(昭和 43 年 10 月 31 日 受理)

各種ポリマーフィルムの吸収エネルギーと透過 エネルギーの比較およびそれらのふく射係数*

山形大学工学部 藤 倉 嘉 昭
繊維製造研究施設
東京工業大学 石 川 欣 造

COMPARISON OF ABSORPTIVE ENERGY AND PENETRATING ENERGY OF VARIOUS POLYMER FILMS AND THEIR RADIATION COEFFICIENTS

By Yoshiaki Fujikura** and Kinzō Ishikawa***

** (Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa City,
Yamagata Prefecture, Japan)

*** (Tokyo Institute of Technology, Ōokayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

Radiation energy is not subject to the reflection or penetrating energies but to the thermal and the excited energies.

In the previous paper, the radiation behaviour of the kinds of polymer films was studied. In this report, further investigation on the radiation is made with the following samples: polypropylene, polycarbonate, polyvinyl chloride, nylon 6, saran, polyethylene terephthalate and diacetate films. Absorptive power obtained were compared with the penetration energy and total energy for all samples. Radiation coefficients shown in Fig. 17 were obtained from the ratio of absorptive energy of the specimen to that of black body at 300°K. These results obtained on all samples in this study are similar to those in the preceding paper (III). (Received October, 31, 1968)

1. 緒 言

高分子材料のふく射はふく射体自身の物性と密接な関係を持っている。

これらのふく射を解明することは困難であるが、物性面のみならず応用面においても非常に重要な問題である。

物性面ではどんな高分子物質が何によってふく射の大小を生ずるかは相当複雑な問題を含んでいる。

応用面では、たとえばフィラメントやテグスなどをノズルから溶融紡糸するには、ノズル近傍でそれらの温度を非接触で正確に測定することがもっとも基本的な課題である。しかるに高分子物質のふく射能を決定しないで正確に温度を測定することができない。

このことはポリマーフィルム製造の場合にも同様にあってはまる。

その他の場合にもふく射に関心を持って取り扱わなければならないことが非常に多い。

ふく射には反射エネルギーや透過エネルギーは寄与しないから、透過性の強いポリマーフィルムにおいては、それ自身の保有熱と他から得たエネルギーによって励起されてふく射するものと考えられる。

それで本報では吸収および透過の問題をもっと調べるためにポリプロピレン、ポリカーボネート、P.V.C、ナイロン6、サラン、P.E.T、ジエーセテートフィルムの吸収および透過の強さ分布とそれらの全エネルギーを比較検討する。

次に波長 2.5~50 μ の範囲で黒体の絶対温度 300°K におけるふく射エネルギー（吸収エネルギー）と高分子物質の吸収エネルギーを比較して、これらの物質のふく射係数を求めて第3報に報告してあるアルミホイルをベースにした場合の温度ふく射と比較検討する。

2. 方 法

赤外分光光度計を用い、ポリマーフィルムの反射を消去して、フィルム厚さの変化に対する単色吸収率と単色透過率を測定する。

次に絶対温度 300°K の黒体ふく射の各波長における強さ分布³⁾と測定した単色吸収率を用いて、各種ポリマー

* この報文を高分子材料のふく射係数の測定について第5報 (Measurement of Radiation Coefficient of High Polymeric Substances. V) とする。

Fig. 1. Distribution of absorptive power of Polypropylene film : (— 21 μ), (..... 292 μ).

Fig. 4. Distribution of absorptive power of Nylon 6 film : (— 32 μ), (..... 165 μ).

Fig. 2. Distribution of absorptive power of Polycarbonate film : (— 18 μ), (..... 118 μ).

Fig. 5. Distribution of absorptive power of Saran film : (— 38 μ), (..... 195 μ).

Fig. 3. Distribution of absorptive power of Polyvinyl chloride film : (— 36 μ), (..... 140 μ).

Fig. 6. Distribution of absorptive power of Polyethylene terephthalate film : (— 13 μ), (..... 35 μ).

Fig. 7. Distribution of absorptive power of Di-acetate film: (— 32 μ), (..... 125 μ).

フィルムの各波長における吸収の強さ分布および透過の強さ分布を求め、波長 2.5~50 μ の範囲でこれを積分して吸収エネルギーおよび透過エネルギーを求める方法は前報⁵⁾と全く同じく行なった。

これらポリマーフィルムの赤外吸収スペクトルについては、大勢の研究者によって測定されているのでここでは省略するが、測定に用いた試料の赤外吸収スペクトルは既に報告されている標準の試料とほとんど同じ吸収スペクトルを示している。

3. 吸収および透過の強さ分布

3.1 吸収の強さ分布

絶対温度 300°K における各種フィルムの吸収強さ分布を Fig. 1~7 に示している。

はん雑を避けるためにフィルムの厚さは 2 点だけに示している。

これらの吸収強さ分布の詳細について説明することはもっと深く、種々の角度から個々のポリマーについて研究しなければ危険であるので、ここではさし控える。

Fig. 1 に示されているポリプロピレンフィルムは赤外吸収スペクトルにおいて 1166, 998, 841 cm^{-1} の結晶化バンドに吸収をもっているので相当結晶している試料と考えられる。このポリプロピレンフィルムの吸収強さ分布は全体的に少なく、ポリエチレンフィルムより少々多い分布が見られる程度である。このフィルムの赤外吸収でみられる波長 3.5 μ 付近の強い吸収は強さを計算してみると全体的な分布に比較してごく少なく、波長 6.5~13 μ の範囲の吸収が強さ分布に寄与している。

Fig. 2 に示されているベンベン核や CO 結合を持っているポリカーボネートフィルムの吸収強さ分布は相当多

くなっている。波長 5~15 μ の範囲に大部分の分布が見られるが長波長域の 18 μ , 26 μ にもピークが見られる。

Fig. 3 に示されている P.V.C フィルムの吸収強さは Cl の影響によって相当多い分布が見られる。とくに波長 7~12 μ と 14~18 μ の範囲に集中的に分布している。赤外吸収スペクトルにおいては C-Cl 伸縮振動に帰属される 690 cm^{-1} (α), 638 cm^{-1} (β) および 615 cm^{-1} (γ) の吸収が見られたが 603 cm^{-1} (δ) の吸収は見られない試料であった。吸収強さ分布には β , γ の吸収が波長 16 μ 付近に分布しているが、その差が少ないので現われていない。

Fig. 4 に示されているナイロン 6 の分布はフィルム厚さ 32 ミクロンでは波長 5.7~8.6 μ , 12~20 μ の範囲にとくに多い分布が見られる。この 2 本の吸収強さ曲線を比較して波長 8.6~12 μ 域の吸収強さは厚さとともに敏感に変化していることが分かる。

Fig. 5 に示されているサランフィルムの吸収強さ分布は P.V.C フィルムの分布と傾向は似ている、これは化学構造を見れば当然のことと思う。サランフィルムは P.V.C フィルムに比べて少々多い分布を示している。

Fig. 6 に示されている P.E.T フィルムの吸収強さ分布は波長 5.5~14 μ の範囲で相当複雑な分布を示している。この P.E.T フィルムの赤外吸収スペクトルにおける波長 7.5~8.2 μ (1330~1220 cm^{-1}) と 8.6~9.3 μ (1160~1070 cm^{-1}) にみられる CO 伸縮振動による吸収がこの分布に相当大きく寄与している。なお 11.2 μ (847 cm^{-1}) や 11.4 μ (875 cm^{-1}) 付近の結晶性バンドによる吸収もみられる試料であるが、波長 6.7~13 μ の範囲に吸収の大半が分布している。

Fig. 7 に示されているジエーセートフィルムの吸収強さ分布は前報⁵⁾のセロハンの吸収強さ分布と傾向はよく似ている。それは化学構造を比べれば当然のことであるがセロハンよりやや少ない分布を示している。フィルムの厚さが厚くなるとほとんど灰色体に近い分布を示している。

3.2 透過の強さ分布

絶対温度 300°K における各種フィルムの透過強さ分布を Fig. 8~14 に示している。

はん雑を避けるためにフィルムの厚さ 2 点だけを示す。

透過の強さ分布は吸収の強さ分布と対称であるから、Fig. 8 に示されているポリプロピレンフィルムの透過強さ分布が非常に多いことがよくわかる。

Fig. 9 に示されているポリカーボネートフィルムの透過はポリプロピレンフィルムに比較して相当少なくなっている。またフィルムの厚さが変化してもほとんど相似

Fig. 8. Distribution of penetrating power of polypropylene film : (— 21 μ), (..... 292 μ).

Fig. 11. Distribution of penetrating power of Polyethylene terephthalate film : (— 13 μ), (..... 35 μ).

Fig. 9. Distribution of penetrating power of Polycarbonate film : (— 18 μ), (..... 118 μ).

Fig. 12. Distribution of penetrating power of Saran film : (— 38 μ), (..... 195 μ).

Fig. 10. Distribution of penetrating power of Polyvinyl chloride film : (— 36 μ), (..... 140 μ).

Fig. 13. Distribution of penetrating power of Nylon 6 film : (— 32 μ), (..... 165 μ).

Fig. 14. Distribution of penetrating power of Diacetate film: (— 32 μ), (..... 125 μ).

な分布を示している。

Fig. 10 に示している P.V.C フィルムの透過強さ分布において波長 7 μ 付近まではフィルムの厚さによらずほとんど透過するようである。

Fig. 11 に示されている P.E.T フィルムの透過はフィルム厚さが薄いにもかかわらず割合に透過が少ない。

Fig. 12 に示されているサランフィルムの透過はフィルム厚さ 195 ミクロンにもなるとほとんど透過が減少している。

Fig. 13 に示されているナイロン 6 フィルムの透過は少ないが全波長域でほとんど相似な分布を示していることが見られる。

Fig. 14 に示されているジエーセテートフィルムの透過強さ分布は波長 6.8, 12.0, 18.0 μ 付近に分布のピークが見られるが、フィルム厚さ 125 ミクロンでは相当減少している。

4. 結 果

4.1 吸収および透過エネルギー

各種フィルムの絶対温度 300°K, 波長 2.5~50 μ の範囲で前節に図示している吸収強さ分布と透過強さ分布を積分して吸収エネルギーと透過エネルギーを求め、横軸にフィルム厚さをとってプロットしたのが Fig. 15 と Fig. 16 に示している。

これらの図に示されている吸収および透過エネルギーの曲線において、破線で示してあるのはポリエチレンフィルムであり、一点鎖線はポリスチレンフィルムを表わし、実線はセロハンであり前報⁵⁾に報告してあるのを一緒にまとめたものである。

Fig. 15 よりわかるようにふく射の少ないポリエチレンフィルムおよびポリプロピレンフィルムは吸収エネルギーも少ない。ポリスチレンフィルムの吸収エネルギー

は相当多く、ポリカーボネートフィルム, P.V.C フィルムはほぼ同程度の多い吸収エネルギーを示している。

とくに厚さの薄いセロハンでは測定した資料中で一番多い吸収エネルギーを示しており、ジエーセテートフィルムはセロハンより少ないが厚さとともに徐々に増加している。

その他の P.E.T, サラン, ナイロン 6 フィルムなどは割合多い吸収エネルギーを持っているけれども相互にあまり差が認められない。

Fig. 16 に示されているふく射に寄与しない透過エネルギー曲線は、ふく射に寄与する吸収エネルギー曲線と全く対称である。

ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムはよく透過するがセロハンやジエーセテートフィルムは透過があまりよくないことがわかる。

ポリスチレンフィルムは測定した資料中では中間的な値を示していることがわかる。

その他のサラン, ポリカーボネート, ナイロン 6, P.V.C, P.E.T フィルムは割合に透過性がよくない。

ただし、以上のことは波長 2.5~50 μ の範囲でいえることである。

Fig. 15. Absorptive energy curve at 300°K as sample temperature : 378×10^4 is black body radiation energy at 300°K,

- ⊕ : of Polypropylene film, ● : of saran film,
- : of Polycarbonate film, ● : of Nylon 6 film,
- : of Polyvinyl chloride film,
- : of Di-acetate film,
- ⊗ : of Polyethylene terephthalate film,
- : of Polyethylene film,
- .-.- : of Polystyrene film,
- : of Cellophane are found in Report (IV)

Fig. 16. Penetrating energy curve at 300°K as sample temperature: 378×10^6 is black body radiation energy at 300°K

- ⊕ : of Polypropylene film, ⊙ : of Saran film,
 ● : of Polycarbonate film, ⊗ : of Nylon 6 film,
 ○ : of Polyvinyl chloride film,
 ● : of Di-acetate film,
 ⊗ : of Polyethylene terephthalate film,
 ---- : of Polyethylene film,
 - · - : of Polystyrene film,
 — : of Cellophane are found in Report (IV)

Fig. 17. Radiation coefficients of Polymer film :

- ▲ : of Polyethylene film,
 ● : of Polypropylene film,
 ● : of Polystyrene film,
 ⊖ : of Polyvinyl chloride film,
 ⊕ : of Polycarbonate film,
 ○ : of Polyethylene terephthalate film,
 △ : of Saran film,
 ● : of Nylon 6 film,
 ⊗ : of Di-acetate film,
 ⊙ : of Cellophane.

4.2 ふく射係数

キルヒホッフのふく射則を適用し、絶対温度 300°K において波長 2.5~50 μ の範囲で黒体のふく射エネルギーとポリマーフィルムの吸収エネルギーを比較して求めたふく射係数を Fig. 17 に示している。

これらの試料のふく射係数はポリエチレンフィルムが一番小さく、ポリプロピレンフィルムはポリエチレンフィルムより少し大きい。

次にポリスチレンフィルムは相当大きい値を示しており、P.V.C とポリカーボネートフィルムはポリスチレンフィルムより一段大きい値を示している。

これよりもなお大きい値を示しているのはサラン、ナイロン 6、P.E.T フィルムのグループである。

ジープセテートフィルムはこのグループよりもわずかに大きい値を示している。

セロハンの厚い場合はプロットされていないが測定試料中一番大きいふく射係数を示しており、他のフィルムと比較して相当大きい平均吸収係数（各波長における吸収係数の平均）をもっているといえる。

5. 考 察

赤外吸収率を用いて求めた Fig. 17 のふく射係数と第 3 報において述べた、温度ふく射によるみかけのふく射係数とを比較すると傾向はほぼ一致しているが、みかけのふく射係数のほうが大きい値を示している。

実験方法の異なるみかけのふく射係数と Fig. 17 に示しているふく射係数との差が何に起因しているかは簡単に説明できるものもあるが明確に説明し尽せない点もある。温度ふく射によるみかけのふく射係数が大きい値を示しているのは、主に次のことが考えられる。

1) アルミホイルをベースにしているので余分なアルミホイルのふく射が測定値に入っている。

2) 試料の裏面に放射するふく射がアルミホイルに反射し、その反射したふく射エネルギーの一部が試料を透過して測定されていることも考えられる。

3) 試料の表面温度でみかけのふく射係数をまとめているので、温度勾配のために少々温度の高い試料内部からのふく射の影響があると考えられる。これは試料の熱伝導率やフィルム厚さにも関係してくる。

4) 標準板のふく射係数 4.92 を完全黒体のふく射係数 4.96 に近似したことによる影響。完全黒体のふく射係数は最近 4.88 が正しいとされるようになった。

5) 温度ふく射の場合赤外吸収には不活性な分子振動によってもふく射されているものと考えられる。

これに対して Fig. 17 に示されているふく射係数が真の値より小さい値を示していると考えられる点は主に次

のことがある。

1) フィルム厚さ測定の誤差

フィルム厚さは赤外吸収率を測定した後測定したものであり、実際赤外吸収率を測定している時のフィルム厚さは試料を空冷しているにもかかわらず熱膨張によって少々薄かったものと考えられる。

2) 実際のふく射は波長 $2.5 \sim 50 \mu$ の範囲外においても行なわれているはずである。とくに 50μ 以上の吸収が考慮されていなかった。

6. 結 言

1) 高分子材料のふく射は、試料自身の温度ふく射とふく射体の吸収（試料の励起状態）、透過、反射の各方面から研究する必要がある。

2) 絶対温度 300°K の黒体ふく射の強さ分布では波長 9.7μ が最大値を示している。それがこの温度付近の高分子材料のふく射も、波長 9.7μ 付近にブロードな強い吸収が現われるような分子振動の自由度が多く双極子モーメントの変化が大きいならばふく射も大きいといえる。

これに対して同じ温度で、この波長付近の赤外線をよく透過するものはふく射が少ない。

3) 現在の段階で、高分子材料のふく射はポリエチレ

ンのように簡単な分子構造の物質はふく射が少なく、セロハンのように複雑な分子構造の物質になるとふく射が多い傾向が見られる。

分子構造のどんな因子がふく射にどの程度寄与するか、あるいは温度（たとえばガラス転移点）、結晶化度、赤外二色性などの問題とふく射との関係は今後の研究に待たなければならない。

（付記）

本研究は昭和41年10月第4回繊維連合研究発表会において一部発表したものである。

終わりに臨み赤外吸収スペクトル測定にご協力下さいました日立製作所那珂工場応用開発課に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 宮阪、藤倉；絨学誌，22，7（1966）
- 2) 宮阪、藤倉；絨学誌，22，67（1966）
- 3) 藤倉、宮阪；絨学誌，22，71（1966）
- 4) 藤倉、石川；絨学誌，24，453（1968）
- 5) 藤倉、石川；絨学誌，24，499（1968）
- 6) 高木、大渠、宮本；第12回応用物理学関係連合講演会，昭和40年春季
- 7) 長谷川、松本、大村；第4回学術講演会 昭和40年7月