日 対ビニロン未処理布
- 1. P. E. G. nonyl phenol ether ($n=8.85$)
- 2. Oleyl phosphate monoethanol amine salt
- 3. 2-Hepta decenyl imidazoline hydrochloride

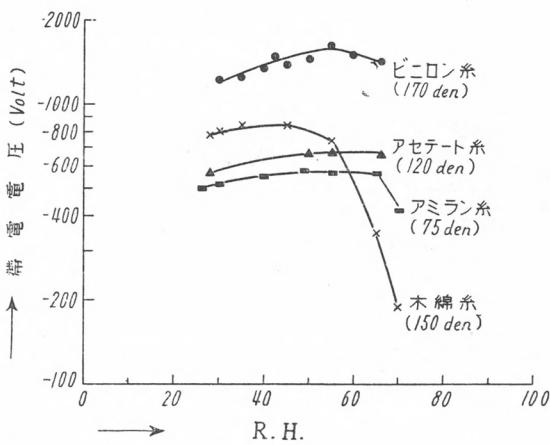
D) 糸の帯電性について

試料取付部背後に空間を設けることにより糸の帯電性も容易に測定出来るようになったので、まず取付部に並べる糸の本数とメーターの読みとの関係を調べた。第21図は 170 den. のビニロン糸、75 den. のアミラン糸について、ビニロン未処理精製布と摩擦した場合の、1分間後のメーターの読みとの関係である。この電圧値は糸試料によって生ずる電界の強さである。図に示されるように糸数と直線関係があり、ある本数で飽和値に達する傾向があるが、細い糸ほど飽和に達するに要する本数が多い。

第22図は R. H. 30~70 % の範囲においてビニロン未処理精製布と摩擦



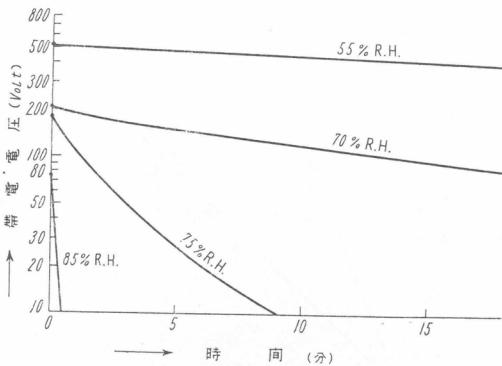
第21図 糸の本数とメーターの読みの関係



第22図 各種糸の帯電電圧と相対湿度との関係

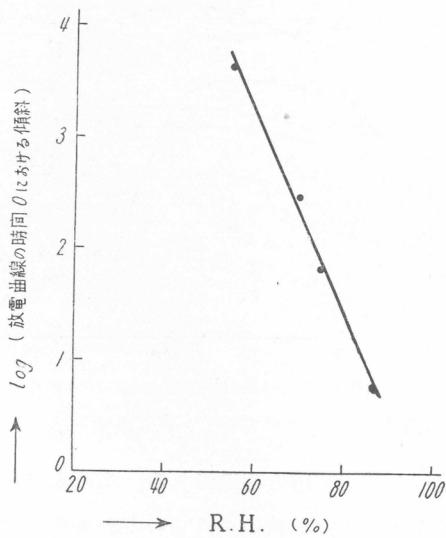
した場合の相対湿度と帶電電圧の関係である。糸の太さが異なるので各種の糸相互の比較はできないが、各種の糸についてある相対湿度で極大が存在する。この極大は測定上の見掛けのものであるといわれているが、未だ明らかに説明されてはいないようである⁵³⁾。

第23図は約1ヶ月蒸溜水に浸漬し、メタノールで50 hrs 以上ソックス



第23図 未処理精製ビニロン糸 (20/2) の放電曲線

レー抽出を行った精製ビニロン糸の R. H. 55~85%における放電曲線である。ビニロン糸においては他の合成繊維よりもその吸湿性のために常湿附近における帶電性の変動がいちじるしいと考えられる。第24図は第23図の



第24図 ビニロン糸の放電速度

放電曲線の時間0における接線の傾斜の対数と相対湿度との関係である。

この値は糸の静電容量 C と漏洩抵抗 R の積の函数と考えられ、R.H. 5~85% ではこの積の対数と相対湿度が直線関係にある。

③ ビニロン糸に対する市販帯電防止効果

第8表に示した18種類の市販帯電防止剤のビニロン糸に対する処理効果を調べた。

第8表 市販帯電防止剤

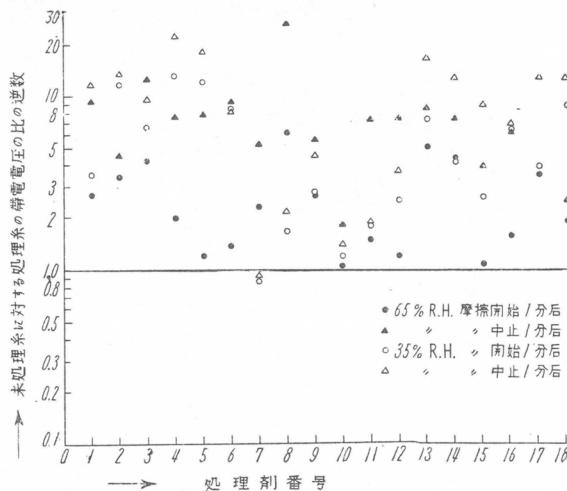
番号	略名	有効成分	有効成分含量(%)
No. 1	A社 I	オクチルホスフェートトリエタノールアミン	100
2	B社 I	P.E.G. アルキルエーテル	—
3	〃 II	(P.E.G. セチルエーテル ($n=12$) 高級アルコール硫酸塩	60
4	C社 I	(アルキルホスフェート 高級アルコール硫酸塩	—
5	〃 II	非イオン系	—
6	D社 I	不詳	40
7	〃 II	〃	50
8	〃 III	〃	60
9	〃 IV	〃	60
10	〃 V	(P.E.G. セチルエーテル 30% セチルホスフェート Na塩 70%	60
11	〃 VI	不詳	60
12	E社 I	P.E.G. ホスフェート	—
13	〃 II	不詳	70
14	F社 I	〃	—
15	〃 II	〃	—
16	〃 III	〃	—
17	X	〃 (帯電防止を目的とせず)	—
18	Y	〃 〃	—

④ 処理条件

N社のビニロン糸 (20/2) をメタノールにて 4~8 hrs. ソックスレー抽出後風乾し、所定濃度の処理剤水溶液に 50°C にて 5 分間浸漬し、絞らずそのまま風乾する。所定相対湿度のデシケーターに 72 hrs. 以上保った後測定する。なお処理剤濃度はそのままの重量で % を示し、有効成分含

量について換算はしていない。

b) 0.3%水溶液処理のものについて R.H. 65% 及び 35%における測定結果を第25図に示した。同時に摩擦中止1分後の電圧をもとめて放電につい

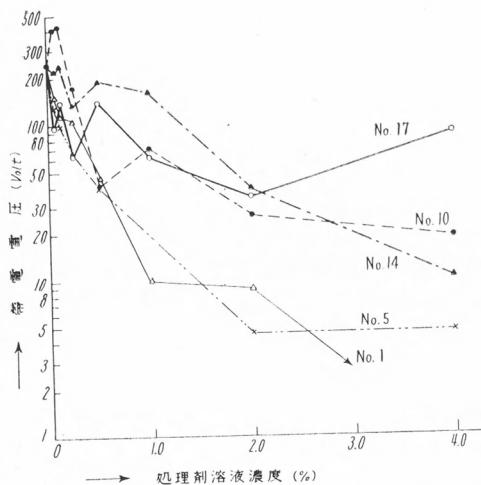


第25図 ピニロン糸に対する各種市販帯電防止処理剤の効果
(ピニロン未処理糸に対し摩擦), 未処理糸の場合の帯電電圧は,
R.H. 65%においては摩擦開始1分後 236V, 中止1分後 147V,
R.H. 35%においてはいずれも 1500V)

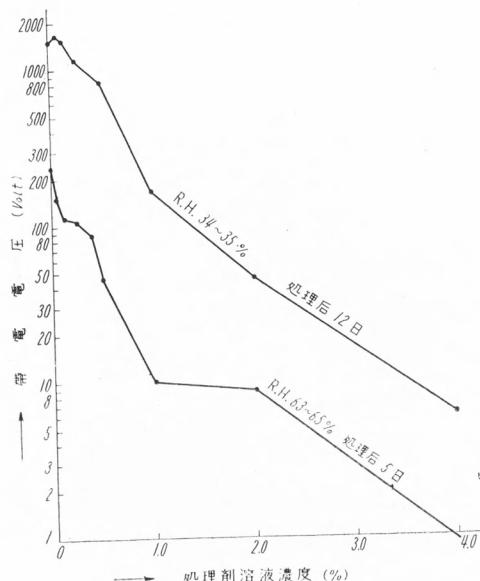
ての値も示した。図中上方にあるものほど帯電防止効果が大きい。有効成分含量、濃度依存性がそれぞれ同一ではないので、必ずしも正当な比較ではない。界面活性剤を種々配合すると单一化合物よりもずっと有効であるといわれており、これらの点もなお吟味を要する問題と考えられる。

c) 第26図、第27図には処理剤の濃度効果を示した。処理剤の種類によってかなり異った挙動を示し、例えは No. 17 は帯電防止を目的としたものではないが、処理剤濃度を増加すると逆に帯電量が増している。一般に低濃度では帯電量、電荷の符号に関して複雑性が増加するようであるが、まだ明確な結論に達してはいない。

第27図は R.H. 35% 及び 65% におけるピニロン糸の帯電性に対する市



第26図 ビニロン糸の摩擦帶電に及ぼす市販帯電防止剤の濃度効果
R. H. 63~65%, 25~27°C, 処理後 5~7日

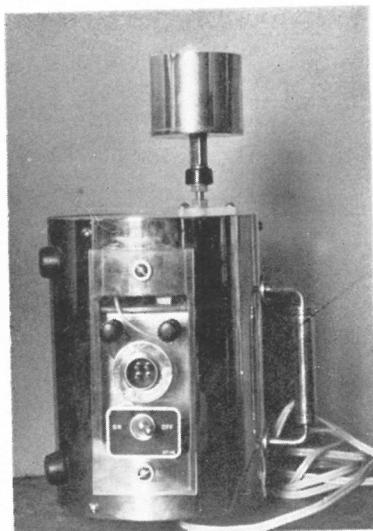


第27図 ビニロン糸の摩擦帶電に及ぼす市販帯電防止剤 No. 1 の濃度効果
27~29°C

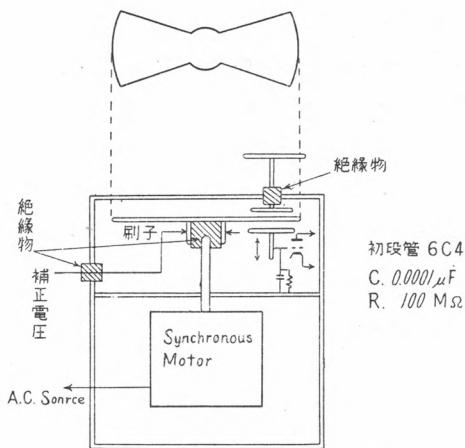
販売電防止剤 No. 1 の濃度効果である。R. H. 35% では R. H. 65% よりも濃度依存性が大きいようである。紡績の際の可紡性の立場から考えるとなるべく少量で有効であるものが望ましい。例えばナイロンでは附着量が 0.2~0.75% (糸の重量に対し) 程度が実用され、あまり附着量が多くなると糸がべつについて好ましくないといわれる。

3. 回転セクター型交流変換器

回転セクター型交流変換器については前報でも一寸触れたが、実用化することができたので簡単に述べる。第28図はその写真であり直径 13cm、高さ 18cm で上部の円筒は使用目的に応じて取外しうけ、金属円盤、またはターミナルと交換可能である。セクターは第29図の略図に示した如く 2 枚羽になっていてセクターと誘導板間の接触電位差等は、セクターを同期電動機より絶縁し刷子を介して適當な補正電圧を加えて補償している。このような手段によって最高感度として 10^{-12} クーロン/div. の値が得られた。増巾器は前述の如く廻転ドラム型試験器と共に使用している。電荷の正負はオシロスコープの波形により容易に区別できる。本器の静電



第28図 回転セクター型交流変換器



第29図 回転セクター変換器略図

容量は次の如くである。

入力端子に金属円筒を附加せぬ場合 7.1 pf. (アースに対して)

入力端子に金属円筒を附加した場合 8.1 pf.

最高電圧感度は 200 mv/div. である。

4. 総 括

1. 前報¹⁾の回転ドラム型纖維摩擦帶電試験機に種々の改良を加えた。
2. 静電気発生装置においては第2摩擦物質の圧着は前報のスプリングの代りに重錘により行い、正確、便利に行い得るようにした。ドラム上の試料取付部は試料の背面に空間を設け、電像効果を避けて感度を著しく上昇すると共に、試料の厚さ、ゆるみ、誘電率等の影響を防止した。また全体をケース内に収め、プロワーで任意湿度の空気を送入して測定を行い得るようにした。
3. 測定増巾回路も安定性、確度を高めるため種々改良を加えた。
4. 成分の明確な単一化合物34種によりアセテート、アミラン、ビニロン布を処理し、摩擦帶電性をR.H. 35及び65%において測定した。
5. 上記の化合物中の数種によって処理したビニロン及びアミラン布の

電気抵抗の経日変化を測定した。

6. 18種の市販帶電防止剤により処理したビニロン糸の摩擦帶電を R.H. 35 及び 65%において測定した。
7. 処理剤の濃度の影響をも検討した。
8. 前報¹²に予報した回転セクター型交流変換器を製作した。

終りに懇切な御指導を頂いた桜田教授並びに試料を恵与された第一工業製薬株式会社、大日本紡績株式会社及び実験設備に関し便宜を与えられた旭化成工業株式会社纖維研究所に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 辻 和一郎, 岡田紀夫; 日本化学纖維研究所講演集, **12**, 42 (1955)
- 2) R. W. Tyler, J. H. Webb, and W. C. York; J. App. Phys., **26**, 61 (1955)
- 3) 辻 和一郎, 岡田紀夫; 第28回ポバール会記録 (昭和30年1月)
- 4) P. T. Gale, and H. Sagur; J. Tex. Inst., **43**, 496 (1952)
- 5) 竹中治夫; 静電気に関するシンポジウム, (昭和30年11月)

ビニロンの混合紡糸

京都大学化学研究所 森 昇
〃 田 中 豪
〃 福 味 幸 司
〃 桜 井 潔
大同毛織株式会社 岡 田 定 行

1. 緒 言

ビニロンの性質を変化させるためにポリビニルアルコールと他の高分子を混合して紡糸しようとする試みは古くから行われている。李, 川上, 人見¹⁾は初期の合成一号, すなわちポリビニルアルコール纖維を未熱処理状態でホルマール化したものの耐熱水性を向上する一つの方法としてポリビニルアルコール(以下 PVA と略称)とビスコースとの混合紡糸を試み, 空気中での捲収縮する温度はやや上昇するが, 温水中のそれは目立ってすぐれたものとならないという結果をえた。隅田, 朝枝²⁾は混合紡糸の目的を染色性の向上という点にむけて牛乳カゼインとの混合紡糸を行い, PVA 単独の纖維と同様に熱処理, ホルマール化することにより, PVA 単独の纖維に劣らない強伸度を有し, しかも酸性染料に対する染着性のすぐれた纖維を得ることが出来た。

一般に二種以上の高分子溶液を混合する時には脱混合現象がみられるものであり, 以上の場合もその例にもれず紡糸原液はかなり不安定なものようである³⁾。しかもこれらのビスコースあるいは蛋白はすべてアルカリ性で水溶液として PVA 水溶液に混合するわけであり, 紡糸, 热処理において PVA 水溶液からの場合とは異った複雑さが生れてくる。このような理由もともない, あまり効果のみとめられなかった耐熱性の向上という目的としては勿論, 染色性の改善という点からもその後この方面的研究はあまりおこなわれていない。

ビニロンの性質が向上してくるにつれて, その上さらによりすぐれた性

質を附加えることは、ますます困難な問題となってきた。この際その方法をひろげる意味において混合紡糸の問題をあらためてとりあげて、もっと一般的な観点からながめてみると意味のあることであると考えたので、われわれは種々の PVA 誘導体と PVA との混合紡糸について研究をおこなってきた。PVA 誘導体を使用したのは割合に簡単に種々の原子団を PVA 中に導入出来ることと、原子団の割合を自由に変化しうる利点があり、さらに実際的な問題としても利用しやすい点を考慮した結果である。今までわれわれが使用したものはポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル部分鹼化物、ポリビニルシアノエチルエーテル、ポリビニルクロルアセタール、ポリビニルパラジメチルアミノベンザール等であり、ポリビニルアルコール部分酼化物及びポリビニルアミノアセタールについても予備的な試験をおこなった。これらの研究の一部は既に種々な機会に発表した⁴⁾。

このような種々の PVA 誘導体はそれぞれに異った性質を示すものであり、混合紡糸の上からもまた後処理の上からも、さらによく出来上った纖維の性質においてもそれぞれの特色はみられるが、今までに見出された実用的な価値としてはビニロンの染色性の改善という点にかぎられている。しかしながら、これらの誘導体を混合する場合にみられる性質の変化は、実用的には目下の所無意味であっても、混合紡糸全体を考える際には興味のある現象が多く、将来ビニロンそれ自体の問題を考える上にも役立つ点が多い。

第1表 試料の置換度、略号

種類	略号	OH 置換度 (モル%)
ポリビニルアルコール	PVA	0
ポリビニルシアノエチルエーテル	PVCN ₁₀	シアノエチル化度 (CN化度) 10・8
	PVCN ₅	// 5・35
ポリ酢酸ビニル部分鹼化物	部分鹼化物 ₁₀	残存酢酸基 (残酢) 11・1
	部分鹼化物 ₅	// 5・2
ポリビニルホルマール	PVF ₁₀	ホルマール化度 (F 化度) 9・8
	PVF ₅	4・8

いであろう。このような観点からわれわれが行ってきた研究について特に興味のある現象をとりあげて総括的な検討を試みたいと思う。なおここでは主としてポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル部分鹼化物及びポリビニルシアノエチルエーテルをとりあげ、他のものは簡単に最後でふれることとし、また試料の呼称及びその組成は第1表に示した通りである。

2. 紡糸原液にみられる脱混合現象

高分子溶液を混合すると一般的に脱混合現象がみられる。種々の高分子化合物の脱混合に対する研究は桜田⁵⁾によって報告され、定量的な解釈も与えられている。しかし PVA とその誘導体との間にもこのような一般性がみられるものかどうかということ、特に PVA の OH 基を置換する原子団の種類及び置換の程度によってどのように変化するかについては未だ明らかにされていなかった。われわれは以下のような実験で定性的ではあるがこれらの関係を明瞭にすることが出来たが、この現象は混合紡糸における根本的な問題の一つと考えて差支えないであろう。

試料は部分鹼化物、PVCN 及び PVF の種々と置換度の異ったものを

PVA 誘導体 (%v/v)	OH 置換度 (mol %)	混 合 度 (%)							
		PVA	95	90	70	50	30	10	5
	PVA 誘導体 9.8				○	○	○		
	PVF 14.3				透明 不透明	透明 不透明	透明 不透明		
	PVCN 5.4				○	○	○		
	PVCN 10.8		○	微粒状	おり状	透明 粒状	透明 おり状	透明 おり状	○
	PVCN 23.4		淡く渋る	微粒狀	おり状	透明 おり状	透明 粒状	おり状	おり状
部 分 鹼化物	5.2				○	○	○		
	PVCN 11.1		○	微粒狀	小球狀	小球狀	透明 小球狀	微粒狀	○

第1図 PVA と PVA 誘導体との脱混合状態
(PVA 及び PVA 誘導体はそれぞれ 15% 水溶液として混合。50°C で 2週間放置) ○印は脱混合せず。

とり、これらを 15% の水溶液とし、別に調製した PVA の 15% 水溶液と種々の割合で混合攪拌して均等になるようにして、50°C の恒温水槽中に 2 週間浸漬放置して混合液の変化する有様を肉眼的に観察した。この結果を図式的に示すと第 1 図のようになる。

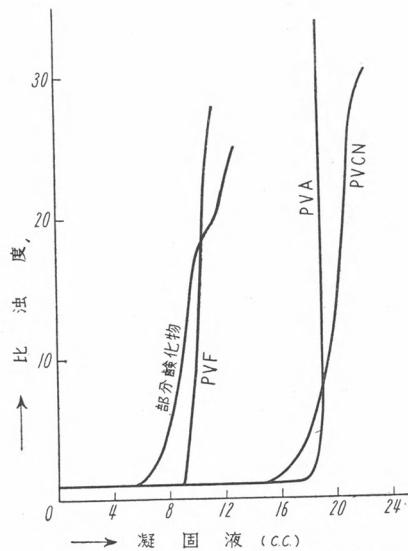
図で OH 置換度というのはホルマール化度、シアノエチル化度及び残存酢酸基のモル%を示し、図中おり状というのはむらむらとした沈殿状のもの、微粒状というのははっきりした粒子は見分け難いがチンドル光のみとめられるもの、小球状というのは粒子の大きくはっきりしたものであらわす。この図からわかるように置換基の種類やその置換度の大小により、脱混合状態は複雑な変化を示すが、概括的にいえることは PVCN がもっとも脱混合の傾向が大きく、次で部分鹼化物であり PVF がもっともその傾向が小さい。また放置温度を 70°C にした実験によればこれらの変化の終局の状態は変わらないがその速度が早く、特に PVCN の場合に甚だしいようである。またこれらはほとんどが明瞭な境界線をつくらず、変化の速度も遅く、特に脱混合限界の混合割合の時には非常に不明瞭なので定量的な考察はむつかしいようと思われる。

このような脱混合に対する表面活性剤の影響をみるために、部分鹼化物₁₀と PVCN₁₀に対し、これらをそれぞれ PVA と 50:50 の混合溶液として、この混合溶液全体の 1% にあたる活性剤（カチオン、アニオン及び非イオン）を加えて 70°C で放置した所、カチオン活性剤を加えた部分鹼化物のみが 10 日間にわたり安定で脱混合しなかったが、他はいずれも脱混合し、活性剤を加えないものにくらべてむしろ分離の程度がはげしいものもみられた。部分鹼化物に対するカチオン活性剤の効果も、その濃度を 0.5% にするとやはり脱混合をおこし、極めて大量の添加が必要である。

3. 混合物の紡糸

混合物を原液として紡糸する条件はすべて純 PVA の場合と同じにし、特に工夫を加えるということはしなかったが、PVCN 及び部分鹼化物における単纖維同志の膠着という点を除いては困難を感じる点はなかった。

繊維の膠着は特に PVCN は甚だしく、CN 化度が 10 モル%以上では単独には勿論、PVA との混合割合が 30 %をこえると膠着を防ぐことがむづかしい。このような状態の一端を明らかにするためにそれぞれの誘導体の水溶液を滴下してその凝固してゆく様子を比色計で観察した結果は第 2 図のようである。図によれば凝固が急激におこらないものが膠着の傾向を示すようである。



第 2 図 PVA, 部分鹼化物, PVF, PVCN の凝固性
(各試料ともに 2 %水溶液として 100g/l の Na_2SO_4 水溶液を滴下)

4. 混合紡糸繊維の熱処理

混合紡糸した繊維は PVA に混合される PVA 誘導体の OH 置換度が大きくなるに従い、また PVA に対する混合割合が増大するにつれ、PVA の結晶性を低下させ、熱処理による熱的性質の向上も減少するであろうということは当然予想される所である。勿論この程度が置換基そのものの大さやその極性に支配されることも考えられる。この状態を明らかにするために紡糸風乾後の混合紡糸繊維の空気中における加熱による変化を第 2 表

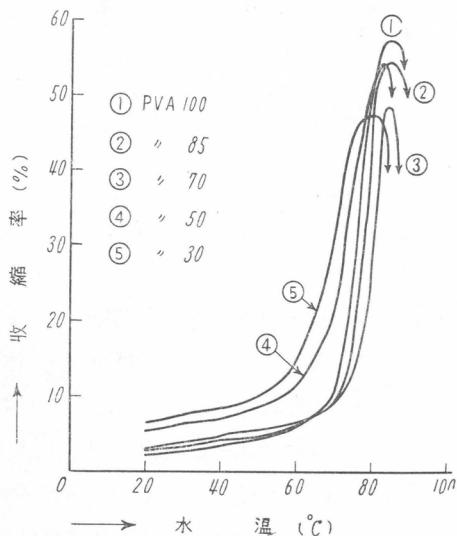
に、熱処理後の水中における収縮状態を第3~5図に、さらにホルマール化した繊維の沸騰水中1時間浸漬後の収縮率を第6図に示した。

第2表によればPVF及び部分鹼化物は混合により耐熱性を低下し、ま

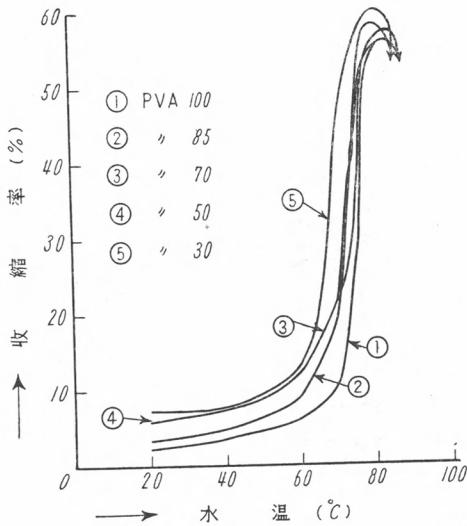
第2表 各種混合紡糸繊維の耐熱性(空気中)

(紡糸・風乾後の繊維を10mg/dの荷重の下に約6°C/minの温度上昇率で加熱)

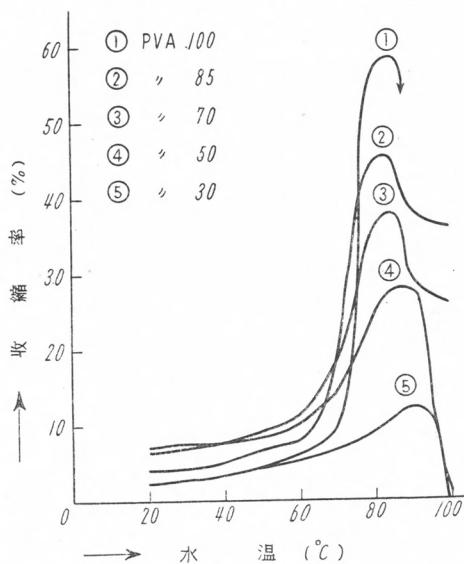
試 料	最大収縮率(%)	切断温度(°C)
PVA	41	213
部分鹼化物 ₁₀	52	188
PVCN ₁₀	12	>270
PVF ₁₀	43	199
部分鹼化物 ₁₀ 50, PVA 50	38	212
PVCN ₁₀ 50, PVA 50	33	222
PVF ₁₀ 50, PVA 50	27	204
部分鹼化物 ₅	49	203
PVCN ₅	24	216
PVF ₅	36	206



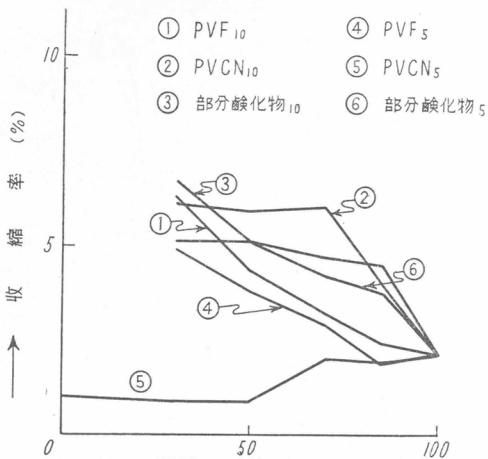
第3図 PVF₁₀とPVAとの混合紡糸繊維の熱処理後の耐熱性
(熱処理は220°C, 100秒)



第4図 部分鹼化物₁₀とPVAとの混合紡糸繊維の熱処理後の耐熱水性
(熱処理は 220°C, 100秒)



第5図 PVCN₁₀とPVAとの混合紡糸繊維の熱処理後の耐熱水性
(熱処理は 220°C, 100秒)



第6図 混合紡糸繊維のホルマール化後の耐熱水性
 (熱処理は 220°C , 100秒
 ホルマール化は常法浴 70°C , 40分緊張下)

た置換度の大きい方が耐熱性が小さい。PVCN はこれに反し置換度の大きいほど、また混合により PVA の耐熱性を凌駕する。このことは横型連続熱処理機による緊張熱処理において、PVF および部分鹼化物が PVA 単独の繊維の熱処理に必要な温度では切断をおこすが、PVCN ではそのようなことがみられないことを説明している。

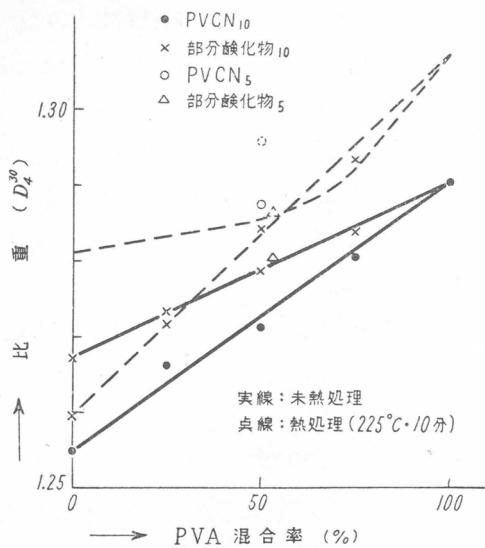
第3~6図によれば熱処理繊維の耐熱水性が PVF₁₀ および部分鹼化物₁₀においては、PVA に対する混合比を増大するにつれてやや減少し、これはまたこの繊維をホルマール化したものにもあてはまる。そして幾分 PVF₁₀ の方が部分鹼化物₁₀ よりも耐熱水性が大きい。なお PVF₁₀ と部分鹼化物でそれぞれの誘導体単独のものが示していないのは、さきに述べたようにこの熱処理温度では切断して処理出来ないからである。PVCN₁₀ は特異な挙動を示し熱処理繊維の耐熱水性は混合により PVA よりもすぐれており、かつ沸騰水中でも溶解しなくなるが、これをホルマール化したものは部分鹼化物程度になる。このように PVF および部分鹼化物と PVCN は明瞭に異った挙動を示すが、この中 PVA に比較的相似した状態を示す

PVF をのぞいて部分鹼化物と PVCN を比較検討してみた。

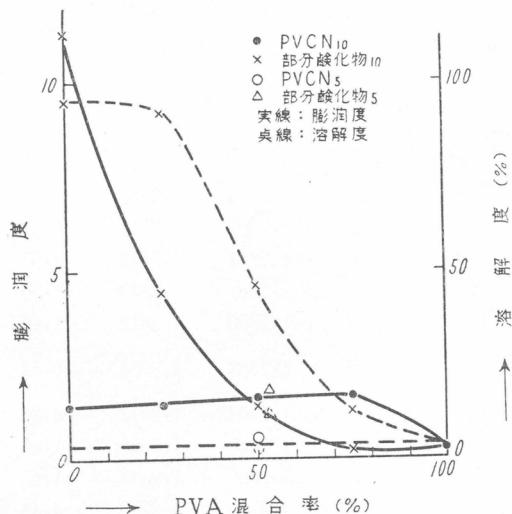
部分鹼化物の X 線図的研究は平林・藤本⁶⁾によりおこなわれ、アセチル基が 10 モル%附近では、200°C で 1 時間熱処理したフィルムの R₁ はかなり拡大され全体にぼやけた図を与える。PVCN でも CN 化度 10.8 モル%のもののフィルムを 225°C で 10 分熱処理して X 線図を求めるところなりぼやけた図を示し、R₁, R₃ 以外の干渉はほとんど消失する。このよう両者共に熱処理による結晶化は阻害されているわけであるが、その熱に対する性質は相当に相異する。また一方部分鹼化物で問題になるのは平均アセチル化度が 6.2 モル% というような部分鹼化物₁₀ 70, PVA 30 の混合紡糸繊維がかなりの耐熱水性を示すことである。このような点を明らかにするために部分鹼化物と PVCN とから単独及び PVA との混合フィルムを作り、熱処理前後の比重、熱処理後の膨潤、溶解性を検討した。ただしフィルムでは試料製造条件による影響を小さくすることが出来、比較

第 3 表 PVA と PVCN 及び部分鹼化物との混合溶液より製造したフィルムの比重、膨潤度、溶解度
(熱処理は 225°C, 10 分。膨潤度、溶解度は 30°C で測定)

試 料	混 合 率 (%)		比 重 (α_4^{30})		膨 潤 度	溶 解 度
	PVA 誘導体	PVA	熱処理前	熱処理後	熱処理後	熱処理後
PVCN ₁₀	0	100	1.2904	1.3072	0.26	3.3
	25	75	1.2805	1.2921	1.24	3.2
	50	50	1.2711	1.2853	1.57	3.4
	75	25	1.2661	1.2833	1.50	3.3
	100	0	1.2550	1.2812	1.42	3.8
PVCN ₅	100	0	1.2883	1.2954	0.54	2.5
部分鹼化物 ₁₀	0	100	1.2904	1.3072	0.26	3.3
	25	75	1.2838	1.2935	1.66	13
	50	50	1.2789	1.2842	1.45	46
	75	25	1.2734	1.2717	4.43	92
	100	0	1.2670	1.2596	11.30	95
部分鹼化物 ₅	100	0	1.2804	1.2862	1.86	11.6



第7図 PVAと部分鹼化物及びPVCNとの混合フィルムの比重
(測定温度 30°C)



第8図 PVAと部分鹼化物及びPVCNとの混合フィルムの熱処理後の膨潤度と溶解度
(熱処理は 225°C, 10 分 測定温度は 30°C)

に便利であるからである。結果を第3表及び第7~8図に示したが、熱処理は 225°C, 10 分, 比重は浮沈法(ベンゾール・四塩化炭素), 比重, 膨潤度, 溶解度共に測定温度は 30°C であり, 測定法及び計算法は桜田, 吉崎¹²⁾の報告に従った。

これらの結果をまず部分鹼化物についてみると未熱処理, 热処理共に混合物は単独物の算術平均的な比重を示し, 残酢が平均値的に 7.7 モル見当の所で熱処理前後に比重の変化のない点があらわれ, 残酢がそれ以上になると熱処理によりかえって比重を低下する。

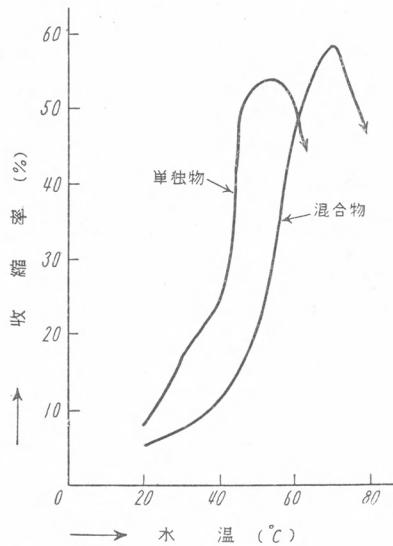
この図には示さなかったが別に作った単独物で残酢 7.7 モル%のものは丁度この両直線の交点附近の比重となり, やはり熱処理による比重の変化を示さない。残酢 5.2 モル%の単独物もこの直線上にのった比重の値を示している。しかしながら膨潤度は部分鹼化物に対し PVA が混合されることにより急激に減少し, 溶解度は部分鹼化物と PVA が半々の混合物では半分が溶解し, 部分鹼化物が 70 %の所では 90 %以上の溶解度となり, 逆に部分鹼化物の少い, 30 %の所では 10 %程度しか溶解しない。また残酢 5.2 モル%の単独物では, 残酢がそれに相当する混合物よりも膨潤度はやや大きく, 溶解度はかなり小さい。

PVCN の場合は熱処理による比重の上昇が全体にみとめられ, 無熱処理時の比重の変化にみられる算術平均的な傾向は熱処理により認められなくなる。また膨潤も溶解も部分鹼化物にくらべると著しく小さく, 特に膨潤と溶解度が平行関係がない点が目立っている。また CN 化度 5.35 モル%の単独物が比重, 膨潤度, 溶解度共に平均 CN 化度 5.4 モル%の混合物よりすぐれている点も部分鹼化物とことなっている。

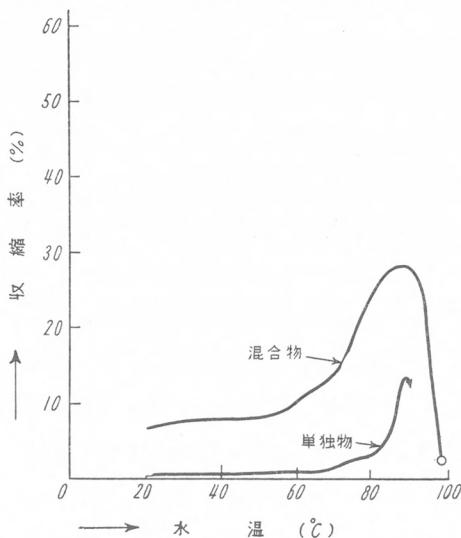
以上の結果から部分鹼化物においては残酢 8 モル%附近からは熱処理による結晶化, その他組織を微密化するような変化がおこらず, 熔融等によってかえって弛緩した状態になるようである。また 8 モル%以下においては残酢の減少するにつれて熱処理効果があらわされてくる。PVA との混合物では比重からみれば単なる混合物で, PVA との相互作用はみられず平均

残酢のひとしい単独物に類似した組織をもつようと思われる。しかしながら溶解性からわかるように部分鹼化物の多い所ではこれが全部溶出したと考える以上の溶解度を示し、非晶性の部分鹼化物の部分の溶出がフィルム内部への水の浸透をたすけて PVA の溶解をも増大させているように思われる。このことは部分鹼化物の少い混合物においては、混合比から考えられる以上に小さい溶解度を示すことからもうなづける所であり、部分鹼化物と PVA が半々の点で 50 %の溶解度となることも理解される。そして残酢のひとしい単独物との比較から、混合物では PVA にとんだ部分と部分鹼化物にとんだ部分とが別れて存在し、均一構造の単独物とでは平均的な密度は等しくても異った構造をもっていることがわかる。膨潤度は溶解残渣の膨潤度を示してあるので、PVA の混合により急激に減少するわけである。PVCN の場合はこれと異り、PVA よりも結晶性を低下するがなお CN 基による熱処理効果が認められ、PVA の結晶にくらべればよりルーズであるが、その非晶領域よりはやや緻密な中間的組織が存在するもののように思われる。また比重が熱処理後において混合比と直線関係ないことと、溶解性と膨潤度との差異に対しては PVA との相互作用や非晶領域における何等かの結合の存在することを予想させるものである。

ここで混合物と単独物の差異があらわれてきたので紡糸した繊維の場合をふりかえって考察する。よくしらされているように残酢は熱処理効果を阻害し、耐熱水性充分なビニロンを得るために PVA 中の残酢の量はやかましく制限されて、普通 0.5 モル % 以下におさえられている。しかるに混合紡糸では前にみられるように、相当多量の残酢を有するものでもかなりの耐熱水性を示す繊維がえられる。例えば残酢が 5 モル % の所で混合物と単独物の熱処理繊維の耐熱水性を比較すると第 9 図のようになる。この理由はフィルムにくらべより緻密な構造をとりうる繊維においては部分鹼化物の溶出もある程度おさえられ、しかも PVA によって構造が保強されて繊維軸方向の収縮が困難になるためであろう。単独物ではこのような支えがないためにより収縮しやすいのであろう。また第 2 表にみられるような場合



第9図 部分鹼化物₁₀ 50, PVA 50 の混合紡糸繊維と部分鹼化物₅ 単独紡糸繊維の熱処理後の耐熱水性



第10図 PVCN₁₀ 50, PVA 50 の混合紡糸繊維と PVCN₅ 単独紡糸繊維の熱処理後の耐熱水性

による耐熱性の向上により、高温で熱処理しうることも実用上耐熱性をたしかめる上に効果をもたらしている。ホルマール化後では部分鹼化物の溶解度が非常に減少するので、混合物における PVA の補強作用はますます効果が大きくなる。

しかしながら PVCN では単独物でもかなりの熱処理効果がみとめられ、しかも膨潤度が小さいので混合物の効果は顕著ではない。CN 化度 5 モル% 附近では混合物と単独物では、熱処理纖維の耐熱水性に相当な差が認められることは第 10 図に示したとおりであるが、これをホルマール化した時はかえって単独物の方がすぐれている。フィルムの時も単独物の方が同じ CN 化度の時は混合物よりも比重が大きく、膨潤度、溶解度は共に小さくなっていることは第 7~8 図に示した。これはシアノエチル基による結晶化の阻止作用とその化学的結合——明確に断定しがたいが何等かの結合——とが互に相反する効果を与え、纖維軸方向の収縮防止には結晶化が働き、溶解度は結合が阻止し、そのバランスによってこうした結果となるであろう。なお PVF は部分鹼化物と相似した挙動を示すが、その変動が小さくあらわれている（第 3 図参照）。

混合物と単独物ではこのような熱的性質以外に脱混合による纖維組織の変化や、染色性等において相違がみられるが、これはそれぞれの項目においてふれることにする。

5. 混合紡糸纖維のホルマール化

原液における脱混合現象や熱処理纖維の耐熱水性の低下等から推察すると同一条件のホルマール化では、純 PVA 纖維にくらべホルマール化は進行しやすいであろうと考えられる。PVF および部分鹼化物と PVA との混合紡糸纖維について同一条件でホルマール化した纖維のホルマール化度を測定すると第 4 表のようになる。この表からわかるように、混合あるいは置換基の導入によりホルマール化が進行しやすくなっている。このことは前項で考察した点を考えれば妥当な結果といえるであろう。なお PVCN の場合は CN 化度の差異や F 化条件によって通常の硫酸分解法では完全

第4表 混合紡糸繊維のホルマール化度
(常法浴, 70°C, 40分)

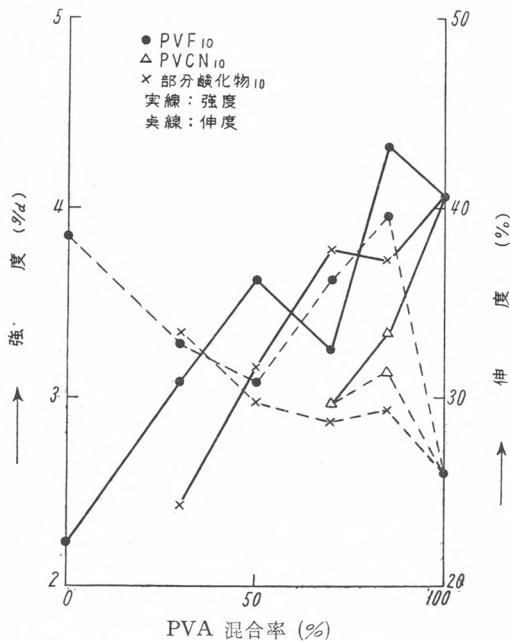
試 料	ホルマール化度 (モル%)
純 PVA 繊維	35.8
PVF ₁₀ 50, PVA 50 混合紡糸繊維	42.1
PVF ₁₀ のみの繊維	41.5
部分鹼化物 ₁₀ 50, PVA 50 混合紡糸繊維	44.6
部分鹼化物 ₁₀ のみの繊維	50.4

に分解しがたい時もあり、目下の所明確な結果をえていないがホルマール化は通常のビニロンとあまりかわらない程度のようである。

6. 混合紡糸繊維の性質

A. 耐熱水性

ホルマール化後の耐熱水性は先に示した第6図のように、混合比に従つ



第11図 混合紡糸繊維の強伸度
(熱処理・ホルマール化後)

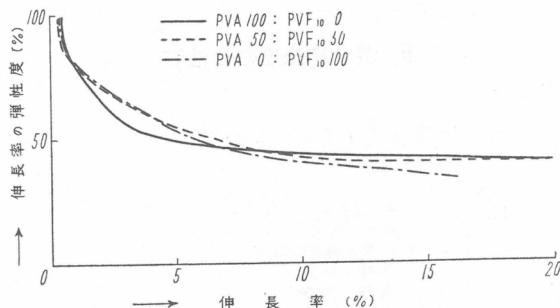
て低下するが、甚だしくはなく、実用上差支えない程度である。PVCN の場合は CN 化度が小さい時は耐熱水性に向上的傾向がみとめられる。

B. 強伸度

第11図に示すように強度は混合により低下の傾向を示すが、伸度の方は一定の傾向がみとめられない。

C. 弹性度

伸長率の弾性度は混合物も PVA 単独物とほとんど差異がみとめられない。一例を PVF にとって示せば第12図のようになる。



第12図 PVA と PVF₁₀ の混合紡糸繊維の弾性度
(緊張熱処理, F 化後)

D. 捲縮

原液における脱混合その他から想像されるように構造の不均一性によって捲縮が大きくあらわれるのではあるまいかと考えて、PVCN₁₀ と部分鹼化捲縮が大きくあらわれるのではあるまいかと考えて、PVCN₁₀ と部分鹼

第5表 混合紡糸繊維の捲縮
(200°C, パラフィン浴中で無緊張熱処理, 70°C, 40 分ホルマール化)

試 料	捲 縮 度 (%)	残 留 捲 縮 度 (%)	捲 縮 の 弹 性 度 (%)
PVA 繊維	2.0	1.7	85.5
PVCN ₁₀ 30, PVA 70 混合紡糸繊維	7.4	6.6	90.0
部分鹼化物 ₁₀ 50, PVA 50 混合紡糸繊維	11.8	10.5	89.0

化物₁₀についてそれぞれのPVAとの混合紡糸纖維をパラフィン中で200°Cで1分無緊張熱処理し、その捲縮を測定した結果は第5表のようで、やはり混合紡糸纖維の方がやや大きい捲縮をあらわす。

E. 断面構造

しばしばのべたように混合原液は脱混合現象を示すので、えられた纖維の断面は粗しそうなものと考えられる。断面を顕微鏡により観察した結果の一、二の例を第13図に示す。これらはいずれもスキンとコアの区別が不明瞭となり、スキン部にもこまかい不均一性がみられる。また断面構造と脱混合の関係をみるために混合直後の比較的均一な原液から紡糸した纖維と、混合後5日間放置して脱混合が顕著になったものから紡糸した纖維の断面を同図にあわせ示したが、脱混合による構造の粗しそう化の傾向はよくみとめられる。また単独物では部分鹼化物でもPVCNでも通常のPVAにかわらないこともわかるが、PVCNはやや異った点もある。このような構造は染色性と当然関係してくると思われる。なお断面構造については次の平林先生の御講演を参照していただきたい。

F. 染色性

上述のような纖維構造から予想されるように染色性は混合物においてはPVA対PVA誘導体の比が3乃至5位から明瞭に向上升する。ただシルクスカーレントのような典型的な酸性染料にはあまり染着しない。また染色性誘導体の種類との関係をみると、10モル%程度の置換基の場合、PVCNがもっとも少量でよく染色し、部分鹼化物がこれにつぎ、PVFが最もおとる。しかし5モル%になると部分鹼化物は50%以上の混合でよく染色するが、PVCNはPVAよりも減少し、PVFはその中間となる。このような点をみると染色性を支配するのはこれら三者の場合、置換基の化学的性質によるものではなく、脱混合性、耐熱水性にあらわれる構造的因素によって主に支配されているものと考えられる。この典型的な例としては纖維状でアセタール化すればほとんど完全に非染色であるクロルアセタールも、PVAとの混合紡糸によればわずかではあるがPVA纖維よりも染色

第13図 混合紡糸繊維の横断面
繊維はいずれも熱処理・ホルマール化後



PVA 70, 部分鹼化物₁₀ 30
混合直後紡糸



PVA 70, 部分鹼化物₁₀ 30
混合後5日放置して紡糸



PVA 80, FVCN(CN化度
23.4モル%) 20
混合直後紡糸



PVA 80, PVCN(CN化度
23.4モル%) 20
混合後5日放置して紡糸



部分鹼化物₅ 単独紡糸



PVCN₅ 単独紡糸

性を増大する。

7. その他の PVA 誘導体の混合紡糸纖維

以上主として PVF, PVCN および部分鹼化物の三者について述べたが、このほかクロルアセタール化 PVA およびパラジメチルアミノベンザール化 PVA についても同様の試験を行った。前者は先に述べた染色性以外に特にかわった点はなく、部分鹼化物以上に脱混合しやすい点もあるが傾向はこれによく似ている。後者は非常に不安定で熱処理あるいはホルマール化によって脱アセタール化し窒素をうしない、混合紡糸纖維はほとんどPVA 纖維とかわらないものになる。ただ原液状態で脱混合しない点と、断面がいわゆる粒状構造のめだたない状態になる点が変った所である。

8. 結 言

ビニロンの混合紡糸に対し PVA 誘導体を原料とするものについて、紡糸から出来上った纖維の性質にわたって注目すべき点をひろって述べたが、PVA 誘導体が活性基を有するか否かによって顕著な相違のあることがわかった。以上、今まで述べた結果を要約すると次のようになる。

1. 混合原液は脱混合現象を示すが、誘導基の種類との置換度によってその程度を異にする。
2. 紡糸にあたっては PVCN, 部分鹼化物は纖維同志が膠着しやすい。この原因は凝固状態の差異による点が大きい。
3. 热処理による耐熱水性の向上は混合によりさまたげられる場合としらざる場合があり、これは誘導基の種類によりことなる。
4. ホルマール化は混合物の方が、また PVA の OH を他のもので置換されたものの方が進行しやすい。
5. 混合紡糸纖維の性質は混合物の増大にともない、耐熱水性や強度を低下するが、PVCN の場合のように適当な置換度の点では耐熱水性の増大することもある。捲縮、染色性も増加し、断面は不均一構造となる。

ビニロンの性能向上に対する混合紡糸法の効果は目下の所染色性以外にはみとめられていないが、適当な置換基をえらべば他の方面でも効果の期

待されるものがあるようと思われる。しかしながら前述の結果からわかる
ような種々の難点も多いので、今後の研究にまたねばならない。

この研究を行うにあたり種々と御指導をあおいた桜田先生に感謝する。
なお断面の顕微鏡による観察は平林先生におねがいしたもので、ここに謝
意を表する。

文 献

- 1) 李, 川上, 人見; 化纖講演集, **5**, 115 (昭 15)
- 2) 隅田, 朝枝; 合成纖維研究, **1**, 281 (昭 18)
- 3) 鷹; 高分子化学, **1**, 38 (昭 19)
- 4) 森, 田中, 桜井, 岡田; 繊学誌., **10**, 155 (昭 29)
森, 福味; 繊維学会秋期研究発表会で講演 (昭 29・11・7)
森, 田中; 繊維学会春期研究発表会で講演 (昭 30・5・22)
根岸, 関口, 森, 岡田; 繊学誌., **11**, 884 (昭 30)
- 5) 桜田; 現代膠質学の展望, 第1輯, 77 (昭 23)
- 6) 平林, 藤本; 第47回化研講演会で講演 (昭 26, 6)
- 7) 桜田, 吉崎; 高分子化学, **10**, 306 (昭 28)

ビニロンの電子顕微鏡的観察

京都大学化学研究所 平林 清
玉村 秀

纖維の微細構造をより具体的に鮮明にするために "電子顕微鏡の技術的進歩が最後のとどめを刺す有力な小刀として光り輝くであろう"¹⁾。と述べたのが昭和16年頃であるから、かれこれ一昔前のことになる。その間、勿論、戦争、敗戦その他の事情の急変があったが、今日の電子顕微鏡の大衆化の時代にまでこぎつけた電子並びに精密機械研究者達の貴重な努力に対しては私達は心から敬意を表したいのである。これに対して電子顕微鏡を応用し実際的に使って仕事をして行こうとする側では、例えば金属材料方面とか医学関係あるいは膠質化学関係では非常な勢で多くの成果が得られているが、纖維ないし高分子材料関係では実際の所そう余り大きい貢献はないようである。特に纖維のような特有な形態を持った高分子物質の内部構造いわゆる texturing に関してはほとんど見るべきものがないのである。その理由は簡単にいってしまえば適当に薄い纖維試料が得にくかったということと手軽に適当な試料を探し出すことが出来るような電顕の機械的装置の実現がおくれたこと等によるということが出来る。従って纖維の電子顕微鏡的研究手段としては纖維の表面構造を金属箔に転写するレプリカ法、構造のコントラストをあげるための金属シャドーイング法あるいは纖維の粉碎分裂法等がまず異常な発展をとげたのである。最近アメリカで行われている、いわゆる化学的超薄切片法²⁾は纖維の切断面のレプリカにすぎないのであるが、従来光学顕微鏡に普通用いられた纖維の薄い切片を作つて内部構造を見ようとするいわゆる電顕用超薄片法は上述の諸方法に比較して一番立ちおくれを示している。最も古い方法いわゆる楔状切片法³⁾(Keil-schnitt 法)については本講演会で小林氏によって木材パルプの切片の一部が報告されているが当時の外国における諸結果と同じくあまり鮮鋭な像を与えていないようである。その後切片試料の超微細おくりを考察した

熱膨脹型超薄切片法（日本電子工学式）や純粹に機械的な方法で例えれば螺旋おくりの微細化（小林式）あるいは傾針盤上の線運動を伝達するマイノット型超薄切片法（日本ミクロトーム式）等の超薄切片機が外国の輸入科学器械の刺戟の下にわが国でも製作され始めたのである。この内第三番目の方針を今回は試用して見ようと考えたのである。電顕用の超薄切片試料の厚さは加速電圧 50 KV, 分解能 $10 \text{ m}\mu$ の電顕を使用するとして概算すると少くとも 0.1μ 以下の厚さではなくてはならないといわれている。試料は試料支持台上に薄く張られた高分子皮膜（コロジオンまたはホルマール薄膜）の上に乗せられるから電子線の分散効果はその薄膜の厚さだけ加算されるので計算される試料の厚さはもっともっと薄くならねばならない。試料の厚さ 0.1μ 以下という意味はここにあるのである。今仮に上述の超薄切片法で一応目的の厚さ以下に切片が出たとしても出る可能性は切れたり切れなかったりで最高 50 % である。その 50 % 中試料支持台のピンホール内の適当な位置にくる可能性は矢張りその半分位になってしまはずである。ここで初めに述べたように試料の取り換えや試料位置の簡単な微動操作が可能で試料探しに能率的な低倍率から連続的に高倍率にもって行けるような便利な電子顕微鏡の必要性が生れてくる。その外に試料の温度上昇を降下さすために出来るだけ小量の電子線で（micro-beam illustration）明るい像を得られるような工夫やその他軸調整不要で機械の振動が防止され真空操作が短時間（2—3分）で行い得るような一般的にいって簡素化され大衆化された電顕というものが絶対必要な条件として浮び上がる。これら諸条件が一応明石製作所の好意によって満たされたので今回はそれを使用することにした。次は試料の問題である切片の厚さをやかましくいるのは結局は電子線にたたかれて試料の温度が上昇しいわゆる黒焼きを生ずる不都合があるからである。試料に吸収された電子線がことごとく熱エネルギーに転化する必然性はないものではあるが、事実、ビスコースや木棉等は簡単に分解して見えなくなってしまう。A. Charlesby 氏等は高圧電子線による纖維素の崩壊を検討し纖維素主鎖一ヶ当りの分裂エネルギーは約

9 e.v. であって、この数字は例えば、ポリイソブチレンやポリメタアクリル酸エステル等の 17—20 e.v. に比較して非常に少ないとすることを報告している。ビニル系の高分子のように C—C の主鎖をもつものの方が電子線に対して纖維素の二倍以上（平均 32 e.v.）にも強いということである。試料の厚さからいえばこのオーダーの所では大体二倍位厚くても使えるということであり、観測出来るチャンスからいっても倍以上のチャンスで切片像が撮影出来ることを意味する。さらに切片の支持膜はホルマールが電子線の透過の点で経験的に優秀と認められている。ビニロンは物質的にいえれば一種の部分ホルマールである。従って纖維素纖維の電子顕微鏡的観察よりははるかに容易にかつ有効に電子顕微鏡を活用出来得るはずである。以上のような観点から出発して二、三の会社から恵与された市販ならばに試作ビニロンについて電子顕微鏡的観察を行ったのである。

(I) ビニロンの表面構造

ビニロンの高い耐摩擦性や手ざわりから想像されたようなつるつした無構造の表面ではなくて普通の方法に従って紡糸されたビニロンは長さ 10~15 μ ；最大巾数百 $m\mu$ の紡錘形の丁度 "たたみ" の目のような縦縞が纖維軸方向によくならんだ細かい凹凸の多い表面を持っている。第1図 (a) は最も普通のビニロンの表面構造を示す。このような構造は恐らく中性塩（芒硝）による球形凝固体が纖維軸方向に延伸されて発生したものと想像されるが、その点については後でさらにくわしくふれることにして、とかく凝固条件あるいは後処理（ホルマール化、アセチル化等）条件によって可成りな程度まで変化するであろうことは容易に想像され得る。全図の (b) は同じような纖維をエマルジョン状でベンゾアセタール化した場合の表面構造であり全図 (c) は纖維にスキンとコアの部分を造らないようないわゆる無構造ビニロン（第11集報告）を紡糸する特殊浴中で生じた表面構造である。凝固によって生じた表面構造はホルマール化のような急速な反応では大きくは破壊されない。第1図 (d) はホルマール化の際に纖維の膨脹制止剤としての芒硝を含まないホルマール化浴によって処理し

たいわゆる O-化処理ビニロンの表面である。(b) 図の変形は恐らく部分ベンザール化 PVA の水溶性とエマルジョン状で処理を行ったという風な特別な条件に左右された変形と考えることが出来る。このように見てくると紡糸条件のほとんどわからない市販ないし試作ビニロンの表面構造からそれらの纖維がどのような条件下で紡糸されたかという大体の見通しが立つてくる。第2図はその一例を示す。(K-1) と (K-6) は最も普通に紡糸されたビニロンで(I) と (II) はアセタール化処理方法が多少違う程度でその差異は余りハッキリしない。同様に (K-2) と (K-3) は紡糸液が酸性で紡糸浴がアルカリ性あるいはその逆の場合すなわち纖維の切断面を円形ないし円形に近いビニロンを作ることによって染色性あるいはまげに対する抗張力を上昇しいわゆる腰のつよい纖維を造るために試みられた円形ビニロンであって共に凝固の劇しさを示すような可成り粗朶な表面構造が見られる。(K-4) はビニロンだといって渡された試料ではあるが、明らかにビスコース纖維でありビスコーススフ(二浴式)の荒い凹凸の山が縦の荒い縞模様としてプリントされている。ビスコーススフの構造は小林氏等の観察にゆづることにして(K-5), (K-6) は明らかにビニロンであり、特に (K-5) は乾式といふか半熔融紡糸といふか紡糸浴に中性塩が用いられてなく非常に平滑なナイロンに近い表面構造を示し (K-6) の普通紡糸のものと対照的である。第3図はこれらのビニロンの切断面を光学顕微鏡的に観察した結果でそれぞれの特徴が非常に良く現われている。

第4図は同様に B 某社製のビニロンであるが図の下方に表面構造から推定した紡糸法の大体の区別を記入して見た。図の上方の数字はサンプルに記入されていた番号でサンプル提示者の話によると非常に良い一致を示しているということであるが、目的は勿論人相見の如き判定にあるのでなく、それぞれの凝固特性が抽出出来るか否かにある。

第5図は最近 C 社によって試作された最高強度 12 gr/D, 最低 6 gr/D といわれる高強力ビニロンの二、三例を示す。(S-1) は今までの表面構造を示す写真よりは二倍強にやや拡大したものであるが(S-2) および(S-4) は前

者との比較上第2図と大体同じ拡大率で示した。特にめだつ変化は第2図の(K-5)乾式紡糸ビニロンの表面構造に近づいているということであろう。いずれも特徴的な細長い紡錘形の凹凸のつながりではあるが、その巾および長さが小さくなり無構造に近づきつつあって処處に凝固速度の異ったいわゆるボイド(矢印)が塊状のキズとなって残っていることが眼立つ、無理のない分子形態で極めてスムースに無理なくゆっくり紡糸されたことがうかがわれて興味がある。

(II) ビニロンの横断面構造

ビニロンの切断面をポリクローム染色し光学顕微鏡的に粗密の異なる三つの組織部分が存在することを既に古く報告した三つの組織部分中最外部の最も薄い表皮組織部分は纖維の製造条件によって分別出来るものと出来ないものが存在することも同様に表の形で示した（合成纖維研究、第1巻、昭和16年）。第6図(a)はO化ビニロンの切断面であるが(b)と同様に表皮組織は見られない、しかし(c)では明らかにスキン部と区別出来る表皮組織部分が見られる。(a)は紫色（染料不明）に染色されていたためか(b)に比較してスキン部とコアの部分が幾分か明瞭に区別出来るコアの部分の組織は極めて粗苯で多くの間隙を持っていることは(c)K-G-2程度の極超薄切片になると組織から抜け出ることと合さって非常に明瞭に示され、かつスキン部の方向に多かれ少なかれ張力をうけつつ凝固された様子がよく見得られる。染色によるスキン部分とコア部分の区別の明瞭化は電子線の吸収に効果的な重金属例えば金染色したビニロンの切断面を見ることによって理解される。第7図はその一例で金の結晶粒子が組織の見ることによって理解される。第7図はその一例で金の結晶粒子が組織の粗苯な部分に多く沈着していることが(a)図から見られる。(b)図はコア部分を強拡大した図であるが金結晶の収着は余り大きい間隙中にはほんと一部にしかとどまっていないで比較的細い間隙に多く沈着していることがわかる。これらの組織的区别はいわゆる無構造ビニロンには見られない。第8図はその二、三例を示す。第8図(a)は低重合度($\bar{P}=500$)PVAを用い紡糸されたもので表面構造も多少普通ビニロンと違っていたが内部構

造もまた無構造化している。ただ中央に大きい綿繊維のルーメン様の空洞が見られるコントラストの悪い薄い網目の模様は試料支持膜のホルマールが電子線衝撃で破れた部分がすけて見えているので本体の構造とは無関係であろう。(b) は大きいルーメンが少なく比較的小さい空洞が広く分散している。(c) は金染色した乾式ビニロンの切断面で黒点は小さいルーメン中に沈着した金結晶である。無構造といってもこの程度の組織的差異は認められる。

第9図は特に染色性を高めるために某社において特殊処理したビニロンの切断面で処理が非常に細い組織部分にのみ選択的に起ったためか染料がそういった細い部分にのみ強く吸着されたためかは不明ではあるが極めて濃厚に細い組織の割れ目に集まり比較的粗いルーメンには染着していないことがよくわかる。(b) は(a)と異なる条件下で紡糸されたもので(c) は割れ目の様子をよく見るために拡大したものである。これらの繊維は強く濃いグリーン色に染め上っている。

これに比較して顔料粒子等を原液に加えた後紡糸された場合には第10図及び第11図の如く可成り大きい粒子となって分散している。第11図 (a) は光学顕微鏡ではほとんど見えなかった粒子 (Aridye padding) が良く分散して組織中に存在することがわかる。(b), (c), (e) 等は非常に細かく分散した顔料が PVA 凝固の際に集合して粗大な粒子に成長するであろうことが (f), (g) 等のやや強く拡大した图形からわかる。国産の黄色顔料は特に鮮明に纖維を着色しているが (g) 図に見られるようにこの程度の大きさでこの程度に分散した顔料が光に対して最も効果的に作用するのではないかと想像される。400~600 m μ 径の粒子は黄色の光の波長によく対応した大きさということが出来る。色のさえと顔料粒子の大きさの間に何か関係があるのでなかろうかと興味をそそるものがある。

繊維の横断面の電顕像はレプリカ法⁵⁾によろうが Solvent etching 法⁶⁾によろうが一般的にいってあまりシャープな微細構造图形は得られていない。その理由は電顕の分解能の問題というよりはむしろ電子線そのものの

強い回折能と横断面の微細構造一例えは棉纖維の超薄切片にシャドーイングをした時にしばしば見られているようなミクロヒプリルの切れ口らしい突起のようなものや、もっと極端に想像すれば、抜け落ちてきた分子端がビロードの表面に立っている纖維のように切断面上に自由にかつなめらかに“生え茂って”いるといった風な構造——のために既に支持膜（ホルマール）を通過してスピードのおちた電子線がますますひどく回折された結果としてボヤケた像になるのではなかろうかと想像する。しかしながら充分に薄いビニロンの切片が出来、適當な染料（重金属塩のようなものとか、窒素数の多い染料）で染色された試料では既に見たように可成りシャープに微細構造が見得られることがわかった。第6図(c)の如きはその一例でこの程度にシャープに纖維横断面構造の現われた例は筆者は今まで知らない。この写真から見られる表皮、スキン、コアの三つの組織部分の生成についていろいろの想像が述べられているが、われわれは現在次のように考えている。ビニロンを紡糸する場合ノズル附近に常に薄い煙のような白沈が発生し紡糸槽が小さく凝固液が取り換えられないような試験装置だとこの白沈は次第にひろがり全凝固浴は白く濁ってくることは多くの人によって経験されている事実である。紡糸原液は凝固液に接触するやその一部は第12図(a)の如き球形白濁粒子となり互に接着して表皮組織原基を形成する。この球形白濁粒子は完全に凝固される前に紡浴中で延伸を受け細長い紡錘形の表面組織を形成する。第12図(b)はこのような球形凝固体の超薄切片であるが球形粒子の集合体であるために必然的に図に見られるような球状の空隙が発生するこのような形態で一方に長く延伸を受ければ極めて壁の薄い空隙に富んだ紡錘体になるはずである。そのような状態で長さの方向に対して垂直な方向に切片を取ればこれは細い纖毛状の突起にしかならないはずである。この状態が第6図(c)の表皮組織部分として纖毛状に現われているのである。このようにして出来た表皮組織の方向に向って既に脱水によって濃縮されたPVA粒子が流動し岸によるイカダのように泳ぎつく。しかしながらその泳ぎ方はat randomでなくて既存の組

織形態—主としてクリスタリットの主方向に依存す。クリスタリットの長軸の方向を基準に取れば第二層は第一層の方向に対して垂直方向に第三層は第二層に対して垂直方向にという風に自動的に配位する。このような並び方については既に古く筆者の一人はビスコース及びその誘導体ゾルの週期的沈澱現象として報告した。第13図はこのような自動配位を如実に示す電顕像である。写真図は右方の略図に示すようにビニロン纖維の曲った切断面の一部である。一普通レプリカ法で表面のとられる側は恐らく(イ)図の外側の部分や突起の先の部分であるが—①が表皮部分 ②がスキンの部分 ③がコーナー部分でそれぞれの粒子の配位方向は(ロ)の略図の如くなっていると考えられる。スキンとコーナーは唯單に密度の違った層だけではなくて各層原基のクリスタリットの配位方向のことなった層序である。従ってこのような凝固様式を完全に破壊することなしに単に緊張を膨潤等の方法でときほごすだけでは無構造ビニロンは製ることは出来ないし、オールスキンあるいはオール表皮の纖維をつくるためには原液濃度や原液粘度が支配的な要因になることが理解されるのである。

(III) ビニロンの縦断面構造

永い年月纖維に親しんできた人達でも纖維の縦断面 (longitudinal section) を具体的に観たことのある人は極めてまれだと思う、われわれも十数年来纖維を顕微鏡的に観察してきたが未だ一度もそのような切片を造るこことが出来なかった。必要がなかったからではなくて纖維はそれほど細いものだからである。纖維をグリセリン等の透明剤で透明化して僅かに横断面構造からの知識をもとにして想像によって模式化していたに過ぎなかった。ROX-媒体と纖維の屈折率と顕微鏡レンズの短焦点性を利用したいわゆる ROX-光学切片法も纖維の縦断面像をとらえることには失敗であった。しかしながら事情は一変した。電顕用の 0.1μ 程度の超薄切片が可能となった以上1~3 Denier ($10\sim20\mu$ 径) のビニロン一本あれば少くとも 10~15 枚位の超薄切片が出来ても理屈からいえば不思議ではないはずである。そこで普通のブチルメタアクリレート包埋を用いる超薄切片を造ることが出来たの

でビニロンの Texturing を確かめる目的で観察を行った。

第14図 (a) は金染色した普通ビニロンでその横断面は既に見た通りでこれからも想像される通り纖維のスキン部にはほとんど構造が見られないがコア部分には細長い空隙が 5~10 μ の長さにわたって縦方向に不規則に縦走している。コア部分の実体は従って 0.5~1.0 μ 径の樹枝状体となって所々つながりながら分岐して縦方向に走っていることが明瞭にわかる。このような樹枝状構造は円形ビニロンの如く多数の円形切口をもった空隙を有する纖維では矢張り 5~10 μ の長さの紡錘形空隙となって纖維内に細長く横わっている。空隙の太さもまたいろいろ異っており、0.1 μ 程度の細い空隙も見られる第14図 (b) はその一例である。14図 (c) は原液染ビニロンの一種でかなり太い纖維だが長い藁たばの中央をつかんだようなわゆる sheaf-like structure が一面に見られる。スキン部はコア部に比較して sheaf-like structure が多く、つまって存在する。これに比較して乾式紡糸されたフィラメントでは同じような structure ではあるがわらたばの接着合一した部分が細長く引き伸ばされたような印象を受ける。この太糸はかなり (10~150) 太いので纖維の引きさき面を造り、これをポリメタアクリレート上に replica したものでややシャープな像を与えるが、上述の如く texturing としては全く同一形式である。(e), (f) は別の某社市販の原液染ビニロンの縦断面で適当に染色されているためか非常に美しいコントラストでもって上述と同じような sheaf-like structure が見られる。(e) 図は極めて長く同じような structure が本写真大でなお残り三枚計四枚の全長を持っているが、ここにはその一部を示す。また (f) も同様の市販ビニロンではあるが、スキン部には非常に細い sheaf があたかも綱をひきしぼった時のように重り合っている、矢印の部分ではそれが特に良くわかる。中心部はこわれ易く脱包埋中にコア部の粗大な sheaf structure の大部が洗い去られている。

このような網目構造というか一つ一つについていえば sheaf-like な構造はナイロン⁷⁾においても認められており、またポリテン⁸⁾においても認

められているが第15図はポリ塩化ビニリデン纖維の超薄縦断切片である。
(a) は未延伸 (b) は延伸されたもので延伸によってビニロンと同様にた
ばの部分が細長く延ばされていることを明瞭に見ることが出来る。このよ
うな structure が纖維の溶解性や膨潤とどのような関係になるかといふこ
とは、なお将来の興味ある問題である。

(IV) ビニロンのヒブリル構造

PVA 繊維は熱処理によってヒブリル構造を生ずることについてわれわれは既に古く報告した。小林、内海氏等はビスコース式人造纖維もまたヒ
ブリルに分裂せしめ得、さらにはるかに細いわゆるミクロヒブリル、ミ
クロストランドに分裂することを見出し高強力人絹では極めて長いヒブリ
ルが見出されることを報告した。そこでまず高強力ビニロンを市販ミキサーで叩解して観察した。第16図 (a), (b), (c), (d), は最強力ビニロン (10
gr/D) のヒブリルを示す。いずれも下部に示した縮尺からわかる通り極め
て長大なヒブリルを持っている。普通のビニロンと比較するため同一回転
数のミキサーで各 20 分間叩解して比較した。(a) にはほとんど分岐はない
が (c), (d) には、かなりはげしい分岐が見られる。第17図は同様の強
力ビニロンを高倍率で見た場合でこのようなヒブリルが薄いバンド状であ
ることがねじれから良くわかると同時に矢印で示された部分及び (b) 図
からわかるようにこのバンド状ヒブリル中にさらに十数本のミクロヒブリ
ルが含まれていることが見られる。約 1μ 巾のヒブリル中に十数本のミク
ロヒブリルが並列しているから小林式に推算すれば、この場合のミクロヒ
ブリルの巾は $100 m\mu$ という大きい値となる。しかしこの値は必ずしも絶
対的ではない、第18図は部分鹼化 PVA と普通の PVA を混合紡糸して
試作された混合紡糸ビニロンのヒブリルであるがマクロヒブリルの表面に
何か一皮無定形物質の皮がはられたように内部のミクロヒブリルが被われ
て見えない。しかし (a) でも (b) 図でもマクロヒブリルの側方に非常に
細い $10m\mu$ (100 \AA) 程度のミクロヒブリルがのぞいている。矢印は特に
その存在を示すために記入した。第19図 (a) はこれと同一の混合紡糸纖

維のクロス・セクションであるが普通のビニロン纖維の外側になお一層の相分離した部分鹼化 PVA らしき滲出層が見られる。このことから考えるヒブリルにおいても同様の相分離 (entmischung) が起ったのではないかと想像される。第18図 (c) はこのような皮包がとれた場合のヒブリルで、明らかに PVA ばかりのミクロヒブリルから出来上っていることがわかる。このような纖維は叩解する際あたかも石鹼水の如く mixer 内に一面に泡を生ずる点から考えても部分鹼化 PVA は一部あるいは大部分がなお水溶性を保持していることが想像出来る。従って (c) 図の如く皮をむかれたヒブリルが生ずる可能性が充分ある。これに対し部分シャノエチル化 PVA と PVA を混合紡糸したビニロンは第19図 (b) に見るよう部鹼化物の混合紡糸されたものとは異っている。この纖維をヒブリル化したもののは第18図 (d) の如く電子線をよく透過するヒブリルと透過しにくく写真の上で影の如く黒く現われるヒブリルが混在する。恐らく凝固の際に二つの部分はそれぞれ分離してそれぞれ異ったヒブリル形成するのではなかろうかと想像される。ただ、この場合は部分鹼化物と異り凝固速度が PVA とほとんど等しいために纖維外に滲出することなく纖維内で分離しそれぞれヒブリルを造るものと考えられる。

このようにして出来たヒブリルの太さはビニロンの製造条件によって著しく異なることは第20図の a-d までのヒブリルを比較すればわかる。恐らく単位の太さ (70~90 Å) のミクロヒブリルがその製法の異なるに従って集合本数や集合の様式が異りミクロストランド間でマクロヒブリルにたいいろいろの太さの sheaf-structure を取っているものと考えられるが、その詳細についてはなお研究を進める予定である。

結 び

以上とりとめもなく最近入手した二、三のビニロンを普通の電子顕微鏡を取扱いに従って観察した所見を紹介した。昨年のこの講演会でも申し上げたように上述の諸事実はいろいろな実験的経過も経てはおりませんので論めたことは申し上げることは出来ませんがビニロンを電子顕微鏡的

研究の対象として取り上げることの優位性を二、三の動かすことの出来ない事実を以て示すことが出来たと考えております。本実験に助力された玉村秀君及び電子顕微鏡の調整、切片試料の製作に助力を惜しまれなかった明石製作所並びに日本ミクロトームの各位に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 平林清； 化学評論，第6卷，531—545 (1940)
同上； 同上，第7卷，7—23 (1941)
- 2) R. G. Scott and A. W. Ferguson； Tex. Res. J., vol., 26., 284—296 (1956)
- 3) 小林恵之助； 日本化学纖維研究所講演集，8, 1, (1943)
- 4) A. Charlesby.； J. Polymer Sci., 15, No 79, 263—370 (1955)
- 5) Stanley E. Kern； J. Polymer Sci., 1, No 4, 259 (1946)
- 6) V. Peck and W. Wilbur Kaye； Tex. Res. J., 24, No 4, 295 (1954)
- 7) A. C. Cooper, A. Keller and J. Waring； J. Polymer Sci., 13, 215—220 (1953)
- 8) A. Keller and R. S. Waring.； J. Polymer Sci., 17, 447—472 (1945)

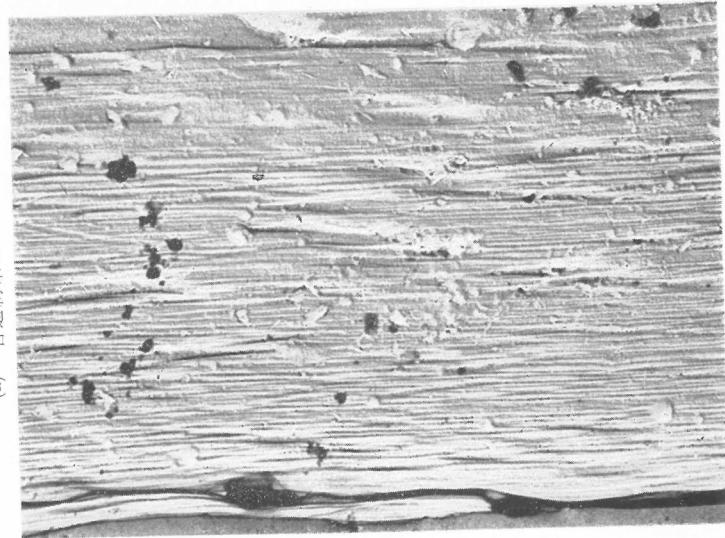
平林・玉村

ビニロンの電子顯微鏡的觀察

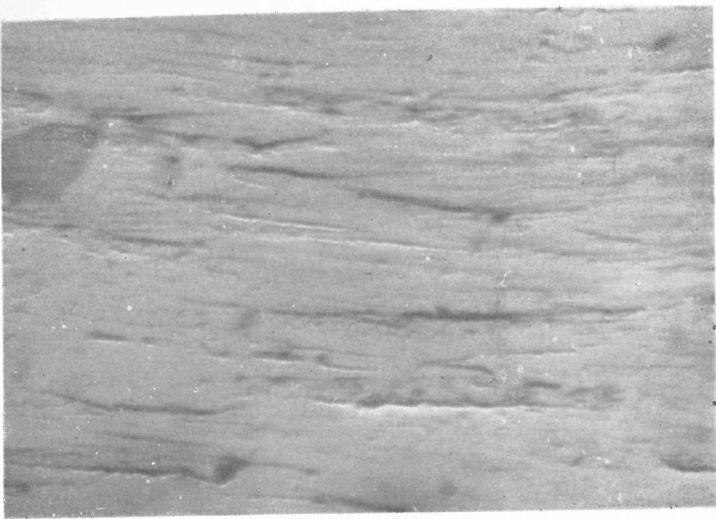
図版の部

第1図 ピニロンの表面構造

(a) 普通糸ピニロン



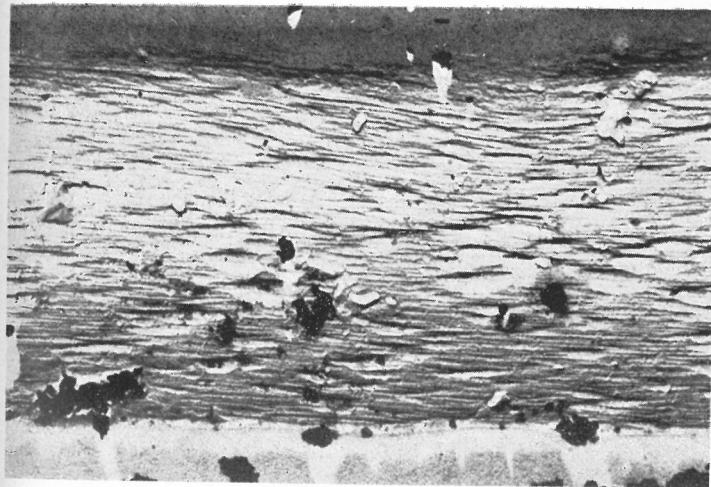
(b) 原液染ビニロン、特殊ベンザール化



(c) 無構造ニロン

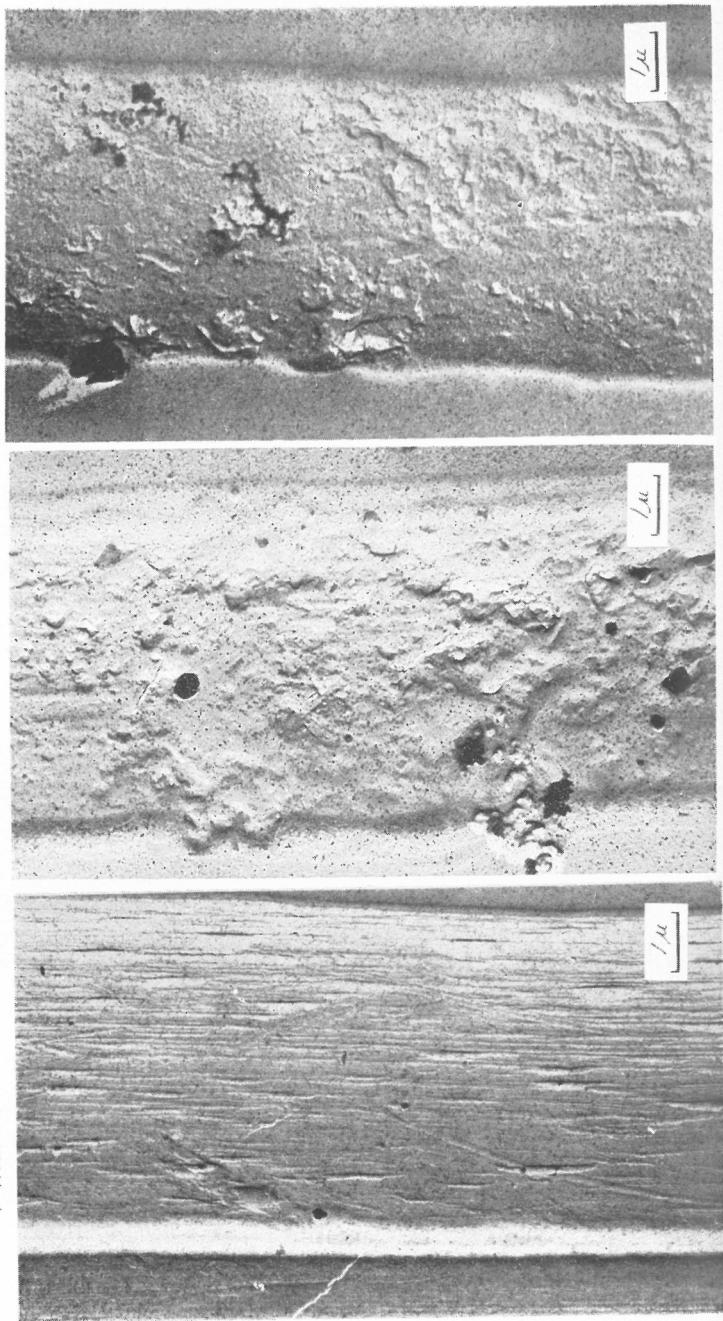


(d) O 化ビニロン, (O-1) faser



第2図 A社製ビニロンの表面構造
K-1, 普通式ビニロン (I)
K-2, 普通式ビニロン (II)

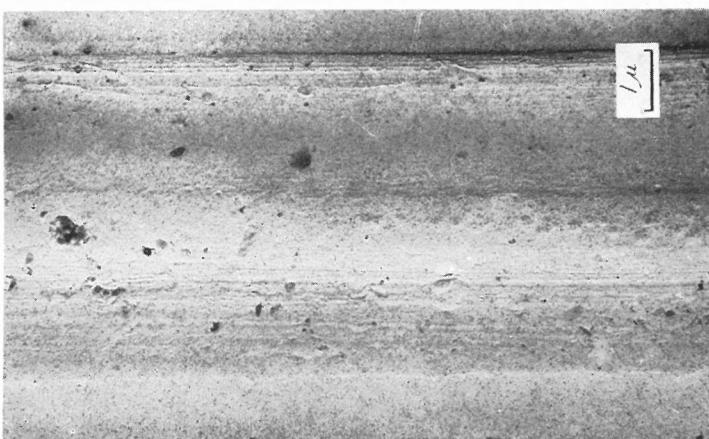
K-3, 円形ビニロン (II)



K-4, 普通ビスコーススフ



K-5, 厚式ビニロン



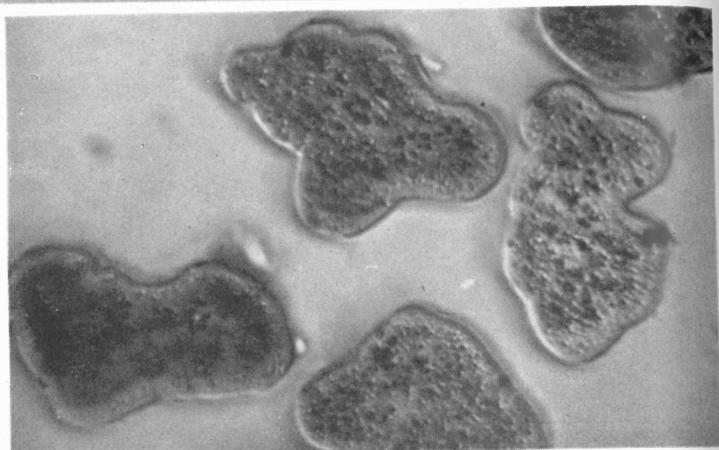
K-6, 普通ビニロン (II)



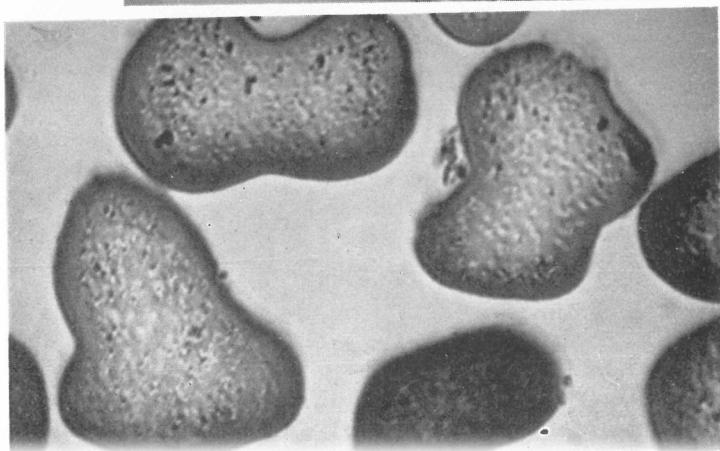
第3図 A 社製ピニロンの切断面形態 (光学顕微鏡)



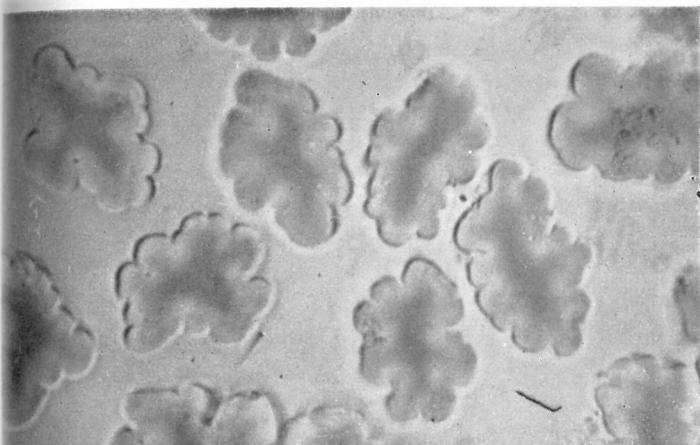
K-1



K-2



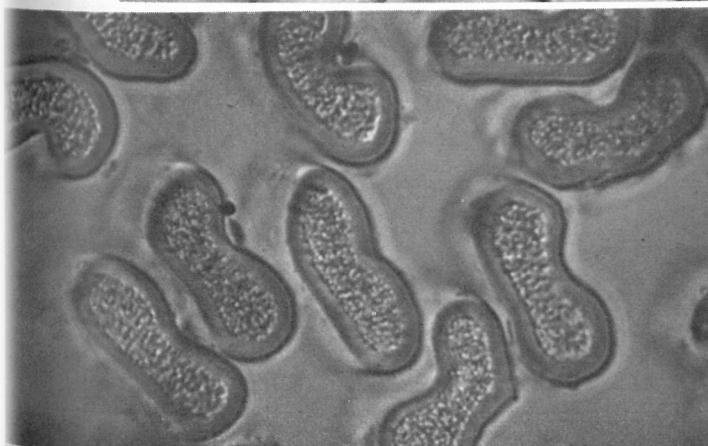
K-3



K-4

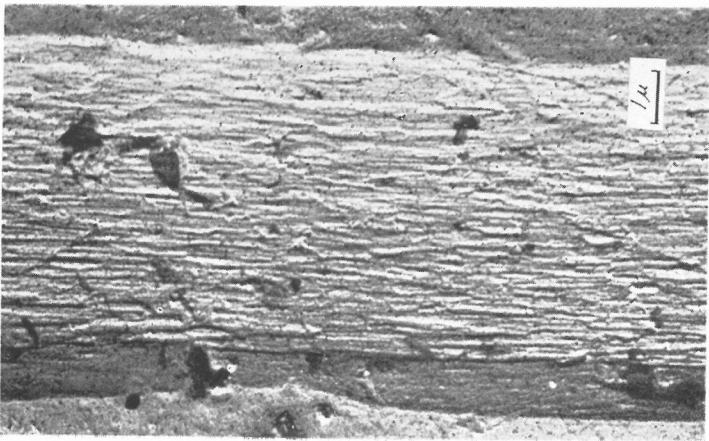


K-5



K-6

O-化ビニロン (D-3-O-2)



第4図 B社製ビニロンの表面構造

円形ビニロン (D-4-1-EN)

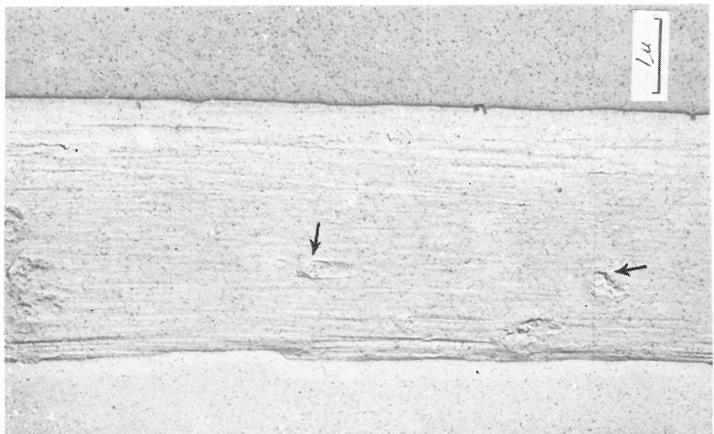


低重合度ビニロン (D-6-P-500)

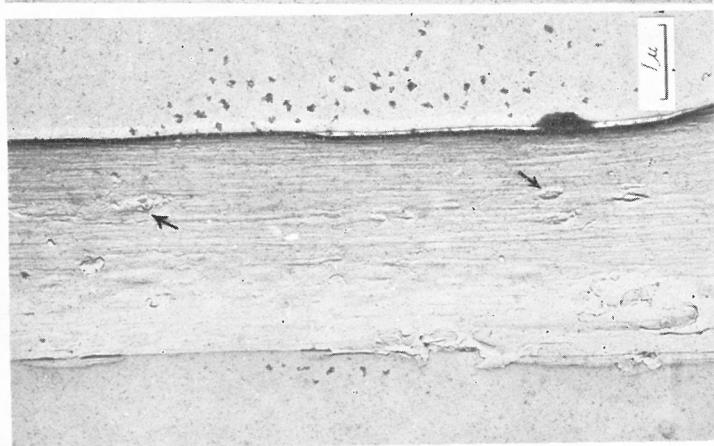


第5図 C社製高炭酸カリニロンの表面構造

S 4-1



S 2-1



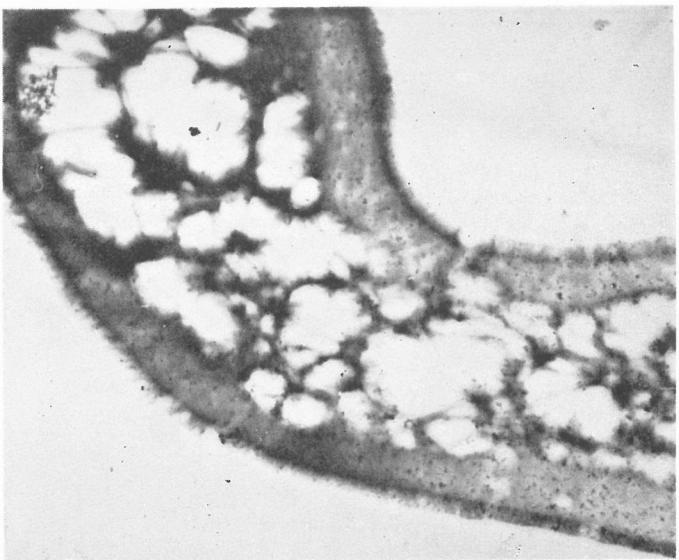
S 1-2



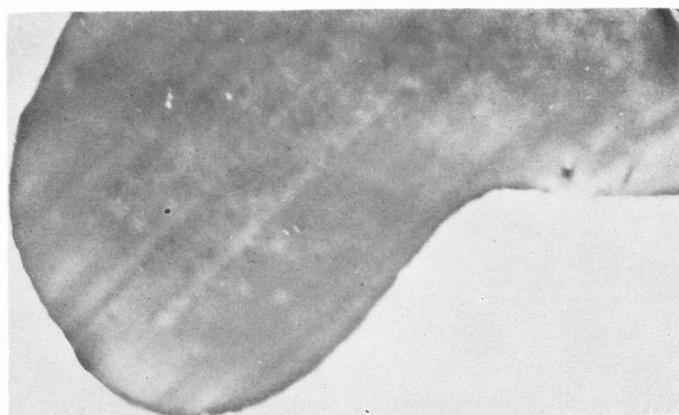
市販原液染太デニール

円形ビニロン (紡糸乾燥後)

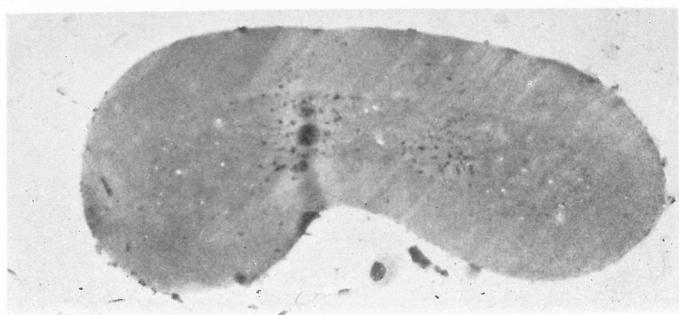
O化ビニロン (紫色染)



(c) K-G-2



(b) D-4.5

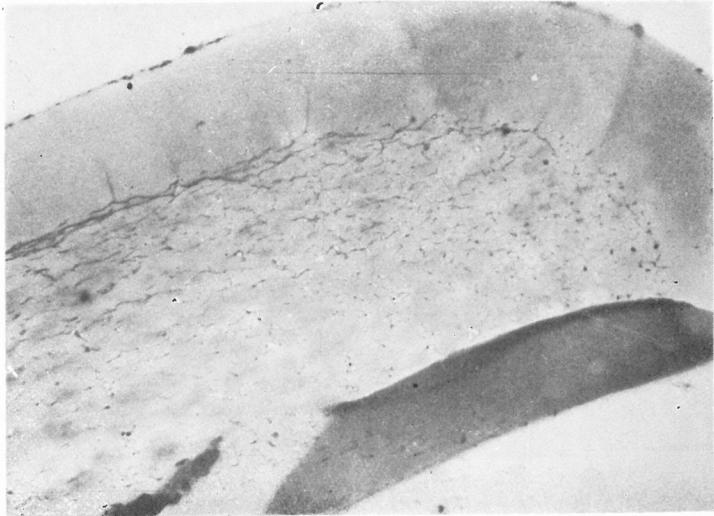


(a) D-3.5

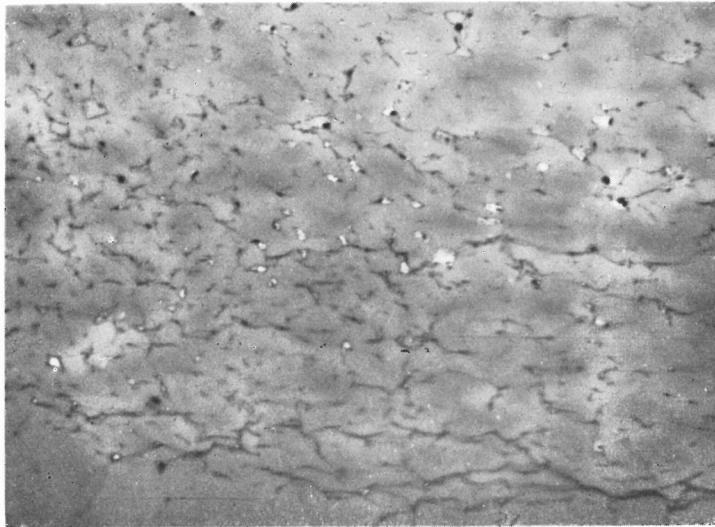
第6図 種々ビニロンの横断面構造

第7図 金染色ビニロンの横断面, E社製普通ビニロン

(a)



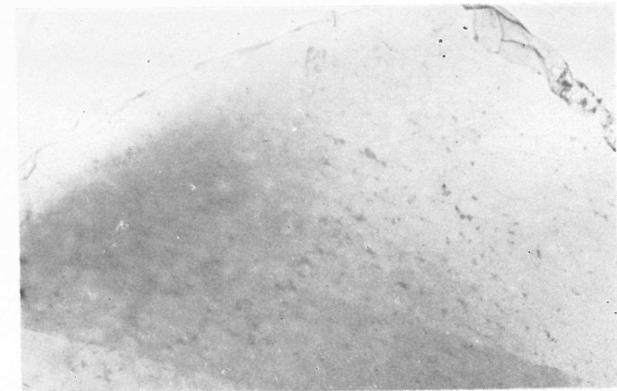
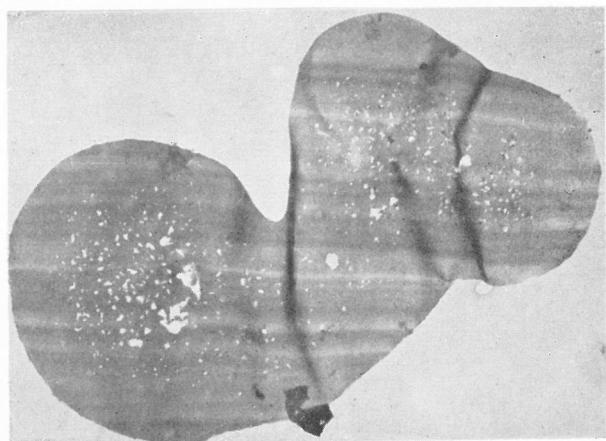
(b)



第8図 無構造ビニロンの切断面

(b)

(a)



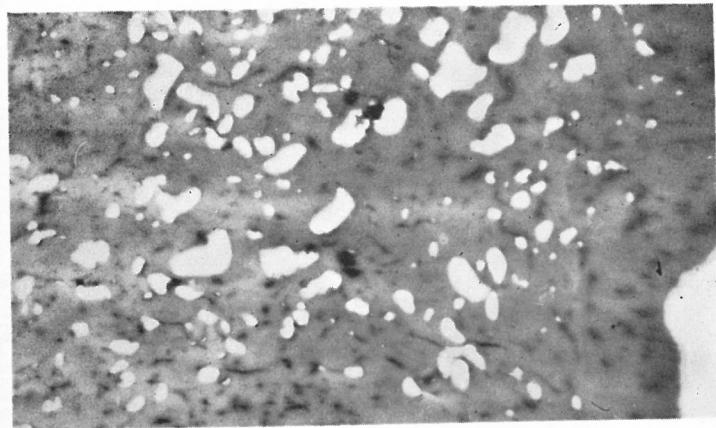
D-6-1 低重合度ビニロン

無構造化ビニロン

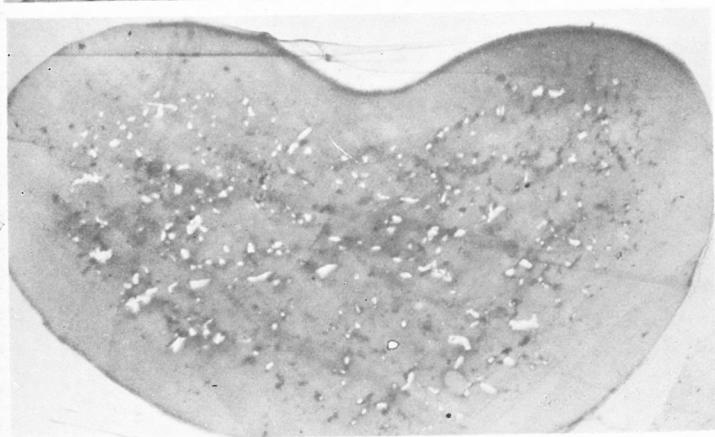
乾式ビニロン (K-5)

第9図 特殊処理染色ビニロンの切削面

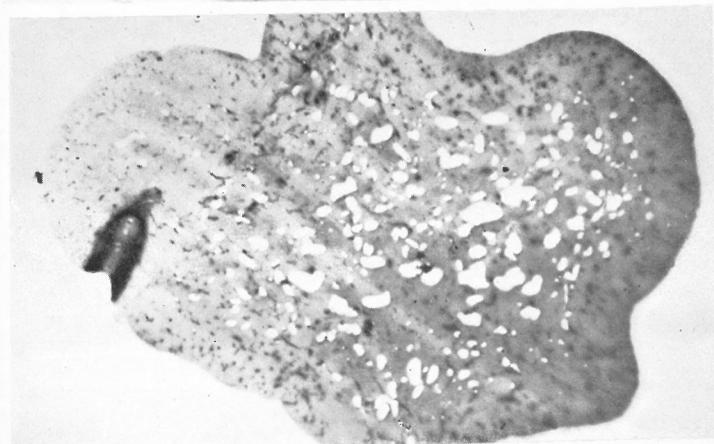
(c)



(b)



(a)

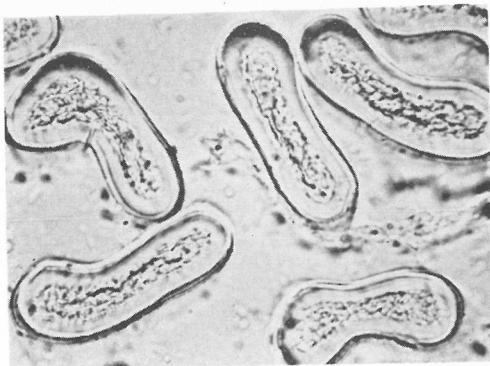


K-2-5

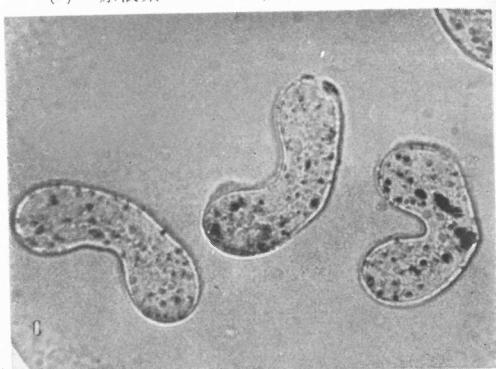
K-3-4

第10図 原液染ビニロンの切断面 (光学顕微鏡)

(a) 普通ビニロン (無染色)



(b) 原液染ビニロン (国産有機顔料・黄)



(c) 国外 (Aridye) green



(d) 黒色顔料と染料併用、濃黒



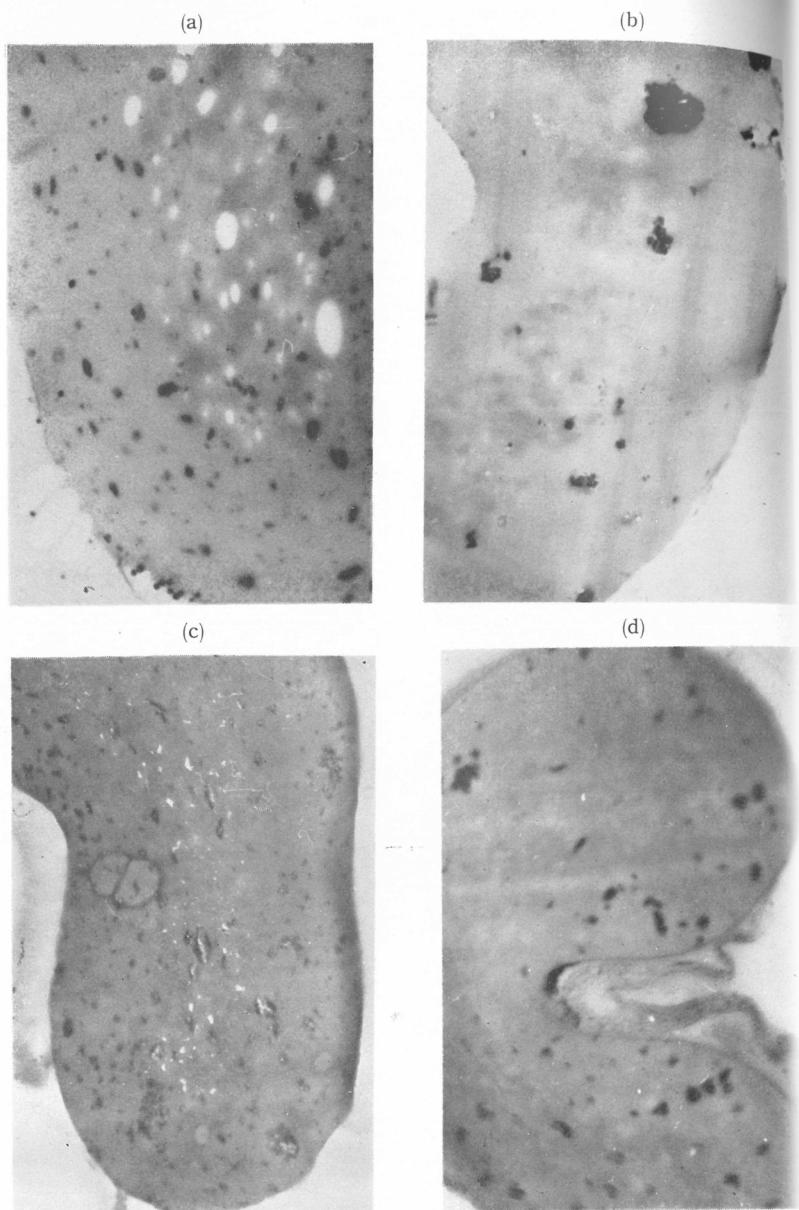
(e) 原液染 (外国有機顔料, Cobalt)



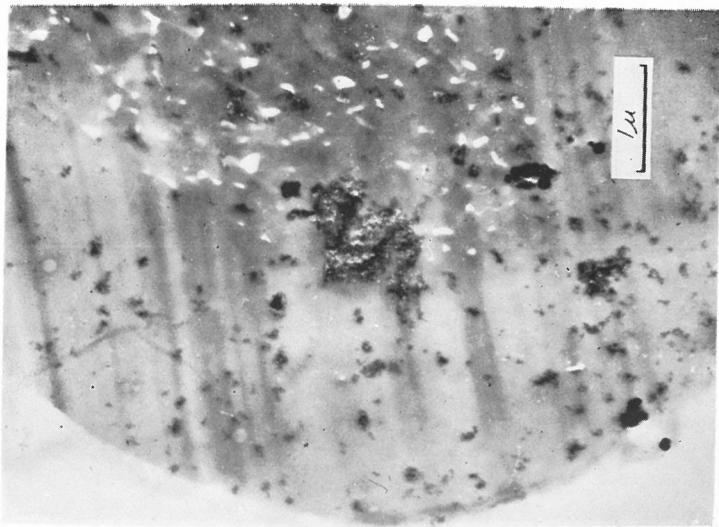
(f) 原液染 (染料着色 Viollett)



第11図 原液染ビニロンの切断面

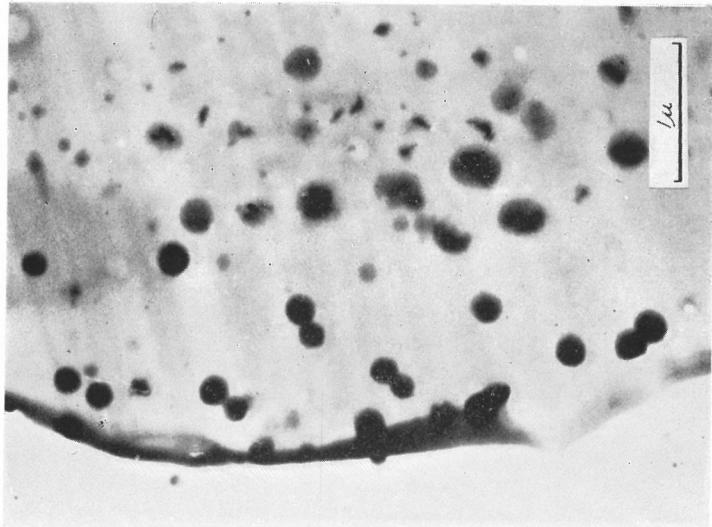


(e)



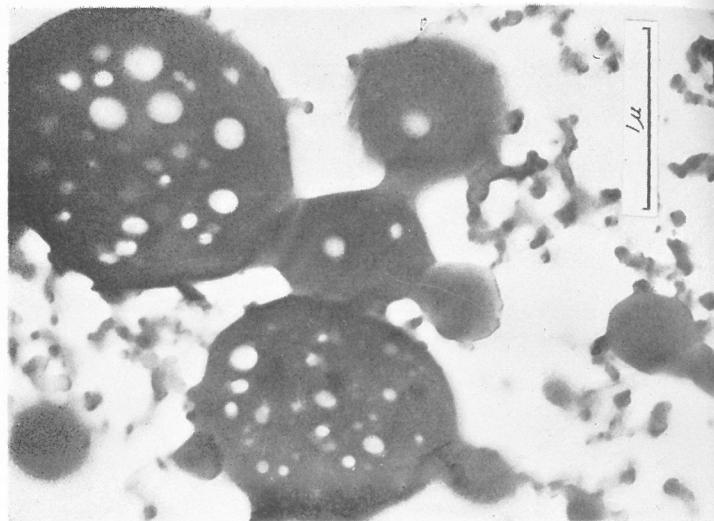
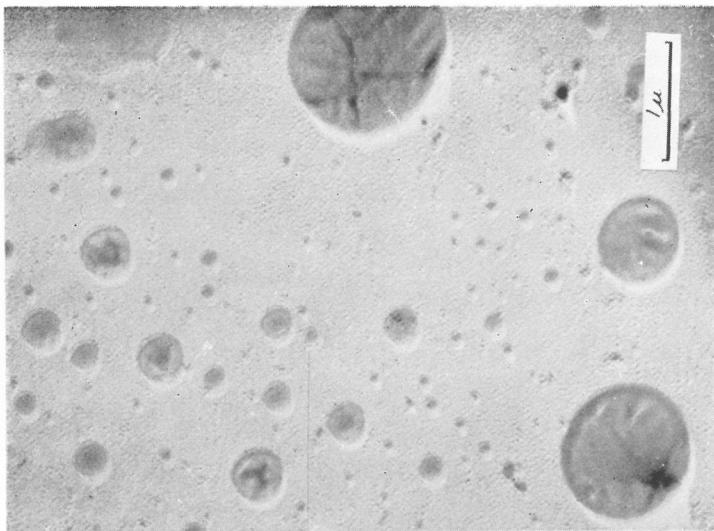
F 20-1

(f)

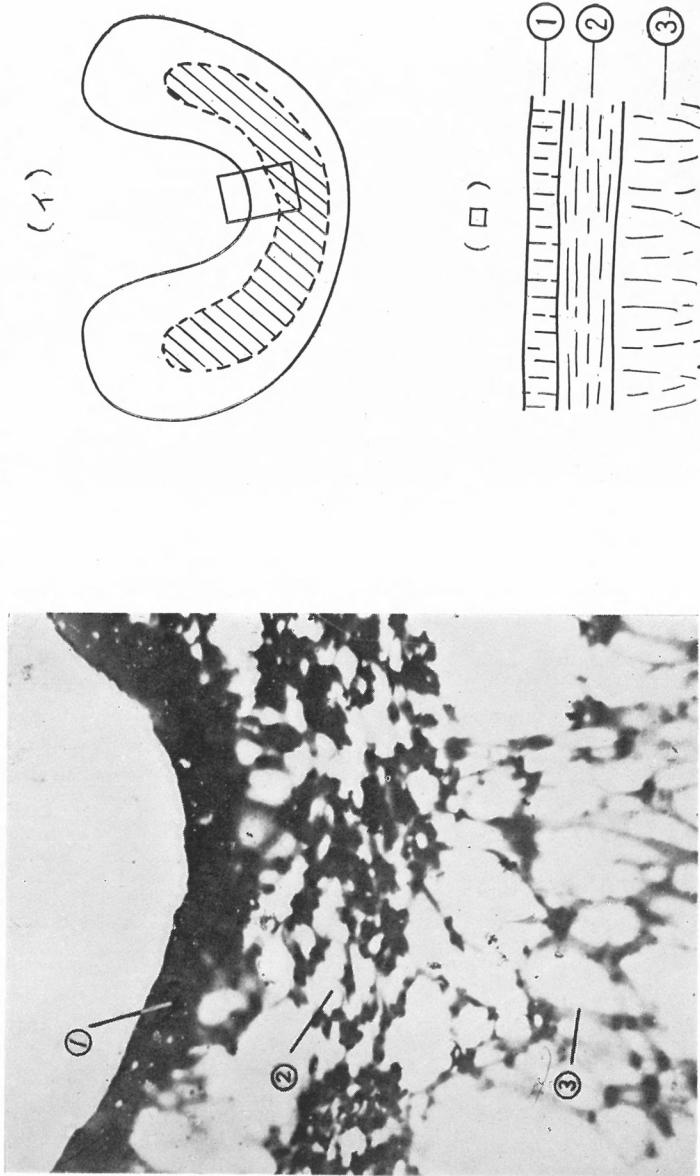


F 17-B-7

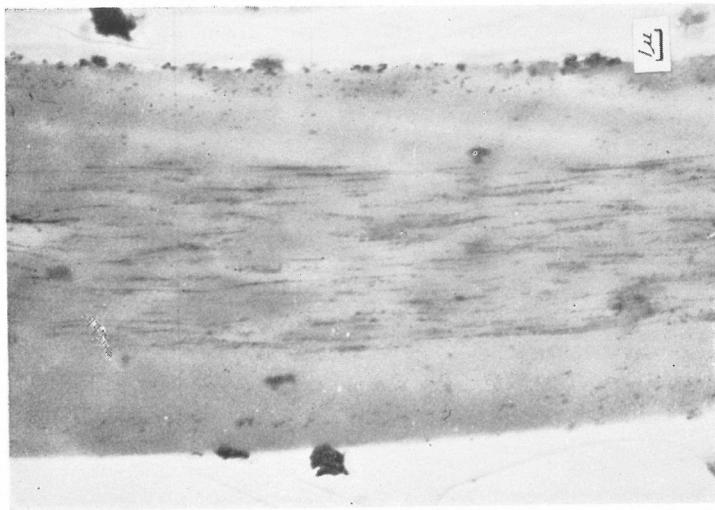
第12図
中性塩溶液中で自由に凝固された PVA 粒子
表面
(a) 中性塩凝固 PVA 粒子表面
(b) PVA 白濁粒子の超薄切片



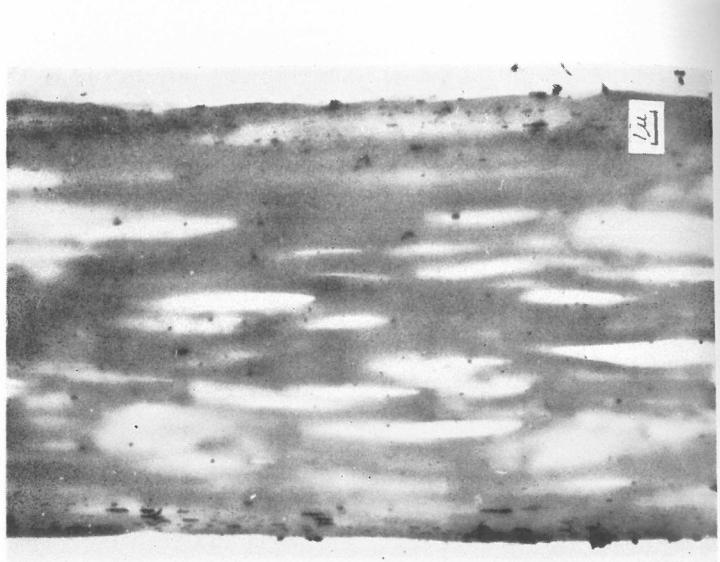
第13図 ピニロンの組織生成



第14図 ビニロンの縦断面構造
(a) 金染色普通ビニロン



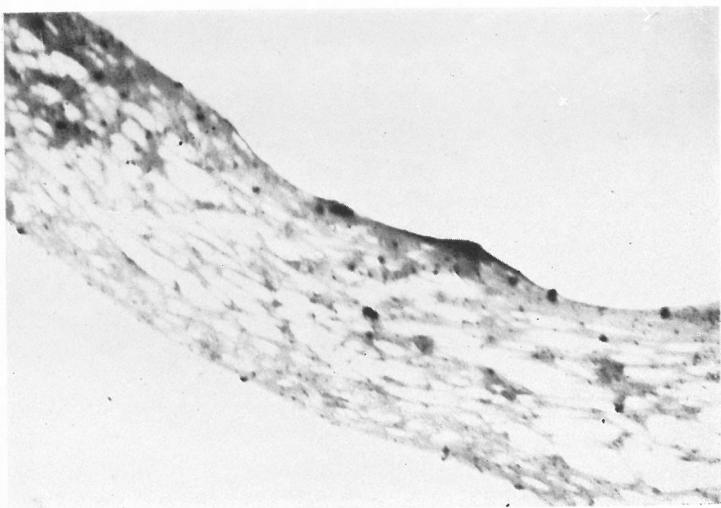
(b) 円形ビニロン



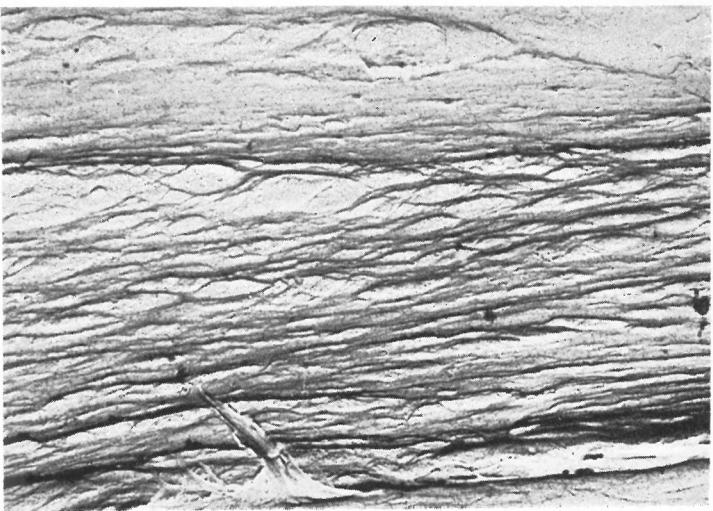
G-L-1-5

D-L-5-2

(c) 原液染ビニロン



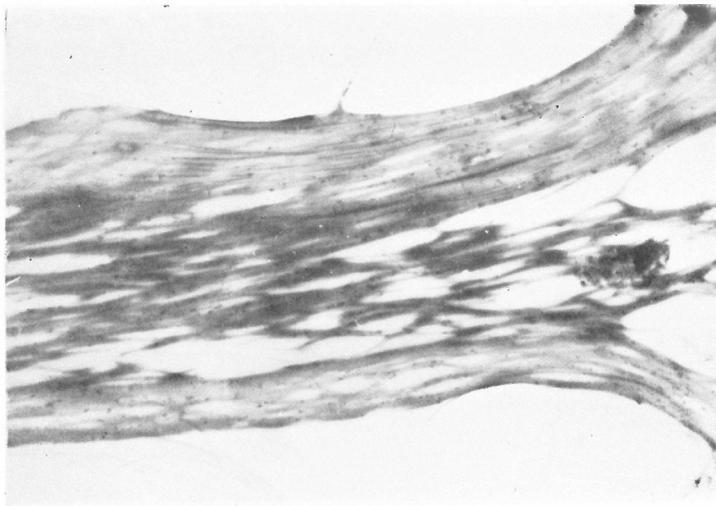
(d) 脱式ビニロンシラメント



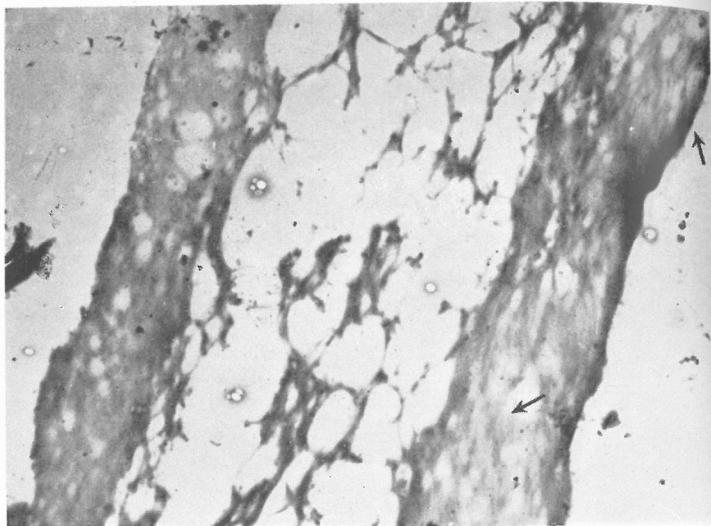
ボリメタクリル—AL Replica, Cr-Shadowed

第14図 ピニロンの縦断面構造 (焼き)

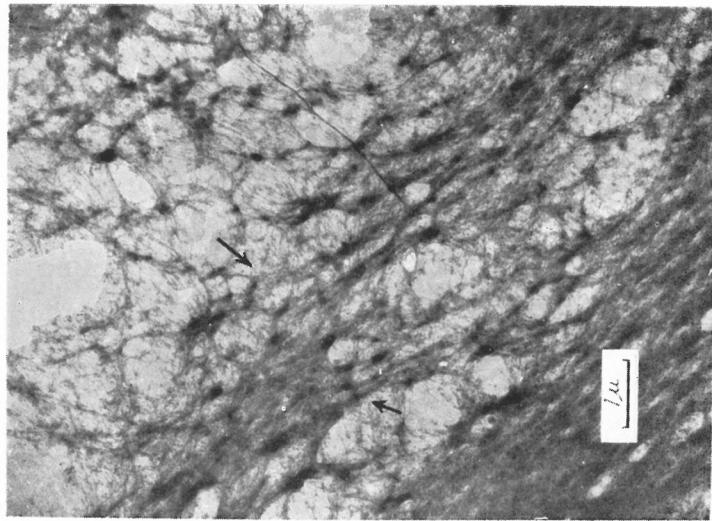
(e)



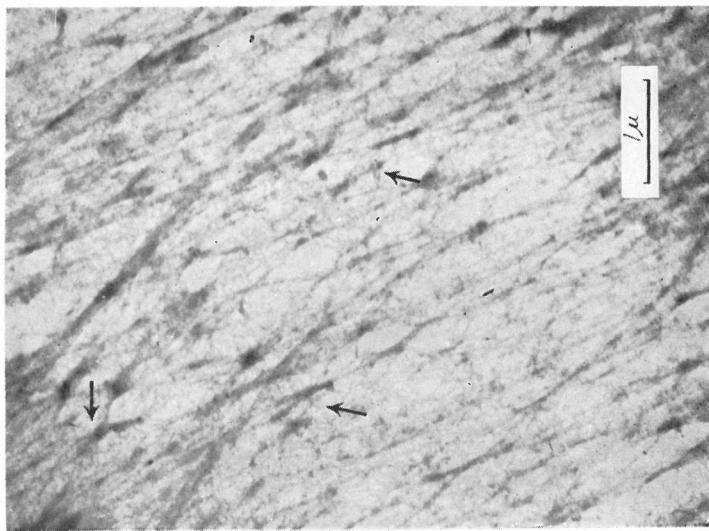
(f)



(a)



(b)



未延伸ポリ塩化ビニリデン繊維 切片上 Cr-shadowed

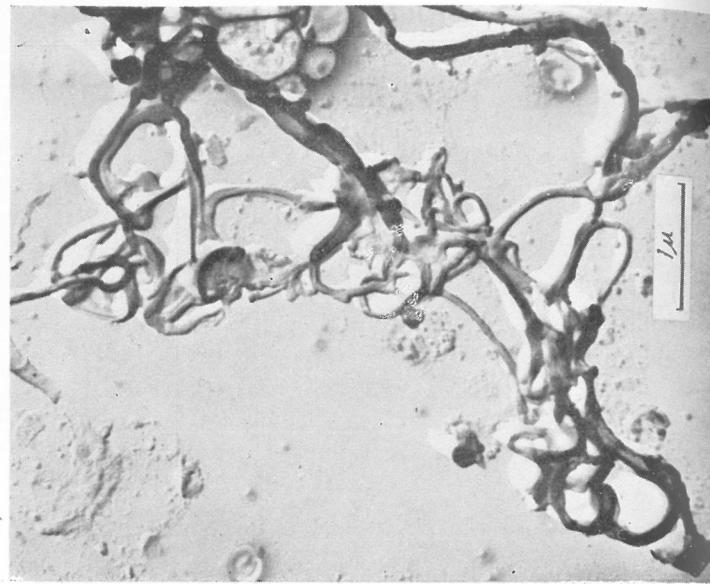
延伸ポリ塩化ビニリデン繊維 切片上 Cr-shadowed

第16図 強力ビニロンのヒブリル

(a) (b)

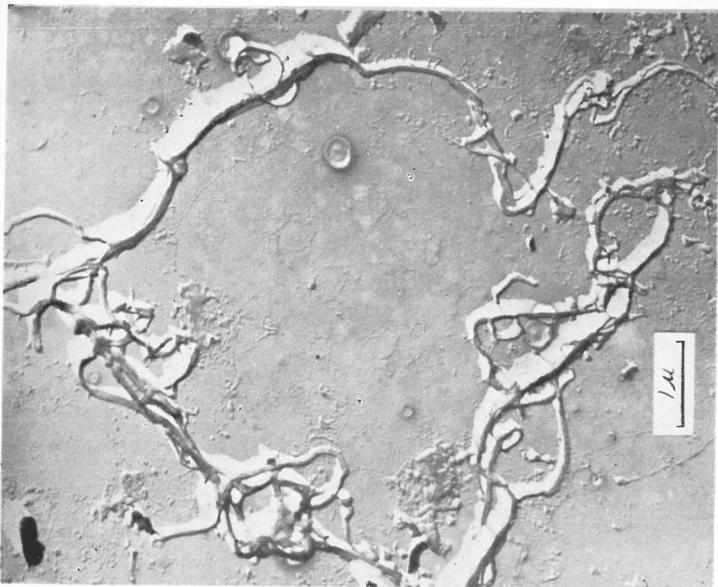


S-3-1



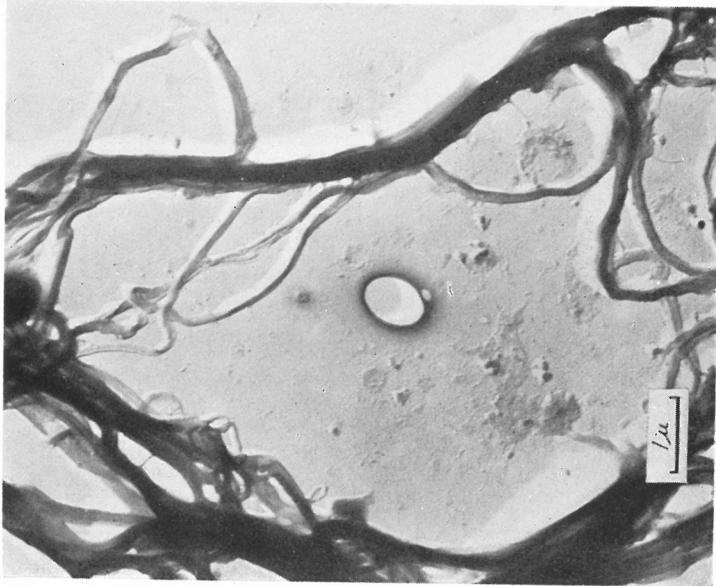
S-1-4

(d)



S-3-4

(e)

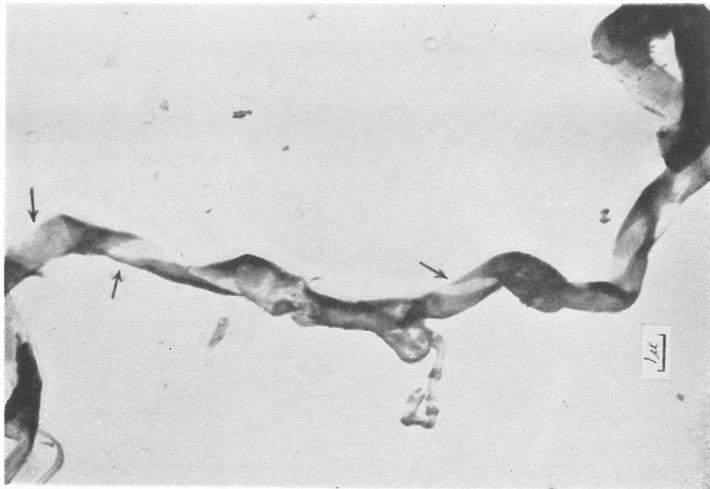


S-1-3

S-6-3

第17図 強力ビニロンのミクロ・ヒブリル

(a)



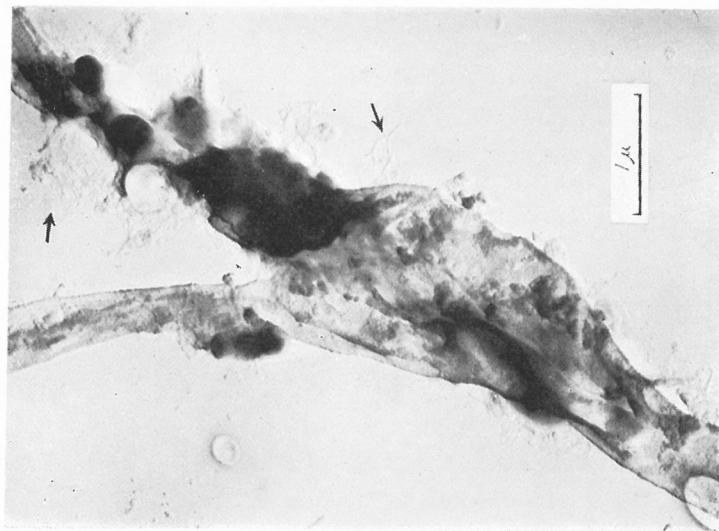
(b)



S-6-2

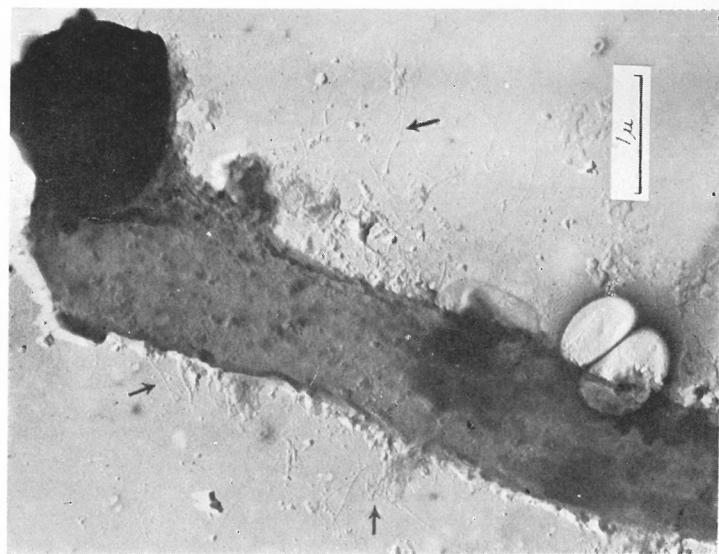
第18図 混合紡糸ビニロンのヒヅリル

(a)



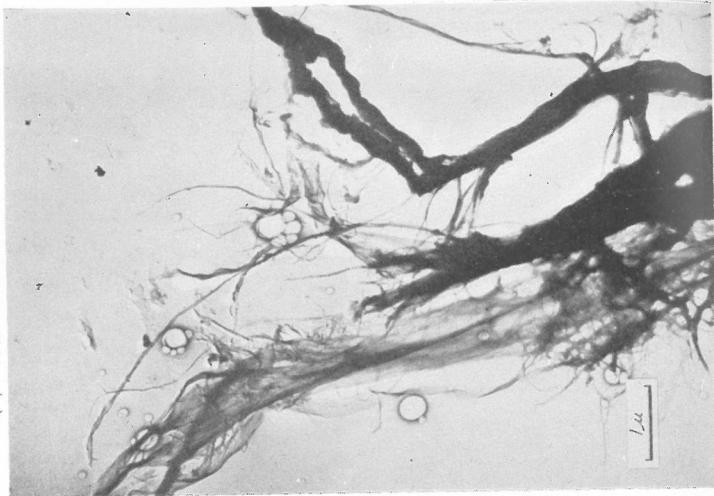
混 1-4

(b)



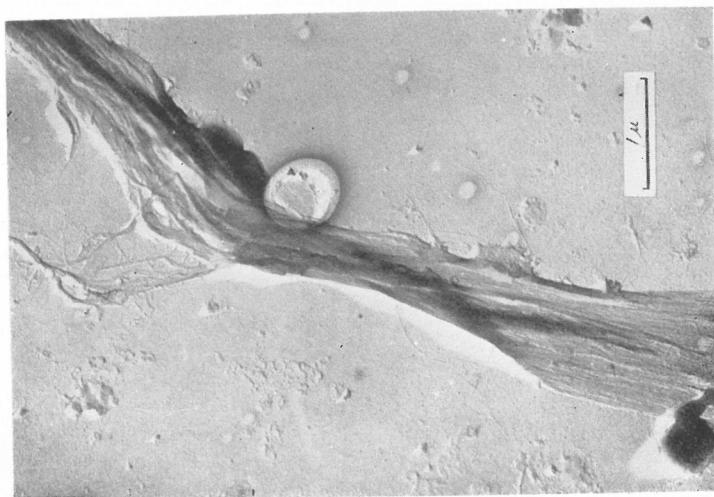
混 1-5

第18図 混合糸ビニロンのヒブリル (純き)
(d) 部分シャノエチル化 PVA 混糸



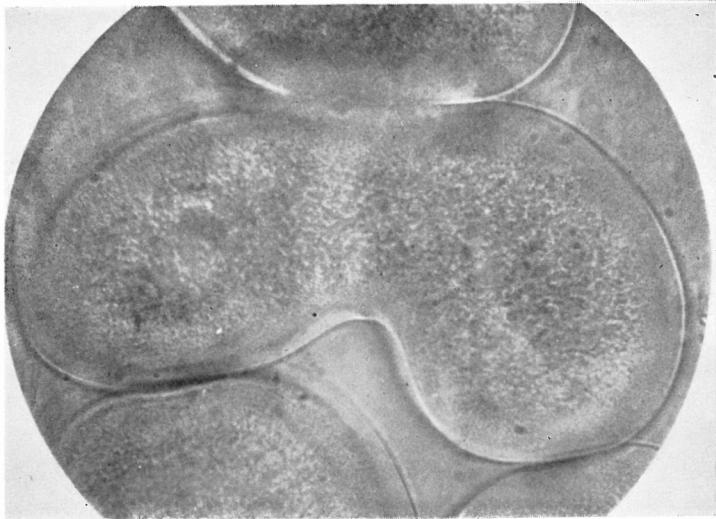
混 2-4

(c)

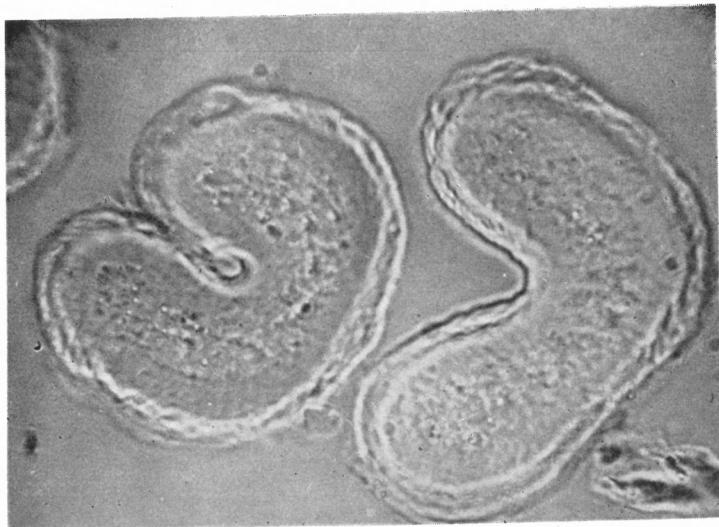


混 1-2

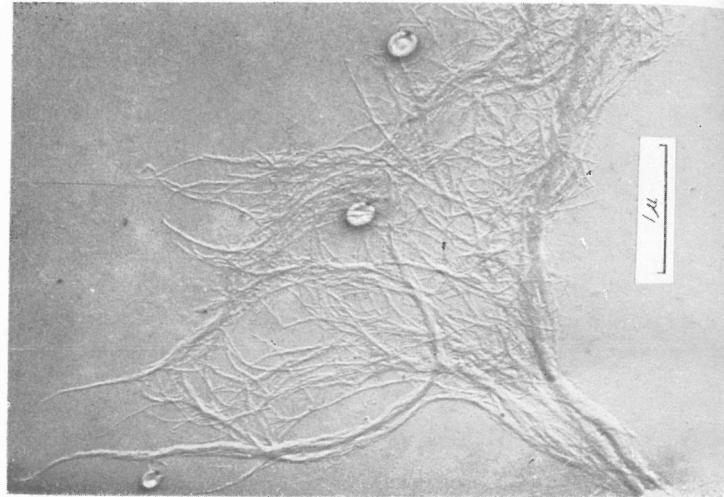
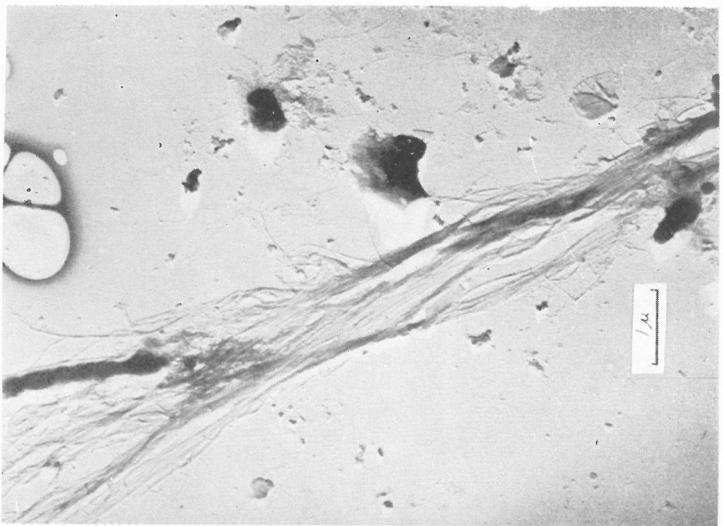
第19図 混合糸ビニロン
(a) 部分酸化PVAを混合糸としたビニロン；普通ビニロンのスキンの外部にならは一層分離した外皮を示す
(b) 部分シアノエチル化PVAを混合糸としたビニロン



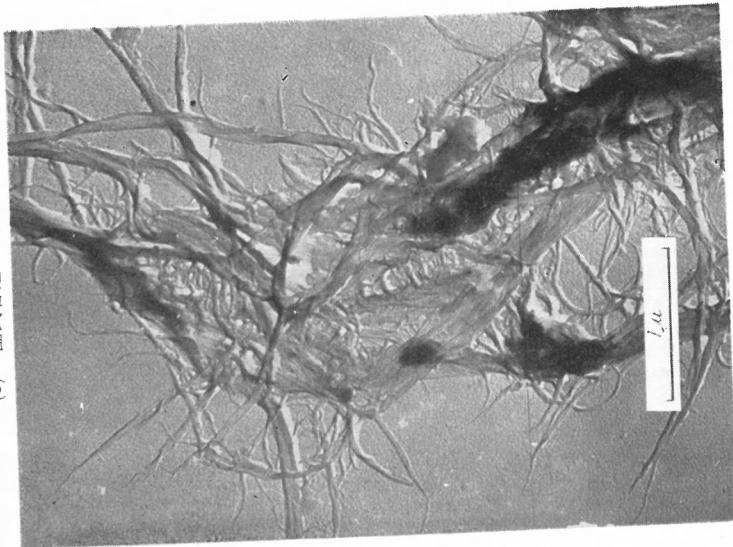
(ヒブリル間相分離)
(繊維内相分離)



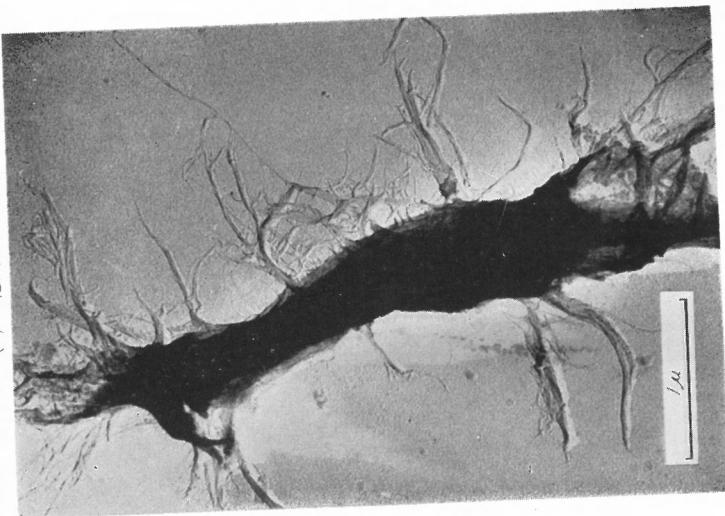
第20図 各種ビニロンのヒブリルの比較
(a) 部分酸化物を混合紡糸した時の PVA ヒブリル
(b) 部分シアノエチル化を混合紡糸した時の
PVA ヒブリル



(c) 湿式普通ビニロン



(d) 幹式ビニロン





纖維の研究における X 線計数管の応用

京都大学工学部纖維化学教室 櫻田一郎
温品恭彦

纖維その他のいわゆる結晶性高分子化合物の X 線図を見てみると、それは一般に結晶性の干渉点あるいはリングと、その背景に分散したハローが認められる。そして、このハローは分子が規則正しい配列をとっていない非結晶部分にもとづくものであると考えられている。単に X 線図だけではなく、結晶性高分子の物理的あるいはコロイド化学的挙動を見ても、このような高分子化合物の固体、例えば一本の纖維は、低分子の結晶を見るように、それを構成している分子が全部規則正しく配列して結晶を形づくっているものでないことは明らかである。

この際一番簡単な考え方は、高分子固態は明確に区別の出来る結晶部分と、非結晶部分の二個の相から出来ていることである。高分子を形成している糸状分子は一般に数個の結晶部分と非結晶部分を貫通しているから、厳重にいえば結晶部分の転移する部分においては結晶、非結晶いずれとも名づけ難い部分は有るであろうが、これらの転移領域を量的に少いとすれば、二相説は一の仮定として成立し得る。

これと対照的な考え方は、結晶性高分子固体を、完全に結晶した部分を一端とし、高分子液体と同様に無配列な部分を他端とする連続的に配列度の異なる部分から構成された分子集合体とする考え方である。

後者の考え方も近時勢力を得つつあり、今日いずれとも断定することは無理であるが、いくつかの実験事実は第一の考え方を支持している。その最も有力な一つは、例えばセルロースを水で膨潤せしめても、いわゆる結晶化度(結晶部分の分率)は変化しないということである¹⁾。このような事実は二相説からすれば必然的に予想出来ることであり、連続的に配列度が変化するとの考え方に対して説明し難い。第二の理由は、われわれがポリビニルアルコールの場合に詳細に説明したように²⁾、二相説に立つた理論が

よく実験事實を定量的にあらわし得ることである。特に部分的に結晶した試料の測定の外挿から求めた 100 % 非晶質のポリビニルアルコールの干涉強度曲線の囲む面積が、実際に 100 % 非晶質のポリ酢酸ビニルのそれとはほぼ一致することは、このような二相説が充分具体的な根拠のあることを物語るものである。

上述のように、われわれはポリビニルアルコールの X 線干渉強度をガイガーチ計数管で測定し、結晶部分にもとづく干渉強度と非結晶部分にもとづくそれを分離定量し、ポリビニルアルコール纖維及び皮膜の結晶化度を求め、種々興味ある結果を得たのであるが、本報告においては主としてこの方法のセルロース纖維への適用について二、三の結果を述べる。セルロース纖維の場合、特に興味があるのは、それが二個の異なる結晶形で存在し得ることである。この二種の変態とはセルロース I (天然セルロース)、セルロース II (マーセル化セルロース) の二変態である。われわれはこの二種の変態の干渉強度を分離定量することに成功し、それをを利用してスフと木綿の混紡糸においてその混紡率を簡単に求めることができた³⁾。

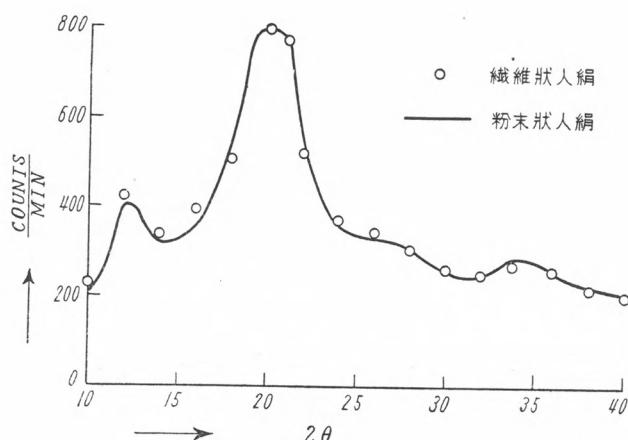
1. 実験ならびに評価方法

実験方法ならびに評価方法はすべてポリビニルアルコールの場合に準じており、セルロース纖維に関する詳細は別に報告する予定であるから、ここには省略し、従来の他の研究者特に、この方面で先駆的な仕事をした P. H. Hermans 等⁴⁾のやり方と異なる点のみを簡単に述べる。

第一に異なる点は、われわれは試料としてすべて纖維状のものは纖維状として使用したことである。これに対して Hermans 等は纖維状試料をすべて無排列の試料とするために、纖維を粉末にし、これを固めて試験に供している。これは手間がかかるばかりでなく、X 線写真の比較からも推定されるように感度も悪くなる。しかし纖維状試料で赤道干渉の強度のみを比較したのでは、配列度の異なる試料では比較にならない。われわれは理論的に考えて、便法が存在することを見出した⁵⁾。今ある 2θ (ただし θ は Bragg の反射角を意味する) に、赤道線上に干渉点が存在するとすれば、

その干渉強度とデバイ・シェラーのリングに沿って測定する。赤道線を角度 $\phi=0^\circ$, 子午線を $\phi=90^\circ$ とすれば, 任意の 2θ における干渉強度を $\phi=0^\circ$ から 90° まで連続的に測定する。この測定値の平均値が, 無排列試料(纖維粉末を固めた試料)のその 2θ における干渉強度に近似的に等しいはずである。

第1図は種々の 2θ に対して纖維状人絹のこの意味の平均強度と, 粉末状人絹の強度を比較したものである。実線は後者の値を示しているが, 前

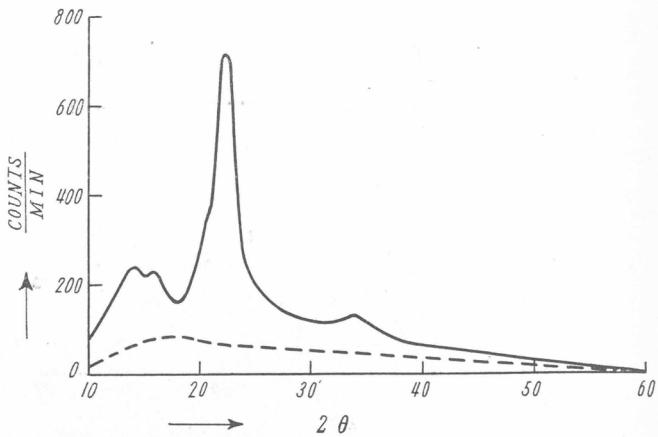


第1図 粉末状人絹による干渉曲線と纖維状人絹による平均強度との比較

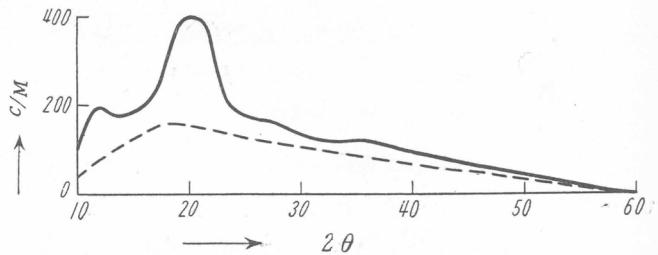
者の測定値はすべて, この上に横たわり, 上の理論が正しいこと物語つて いる。このようにして纖維状試料の計測から無配列干渉を求めることがで きる。

次に重要なことは, われわれは実測された干渉強度を, 結晶部分にもとづくそれと, 非晶部分にもとづくそれとに分離するのに, Hermans あるいは Krimm, Tobolsky⁶⁾ 等よりはるかに客観的な方法を用いたといふことである。この方法を用いるに当っては一つの仮定が必要であった。それは非晶部分は全く纖維状排列をとつていないか, あるいはとっているとし ても, その干渉強度は一定 2θ においては ϕ に無関係に一定であるといふ

ことである。この仮定は多少問題のある仮定である。しかし、すぐ後で述べる如く、この仮定が事実に適合することは実験の結果明らかになつた。上の仮定にもとづき、われわれは纖維状試料について各 2θ に対し、 ϕ を変更して強度を測定し、デバイ環上における最低の強度をとり、これを非結晶干渉の、その 2θ に対する強度とする。デバイ環上のすべてにわたって結晶干渉が存在するか、あるいは明瞭にその影響を受けているような場合にはその 2θ に対する値を除外する。第2図及び第3図は天然ラミー及びマ



第2図 天然ラミーの全干渉曲線（実線）と非結晶干渉曲線（点線）



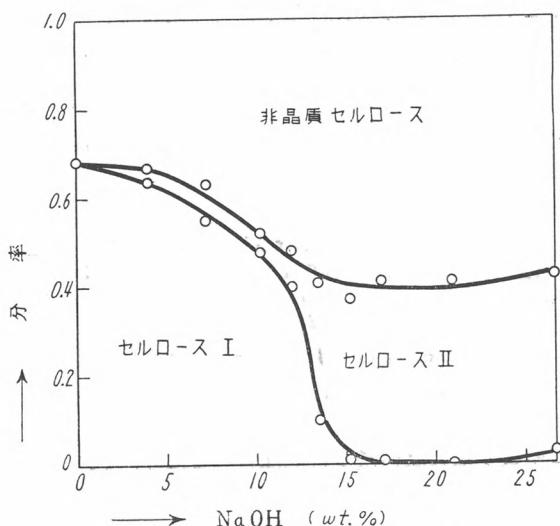
第3図 マーセル化ラミーの全干渉曲線（実線）と非結晶干渉曲線（点線）

ーセル化ラミーについて全干渉曲線と、このようにして求めた非結晶干渉曲線を示したものである。両曲線の差は結晶干渉曲線を与える。

2. 種々の濃度のアルカリで処理したラミーのセルロース I, II

及び非晶質セルロースの分率

天然のラミーはセルロース I と非晶質セルロースから、また 20% 附近の NaOH 水溶液でマーセル化したラミーはセルロース II と非晶質セルロースからできており、それ以下の濃度の NaOH でマーセル化したものはセルロース I, II 及び非晶質セルロースからできている。これらの関係を利用して各成分の含有率を求めることができる。第 4 図は種々アルカリ濃度による各成分の含有率を示す。



第 4 図 アルカリ処理濃度の変化によるラミーのセルロース I, II 及び非晶質セルロースの分率

カリ濃度を変更して行った、このような実験結果のみを示したものである。セルロース I, II 及び非晶質セルロースのマーセル化アルカリ濃度の変化による消長は一目の下に明らかである。

3. 縞、スフ混紡品の混紡率の測定

一定量の試料を用いた時の縞及びスフの無配列の干渉強度曲線は容易に実験的に知り得る。また同様にして混紡糸の干渉強度曲線も求め得る。いま任意の 2θ における混紡糸の干渉強度を i , 純綿のそれを i_{cotton} , 純スフの

それを i_{staple} , スフの混紡率を y とすれば当然任意の 2θ に対し次式が成立する。

$$i = i_{cotton} (1-y) + i_{staple} y$$

i , i_{cotton} , i_{staple} は上述の如く実験的に知り得るから y は容易に求め得る。

群馬大学の淵野教授の御好意により、スフ混紡率 30% と称する綿、スフ混紡糸を入手した。これは某社の試験紡績品であり、同教授の顕微鏡的判定によればスフの混紡率は 45.9% であった。それについて、各 2θ において混紡率を求めたが、第 1 表に示す如く平均 39% という結果を得た。 i の数値の小さい部分は誤差も大きいわけであるが、その数値の大きい $2\theta=22^\circ$ 附近の数値が最も信頼し得ると思われる。実際に得られた結果では $2\theta=18^\circ$, 26° あるいは 28° の点は幾分誤差が大きいが、それ以外の部分の一致はまず満足である。

第 1 表 綿、スフ混紡糸における混紡率の X 線図的測定
(種々の 2θ における評価)。スフ混紡率 公称 30%

2θ	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	平均
i	159	187	196	202	311	465	182	148	127	122	
y (分率)	0.39	0.36	0.38	0.45	0.39	0.40	0.40	0.31	0.34	0.40	0.39

つぎに、このような実験結果の再現性を見るために試料糸のなるべく同一部分に X 線が当るようにし、 $2\theta=22^\circ$ で数回測定をくりかえした。結果は第 2 表に示す如く再現性はほぼ満足であった。

第 2 表 綿、スフ混紡糸における混紡率の X 線図的測定
(同一部分測定の再現性, $2\theta=22^\circ$)

測定番号	I	II	III	IV	平均
i	475	473	481	467	474
y (分率)	0.38	0.38	0.36	0.40	0.38

次に混紡率がどの程度一定しているかを見るために、糸のかなり隔った異なる部分をとり、それについて $2\theta=22^\circ$ で測定を行った。結果は第 3 表に示したが、第 2 表に比べて各測定間の差異が多いようである。これは主

として、実際の糸の混紡率の不均一さによるものであろう。

第3表 編、スフ混紡糸における混紡率のX線図的測定
(糸の異った部分による混紡率の変動, $2\theta=22^\circ$)

糸の部分	a	b	c	d	平均
i	465	505	481	484	484
y (分率)	0.40	0.29	0.36	0.35	0.35

4. 普通レーヨン、強力レーヨン、超強力レーヨン等の結晶化度について

ここで強力レーヨンというのは普通タイヤコード用のいわゆる強力人絹のことであり、Cordura, Super Cordura等も含まれている。また超強力レーヨンとは BX 繊維、リリエンフェルド人絹、フォルチザン等を意味している。これらについては P. H. Hermans 等⁴⁾の有名な測定結果があるが、それは必ずしもわれわれを充分納得せしめるものではない。彼によれば普通レーヨン、タイヤコード用のレーヨン、超強力レーヨン等の結晶化度は相互にほとんど相違なく 0.37~0.40 の間にある。フォルチザン及び Fiber G の二種の強力レーヨンだけは例外で、それぞれ 0.49 及び 0.53 なる高い値を示す。この Hermans の実験結果は今一度検討を要すると考えられる。また重水交換法、吸湿法等により強力レーヨンは普通レーヨンよりも結晶化度低く、強力の大きいのは配列度が優れているためであろうというような説が唱えられている⁵⁾。この意味からも普通レーヨン、スフ、強力レーヨン、超強力レーヨン等の結晶化度を測定し直してみると興味がある。第4表はこの意味でわれわれの行った実験結果を総括して示したものである。本実験においては配列度の点数をも示したが、これはセルロースの最強干渉 (002) リングに沿って干渉強度を測定し、非結晶部分の寄与を差しひき、干渉強度曲線をえがき、半価幅 H を求め、次式により計算したものである。

$$\text{配列度 } O = \frac{180^\circ - H}{180^\circ} \times 100$$

第4表を見て気のつくことは普通レーヨン、強力レーヨン、超強力レーヨンの間にその結晶化度、排列度、強度等に明瞭に区別のあることである。

第4表 普通レーヨン、強力レーヨン、超強力レーヨンの結晶化度、配列度と強度、伸度その他の関係

試 料	配列度	結晶化度	強 度 g/den	伸 度 %	ヤング率 kg/mm ²	膨潤度 %
人 緝 A	83	0.41	1.87	20.1	650	69
ス フ A	78	0.35	2.83	18.6	850	84
捲縮スフ D	75	0.34	2.78	19.5	700	67
強 人 A	87	0.49	3.87	21.0	686	73
強 人 (N.A.R.)	89	0.52	3.92	17.5	717	64
Super Cordura	89	0.48	4.60	16.1		61
SC, A	89	0.53	3.76	21.0		75
〃 C*	86	0.53	4.03	7.2		83
〃 C	87	0.53	4.01	8.0		74
〃 C	88	0.54	4.00	11.2		69
特殊レーヨン T	87	0.52	3.64	9.1		61
〃	89	0.52	3.75	14.1		70
〃	91	0.59	4.76	11.2		60
BX	90	0.56	7.8	11.8	1126	60
リリエンフェルド, A	90	0.56	7.7	9.7	1316	61

* 他の SC, C と類似の方法で紡糸してあるがアミンは加えてない。

特殊レーヨン T と称するものは試製品であり、性質は強力レーヨンと超強力レーヨンの中間に在る。

	配列度	結晶化度	強度 g/den
普通レーヨン	75—83	0.34—0.41	1.87—2.83
強力レーヨン	86—89	0.48—0.53	3.76—4.60
超強力レーヨン	90	0.56	7.7—7.8

特に注目すべきことは強力レーヨンが単に配列度が良いだけでなく、結晶化度も普通レーヨンよりはるかに良いことである。普通レーヨンの結晶化度は P. H. Hermans 等の得た数値に近い。

強力レーヨン中強人 A は A 社が今日生産している製品であり、米国の一製品、強人 (N.A.R.) に近い諸数値を与える。Super Cordura はデュポン社の製品であり強力レーヨン中では結晶化度が低いにもかかわらず、強度

は最も高い。SC, A あるいは C と称するのは A 社及び C 社がデュポン社の方法をまねて製つた強力レーヨンである。SC, A は Super Cordura に可なり近いが SC, C はいずれも配列度がすこし劣るにかかわらず伸度が小さくなっている。超強力レーヨンでは BX とリリエンフェルド法の試製品はすべての点でほとんど一致した数値を与える。

各試料について膨潤度 Q の数値を示したのは、これは 25°C の水に浸漬した場合の吸水率の%であり、もし結晶化度が知られており、 Q がわかれば、セルロースと水の間の熱力学的作用係数 μ が既知であれば次式により、非結晶部分の鎖長 Z が計算できるからである⁸⁾。

$$Z = \frac{v_2^{1/3}}{v_2^2 \{ (1/2 - \mu) + v_2/3 + v_2^2/4 + \dots \}}$$

ただし、 v_2 は膨潤体の非結晶部分における高分子（セルロース）の分率であり、膨潤度 Q (分率) と非結晶化度 λ の間には次の関係が成立する。

$$v_2 = \frac{\lambda}{Q + \lambda}$$

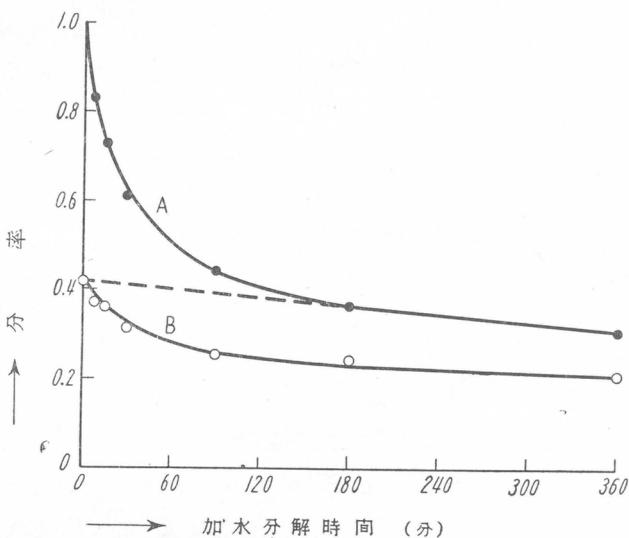
残念ながら μ の数値はまだ知られていないから上式を利用して Z を計算することは不可能であるが、定性的には興味ある事実をうかがい知ることが出来る。例えば強人 A と SC, C はほぼ同一の膨潤度を持ちながら、結晶化度は後者の方が大である。これは後者の Z が前者のそれよりも大きいことを意味するもので、個々の結晶粒子の長さも後者の方が前者より大きいという結論になる。目下、当研究室においてはセルロースと水の間の μ を求めるべく実験中であり、その数値が得られてから具体的に計算、考察する。

5. レーヨンの酸加水分解による結晶化度の変化

レーヨンを塩酸、硫酸等の鉱酸の稀薄水溶液で加熱加水分解すると、非結晶部分は容易に酸の浸入を受けて加水分解されて溶出し、結晶部分は抵抗性高く、加水分解されずに残る。この関係を理想化して、抵抗性部分の分率の時間による変化を求めて結晶化度を測定することが行われている⁹⁾。われわれは、このような方法の理論的根拠、特に X 線図的な結晶化度と

の関連を明らかにする目的で簡単な予備実験を行った。

試料としてはビスコース法の普通のレーヨンを用い、これを2%の硫酸水溶液で種々の時間 100°C で加熱し、加熱後さらに可溶性部分を除く目的で1%の苛性曹達溶液中で 100°C で 1 時間加熱し、不溶解性部分の量を求め、さらに不溶解部分について結晶化度を測定した。結果は第5表及び第5図の如くである。第5図の A は不溶部分の分率、また B は不溶



第5図 レーヨンの加水分解による不溶性残渣の分率（曲線 A）ならびに最初の試料に対する残存結晶部分の分率（曲線 B）の変化

第5表 レーヨンの酸加水分解における結晶化度の変化

加水分解時間 (分)	不溶性部分の分率	不溶性部分の結晶化度 (分率)	最初の試料に対する残存結晶部分 (分率)
0	1.000	0.41	0.41
7	0.824	0.45	0.37
15	0.721	0.50	0.36
30	0.609	0.51	0.31
90	0.439	0.58	0.25
180	0.374	0.67	0.25
360	0.314	0.65	0.20
12時間	0.280	0.66	0.19

部分中の結晶性部分の最初の試料に対する分率を示したものである。

第5図をみて、まず気のつくことは最初の試料についてX線図的に見出された結晶化度と、分解曲線の長時間の部分に切線をひいて求めた結晶化度が、ともに0.41～0.42であり、よく一致していることである。常にこのような結果が得られるかどうかは多数の実験を行った後でないといい得ないが、一応酸加水分解法の妥当性を物語るものであるということができる。

不溶性部分の結晶化度は加水分解時間と共に上昇するが、180分後はほぼ一定であり、最高0.66になると、それ以上向上しない。最初の試料に対する残部結晶部分の分率は0.41から0.19に低下する。これは簡単に考えられどいる以上に結晶部分も侵されていることを意味する。この実験からは、このような操作で非晶部分の結晶化が起るか否かは明らかでない。

6. スフ布のホルマリン加工

スフ布を薫酸等の酸を含有するホルマリン浴に浸漬し、圧搾、乾燥後ベーキングするというような方法で加工すれば、スフ布は水に対する膨潤度を減少し、耐皺性を著しく増加することはよく知られた事実である。第6表に当研究室における、そのような実験結果の一連の例を示した¹⁰⁾。この際興味のあることは薫酸のみを含み、ホルマリンを全く含まない浴で処理

第6表 ホルマリン処理したスフ布の性質（I）

ホルマリン濃度%	薫酸濃度%	ベーキング温度°C	膨潤度%	強力g	伸度%	耐皺度%
原布	—	—	72	2.79	40	38
0	0.14	130	61	1.99	30	45
12	〃	110	46	2.25	29	48
〃	〃	130	37	1.93	26	70
〃	〃	145	39	1.38	24	78
〃	〃	150	32	1.27	27	78
0	0.50	130	53	1.62	31	45
12	〃	110	37	1.55	26	68
〃	〃	130	30	1.24	24	83
〃	〃	150	28	1.12	22	88
〃	〃	150	27	1.14	25	88

しても、原布に比べて膨潤度を減少し耐皺性を幾分増加することである。たまたま某社においても同様の観察をしていたので、その例について結晶化度の測定を行った。結果は第7表に示す如く、ホルマリン処理により結

第7表 ホルマリン処理したスフ布の性質 (II)

ホルマリン濃度 %	亜酸 %	膨潤度 %	配列度 %	結晶化度分率
原 布	—	85	77	0.40
0	0.1	63	78	0.42
0	1.0	47	82	0.44
10	0.1	82	81	0.41
〃	0.5	44	82	0.46
〃	1.0	33	81	0.48

晶化度は上昇するが、ホルマリン抜きの試料においても顕著に結晶化度の上昇が認められる。このことからホルマリン加工の効果は単にホルマリンの結合のみならず、結晶化度の向上によって起つていることがわかる。結晶化度の上昇は非晶部分で加水分解による鎖の切断が起り、非晶部分の一部が結晶化し易くなつたために起るものであろう。

7. 高強力ビニロン

最近倉敷レイヨン株式会社で、高強力ビニロン（同社は別にそうは唱えていない）を市販し、また抗張力 11 g/den 以上にも及ぶビニロンを試製した。それらについて機械的性質を詳細に測定し、また X 線図的に配列度、結晶化度等を求めた。結果は第8表に示す如くであり、配列度は勿論、

第8表 高強力ビニロンの機械的性質と配列度ならびに結晶化度

試料番号	織度	乾燥強力			湿潤強力			湿乾強度比 %
		強度 g/den	伸度 %	ヤング率 kg/mm ²	強度 g/den	伸度 %	ヤング率 kg/mm ²	
試製 No. 1	0.84	11.05	8.1	1019	8.60	9.7	527	78
〃 〃 2	1.09	7.75	20.4	474	6.17	23.3	254	80
〃 〃 3	1.29	10.45	7.9	938	9.03	8.7	587	87
〃 〃 4	1.65	8.16	19.1	505	7.02	23.7	309	86
TS トウ	1.23	7.33	21.4	525	5.14	24.7	160	70

試料番号	乾燥結節		湿潤結節		結節，普通強度化 %	X線的評価	
	強度 g/den	伸度 %	強度 g/den	伸度 %		配列度	結晶化度
試製 No. 1	3.94	6.7	4.04	9.0	36	90.5	0.73
〃 2	6.29	21.1	6.83	27.5	81	89	0.70
〃 3	4.22	7.5	4.94	9.1	40	91	0.75
〃 4	6.72	18.3	9.65	23.4	82	89	0.70
TS トウ	4.33	17.3	5.36	24.7	59	88	0.67

特に結晶化度が優れていることが目につく。

総 括

さきにポリビニルアルコールの研究に用いたのと同一の計数管を備えたX線スペクトルメーターを用い、主としてセルロース繊維について研究を行い次のような結果を得た。

- ラミーを種々の濃度の苛性曹達水溶液につけてマーセル化を行い、マーセル化物についてセルロースⅠ，セルロースⅡ，非晶質セルロースの三者の分率を定量し、その消長を明らかにすることができた。
- 木綿はセルロースⅠと非晶質セルロース、スフはセルロースⅡと非晶質セルロースからできていることに着目し、綿、スフ混紡糸の組成分析がX線図的に簡単に得ることを示した。
- 普通レーヨン、強力レーヨン、超強力レーヨンの3組のレーヨンにつき結晶化度、結晶部分の配列度を測定し、この両者とも上の順序で向上することを知った。強力レーヨンは配列度はよく結晶化度はむしろ低いとされているが、結晶化度も普通レーヨンに比べて顕著に高くなっている。
- レーヨンの稀薄鉱酸水溶液による加水分解について研究した。不溶性残渣の結晶化度は加水分解時間とともに上昇するが、この実験では最高66%以上に達することはできなかった。また結晶性部分も可なり顕著に加水分解を受けるようである。
- スフ布の蔥酸を触媒とするホルマリン加工について研究した。ホルマリン加工により結晶化度は可なり顕著に向上する。しかしホルマリン加

工に匹敵する加工処理をホルマリンを除いた蔥酸のみを含む浴を用いて行つても、それに近い結晶化度の向上が認められる。

6. 強力ビニロンの結晶化度、排列度等について研究し、前者は最高 0.75 後者は 91 なる高い値を与えることを知った。

本研究の実施にあたり大学院学生田中洋子君から多大の協力を得たことを感謝する。

文 献

- 1) O. Kratky, A. Sekora; Kolloid Z. **108**, 169 (1944)
- 2) 桜田、温品、森；高分子化学, **12**, 302, 307, 311 (1955)
- 3) 桜田、温品；繊維学会年会、1955年5月京都において講演
- 4) P. H. Hermans and A. Weidinger; J. Appl. Phys., **19**, 491 (1948); J. Polymer Sci., **4**, 135, 145, 317, 709 (1949); **5**, 269 (1950); Kolloid Z., **115**, 103 (1949)
- 5) 桜田、温品；繊維学会年会、1955年5月京都において講演
- 6) S. Krimm, A. V. Tobolsky; Text. Res. J., **21**, 805 (1951); J. Polymer Sci., **7**, 57 (1951)
- 7) 前田；高分子, **4**, 413 (1955) における総説参照
- 8) 桜田、温品；高分子化学, **11**, 472 (1954)
- 9) R. F. Nickerson et. al.; Ind. Eng. Chem., **33**, 1022 (1941); **34**, 85, 1480 (1942); **37**, 115 (1945); **38**, 299 (1946); 前田、繊学誌 **1**, 651, 669 (1945) その他参照
- 10) 塩沢、桜田の未発表の研究の一部

本内容を講演後、著者の一人（温品）により次の報告が発表された。

「天然及び化学繊維の構造の X 線図的研究、最新の X 線的研究方法の進歩とそれによつて得られた成果について」繊学誌, **12**, 158 (1956)

分子間力と高分子の性質

京都大学工学部工業化学教室 古川淳二

まえがき

分子間力すなわち凝集力の大きい基の第二次力が高分子の性質に重要なことは定性的には Mark 等により既に指摘されている。Mark¹⁾によると凝集力の小さいときはゴム状、中位では樹脂状、大きいときは繊維状になるという。つまり凝集力の大きい高分子ほど硬質のものが得られる。ただ、ここで注意したいのは一般にこのことをすぐに融点と結びつけて融点が融解熱(これが凝集力と比例する) ΔH と融解エントロピー ΔS の比 $\Delta H/\Delta S$ で与えられることより ΔH の大きい高分子は融点高く、そのため硬くまた結晶性と考えられ勝ちであるが、樹脂の硬さや弹性と融点とは大いに関係があるが同一現象ではない。筆者は既に凝集力と高分子の硬度、弹性、粘性との関係を考え、その結果高分子のガラス化し易い性質を明らかにした²⁾。ここではさらに進んで高分子の破壊や曳糸性との関係を考えてみたいと思う。

I. 擬網目標造

筆者はこの凝集力による高分子間力によって一種の第二次的な網目が形成されると考えた。しかし、これは便宜的なものであって分子間力の作用を網目におきかえたものに過ぎないが、このようにするとゴム状弾性の式が利用でき、弾性の評価が可能になる便がある。今 ν をこの擬網目数/cc, λ を網目間の鎖の伸び（自然状態では $\lambda=1$ とする）と断面積 A に働く力 S は

$$S = \nu kT (\lambda - 1/\lambda^2) A \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

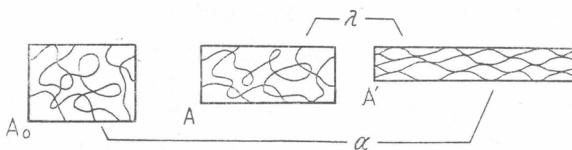
で与えられる(詳しくは網目の分岐度の係数がかかる)。ここに A は弾性変形前の断面積であって塑性変形を伴わないときは A は一定であるが塑性変形があると A も変る。一般に試料の断面積は塑性変形により A が変

り、さらに弾性変形によつても變る（これを A' とする）。試料の変形比 α は

で与えられる (A_0 は原試料の変形前の断面積)。 A は弾性変形により A より A' となる、このとき試料中の各鎖は弾性変形により λ 倍になっているから

$$A/A' = \lambda \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

となる(第1図)。



第1回

(1) (2) (3) より次の式も得られる。

$$S = \nu k T A_o (A/A_o) (\lambda - 1/\lambda)^2 \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$$= \nu k T \lambda (\lambda - 1/2 \lambda) / \alpha \dots \dots \dots \quad (5)$$

擬網目構造では ν , A 及び λ は時間, 温度, 外部仕事と共に変るが, 平衡状態では時間に関して一定となり温度, 外部仕事の函数となる。時間と平衡関係になっていないときは ν, A, λ, S は時間と共に変化し, これがレオロジーの問題となる。

II. 平衡状態における網目及び諸性質の変化

網目 レは次の如く変化すると考える。

$$d\nu/dt = k_a(N_a - \nu) - k_a' \nu \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

ここに N_o は 1 cc 中のセグメント数で $(N_o - \nu)$ は未結合セグメント数である。 k_o は 1 つの網目が毎秒結合する速さ, k_o' は離脱する速さであつて, 平衡では (6) 式はゼロとなり

となり、 k_o'/k_o は網目離脱反応の平衡恒数 (K とする) であって、

$$K \equiv k_o'/k = e^{-\Delta F'_{\text{0}}/RT} \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

となる。ここに $\Delta F'$ は網目離脱の自由エネルギー変化で離脱熱 ΔH (結合熱と符号のみ逆) と離脱のエントロピー変化 ΔS とで表わすと

となる。故に網目濃度 ν/N_0 は

$$\nu/N_o = 1/(1 + e^{-\Delta H/RT + \Delta S/R}) \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

高温では

$$\nu/N_0 \approx e^{\Delta H/RT - \Delta S/R} \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

(10) では ν/N_0 と温度の関係が第2図の如く逆S型となる。また弾性率 E は

$$E = \left[\frac{\partial(S/A)}{\partial\lambda} \right]_{\lambda \rightarrow 1} = 3\nu kT \quad \dots \dots \dots (12)$$

であるから E と ν/N_0 とは同様の温度変化を示し第2図と類似の曲線を与えることになる。次に緩和時間 τ は $1/k_B'$ で与えられる。こ

時間 τ は $1/k_0'$ で与えられる。こ

これは k_o' が 1 秒間に緩和する網目数であり $1/k_o'$ が 1 つの網目の緩和するに要する時間となるからである。故に τ は

ここに h はプランクの常数であり、 ΔF^* は網目緩和過程の活性化自由エネルギーで活性化エネルギー ΔH^* 、活性化エントロピー ΔS^* とすると

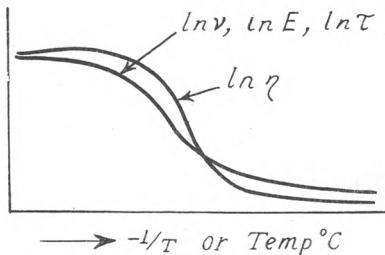
$$\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

となる。 ΔF^* は $\Delta F_0'$ とは正確には同じではないが網目離脱反応は一種の解離反応であって、このときは ΔF^* と $\Delta F_0'$ は大体等しい。故に τ と温度の関係も大体第2図と類似の関係となる。次に粘度 η であるが

$$\gamma/E = \tau \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

で与えられ

$$\eta = \nu kT/k_o' = \frac{N_0 kT e^{\Delta F^* / RT}}{1 + e^{-\Delta F^* / RT}} \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$



第2図

高温では

$$\eta = N_0 k T \exp \{ \Delta F^* + \Delta F \} / RT \quad \dots \dots \dots \quad (17)$$

η と温度の関係もやはり第2図の如くになる。⁽¹⁶⁾ 式は別に求めることができると²⁾ ここでは省略する。このように弾性、緩和時間、粘性等高分子の重要性質は温度と共に逆 S 型に変化するが、これは網目離脱のエネルギー $\Delta F'_0$ できまり、これは分子間力で大体与えられるから高分子の性質上分子間力が如何に重要なものであるかを知ることができよう。ポリ塩化ビニルが冬期硬化するのは低温では分子間力が増大し、あるいは網目量が増加して弾性、粘性が高まると考えると理解し易い。

III. レオロジー

レオロジーについては別に詳しく述べた²⁾ のでここでは簡単な方法を次に述べる。塑性変形のある場合は試料の伸び α と分子鎖の伸び λ とは一致せず、その関係は (2) (3) より

$$\lambda/\alpha = A/A_0 \quad \dots \dots \dots \quad (18)$$

で与えられる。ところが断面積 A は時間と共に変化し、これは (6) 式より考えて次の如くになる。

$$dA/dt = -k_0' A \quad \dots \dots \dots \quad (19)$$

故に (18), (19) より λ_0 , α_0 を $t=0$ の値とすると

$$\ln \lambda/\lambda_0 = \ln \alpha/\alpha_0 - k_0' t \quad \dots \dots \dots \quad (20)$$

または

$$d\lambda/dt = (\lambda/\alpha) (d\alpha/dt) - k_0' \lambda \quad \dots \dots \dots \quad (21)$$

となる。⁽²¹⁾ 式は既に坂井氏³⁾ により別の仮定より提出されているものに一致する。⁽²¹⁾ 及び (6) 式は簡単であるが実際は k_0' は温度のみの函数ではなく外部よりの力、歪で変るもので力、歪が大きいと k_0' も大きくなる。すなわち網目切断の活性化自由エネルギーは $\Delta F'_0$ ではなく力がかかるつていると結合セグメントが離脱後、得る弾性エントロピーだけ $\Delta F'_0$ は小さくなる。この量は鎖一箇当り $kT(\lambda^2 - 1)/2$ であり、セグメント 1 節当り $kT(\lambda^2 - 1)/2 n$ である。ここに n は鎖を構成しているセグメント数であ

って N_o/ν に等しい。故に (9) 式はストレス存在下では K を K_s として

$$K_s = \exp\{-\Delta F'_o/RT + (\lambda^2 - 1)/2n\} \quad \dots \dots \dots \quad (22)$$

となる。また $\lambda \gg 1$ では (4) (5) 式を考慮して次の如くに書くこともできる。

$$K_s = \exp\{-\Delta F'_o/RT + \nu s \alpha / 2A_o RT\} \quad \dots \dots \dots \quad (23)$$

$$= \exp\{-\Delta F'_o/RT + \nu (S/A')/RT\} \quad \dots \dots \dots \quad (24)$$

ここに ν はセグメントの分子容で N をアボガドロ数として

$$\nu = N/N_A \quad \dots \dots \dots \quad (25)$$

である。また速度恒数 k'_o はストレス下では k'_s として次の諸式で表わすことができる。

$$k'_s = (kT/h) \exp\{-\Delta F'_*/RT + (\lambda^2 - 1)/4n\} \quad \dots \dots \dots \quad (26)$$

$$= (kT/h) \exp\{-\Delta F'_*/RT + \nu (S/A_o) \alpha / 4RT\} \quad \dots \dots \dots \quad (27)$$

$$= (kT/h) \exp\{-\Delta F'_*/RT + \nu (S/A')/4RT\} \quad \dots \dots \dots \quad (28)$$

これらの関係を使った議論²²については、ここでは省略するが、例えれば粘度 η は

$$\eta = \nu kT/k'_s = (\nu kT/k'_o) e^{-(\lambda^2 - 1)/4n} \quad \dots \dots \dots \quad (29)$$

$$= (\nu kT/k'_o) e^{-\nu (S/A')/4RT} \quad \dots \dots \dots \quad (30)$$

の如くなる。(30) 式では η はストレス (S/A') と共に指數函数的に小さくなり Eyring の粘度式⁴³ と類似した結果を与える。

今 S/A' が小さいときは $k'_s \approx k'_o$ となり (21) 式を用いることができるが、 S/A' が大きくなると (21) 式の代りに

$$d\lambda/dt = (\lambda/\alpha) (d\alpha/dt) - k'_o e^{(\lambda^2 - 1)/4n} \lambda \quad \dots \dots \dots \quad (31)$$

を用いねばならぬ。

一定歪の場合の応力緩和は (21) 式で $\alpha = \alpha_o = \text{const}$ として (α_o は最初与えた歪)

$$S = \nu kTA\lambda = \nu kTA_o (A/A_o)^2 \alpha \quad \dots \dots \dots \quad (32)$$

$$\ln S/S_o = -2k'_o t \quad \dots \dots \dots \quad (33)$$

となる。ここに S_o は瞬間弾性力で ($t=0$ に当る)

$$S_0 = \nu k T A_0 \alpha_0 \quad (34)$$

である。(33)式は Maxwell 型の粘弾性式に一致する。 S が大きいときは(31)式を解かねばならぬが簡単のため次の如くにすることも可能である。

$$\ln S / S_0 = -2k_s' e^{\nu S_0 / RT A_0} t \quad (35)$$

または

$$\ln \ln (S_0 / S) = \ln 2k_s' + \ln t + \nu \alpha (S / A_0) / RT \quad (36)$$

(36)式で S の大きいときは $\ln \ln (S_0 / S)$ の変化は $\nu \alpha (S / A_0) / RT$ の変化に比べて小さく前者を恒数とすることも可能になる。そのときは S は $\ln t$ と共に直線的に下ることを意味し、Eyring⁴⁾の応力緩和の式

$$S = \alpha - b \ln t \quad (37)$$

に一致する。

次に荷重一定の場合のクリープは(32), (20)で $S = S_0 = \text{const}$ として

$$\alpha = (S_0 / \nu k T A_0) e^{2k_s' t} = \alpha_0 e^{2k_s' t} \quad (38)$$

但し $\alpha_0 = S_0 / \nu k T A_0$

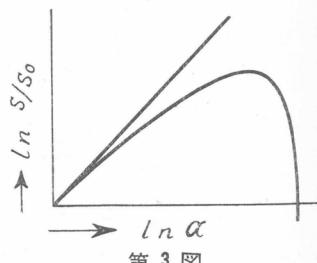
で与えられる。(38)式では α は t と共に加速的に増し、変形の遅延(strain retardation)はみられないで実際とは合わない。これは(38)式で ν が一定としているからで、実際は k_s' が S と共に変るときは必然的に平衡網目 ν も変るはずで、 ν がストレス下の平衡網目 ν_s まで小さくなつて近づいてゆくとすると、 $d\alpha/dt$ がある平衡値に近づくことが導かれる。このことは緩和時間の分布を考えることに当るが、ここでは省略する⁵⁾。

次に変形速度 $d\alpha/dt = \dot{\alpha}$ が一定の場合を考えると変形 α は

$$\alpha = \dot{\alpha} t + 1 \quad (39)$$

で与えられ α は時間と共に直線的に増すが、 S は次の如くになり α に対して最初増大し、ある極大をとおり再び減少してゆくことがわかる(第3図)。

$$S = \nu k T A_0 \alpha (A / A_0)^2$$



第3図

または

$$\ln(S/S_0) = \ln(\alpha - 1/\alpha^2) - 2k'_0(\alpha - 1)/\dot{\alpha} \quad (40)$$

(40) は α に対し極大をもち

$$d \ln S / d \ln \alpha = 1 - 2(k'_0 / \dot{\alpha}) \alpha = 1 - 2\alpha / \dot{\alpha} \tau \quad (41)$$

$\alpha < \dot{\alpha} \tau / 2$ では正

$\alpha = \dot{\alpha} \tau / 2$ ではゼロ $(S$ は極大)

$\alpha > \dot{\alpha} \tau / 2$ では負

となる。極大では

$$\alpha = \dot{\alpha} t + 1 = \dot{\alpha} \tau / 2$$

故に

$$t_{max} = \tau / 2 - 1 / \dot{\alpha} \quad (42)$$

$$\ln S_{max} / S_0 = \ln \dot{\alpha} \tau / 2 - 2k'_0 (\tau / 2 - 1 / \dot{\alpha}) \quad (43)$$

で与えられる。この S に極大を生ずることは次に述べる破壊に脆性破壊と塑性破壊を生ずることに関連して重要なことがらである。

レオロジーの詳細はここでは省略したが (32) を書き直すと

$$d \ln S / dt = d \ln \alpha / dt - 2k'_0$$

または

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{(S/\alpha)} - \frac{dS}{dt} + \frac{2S}{(1/k'_0)(S/\alpha)} \quad (44)$$

となり $S/\alpha = E$ とおくと

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{E} - \frac{dS}{dt} + \frac{2S}{\eta} \quad (45)$$

となり一種の Maxwell 型の式となる。しかし (45) での $E = S/\alpha$ は実は Maxwell 式の如く一定の値ではなく α と共に変るし、また ν, k'_0 も S, α と共に変化するから k'_0 を用いねばならず、 η も一定ではなく真の Maxwell 式ではない。しかし S, α の小さい変化では Maxwell 式と同等とみてよいであろう。

IV. 凍結と第二次転移点

粘性流動は網目の脱離によりおこるが、その速度は

$$d\nu/dt = -k_o' \nu \quad (46)$$

にて示される。ところが微少時間 Δt の網目変化率 $\Delta\nu/\nu$ を小さくしてゆくと、観測の精度 b に近づいてゆき、これが b 以下になると網目の変化によっておこる弾性、粘性、比重、屈折率等の物理変化は観測の精度以下になり変化が観測できなくなる。この限界は

$$\Delta\nu/\nu = k_o' \Delta t = b \quad (47)$$

で与えられる。 $(b$ は前報告²² では 1 としたが、これらの物理的諸量の観測精度より考えて大体 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ の値である。例えれば比重では小数以下 5 位、屈折率も小数以下 5 位ぐらいである)。故に

$$k_o' \Delta t < b \quad (48)$$

になると Δt の観測時間中には変化は観測識別できぬこととなる。ところが k_o' は温度の指數函数として変化し低温では急激に減少し、 Δt が 1~1000 秒ぐらいの通常の観測時間でも (48) 式を満足する状態になり得る。この状態がガラス状であって、高分子は観測時間中事実上流動に基く比重、屈折率、粘性、弾性率の変化は認められず、セグメントの振動による小さい温度変化しか示さなくなる。この限界 $k_o' \Delta t = b$ が第二次転移点に当るわけで、この意味では眞の相変化ではなく速度過程の問題である。

$$k_o' \Delta t = b \quad \text{または} \quad \Delta t = b \tau \quad (49)$$

にて k_o' は (13) 式より与えられ (49) 式は次の如くにかける。

$$\Delta H_* / RT = \Delta S_* / R - \ln \Delta t + \ln b + \ln (kT/h) \quad (50)$$

(50) 式で右辺は Δt で変るが ΔH_* , ΔS_* が大きいと Δt による変化は対数のため割合小さく狭い観測時間の変化では一定とみなせるから

$$\Delta H_* / RTg = \Delta S_* / R + \text{const} \quad (51)$$

とかける。(51) は第二次転移点 Tg を示す関係式であって、融点の式

$$\Delta H_m / RT_m = \Delta S_m / T \quad (52)$$

とよく似ている。 ΔH_m , ΔS_m は融解熱及びエントロピーである。

(51) 式で ΔH_* , ΔS_* は凍結現象の速度の活性化エネルギーであるが、前述のように

$$\Delta H_* \approx \Delta H$$

$$\Delta S_* \approx \Delta S$$

であるから ΔH , ΔS を算出すると T_g の分子量, 可塑剤その他のによる変化を知ることができる。この ΔH は分子間力による凝集力に比例するもので融解熱 ΔH_m ともほぼ等しいと考えられる。 $\Delta S_* \approx \Delta S$ は凍結エントロピーで融解エントロピー ΔS_m とは必ずしも一致しない。何故なら結晶の融解では配列のエントロピー変化があるが、ガラスの融解では配列の変化ではなく自由体積の変化を伴うのみである。故に

$$\Delta S_m = \Delta S + \Delta S_c \quad (53)$$

となる。 ΔS_c は配列のエントロピーである。詳細は別に述べたので²² 省略するが以上の考えより第二次転移点の分子量, 架橋による変化は ΔS が分子端, 架橋部分が配位数が小さいとして求めることができる。分子端, 分子内, 架橋部分の配位数をそれぞれ Z_1 , Z_2 , Z_3 とすると凍結エントロピーはそれに比例する。また分子端のモル濃度は重合度を P とすると $2/P$ であるから

$$\Delta S = (Z_1 \Delta S_o) (2/P) + (Z_2 \Delta S_o) / (1 - 2/P) \quad (54)$$

となる。但し ΔS_o は一配位数当たりの凍結エントロピーである。これを (52) に入れて重合度 P と T_g の関係を示すと

$$1/T_g = 1/T_o' + a/P \quad (55)$$

の形となり T_g は P と共に上昇し, ある値に近づく (a は恒数)。

これは Überreiter-Kannig⁶³ の式である。また架橋分子ではそのモル濃度を C とすると

$$\Delta S = (Z_2 \Delta S) (1 - C) + (Z_3 \Delta S) C$$

となり

$$1/T_g = 1/T_o' - a'c \quad (56)$$

となり T_g は C と共にやはり増してゆく (T_o' は直鎖ポリマーの転移温度, a' は恒数である)。

次に可塑剤の場合は ΔS は余り変わらず主として ΔH が溶媒和熱のため

変化する。これは ΔH_1 , ΔH_2 を溶媒及び高分子の凝集熱, v_1 , v_2 を各々の容積分率とすると

$$\Delta H = v_1 \Delta H_1 + v_2 \Delta H_2 - K v_1 v_2 \quad (57)$$

とかける。ここに K は溶媒、高分子間の相互作用による溶媒和熱の影響を示す。(57) 式より

$$T = v_1 T_1 + v_2 T_2 - K' v_1 v_2 \quad (58)$$

の如く表わすことができるがこの式は植松、平井⁷⁾ らにより提案されたものに相当する。ここに T_1 , T_2 は溶剤及び高分子のみの転移点である。つまり可塑剤はその可塑剤と高分子の間の分子間力により溶媒和し転移点を下げガラス化を防ぎ高分子を軟化するといえる。

V. 高分子の破壊

最後に高分子の破壊と曳糸性の問題をのべる。高分子の破壊には二つの型がある、一つは脆性破壊といわれ高速変形や低温で現われ引張り方向に直角な断面で切れる(第4図)。他は塑性破壊で高分子が伸び細くなり糸が抜ける如く切れて了う場合である。

後者の場合糸を引くときと糸をあまり引かないときとある。まず脆性破壊であるが、これは鎖状分子の主鎖の切断と考える。このとき弾性変形をのぞいた試料の断面を A とすると破壊力 S_b は

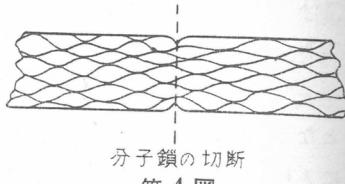
$$S_b = \nu' f_b A \quad (59)$$

となる。ここに ν' は断面 1cm^2 当りの鎖数であり、 f_b は鎖1本の主鎖の切断力である。 ν' は次の如くになる。弾性変形のない場合の網目間の距離は鎖員数 $n = N_o / \nu$ では $n^{1/2} D$ に等しい。但し D はセグメントの直径である。断面で1本の鎖の占める面積は $(n^{1/2} D)^2$ となり

$$\nu' = 1 / (n^{1/2} D)^2 = \nu D \quad (60)$$

故に (59) 式は

$$S_b = \nu D f_b A \quad (61)$$



第4図

Df_b の $1/2$ はエネルギーの単位をもつ分子の結合エネルギー F_b で C—C 結合では 100 Kcal/mole 位である。さて切断時の弾性張力を S とすると $S=S_b$ のとき弾性力 S と結合の破壊力 S_b とが均合い、ここで主鎖の切断がおこる。 S を

$$S = \nu k T A \lambda_b \quad (1)$$

とすると λ_b が求められ (λ_b は破壊時の伸び)

$$\lambda_b = Df_b / kT = F_b / 2kT \quad (62)$$

が切断条件を与える。しかし切断時 λ は大きくゴム状弾性は一般に (1) と異り、さらに大きいことが指摘される。例えばゴムでは S は λ に比例せず λ_b の大きい所では $S-\lambda$ の関係は逆 S 型となり $\lambda^n \cdot (n>1)$ の形に変化する (このことは鎖長の有限値を考えて理論的に得られる)。故に (62) 式は次の如くになる。

$$\lambda_b = (F_b / 2kT)^{1/n} \quad (63)$$

実際 $F_b=100$ Kcal/mole, $NkT=0.6$ Kcal/mole とすると (62) 式では $\lambda_b=100$ 位となり大きすぎ、(63) 式では $n=2$ では $\lambda_b=10$ 位、 $n=3$ では $\lambda_b=5$ 位となり大体合理的となる。

一定荷重下の破壊時間：

$$S = \nu k T A \lambda \quad (1)$$

にて $S=S_o=\text{一定}$ では

$$\ln \lambda / \lambda_o = k_s' t$$

ここで $\lambda=\lambda_b=\text{一定}$, $\lambda_o=S_o/\nu k T A_o$ とすると

$$\ln \lambda_b - \ln S_o / \nu k T A_o = k_s' t \quad (64)$$

となり切断時間 t は荷重 S_o が大きくなると小さくなる。 k_s' が S, λ で変化することを考えると、この関係はさらに複雑になるが詳細は別に記すことにする。

一定変形速度下の破壊；

(20) 式にて $\lambda=\lambda_b$ のとき切断がおこるとすると

$$\ln \lambda_b = \ln \alpha_b - k_s' (\alpha_b - 1) / \dot{\alpha} \quad (65) \quad \text{または} \quad \alpha_b = \lambda_b e^{\exp\{(\alpha_b - 1) / \dot{\alpha} \tau\}} \quad (65')$$

または $\ln \lambda_b = \ln(\dot{\alpha}t_b + 1) - k_s't_b$ (66) または $t_b = (\lambda_b e^{k_s' t_b} / \tau - 1) / \dot{\alpha}$ (66')

(65) 式は切断長 α_b と $\dot{\alpha}$ の関係を, (66) 式は切断時間 t_b と $\dot{\alpha}$ の関係を与える。 (66) 式より

$$d\dot{\alpha}/dt_b = \frac{1}{t_b^2} [\lambda_b e^{k_s' t_b} (k_s' t_b - 1) + 1] \quad (67)$$

となり

$$k_s' t_b > 1 - 1/\lambda_b e \text{ なら } d\dot{\alpha}/dt_b > 0 \text{ かつ } \dot{\alpha} t_b = \lambda_b \{ \exp(k_s' t_b) - 1 \} \gg 1$$

$$k_s' t_b < 1 - 1/\lambda_b e \text{ なら } d\dot{\alpha}/dt_b < 0 \text{ かつ } \dot{\alpha} t_b \approx \lambda_b - 1$$

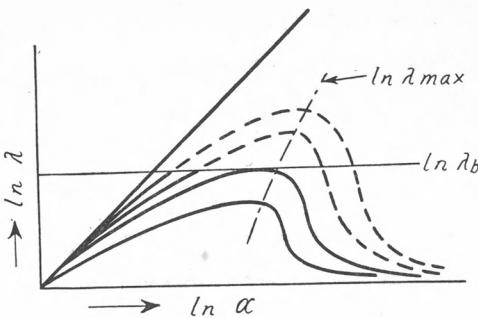
となり前者では切断時間は $\dot{\alpha}$ と共に増し, 切断長 $\alpha_b = \dot{\alpha}t_b + 1$ は大きくなる。後者では切断時間は $\dot{\alpha}$ と共に逆に減じ, また切断長 α_b は大体 λ_b 位の大きさである。前者の $k_s' t_b > 1 - 1/\lambda_b e \approx 1$ は丁度塑性流動の可能な条件に当り塑性破壊になる。また後者の $k_s' t_b < 1 - 1/\lambda_b e$ はガラス状態に当り脆性破壊を示す。 $k_s' t_b = 1 - 1/\lambda_b e \approx 1$ は丁度一種の凍結状態であって, ここで脆性切断をおこす極限を与える。また破壊張力 S_b 及び破壊エネルギー W_b は次の如くに計算される。

$$S_b = (\nu k T A_o \lambda_b) \exp(-k_s' t_b) \quad (68)$$

$$\begin{aligned} W_b &= \int_1^\infty S d\alpha = \dot{\alpha} \nu k T A_o \int_0^{t_b} \lambda e^{-t/\tau} dt \\ &= \dot{\alpha} \nu k T A_o \int_0^{t_b} (\dot{\alpha} t + 1) e^{-2t/\tau} dt \\ &= \dot{\alpha} \nu k T A_o \{ [-\dot{\alpha} (\tau/2)^2 e^{-2t/\tau} (2t_b/\tau + 1) \\ &\quad + (\tau/2) e^{-2t_b/\tau}] - [\dot{\alpha} (\tau/2)^2 - (\tau/2)] \} \end{aligned} \quad (69)$$

α_b , t_b , S_b , 及び W_b は以上の如く与えられるが, この状態を知るため, さらに次の如くにする。 λ と α の関係は (65) 式で与えられ, これは第5図の如くなるが, ここで $\lambda = \lambda_b$ の所が脆性破壊を示す。ところが λ は α に対して極大 λ_{max} を有し, $\lambda_{max} \geq \lambda_b$ が脆性破壊の条件で $\lambda_{max} \leq \lambda_b$ では脆性破壊がおこらぬ。 λ_{max} は

$$\frac{d \ln \lambda}{d \ln \alpha} = 1 - \alpha/\alpha\tau = 0$$



第 5 図

より求められる。 λ_{max} では

$$\dot{\alpha}_m \tau = \alpha_m = \dot{\alpha} t_m + 1 \quad (70)$$

またはこのときの t を t_m とすると

$$t_m = \tau - 1/\dot{\alpha}_m \quad (71)$$

となる。また

$$\alpha_m = \lambda_{max} \exp(t_m/\tau) \quad (72)$$

$$\lambda_{max} = (\dot{\alpha}\tau - 1) e^{-\exp\{-1/(1-\dot{\alpha}_m\tau)\}} \quad (73)$$

(70), (71), (72) 式より

$$\dot{\alpha}_m \tau = \lambda_{max} e^{1-\exp\{-1/(1-\dot{\alpha}_m\tau)\}} \quad (74)$$

脆性破壊の起る上限では $\lambda_{max} = \lambda_b$ とおけばよい。(74) 式にて $\dot{\alpha}_m \tau = \alpha_m$

は 1 より大きいから

$$\dot{\alpha}_m \tau \approx \lambda_b (1 - 1/\dot{\alpha}_m \tau)$$

として破壊がおこり始める限界の $\dot{\alpha}$ ($\dot{\alpha}_m$ とする) は

$$\dot{\alpha}_m \tau \approx \frac{\lambda_b}{2} (1 + \sqrt{1 - 4\lambda_b}) = \lambda_b' \quad (75)$$

となる。これを用いると破壊がおこりはじめる限界の α , t , S (これを

α_m , t_m , S_m とする) は

$$\alpha_m = \dot{\alpha}_m \tau = \lambda_b' \quad (\lambda_b' \text{ とする})$$

$$t_m = \tau - 1/\dot{\alpha}_m = \tau (1 - 1/\lambda_b') = \tau' \quad (\tau' \text{ とする})$$

$$S_m = \nu k T A_o \lambda_b e^{-t/\tau} = \nu k T A_o \lambda_b e^{-(1-1/\lambda_b')}$$

このようにして $\dot{\alpha}_m$ における α_m , t_m , S_m が求められる。また (65), (66), (68), (69) 式にて $\dot{\alpha}$ が著しく大きくなると

$$\alpha_b \rightarrow \lambda_b$$

$$t_b \rightarrow \infty$$

$$S_b \rightarrow \nu k T A_o \lambda_b$$

になることがわかる。この間の変化は (65) (66) (68) (69) の数値計算でわかるが簡単のため次の如くして想像できる。脆性破壊では α_b は余り大きくないから (66) 式の $\ln(1+\dot{\alpha}t_b)$ を展開して初項をとり

$$\begin{aligned}\ln \lambda_b &= \ln(1+\dot{\alpha}t_b) - k_s' t_b \\ &\cong (\dot{\alpha} - k_s') t_b \\ &= (\dot{\alpha} - 1/\tau) t_b\end{aligned}$$

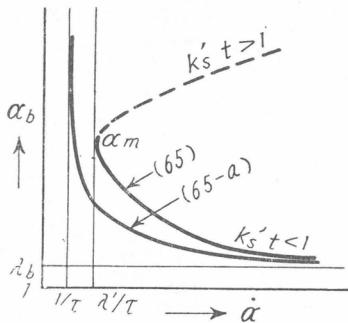
とする。これより

$$t_b = \frac{\ln \lambda_b}{\dot{\alpha} - 1/\tau} \quad (66-a)$$

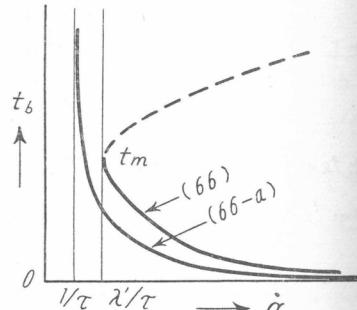
$$\alpha_b = \lambda_b e^{-t_b/\tau} = \lambda_b e^{-\ln \lambda_b / (\dot{\alpha} - 1/\tau)} \quad (65-a)$$

$$S_b = \nu k T A_o \lambda_b e^{-t_b/\tau} = S_o \lambda_b e^{-\ln \lambda_b / (\dot{\alpha} - 1/\tau)} \quad (68-a)$$

となり t_b , α_b は $\dot{\alpha}$ と共に減少, S_b は増大してゆくことがわかる。しかし、これらの式は $\dot{\alpha}_m$ が (75) 式の λ_b'/τ ではなく $1/\tau$ となる。 (65-a), (66-a), (68-a) はそれぞれ (65), (66), (68) 及び (69) の近似式であって、この関係は第6~8図に示した。(65), (66), (68), (69) では $\dot{\alpha}$



第6図



第7図

につき二つの値が出るが、点線の部分は第5図の点線の部分に当り脆性破壊では一方は無意味の曲線となる。点線の部分は $ks't > 1 - 1/\lambda_b e$ となり塑性流動に対応するからである。
 (65-a), (66-a), (68-a), ではかかる事はないが $\dot{\alpha}_m$ が $1/\tau$ となり、またその部分の値が $\alpha_m t_m$ は無限大になり S_m はゼロになる。その他の部分は大体近似式と類似の曲線となる。次に破壊エネルギー W_b は (69) で与えられるが簡単のため (66-a) を用い、また

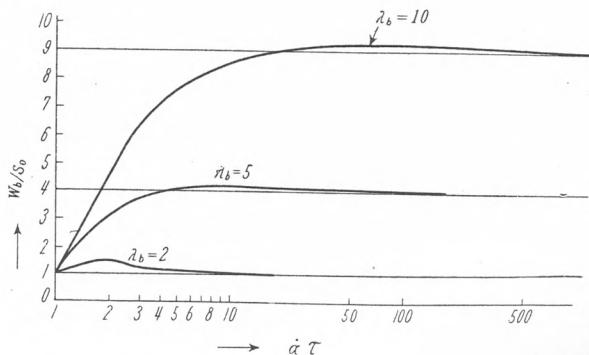
$$\ln \lambda = \ln(1 + \dot{\alpha}t) - t/\tau \approx t(\dot{\alpha} - 1/\tau)$$

として近似的に求めると

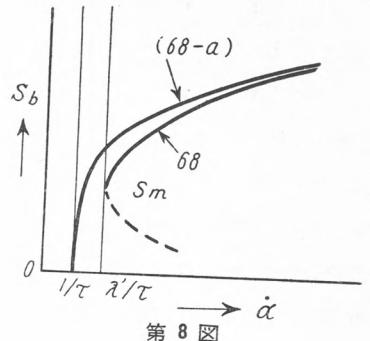
$$W_b = \dot{\alpha} \nu k T A_0 \int \lambda e^{-t/\tau} dt \\ = \frac{S_0}{1 - 2/\dot{\alpha}\tau} \left\{ \lambda_b^{\frac{1-2/\dot{\alpha}\tau}{1-1/\dot{\alpha}\tau}} - 1 \right\} \quad (69-a)$$

$(S_0 = \nu k T A_0)$

を得る。これは W_b と $\dot{\alpha}$ との関係式であるがその数値計算の結果は第9図の通りである。この式では



第9図



第8図

$$\begin{aligned}\lim_{\dot{\alpha}\tau \rightarrow 1} W_b/S_o &= 1 \\ \lim_{\dot{\alpha}\tau \rightarrow 2} W_b/S_o &= 2 \ln \lambda_b \\ \lim_{\dot{\alpha}\tau \rightarrow \infty} W_b/S_o &= \lambda_b - 1\end{aligned}$$

となり W_b/S_o が 1 より $\dot{\alpha}$ と共に増し $\lambda_b - 1$ に達する。数値計算の結果は第9図の如くで途中に極大をもつ曲線となる。この変化は伊東氏の纖維等の衝撃エネルギーの曲線に定性的に一致するが、(69-a) は近似式であるので正しい結果は (69) によらねばならない。Maxwell モデルの結果では W_b は $\dot{\alpha}$ と共に下り、平井氏は W_b が $\dot{\alpha}$ と共に上る場合として Voigt モデルに相当することを述べている⁸⁾。確かに Voigt モデルでは W_b は $\dot{\alpha}$ と共に増すが筆者の理論では Voigt モデルは次に述べる塑性破壊に当る。纖維やガラスの衝撃試験の条件が果して塑性破壊に相当するかどうかは未だ不明であるが、かかる可能性は少く基礎式の相異によるものではないかと思っている。なお伊東氏⁹⁾も指摘する如く緩和時間の分布を考えると、これが W_b と α の曲線に表われることは想像される。脆性破壊条件は $k_s'/t = 1$ であるが、これはガラス化の条件と平行であることを前に指摘した²⁾。すなわち高分子が温度の低下の他、急激な変形により一時的にガラス化し破壊するのであって緩和時間 τ (または $1/k's$) が分布しているとガラス化する機構が α に応じて次々とガラス化しあり破壊すると考えればよく、このときは W_b と α の関係にこの緩和時間のスペクトルが表われることになる。

VI. 塑性破壊と曳糸性

変形速度 $\dot{\alpha}$ が小さく $\dot{\alpha}\tau \leq \lambda_b$ では脆性破壊がおこらず試料は伸びるがこのとき糸をひくときとひかずに切れるときの二つの場合がある。平井氏¹⁰⁾は非高分子物質にてこの現象を考え表面張力と塑性流動の関係よりこれを論じた。筆者も熟考の結果やはり高分子の場合も一種の表面張力に相当するものが曳糸性を定める一つの因子であるとの結論に達した。しかし平井氏の結果では曳糸性を示し始める最低条件を求めただけで曳糸性を示す場合糸がどれだけ曳けるか、すなわち曳糸能はどれだけかという問題

には解決を未だ与えていないので、これもあわせて考えたい。

前述の如く $\dot{\alpha}\tau \leq \lambda_b$ では脆性破壊がおこらず糸状に伸びてゆく。このとき糸の抵抗力 S は次の弾性抵抗 S_E で均合うが

$$S_E = \nu k T A \lambda \quad (76)$$

糸が細くなり S_E が小さくなると糸の外周の表面張力 S_s もこれに参加し

$$S_{total} = S_E + S_s \quad (77)$$

となる。高分子の表面張力の意味は充分には明らかでないが分子鎖が配列した場合、外周の分子は擬網目等の割合が内部と多少異り、一種の表面張力が現われる。一般に S_E が S_c より大きく糸が伸びてゆくが外周が小さくなり S_c が S_E より大になると強い外皮が出来た状態となりこれをさらに引張ると表面が増加せずに糸が引張

られようとして第10図の如くくびれて切れる。このときは分子鎖が切れず外皮で包まれつつ抜け切って了うわけで脆性破壊でない。このような条件は

$$S_E = S_c \quad (78)$$

でおこるはずである。ところが S_c は

$$S_c = 2\pi r \sigma \lambda \quad (79)$$

で与えられ、 r は断面の半径で断面積 A で示すと

$$r = \sqrt{A'/\pi} = \sqrt{A/\lambda\pi} \quad (80)$$

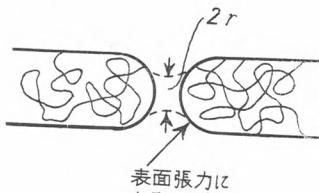
また σ は一種の表面張力である (σ は伸びと共に変ると思われるので $\sigma\lambda$ とした)。これより (70) は

$$\frac{1}{2} S_{total} = S = S_E = S_c = \frac{\pi (2\sigma)^2}{\nu k T} = \frac{4\pi\sigma^2}{E} \quad (81)$$

となり一定の張力 S で塑性破壊がおこる。すなわち (82) 式

$$\ln(S/S_o) = \ln \alpha - 2k_s'(\alpha - 1)/\dot{\alpha} \quad (82)$$

にて S が S_c の 2 倍になったとき曳糸性が失われる。このときの糸長は α に比例し α は



第 10 図

$$\alpha = \left(\frac{4\pi\sigma^2}{ES_o} \right) e^{-k_s' \alpha / \dot{\alpha}} \quad (83)$$

$$\text{または } \alpha / \dot{\alpha} \tau = \ln E / 4\pi\sigma^2 + \ln \alpha \quad (84)$$

で与えられる。ところが塑性流動では $\alpha \gg 1$ であって、このときは α に対して $\ln \alpha$ の変化は無視でき、 $\ln \alpha$ はほぼ恒数として定性的に論議できる。

$$\therefore \alpha = \dot{\alpha} \tau \{ \ln E / 4\pi\sigma^2 + \text{const} \} \quad (85)$$

この α は一種の曳糸能力を示すものであって、 τ すなわち η/E の大きいほど大になる。しかし、 E に対して α の適当な値があり、結局 E がかなり大きく η も大きいことが条件となる。このことは

$$E = N_o \exp (\Delta F / RT)$$

$$\tau = (h/kT) \exp (\Delta F^*/RT)$$

より分子間力 $\Delta F \approx \Delta F^*$ の大きいことが曳糸性を決定する因子であることを示している。 ΔF は

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

であって、凝集エネルギー ΔH 大きく、 ΔS が小さいことを要求する。 ΔS は分子量と共に (54) に従い減少するから分子量の大きい方が曳糸性が大きい。しかし ΔF が余り大きいと λ_{max} が λ_b より大になり前章の脆性破壊を起し易い欠点がある。

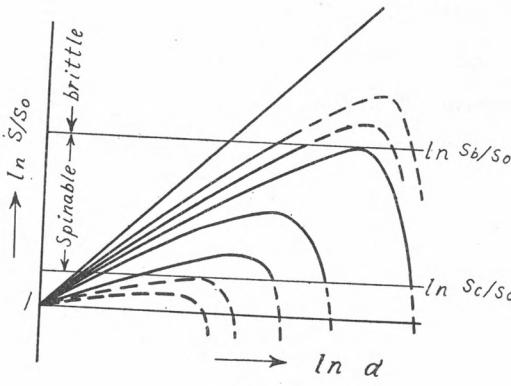
次に曳糸性を示す最低条件を調べてみよう。曳糸性は $S = S_c$ でおこるから $\ln S$ と $\ln \alpha$ の式 (82) で $S = S_c$ の交点 $\ln \alpha$ で与えられる。ところが (82) 式の S は α に対して極大をもち

$$d \ln S / d \ln \alpha = 1 - \alpha / \dot{\alpha} \tau = 0$$

$$\dot{\alpha}_{max} = \alpha \tau \quad (86)$$

$$\therefore \ln S_{max} / S_o = \ln \dot{\alpha} \tau - k_s' \frac{\alpha - 1}{\dot{\alpha}} = \ln \dot{\alpha} \tau - \frac{\dot{\alpha} \tau}{\dot{\alpha} \tau} = \ln \dot{\alpha} \tau - 1 \quad (87)$$

で与えられる S_{max} が、曳糸性が破れる条件 $S = S_c$ よりも大きくなれば、交点ができず曳糸性が全然表われないことになる。第11図は (82) の曲線で S_{max} が S_c より大きいときはある長さまでのびると脆性破壊をし、 S_{max} が S_c より小さい所では全然曳糸性を示さず、 $S_b > S > S_c$ の範囲



第 11 図

が曳糸性を示す。しかし、この範囲でもある長さまで曳糸されると曳糸性が破れ、この α が曳糸能を示す (α は (83) で与えられる)。(86) にて曳糸可能のためには

$$S_{max} \leq S_c \quad (87)$$

を入れて

$$\ln S_c/S_0 = \ln \dot{\alpha}_m \tau - 1$$

さらに S_c に (81) を入れ、また $S_0 = \nu k T A_o$ を入れると

$$\dot{\alpha}_m' \tau = \frac{4 \pi \sigma^2}{E^2 A_o e} \quad (88)$$

となり $\dot{\alpha}_m$ は τ に逆比例する。すなわち $\dot{\alpha}_m'$ が $4\pi\sigma^2/E^2eA_b$ より小さいと S_{max} が S_c に達せず全然糸がひけない。(88) は曳糸に必要な最低曳糸速度である。また $\dot{\alpha}$ が余り大きくなると (65) 式より $\dot{\alpha}_m \tau = \lambda_b$ で脆性破壊をおこす、故に

$$\lambda_b / \tau \dot{\alpha} > 4\pi\sigma^2 / E^2 A_o e \quad (89)$$

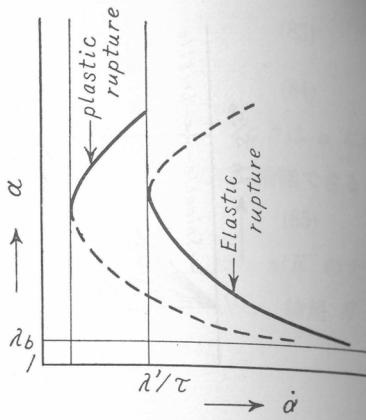
が曳糸可能な速度を与える。この関係を第12図に示した。

曳糸性を (82) 式で論じたが、このとき簡単のため網目の移動速度恒数 k'_o を一定とした。実際はこれが (26) 式により変化する。すなわち構造粘性を示して力が大になると粘度が低下する。この関係を細かく調べるのは困難であるが粘性が力と共に低下する場合は (82) 式で k'_o が力 S と共に大

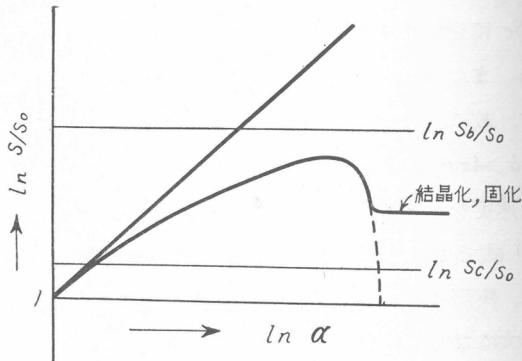
になるわけで、このことは第11図にて $\ln S$ と $\ln \alpha$ の曲線で、極大より右側の曲線が構造粘性の大きいときは急激に低下して曲線が立ってくることを意味する。その結果、構造粘度指数 $d \ln \eta / d \ln S$ の大きいほど曲線が立ち、 $\ln S_c$ との交点では $\ln \alpha$ が小さくなり、すなわち曳糸長が短くなることを意味する。

すなわち第10図で試料が陥れだと、その部分のストレスが大になり、さらにその部分の粘性が小になり、ますます塑性変形してゆき急激に切れることになる。この意味からいうと構造粘性の大きいものは曳糸性が悪いことになるが、これは稻垣氏¹¹⁾により指摘された事実に当る。

なお以上の議論では試料の温度、濃度等すべて変化しないとしたが、実際の湿式紡糸や乾式紡糸では糸がノズルを出てから凝固、蒸発により固化するから第11図の $\ln S$ は $\ln \alpha$ と共に逆に再び増加して塑性切断をしない



第 12 図



第 13 図

(第13図)。また延伸により結晶化をおこすと同様に $\ln S$ は再び増加し細くなつた所がきれず、逆に太い所が塑性流動をおこし、糸が一様に伸びてゆく。これが低温延伸 Cold drawing であつて、この理論はむつかしいが定性的には第13図より理解できよう。

あとがき

以上この論文で分子間力が結晶以外でも高分子の性質に如何に重要であるかの要点をのべたつもりで詳細は原報を参照していただきたい。なお、この論文は化纖研究所講演発表会でのべたが、その後かなり訂正を行つた。ことに曳糸性については堀尾教授の御忠告をもとにして再考したもので講演内容とは異つてゐる処があるが、おゆるし願いたい。御批評を賜つた桜田教授、堀尾教授に深謝したい。

(1955年12月)

文献

- 1) H. Mark; Ind. Eng. Chem., 34, 449; 1343 (1942).
- 2) 古川; J. Polymer Sci., 15, 193 (1955); 高分子, 4, 419; 475 (1955)
- 3) 坂井; 高分子物質, 共立社版,
- 4) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring; The theory of rate processes, McGraw-Hill, N. Y. 1954, p. 500.
- 5) 古川; 材料試験, 2月号 (1956) に印刷予定。
- 6) K. Überreiter, G. Kanig; J. Colloid Sci., 7, 569 (1952)
- 7) 植松; 化学, 9, 446 (1954); 平井; レオロジー討論会, 1953年11月
- 8) 平井西夫; レオロジー討論会, 昭和30年6月 (東京)
- 9) 伊東; 高分子, 3, 5; 29 (1954)
- 10) 平井; 日化., 75, 1019; 1022; 1024 (1954); 531 (1955)
- 11) 稲垣; レオロジー討論会 (1953, 東京)



— 歐米の学会に出席して —

京都大学工学部纖維化学教室 岡 村 誠 三

1955年6月10日に出発して9月24日に帰着した 約3ヶ月半の海外出張報告であるが、別に印刷になった部分もあるので、ここでは重複をさけたいと思う。従って国際高分子化学シムポジウムの様子は、高分子，5, 27-32 (1956)，の“高分子の研究を訪ねて”に、またプラッセル纖維展の模様は、纖維機械学会誌，8, 第8号 (1955) に譲ることにした。

1) 第14回純正及び応用化学国際会議：International Union of Pure and Applied Chemistry いわゆる IUPAC 主催の下に開かれた第14回の化学会であるが、今度は Zürich 大学の Prof. P. Karrer が President となって開かれた関係上 International Congress of Pure and Applied Chemistry (Covering Organic Chemistry) という括弧内の註が入っていた。会期は7月21日から27日までの1週間であるが、わざわざ中央に日曜日をはさんで、この日は全日ピクニックで Luzern 湖に舟遊びするという仕組であった。スイスで行われた化学会にふさわしく、Sandoz AG の専務 Prof. A. Stoll (スイス化学会々長) や F. Hoffmann-La Roche & Co, A. G. ; Ciba AG. の幹部が会の役員に名前をつらね、また J. R. Geigy AG., Nestle Alimentana AG., Verband Schweiz Lack-und Farbenfabrikanten 等が Sponsor となっていた。研究発表は総数約600件 (参加国32ヶ国) でこれを5項目に分けて10分から20分の講演及び討論となつた。
a. 分子構造、立体化学及び反応機構
b. アミノ酸、ペプチド、蛋白、アルカロイド、及び炭水化物
c. 芳香族、脂肪族及び環式化合物にテルペン及びステロイドを含むもの
d. 染料、高分子及び有機合成物
e. 生化学及び医化学と分析化学。別に Zürich 市の美しい Kongresshaus で次の5つの記念講演があった。
1. Prof. V. du Vigneaud (Cornell Univ. New York) “Oxytocin, the Principal Oxytocic Hormone of the Posterior Pituitary Gland; Isolation, Structure and Synthesis”
2. Prof. C. Dufraisse (Collège de France, Paris) “La Photoxydation”
3. Prof. N. A. Nesmeyanow (Academie des Sciences Moscou) “Zweifache Reaktionsfähigkeit und Tautomerie”
4. Prof. C. K. Ingold (Univ. College of London) “Developments in the Theory of Steric Hindrance”
5. Prof. K. Alder (Univ. Köln) “Neuere Entwicklung der Dien-Synthese”，また研究発表と平行して次の9つの特別講演があった。
A) Theoretical and Physical Chemistry として
1. Prof. D. H. R. Barton (Birkbeck College, London) Conformational Analysis
2. Prof. S. Winstein (Univ. of California, Los Angeles) Carbonium Ion
B) Natural Products として
3.

Prof. E. Erdtman (Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm) Conifers の Heartwood 成分 4. Prof. C. Fromageot (Univ. de Paris) 蛋白 5. Prof. P. Pratesi (Univ. di Pavia) 合成薬品原料としての天然物 6. Prof. R. B. Woodward (Harvard Univ. Cambridge, Mass.) ストリキニンの全合成 C) Synthetic, Industrial a. Analytical Organic Chemistry として 7. Prof. L. G. S. Brooker (Kodak Research Lab. Rochester) 写真増感色素 8. Prof. T. R. Seshadri (Delhi Univ. Delhi) 生合成の経路 9. Prof. K. Ziegler (Max-Planck Inst. für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) 有機化学におけるアルミニューム, なお工場見学として化学工業の Ciba, Geigy, Hoffmann-La Roche 及び Sandoz が, 時計工場として International Watch Co. (Schaffhausen), 染工場として Heberlein & Co. AG. (Wattwil) 紡機の J. J. Rieter & Co. Ltd. (Winterthur) 等が用意されていた。

高分子関係の研究発表は Group H. に入れられていて次のようなものが目をひいた。

1. イソシアネートによる合成樹脂の製造 (R. Signer 及び H. Brandenberger, Bern 大学)
2. 線状ポリマーへの極性化合物の吸着 (A. M. Liquori etc, Rome 大学)
3. 低重合率ポリスチレンの分子量分布 (G. M. Guzmán, Madrid 大学)
4. 高分子混合系の透電的性質 (F. H. Müller, Marburg 大学)
5. 主鎖に不齊炭素をもつ結晶性炭化水素の合成と構造 (G. Mazanti, P. Pino, G. Natta, Milano ポリテク)
6. トリメチレンオキサイドのカチオン重合 (J. B. Rose, I. C. I. Welwyn Garden)
7. 共重合における連鎖移動 (K. Vesely, チェコ Brno)
8. カプロラクタムの迅速重合 (O. Wichterle 及び J. Sebenda, チェコ Prag)
9. グリコールメタクリレートの水溶液重合 (D. Lim, チェコ Prag 大学)。また化学会の間に 21, 22 及び 23 日の午後各 3 hrs. 宛高分子化学委員会があり 1. 粘度の定義と単位制定の件 2. 結晶性ビニルポリマーの名称の件 3. 1956 年度イスラエルで行われる高分子化学シムポジウムの打合せがあった。出席者は H. Staudinger, H. Mark, O. Kratky, G. Smets, G. Gee, G. Champetier, A. Katchalsky, W. Kuhn, R. Signer, G. Natta, S. R. Palit 及び O. Ellefsen 等約 15 名ばかりであった。化学会への日本からの登録出席者は後藤, 水島, 落合, 服部 4 先生に武田, 平田, 石村 3 博士と計 8 人であるに対し全登録出席者約 2,000 名で出席国 32ヶ国で割ると, わが国は平均よりはるかに下回る淋しさである。

27 日夜には纖維素分析委員会が Zürich 湖に面した喫茶店で informal に開かれ H. G. Higgins (Australia), H. Iwanow (E. Germany) O. Ellefsen (Norway) H. W. Gierts (Sweden) M. Ratishausen (Swisse) の 6 人が集った。28 及び 29 両日の高分子化学シムポジウムでは Prof. H. Mark の新しい結合をもった高分子一ブロック及びグラフト重合, Prof. G. V. Schulz の分子量測定の進歩, Prof. G. Natta のアイソタクチック・ポリマーその他 7 つの講演があった。

- 2) 第 128 回アメリカ化学年会: ミネアポリス市のミネソタ大学で 9 月 11 日から

16日まで行われた化学会年会に出席した。この会で宍戸圭一教授が研究発表の講演を行われた。全部で 21 の部会に分かれ約 500 の発表が約 2,300 名の聴講者を集めて行われたわけである。1 件約 20 分位で討論に半分程度の時間が費されていた。既にわかったわけである。1. KOH による JACS に掲載されたものも多いが特に目についた報告を掲げておく。
1. KOH によるプロピレンオキサイドの重合 (C. C. Price)
2. N, N-ジアルキルアリルアミン塩によるメタクリル酸メチルの重合 (S. Ellis)
3. アルキルアクリレート及び α -アルキルアクリロニトリルの合成と重合 (W. J. Bailey)
4. ブタジエンのアルフィン重合におけるアルコオキサイドの作用 (A. A. Morton)
5. 酸化・還元ポリマー；ポリマーにおけるオロアルキルアクリルアマイトの作用 (C. O. Overberger)
6. N-1, 1-ジヒドロフルオロアルキルアクリルアマイトのポリマー及びコポリマー (F. W. Knobloch)
7. オロアルキルアクリルアマイトのポリマー及びコポリマー (F. D. Greene)
8. α -メチルスモノメリックなフタロイル・パーオキサイド (F. R. Marchen)
9. メタクリル酸エステル等の反応性二重結合をもつ化合物の酸化 (F. R. Marchen)
10. 液態炭化水素の酸化速度、フリーラジカルの反応に及ぼす極効果 (G. A. Russell)
11. アゾ化合物 XVII 報；モデルポリスチレンラジカルによる水素引ぬき反応 (A. L. Williams)
12. 赤血球細胞への C-14 デキストランの吸収の停止反応 (C. C. Overberger)
13. 硝酸纖維素膜へのデキストランの吸収における濃度、分子量、(S. Rothman)
14. 非水系における酢酸纖維素への染料の吸収溶媒力の影響 (S. G. Weissberg)
15. ポリマーを含む多成分系の相平衡 (R. L. Scott)
16. ポリスチレン中の有機蒸気の透過に対する二次転位点の影響 (R. A. Long.)
17. 水溶性ポリマーによる水蒸気の吸収 (D. B. Fordyce)
18. 均一粒子径のエマルジョンの生成 (T. Afrey, Jr.)
19. ラテックス粒子の比重と屈折率 (T. L. Pugh)
20. 棒状粒子溶液の相平衡 (P. J. Flory)
21. 不均一ポリマー系の機械的性質 (R. Buchdahl)
22. ポリスチレン溶液の軟 X 線崩壊 (C. C. Price)
23. 配向したポリエチレン架橋物の光学的性質 (R. S. Stein)
24. 加速電子線で照射したポリメタクリル酸メチル及びポリスチレンの光散乱と粘度 (A. R. Schultz)
24. 超細纖維の紡糸 (Van A. Wente)
25. 耐熱性メチルスチレンポリマー (J. A. Melchore)
26. 稀薄溶液におけるアクリル酸メチルの重合機構 (T. G. Fox)
27. カルボキシル基をもつポリマーの見かけの解離恒数と架橋化度の関係 (S. Fischer)
28. スチレン- α -メタクリル酸共重合物の溶液の性質 (H. Morawetz)
29. ポリマーが機械的に崩壊する二、三の事実 (A. B. Bestul)
30. アルフィン、ポリイソプレンの溶液粘度 (M. A. Golub.)
31. 準フレキシブル、ポリマーの統計熱力学 (P. T. Flory)
32. デキストランの良及び貧溶剤中の粘度 (R. Simha)
33. ポリアムホライトの理論 (A. Katchalsky)
34. 耐熱性エポキシ樹脂 (S. J. Nelson), このような題目を見てもその盛大な様子がうかがえるようである。工場見学としては自動車工場 (フォード)、冶金 (Minnesota Mining Co.)、製紙工場 (Walborg Paper Products Co.) 等が

用意されていた。

3) 研究所見学：工場の研究所も加えて 30ヶ所ばかり歩いたので 6つの国別に、話をした人の名前と研究内容の代表的なものを挙げて見る， A. オランダ：(1) Amsterdam (Rubber Latex a. Powder Research.) Director の A. W. Wildeboer 氏から Latex 及びゴム粉末の道路補装への応用を見せて貰う。(2) Zaandam (Meypro Ltd.) 地中海に出来るカロブ樹からとれる Locust bean Gum を織物の糊や製紙の増粘剤に使う研究を専務の D. R. Rusch 氏から聞き工場見学もし、またスイスの同系統の会社へ紹介しておいて貰う。(3) Delft (Rubber Stichting, T. N. O.) オランダ国立研究所の 1つであって Director Dr. G. M. Kraay から a) 天然ゴムヘアニリン・ホルマリン樹脂をグラフトさせる研究 b) 塩酸ゴムの糸 c) 天然ゴム・ラテックスの粒子径による分別研究を見せて貰う。(4) Delft (Plastics Research Institute T. N. O.) Dr. J. Kraagenbrink 及び Dr. F. Beek からポリ蟻酸ビニルの仕事の説明を聞く。 a) 蟻酸ビニルのハイポ・過硫酸ソーダ系レドックス乳化重合 b) アンモニアによる室温酸化、この方法で得られるポリビニルアルコールのコスト約 2 Guilders/Kg (約 190 円) c) $\bar{P}_A = 1,200$ で湿式紡糸して強度約 5 g/den. が得られている。なおこの国の自慢のものとしてナイロン成型品、商品名 Akulon (Algemene Kunststijde Unie N. V., Arnhem) がある。 例えは紡機の sliding blocks として使用して a) 耐摩耗性 b) 騒音が少いこと c) 潤滑油が不要である点 d) 安価等の特徴が挙げられていた。 B. ベルギー：(5) Louvain (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Louvain) Prof. G. Smets の所へ纖維化学教室から留学生として林晃一郎君が行っている。有機化学的な立場から高分子化学が取扱われていて特にグラフト重合が重要視されている。古く G. Smets 氏と共に乳化重合の研究がある Dr. A. Conix に会い度いと思ったが既に Gevaert に就職した由で Smets 先生と一緒に Gevaert を訪問することとなった。(6) Antwerpen (Gevaert Photo-Producten N. V.) Dr. Peter A. Holen の案内で工場見学を終え研究部長 Dr. André van Dormael の説明で研究所を見学することが出来た。ポリビニルアルコールの研究も行われていた。(7) Bruxelles (第 2 回国際纖維展)、化学関係としては合成纖維等の帶電防止剤が盛んに説明されていた。(8) Tubize (Bruxelles 郊外, FABELTA N. V.) 先日、日本へも來訪されたこの会社の Directeur Technique の Dr. Mockel と Bruxelles 本社でオーロン系合成纖維について話し合い、Tubize 工場へは研究部長の Dr. Ghosez が案内され特にビスコースの連続製造等を詳しく見学出来た。また Dr. Mommaerts からポリアクリルニトリルの製造から糸までの中间試験工場の説明をうけた。 C. ドイツ：(9) Leverkusen (Farbenfabriken Bayer AG. und Agfa AG.) Dr. Albert Meyer の案内で工場見学、また Agfa の方は概要の説明を受けた。(10) Köln (Institut für Physikalische Chemie u. Kolloid Chemie der Universität Köln.) 乳化重合で古くから研究のあ

る Prof. R. Wintgen を訪ねたが既に引退後であり研究のお話をお宅でうかがうに止まった。先生の弟子の Dr. K. Neveling を紹介して貰う。(11) Dusseldorf (Jagenberg-Werke AG.) ポリ塩化ビニリデン・ラテックス加工紙その他の加工紙工場を見学しポリエチレン加工紙との得失について話した。Dr. Neveling の話ではドイツではポリ塩化ビニリデン加工紙が広く用いられている由であった。(12) Bonn (Chemische Institut der Universität Bonn.) Prof. M. v. Stackelberg から電気泳動について最近の研究結果の話を聞く。(13) Mainz (Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz) ここには Prof. G. V. Schulz と Prof. W. Kern とがおり立派な研究室も新築中できわめて活潑である。Prof. Schulz の部屋で紅茶を頂きながら Chain transfer 機構の話を伺う。Marianne Marx 女史の纖維素の研究の話も大面白かった。(14) Frankfurt-Hoechst (Farbwerke Hoechst AG.) Dr. G. Bier の案内で酢酸ビニル関係の工場は詳しく見学出来た。研究所では Dr. L. Küchler からポリマーの分枝を直接適確に測定する方法の必要性を講義された。(15) München (Wackerchemie GMBH.) E. Schmidt 氏からポリビニルアルコール系合成纖維の研究状況を聞き多数の見本を見せて貰う。(16) Ludwigshafen (Badisch Anilin & Soda Fabrik AG.) Dr. W. Reppe からまず一般論を聞き半日 Reppe 研究所の見学を許された。中食の時 K. Hammel 氏と前年の日本來訪の時の話が出る。研究所の見学を許された。Dr. Hermann Staudinger はノーベル受賞者集会で Lindau 行かれ留守で Dr. Hans Krässig より aldehyd-diamin 反応の説明を聞き Staudinger 研究室の見学をする。D. スイス : (18) Basel (Sandoz AG.) Dr. Walter Wehrli の案内で主として染色研究室を中心にして見学する。(19) Weinfelden (Meypro Ltd.) Schaffhausen の近くにありオランダ Zaandam から連絡もあり研究室で製紙粘剤について日本のタモの話を聞く。President の Ernest Klarer 氏の説明を聞き Zürich まで送って貰う。この日は Klarer 氏令嬢の誕生日でダンス・パーティーを見せて貰う。(20) Zürich (Heinrich Wagner & Co.) 社長 H. Wagner 氏からスイスにおける合成樹脂塗料の状態を聞き、またスイス材料試験協会や E. T. H. の写真化学教室の紹介を貰った。(21) Fribourg (Laboratorium für Photographisch-Chemische Industrie) 所長の Dr. Hans Ammann-Brass よりゼラチンの比濁による格付けの話を聞きボリビニルアルコールの話をした。(22) Bern (Universität Bern) Prof. R. Signer が休暇中で助手の人から工業用連続分別装置の研究を見せて貰った。(23) Genève が休暇中で助手の人から原子力平和利用のための国連主催の第1回国際会議に日本代表団の1人として出席した。E. イギリス : (24) Welwyn Garden (British Rubber Producers Research Association) Dr. J. Scanlan と Dr. P. W. Allen の二人からグラフト重合の研究を見せて貰う。ゴムにメタクリル酸メチルをグラフトさせたものは Hevea-Plus MG として中間試験を終つた由であった。Dr. W. F. Watson の

ゴムと充填剤が Cold Milling の間に反応する研究や Dr. P. W. Allen の酢酸ビニルの重合研究を見て貰う。②9 Aberdeen (Department of Chemistry, Aberdeen University) 酢酸ビニルの重合に熱心な Prof. G. M. Burnett が Birmingham Univ. から移って来られたばかりで実験室の整備中であった。低温重合の必要性を痛感した。②9 Billingham on Thee (Imperial Chemical Industries Ltd.) London, Millbank の本社で D. G. Wale 氏から紹介もありまた乳化重合で有名な Dr. H. Wiener もおられるので積極的に尋ねて行った。汽車をのりこしそうに成ったりして Billingham の女駅長氏には大変世話を成ったが I. C. I. の工場は見せて貰えなかった。Wiener 氏とは夜の 12 時過ぎ汽車が出るまで乳化重合の話をした。②9 London (International Paints Ltd.) A. L. Hallam 氏から Terylene を baking 型の paint にする研究の話を聞いた。F. アメリカ : ②9 New York (Polytechnic Institute of Brooklyn) 繊維化学教室の西島安則氏が講義の手伝をされながら Dr. G. Oster と活潑な研究を行っておられる。Prof. H. Mark の所に挨拶に行き日本語の論文の英文要旨の長さについて話した。Prof. C. G. Overberger とは中食を共にしてイオン重合の連鎖移動について意見を聞いた。②9 Brecksville-Ohio (B. F. Goodrich Research Center) Dr. H. P. Brown からカルボキシル基含有エマルジョンの用途等の話を聞き設備の完備したいわゆるアメリカ式の至れり尽せりの研究所を見学する。③0 Akron (University of Akron) Prof. M. Morton についてエマルジョン重合の研究と Firestone, Goodrich, Goodyear 等の合成ゴムとの結び付き等について話を聞く。

4) 雑話 : (A). オーストリーの書物 : Zürich から München に行く途中オーストリーに一度入り Bregenz という所を通る。その近郊の Dornburn という小さい町でオーストリーの繊維展覧会があるというので立寄った。ドーナツやアイスクリームを喰べ歩きながら見る田舎の見本市であったが東独やソ連の書物を始めて見たので珍らしかった。ここで紹介を貰って後で Wien に行った時に Fleischmarkt 1番地の Globus-Buchvertrieb で買物をした。雑誌として珍らしかったのは Textile-und Faserstofftechnik (Veb. Verlag Technik, Berlin) と Faserforschung u. Textiltechnik (Herausgegeben von Errich Correns und Walter Frenzel, Akademie-Verlag, Berlin) とであった。単行本としては N. I. Nikitin 著 ; Die Chemie des Holzes (Akademie-Verlag, Berlin, 1955, 569 頁で S. (シリング) 187. 60), S. M. Lipatow 著 ; Physikalische Chemie der Kolloide (Akademie-Verlag, Berlin, 1953. 333 頁で S. 123. 00), W. Gessner 著, Natur fasern/Chemie fasern (Fachbuch verlag, Leipzig 1955, 203 頁で s. 55. 00) 等を求めた。これから見ると Deutsche Demokratische Republik の本は (この 3 冊の平均で) 1 頁当り 4 円 50 銭と成り手近にある Interscience の本 1 頁当り 8 円 50 銭 ; Springer-Verlag. の本 1 頁当り 11 円 05 銭と比べて大変安いことに成る。勿論内容と共にさらに 100 冊位買って平均

を探らねばなんともいえない。ともかく Wien での買物は一応安上りで喜んだ次第である。なお本屋の主人にハシゴを出して貰って探し回る内にチエッコの化学会誌 Chemické Listy を見付け 7月号の題目だけ拾読して見る。140 頁位の 1 冊の中に次のような 4 篇が見られた。J. Kubal, K. Vacek a. J. Beneš ; 写真ゼラチンの増感作用 (5 頁) ; B. Sedláček a. P. Bartl ; トリブシンの分子量 (6 頁) ; O. Wichterle a. J. Černý ; スチレンのクロル・メチル化 (3 頁) ; (速報) J. Exner a. M. Bohdanecký ; モノマー中のキノールのポーラログラフ測定 (2 頁)；なお書物について述べると現在大学で使つている分析の本はどのようなものかというと；ペルギー, Louvain 大学では；(1) Gerhard-Oteried Müller ; Praktikum der Quantitativen Chemischen Analyse (Hirzel Verlag, Leipzig.) (2) Fritz Seel ; Grundlagen der Analytischen Chemie und der Chemie in Wasserigen Systemen (Verlag, Chemiker) またイギリスの Aberdeen 大学では, (3) Arthur I. Vogel ; Textbook of Quantitative Inorganic Analysis (Longmans Green a. Co.) (Second Ed. 1951.). (4) R. Belcher a. A. L. Godbert ; Organic Analysis (Longmans Green a. Co.) (4th Ed. 1945) が使われていた。ドイツでは Treadwell がやはり多いようである。(B) : 安上りのスイス・山の旅：ヨーロッパでは Havas-Exprinter とか Wagons-Lits とか旅行社が親切な安上りの旅を計画して呉れる。Basel で後者に安上りで印象的なスイス・アルプスの旅を計画して貰った。大変面白くまた大変安上りであったので簡単に述べる。第1日は Zürich から Zug 経由 Luzern まで汽車で 1 hr. Luzern 湖を船で 3 hrs., Fluelen に着き、ここから伊太利行の汽車で Göschenen まで 30 分, Göschenen と Airolo 間の 15 Km のトンネルの上に Andermatt という小さい町がある。鈴をつけた牛が鼻をすり寄せて来る山の町、鼻をたらしたアルプスの少女も花をうりに来る。この町で 1 泊, (Hotel Krone という登山宿で 14 スイス・フラン) 第2日は Overalpen 鉄道で出発後 1 hr で Gletsch 駅、右手の車窓にローヌ氷河が見える。車の両側は 8 月なのに白雪。3 hrs. で Brig Bahnhof platz につき、ここで Oberalpen の赤い登山電車は終り。駅の裏から Milano→Genéve 特急にのる。この汽車は Milano Centrale から 3 hrs. たった今 Simplon トンネルをくぐりぬけて来たばかりである。Brig で Bern 行きと Genéve 行きが左右に分かれ。Bern 行の汽車が山腹を玩具のようにはい上っているのを右窓に見ながら Sierre まで 30 分、途中下車してケーブルで Montana まで登り Mont Blanc, Weisshorn を眺望して Sierre に引きかえす。Sion 経由 Montreux につくのが夕方、Genéve 湖岸にある Montreux の風光は大変美しい。Montreux のステーションホテル (Hotel Terminus, 10 スイス・フラン) も安い。第3日は Montreux の裏山にはい上るようにして登山電車が Zweisimmen 経由 Spiez までひた走りに走って 2.5 hrs. ここから Thun までの 20 分間は Interlaken から Paris に帰るパリジャンと一緒に美しいスイスの湖を眺めることが出来る。Bern でのりかえて Zürich には第3日に

の夕方早い目に帰着した。この間2等で 53 スイス・フラン、 雑費を入れても 3 日間計 6,500 円である。Interlaken から Jungfrau に登れば 1 日でも足らぬ位であろう。しかもこの 3 日間でイタリーよりのスイスの半分、 しかも景色のよいスイス・アルプスが大体歩き回ることになっている。

さてこのようにして合計 14 週間の旅行で 4 つの学会 (Zürich 2 つ Genéve, Minneapolis) 出席が 4 週間かかり、 残り 10 週間で約 30 ケ所の研究所を回ったから 1 ケ所平均 2 日で、 移動に 1 日を要するのではほとんど毎日順々に回ったわけである。従って詳しいことはほとんどわからない。表玄関をのぞいて歩いたようなものであるが、 特に重合関係ではグラフト重合が最も注目され、 また新しい研究課題としては高エネルギー放射線による重合が関心を持たれているように感じられた。短日月ではあったが何かしら新しい世界が開けつつあるように思われてならなかった。要するに今度の出張は漠然とではあるが何かしら得る所が多々あったように感ぜられる。御援助を賜った恩師桜田教授及び本研究所理事各位に衷心から感謝申上げる次第である。



日本化学纖維研究所 第13回 講演集

昭和31年 9月 25日 印刷

昭和31年 10月 1日 発行

編集兼発行者

財団法人日本化学纖維研究所

瀧川幸辰

発行所

財團
法人

日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田町京都大学内

印刷所

真美印刷株式会社

京都市上京区下立売通千本西入

製本・昭栄堂製本

監 監 監 監 理 理 理 理

事 事 事 事 事 事 事 事

江	伊	本	藪	森	鳥	種	玉
藤	田	居			友	村	川
崎	田				成	功	琢
	要				九	太	
	藤				十	郎	
	治				九	之	治
					滋		
					三		
					榮	郎	

旭化成工業株式会社専務取締役	鐘淵紡績株式会社常務取締役
伊藤万株式会社	東洋レーヨン株式会社監査役
京都大学会計課長	倉敷レイヨン株式会社常務取締役
大日本紡績株式会社取締役副社長	帝國人造絹絲株式会社常務取締役
東洋紡績株式会社取締役副社長	東洋レーヨン株式会社常務取締役

付則

この法人設立当時に於ける役員は、設立者が選任する。

財団法人日本化學纖維研究所役員名簿

第六章 贊助会員

第二十八条 この法人の目的事業を贊助する者は、理事会の議決を経て贊助会員とする。

贊助会員を分けて次の二種とする。

一、名譽会員

この法人の事業を贊助し、特に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者

二、維持会員 この法人の目的事業を贊助する者で理事会の議決を経て推薦された者

維持会員は、毎年度維持会費を納めるものとする。

第七章 寄付行為の変更並びに解散

第二十九条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おののおの三分の一以上の同意を経、且つ、文部大

臣の認可を受けなければ変更することができない。

第三十条 この法人の解散は、理事現在数及び評議員現在数の、おののおの四分の三以上の同意を経、且つ、方部大臣の許可を受けなければならない。

第三十一条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の四分の三以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けて、この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第八章 補則

第三十二条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

第一十三条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第五章 会議

第二十四条 理事会は、毎年二回理事長が招集する。

但し、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の三分の一以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

第二十五条 理事会は、理事現在数の三分の二以上出席しなければ開くことができない。但し、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。

会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第二十六条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。

一、予算及び決算についての事項

二、不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項

三、その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には、第二十四条及び前条中「理事会」及び「理事」ことあるは「評議員会」及び「評議員」とあるは「評議員」と読み替えるものとする。但し、会議の議長は、そのつど出席評議員の互選によりて定めるものとする。

第二十七条 すべて会議には、議事録を作成し、議長及び出席者代表二名が署名なつ印の上、これを保存する。

常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

理事長に事故ある場合は、理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。
常務理事は、理事長を補佐し、理事会の決議に基き日常の事務に従事し、及び評議員会の決議した事項を処理する。

第十七条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第十八条 監事は、民法五十九条の職務を行う。

第十九条 この法人の役員の任期は、三年とする。但し、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が、就任するまでは、なお、その職務を行う。

第二十条 役員は、有給とすることができます。

第二十一条 この法人の事務を処理するため、書記その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第二十二条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名譽会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には、第十九条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、とする。

「評議員」と読み替えるもの

収支予算を変更した場合も同じである。

第十一條 この法人の決算は、会計年度終了後二箇月以内に理事長が作成し、財産目録及び事業報告書並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受け文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剩余金があるときは、理事会の議決を経て、その一部若しくは全部を基本財産に編入し、又は翌年度に繰越すものとする。

第十二条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため、その会計年度内の収入をもって償還する一時借入金以外の借入金についても同じである。

第十三条 この法人の会計年度は、毎年四月一日に始まり翌年三月三十一日に終る。

第四章 役員及び職員

第十四条 この法人には、次の役員を置く。

理事 十一名以上十七名以内（内理事長一名 常務理事三名）

監事 三名以上五名以内

第十五条 理事及び監事は、評議員会においてあらかじめ推薦した者の中から理事長がこれを任命する。

第十六条 理事のうちに理事長一名、常務理事三名を置く。

理事長には、京都大学総長の職にある者を充てる。

第五条 この法人の資産は、次の通りである。

一、この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金貳拾万円

二、資産から生ずる果実

三、事業に伴う収入

四、寄付金品及び補助金

五、その他の収入

第六条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の二種とする。

基本財産は、別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産及び将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

但し、寄付金品であつて、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第七条 この法人の基本財産のうち現金は、理事会の議決によつて確實な有価証券を購入するか、又は確実な信託

銀行に信託するか、あるいは定期預金として理事長が保管する。

第八条 基本財産は、消費し、又は担保に供してはならない。但し、この法人の事業遂行上やむを得ない事由があるときは、理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り、処分することができる。

第九条 この法人の事業遂行に要する費用は、資産から生ずる果実、及び事業に伴う収入等その他運用財産をもつて支弁する。

第十条 この法人の事業計画及びこれに伴う収支予算は、毎会計年度開始前理事長が編成し、理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

財団法人日本化學纖維研究所寄付行為

昭和二十九年八月二十二日改正可認正改改改改改改

第一章 總則

第一条 この法人は、財団法人日本化学纖維研究所と称する。

第二条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田町京都大学内に置く。

第二章 目的及び事業

第三条 この法人は、化学繊維工業に関する事項を調査研究し、学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

里白

第四条 この法人は、前条の目的を達成するために次の事業を行う。

一
個学純縁に關する研究者及び団体に対する研究資金の交付

三、研記書類の総表兼の開置支所研記書類の山形

四、化學識惟之有要な説明をした者に對する説明

五、その他前条の目的を達成するため必要な事業

第三章 資産及び会計