

に位置している。このことは温度分散から予知される周波数分散が実際の周波数分散と全くよく一致することを示し、緩和時間の温度依存性の式(1)および換算周波数の式(4)の正しいことを実証するものである。

次に式(10)の緩和過程の見掛けの活性化エネルギー $\Delta H_a(x)$ であるが、これは式(2)を考慮して次式で与えられる。

$$\Delta H_a(x) = R d \ln \tau / d x = 2.303 c_1 c_2 R / [1 + (c_2 - T_g) x]^2 \quad (11)$$

したがって T_g が既知であれば、任意の温度における値を計算することができる。第10図にはポリ塩化ビニリデン繊維1およびPVC-DMTゲルに対し、それぞれ $T_g = 312$ および 293 として計算された $\Delta H_a(x)$ を温度に対して図示した(曲線1および3)。図の曲線2は、野原、大内¹⁷⁾が振動リード法を使って周波数 50 c, 温度 $-10 \sim 70^\circ\text{C}$ で測定した可塑性ポリ塩化ビニルシート(PVC 100 : DOP 42)の温度分散のデータから、式(5)を使って計算された $T_g = 304$ を基にして計算された $\Delta H_a(x)$ の値を比較のために示したものである。いずれの場合にも活性化エネルギーは一定ではなく、温度の低下とともに著しく増大する。なお式(10)を使用して、 $E'_{\max}$ の現われる温度における活性化エネルギーの値 $\Delta H_a(x_m)$ を計算することができるが、上記の3試料についてはこの値がほとんど等しく約 60 kcal である。

さらに T_g が決定されれば、これからガラス転移温度 T_g およびこの温度における fractional free volume⁴⁾ を求めることも可能である。たとえば T_g と T_g との間には $T_g = T_g + 50$ の関係が多く物質⁵⁾について近似的に成立するから、ただちに T_g を決定できる。

6. 総 括

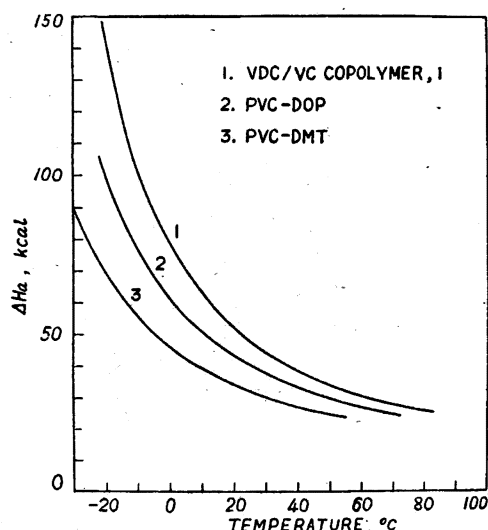
緩和時間の温度依存性に対する Ferry らの関係式を利用して、

17) 野原、大内、高分子化学 10, 286 (1953).

※4 free volume を v_f , occupied volume を v_0 として、fractional free volume f は、 $f = v_f / (v_0 + v_f)$ で定義される。

※5 高分子物質にかぎらない。前述の高分子溶液、有機低分子化合物、無機ガラスなどが含まれる。

第10図 緩和過程の見掛けの活性化エネルギー $\Delta H_a(x)$ の温度による変化



一定周波数において測定される高分子の粘弾性の温度依存性のデータと一定温度において測定される周波数依存性のデータとを相互に換算する方法を發展させた。換算のために必要な物質固有の標準温度その他の特性は、近似的ではあるが温度分散の結果から決定することができる。

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体およびポリ塩化ビニル-ジメチルチアンスレンゲルの温度分散から予知される周波数分散は、実際の周波数分散と良好な一致を示し、上記の方法の妥当性が実証される。

終りに臨み、終始御懇篤な御指導を賜わっている堀尾正雄教授、実験上の御援助を戴いた当教室河合弘迪助教授、有益な討論を交して戴いた Wisconsin 大学 John D. Ferry 教授に対して深甚な謝意を表明する。また研究費の一部は日本化学繊維研究所の御援助によるものである。付記して深謝する。

(219) 架 橋 繊 維 の 粘 弾 性

(昭和31年3月10日受理)

時 田 昇*・金 丸 競**

1. 序 説

一般に無定形領域において遊離水酸基をもつ繊維素系人造繊維の隣接分子鎖間を、この基を介して比較的長鎖の架橋剤によって化学的に架橋連結することにより、その性質を向上しようとする試みは、繊維の可塑性の欠りを抑えて、湿潤強度を高め、あるいは弾性、耐疲労性を向上し、ひいては繊維の耐熱性を改良するなどの可能性を示唆するものとして実用的見地からもきわめて重要な意義をもつものである。この種の強極性鎖状高分子物質の架橋機作は、ゴム物質のような典型的エラストマーのそれと異なるも

のと推定され、架橋の際の動的特性を追究することは、繊維物性の立場からも意義がないわけではない。すなわち、われわれはビスコース人絹、ならびに酢酸繊維素人絹にテトラメチレンビスエチレン尿素、およびテトラメチレンジイソシアネートを架橋剤として架橋処理を施した種々の架橋度の試料を用い、粘弾性の測定を行い、架橋にともなう凍結温度、活性化エネルギー、動的ヤング率および静的ヤング率の変化を追求し、架橋機作を究明しようとした。

2. 試 料

試料には、ビスコース人絹(結晶化度約60%);および酢酸繊維素人絹(酢化度54%)の2種類を用いた。架橋剤にはテトラ

* 早稲田大学応用物理学教室: 東京都新宿区。

** 東京工業大学: 東京都目黒区。

メチレンビスエチレン尿素、およびテトラメチレンジイソシアネートの2種類を使用した。以後これらの架橋剤を簡単のためにそれぞれ (T.B.U.) および (T.D.) と略記する。これらはともに二官能性化合物として、中性または微アルカリ性溶液中で、隣接繊維素分子の水酸基と化学結合を行う架橋剤として有効なことが知られている。

(i) (T.B.U.) による架橋処理条件

(a) ビスコース人絹の場合：(T.B.U.) の一定濃度の水溶液中に室温で試料を約2時間浸漬し、2倍量に搾った後 75°C で20分間予備乾燥し、ついで第1表に示すような条件で熱処理を行い、さらに洗浄、風乾した。第1表に示す結合窒素量はセミマイクロキエルダール法で測定した。第1表第5列の $\bar{Z}$ は架橋度の一つの目安として一挙架橋結合間の平均のグルコース基の数をあらわす。

第1表 ビスコース人絹に対する (T.B.U.) による架橋処理条件

試料番号	(T.B.U.) の濃度 (%)	熱処理温度 (°C)	時間 (min)	結合窒素量 (N%)	$\bar{Z}$
No. 0	未処理	—	—	—	—
No. 1	1	130	30	0.29	24
No. 2	2	130	30	0.44	16
No. 3	3	130	30	0.73	9
No. 4	4	130	30	0.81	8
No. 5	5	130	30	0.90	7

この量を算出する場合次のような仮定のもとで行った。すなわち架橋は繊維の結晶部分には行われず、もっぱら無定形領域の分子間のみ行われる。今結合窒素の重量% を a 、一挙架橋間のグルコース基の数を x とすると、平均的にいのように架橋されるとして x は次式で算出される。

$$a \times 10^{-2} = \frac{28}{162 \cdot x + 113}$$

ここで 162 はグルコース基のグラム分子量、28, 113 はそれぞれ (T.B.U.) 1 mol における窒素量の半分、(T.B.U.) 1 mol の半分のあらわす。1/2 をとったのは (T.B.U.) が二官能架橋剤であるからである。結晶領域のある場合は、その部分には架橋剤が入らぬと考え、

$$\bar{Z} = x \times \frac{\text{無定形領域の}\%}{100}$$

として算出した。もちろん実際にはこのような理想的な結合は行われないのであるが、結合窒素量の示す架橋度の一つの目安として算出してみたわけである。

(b) 酢酸繊維素人絹の場合：(T.B.U.) をクロロホルムに溶解後、これに試料を浸しさらにクロロホルムと同容積のアセトンを加えて酢酸繊維素人絹を溶解し紡糸原液とする。この原液で紡糸された繊維を真空乾燥後、熱処理を行い分子間に架橋を形成させた。熱処理条件は未延伸の状態で 120°C の空気浴に第2表に示すような時間処理し、その後未反応物質を除くため水中に1昼夜浸漬した。結合窒素量の測定はビスコース人絹の場合と同様である。また $\bar{Z}$ の計算は、この場合二酢酸繊維素であるので構造単位モル量として、前式の 162 のかわりに 246 を用い、結晶部

第2表 酢酸繊維素人絹に対する (T.B.U.) による架橋処理条件

試料番号	熱処理温度 (°C)	時間 (min)	結合窒素量 (N%)	$\bar{Z}$
No. 0	未処理	—	—	—
No. 1	120	30	0.83	13
No. 2	120	60	1.55	9
No. 3	120	120	1.68	6

1) 神谷, 城, *Bull. Tex. Res. Inst.* 29, 39 (1954).

分はないと考えて行った。

(ii) (T.D.) による架橋処理条件

アセト酢酸エステルジイソシアネートの付加化合物が高温において分解し、再びジイソシアネートを遊離することを利用して、これら物質を酢酸繊維素人絹内で熱処理することにより遊離したジイソシアネートをただちに反応させて架橋結合を行った。熱処理条件を第3表に示す。この場合の $\bar{Z}$ の計算には 162 のかわりに 246, 28 のかわりに 14, 113 のかわりに 70 を用いて行った。

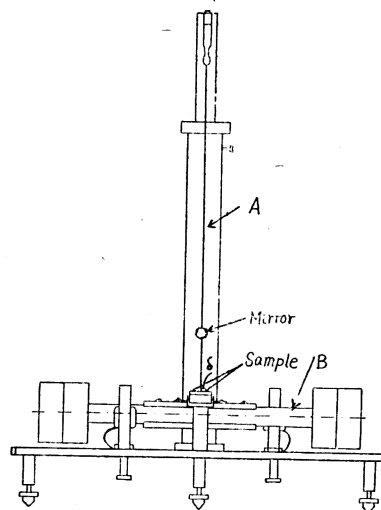
第3表 酢酸繊維素人絹に対する (T.D.) による架橋処理条件

試料番号	(T.D.) の濃度 (%)	熱処理温度 (°C)	時間 (hr)	結合窒素量 (N%)	$\bar{Z}$
No. 0	未処理	—	—	—	—
No. 1	5	100	4	0.33	17
No. 2	5	80	6	0.49	11
No. 3	5	80	8	0.62	9

3. 測定方法

試料のヤング率および内部摩擦の測定には、振動法と定速伸長繊維試験機法²⁾を用いた。振動法としては、可聴周波領域には付加質量法を、低周波領域には“振り振子法”をそれぞれ用い、1070 c/sec より 0.06 c/sec までの測定を行った。付加質量法はすでに報告してあるので³⁾、この報告では“振り振子法”について簡単に説明する。原理はある固有振動数をもつ振動子に適当な方法で試料を固定させるならば、試料の弾性と粘性によりこの複合振動子の固有振動数および減衰率がそれぞれ増加する。したがってこの増加量の測定から試料自身の弾性率および内部摩擦を算出決定することができる。第1図 (a), (b) には実験装置の略図が示されている。図中のAはピアノ線 (直径 0.3 mm, 長さ 30 cm) で、一端は固定され、他端には真鍮の棒 (直径 2 cm, 長さ 26 cm) が取り付けられている。真鍮棒Bの両端には、振子の慣性率を変えうように、4個の真鍮輪が取りはずしできるようになっている。各輪の重さは約 900 g である。実験中に振り振子に横振れなどの振動が入らぬように、振子の下端は油の中に入れてあ

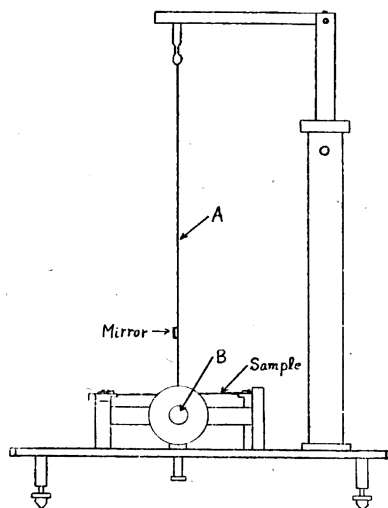
第1図 (a) 振り振子法測定装置正面図



2) 金丸, 金子, *織学誌* 8, 196 (1952).

3) H. Kawai, N. Tokita, *J. Phys. Soc. Japan* 5, 17 (1950).

第1図 (b) 振り振子法測定装置側面図



る。繊維はこの真鍮棒の中央より δ (普通は 3 mm) だけ離れて両側に 2 本、棒に直角に固定する。繊維の両端は初伸長 ε を与えた後適当な接着剤で固定する。今、試料をつけない場合の振子の運動方程式は次のようになる。

$$I \cdot \ddot{\theta} + n \cdot \dot{\theta} = 0, \quad (2\pi\nu_0)^2 = n/I \quad (1)$$

ここで I は振子の慣性率, n は振り剛性率, θ は回転角である。減衰項は非常に小さいので考えない。上記のように試料を 2 本固定した場合, 複合振動子の運動方程式は次式で与えられる。

$$I \cdot \ddot{\theta} + n \cdot \dot{\theta} + 2E'\sigma(\delta \cdot \theta + \varepsilon)\delta/l + 2E'\sigma(\delta \cdot \theta - \varepsilon)\delta/l + 4\sigma\eta\delta^2\dot{\theta}/l = 0 \quad (2)$$

ここで $2l$ は試料の長さ, σ は断面積, E' は試料のヤング率, η は粘性係数である。(2) 式の第 3 項は, 試料が初期伸長より $\delta \cdot \theta$ だけ伸長したときの試料の弾性によって生じる力の能率, 第 4 項は圧縮したときの力の能率である。(1), (2) 式より試料のヤング率 E' は次式で計算できる。

$$E' = \frac{I \cdot l}{4\sigma \cdot \delta^2} \left\{ (2\pi\nu)^2 \left(1 + \frac{\lambda_{sp}^2}{4\pi^2} \right) - (2\pi\nu_0)^2 \right\} \quad (3)$$

ここで ν および λ_{sp} は複合振動子の固有振動数および対数減衰率である。多くの場合 λ_{sp} は 1 にくらべて小さいので (3) 式は次式で近似できる。

$$E' = \frac{I \cdot l}{4\sigma \cdot \delta^2} \{ (2\pi\nu)^2 - (2\pi\nu_0)^2 \} \quad (4)$$

この近似による誤差は多くの繊維に対しては 1% 以下である。内部摩擦の測定は次のように行う。よく知られているように, 内部摩擦をあらわす量として Q^{-1} をとると, これには次のような関係がある。

$$Q^{-1} = \frac{E''}{E'} = \frac{\Delta W}{2\pi W} = \frac{\lambda}{\pi} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \quad (5)$$

ここで E'' は複素ヤング率の虚数部分, ΔW は 1 c/sec ごとに失われる振動のエネルギー, W は振動エネルギー, λ は対数減衰率, $\Delta\nu$ は共鳴曲線の半値幅, ν_0 は共鳴振動数である。今振子の振動エネルギーを W_p とすると,

$$W_p = 1/2 n \theta^2 \quad (6)$$

である。また, $\delta \cdot \theta$ だけ変化したとき試料に蓄えられたポテンシャルエネルギーを W_s とすると,

$$W_s = 2 \int_0^{\theta} \left\{ \frac{E'\sigma(\delta \cdot \theta + \varepsilon)}{l} + \frac{E'\sigma(\delta \cdot \theta - \varepsilon)}{l} \right\} \delta \cdot d\theta = \frac{2E'\sigma\delta^2\theta^2}{l} \quad (7)$$

である。1 次近似として複合振動子の振動エネルギーおよび熱エネルギーは振子および試料のそれぞれの和と考える。(4), (5), (6) および (7) 式より次の量が計算できる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{W_s + W_p}{W_s} &= 1 + \frac{W_p}{W_s} = 1 + \frac{\nu_0^2}{\nu^2 - \nu_0^2} = \frac{\nu^2}{\nu^2 - \nu_0^2} \\ \frac{\Delta W_s + \Delta W_p}{2\pi(W_s + W_p)} &= \frac{\lambda_{sp}}{\pi} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

今試料自身の内部摩擦を Q_s^{-1} であらわすと

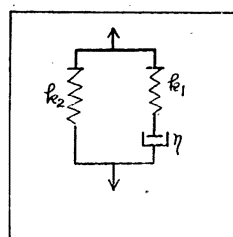
$$Q_s^{-1} = \frac{E''}{E'} = \frac{\Delta W_s}{2\pi W_s} = \left(\frac{W_s + W_p}{W_s} \right) \cdot \left(\frac{\Delta W_s + \Delta W_p}{2\pi(W_s + W_p)} \right) \\ \left(\frac{\Delta W_s}{\Delta W_s + \Delta W_p} \right) = \frac{\nu^2}{\nu^2 - \nu_0^2} \cdot \frac{\lambda_{sp}}{\pi} \left(1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_{sp}} \right) \quad (9)$$

となる。したがって ν , ν_0 , λ_{sp} および λ_p (振子自身の対数減衰率) の測定から試料自身の Q_s^{-1} が決定できる。測定振動数は振子の慣性率 I あるいは, ピアノ線の長さを変えることにより 0.04 c/sec より 2 c/sec まで変えうる。以上の“振り振子”装置, および付加質量装置を恒温恒湿槽の中に入れ, 遠隔操作により外部から測定できるようにしてある。定速伸長繊維試験機による測定結果の解析は 3 要素モデルを仮定して Eyring, Halsey⁴⁾ の解析法を応用した。第 2 図に示すような 3 要素モデルを用いると, 一定伸長速度の場合第 3 図に示す“応力-ひずみ”曲線が得られる。第 2 図に示すバネ常数 k_1 , k_2 および粘性係数 η は, 第 3 図に示す曲線の傾き a , b および伸長速度 R より次式で求められる。すなわち,

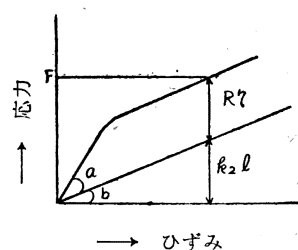
$$\tan a = k_1, \quad \tan b = k_2, \quad \eta = \frac{F - k_2 l}{R} \quad (10)$$

また瞬間弾性率と考えられる G_1 およびゴム弾性を示す G_2 は k_1 , k_2 より次のように計算される。

第2図 3要素モデル



第3図 応力-ひずみ曲線



$$G_1 = k_1 + k_2, \quad G_2 = \frac{k_2}{k_1} (k_1 + k_2) \quad (11)$$

実験は始長 10 mm の単繊維につき次の 3 種類の伸長速度で行った。 $R_1 = 0.844\%/sec$, $R_2 = 0.417\%/sec$, $R_3 = 0.223\%/sec$ である。ビスコース人絹に対する実験結果は第 3 図に示す応力-ひずみ曲線によく一致するが, 酢酸繊維素人絹ではあまりよい一致は認められない。しかし定性的にはこの解析法で十分説明しうると思われる。

4. 実験結果

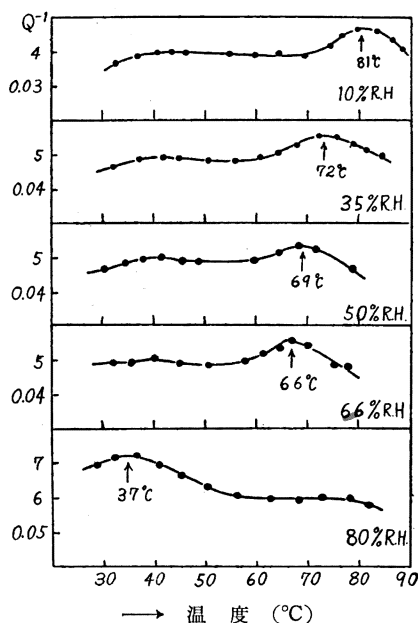
繊維素およびその誘導体の凍結温度は, 体積-温度曲線から推定した Überreiter の結果⁵⁾によると比較的高く, 一般に極性の大きいと思われるものほど高い。すなわち三酢酸繊維素 50°C, 硝酸繊維素 50°C, 水和繊維素 62°C である。すなわち分子間引力によりセグメントの熱運動がかなり束縛されていることが推定され

4) H. Eyring, G. Halsey, High-Polymer Physics p. 61 (1948).

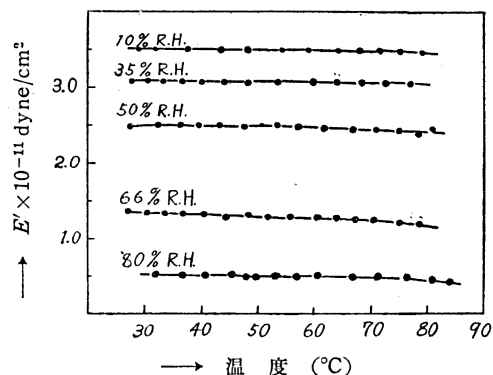
5) K. Überreiter, Z. phys. Chem. B 48, 197 (1941).

る。われわれは上記の架橋剤により架橋が形成された場合、ヤング率およびセグメント運動の活性化エネルギーがいかに変化するかを追求した。ビスコース繊維は極性水酸基をもつので水分の影響が著しいことを考え、まず湿度の影響について検討した。

(i) 湿度の影響 相対湿度 10, 35, 50, 66 および 80% においてビスコース人絹 No. 1 の試料につき、 E' および Q^{-1} の温度変化を測定した。測定振動数は 0.074 c/sec である。湿度の調節は試料を硫酸溶液を入れたデシケーター内において吸湿平衡に到達させ、この硫酸濃度を変えることにより行った。第 4 図に各湿度における Q^{-1} の温度変化の結果を示す。第 4 図より明ら



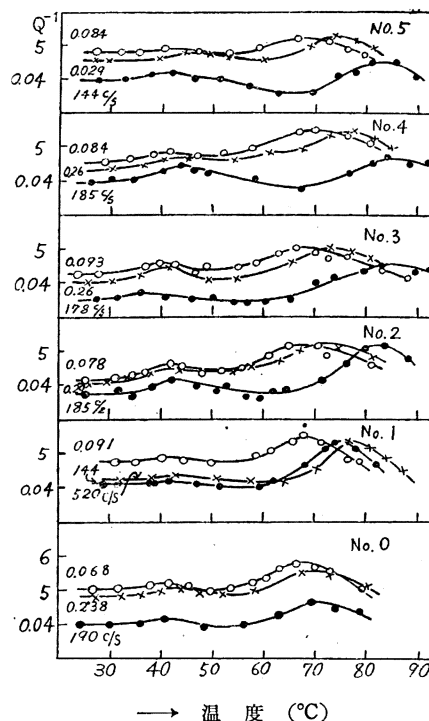
かなように、低周波で測定した Q^{-1} の最大値は湿度の上昇とともに低温度側に移行することがわかる。すなわち 10% R.H. では 81°C、35% R.H. では 72°C、50% R.H. では 69°C、66% R.H. では 66°C、80% R.H. では 37°C である。また Q^{-1} の絶対値は湿度の上昇とともに増加し、ヤング率 E' は逆に湿度の上昇とともに減少する。しかし E' の温度変化には Q^{-1} に見られるような大きな変化は認められない (第 5 図)。また振動数を変えて測定し Q^{-1} の最大値のあらわれる温度の値から相対湿度 80, 66, 50% における活性化エネルギーを決定したが、これについては後述する。以上のとおり繊維素の無定形領域に入った水分子が繊維素分子間の水酸基間の相互作用を著しく弱める作用を



もつことは明瞭で、試料の吸湿度が測定結果にきわめて敏感に影響する。したがって以後の測定はすべてとくに注意しないかぎり相対湿度 66% で行ったものである。

(ii) (T.B.U.) 処理を行ったビスコース人絹の結果 第 1 表に示した試料について E' および Q^{-1} の温度変化の測定を行った。第 6 図は三つの異なった振動数で測定した Q^{-1} の温度変化の結果を示す。図に示すように各試料につき、約 40°C 付近に振動数にほとんど無関係な小さな山と、65°C 以上に顕著な振動数依存性を示す大きな山とが観測される。Überreiter の実験結果

第 6 図 (T.B.U.) 処理を行ったビスコース人絹の Q^{-1} の温度変化

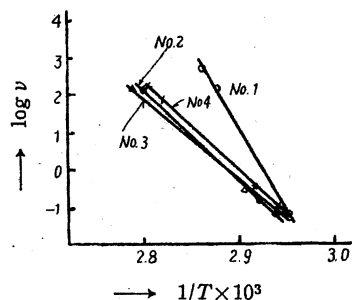


を考慮すると、この測定時間に依存する Q^{-1} はセグメント運動の緩和現象に関係するものと推定される。ビスコース人絹の場合、低周波で測定した Q^{-1} の最大値を示す温度は各試料についてほぼ 66°C 付近に認められ、架橋度にはあまり大きな依存性は認められない。これに反し、後述するように酢酸纖維素人絹の場合は、最大値を示す温度は架橋度にかなり敏感に影響される。われわれは上の実験結果から活性化エネルギーが、架橋によりいかに影響されるかを考察してみた。纖維素のような結晶性高分子の場合、緩和時間の分布函数は理想ゴム状物質のそれと著しく異なり、広い振動数の範囲にわたりほぼ一定の分布函数を持つことはすでに藤野、河合らにより報告されている⁶⁾。このような物質の正確な活性化エネルギーを求める場合、Ferry らにより提唱されている換算法則が成り立つか否かは実証しなければならないのであるが、今のところこの点は不明である。したがってわれわれは、緩和現象を一つの緩和機構で代表させ、 Q^{-1} の山はこの機構が支配的に作用していると考えて、 $\tau = \tau_0 e^{\Delta U / RT}$ の関係式を利用した。 ΔU (活性化エネルギー) は $\log \tau - 1/T$ の直線の傾きから決定した。一つの緩和機構で代表させるならば $\tau\omega = 1$ の所で Q^{-1}

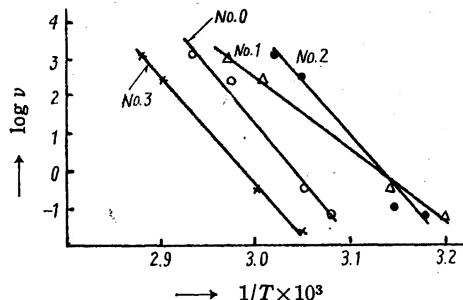
6) K. Fujino, H. Kawai, T. Horino, *Text. Res. J.* 25, 722 (1955).

の最大値が得られるから、 $\log \tau$ の代わりに $\log 1/\nu$ を取っても直線の傾きには変化はない。この直線性がどの程度満足されるかは、ビスコース人絹、酢酸繊維素人絹についてそれぞれ第7図(a), (b) に示してある。この結果から見れば、この程度の温度範囲ではほぼ直線とみてよいと思われる。 ΔU , E' の結果は第8図に示す。未処理のビスコース人絹の場合は $\Delta U=230$ kcal/mol

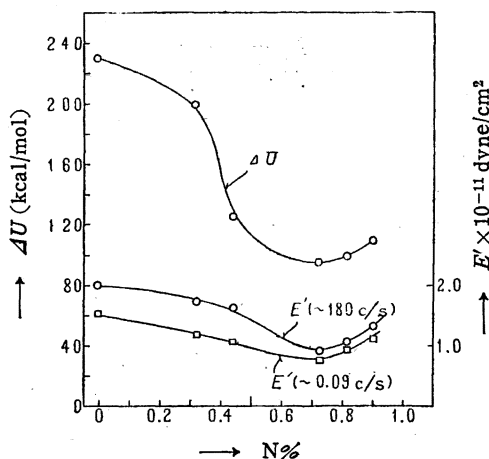
第7図 (a) ビスコース人絹に対する $\log \nu - 1/T$ の関係



第7図 (b) 酢酸繊維素人絹に対する $\log \nu - 1/T$ の関係

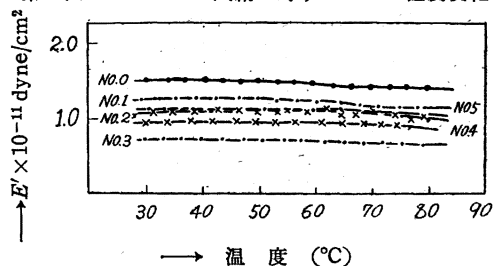


第8図 ビスコース人絹に対する ΔU , E' と結合窒素量との関係



で非常に大きな値が得られる。架橋度が増加し、結合窒素量 0.73% までは ΔU の値は減少し、 $\Delta U=95$ kcal/mol になる。しかも結合窒素量が 0.73% を越えてさらに増すと、 ΔU は増加しはじめ $N=0.90\%$ では約 110 kcal/mol となる。ヤング率の温度変化は第9図に示す。 E' の値は各試料につき 60°C 付近より高温側でやや下降する傾向がみられるが、明瞭な分散曲線は認められない。また E' の値は ΔU の傾向と同様に $N=0.73\%$ までは減少し、以後増大する傾向が認められる。各試料に対する ΔU , E'

第9図 ビスコース人絹に対する E' の温度変化



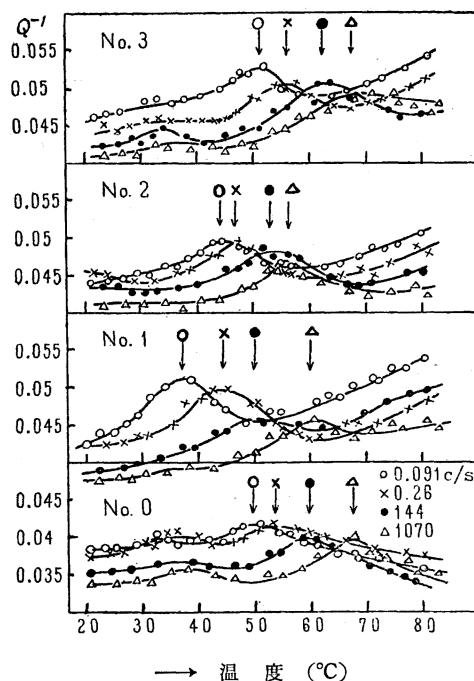
第4表 ビスコース人絹に対する ΔU , および E' の測定結果

試料番号	ΔU (kcal/mol)	E' (dyne/cm²)	
No. 0	230	2.0×10^{11} (190c/sec)	1.5×10^{11} (0.068c/sec)
No. 1	200	1.7 " (144 ")	1.2 " (0.091 ")
No. 2	125	1.6 " (185 ")	1.1 " (0.078 ")
No. 3	95	0.9 " (178 ")	0.7 " (0.093 ")
No. 4	100	1.0 " (185 ")	0.9 " (0.084 ")
No. 5	110	1.3 " (178 ")	1.1 " (0.091 ")

の値は第4表に示す。

(iii) (T.B.U.) 処理を行った酢酸繊維素人絹の結果 第2表に示した試料について E' および Q^{-1} の温度変化の測定を行った。第10図には4つの異なった振動数で測定した Q^{-1} の温度変化の測定結果を示す。図から明らかなように、ビスコース人絹にくらべてやや低い 50°C 付近に Q^{-1} の最大値があらわれることが認められる。ビスコース人絹の場合とは異なり、架橋度により Q^{-1} の最大値のあらわれる温度 T_E が著しく変化することが認められる。この結果を第5表に示す。結合窒素量 0.83% のと

第10図 (T.B.U.) 処理を行った酢酸繊維素人絹の Q^{-1} の温度変化

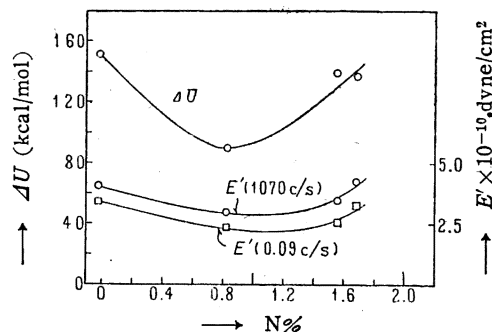


第5表 酢酸繊維素人絹に対する T_E , ΔU , E' の測定結果

試料番号	T_E (°C)	ΔU (kcal/mol)	E' (dyne/cm²)	
No. 0	52	150	4.0×10^{10} (1070c/sec)	3.5×10^{10} (0.09c/sec)
No. 1	40	90	3.0 " (1070 ")	2.5 " (0.09 ")
No. 2	45	140	3.5 " (1070 ")	2.7 " (0.09 ")
No. 3	55	138	4.2 " (1070 ")	3.5 " (0.09 ")

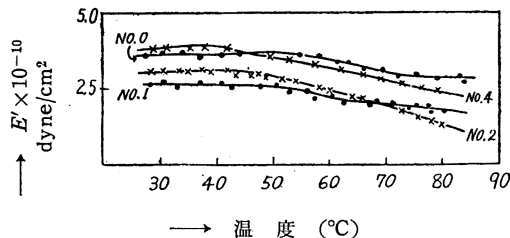
き T_E は最低で約 40°C である。これ以上結合窒素量が増加すると, T_E は上昇する。すなわち, $N=1.68\%$ で $T_E=55^\circ\text{C}$ になる。ビスコース人絹の場合と同様の方法で求めた活性化エネルギー ΔU , および E' (1070 c/sec , 0.09 c/sec) の結合窒素量による変化の結果は第 11 図に示す。図より明らかなように, 結合

第 11 図 酢酸繊維素人絹の ΔU , E' の結合窒素量による変化



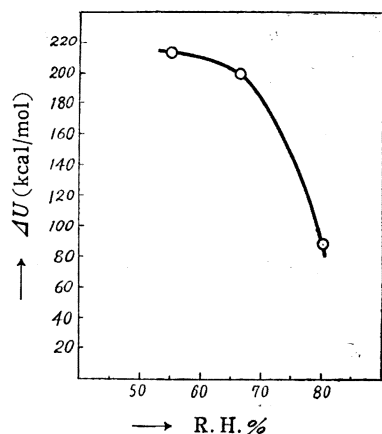
窒素量 0.83% で ΔU , E' は最低値 ($\Delta U=90\text{ kcal/mol}$, $E'=2.5 \times 10^{10}\text{ dyne/cm}^2$) を取り, 以後結合窒素量の増加とともに, これらの値は増加する。このような傾向はビスコース人絹の場合と全く同様である。また E' の温度変化は第 12 図に示してあるが, ビスコース人絹にくらべて高温側においてかなり減少することが認められる。

第 12 図 酢酸繊維素人絹の E' の温度変化



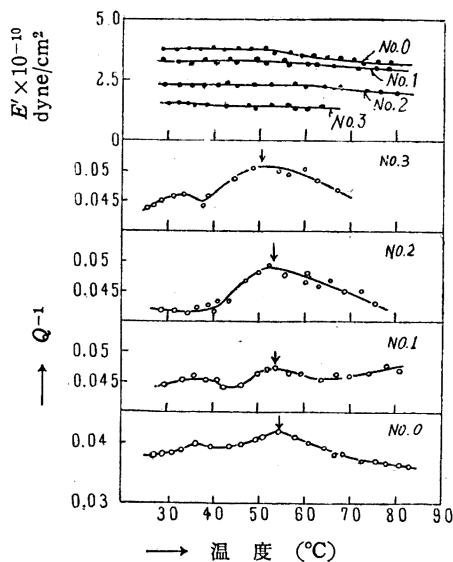
(iv) 湿度による活性化エネルギーの変化 ビスコース人絹 No. 1 について, 相対湿度 80, 66, 55% において ΔU の測定を行った。その結果は第 13 図に示す。80% において ΔU が著しく減少することがわかる ($\Delta U=90\text{ kcal/mol}$)。 (i) の湿度の影響の項で述べたように, 水分子の存在により水酸基間の相互作用が著しく弱められ, セグメントの運動がきわめて容易になることは, ΔU の減少から推定できる。

第 13 図 ビスコース人絹の ΔU の湿度変化



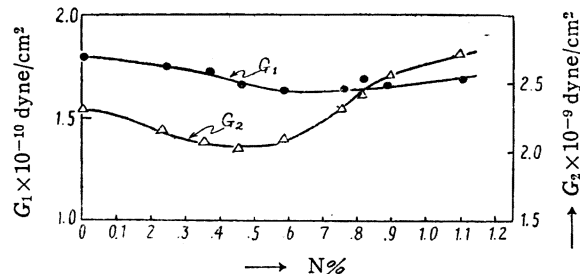
(v) (T.D.) 処理を行った酢酸繊維素人絹の結果 この試料については, 振動法で測定した E' および Q^{-1} の最大値の温度 T_E の結合窒素量による変化と, 静的な方法で測定した G_1 , G_2 の結合窒素量による変化の実験結果を述べる。第 14 図に振動法 (0.083 c/sec) で測定した E' および Q^{-1} の温度変化の結果を示す。 E' については 50°C 以上でやや下降する傾向が見られるが,

第 14 図 (T.D.) 処理を行った酢酸繊維素人絹の E' , Q^{-1} の温度変化



分散は明瞭でない。しかし結合窒素量の増加とともに E' は明らかに減少する。 Q^{-1} には 50°C 付近に明瞭な山が観測され最大値の温度 T_E は $N=0.62\%$ までは結合窒素量の増加と共に低温側に移行するのが認められる。定速伸長試験機で測定した結果を第 15 図に示す。 G_1 は $N=0.62\%$ 付近で最低値をとり, 以後結合窒素量の増加と共にやや上昇する。また G_2 は約 $N=0.5\sim 0.6$

第 15 図 定速伸長試験機法で測定した酢酸繊維素人絹の G_1 , G_2 の結合窒素量による変化



% 付近で最低値をとり以後著しく上昇することが認められる。振動法と定速伸長法とでヤング率の絶対値が異なるのは, 定速伸長法では速度が 100 秒以上のゆっくりした測定を行ったことに起因するものである。このことは酢酸繊維素人絹, ビスコース人絹についてのヤング率の測定周波数依存性の実験結果から明らかである^{6,7)}。

5. 考 察

一般に繊維素のように強い極性基をもつ分子は, 無定形領域でも極性基の相互作用のために, セグメントの運動がかなり強く束

⁷⁾ N. Tokita, J. Polymer Sci. (印刷中).

縛された状態にある。ゴム分子のようにセグメント運動のきわめて容易な物質に、イオウによる短鎖架橋を施す場合は、きわめて僅かな架橋度を越えるとセグメントの運動は束縛され、ヤング率の増加、凍結温度の上昇をもたらすことはよく知られている⁸⁾。しかるに (T.B.U.) あるいは (T.D.) のように長鎖の架橋剤が化学反応で隣接繊維素分子間を連結する場合の架橋効果は、これとやや異なり、まず長い架橋分子鎖の介在によって隣接繊維素分子鎖間の間隔を広め、同時に二官能分子と水酸基とが結合することにより、極性基間の相互作用を弱めるものと推定される。少量の架橋剤が入った場合には、無定形領域のセグメントの運動をかえって容易にし、活性化エネルギーの減少、ヤング率の下降をもたらすものと考えられる。しかるに、ある程度以上に架橋が進むと、本来の架橋効果が現われ ΔU , E' , T_g の増加をもたらす。粘弾性の測定からは以上のように、長鎖分子架橋の機構が一応定性的に説明しうるが、これだけでは不十分で他の研究と比較して結論をだすべきと思う。これと同一の試料について、膨潤度の測定を行った神谷⁹⁾らの結果によると、ビスコース人絹については、結合室素量が約 0.6% 付近までは膨潤度は減少し、以後一定になる。このことを考慮すると、架橋は分子間架橋が多く、分子内架橋はあまり起らないと見てよいと思う。また 0.6% 付近から膨潤の性質も粘弾性も変化するが、この点に関しては未だ不明である。

8) K. Schmieder, K. Wolf, *Kolloid Z.* 134, 149 (1953).

9) 神谷, 城, 繊維誌 9, 469 (1953).

6. 結 論

ビスコース人絹、酢酸繊維素人絹にテトラメチレンビスエチレン尿素による架橋処理を施した試料、および酢酸繊維素人絹にテトラメチレンジイソシアネート架橋を行った試料について、振動法、定速伸長試験機法により動的ヤング率 E' 、静的弾性率 G_1 , G_2 、活性化エネルギー ΔU の測定を行い、次のような結論を得た。(1) このような長鎖架橋剤によって強い極性基をもつ隣接繊維素分子間に架橋が行われる場合には、比較的架橋度の少ない範囲では、無定形領域における隣接繊維素分子間の極性基の相互作用を弱め、かえってセグメントの運動を促し、 ΔU , E' , G_1 , G_2 の減少をもたらす。しかし架橋度がある程度進むと、架橋剤による束縛現象があらわれ、 ΔU , E' , G_1 , G_2 の増加を起す。(2) 繊維素は水分子との相互作用が強く、吸湿水分子の効果は活性化エネルギーに著しく反映し、相対湿度 80% では $\Delta U=90$ kcal/mol, 66% では $\Delta U=200$ kcal/mol, 55% では $\Delta U=210$ kcal/mol である。

本研究を行うにあたり、試料を作成していただいた国立繊維試験所神谷正文氏および実験を手伝っていただいた東工大の富田、早大の難波、福田の諸君に深謝する次第である。なお本研究は文部省総合研究 (No. 5090, 昭和 28~30 年度) の分担課題として行ったものであり、また本研究は昭和 30 年度高分子学会年会、物理学会年会において発表したものであることを付記する。

(220) 三酢酸繊維素-非溶媒型可塑剤系の 2 次転移点†

(昭和 31 年 2 月 7 日 受理)

中 村 孝 一*

I. 緒 言

三酢酸繊維素は従来からその良溶媒が少なく、かつその可塑剤に至っては相溶性のあるものはほとんど知られていない。また従来からよく取扱われている高分子-可塑剤系の研究は相溶性のある場合についてがほとんどである。そこで可塑剤が“plasticizer”ではなくて、むしろ“extender”と考えられる場合、すなわち“非溶媒”型可塑剤-高分子系についての粘弾性的挙動を調べるのが本研究の目的である。三酢酸繊維素は従来から知られているように結晶性の高分子物であり、したがって本研究で取扱う対象は可塑剤と高分子物の均一系ではなくて、不均一系に関するものである。主としてこの系について、2 次転移点、弾性率、 $\tan \delta$ 、転移に対する活性化エネルギーなどの諸性質を調べた。

II. 試 料

三酢酸繊維素 (以下三酢と略称する) は酢化度 61.5% (OH 置換度 2.95)、塩化メチレン-エタノール (85/15 容積分率) 溶液中での極限粘度 0.24 l/g のものを使用した。

† 本研究を「繊維素誘導体皮膚の粘弾性に関する研究(第 2 報)」とする。

* 小西写真工業株式会社化学研究所: 東京都南多摩郡日野町。

可塑剤は工業的に三酢用として慣用されているトリフェニルホスフェート (T.P.P.), ジエチルフタレート (D.E.P.) の 2 種を選んだ。前者は常温において固状であり、後者は液状である。いずれも市販されているものを減圧蒸留により精製した。両者はいずれも三酢とはあるかぎられた割合でしか相溶性を持たない。

三酢と可塑剤を混合したものは溶媒 (塩化メチレン, エタノール 85/15 容積分率) に溶解して、ガラス板上に流延した後、加熱により溶媒を逸散させて皮膜化する。最初はある量で均一皮膜を形成していた可塑剤も数カ月または数年を経過すると相分離を起し、皮膜を失透させ、場合によっては析出を見る。これは、可塑剤の Max. compatibility が溶媒法で皮膜化した場合、皮膜中に残存する残留溶媒量によって変化することを意味する。Buttrey¹⁾ のように非溶媒型可塑剤は溶媒または溶媒型可塑剤の存在下に初めて高分子と均一相に混合可能であると考えられるならば、時日を経るにしたがって残留溶媒の逸散により、可塑剤が第 2 相に押し出されるのも当然と推定される。したがってこの場合、相溶範囲は残留溶媒-可塑剤系の値と解釈できる。そうであれば、相溶範囲は残留溶媒量を明らかにした上でないとも明確に定まらないうが、実験的に残留溶媒量を厳密に算出することは不能で

1) D.N. Buttrey, *Plasticizers* p, 149 (1950). (Cleaver-Hume Press).