

40. ポリアミドの2つの變態と其の粘性に就いて

淵野桂六, 岡田 晃, 相根典男*

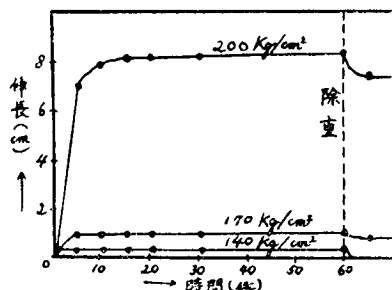
今日迄繊維の粘弾性現象を説明せんとする種々の力學的模型が呈出されてゐる。然しながら多くの異つた結合機構及び緩和時間を有する繊維の如きを一義的なモデルで説明することは不可能でないまでも複雑になり、力學的模型としては不適當と考えられる。そこで我々は適當な試料で觀測時間を適當に擇んで Maxwell の可塑性理論に適合するような場合を實驗的に求め、實驗に即したモデルを組み立て、進んで分子論的解釋を下そうとするのが本研究の目的である。材料としてはラクタム系のポリアミドであるポリカプロラクタム繊維(商品名アミラン)の未延伸試料を擇んだ。

かゝる繊維は既に¹⁾ 報告した如く、高温に安定な稠密型が室温に固定されているもので、分子鎖相互間には水素結合の如き強固な結合は大部分存在しないと考えられる。従つて固態粘性なるものが液態粘性の延長と考えられるか否かと云ふ點もあり、又一方低温延伸なる操作によつて繊維は一定荷重下に數倍も伸び得るといふ點も普通の繊維の複雑な場合と異つて、簡単な Maxwell の可塑性理論が適合するのではあるまいかとの理由に基くものである。

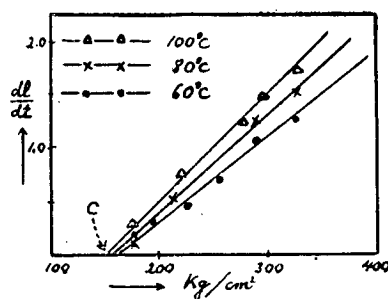
1) 未延伸試料の一定荷重下に於ける時間一伸長曲線 未延伸試料の一端に種々異なる荷重をかけて其の時間一伸長曲線を求め、更に除重後その伸びの變化を觀察した(第1圖)。荷重の少なる場合は其の伸びは殆んど弾性的なものであるが、一定荷重をこえると初に急激な伸びが起る。かゝる現象は所謂低温延伸なる操作の原因となるものである。我々はかゝる伸びが純然たる可塑性流れであるか否かを知る爲に、延伸途中に於ける除重を行い、その伸びを測定した。負荷時間の3秒5秒の様な小さい間は延伸は殆んど可塑的なものである。

次に斯る可塑的流れが常に一定荷重以上に於てのみ起るか否かを知る爲に、伸長中荷重の一部を除去する場合の時間一伸長曲線を求めた。この際使用した繊維の可塑性延伸は 150kg/cm^2 以上の荷重で起るものであるから、初め 178kg/cm^2 の荷重をかけ 2.5 秒經過後一部の荷重の除重を行い、 145kg/cm^2 に減少すると延伸は進まず一定となる。この事實は可塑性延伸は常に一定重荷以上に於て起ることを示す。

第一圖 時間一伸長曲線



第二圖 $\frac{dl}{dt}$ P 曲線



2) 固態粘性 上述の實驗から未延伸試料の一定荷重下の時間一伸長曲線に於て, 一定荷重以上の場合初期に出現する伸びは殆んど可塑的なものであるといふ事がわかつた. 従つて當然その dl/dt は荷重に比例すべきである. 第2圖に dl/dt 一荷重曲線を掲げたが, 圖からわかる様に殆んど一直線となる. 然し前述の實驗よりわかる如く原點は通らない. この事實は Maxwell の可塑性理論を適用する場合に用いられる式 $\frac{dl}{dt} = \frac{l}{3\eta} \frac{P}{\pi r^2}$ (P : 荷重, r : 半径, l : 試長, η : 粘性) の P の代りに $P-C$ なる補正を必要とする. この様な補正を行つた式から η を計算して次の結果を得た. 試料の延伸の不均一をさける爲め測定温度は高い温度で行つた.

試料	温度 (°C)	η (C.G.S.)
アミラン I	90	0.792×10^8
	70	1.26×10^8
	50	1.78×10^8
アミラン II	100	1.71×10^8
	80	1.93×10^8
	60	2.34×10^8
アミラン III	120	2.61×10^8
	100	2.90×10^8

アミラン I, II は何れもその X線圖は α - β の中間状態を示し, アミラン III は β 型の X線圖を示す.

3) 固態粘性の活性化エネルギー η の温度變化から $\eta = Ae^{\frac{Q}{RT}}$ を用いてその活性化エネルギーを検討すれば, アミラン I, II, III に於ては夫々 4kcal, 2kcal, 2kcal の値が得られた. アミラン I, II は何れも純然たる α 型でなく α - β の中間型を示す爲めに夫々異なつた値を示すと考えられる. これらの値はアミランの熔融粘性から星野博士が求められた活性化エネルギーの値 10kcal より小さく, 所謂流動の單位は何れの場合も小さくなつてゐる. 純然たる α 型の場合如何なる流動單位をとるか, 従つて固体の内部粘性を液体の内部粘性の延長と考えてよいかといふ點, 及び低温延伸の分子論的意味については別の機會にゆする.

終りに試料を提供された東洋レーヨン星野博士並に御指導を賜つた櫻田教授に厚く感謝の意を表する.

* 大阪工業試験所井上研究室.

1) 淵野, 岡田: 本誌, 17, 119, 昭24.

(昭和 24 年 7 月 6 日 受理)

41. ヴィニル化合物の反応性に関する研究 (第3報)

醋酸ヴィニルに對する弗化硼素の作用

五井 満 寛, 古川 淳 二

序 言 弗化硼素によるオレフィンの重合は陽イオンによる重合であると言われている. 而して此の重合の特長は數種のオレフィンに限つて高重合物を與えると云う事と, 高重合物を得るためには -70°C 附近の低温を必要とする點である. 弗化硼素による醋酸ヴィニルの重合に関する研究としては Marvel¹⁾ の報告以外殆ど見られない. 彼は弗化硼素とエーテル, 無水醋酸, トルエン等との complex を室温又は沸點に於て作用せしめ, 且つ重合物を沈澱法によつて分離している. 而して彼は得られた重合物は脱醋酸されて居り, その結果共軛二重結合及び架