

2) 低温延伸の機構 上記の実験より低温延伸なる操作は室温に固定された高温の結晶の變態が、延伸操作によつて低温に於て安定な結晶の變態へ轉移する事である。従つて未延伸試料の結晶を熱處理する場合と全く同一である。ただ異なる點は前者の場合は纖維を構成する系狀分子が纖維の方向に排列し、其爲相互間に牽引力が作用して常温に安定な結晶の變態に轉移する事である。かかる點は強度大なる纖維をつくる必要條件であり、熱處理によつて完全に轉移した未延伸試料は強度もよく伸度もない。

未延伸試料は容易に 400 %迄延伸する事が出來、これによつて高度の纖維圖をとらす事が可能で、これ以上は切斷することなしに延伸することは出來ない。この事はポリカプロアマイドの系狀分子の強力な原子團 (CO, NH) が延伸によつて相牽引し始め、400 %附近に於て其作用が完了するものと考えられる。かかる場合系狀分子乃至微結晶粒子の相互の滑りが起らず回轉のみが支配すれば高々 200 %しか延びないにも拘らず、事實は 400 %も延びる事を考慮にいれるならば、相對的滑りが相當に起つている事を暗示している。

次に延伸の場合の外形的變化について述べる。最初外部的不均一性によるものか又は他の原因によるものが、纖維のある部分のみが延び初め、暫時にして停止して他の部分が延び出す。延伸された部分とされない部分はクビレが起つて、丁度金屬アルミ棒を延伸した場合の滑り面のそれと全く同一である。(第2表)

第2表 低温延伸前試料に一定荷重を加へた場合の延びの時間的變化(始長 10 mm)

長さ(mm) 時間荷重 (259kg/cm ²)	10	10	10	10	10
1 分	43	34.5	14	12	13
3 分	43	35	16.5	12	13
5 分	43	35	19	12.4	13
10分	43	35	23	12.5	13
20分	43	36	26.6	12.5	13.2
30分	43	36	27.5	12.5	13.5
1 時間	43.5	36.8	31	16	13.5
3 時間	43.5	37	31.5	19.5	14
24時間	44	37.3	32	22.5	14.5

熔融粘度と溶液粘度の関係について

古 川 淳 二

液體の粘度については Eyring の粘度式があり (The Theory of Rate Processes, 480, 1941)

即ち V を流動單位のモル當りの容積, ΔF^* を活性状態をとるための必要な自由エネルギーの増加とすると, 粘度 η は (1) の如くなる. ここに N はアボガドロ数 6.06×10^{23} per mol, h はプランク恒数 6.626×10^{-27} erg·sec である.

$$\eta = Nh/V \times e^{\Delta F^*/RT} \dots \dots \dots (1)$$

又混合液体 1, 2 については V のあまり変らぬ場合は ΔF^* にモル分率 N_1, N_2 による加成性が考えられるから (2) 式の如くなる.

$$\eta = Nh/V_{12} \times e^{(N_1 \Delta F_1^* + N_2 \Delta F_2^*)/RT} \dots \dots \dots (2)$$

ここに V_{12} は平均の容積, $\Delta F_1^*, \Delta F_2^*$ は夫々單獨の場合の値である. 然るときは (3) 式の如く混合物の粘度 η は η_1, η_2 についての加成性が成立せず, その對數の $\log \eta_1, \log \eta_2$ につき加成性が成立つわけで, これが Kendahl の式である.

$$\log \eta = N_1 \log \eta_1 + N_2 \log \eta_2 \dots \dots \dots (3)$$

但し性質の異なる液体ではこの他に混合による自由エネルギーの増減 ΔF_m を補正せねばならず, これも蒸氣壓曲線の補正と一致する事が Eyring により述べられている.

さてこの關係を高分子物の溶液にとり入れて考えてみたい. 先づコンパクトな球狀粒子の場合を考える. 相対粘度 η_r を考えるとその對數は (2) 式より次の通りとなる. η_2 は溶劑の粘度である.

$$\begin{aligned} \ln \eta_r &= \ln \eta_{12} - \ln \eta_2 \\ &= \ln \frac{V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} + \frac{N_1 \Delta F_1^* + N_2 \Delta F_2^* - \Delta F_2^*}{RT} \\ &= \ln \frac{1}{N_1 (V_1/V_2 - 1) + 1} + \frac{N_1 (\Delta F_1^* - \Delta F_2^*)}{RT} \\ &= -\ln \{N_1 (V_1/V_2 - 1) + 1\} + N_1/RT \{ \Delta E_1^* - \Delta E_2^* \} + (\Delta \zeta_2^* - \Delta \zeta_{12}^*)/R \end{aligned}$$

ここで $\Delta E_1^*, \Delta E_2^*$ は流動に必要な空孔を作るに必要な活性化エネルギーで Eyring 流の考えによれば大體粒子の大きさに比例する. 又そのエントロピーは球狀の場合は餘り差がないものである. (分子量の対數によるもので差は小さい). 又, 第 1 項は $N_1 \ll 1$ の稀薄溶液のときは展開して初項のみをとる事が出来る. M_1, M_2 及び d_1, d_2 を夫々の分子量及び比重とすると

$$\begin{aligned} \Delta E_1^* / \Delta E_2^* &= V_1/V_2 = (M_1/d_1)/(M_2/d_2) \\ \therefore \ln \eta_r &\doteq -N_1 (M_1 d_2 / M_2 d_1 - 1) + N_1 (M_1 d_2 / M_2 d_1 - 1) \Delta E_2^* / RT \end{aligned}$$

これを重量濃度 C に直すと

$$\ln \eta_r / C = (d_2/d_1 - M_2/M_1) (\Delta E_2^* / RT - 1)$$

$M_2/M_1 \ll 1$ のときを考えると

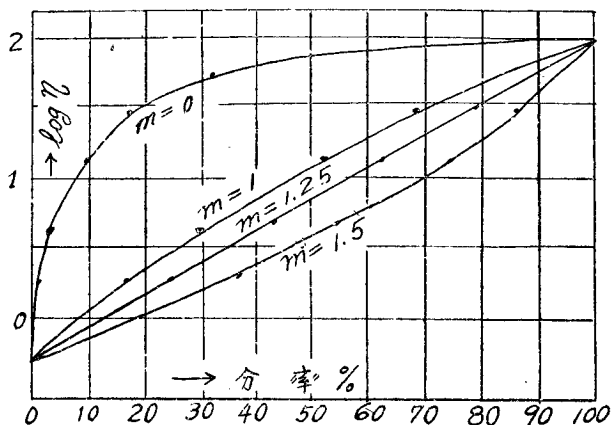
$$\ln \eta_r / C = d_2/d_1 (\Delta E_2^* / RT - 1) \dots \dots \dots (4)$$

この式が Einstein の溶液粘度の式に當るわけで溶質の分子量に關係がない. Einstein の式では $\ln \eta_r / C$ の代りに η_p / C をとつてゐるか, 一般に前者の方が高濃度の方まで適用されるのである. ただこの式では溶劑の粘度に關係する點が異なるわけである. ΔE_2^* はベンゾールで 2

第 1 圖

kcal/mol 前後、水では 4.2 kcal/mo. (25°C) であるから常温では $\ln \eta/c$ は 2.3 及び 6 位となり、Einstein 式の係数 2.5 に近い値となる。

次に鎖状高分子の溶液の場合を考えたい。先づ混合物の粘度について考えてみるため平均分子量 893 及び 92.5 のポリエステル混合物に關する Flory の實驗を (J. Amer. chem. soc. 62,



1057, 1940) 見ると (3) 式は當てはまらない(第1圖)。(もつとも各々が單一なものでなく混合物であるのであまり適当な例ではない)。しかしポリエステル熔融物の粘度は Flory によると (5) 式の如くなり、(J. Amer. Chem. Soc. 62, 1057, 1940), これは Eyring の粘度式 (6) に相應し、即ち ΔH は分子量に關係なく大體一定で 8 kcal/mol 前後で C_{32} 位の大きさのセグメントを作つて居り、粘度の差異は ΔS^* の差異による事が知られている。(J. Amer. Chem. Soc., 62, 3113, 1940)

$$\ln \eta = A + BZ^{1/2}/R + C/RT \quad (Z \text{ はカーボン数}) \dots\dots\dots (5)$$

$$\ln \eta = \ln(Nh/V) - \Delta S^*/R + \Delta H/RT \dots\dots\dots (6)$$

ΔS^* は $0.8 - 0.5Z^{1/2}$ になるが、これは活性化の確率が $e^{-0.25Z^{1/2}}$ 即ち $(1 - 0.25Z^{1/2}/n)^n$ に當るわけで、Eyring はセグメントの容積 $3.4Z^{1/2} \times 10^{-24}/n$ cc と分子の容積 $20Z \times 10^{-24}$ cc の比を流れの失敗の確率とし、上記をセグメントが流れるために n セグメントが引續いて流れねばならぬ確率として説明している。ともかく流れの單位は分子ではなくセグメントであるから、分率をセグメントに直して考えると (7) 式となる。(M_s はセグメントの分子量, n_1, n_2 は溶質及び溶剤の分子数)。すると

$$\log \eta = \frac{n_1(M_1/M_s)^m \log \eta_1 + n_2(M_2/M_s)^m \log \eta_2}{n_1(M_1/M_s)^m + n_2(M_2/M_s)^m} \\ = (C_1 M_1^{m-1} \log \eta_1 + C_2 M_2^{m-1} \log \eta_2) / (C_1 M_1^{m-1} + C_2 M_2^{m-1}) \dots\dots (7)$$

m は線状分子が毬状となつているときは Kuhn の説によると (Koll-Z., 68, 2, 1934) $3/2$ となる。圖によると, $m=1.25$ とつたとき加減性が得られる。さて, (7) 式にて 2 を溶剤として $C \rightarrow 0$ のときを考えると, 溶液の場合の式が得られるわけで (8) 式となる。

$$[\ln \eta/c]^{C \rightarrow 0} = M_1^{m-1} (M_2/M_s)^m (\ln \eta_1 - \ln \eta_2) \dots\dots\dots (8)$$

しかし η_1 は熔爐の場合と溶液の場合で必ずしも同一ではないわけで η_1' とすべきで、これについては次の報告でのべる。