

分別醋酸纖維素皮膜の延伸が軟化過程に 及ぼす影響について

隅田 隆太郎

Takataro SUDA : On the Effect of the Stretching of Fractionated

Cellulose Acetate Films on the Heat Softening Process.

(1956年10月1日受理)

緒言

重合度が高分子物質の機械的性質、耐熱性、耐溶解性等と密接な関係¹⁾を有することは当然考えられる所であり、一般に重合度の増大と共に之等性質もまた増大すると言われている。高分子物質の優秀な性能はこの高重合度という点にかかっているわけであるから、重合度と高分子物質の諸性質との関係を調べる事は重要な研究分野である。著者は「纖維素誘導体皮膜の延伸に関する研究²⁾」の一環として、分別醋酸纖維素皮膜³⁾及び分別硝酸纖維素皮膜⁴⁾につき、重合度が延伸物の機械的性質及び複屈折度に及ぼす影響を調査して来た。本報では分別醋酸纖維素皮膜を試料として、重合度が軟化過程にいかん影響するか、更にそれらを延伸した場合、軟化過程がどのように影響されるかを、一定荷重下、温度上昇による試料長変化を測定する方法によつて検討した。

実験方法

醋酸纖維素のような高分子物質においては、軟化温度として一般に明らかな一定の温度を示さず、定義の仕方又は測定の方法によつて相当大きな開きを生ずる。従つて実験方法の選択が問題になるが、結局軟化していく過程を一定の方法により比較検討することが出来れば目的に叶うわけであるから、一定荷重下で温度を上昇せしめて試料長の変化を測定する方法を採用した。更にこの方法は極めて少量の試料で間に合うこと、軟化して行く過程をも知り得ること、無延伸物、延伸物を問わず、また纖維、合成樹脂何れにも適用できること等種々の利点を持つている。

原料のアセトン可溶性第二次醋酸纖維素⁵⁾(大日本セルロイド新井工場製、醋酸度: 53.4%)は2回に渡る分別洗滌によつて Table 1 に示す様な諸性質の各試料に分別され、之等夫々より皮膜を作製し試料片とし以後の実験に供した。Table 1 に於ける重合度は Sookne and

Harris⁶⁾式を用い、葡萄糖残基 270 として計算した値である。尚重合度 P と強度 F の関係は

$$F = A - \frac{B}{P} \quad (\text{但し } A, B \text{ は恒数})$$

であらわす事が出来、Fig. 1 に示す様に F・P と P との関係は直線関係にある。

延伸皮膜試料は上記試料をデオキサン対水 (1:1)

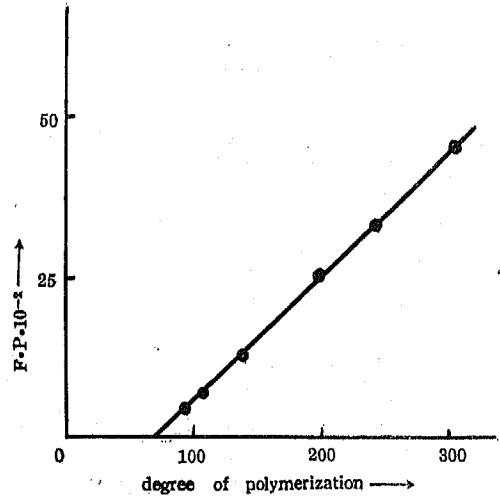


Fig. 1

なる膨潤剤中にて 25°C で膨潤延伸したものである。

測定には K. S. 式セメーターに電気加熱器を取付けたものを用いた。加熱速度は結果に相当の影響を与えるので、5°C/min. に成可く一定にした。実験は 2°C ~ 5°C おきに試料長の変化を讀みとるわけで、同様の実験を 5 本乃至 10 本の試料について行い、方眼紙上でその平均としての曲線を描いた。従つて実験数値は特に断らない限り、夫々の温度における得られた数値の平均ではなく、上の意味の曲線から適當間隔の温度に相当する数値を求めた値である。尚原長は荷重負荷前の値であり、伸長率は此の値に対する百分率である。

Table 1 Various Properties of Fractionated Cellulose Acetate

No. of Sample	Yield (%)	Intrinsic Viscosity $[\eta]$ (100ml/g)	Degree of Polymerization P	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Young's Modulus (kg/mm ²)
Original	100	1.42	158*	7.9	15.6	117
Fr. 1 No. 2	9.4	2.080	304	15.1	22.2	128
Fr. 2 No. 2	12.5	1.666	243	13.9	19.8	126
Fr. 3 No. 1	18.8	1.372	200	12.8	18.9	123
Fr. 4 No. 1	8.8	0.965	139	9.8	12.9	126
Fr. 4 No. 3	5.9	0.762	111	6.2	11.3	117
Fr. 5 No. 1	1.2	0.657	96	5.2	7.5	85

* ; This was calculated from $Km=9 \times 10^{-4}$ in Standinger's Law.

Table 2 The Changes of Elongation (%) of Fractionated Cellulose Acetate Films under 1 kg/mm² Load by Temperature Change

Temperature (°C)	Original	Polymerization Degree					Cellulose Acetate Filament
		P=111	P=139	P=200	P=243	P=304	
100	0.1	0.1					0.1
120	—	0.2					0.2
140	0.2	0.3	0.1	0.1			0.4
150	0.3	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	—
160	0.5	0.7	—	—	—	—	0.6
170	0.9	1.1	0.5	0.4	0.3	0.2	—
180	1.3	1.5	0.8	0.6	0.5	—	1.0
190	1.9	2.2	1.6	0.8	—	0.4	1.5
200	3.2	3.5	3.1	1.4	0.8	0.5	2.2
205	5.4	5.7	4.4	2.3	1.3	0.7	3.0
210	8.0	8.4	6.3	3.3	2.2	0.9	4.2
215	10.5	11.6	8.5	4.9	3.5	1.4	5.6
220	15.5	16.4	10.3	6.9	4.7	2.9	6.9
225	22.2	27.9	12.9	9.1	6.0	3.8	19.4
230	75.4	>100	20.8	11.7	8.2	4.3	67.6
235	>100		49.7	14.8	10.8	6.1	>100
240			>100	21.5	14.1	8.0	
245				67.8	28.9	12.5	
250				>100	>100	32.7	
255						>100	

実験結果

上述の方法によつて得られる曲線は加えられる荷重の大小によつて相当異なる傾向を示すものと考えられるが、之については前報に於て未分別醋酸纖維素皮膜と同様の実験を行い、急激に伸び始める温度は荷重が小さい程高温側にあるが、曲線は何れも同じ傾向の線であることを示

した。

先ず種々の重合度の醋酸纖維素無延伸皮膜を 1kg/mm² の荷重下で、温度上昇による伸長率の変化を測定した。その結果を Table 2 に示す。何れの重合度の場合にも、伸長率は或温度附近から急激に増大している。本報に於ける様な軟化過程の測定に於ては、伸長するに従い単位断面積当りの荷重が増加するため、かかる傾

向が顕著になるものと思われる。舟橋¹⁾はポリビニルアルコール皮膜の同様な実験に於て、延伸によつて耐熱性が顕著に向上するため、適當の荷重下では曲線が高温側に屈曲していくことを認めているが、醋酸纖維素の場合僅かの伸長によつて顕著に耐熱性が向上しない結果、その様な傾向は全然認められなかつた。

Table 2 より重合度の増加と共に軟化温度（或は顕著に伸度の出始める温度）も上昇していることが認められ

る。しかしその差は大きくはなく、特に Table 1 及び Fig. 1 の様に重合度の増加と共に引張り強度が相当向上するから、高重合度のもの程相対的に荷重が小さいことになるわけであつて、之を考慮すると重合度による軟化温度の変化は僅かであり、それも重合度の低いものについてであるということが出来る。尚参考のために醋酸人絹（大日本セルロイド製）についても同様の実験を行いその結果を Table 2 にあわせて示した。

Table 3 The changes of elongation of the 2 times stretched films of fractionated cellulose acetate under 1 kg/mm² load by temperature change (Stretched in Swelling Agent at 25°C)

Temperature (°C)	Original	Polymerization degrees				
		P = 111	P = 139	P = 200	P = 243	P = 304
150	0.1	0.1				
160	—	—				
170	0.2	0.2	0.1			
180	—	0.3	—			
190	0.4	0.5	0.2	0.1		
200	0.6	1.1	0.4	0.2	0.1	
205	0.8	2.0	—	—	—	
210	1.2	3.2	0.6	0.3	0.2	0.1
215	1.8	4.5	0.8	0.5	—	—
220	2.6	6.0	1.2	0.7	0.3	0.2
225	4.0	9.1	1.7	0.9	0.5	—
230	5.5	16.6	2.6	1.3	0.8	0.4
235	8.6	39.5	4.2	2.1	1.1	0.6
240	18.4	(breaking)	8.3	4.3	1.7	1.0
245	46.2		15.4	10.3	3.6	1.8
250	(breaking)		57.8	25.2	8.0	3.3
255			(breaking)	90.6	39.4	8.4
260				(breaking)	>100	44.7
265						>100

更に Table 3 に分別醋酸纖維素皮膜を夫々2倍に膨潤延伸した皮膜につき1kg/mm²の荷重下で軟化過程を調べた結果を示した。Table 3 よりも重合度による軟化過程の変化は無延伸物の場合と全然同一であることが分る。只低重合度のものでは100%迄（原長の2倍）伸長せずに途中で切断してしたが、高重合度のものでは100%以上伸長し得る所が異つている。

したものについて、重合度が軟化過程にいかん影響するかを、一定荷重下、温度上昇による試料長変化を測定する方法によつて検討した結果、重合度の逆数と強度とが直線関係にある事を考慮して、低重合度部分で僅かに影響が存在し、重合度が高くなると軟化過程の差が殆んどない様である。

文 献

1) H. STAUDINGER : Mell, Textilber., 18, 181(1937)
長 野：纖維学会誌, 1, 385, 544 (1951)

総 括

分別醋酸纖維素皮膜を無延伸のまま、及び2倍に延伸

- 辻 : 京大化研報告, 24, 1 (1951)
 R. GATH : Kunststoffe, 41, 1 (1951)
 2) 隅 田 : 繊維学会誌, 6, 253 (1950)
 — : 同上, 8, 143, 146, 172, 175,
 (1952)
 隅田, 池田 : 同上, 8, 529 (1952)
 3) 隅 田 : 繊維学会誌, 8, 272 (1952)
 4) T. SUDA : J. Facul, Tex. & Seric. Shinshu Univ
 No. 5 Series C, Chemistry No. 21
 (1955)
 5) A. M. SOOKNE & M. HARRIS : Ind. Eng. Chem.,
 37, 475 (1945)
 6) 舟 橋 : 工化, 47, 808 (1944)

Summary

The effect of the polymerization degree of cellulose acetate films on the heat softening process and that of the stretching of fractionated cellulose acetate films on it were studied by measuring elongation of the films under constant load.

It has been found that the effect of the polymerization degree on the heat softening process was slight within the limits of lower polymerization degree, and was none in the higher polymerization degree, considering the straight line relation of the tensile strength and the inverse of the polymerization degree.