織 維 学 会 誌

昭和 39 年 10 月 第 20 卷 第 10 号 (通巻第 207 号)

報 文

(昭和 39 年 3 月 12 日 受理)

温延伸 P.E.T. 繊維の熱特性に関する研究

第 5 報 等温加熱下における微細構造の経時変化

東京工業大学 栗山 将・富板 和夫
白 檉 侃

第 6 報 温延伸 P.E.T. 繊維の力学的特性

東京工業大学 栗山 将・白 檉 侃

STUDIES ON THE THERMAL PROPERTIES OF HOT DRAWN P.E.T. FIBERS. (V) (VI)

(5) EFFECTS OF TIME-DEPENDENCE ON THE FINE STRUCTURAL CHANGE AT A CONSTANT TEMPERATURE.

By Isamu Kuriyama, Kazuo Tomiita and Kan Shirakashi

(Department of Textile Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama,
Meguro-ku, Tokyo, Japan)

Effects of time-dependence on the fine structural change annealed at a constant temperature (85~115°C) under either a less load or a constant length, regarding the heating process as its base were investigated by measurements of X-ray, density and birefringence. And the mechanism of crystallization and the effects of orientation for various stretched P.E.T. fibers are discussed. The results obtained are as follows:

1) The (density~logarithmic time) curves of the various stretched fibers under a free contraction are shown as a sigmoid, and the time, when it starts to make a greater density suddenly, shifts towards shorter time as both draw ratio and temperatures of immersion bath increase. Corresponding to the time-dependence on density change, the birefringence of higher stretched fibers of more than draw ratio: 2.5 increases positive value with time, but that of lower stretched ones less than draw ratio: 2.0 show negative value, and their absolute values decrease with lowered draw ratio. Applied the Avrami's equation to the (density)~(logarithmic time) curves, Avrami's index (n) is 3 or 4 for lower stretched fibers; n equals to 1 or $0 < n < 1$ for higher stretched ones, and constants of crystallization rate (k) become larger with increased draw ratio.

2) The (density~logarithmic time) curves of various stretched fibers under a constant length may be similar to its behavior under a free contraction and the time started in making greater density suddenly shifts towards further shorter time as compared with heating under a free contraction. The changes of birefringence with time may be similar to its time-dependence under a free contraction, except for 2.0 of a draw ratio. The sample of a draw ratio: 2.0 does not show

negative birefringence under a constant length even though the density becomes greater and show a weakly positive birefringence. The Avrami's index (n) calculated from the (density~logarithmic time) curves under a constant length, may be generally smaller than that under a free contraction, and furthermore the constants of crystallization rate larger. These results may be due to the contribution of the thermal shrinking stress occurred during the heating under a constant length.

3) The conversion in the signs of birefringence (either positive or negative) for stretched fiber of a draw ratio : 2.0, due to the different heated conditions may be explained by considering the rotative orientation of the (100) plane.

4) When the density, birefringence and logarithmic time curves for same fibers at a different temperatures are compared, it is found that master curves can be made of superposition by lateral shift along the logarithmic time scale within temperatures of this experiment, independent of heated conditions. And it is found evidently from these master curves that a different heated conditions may affect time-dependence on birefringence for the stretched fiber of a draw ratio : 2.0, that is, the absolute values increase with time. While birefringence changes the negative value under a free contraction and the positive minimum value under a constant length, corresponding to the time started in making a sudden greater density and thereon.

(6) MECHANICAL PROPERTIES OF THE HOT DRAWN P.E.T. FIBERS.

By Isamu Kuriyama and Kan Shirakashi

Department of Textile Engineering, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-Ku, Tokyo, Japan)

In order to investigate the effects of the drawing conditions (draw ratio and drawing temperatures) on the mechanical properties of hot drawn P.E.T. fibers in water with the different oriented properties of their crystallite, the measurement of stress-strain characteristics for these fibers was made at a constant rate of deformation. In addition, the temperature characteristic of dynamic modulus E' and loss modulus E'' for these fibers, closely related with thermal molecular motion in the amorphous region, was obtained by mechanical $\tan\delta$ meter of the direct reading type over the temperature range between 20°C and 180°C at a constant frequency of 106 c.p.s. The results obtained are as follows :

1) On the stress-strain curves of the drawn at 70°C and non-heated specimens, the flow part of molecular chain becomes longer with lowered draw ratio and the reinforcement effect due to the strain-crystallization begins to occur at higher strain. The lower stretched and heated fibers with the folded chains crystallite become more brittle. Beyond the yield region, stress for the higher stretched and heated fibers increases in proportion to increased strain, and fibers break down.

2) The stress-strain characteristic of the drawn fibers (draw ratio : 2.0) at various temperatures of drawing bath varies according to the oriented properties of their crystallites, that is, the stress-strain behavior of the stretched fiber at 60°C becomes almost similar to that of the higher stretched at 70°C, and the stretched fibers at 80° or 90°C show same stress-strain behaviors as that of the lower stretched at 70°C.

3) Temperature of the loss peak α_a for lower stretched at 70°C and heated fibers shifts towards higher temperature with increasing draw ratio (107°C→114°C). Relation between temperature of α_a -absorption and draw ratio for the higher stretched fibers at 70°C shows the same tendency to the lower stretched ones (107°C→121°C). Their intensities of maximum absorption of loss modulus E''_{max} become higher with increased degree of crystallinity X_d due to the oriented effects of molecular chain in the amorphous region. There exists a point of the structural transformation in between 2.0 and 2.5 of draw ratio. While the values of E''_{max} for the lower stretched fibers do not

scarcely change, as the contribution of amorphous birefringence $\Delta n_a \cdot (1-X)$ for these fibers increase, values of $E''_{\max}$ for the higher stretched ones become larger with increase of $\Delta n_a \cdot (1-X)$. The values of dynamic modulus E' at room temperature for various stretched fibers become higher with increased draw ratio. Beyond transition temperature of α_a -absorption, E' values at 140°C for the higher (draw ratio : 3.8) and the lower (draw ratio : 1.0) stretched fibers may be about 1/3 and 1/15 of E' at room temperature respectively.

4) While the values of $E''_{\max}$ for the stretched fibers with negative birefringence at higher temperature of drawing bath above 70°C become smaller in inverse proportion to the increased degree of crystallinity X_d , $E''_{\max}$ value for stretched fiber at 60°C with the fiber-like oriented properties becomes larger. The effects of drawing temperature on the relations of $E''_{\max}$, $\Delta n_a \cdot (1-X)$ and $E''_{\max} \sim \Delta n_c \cdot X$ become the same in relation between $E''_{\max}$ and X_d .

(Received March, 12, 1964)

第5報 等温加熱下における微細構造の経時変化

1. 緒 言

前報¹⁾で温延伸 P. E. T. 繊維の等温加熱下における長さの経時変化, また顕著な伸びを示す低延伸糸のディメンション変化に及ぼす荷重の影響を検討した。本報では熱処理工程の基本操作の一つと考えられる定長および自由収縮の両熱固定条件下における微細構造の経時変化をX線回折法, 密度および復屈折などの測定結果に基づいて検討し, 結晶化機構およびそれによぼす配向効果の影響を明らかにした。

2. 実 験

2.1 実験試料

既報¹⁾のような P. E. T. 未延伸糸 : 360 den/60. semi-dull, $\rho = 1.3447$, $\Delta n = 0.0078$, $[\eta] = 0.556$ (オルトクロロフェノール溶液, 25°C) の延伸浴温を 70°C に選び, 延伸比を 1.5, 2.0, 2.5 および 3.8 倍と変えた各未熱処理糸並びに未延伸糸などを原試料とした。

この試料糸を温度 85, 102 および 115°C のシリコン浴中に 30 秒~4 時間, 一定長または自由収縮の両状態で浸せきして熱固定した。それらの熱処理糸を所定の浸せき時間後, 浴外に出し, 0°C の N-ヘプタン中で急冷凍結した。この油分を除去した各延伸凍結試料を P_2O_5 デシケータ中で 24 時間以上乾燥した後, 測定に供した。

2.2 実験方法

2.2.1 X線回折写真

102°C のシリコン油浴中での各延伸糸の熱処理時間の P. E. T. 結晶構造に与える影響を調べるために, 所定の浸せき時間から急冷凍結した試料糸のX線写真を以下の撮影条件で得た。

装置 : ロータリ型強力X線発生装置, CuK_{α} , Ni フィ

Fig. 1. Density-logarithmic time curves of various stretched P. E. T. fibers in silicone oil bath under free contraction (1 mg/d load). (a) 85°C, (b) 102°C, and (c) 115°C

Fig. 2. Birefringence-logarithmic time curves of various stretched P. F. T. fibers in silicone oil bath under free contraction (1mg/d load). (a) 85°C, (b) 102°C, (c) 115°C

ルタ

スリット: 0.5mmφ, カメラ距離: 50mm, 出力: 40 kV, 60mA, 露光時間: 15分

2.2.2 密度および複屈折の測定

乾燥した急冷凍結試料の密度は、N-ヘプタンと四塩化炭素の混合溶媒から成る密度勾配管 (30°C) に試料切片を投入し、3時間後の平衡値で表わした。また、複屈折は同試料を用い、POH 型偏光顕微鏡の光路にベレック・

コンペンセータを挿入し、Na ランプのD線下でトリックレジールフォスフェート浸液中で求めた。

3. 実験結果

3.1 延伸繊維の密度および複屈折の時間的变化

3.1.1 弛緩状態における熱固定

1mg/dの微荷重を吊り下げた自由収縮状態でシリコン浴温 85, 102 および 115°C で熱固定した各延伸繊維の密度～時間曲線を Fig. 1(a), (b), (c) に示す。Fig. 1(a) の 85°C 熱固定では密度の急激な上昇が、延伸比 3.8 で 10 分、2.5 倍で 16 分から見られ、2.0 倍以下の低延伸比では密度変化がほとんど認められない。浴温が 102°C に上昇すると、前報¹⁾のディメンション変化と同様に非常に興味ある時間的变化が見られる。すなわち Fig. 1(b) の 3.8 倍系では 30 秒間浸せきするのみで 1.361_g の高い密度値を示し、以後は時間の経過とともに増大し一定値に飽和する。2.5 倍以下の低延伸比の密度と処理時間の関係は S 字型曲線となり、密度が急増し始める時間は低延伸比ほど長時間側にずれ、4 時間後にはいずれも一定値に飽和する。さらに高温の 115°C 浴温 (Fig. 1(c)) では、102°C 浴温の密度～時間曲線が総体的に短時間側にずれるのみで、曲線の形そのものは S 字型で変わらない。

密度と同様に各延伸繊維の複屈折 (Δn)～時間曲線を夫々 Fig. 2. (a), (b), (c) に示すが、これは密度～時間曲線によく対応している。すなわち Fig. 2(a) の 85°C で処理した 2.5 倍以上の高延伸繊維では、密度が急増し始める時間より正の Δn 値が急増する。しかし、2.0 倍以下の低延伸繊維は、密度変化よりも前報¹⁾の熱収縮率変化に対応し、時間の経過とともに漸減し $\Delta n \rightarrow 0$ に近接する傾向が認められる。Fig. 2 (b) の浴温 102°C で熱固定した 2.5 倍以上の高延伸繊維では、処理時間の経過とともに Δn が漸増する。一方、2.0 倍以下

Fig. 3. (a) Density-logarithmic time curves of various stretched P.E.T. fibers at 102°C in silicone oil bath under a constant length.

Fig. 3 (b) Birefringence-logarithmic time curves of various stretched P.E.T. fibers at 102°C in silicone oil bath under a constant length.

の低延伸繊維では、密度の急増し始める時間より Δn の値は正から負に転じ、時間とともにその絶対値が増大する。また、その絶対値は延伸比が小さいほど小さくなる。Fig. 2(c) の浴温 115°C で熱固定した各試料の Δn ~ 時間曲線は、密度の時間的变化と同様に浴温 102°C で Δn ~ 時間曲線が全体的に短時間側に移る。

3.1.2 定長熱固定

自由収縮状態の熱固定と同様に、シリコン浴温 85,

102 および 115°C で熱固定した各試料の密度および複屈折変化を求めたが、その代表例として 102°C 浴温中で熱固定した各延伸繊維の密度および複屈折の時間的变化を Fig. 3(a) および (b) に示した。

Fig. 3(a) の密度~時間曲線は自由収縮と同様に S 字型となり、時間とともに密度が増大して一定値に飽和するが、密度の増加速度は自由収縮時に比して小さくなる。密度が急激に増大し始める時間は、延伸比 2.5 倍で 30 秒、2.0 倍で 5 分、1.5 倍で 10 分、未延伸では 30 分となり、自由収縮熱固定時よりいずれも一層短時間側にずれる。一方、 Δn の時間的变化は密度変化によく対応し、2.5 倍以上の高延伸比では単調に時間の経過とともに漸増するが、1.5 倍系、未延伸系では密度変曲点で Δn は負性に転じ、その絶対値が増加する。しかし、2.0 倍繊維の Δn 変化は、自由収縮のそれと異なり、わずかな正性を示し、その時間的变化は認められない。

浴温 85°C での定長熱固定した延伸繊維の密度の時間的变化は、2.5 倍以上の高延伸繊維で密度が急増し始める時間が自由収縮時より短時間側に移り、2.0 倍以下の低延伸繊維では全く変化が認められない。同様に Δn 変化でも 2.5 倍以上の高延伸繊維では、経過時間とともに正の Δn が漸増するが、2.0 倍以下の低延伸繊維のそ

Fig. 4. Effects of heated conditions (at 102°C) on X-ray diffraction patterns of P.E.T. fibers. (draw ratio: 2.0)

(a) non-heated, (b) for 2 min, (c) for 25 min, (d) for 2 hrs, (e) for 2 min, (f) for 10 min, and (g) for 2 hrs.

の変化はほとんど見られない。115°C 温浴中での各定長熱固定繊維の密度、複屈折の時間的変化は、いずれも 102°C の熱固定時の関係に類似し密度および複屈折の各変曲点が短時間側に移るに過ぎない。

3.2 熱処理条件のX線回折像に与える影響

代表例として Fig. 4 に浴温 102°C で、自由収縮状態および定長下で熱固定した 2.0 倍延伸繊維のX線回折像に与える処理時間の影響を示した。熱処理時間 2 分でのX線回折像(b)および(e)では、いずれも非晶質ハローが回折像全域に発散し、結晶性反射が認められない。次に、(c)は自由収縮状態で 25 分、(f)は定長下で 10 分間、熱固定したときのそれぞれのX線回折像で、非晶質ハローは像全体にわたって発散し、(f)では非晶質ハローがやや赤道方向に集中する傾向がある。一方の結晶性反射の中、(010) および ($\bar{1}10$) の各干渉は diffuse しそのピークは赤道方向に近い方位角にあるが、(100) 干渉ピークは(c)では、子午線にごく近接した方位角にあらわれ、やや選択配向の傾向が認められる。(f)では、子午線より 45° の方位角に干渉ピークを示し、明白に選択配向するのでX線的には中間配向特性を示す 2.5 倍熱処理繊維に近似した構造をとる。(d),(g)はいずれも処理時間を 120 分とし、熱処理条件に応じて(d)は(c)の、また(g)は(f)の特性がそれぞれ強調され、非晶質ハローおよび各結晶性反射ともかなり明瞭化する。他の 1.5 倍および 3.8 倍の処理時間および処理条件がX線写真に与える影響は、密度の時間的変化に対応して(100)干渉ピーク位置が 2.0 倍と同様の傾向をとる。

4. 考 察

4.1 結晶化機構に対する検討

各延伸糸のシリコン浴温 102°C での熱処理条件が密度～時間曲線におよぼす影響を示した Fig. 1(b) および Fig. 3(a) の結果に基づいてその結晶化機構を検討するために、Avrami⁹⁾, Evans⁴⁾ の $\{-\ln(1-X)\} = k \cdot t^n$ の式を適用した。ここに X ; 密度法から求められる結晶化度, k ; 結晶化速度定数, n ; アブラミ指数, t ; 経過時間とし, Cobbs,

Burton⁵⁾ の結晶密度 $d_c = 1.470$, 非晶域密度 $d_a = 1.331$ の値を用い、各密度から結晶化度 X を求めて密度～時間曲線を、縦軸に $\log\{-\ln(1-X)\}$, 横軸に $\log t$ をとつてアブラミプロット^{6), 7), 8), 9)}した結果が Fig. 5(a) および (b) となる。Fig. 5(a) の自由収縮固定時の各延伸繊維のアブラミプロットは、ほぼ直線で示され、その勾配は延伸比が大きくなるほど小さくなる。それに比して Fig. 5(b) の定長熱固定時の直線の勾配はかなり小さくなる。ただし、X線回折像で繊維状配向特性を示す高延伸繊維での X は、延伸過程で結晶化が進行しかつ非晶域の分子鎖もかなり繊維軸方向に配向しているので厳密にはX線の結晶化度で表示することが望ましいが、ここでは各延伸繊維の初期状態が同じであると考えて、Fig. 5(a) および (b) の各直線の勾配から n および $\log k$ を求め、その値を延伸比に対してプロットした結果が Fig. 6(a) および (b) となる。

Fig. 6(a) の自由収縮状態では、低延伸繊維で $n=3 \sim 4$ となり、その結晶の生長は、形式的には三次元様式

Fig. 5(a). Avrami's plot for drawn and annealed P.E.T. fibers under less load, calculated from Fig. 1(b).

Fig. 5(b). Avrami's plot for drawn and annealed P.E.T. fibers under a constant length, calculated from Fig. 3(a).

Fig. 6. (a) Relation between Avrami' index n and draw ratio under different heated conditions. (b) Relation between $\log k$ and draw ratio under different heated conditions.

をとり、2.5 倍以上の高延伸繊維で $n=1$ または $0 < n < 1$ となり結晶の生長は一次元様式を示し、中間の延伸比 2.0 倍では、二次成長様式をとると見られる。また各延伸繊維の定長熱固定時の n は自由収縮時に比して小さいが、その延伸比依存性はいずれの固定条件でも変わらない。Fig. 6 (b) の定長熱固定時の $\log k$ は自由収縮熱固定の場合より一般に大きくなり、延伸比が高くなるほど増大する。一定長下においては熱固定中に発生する収縮熱応力が非晶域の分子鎖および微結晶などの軸方向への配向に有効に寄与することや、潜在する結晶核が低延伸繊維では折りたたまれ型、また高延伸繊維では束状型であることを考慮すれば、 n や $\log k$ の延伸比依存性を説明できる（補遺参照）。

4.2 複屈折の熱処理条件による変化

Fig. 4 の 2 時間、102°C 浴温中でアニリングした急冷凍結の 2.0 倍繊維の X 線回折像が熱処理条件で異なり、自由収縮熱固定の (d) では、 $\Delta n = -0.005_8$ でその回折像の (100) 干渉ピークが子午線近くの方角に、定長熱固定時の (g) では $\Delta n = 0.013_6$ となり、赤道に対し 45° の方向に (100) 干渉ピークが存在するから、P. H. Hermans⁽¹⁰⁾ らの光学的配向係数 f_r と微結晶の軸方向への平均配向角 α_m との関係で、 $\alpha_m > 54.6^\circ$ のとき、 $f_r < 0$ 、従って $\Delta n < 0$ 、 $\alpha_m < 54.6^\circ$ のとき $f_r > 0$ 従って $\Delta n > 0$ となる関係と、定長熱固定中に発生する収縮熱応力の配向に対する寄与の両効果から Δn の正負の転化を理解できる。一方、各延伸繊維の (100) 面が X 線の入射方向に対して傾角がほぼ 12°40' 程度で同一であると考え、1.5 倍の自由収縮繊維の結晶の単位胞の b 軸を軸として (100) 面が傾

いて回転するのに比して、延伸比 2.0 倍の自由収縮熱固定では結晶の単位胞の c 軸を軸として (100) 面が傾いて回転するから Δn の負の絶対値が大きくなるものと解釈される。

4.3 密度および複屈折—時間関係の master 曲線

結晶性高分子である温延伸 P. E. T. 繊維の各浴温中の自由収縮状態における密度—時間曲線に W. L. F. の温度—時間換算則が適用できると考えると、粘弾性などの構造の影響が二次的に効いてくる場合と異なつて、ここでは直接構造変化を対象にしているのでこの補正は不必要と考え、基準温度を 85°C に選んで各浴温中の密度値を時間軸に水平に移動して重畳し、Fig. 7 (a) の密度変化の合成曲線を作成した。同様に複屈折—時間曲線にこの換算則を適用すると Δn の合成曲線は Fig. 7 (b) のようになる。自由収縮熱固定の場合と全く同様に、定長熱固定時の密度、複屈折—時間曲線にもこの温度換算則が適用できると仮定して合成曲線を作成した結果が Fig. 8 (a), (b) である。以上の合成曲線を作成するときに用いた shift factor と浴

Fig. 7. (a) Master curves of density for various stretched P. E. T. fibers under free contraction (load : 1 mg/d). (b) Master curves of birefringence for various stretched P. E. T. fibers under free contraction (load : 1 mg/d).

Fig. 8. (a) Master curves of density for various stretched P.E.T. fibers under a constant length.

(b) Master curves of birefringence for various stretched P.E.T. fibers under a constant length.

Table 1. Apparent activation energies unit : kcal

Heated conditions	Temperature range(°C)	Non-drawn	1.5	2.0	2.5	3.8
under less-load	85~102	23.4	24.4	23.4	24.4	30.5
	102~115	21.0	26.0	26.1	26.0	25.4
under a constant length	85~102	42.0	42.2	42.8	43.0	43.8
	102~115	23.4	20.8	18.2	22.4	26.0

温(絶対温度)の逆数との直線の勾配から求めた見かけの活性化エネルギーを Table 1 に示す。最初に Fig. 7. (a), (b) において, 2.5 倍以上の高延伸繊維は延伸中に結晶化が進行し, アニリングによつて, さらに束状型結晶が生長するのでエントロピー収縮による配向の乱れからの Δn の低下するのに打撃つて, 時間とともに Δn は正の値を増す。一方, 低延伸繊維では結晶化が進み密度が急増し始める温度より Δn は 0 より負に変わり, かつ延伸比が小さいほど負の絶対値も小さくなる。他の定長熱固定時の Fig. 8(a) および (b) の密度および複屈折の合成曲線は, 高および低延伸繊維ともに自由収縮熱固定時のそれと変わらないが, その変化度合が多少ゆるやかになる。しかし中間の 2.0 倍の複屈折の合成曲線

では密度が増大し始める時間で Δn は極小となり, 以後は時間の経過とともに漸増する。表 1 では収縮変化が主因となる 85~102°C 間での見かけの活性化エネルギーは延伸比による影響が見られず, 収縮熱応力の発生する定長熱固定状態のほうが活性化エネルギーが常に大きくなる。102~115°C の結晶化過程では自由収縮固定時の各延伸糸の活性化エネルギーに差がないが, 定長熱固定時では, 延伸比 2.0 のときにこのエネルギー値が最も低い, 換言すればこの延伸比 2.0 付近に構造変曲点がある。

5. 総 括

熱処理工程の基本操作と考えられる弛緩および定長の両熱処理条件下において, 浴温を 85~115°C に選んだときの微細構造の経時変化を X 線的, 密度および複屈折の諸結果に基づき温延伸 P.E.T 繊維の結晶化機構および結晶化配向効果におよぼす影響を検討し, 以下の結果を得た。

1) 弛緩状態での各延伸繊維の密度~時間曲線は, S 字型で表わされ延伸比が高くなるほど, また温度が高いほど密度が急増し始める時間は短時間側にずれる。その密度変化に対応して 2.5 倍以上の高延伸繊維の複屈折は正の値を増し, 2.0 倍以下の低延伸繊維では負の値を示し, その絶対値は低延伸ほど小さくなる。また, 密度~時間曲線に Avrami の式を適用すると低延伸繊維では $n=3\sim 4$, 高延伸繊維では $n=1$, または $0 < n < 1$ となり, 高延伸ほど結晶化速度定数も大きくなる。

2) 定長熱固定での各延伸繊維の密度~時間曲線は, 自由収縮の挙動とほとんど変わらないが, 密度の増大し始める時間が, さらに短時間側にずれる。その複屈折の

時間依存性も 2.0 倍伸繊維を除いてはほとんど変わらない。2.0 倍伸繊維では、密度が急増しても複屈折は負性を示さないでわずかに正性を示す。密度～時間曲線に対するアブラミプロットから求めた n の値は、自由収縮時に比して一般的に小さく、かつ結晶化速度もかなり早くなる。これは熱固定中に発現する収縮熱応力の寄与によるものと考えられる。

3) 延伸比 2.0 の熱処理条件の複屈折の符号の正負への反転に与える影響は、X線回折像における(100)面の回転配向を考慮することによつて説明できる。

4) 本実験範囲内で密度、複屈折の各温浴中での時間的变化を処理条件によらず、タイムスケール軸に沿つて水平に移動するのみで重畳し、それぞれの合成曲線が得られる。この合成曲線から 2.0 倍伸繊維の熱処理条件の複屈折の時間的变化におよぼす影響が明白になる。すなわち自由収縮下では密度が増加する時間域より Δn が負に転じ、定長熱固定下では極小点を示し、それ以後では絶対値が増大する。

終わりに、適切な御助言を頂き熱心に御討議して頂

いた本学前田教授、石川助教授に厚く感謝します。

本研究の要は、昭和 37 年第 11 回高分子学会年次大会(名古屋)にて発表したものである。

参 考 文 献

- 1) 栗山, 金子, 白樫; 織学誌, 20, 534 (1964)
- 2) 栗山, 白樫; " 20, 356 (1964)
- 3) M. Avrami; *J. Chemical phys.*, 7, 1103 (1939) 8, 212 (1940); 9, 177 (1941)
- 4) U. R. Evans; *Trans. Faraday Soc.*, 41, 365 (1945)
- 5) W. H. Cobbs, R. L. Burton; *J. Polymer. Sci.*, 10, 275 (1953)
- 6) A. Keller, G. R. Lester, L. M. Morgan; *Phil. Trans. A* 247, 1 (1954)
- 6) L. B. Morgan; *ibid*, A 247, 13 (1954)
- 8) F. D. Hartley, F. W. Lord, L. B. Morgan; *ibid*, A 247, 23 (1954)
- 9) J. C. Robb, F. W. Peaker; *Progress in High Polymer* 1, p. 238 (1963)
- 10) P. H. Hermans; *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*. (1949) p. 230

第 6 報 温 延 伸 P. E. T. 繊 維 の 力 学 的 特 性

1. 緒 言

先に著者らは温延伸 P. E. T. 繊維の加熱冷却様式の差異によつて生ずる熱特性の変化を結晶域の分子鎖の配向特性から解釈して得られた知見^{1), 2)}を報告してきた。また P. E. T. の非晶域の分子鎖の熱運動に深い関連性を有する動的力学特性に関しては Thompson³⁾, 川口⁴⁾, 高柳⁵⁾あるいは Ward⁶⁾らの一連の報告があり、前 3 者はいずれも加温時の動的弾性率および $\tan \delta$ の変化を求め、後者では n, m, r および動力学的性質と X 線回折からの微細構造変化との関連性に重点をおいて研究されてきた。そこで本報では、延伸温度および延伸比を異にしたときに発生する温延伸 P. E. T. 繊維の微細構造の非晶域の分子鎖の熱運動に与える影響をさらに明確化するためにそれら温延伸繊維の強伸度特性と、動力学的特性の温度変化^{12, 13)}を調べた。

2. 実 験

2.1 実験試料

既報¹⁾のような P. E. T. 未延伸未処理糸: 360 d/60, semi-dull, $\rho_{30}=1.338$, $\Delta n=0.007$, $[\eta]=0.556$ (0-クロフェノール溶媒中, 25°C) の延伸温度を 60~90°C の範囲に選び、既述¹⁾の試料作成法から未熱処理糸を得

た。また熱処理糸は各延伸未熱処理糸を定長下で 170°C の電気炉中で正味 20 分間熱固定した。

2.2 実験方法

2.2.1 強伸度特性

テンシロン型引張試験機を用い、試料長: 10cm 変形速度: 10%/min 標準状態下で各延伸未熱および熱処理糸の応力～ひずみ曲線を得、それよりそれぞれの降伏応力およびひずみ、切断強度および伸度などを求めた。

2.2.2 動的弾性率および $\tan \delta$ の測定

動的力学特性を調べるために、観測タイムスケールに対応したいろいろの測定法が考案されて実用化されてきたが、本測定では高柳⁵⁾の直読型力学的 $\tan \delta$ メータ方式を原理的に応用した *stretch-vibrometer* 方式を併用した石川⁷⁾の $\tan \delta$ メータを使用し以下の条件下で測定した。すなわち、

使用周波数: 約 106 cps, 与静的ひずみ: 0.5% 以内, 昇温速度: 1°C/min とし、昇温時にはひずみを全く解放した。

3. 実験結果および考察

3.1 強伸度特性

3.1.1 強伸度特性におよぼす延伸比の影響

延伸温度 70°C で延伸された各延伸未熱処理糸および