報 文

一般報文

(昭和51年1月13日受理)

延伸ポリエチレンテレフタレート・フィルム の熱収縮とその温度依存性

群馬大学工学部 加藤 俊夫・山本 雄三
齊藤 安史・木下 茂武

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE THERMAL CONTRACTION OF ORIENTED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILMS

By Toshio Kato, Yuzo Yamamoto, Yasushi Saito and Shigetake Kinoshita

(Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu-City, Japan)

Highly drawn poly(ethylene terephthalate) (PET) films were crystallized in air at $T_c=130-180^\circ\text{C}$ for one hour. These films (named O.S.) shrunk freely by heating in air at $T_c=200, 220$ and 230°C for 30 min. and the changes in χ (degree of crystallinity), $\bar{D}$ (Scherrer's size of crystallite), L (long period), f (X-ray orientation degree), l (length of film) and S (thermal shrinkage) were traced. Plotting these parameters against $\Delta T_r=T_c-T_a$, changes in temperature causing films to contract, the following results were obtained:

- (1) Relation between $S(T_c)$ and ΔT_r was approximately linear (Fig. 5).
- (2) The rate of increment of $\chi, \bar{D}, L$ was nearly proportional to ΔT_r (Fig. 4, Fig. 7-9 and Fig. 13).
- (3) The rate of decrement of $n=1/\bar{D}_{100}$ and the rate of increment of $r=(L-\bar{D}_{100})$ was also nearly proportional to ΔT_r (Fig. 11 and Fig. 18).

The results of (1) and (2) showed that the higher the degree of crystallinity of O.S., the lower the amount of shrinkage decreased. Assuming the structure of the annealed PET film as the two-phase model of alternating crystalline and non-crystalline regions, the results of (2) and (3) indicated that thicknesses of each lamellar and inter-lamellar regions ($\bar{D}_{100}$ and r) increased on contraction thermally, whereas the numbers of layers of lamellae (n) in the drawn direction of film became smaller. These contractive behaviors seemed to be reasonable compared with the temperature ranges of crystallite-recrystallization into lamellae of PET films²⁾.

(Received January 13, 1976)

1. 序 論

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、延伸による配向組織の形成と、熱処理による再組織化が、他のポリマーにくらべて比較的観察されやすい特徴があり^{1,2)}、熱収縮測定試料としてよく用いられる³⁾。われわれも先報⁴⁾で、PET フィルムの熱収縮率 S におよぼすフィルムの延伸比 λ の影響について報告した。そして $\lambda=2.5$ 付近で S の値が max. となることを示した。この結果は次のように説明される。すなわち熱収縮の前および後のフィルム長をそれぞれ $l=\lambda l_0$ (l_0 は未延伸原長) および l' とすると、

収縮率 $S=(l-l')/l$ と原長への回復率 $R=(l-l')/(l-l_0)$ とのあいだには

$$S(\lambda)=(1-\lambda^{-1})R(\lambda) \quad (1)$$

の関係がある。ここで式 (1) の右辺 $(1-\lambda^{-1})$ は λ の増加につれて増大するのに対して、 $R(\lambda)$ の値は $\lambda=2\sim 3$ 以上の試料では急激に減少する傾向を示す。このため $S(\lambda)$ の観測値は λ の増大につれて max. となるのである。事実 $\lambda=1\sim 2$ の低延伸 PET では、ひずみの大部分が無定形分子鎖の緊張として凍結されている⁵⁾。それが熱緩和することによって R の値はほぼ 100% である。これに対して、高延伸された $\lambda>3$ の試料では、配向組織が強固

で自由長熱処理における R の値は20%以下にすぎない。

本報の主たる目的は、上述の後半すなわち高延伸配向組織の強固さと熱緩和との関係をさらに詳しく検討することである。このため、延伸PETフィルム($\lambda=3.6$)を予め $T_d=130\sim 180^\circ\text{C}$ の所定温度で定長熱処理し、結晶化度が異なるという意味で“強固さ”の違った配向組織をつくり、これらを受縮率測定のoriginal sample(以下O.S.と呼ぶ)とした。O.S.は $T_c=200\sim 230^\circ\text{C}$ の高温域で自由長熱処理した。このとき受縮率 S の値は、式(1)で λ が一定であるから、直接 R に比例する。受縮の前と後における配向組織の構造単位の大いさとしてはX線測定によって微結晶のサイズ、長周期などを求めた。そして温度 T_d から T_c にいたる熱緩和の機構を、 S の値が温度差 $\Delta T_r=T_c-T_d$ に比例して増大することに着目して、各O.S.試料の受縮率(または回復率)の相違と、 ΔT_r に対する構造単位の大いさの変化割合とを比較対応しつつ考察した。

本報で選んだ T_d , T_c の熱処理温度は、 T_d でfold 晶の形成の度合いのちがったO.S.試料をつくり⁶⁻⁸⁾、それを T_c で部分融解をおこして再組織させることに相当する^{9,10)}。問題は、再組織されるモルホロジカルな構造単位と受縮との関係である。えられた結論からいえば、それはfold 晶がラメラ状の層状組織を形成して周囲の緩和分子鎖をとりこみながら成長する過程である。同様なメカニズムはPETのみでなく他の配向ポリマー、たとえばポリエチレンなど¹⁰⁾にも適用できると考えられる。ただしわれわれの結果は、配向PETの熱受縮が無定形域の緩和で定量的に取扱えるとするSamuels¹¹⁾の説とは異っている。

2. 実 験

2.1 試 料

未延伸PETフィルム(帝人製)、厚さ0.35 mm、幅15 mmを東洋測器製テンシロンを用いて、室温でネッキング延伸した。ゲージ長30 mm、延伸速度40 mm/min、延伸比 $\lambda=3.6$ である。ネッキング後の配向フィルムは透明かつ均一で、そのままの状態では15分間放置、緩和させてゲージから取り外した。

配向フィルムは、結晶化度を変えるため $T_d=130, 150, 160, 170, 180^\circ\text{C}$ の各温度で空気恒温槽内で定長熱処理をおこなった。熱処理時間は $t_d=1\text{ hr}$ とし、直ちに氷水中で急冷した。これをオリジナル試料(O.S.)とした。

O.S.を空气中で $T_c=200, 220, 230^\circ\text{C}$ の各温度で自由長熱処理して、受縮試料とした。処理時間は受縮が平衡に達すると認められた $t_c=30\text{ min}$ とし、その状態を保つため氷水中で急冷した。

Fig. 1 Heat treatment paths used in the preparation of experimental PET films.

図1に温度 T_d , T_c における熱処理の経路を示し、またO.S.試料の熱処理温度 T_d とそれらの試料の受縮温度 T_c との温度差の大いさ $\Delta T_r=T_c-T_d$ の値を付記した。 ΔT_r は組織が熱緩和するばあいの刺激の程度を表わしている。

2.2 実験方法

(1) 受縮率測定 自由長熱処理前後のフィルム長から、温度 T_c における受縮率 S 、回復率 R を式(1)に従って算出した。 $\lambda=3.6$ として $S=0.72 R$ の関係がある。

(2) 密度測定 n -ヘプタン-四塩化炭素系の密度勾配管を使い、 30°C で密度 ρ を測定した。結晶化度は体積分率 $X_v=(\rho-\rho_a)/(\rho_c-\rho_a)$ と重量分率 $X_w=(\rho/\rho_c)X_v$ とについて、結晶および非晶の密度をそれぞれ $\rho_c=1.455$ および $\rho_a=1.335\text{ (g/cm}^3\text{)}$ として算出した¹²⁾。

(3) 広角X線回折 理学電機製のRU-3型の装置を用い、 $\bar{1}05$ 配向係数 f 、微結晶サイズ $\bar{D}$ を測定した。配向係数は $\bar{1}05$ 回折ピークの積分幅 H° を求め、Dumbletomの方法によって¹³⁾ $f=(180^\circ-H^\circ)/180^\circ$ から算出した。微結晶サイズ $\bar{D}$ は $\bar{1}05$, 010 および $\bar{1}10$ 干渉のひろがりからScherrerの式を用いてそれぞれの方向のものを求めた¹⁾。すなわち波長 λ , Bragg角 θ , $\beta=K\lambda/\bar{D}\cos\theta$ で、 K はScherrerの定数として0.95を採用し、 β は $\beta^2=B^2-b^2$ としてWarren補正を行った。 B は実測半幅、装置による幅 b はシリコンを用いて 1.15° とした。 $\bar{D}_{100}$ の値は、微結晶断面が楕円であるとして、三斜晶系を考慮して $\bar{D}_{010}$, $\bar{D}_{110}$ の値から推定した。

なおthrou, edge, end方向の回折写真により試料O.S.は面配向していないことを確めた。

(4) 小角X線回折 理学電機製のRU-3型と付属2C型の装置により小角回折像の写真を得、回折写真から

Bragg 式を用いて長周期 L を求めた⁹⁾。 L の値は処理温度に対する相対的な変化値が問題となるため、測定の方法として写真法を用いた。

(5) 熱測定 Perkin-Elmer DSC-1B 型を使ってサーモグラムを得た。試料量 4 mg, 昇温速度 16°C/min。標準物質にはインジウムを用いた。

3. 結果および考察

3.1 結晶化度と収縮率との関係

結晶化度の異なる試料 O.S. を温度 T_c で収縮させたときの、重量分率結晶化度 $x_{c,w}$ および収縮率 S の値の変化を、図 1 の (T_a, T_c) 面上にプロットして、それぞれ図 2 および図 3 に示した。O.S. は T_a の高いほど結晶化度が大きく、この結晶化度の大きいものは、 T_c において収縮率が小さい。いいかえれば、収縮後の結晶化度の増加 $\Delta x_w(T_c) = x_w(T_c) - x_w(T_a)$ が小さいものは収縮率 S が小さい。そこで $\Delta T_r = T_c - T_a$ の温度差に対して、 $\Delta x_w(T_c)/x_w(T_a)$ および $S(T_c)$ の値を図示すると図 4 および図 5 をうる。

両者とも ΔT_r に比例し、勾配の値はそれぞれ 4.1×10^{-3} , 1.57×10^{-3} である。これらを収縮の温度係数 s , 結晶化度の温度係数 κ_w と定義すると

$$l' = l(1 - s\Delta T_r), \quad s = 0.157 \pm 0.012 (\% \text{ deg}^{-1}) \quad (2)$$

$$x_w(T_c) = x_w(T_a)(1 + \kappa_w \Delta T_r), \quad \kappa_w = 0.41 \pm 0.035 (\%) \quad (3)$$

Fig. 2 Variation of the crystallinity (wt. fraction), $x_{c,w}$, with the heat treatment path, $(T_a \rightarrow T_c)$.

が成り立つ。また体積分率結晶化度 x_v についても、同様なプロットにより

$$x_v(T_c) = x_v(T_a)(1 + \kappa_v \Delta T_r), \quad \kappa_v = 0.35 \pm 0.051 (\%) \quad (4)$$

をうる。

ここで延伸 PET の構造が結晶と非晶とからなる直列 2 相モデルで表わされるとして、仮りに収縮が非晶のみで行なわれるならば $x_v(T_c)/x_v(T_a) = l/l'$ であって

$$(1 + \kappa_v \Delta T_r) = 1/(1 - s\Delta T_r) \quad (5)$$

の関係がある。 $\Delta T_r = 100^\circ\text{C}$ として式 (2) (4) の s , κ_v の

Fig. 3 Variation of the thermal shrinkage (S) with the heat treatment path $(T_a \rightarrow T_c)$.

Fig. 4 Relation between the rate of increment of crystallinity, $\Delta x_w/x_w$, and the heat treatment temperature change, $\Delta T_r = T_c - T_a$. $\circ$ ($T_c = 200^\circ\text{C}$), $\bullet$ ($T_c = 220^\circ\text{C}$), $\triangle$ ($T_c = 230^\circ\text{C}$).

Fig. 5 Change of the thermal shrinkage, $S(T_c)$, with the difference of heat treatment temperature, ΔT_r .
○ ($T_c=200^\circ\text{C}$), ● ($T_c=220^\circ\text{C}$), △ ($T_c=230^\circ\text{C}$).

値を用いると、結晶化度の増加比は、式(5)の(左辺)_{obs} = 1.35 に対し(右辺)_{cal} = 1.19 となり観測値は計算値の 1.14 倍になる。誤差範囲以上のこの不一致は、O.S.の昇温による結晶の成長を考慮しないことに因っており、O.S.の収縮を単純に非晶の収縮に帰着させえないことを示す。

3.2 微結晶サイズ、長周期の変化を考慮したときの結晶化度と収縮率との関係

$\bar{I}_{05}$ 配向係数 f は、図 6 に示したように、O.S. では結晶化度の大きいものほど増大して $f=0.85\sim 0.9$ の範囲にあり、収縮試料はすべて $f>0.9$ である。そこで各試料の延伸軸方向の微結晶サイズを D_1 とし、これに垂直な 2 方向のものを D_2, D_3 とすれば、これらの値はそれぞれについて観測値 $\bar{D}_{100}, \bar{D}_{100}, \bar{D}_{010}$ で近似的に表示される。各方向の微結晶サイズの処理温度 T_c による変化は、たとえば (T_a, T_c) 座標上に $\bar{D}_{100}$ をプロットしてみると T_c の増加とともに増大している。そして O.S. に対する変化割合 $(\bar{D}(T_c) - \bar{D}(T_a)) / \bar{D}(T_a)$ を求めると、図 7 に示したように、このばあいも $\Delta T_r = T_c - T_a$ に比例している。すなわち

$$D_1(T_c) = D_1(T_a)(1 + \alpha_1 \Delta T_r), \quad (6)$$

$$\alpha_1 = 0.38 \pm 0.11 (\% \text{ deg}^{-1})$$

である。同様に D_2, D_3 についても

$$D_2(T_c) = D_2(T_a)(1 + \alpha_2 \Delta T_r), \quad (7)$$

$$\alpha_2 = 0.78 \pm 0.18 (\quad \quad \quad)$$

$$D_3(T_c) = D_3(T_a)(1 + \alpha_3 \Delta T_r), \quad (8)$$

$$\alpha_3 = 0.53 \pm 0.068 (\quad \quad \quad)$$

の関係がある(図 8, 図 9)。

収縮にさいしての微結晶サイズ D_1 の増加を、前節の直列モデルに追加して、結晶化度の変化を求めれば、 $x_v(T_c) / x_v(T_a) = (l/l') \{D_1(T_c) / D_1(T_a)\}$ であって、式(5)の代りに

$$(1 + \kappa_v \Delta T_r) = (1 + \alpha_1 \Delta T_r) / (1 - s \Delta T_r) \quad (9)$$

Fig. 6 Variation of the degree of orientation (f) with the heat treatment path ($T_a \rightarrow T_c$).

Fig. 7 Relation between the rate of increment of crystallite size, $\Delta \bar{D}_{105} / \bar{D}_{105}$, and the heat treatment temperature change, $\Delta T_r = T_c - T_a$.
○ ($T_c=200^\circ\text{C}$), ● ($T_c=220^\circ\text{C}$), △ ($T_c=230^\circ\text{C}$).

Fig. 8 Relation between the rate of increment of crystallite size, $\Delta \bar{D}_{100} / \bar{D}_{100}$, and the heat treatment temperature change, $\Delta T_r = T_c - T_a$.
○ ($T_c=200^\circ\text{C}$), ● ($T_c=220^\circ\text{C}$), △ ($T_c=230^\circ\text{C}$).

Fig. 9 Relation between the rate of increment of crystallite size, $\Delta \bar{D}_{010} / \bar{D}_{010}$, and the heat treatment temperature change, $\Delta T_r = T_c - T_a$.

○ ($T_c = 200^\circ\text{C}$), ● ($T_c = 220^\circ\text{C}$), △ ($T_c = 230^\circ\text{C}$).

をうる。温度係数 α_1 , s の値を用い, $\Delta T_r = 100^\circ\text{C}$ についてみると式 (9) の (右辺) $_{\text{cal}} = 1.64$ となる。この値は前とは逆に (左辺) $_{\text{obs}} = 1.35$ にくらべて大きすぎる。さらに 3 次元的な結晶サイズの成長を考慮して, 試料の体積を温度 T_a , T_c でそれぞれ v , v' とすると, 直列モデルによる結晶化度の増加比は

$$\frac{x_v(T_c)}{x_v(T_a)} = (v/v') \{D_1 D_2 D_3(T_c) / D_1 D_2 D_3(T_a)\} \quad (10)$$

すなわち

$$(1 + \kappa_v \Delta T_r) = (v/v') \{1 + (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \Delta T_r\} \quad (11)$$

となる。このばあい右辺の中括弧内の値は $\Delta T_r = 100^\circ\text{C}$ に対して 2.69 であって右辺の観測値が 1.35 であることから $v/v' = 1/1.99$ になる。この結果は収縮後の試料体積が O.S. の約 2 倍となることを示し, 明らかに実験事実¹⁴⁾ ($v \approx v'$) に反している。

この矛盾は, 式 (10) において, 非晶と結晶との直列モデルの延伸方向の繰返し単位 (微結晶ブロック) の数 n が温度 T_a , T_c において変わらないとしていたことに原因がある。この補正をすると, 結晶化度の増加比は改めて次式で表わされる。

$$\frac{x_v(T_c)}{x_v(T_a)} = (v/v') \{D_1 D_2 D_3(T_c) / D_1 D_2 D_3(T_a)\} (n'/n) \quad (12)$$

ここで n' , n はそれぞれ温度 T_c , T_a における繰返し単位 (微結晶ブロック) の数である。

微結晶ブロックの数 n を, 長周期 L の測定値 (図 10) を用いて, $n = l/L$ として算出する。ただし l は試料長であって T_a では l , T_c では l' である。このばあい ΔT_r に対する L の増加割合は後出の図 13 のような比例関係にあり, l と L との測定値から求めた n の割合は ΔT_r とともに減少する (図 11)。すなわち

$$n' = n(1 - \gamma \Delta T_r), \quad \gamma = 0.508 \pm 0.04 (\% \text{ deg}^{-1}) \quad (13)$$

Fig. 10 Variation of the long period (L) with the heat treatment path ($T_a \rightarrow T_c$).

Fig. 11 Rate of decrement of number of crystallite block along the stretched axis, $-\Delta n/n$, as a function of temperature change, ΔT_r .

○ ($T_c = 200^\circ\text{C}$), ● ($T_c = 220^\circ\text{C}$), △ ($T_c = 230^\circ\text{C}$).

である。式 (13) を式 (12) に代入して

$$\begin{aligned} & (1 + \kappa_v \Delta T_r) \\ &= (v/v') \{1 + (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \Delta T_r\} (1 - \gamma \Delta T_r) \end{aligned} \quad (14)$$

をうる。温度係数 κ_v , α_1 , α_2 , α_3 および γ の値を代入すれば $\Delta T_r = 100^\circ\text{C}$ において $v/v' = 1.02$ が得られ, 収縮前後の体積はほとんど変わらず合理的な結果に到達する。

こうして長さ方向の微結晶ブロックの長さが増大し, ブロックの数が減少することは, 熱処理による結晶組織の再編成を意味する。そのメカニズムは次節で考察することにして, ここでは収縮率 $S = 1 - (l'/l)$ との関係のみ

ておく。いま ϕ を試料断面で結晶ブロックが占める割合とすると、式(12)の $(v/v') = (l/l')(\phi/\phi')$
 $\{D_2 D_3(T_a)/D_2 D_3(T_c)\}$ と表わされるから、同式は

$$\frac{\chi_v(T_c)}{\chi_v(T_a)} = \frac{l}{l'} \cdot \frac{\phi'}{\phi} \cdot \frac{D_1(T_c)}{D_1(T_a)} \cdot \frac{n'}{n} \quad (15)$$

とかきかえられる。さらに試料の結晶化度に対する全結晶ブロック長の割合 $D_1 n/\chi_v = \psi$ とおけば、式(15)から

$$S = 1 - (\phi'/\phi)(\psi'/\psi) \quad (16)$$

の関係がえられる。温度差 $\Delta T_r = T_c - T_a$ が大になると、 ϕ の比は1より大となるが ψ の比は1より減少し、 S は ΔT_r に対してほぼ直線的に増加する。たとえば $\Delta T_r = 100^\circ\text{C}$ では $S = 0.157$ であり、 $\psi'/\psi = (1 + \alpha_1 \Delta T_r)(1 - \gamma \Delta T_r)/(1 + \kappa_p \Delta T_r) = 1.38 \times 0.492/1.35 = 0.503$, $\phi'/\phi = 1.67$ である。定性的にいえば、 ΔT_r が大になるにつれて結晶ブロックの側方のパッキングが向上して ϕ の比が増すけれども、それ以上に長さ方向ではブロックの成長ないし合体が進行するため ψ の比が減少し、このことが S の値を大きくする。

3.3 熱収縮における微結晶ブロックの再組織

本節では延伸PETのモルホロジカルな構造単位として微結晶ブロックを考え、O.S.のそれが各 T_c においてどのような組織変化を示すかを、収縮試料のSAXS像とDSCサーモグラムとから検討する。

図12に小角回折写真の例を示した。O.S.ではブラック反射が明瞭でなく、束状晶ができていていると思われる¹⁵⁾。収縮試料では、 T_a の履歴の差はあまり影響がなく、そ

Fig. 12 Effect of heat treatments on the small-angle X-ray scattering from pre-crystallized PET films.

の強度は収縮温度 T_c によってきまるようである。このばあい四点像が現われ、その子午線に対する傾角はほぼ一定で、 T_c が高いほどやや増している。回折写真から求めた長周期 L の値は、 $\Delta T_r = T_c - T_a$ に比例して増加しており

$$L(T_c) = L(T_a)(1 + \alpha_L \Delta T_r), \quad (17)$$

$$\alpha_L = 0.53 \pm 0.050 (\text{\AA}^{-1} \text{deg}^{-1})$$

の関係がある(図13)。また密度 ρ と $1/L$ との間には図14のような直線関係があり、 L が大きいほど ρ が大きくなっている。これはHosemannら¹⁶⁾のparacrystalモデルにおいて熱処理によって微結晶ブロックが再組織され、互に横方向に合体して層状構造が形成される段階に相当している。したがってわれわれの熱処理温度 T_c ではラメラ晶が発達し、微結晶ブロックは横に連った組織になっているといえよう。なおBerzuk-Kawaiら²⁾の電子顕微鏡観察によれば、PETの高温熱処理試料は、微結晶の $\{k00\}$ または $\{0k0\}$ 面が横に連ってラメラ状

Fig. 13 Rate of increment of long period $\Delta L/L$ as a function of temperature change $\Delta T_r = T_c - T_a$.
 $\circ (T_c = 200^\circ\text{C})$, $\bullet (T_c = 220^\circ\text{C})$, $\triangle (T_c = 230^\circ\text{C})$.

Fig. 14 Plot of the weight fraction crystallinity ($X_{c,w}$) against reciprocal of the long period (L).

Fig. 15 DSC thermograms of heat treated PET films.

Fig. 16 Endtherm peak temperature (higher one T_m , lower one T_m') vs. heat treatment temperature (T_a and T_c). Fig. 17 Plot of the endtherm peak temperature T_m' against reciprocal of the long period $1/L$.

に再組織されることが認められている。

つぎにDSCサーモグラムについてみると、図15に例示したように、すべての試料について二重ピークが観測される。高温ピーク温度は $T_m = 251 \sim 256^\circ\text{C}$ ではほぼ一定値を保っており、これは松元・河合ら²⁾の実験結果を参照すると束状晶がラメラ晶に再編成された結晶の融解をあらわし、また低温ピーク温度 T_m' は図16に示したように熱処理温度 T_a 、 T_c に対して勾配が約1で増大していて、これは熱処理中に発生したラメラ核が成長したものの融

点であると解釈できる^{2,12,17)}。そして T_m' は $1/L$ に対して直線関係があり(図17)、SAXSの測定結果(図14)とも一致している。こうして温度 T_c における熱収縮試料の結晶ブロックは層状のラメラ晶に再組織されていると推定される。

3.4 収縮による無定形分子鎖の配向変化

自由長熱処理でラメラ晶ができるばあい、結晶ブロック間の無定形域あるいは比較的不完全な微結晶が、結晶相にとりこまれることによって長さ方向のブロック数が

減少しつつ、サイズの大きなラメラ状の結晶組織が形成される。こうして試料長は収縮するがこのときラメラ間の無定形分子鎖は果して収縮するか緊張するか、またその配向係数がどのように変わるかを、モデル的に推定してみる。

いま収縮前後の無定形域の厚さを r, r' とすれば、単純な直列モデル ($l = r + D$) では $s = \{1 - x_v(T_a)\} \beta - x_v(T_a) \alpha_1$ より

$$\beta = \{s + x_v(T_a) \alpha_1\} / \{1 - x_v(T_a)\} \quad (18)$$

をうる。ここで β は無定形域の収縮係数で $r' = r(1 - \beta \Delta T_r)$ である。測定値は $s = 0.157 \% \text{ deg}^{-1}$, $\alpha_1 = 0.38 \% \text{ deg}^{-1}$ であるから β は常に正となり、無定形域は短縮する。また直列モデルにブロック数 n の変化を付加すれば ($l = nr + nD$)、改めて $s = r + \{1 - x_v(T_a)\} \beta - x_v(T_a) \alpha_1$ より

$$\beta = \{(s - r) + x_v(T_a) \alpha_1\} / \{1 - x_v(T_a)\} \quad (19)$$

である。 n の減少係数 $\gamma = 0.508 \% \text{ deg}^{-1}$ を用いると、式 (19) は $x_v(T_a) < (\gamma - s) / \alpha_1 = 0.92$ の範囲で $\beta < 0$ となる。O.S. の結晶化度は $x_v(T_a) = 0.45 \sim 0.55$ であるからこのばあいには、 $\beta < 0$ で $r' > r$ となり、無定形域は拡大する。じっさいに r の推定値として ($L - D$) を採ると、その ΔT_r 依存性は図 18 に示したように直線的に増大している。すなわち

$$(L - D) T_c = (L - D) T_a (1 + \beta_L \Delta T_r), \quad (20)$$

$$\beta_L = 0.65 \pm 0.054 (\% \text{ deg}^{-1})$$

となる。ここで β_L は式 (19) の β の負の値に対応する。

このようにブロック数の変化する直列モデルは無定形域の幾何学的な拡大を示してくれるけれども、この拡大がただちに無定形分子鎖の緊張を意味するかどうかは定かでない。そこで再組織のさい、結晶の増加分だけ無定

形域が減少するものとして、同じ分子鎖の質量バランスを考慮して、式 (19) の関係を導いてみる。はじめに、結晶相の体積 ($v_{cr} = x_v v$) が増加し、無定形相の体積 ($v_{am} = (1 - x_v) v$) が相当量減少するとき無定形分子鎖長 r が r' になったとすれば

$$\frac{r}{r'} = \frac{1 - s \Delta T_r}{1 - r \Delta T_r} \left(1 - \frac{x_v(T_a)}{1 - x_v(T_a)} \frac{\rho_c}{\rho_a} \kappa_v \Delta T_r \right) \quad (21)$$

この結果を式 (19) と比較すると、近似的に $\kappa_v = \{1 - x_v(T_a)\} (\beta + \alpha_1)$ である。これは式 (9) と同じである。つぎに温度差 ΔT_r に関する自由長熱処理で、結晶相の質量 ($m_{cr} = x_w m$) が増加した分だけ無定形相の質量 ($m_{am} = (1 - x_w) m$) が減少するとき、収縮後の無定形分子鎖長が r'' となるものとする

$$\frac{r''}{r} = \frac{1 - s \Delta T_r}{1 - r \Delta T_r} \left(1 - \frac{x_w(T_a)}{1 - x_w(T_a)} \kappa_w \Delta T_r \right) \quad (22)$$

である。式 (21), (22) をくらべると $\kappa_w > \kappa_v$ より $r' > r''$ である (ただし $\{x_v / (1 - x_v)\} (\rho_c / \rho_a) = x_w / (1 - x_w)$ の関係を用いた)。このことは自由長熱処理によって、 T_a における無定形分子鎖の伸率 ε_a が $\Delta \varepsilon_a = (r' - r'') / r'$ だけ増加したものと解釈することができる。すなわち

$$\Delta \varepsilon_a = \frac{x_w(T_a)}{1 - x_w(T_a)} (\kappa_w - \kappa_v) \Delta T_r \quad (23)$$

温度 $T_a = 130^\circ\text{C}$ から 180°C の範囲で $x_w(T_a) = 0.45$ から 0.55 に、 $x_w / (1 - x_w) = 0.82$ から 1.22 に変化するのに対して、測定値の $\kappa_w = 0.41 \% \text{ deg}^{-1}$, $\kappa_v = 0.35 \% \text{ deg}^{-1}$ を用いると、式 (23) の $\Delta \varepsilon_a / \Delta T_r$ の値は 0.05 から $0.07 \% \text{ deg}^{-1}$ に僅かながら増大する。このことは結晶化度の大きな O.S. ほど同じ ΔT_r の温度差の熱処理では $\Delta \varepsilon_a$ が大きくなり、その無定形分子鎖は一層緊張することを示している。

以上により、 $\Delta T_r = T_c - T_a$ が大きいほど試料の収縮率 S が大きくなり、このとき無定形分子鎖は緊張してその配向係数は増加することが推論される。しかしこの結果は Samuels¹²⁾ が無定形領域の収縮によって試料の収縮率が定められるとする結論とは一致しない。われわれの試料では、自由長熱処理で結晶化度が増加するほど長さ方向の結晶ブロックは大きくなりその繰返し数が減少して、結晶内への無定形分子鎖の取込みが進行することを前提としているからである。

文 献

- 1) A. Siegmann, P. H. Geil: *J. Macromol. Sci. - Phys.*, B4 (3), 557 (1970).
- 2) 松元, 池上, 河合, 前田: 工化, 73, 2442 (1970), L. I. Bezruk, T. Kawai, Yu. S. Lipatov: *Polymer J.*, 6, 376 (1974).
- 3) D. C. Prevorsek, G. A. Tirpak, P. H. Harget, A. C.

Fig. 18 Relation between the rate of increment of thickness of amorphous region $\Delta(L - \bar{D}) / (L - \bar{D})$ and the heat treatment temperature change $\Delta T_r = T_c - T_a$. $\circ$ ($T_c = 200^\circ\text{C}$), $\bullet$ ($T_c = 220^\circ\text{C}$), $\triangle$ ($T_c = 230^\circ\text{C}$).

- Reimschuessel: *J. Macromol. Sci. - Phys.*, B9 (4), 733 (1974).
- 4) 大矢, 山本, 齊藤, 木下: 織学誌, 31, T508 (1975).
- 5) K. K. Mocherla, J. P. Bell: *J. Polymer Sci. - Phys. ed.*, 11, 1779 (1973).
- 6) 石鍋, 篠田, 菅生, 石川: 高化, 29, 56 (1972).
- 7) E. Ito, T. Takamatsu: RPPPJ, 16, 319 (1973).
- 8) 上田, 温品: 高化, 21, 337 (1964).
- 9) 松元, 江原, 池上, 河合, 前田: 織学誌, 25, 5 (1969).
- 10) K. Suehiro, T. Terashima, M. Takayanagi: *J. Material Sci.*, 9, 1563 (1974).
- 11) R. J. Samuels: *J. Macromol. Sci. - Phys.*, B8 (1-2), 41 (1973).
- 12) 池田, 三石: 高化, 24, 378 (1967).
- 13) J. H. Dumbleton, B. B. Bowles: *J. Polymer Sci.*, A-2, 4, 951 (1966).
- 14) 谷津, 山本, 齊藤, 木下: 織維学会年次大会講演要旨集, 30 (1975).
- 15) C. J. Heffelfinger, E. L. Lippert, Jr.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 15, 2699 (1971).
- 16) J. Loboda-Cackovic, R. Hosemann, W. Wilke: *Kolloid-Z. u. Z. Polymer.*, 235, 1161 (1962).
- 17) 油林, 折戸, 山田: 工化, 69, 1798 (1966).

(昭和50年10月21日受理)

メタリックワイヤのゲージおよび溝の深さが圧力損失並びに流体摩擦係数に及ぼす影響について*

京都工芸繊維大学繊維学部 細川 重三
大阪大学工学部 堀川 明

THE INFLUENCE OF THE SETTING AND THE GROOVE DEPTH OF METALLIC CARDING WIRE UPON THE PRESSURE DROP AND THE FRICTION FACTOR

By Juzo Hosokawa** and Akira Horikawa***

** (Kyoto University of Industrial Art and Textile Fibres, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-City, Japan)

*** (Osaka University, Suita, Osaka Pref. Japan)

When the setting between the top of the metallic or model wire and the plain plate and the depth from the top of wire to the bottom of groove are changed respectively, the friction factor λ of wire is obtained by measuring the drop in pressure at different values of velocities of the air in a given length of a very thin rectangular tube in the same manner as mentioned in the previous report.¹⁾

From the relationships between the drop in pressure ΔP in a given length of the tube and the mean velocity of the air $\bar{u}$ and those between λ and Re for laminar flow ($Re < 1000$), the following results are obtained:

1) When the setting is changed, the drop in pressure at a mean velocity is maximum in the minimum setting between the top of wire and the plain plate.

2) When the depth from the top of wire to the bottom of groove is changed, the drop in pressure increases with decreasing the depth of groove even in the constant setting. Moreover, in the relation between λ and Re expressed as $\lambda = K/Re$, the higher value of K is obtained in case of the shallower groove.

From these results mentioned above, the effective carding action can be expected pneumatically between the plain plate and the metallic wire by minimizing the setting and by using the wire having the shallowest groove.

(Received October 21, 1975)

*この報文を「カードの高速化に関する研究(第6報), Studies on high High Speed Carding (Part 6)」とする。