報 文

一般報文

(昭和52年3月14日)

衝撃加熱によるナイロン6および ポリプロピレン繊維の熱変形現象

群馬大学工学部 田 中 信 行

THERMAL DEFORMATION PHENOMENA OF NYLON 6 AND POLYPROPYLENE FIBERS BY SHOCK HEATING

By Nobuyuki Tanaka

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

The relationships between the structural changes and the thermal deformations of fibers and plastics by shock heating are important industrially, relating to the problems of the dimensional stability. The author made a shock heating apparatus by which the fiber length changes by shock heating can be detected on the recorder automatically.

In this paper, the peculiar deformation phenomena observed for shock heated high crystalline oriented nylon 6 and polypropylene monofilaments were discussed thermodynamically on the basis of the modified Flory's theory on melting of polymers. Thus it was pointed out that the comparison of the shrinkage behavior occurred in heating procedure at constant rate with that by shock heating is valid to clarify the fiber structures.

(Received March 14, 1977)

1. 結 言

繊維高分子材料の熱とくに衝撃熱による内部構造の変化と熱変形(熱的性質)との関係は寸法安定性の問題とも関連して工業的に重要である。しかし素材が高分子であることも原因してこれらの間の関係はこれまで明瞭に解明されているとはいえない。著者は数年前に衝撃熱による繊維の伸縮挙動をまず現象論的にとらえその伸縮原因を解明する目的で図1に示すような衝撃加熱のできる変位測定装置を作製した。本装置は単純な機構ではあるがこれまであまり知られていなかった瞬時に生ずる繊維の伸縮挙動を明瞭にとらえることができた。衝撃熱による繊維の以下に示す特異な伸縮挙動に対しては繊維の内部構造との関連性のもとに伸縮発生メカニズムの種々の測定法を用いての解明がのぞまれるが瞬時におこる現象だけに測定の困難さはまぬがれない。

本研究ではこの装置を用いての衝撃熱による高配向ナイロン6およびポリプロピレン(PP)繊維の変形現象の

測定結果および融解の修正Flory理論¹⁾を用いての考察結果を示す。また、定速昇温過程における収縮挙動と衝撃加熱による収縮挙動との比較は繊維構造解明の手がかりになりうることを明らかにする。

2. 実 験

2.1 試 料

試料にはポリプロピレン、デシケート中で充分乾燥されたナイロン6(絶乾試料)およびデシケートに入れる前の風乾ナイロン6(標準試料)の各モノフィラメントが用いられた。ナイロン6については繊維度320D、密度 $\rho_{25^\circ\text{C}}=1.141\text{ g/cm}^3$ 、結晶配向度 $f_c=93.6\%$ 、結晶化度30.0%および重合度 $x=90.4$ 、一方PPについては繊維度375D、密度 $\rho_{23^\circ\text{C}}=0.8845\text{ g/cm}^3$ 、複屈折 $\Delta n=0.0339$ 、および重合度 $x=4280$ であった

2.2 衝撃加熱法および変位測定

衝撃加熱は恒温槽の手動による上下操作によって試料を急激に所定温度にセットされた熱媒体中に挿入できる

Fig. 1 Apparatus for measuring length change of sample by shock heating.

A: pulley, B: sample holder,
C: differential trans., D: two chains,
E: sample, F: displacement meter,
G: X-Y₁, Y₂ recorder, H: temperature meter,
I: thermo-couple, J: bath, and
K: temp. controller

図1に示すような装置を用いておこなった。

熱媒体にはシリコン油を用いた。ナイロン6については種々溶媒（ベンジルアルコール、シクロヘキサノンおよびエチレングリコール）も熱媒体として用いた。試料の長さ変化は差動トランスにより検出され変位計を通して恒温槽の温度とともにX-Y₁, Y₂ レコーダーに記録された。恒温槽の温度は発振式温度調節装置と水銀リレーを用いて所定温度に調節された。定速昇温過程における収縮の測定にも同装置を用いた。この場合の昇温速度は0.7°C/minとした。熱収縮の測定中シリコン油中の試料には浮力を含めて4.03 gの荷重がかけられた。また、溶媒中の試料には浮力を含めてベンジルアルコール、シクロヘキサノンおよびエチレングリコールの順に2.47 g, 1.42 gおよび1.84 gの荷重がかけられた。

定速昇温の場合には本装置によってほぼ無荷重下での収縮測定が可能である。この場合には図1の鎖でつながれた滑車の両側にある試料保持具と差動トランスの芯棒およびその下端より吊り下げられた2本の鎖との重量のバランスをとる必要がある。また、芯棒より吊り下げられた2本の鎖の末端部分は測定中つねに固定された平板上においていなければならない。この状態下では試料が収縮しても滑車の両側の重量のバランスは保たれる。熱媒体が浮力を考慮しなくてもよい空気の場合にはかなり好結果がえられる。2本の鎖の下端部分がつねに平板上においている状態であれば定荷重下での収縮測定も可能である。試料が収縮しても試料にはつねに定荷重のかけられた状態が保持される。

2.3 収縮率の表現式と配向係数 f_a

高結晶配向の繊維の内部構造を結晶と非結晶のシリーズモデルで仮定すると繊維の長さ L は次式によって近似

的に表わされる^{1,2)}。

$$L \approx (1-\lambda) L_c + \lambda L_a \quad (1)$$

ここで、 L_c : 繊維がすべて繊維軸方向に配向した結晶で占められたときの長さ、 L_a : 繊維がすべて非結晶で占められたときの長さ、および λ : 非結晶分率。

L_c を基準長として収縮率 S を表現すると S は次式で表わされる¹⁾。

$$S = \frac{L_c - L}{L_c} = \frac{L_c - L_a}{L_c} \lambda \quad (2)$$

L_c の値は $L_c \approx \rho_c L / \rho$ の関係から近似的にもとめられる。ここで、 ρ_c : 結晶密度、および ρ : 試料密度。本実験では試料長 L はすべて50 mmとしたのでナイロン6の場合は $L_c = 53.1$ mm、PPの場合は $L_c = 52.9$ mmとなる。

結晶中の分子鎖方向が繊維軸とほぼ一致している場合には L_a は $L_a = L_c (\cos^2 r)^{1/2}$ (r は非結晶域中の分子鎖セグメントと繊維軸とのなす角) であらわれ、したがって非結晶域中の分子鎖の配向係数 f_a は次のように導びかれる¹⁾。

$$f_a = \frac{3}{2} \left(\frac{L_a}{L_c} \right)^2 - \frac{1}{2} \quad (3)$$

3. 結果および考察

3.1 シリコン油が熱媒体の場合の衝撃熱によるナイロン6繊維の収縮

ナイロン6繊維を所定温度のシリコン油で急激に加熱すると瞬時に急激収縮を示し最大収縮値に達したのち直ちに伸長しさらに極小をへてのち時間とともに比較的ゆっくりと収縮しながら収縮平衡値に達する特異な伸縮挙動が見い出される(図2)。瞬時に起こるこの特異な現象はZachmannらによって報告されているようなポリエチレンテレフタレート固体を急に加熱すると結晶化度が瞬時に減少(部分融解)する事実と対応している³⁾。図2で後述の考察に用いた観測点は最大急激収縮点I、急激収縮後の最大伸長点IIおよび平衡収縮致達点IIIである。変形過程は急激収縮過程とIからIIへの早い伸長過程およびIIからIIIへのゆっくりとした収縮過程からなっている。IからIIへの伸長は試料にかけられた荷重と衝撃加熱によって生じた部分融解の発生とも関連した非結晶領域の瞬時に起こる弾性率の低下によるものと思われる、また、新たなパラクリスタル領域の生成とも関係している。この領域は不安定でIIからIIIへの過程すなわち時間経過にともなう分子鎖の再配列過程で結晶と非結晶領域へ消滅していったと考えられる。図2の挙動は熱媒体が溶媒の場合にはシクロヘキサノンの場合以外はみられず急激収縮を示したのちは伸長せずそのまま時間とともに徐々に収縮し一定値に達した(第3.2節をみよ)。IおよびIII

Fig. 2 Contraction length vs. time curves in silicone oil at each given temperature (a: 112°C, b: 120°C, c: 128°C, d: 138°C, e: 146°C, f: 157°C, g: 176°C, h: 192°C, i: 199°C, j: 205°C, k: 208°C) for nylon 6 fibers dried enough in a desiccator.

Fig. 3 Relation between $1/S$ and $1/T$ for nylon 6 fibers (dry samples) in silicone oil.

- : maximum relative shrinkage by shock heating
- × : equilibrium relative shrinkage obtained after shock shrinkage
- : relative shrinkage in heating procedure at constant rate

点での収縮率の逆数 $1/S$ を $1/T$ に対してプロットすると両者ともⅠは 80~225°C (融点), Ⅲは 166~210°C の温度範囲ではほぼ同一の直線式 (4) で示された (図 3)。Ⅲは 166°C までは別の直線式 (4) で示された。

$$\frac{1}{S} = A \left(\frac{1}{T} \right) - C \quad (A \text{ および } C \text{ は定数}) \quad (4)$$

式 (5) は融解の修正 Flory 理論から導びかれた $1/S$ と $1/T$ との関係である¹⁾。

$$\frac{1}{S} = \frac{N_A x L_c}{(L_c - L_a) v_2' R} \{ (h_u - T s_u) - (h_x - T s_x) \} \frac{1}{T} - \frac{x L_c}{(L_c - L_a) v_2'} \left\{ (1 - v_2') - \chi_1 (1 - v_2')^2 + \frac{1}{x - \zeta + 1} \right\} \quad (5)$$

ここで, h_u : 構造単位あたりの融解熱, s_u : 構造単位あたりの融解エントロピー, h_x : 非結晶域中の凝結品による構造単位あたりの転移熱, s_x : 非結晶域中の凝結品による構造単位あたりの転移エントロピー, v_2' : 非結晶域中の高分子分率, χ_1 : 相互作用自由エネルギー因子, ζ : 結晶長, R : 気体定数, および N_A : アボガドロ数。

$v_2' = 1$ の場合には式 (5) は次式のようにかきなおされる。

$$\frac{1}{S} = \frac{x L_c N_A \Delta G}{(L_c - L_a) R} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{x L_c}{(L_c - L_a)} \frac{1}{(x - \zeta + 1)} \quad (6)$$

式 (4) と式 (6) から次の関係が導びかれる。

$$N_A \Delta G = \frac{L_c - L_a}{x L_c} R A \quad (7)$$

$$\frac{L_a}{L_c} = 1 - \left(\frac{1}{C} \right) \frac{x}{x - \zeta + 1} \quad (8)$$

ここで, $\Delta G = \{ (h_u - T s_u) - (h_x - T s_x) \}$

衝撃加熱による急激収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係は 225°C (融点) で屈折する 2 つの直線部分で示された。融点では $\lambda = 1$ であるので $L_a/L_c = 0.333$ ($f_a = -0.334$) となる。この値を式 (7) および (8) に代入すると $\zeta = 86.9$ ($x = 90.4$ の 96.1%) および $N_A \Delta G = 230.1$ cal/mol をえる。一方, ナイロン 6 の非晶密度 $\rho_a = 1.113$ g/cm³ と試料密度 $\rho_{25^\circ\text{C}} = 1.141$ g/cm³ および近似式 $L_a/L_c = (\rho_a/\rho)(L/L_c)$ からは $L_a/L_c = 0.918$ ($f_a = 0.764$), また, 25°C での非結晶分率 0.700 と収縮率 $S = 0.058$ からは $L_a/L_c = 0.916$ ($f_a = 0.759$) をえる。これらの値は $\zeta \approx 0$ すなわち $x/(x - \zeta + 1) \approx 1$ の近似のもとで式 (8) から導びかれる $L_a/L_c = 0.967$ ($f_a = 0.903$) にかなり近い値である。 $L_a/L_c = 0.967$ と式 (7) からは $N_A \Delta G = 11.49$ cal/mol がえられる。

これらの結果から 25°C から 225°C の温度範囲で衝撃温度の上昇とともに式 (8) の条件のもとで L_a/L_c は 0.967 から 0.333, f_a は 0.903 から -0.334, $N_A \Delta G$ は 11.49

cal/mol から 230.0 cal/mol, ζ/α は 0 に近い値から 0.961 まで変化することが予想される。したがって、急激収縮率の温度上昇にともなう増加は式 (8) を満足しながら λ の増加 (部分融解) および/あるいは L_a の減少 (ζ の増加をともなう) によってもたらされるであろう。急激収縮後に観測される平衡収縮率の温度上昇にともなう増加についても全く同様の解釈ができる。

定速昇温過程でも 147~210°C の温度範囲で $1/S$ と $1/T$ の間に明瞭な直線関係が生じた (図 2)。この直線を延長してえられる 225°C での S の値と $\lambda=1$ とから $L_a/L_e=0.773$ ($f_a=0.396$) をえる。この値は前述の試料密度 $\rho_{25^\circ\text{C}}=1.141\text{ g/cm}^3$ からえられた L_a/L_e の値 0.918 よりやや小さいが急激収縮率の場合の $L_a/L_e=0.333$ と比べるとかなり大きい。これらの結果から定速昇温過程の収縮についても温度上昇にともなう収縮率の増加は式 (8) を満足しながら λ の増加 (部分融解) および/あるいは L_a の減少によってもたらされることが予想されるが、25°C から 210°C の温度範囲で L_a/L_e の変化は 0.918 から 0.773 までと小さい。とくに、147~210°C の温度範囲における L_a/L_e の値は 0.773 にかなり近い値であろう。 $L_a/L_e=0.773$ として式 (8) からは $\zeta=58.1$, 式 (7) からは $N_d \Delta G=81.4\text{ cal/mol}$ がえられる。以上の結果から衝撃加熱過程にくらべ定速昇温過程では高温域まで大きな L_a/L_e の値が保持され非結晶領域の構造はバラクリスタル的であることが示される。

3.2 溶媒が熱媒体の場合の衝撃熱によるナイロン 6 繊維の収縮

図 4~6 は所定温度の溶媒中に試料を急激に挿入したときに生じた収縮長-時間曲線を示す。熱媒体がベンジルアルコールおよびエチレングリコールの場合はベンジルアルコールの 130°C の場合をのぞけば収縮は衝撃加熱直後に急激におこりその後時間経過とともに収縮をと

Fig. 4 Contraction length vs. time curves at each given temperature (a: 82°C, b: 90°C, c: 95°C, d: 98°C, e: 103°C, f: 109°C, g: 114°C, h: 116°C, i: 124°C, j: 130°C) for nylon 6 fibers (standard samples) in benzyl alcohol.

ないながら試料中への溶媒の拡散過程をへて収縮平衡値に達した。一方、熱媒体がシクロヘキサノンの場合には溶媒温度が 100°C までは上述の場合と同様の傾向を示すが 110°C 以上では衝撃温度の増加とともに著しく大きな急激収縮値を示し、その直後試料は伸長し伸長後はたとえ 110°C および 120°C の場合には時間の経過とともに徐々に平衡収縮値に達したが衝撃温度が 129°C, 139°C および 148°C の場合には急激な伸長後はわずかに時間経

Fig. 5 Contraction length vs. time curves at each given temperature (a: 80°C, b: 86°C, c: 94°C, d: 99°C, e: 109°C, f: 113°C, g: 120°C, h: 124°C, i: 130°C) for nylon 6 fibers (standard samples) in ethylene glycol.

Fig. 6 Contraction length vs. time curves at each given temperature (a: 80°C, b: 90°C, c: 100°C, d: 110°C, e: 120°C, f: 129°C, g: 139°C, h: 148°C) for nylon 6 fibers (standard samples) in cyclohexanone.

過とともに収縮するがすぐにまた徐々に伸長してゆき平衡値に達した(図6)。

図7~9は衝撃加熱直後にえられる最大急激収縮率およびその後の時間経過ののちえられる平衡収縮率, さらに定速昇温過程での収縮率の各々の逆数 $1/S$ を $1/T$ に対してプロットした結果を示す。

熱媒体としてベンジルアルコールを用いた場合の最大急激収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係はベンジルアルコールの沸点 (205.2°C) までの温度域において115°Cで屈折する2つの直線部分で示された。また, 平衡収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係は試料が切断する117°Cまでの温度域において直線的であった。さらに定速昇温過程では収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係は約84°Cから試料が切断する117°Cまでの温度域でやはり直線的であった。なお, 平衡収縮率は定速昇温過程での収縮率にほぼ等しい値を示した(図7)。以上のことから衝撃加熱の場合には時間経過につれ溶媒の浸透と非結晶域中の分子鎖の再配列がおこり平衡値に達した状態では定速昇温の場合と同じ状態になっていることが推測される。つぎに, 熱媒体としてエチレングリコールを用いた場合においては図8に示すように急激収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係はエチレングリコールの沸点 (197°C) までの温度域において112°Cを屈折点とする2

Fig. 8 Relation between $1/S$ and $1/T$ for nylon 6 fibers (standard samples) in ethylene glycol.

○ : maximum relative shrinkage by shock heating
 × : equilibrium relative shrinkage obtained after shock shrinkage
 ● : relative shrinkage in heating procedure at constant rate

Fig. 7 Relation between $1/S$ and $1/T$ for nylon 6 fibers (standard samples) in benzyl alcohol.

○ : maximum relative shrinkage by shock heating
 × : equilibrium relative shrinkage obtained after shock shrinkage
 ● : relative shrinkage in heating procedure at constant rate

Fig. 9 Relation between $1/S$ and $1/T$ for nylon 6 fibers (standard samples) in cyclohexanone.

○ : maximum relative shrinkage by shock heating
 × : equilibrium relative shrinkage obtained after shock shrinkage
 ● : relative shrinkage in heating procedure at constant rate

つの直線部分によって示された。また、平衡収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係は試料が溶解切断する 132°C まで直線で示された。一方、定速昇温過程での収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係は 100°C から試料が溶解切断する 132°C までの温度範囲で直線的であった。エチレングリコールの場合においても平衡収縮率は定速昇温過程での収縮率にほぼ等しい値を示した。この場合もベンジルアルコールの場合と同様の収縮メカニズムが考えられる。熱媒体としてシクロヘキサノンをを用いた場合には図9に示すように急激収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係はシクロヘキサノンの沸点 (155°C) までの温度範囲において直線的であった。また、平衡収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係は 112°C を屈折点とする2つの直線部分によって示された。定速昇温過程での収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ との関係はシクロヘキサノンの沸点 (155°C) までの温度範囲で 100°C および 117°C を屈折点とする3つの直線部分で示された。シクロヘキサノンの場合にはベンジルアルコールやエチレングリコールの場合とことなり急激収縮率および平衡収縮率は定速昇温過程での収縮率よりも 100°C 以上の温度域では大きい値を示した。

図7~9中の各直線部分は熱媒体がシリコン油の場合と同様に式(4)によって表わすことができるので融解の修正 Flory 理論による考察が可能である。式(4)を式(5)と比較することによって定数 A および C は式(9)および(10)のように表わすことができる。

Fig. 10 Relation between reciprocal shock relative shrinkage $1/S$ and $1/T$ for nylon 6 fibers (standard samples) in silicone oil ($\circ$), benzyl alcohol ($\bullet$), cyclohexanone (Δ) and ethylene glycol ($\times$).

$$A = \frac{N_A x L_c}{(L_c - L_a) v_2' R} \{ (h_u - T s_u) - (h_x - T s_x) \} \quad (9)$$

$$C = \frac{x L_c}{(L_c - L_a) v_2'} \left\{ (1 - v_2') - \chi_1 (1 - v_2')^2 + \frac{1}{x - \zeta + 1} \right\} \quad (10)$$

各温度での L_a/L_c の値がわかれば式(9)および(10)を用いて $N_A \Delta G$ および v_2' の値が計算できる⁴⁾。

図10~12には熱媒体がシリコン油の場合と溶媒の場合

Fig. 11 Relation between reciprocal equilibrium relative shrinkage after shock shrinkage $1/S$ and $1/T$ for nylon 6 fibers (standard samples) in silicone oil ($\circ$), benzyl alcohol ($\bullet$), cyclohexanone (Δ), and ethylene glycol ($\times$).

Fig. 12 Relation between reciprocal relative shrinkage in heating procedure at constant rate $1/S$ and $1/T$ for nylon 6 fibers (standard samples) in silicone oil ($\circ$), benzyl alcohol ($\bullet$), cyclohexanone (Δ), and ethylene glycol ($\times$).

合の風乾ナイロン6繊維(標準試料)の収縮を比較しやすいように衝撃加熱による急激収縮率および平衡収縮率さらに定速昇温過程における収縮率ごとにそれぞれの熱媒体における $1/S$ と $1/T$ の関係が同一図に示されてある。図11および12からはシクロヘキサノン中での衝撃加熱後の平衡収縮率および定速昇温過程における収縮率はシリコン油中でのそれらにほとんど等しいことが示される。

3.3 シリコン油が熱媒体の場合の衝撃熱によるPP繊維の収縮

PP繊維を所定温度のシリコン油で急激に加熱すると図13および14に示したようなナイロン6繊維の場合と同様の特異な伸縮挙動が時間に対して見いだされる。そのうちで図14の150℃定長熱処理試料については衝撃加熱直後の伸長後はしばらく伸縮変化はとまり約1分程経過してのちまた収縮しはじめ平衡値に達する挙動がみられる。この特異な現象は非結晶域中の分子鎖の再配列化のメカニズムとも関係していて興味ぶかい。

未熱処理PP繊維に対して瞬時の急激収縮率および平衡収縮率の逆数 $1/S$ を $1/T$ に対してプロットすると図15に示すような式(4)の直線関係が見いだされる。急激収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ の関係の方が平衡収縮率のそれより式(4)の定数AおよびCの値は大きいが融点近傍では両者の $1/S$ の値はほとんどかきさなる。一方、定速昇温過程における収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ の関係に

Fig. 13 Contraction length vs. time curves at each given temperature (a: 110°C, b: 114°C, c: 122°C, d: 127°C, e: 130°C, f: 135°C, g: 139°C, h: 144°C) for polypropylene fibers in silicone oil.

Fig. 14 Contraction length vs. time curves in silicone oil at each given temperature (a: 139°C, b: 144°C, c: 146°C, d: 150°C) for polypropylene fibers treated at 150°C for 1 hour.

Fig. 15 Relation between $1/S$ and $1/T$ for polypropylene fibers in silicone oil.

- : maximum relative shrinkage by shock heating
- × : equilibrium relative shrinkage obtained after shock shrinkage
- : relative shrinkage in heating procedure at constant rate

ついても式(4)の関係が見い出される(図15)。この場合の傾き A は衝撃加熱後の平衡収縮率の逆数 $1/S$ と $1/T$ の関係よりえられる A の値にほぼ等しいが C の値は平衡収縮率のそれよりやや小さい。これらの A あるいは C の値の相違は後述するように繊維構造解明の手がかりをあたえる。150℃定長熱処理試料についても A および C の値の相違傾向は未熱処理試料の場合と同様であるがそれらの値は衝撃加熱および定速昇温過程における収縮率のいずれに対しても未熱処理試料の場合よりかなり大きい。図および考察は未熱処理試料の場合と同様なので省略する。以下では未熱処理試料の A および C の値を用いて式(7)および(8)から算出された $N_A \Delta G$ および ζ の値をもとにその内部構造の変化を考察する。

PPの融点(176℃)では $\lambda=1$ である。このときの収縮率 S の値0.752から $L_a/L_e=0.248$ ($f_a=-0.408$)をえる。表1にはこの値を用いて算出された ζ , ζ/x および $N_A \Delta G$ の値が示されてある。融点での S の値(0.752)は衝撃熱による急激収縮ではほぼ156℃, 定速昇温過程の収縮では170℃近傍でえられる。一方, PPの非晶密度

$\rho_a=0.856 \text{ g/cm}^3$ と23℃での試料密度 $\rho=0.8845 \text{ g/cm}^3$ および近似式 $L_a/L_e=(\rho_a/\rho)(L/L_e)$ からは $L_a/L_e=0.916$ ($f_a=0.759$)をえる。この値は $\zeta \approx 0$ すなわち $x/(x-\zeta+1) \approx 1$ の近似のもとで C の値と式(8)から導びかれる L_a/L_e の値(急激収縮率, 平衡収縮率および定速昇温過程の収縮率の各々に対して0.990, 0.995および0.990)とかなり近い値である。この場合の $N_A \Delta G$ の値はそれぞれ0.207, 0.218 および0.209 cal/molである。これらの結果から式(4)の関係が成り立つ23℃以上の温度範囲では温度上昇とともに式(8)の条件を満足しながら L_a/L_e の値は0.9以上の値から0.248, f_a は0.75以上の値から-0.408, $N_A \Delta G$ は約0.2 cal/molから16ないし33 cal/mol, ζ/x は0に近い値から0.99まで変化することが示される。これらの傾向はナイロン6繊維の場合と全く同様である。

付記: 本研究の一部は第7回繊維連合研究発表会(昭和50年10月, 大阪)で発表した。本研究をおこなうにあたり種々ご指導いただいた京都大学工学部中島章夫教授に深謝いたします。なお, 衝撃加熱装置の作製にあたっては群馬大学工学部機械工場のご助力をいただいた。

文 献

- 1) N. Tanaka, A. Nakajima, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 48, 236 (1970), 50, 65 (1972)
- 2) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5222 (1956)
- 3) H. G. Zachmann, H. A. Stuart, *Makromol. Chem.*, 41, 148 (1960)
- 4) N. Tanaka, A. Nakajima, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 50, 75 (1972)

Table 1. The numerical values of $N_A \Delta G$, ζ and ζ/x obtained from the $1/S$ vs. $1/T$ relations for shock relative shrinkage (I), equilibrium relative shrinkage (II), and relative shrinkage (III) in the heating procedure at constant rate.

1/S vs. 1/T RELATION	T °C	$N_A \Delta G$ cal/mol	ζ	ζ/x
I	156	32.8	4254.3	0.994
II	156	15.7	4225.0	0.987
III	170	15.5	4222.8	0.987