総説

結晶性高分子フィルムの熱処理による
構造変化と寸法変化

木下茂武

物の性質を分子の挙動に帰着させて調べたいとき、そのものの温度をできるだけひろく変えて、着目した物性を測定する。温度が高くなるにつれて、分子は周囲の束縛を脱して次第に自由に動きえて、そのものの本性が現われてくる。これは学生の頃お聞きした本多光太郎先生のお言葉と覚えている。

寸法や形状についていえば、ふつう固体の方が密度が大きいので、温度をあげたとき体積が膨張する。しかし長さは、分子配向のいかんによっては、伸長することもあり、収縮することもある。特に不均質、異方性そして複合的な構成の高分子材料では、熱的な振舞が構造を反映して複雑になることが予想される。また逆に、温度変化に伴う寸法変化を解析することによって、配向組織や凝集構造の詳細が明らかにされることが期待される。

本報では半結晶性の高分子材料による延伸あるいは圧縮変形物、配向成形物などの熱変形挙動を概観し、その他最近知られている高延伸系の熱膨張やシシカバブ構造の温度で誘発される寸法変化機構などについて解説してみたい。

1. 昇温による加工歪の回復と寸法変化

冷延伸などの変形で配向した結晶性ポリマーは、加熱によって、未配向状態に向って回復しようとして、長さの収縮傾向を示す。この場合、両端固定試料では収縮力が発生する。この現象は、配向フィルム、フィラメント、ファイバーなどの性質をコントロールする手段として用いられている。

延伸物の熱処理や熱セットでは、配向状態が保たれるように収縮を最小に押える工夫がされ¹⁾、反対に収縮性を利用した製品では収縮量を最大にするような条件がエ

ンジニアリング・クリテリアとして重視される²⁾。

1.1 ラメラ晶延伸組織の熱収縮

PE, PP, POMなどのポリマーは、未延伸状態では、折れたたみ分子鎖のラメラが球晶組織をつくっている。延伸すると、変形の第1段階では、ラメラ晶は集団的にマイクロネッキングして、マイクロフィブリル状の配列に変わる。すなわち縦に並んだラメラ状のブロックが“フィブリル内”タイ分子で連結されてひとつのマイクロフィブリルをつくり、これらのマイクロフィブリルが“フィブリル間”タイ分子で縋められて束状の繊維組織を形成する。試料長を未延伸で l_0 、延伸後に l として、倍率を $\lambda = l/l_0$ とすれば、第1段階変形はおおよそ $\lambda < 2$ の範囲である。 $\lambda > 2$ となって変形の第2段階では、マイクロフィブリルが長さの方向に迂りをおこして、繊維組織は変形をつづける。このとき部分的なラメラの unfolding によってフィブリル間タイ分子が増加し、結晶部分が架橋の役目をして、このタイ分子は緊張状態を保っている。

Peterlinら³⁾によれば、球晶から繊維組織への変換は、局所的発熱による融解—再結晶化である。これは一般には熱平衡ではなく、試料を延伸温度 T_d 以上に加熱すると、長さが l から収縮して l' になろうとする。加熱温度 T_d 、加熱時間 t_d に対して、 T_d がポリマーの α -分散温度 (PE で 80℃, PP で 130℃) 域に高められると、熱収縮の第1段階がはじまって、フィブリル間タイ分子が緩和し、フィブリル内タイ分子も熱平衡に戻ろうとして、マイクロフィブリルが back sliding する。結果的に結晶ブロックの配向が乱れて試料長の一部が収縮する。さらに T_d が α -分散域をすぎて上昇すると、PE で 110℃, PP で 160℃ 以上では、熱収縮の第2段階となって、ラメラ内の結晶格子の chain mobility が増して分子軸方向の分子拡散が可能になる。この場合、ループやタイ分子の歪が除かれ結晶欠陥がなくなって、ラメラの自由エネルギーが表面と体積との比を減少させることによって低下しようとして厚化が起り長周期 L が増大する。 L の増大と長さの顕著な収縮とは同じ温度範囲でおこるが、 t_d に対しては L は $\log t_d$ で長時間を要し、収縮は T_d が高

*Structural and Dimensional Changes caused by
Annealing of Semi-crystalline Polymer Films.*

SHIGETAKE KINOSHITA

Department of Polymer Science, Faculty of
Technology, Gunma University
群馬大学工学部 教授(理博)

図1 延伸度を異にするPE繊維の
温度上昇による収縮率
(滝沢, 木下ら)

いほどタイ分子の緩和が速くなって短時間で完了する。

図1に延伸倍率 λ を異ならせたPE試料の各 T_a における収縮率 $S(\lambda) = (l - l')/l$ を示した。 $S(\lambda)$ の値は $\lambda = 2$ 付近で、maxとなっている。このことは、試料の原長 l_0 への回復率を $R(\lambda) = (l - l')/(l - l_0)$ とおいて、

$$S(\lambda) = (1 - \lambda^{-1}) R(\lambda) \quad (1.1)$$

と変形してみると、 $R(\lambda)$ が $\lambda > 2$, すなわち変形の第2段階以上では急激に低下することの現われである($\lambda > 2$ の試料長 l は昇温によって原長 l_0 には戻らず、やや歪を残しているが、ごく少しのフィブリル間タイ分子が存在するような、当初のマイクロネッキングに対応した長さ l_f に近い l' まで収縮する。 $l' \rightarrow l_f$ であっても $l_f > l_0$ である限り $R(\lambda) < 1$ である)。 $\lambda = 2$ 付近の収縮率のmaxの値は、 T_a と共に増大している。バルク試料の熱収縮はタイ分子の緩和が主因となっているからである。これに対して図2に示した同じPEの単結晶マットの圧縮物では⁴⁾、maxの値は $T_a = 120^\circ\text{C}$ 以上で再び低下している。圧縮比は $CR \approx \lambda^2$ と近似され、マットの $\lambda = 2$ の変形はラメラの $\langle 001 \rangle$ slipによるブロック化と回転であってタイ分子は少ない。 $T_a = 120^\circ\text{C}$ 付近以上の熱処理では、格子内の分子拡散の結果、分子鎖の tilt 角

図2 圧縮比を異にするPE単結晶マットの
長さ方向の熱収縮率と温度変化
(馬場, 木下ら)

を減少させようとして、ラメラ片が圧縮の進んだ段階と同じに回転して試料長を増大させようとする。この寄与が高温で収縮を減少させる結果となっている。

1.2 束状ミセル組織の熱収縮

各種ナイロン、PETなど急冷によってガラス状態のえられ易いポリマーは、結晶化開始温度近くの T_d で延伸すると、結晶化度が增大するにもかかわらずX線小角回折のBragg反射は現われない。はじめ乱雑に存在した小結晶粒は引伸されて、 $\lambda > 2 \sim 3$ では、細長いミセル状の結晶粒が並列した束状組織となる。PETでは、Bellら⁵⁾が赤外吸収スペクトルから解釈して、この細長い結晶粒をstraight-chain crystalと呼んでいる。またナイロン66の延伸組織について、Stattonら⁶⁾は、僅かにfold鎖をもったラメラが残っていて、それが欠陥となっているが、大部分はextendした平行配向の分子で形成されているとした。これらの分子鎖は束状のパラクリスタル状態であって、統計的にdisorderで、ファンデルワールス力や水素結合による分子間力にも分布があるとされている。

ナイロン66繊維を無張力で加熱すると、エネルギーの小さな分子間結合が切れて自由になったセグメントが折れたたみ鎖のラメラに再結晶する。まだメルトしない分子間結合が残るため繊維の配向は変わらずに、長さが収縮する。分子鎖のrefoldingは $T_a > 220^\circ\text{C}$ で著しい。またPETでは⁷⁾、低延伸の場合、結晶開始温度の $T_a > 80^\circ\text{C}$ で、セグメントはマイクロブラウン運動が活発化して、短時間でゴム状の収縮状態に緩和する。より高延伸物は、フェニレン基を含む分子鎖が動きうる $T_a > 130^\circ\text{C}$ の温度域で分子がfold backして、サイズも結晶化度も大きなラメラ晶に成長し、同時に非晶鎖が緩和して、長周期の現われるような収縮をする。ただしその収縮率はかなり

図3 延伸比を異にしたPETフィルムの熱収縮(SHR)と回復率(REC)
(大矢, 木下ら)

$T_a = 170^\circ\text{C}$

図4 延伸比を異にしたナイロン6繊維の延伸直後の室温(23℃, 65% R.H.)における最大収縮率
(功力, 橋本ら)

○未処理系, △熱処理系

小さくなる。図3に、延伸度を異にしたPETフィルム⁸⁾の収縮率 $S(\lambda)$ と回復率 $R(\lambda)$ とを示した。これと同様な関係がナイロンの場合にもみられ、構造の永久変形の少ない $\lambda=2$ 付近の延伸物がエントロピー的な回復による収縮がmaxとなる。ナイロン6の例⁹⁾を図4に掲げた。

ナイロンで特徴的なのは水分の影響である。最近 Stattonら¹⁰⁾は、負から正までの定長歪 $\Delta L/L$ を与えて温度 T_a で dry 熱処理したナイロン6繊維を、沸騰水中で自由収縮させたときの wet 収縮率を測定した。 $\Delta L/L$ を10数%, T_a を200℃近くで dry 処理して十分な chain folding によって構造を安定化させたものでも、まだ wet 収縮率が残っていて、水の存在のために大きな分子間 mobility が発現する(図5)。この wet 収縮率は、結晶配向にはよらず結晶の完全さが大きいほど少なくなる。

なお dry 処理で $\Delta L/L$ の大きさを指定したときの熱

図5 定長歪 $\Delta L/L$ を与えてパラメータ温度で熱処理したナイロン6繊維の沸とう水中の収縮率
(Statton et al)

図6 熱セットされたナイロン6内の定長歪 $\Delta L/L > 5\%$ における内部エネルギー項 f_u の増加
(Statton et al)

(●) f , 114℃; (○) f_u , 114℃;
(▲) f , 189℃; (△) f_u , 189℃

収縮力 f の温度変化の測定から、 $f=aT+b$ の線形近似がえられ、Flory 式¹¹⁾を用いて、 f に含まれる内部エネルギー項 f_u の値が、図6の通りに評価された。 $\Delta L/L < 5\%$ の熱処理歪はエントロピー的な力に支配され、5%以上ではエネルギー的な力が優勢となっている。この5%歪の構造転移は、分子鎖切断の開始点に相当することがESRで確かめられており、Stattonらは、Pechhold¹²⁾のメアンデル模型で考えればメアンデルメラ間のタイ分子の切断歪とも一致するとしている。

1.3 融点付近の熱収縮

両端が自由の試料を融点近くの温度で熱処理すると、配向が完全に乱れて長さはほとんど100%収縮する。延伸のさいに unfold してつくられた多くの tie chain が

縮んで(その始点と終点とが元の場所と違うであろうが) refolding することによって、ほぼ未延伸時のモルホロジーを恢復する⁹⁾。

もしこの場合、結晶-融解の熱力学的平衡がなりたつならば、平衡収縮力 f_{eq} に対して、クラウジウス-クラペイロンの式に相当する。

$$\left(\frac{\partial (f_{eq}/T)}{\partial (1/T)} \right)_p = \Delta H / \Delta L \quad (1.2)$$

の関係がえられる¹³⁾。 ΔH は融解の潜熱、 ΔL は長さ変化である。また T は張力 f_{eq} と圧力 P の下での融点 T_m とみなせる。照射ゴムやコラーゲン繊維に関する Flory ら¹⁴⁾ の観測では T が増して (f/T) が増大する。よって式(1.2)の左辺は負、右辺は融解にさいして $\Delta H > 0$ だから $\Delta L < 0$ となって長さが縮むことになる。 ΔL を測定して ΔH の値が評価される。

この融解における結晶相から無定形相への転移を、ヘリックス-ランダムコイル転移とみなせば、それぞれの相における分子鎖の両端自乗平均距離を計算することによって、収縮比が求められる。Tobolsky ら¹⁵⁾ は、結晶性配向繊維の長さを l_0 、無定形無配向繊維の長さを l_u として、収縮比 $D = l_0/l_u$ が、

$$D^3 = \frac{Q(2\bar{h}+1)}{1-Q} + 1 \quad (1.3)$$

で与えられることを導いた。ここで1本の分子は長さ方向に一つの結晶から出て無定形相を経て必ず他の結晶に入るものとした。また $\bar{h}$ はその方向の一つの微結晶(ヘリックス部分)当りの平均セグメント数、 Q は配向繊維の結晶化度である。各種繊維の $1/D$ の値を温度に対して画いた例が図7である。最大収縮温度を T_m として $D = l_{25}/l_{T_m}$ 、そして密度測定による結晶化度 Q など

表1 各種繊維の微結晶当りの平均セグメント数の推定 (Prevask-Tobolsky)

繊維	最大収縮温度 T_m (°C)	収縮比 $D = l_{25}/l_{T_m}$	結晶化度 Q (%)	結晶当りの平均 セグメント数 $\bar{h}$
PE	137	16.7	95	120
PP	174	9.5	70	180
Nylon 66	258	4.9	40	90
PET	260	3.7	40	30

の値を式(1.3)に代入して得られた $\bar{h}$ の値を表1に示した。

2. Shish-kebab ひも状結晶の熱収縮

PE など結晶性ポリマーの基本的な結晶形態は次の3種である。(1)溶液や融液の結晶化でえられるラメラ状の“折れたたみ(folded chain)結晶”，(2)高圧のもと融液から2次的な厚化現象をへてつくられる“伸びきり鎖(extended chain)結晶”，そして(3)長い糸(thread)にラメラがまつわりついている構造複雑な“ひも状(fibrous)結晶” これはせん断変形のある溶液から析出したり、また重合時の分別結晶化でえられるもので、外観が似ていることから“シシカバブ(焼鳥)構造”とも呼ばれている。

シシカバブひも状結晶は、熱的性質が他の結晶構造とくらべて、やや特異である。たとえば、PEでは、伸びきり鎖結晶の平衡融点が141°Cであり、準安定な折れたたみ結晶は融点がさらに低いのに、PEのシシカバブ結晶は150°C以上の温度でなお複屈折が残っている。この原因として、Wunderlich¹⁶⁾らは、高温においてシシカバブ結晶が収縮しない、という観点から、構造が配向非晶分子とsuperheated結晶との共存であるとの考えをとっている。しかし実際には、熱収縮現象は試料が厚くない限り顕著である。

Keller ら¹⁷⁾は、PEのシシカバブひも状結晶について、昇温による長さ収縮、温度サイクルによる融解-再結晶化とそれに伴う長さ変化などを観測して、以下のような考察を行った。

2.1 昇温による融解と配向変化と収縮

Grubb-Keller¹⁷⁾が用いた試料は、PE溶液より徐冷あるいは等温結晶化($T_c = 80 \sim 106^\circ\text{C}$)で析出された直径20~30nmのひも状結晶を集積してつくった fibrous sheet で、その厚さは1~5 μm である。80~100°Cに昇温すると長さが縮みはじめるが色は不透明のままであり、130~133°Cの温度で収縮がいちじるしくなると共に複屈折が現われる。図8に示したように、複屈折は長さが収縮するにつれて低下するが、144°C以上148°Cまで残っていることが注目される。

図7 各種繊維の熱収縮 (Tobolsky et al)

図8 温度サイクルに伴う PE シシカバマットの長さ変化と Optical retardation (完全結晶で100%)の変化 (Grubb-Keller)

融解までの最大収縮率は、結晶化温度 T_c が高いほど大きく、 $T_c = 80^\circ\text{C}$ で20%、 $T_c = 106^\circ\text{C}$ では80%程になる。融解で長さが縮むのは、ひも (fiber) 内の分子が予め高度に伸ばされていて、それがランダムコイルに近づこうとすることの現れである。 T_c が高いほどひも状結晶は完全であり、伸びきり鎖とランダムコイルとの長さの差も大きく、収縮は増大する。高温でなお複屈折が残ることは、通常の融解温度に達しても、なお融解のために十分なエントロピーを獲得できないセグメントがあって¹⁸⁾、最後にランダム化が完了するにはかなりの superheating を要するからである。

つぎに図8をみると、 140°C から 127°C まで降温することによって試料は伸長傾向を示す。所定時間保持後 127°C から再び昇温すると、ほぼ可逆的に収縮して、 140°C 以上では初めの顕著な縮み方に戻っている。温度サイクルの上限 T_a を少しずつ増して下限 T_r との間でサイクルを繰り返すと、図におけるものに平行に可逆的な伸長-収縮関係が画かれる。そして上限 T_a に対する長さを結んだ曲線は、初めから一方的に昇温してえられる収縮曲線と一致する。

Kellerらは、この温度範囲および T_a 、 T_r に保持した場合の、ひも状結晶の配向性を複屈折で、結晶化度をカロリメトリックに測定することによって、昇温では部分融解が、降温では再結晶化が起って、それぞれに伸長と収縮とが伴うことを確かめた。

このような効果は、古典的には配向ふさ状ミセルの結晶 $\rightleftharpoons$ 無定形転移として Flory によって説明されたもの¹⁹⁾

と同様であって、結晶化による“自発伸長”として知られている。

2.2 再結晶による伸長とクリンプの発生

電顕観測によれば、ある種のひも状結晶では、降温による再結晶化でジグザグ状のクリンプが発生し、昇温の融解によって再び真直ぐになる。これは結晶化温度 T_c が 96°C 以下で析出した試料において多くみられる。 $T_c < 96^\circ\text{C}$ では、ひも状結晶の中心の糸の部分が弱く周辺部分のラメラ晶が overgrowth して構造が断続したものとなり易いために、結晶化の駆動力が試料を伸ばすよりも座屈力として作用するからである。

図9は $T_a = 135^\circ\text{C}$ から降温して $T_r = 127^\circ\text{C}$ に保持したときの例で、クリンプの発生 (長さ方向に対する角 θ) と再結晶 (複屈折の retardation) とが平行して進行することを示す。角 θ で長さ l のセグメントが傾いているクリンプでは、ひも状結晶の実質的な伸率 extension は $(l - l \cos \theta) / l \cos \theta = \sec \theta - 1$ である。図のように $\theta = 5 \sim 20^\circ$ の実験値は extension $0.5 \sim 0.7\%$ に相当する。

ところで丸棒の座屈力 F は、そのヤング率 E が小さいほど、長さ l が長いほど、半径 r が細くなるほど、小さくなる。棒の支点が回転自由ならば F は、

$$F = \frac{\pi^3 E r^4}{4 l^2} \quad (21)$$

で与えられ、クリンプに適用する場合は、ピッチを $p = 2l$ とおく、 F は座屈によってクリンプを発生させる力である。いっぽうクリンプを生じるために必要な結晶化による駆動力 F' は、単位体積当りの自由エネルギー変化を Δf とすれば $F' = \pi r^2 \Delta f$ である。したがって融解熱を ΔH_f 、融点を T_m 、過冷却温度を $\Delta T = T_m - T_c$ として、

図9 PE シシカバマットを 135°C から降温して 127°C に保持した場合の optical retardation, R と長さ方向に対するクリンプ角 θ との経時変化 (Grubb-Keller)

$\Delta f = \Delta H_f \cdot T_c (T_m - T_c) / T_m^2$ の関係を用いると、

$$F' = \Delta H_f \frac{T_c (T_m - T_c)}{T_m^2} \cdot \pi r^2 \quad (2.2)$$

となる。 F' は過冷却が大きいほど、結晶の半径が大きいほど、大きくなる。クリンプ発生条件は $F < F'$ であって、上式より、

$$r < \frac{p}{\pi T_m} \left\{ \frac{\Delta H_f \cdot T_c (T_m - T_c)}{E} \right\}^{1/2} \quad (2.3)$$

であることが結論される。ここで $E = 2 \times 10^{11} \text{ Pa}$, $\Delta H_f = 28 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}$, $T_m = 418^\circ \text{ K}$ として実験値の $p = 10 \mu\text{m}$, $T_c = 400^\circ \text{ K}$ を代入すると、

$$r < 24 \text{ nm}$$

である。EM でみられるシシカバブの single backbone の太さ 50 nm 程度のものは、結晶化によってクリンプ力を供給しうることがわかる。またピッチが倍になれば座屈力は 1/4 ですむ。そして半径がずっと太くなって $1 \mu\text{m}$ の集積ひも状結晶では、そのヤング率が single backbone の 0.1% 以下ならば、同じピッチのクリンプを起しうることになる。 $T_c < 95^\circ \text{ C}$ のシシカバブ構造はこの場合に当る。

2.3 シシカバブ構造のモデル

シシカバブひも状結晶の理想構造は、core が連続した伸びきり鎖でつくられている。しかし (1) 昇温で収縮を生じるような融解は鎖の末端において開始される。(2) 各 T_g における収縮量にはそれぞれの平衡値があること、などからみて、実際の core は chain の末端を含んだ欠陥部をもっているものと考えられる。

Keller らが提案したモデルは図 10 の通りである。core に沿って完全結晶域と無秩序な無定形域とが交互に連結している。これは古典的なふさ状ミセルの直列モデルと同様であるが、一つのミセルから離れる chain が隣りのミセルだけにつながっていること、ふさ状ミセルのネットワークでは分子量が無限であるのに、このモデルの分子量は有限であるなどの点が異なっている。

加熱の場合、最初の収縮は、もっとも disorder の結晶がメルトするときにおこり、その融点は結晶サイズの大きさにも依存する。図のように絡み合った loop の欠陥が無作為に存在して結晶域の連続性を破っているものとすれば、結晶片の長さ l の分布は $w(l) = (1/\bar{l}) \exp(-l/\bar{l})$ となる。 $\bar{l}$ は結晶片の平均長。結晶片のサイズが l より大きなものの存在割合 $w(l)$ は、

$$W(l) = \int_l^\infty w(l) dl = (1 + l/\bar{l}) \exp(-l/\bar{l}) \quad (2.4)$$

であって、もし温度 T までに長さ l 以下の結晶が融けてしまえば、温度上昇に伴う結晶化度の変化は式 (2.4) の

図 10 シシカバブコアの模型図 (Grubb-Keller)

分子の番号は、分子が無定形部分を形成して、結晶部分に戻ってくる時の相対位置を示す。また番号の不規則なことで絡み合いループが欠陥部となっていることを示す。

$W(l)$ で与えられる。

ところで温度 T で存在する長さ l 、直径 d の円筒状結晶は、表面エネルギー σ 、末端面のそれを σ_e 、平衡融点を T_m とすると、自由エネルギーの釣り合いから $2\sigma_e \pi d^2 / 4 + \sigma \pi d l = \Delta H_f T (T_m - T) \pi d^2 l / 4 T_m^2$ となって、

$$l = 2\sigma_e / \left\{ \Delta H_f T (T_m - T) / T_m^2 + 4\sigma/d \right\} \quad (2.5)$$

のように定められる。すなわち温度 T では上式に与えられる l より短いすべての結晶がメルトしていて、したがって結晶化度がこの l を式 (2.4) に代入することによって T の関数として求められる。図 11 は PE に対する標準値、

$$\Delta H_f = 28 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}$$

$$T_m = 418^\circ \text{ K}$$

$$\sigma = 13 \text{ ergs cm}^{-2} = 0.013 \text{ Jm}^{-2}$$

$$\sigma_e = 600 \text{ ergs cm}^{-2} = 0.6 \text{ Jm}^{-2}$$

$$d = 30 \text{ nm}$$

を用いて画いたものである。ここで曲線 1, 2, 3 はそれぞれ $\bar{l} = 500, 150, 100 \text{ nm}$ に対するものであって、×印で示した図 8 の試料の実験値は $\bar{l} = 150 \text{ nm}$ のものとよく一致している。 $T_c = 98^\circ \text{ C}$ でえられたシシカバブ結晶が欠陥構造をもっていて、その平均結晶長が $150 \sim 200 \text{ nm}$ の程度であることは合理的なサイズといえよう。

図 11 昇温による融解に伴う結晶化度の理論的变化 (Grubb-Keller)

×印は 98℃結晶化の PE シシカバブマツトに対する実験値

3. 特殊組織の加熱による寸法変化

中間配向のスパン PP 繊維を 150℃で 30 min 熱処理すると、100%の伸長に対しても残留歪をもたずに弾性回復するような high elastic fiber がえられる。Samuels²⁰⁾は、その基本的な構造モデルを比較検討して、変形と回復とがもたら非晶部分の配向と弛緩によっていることを示した。

LDPE の圧延物をスライスしたものから、Keller²¹⁾は、single-textured film を作製した。Point²²⁾は、この試料の熱膨張と、溶媒による膨潤との異方性を測定して、低温の寸法変化は結晶膨張の異方性が支配し、高温のそれには融解による非晶の寸法変化が圧延軸に対して対称に、付加されていることを明らかにした。

また HDPE の ultra-oriented 繊維の熱収縮が、Porter²³⁾によって測定された。-150℃から +50℃までの寸法変化は可逆的であって、その大きさは伸びきり鎖結晶の α 軸方向の負の膨張係数²⁴⁾と一致する。+50℃以上では試料の状態による相違が現れる。十分延伸された extended chain の繊維は、低温と同じに収縮するが、延伸が不十分で気泡やクラックの defect のある drawn 繊維は、昇温と共に 50℃以上で膨張して融点付近で再び収縮する。Porter らは、これらの結果を Peterlin モデル⁹⁾を用いて定量的に検討した。

なお非晶性ポリマー PS について小林²⁵⁾がその熱収縮性の機構を調べている。

以上の内容について、ここで詳しく触れる余裕がないが、いずれ熱収縮の速度論などと合わせて、改めて紹介の機をえたい。

文 献

- 1) D. Hansen, W. F. Kracke and J. R. Falender, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B4(3), 583 (1970)
- 2) A. Siegmund and P. H. Geil, *ibid.*, B4(3), 557 (1970)
- 3) F. J. Baltá-Calleja and A. Peterlin, *Makromol. Chem.*, **141**, 91 (1971)
- 4) 馬場, 山本, 斎藤, 木下, 繊維誌, **35**, T-275 (1979)
- 5) K. K. Mocherla and J. B. Bell, *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, **11**, 1779 (1973)
- 6) P. F. Dismore and W. O. Statton, *J. Polymer Sci.*, C13, 133 (1966)
- 7) M. P. W. Wilson, *Polymer*, **15**, 277 (1974), F. S. Smith and R. D. Stewart, *ibid.*, **17**, 25 (1976), J. H. Nobbs, D. I. Bower and I. M. Ward, *ibid.*, **17**, 25 (1976), E. I. Rosborough, *J. Text. Inst.*, **65**, 133 (1974), S. K. Batra, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B12(3), 405 (1976), 伊藤, 岡島, 松沢, 日化, **91**, 1120 (1970)
- 8) 大矢, 山本, 斎藤, 木下, 繊維誌, **31**, T-508 (1975)
- 9) 功刀, 守谷, 山本, 橋本, 日化, p.1593 (1975)
- 10) J. B. Park, K. L. Devries and W. O. Statton, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B15(2), 205 (1978), *ibid.*, 229 (1978), K. L. Devries, W. O. Statton and J. B. Park, *ibid.*, 409 (1978)
- 11) P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 829 (1961)
- 12) W. Pechhold, *Polymer Sci.*, C32, 123 (1971), W. Pechhold, M. E. T. Hauber and E. Liska, *Kolloid-Z.u.Z. Polymere*, **251**, 818 (1973)
- 13) J. E. M. Oth and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1297 (1958)
- 14) P. J. Flory and O. K. Spurr, Jr., *ibid.*, **83**, 1308 (1961)
- 15) D. Prevorsek and A. V. Tobolsky, *Text. Res. J.*, **33**, 795 (1963)
- 16) G. Czornyj and B. Wunderlich, *Macromol. Chem.*, **178**, 843 (1977)
- 17) D. T. Grubb and A. Keller, *Colloid and Polymer Sci.*, **256**, 218 (1978)
- 18) A. S. Abhiraman, *J. Appl. Polymer Sci.*, **23**, 2419 (1979)
- 19) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5222 (1956)
- 20) R. J. Samuels, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **17**, 535 (1979), **13**, 1417 (1975), *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B8(1-2), 41 (1973)
- 21) D. P. Pope and A. Keller, *J. Material Sci.*, **9**, 920 (1974), *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **14**, 821 (1976)

- 22) A. Goffine, M. Dosiere, J. J. Point and M. Gillist, *J. Polymer Sci.*, C38, 135 (1972)
- 23) R. S. Porter et al., *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 15, 1427 (1977), 16, 1721(1978), 17, 859 (1979), *J. Thermal Anal.*, 8, 547 (1975)
- 24) Y. Kobayashi and A. Keller, *Polymer*, 11, 114 (1970)
- 25) E. Ito, T. Horie and Y. Kobayashi, *J. Appl. Polymer Sci.*, 22, 3193 (1978)
- (昭和55年2月26日受理)

不織布研究委員会
昭和54年度 収支決算表

昭和55年3月31日

委員長 三 浦 義 人

収 入 の 部		
前 期 繰 越	91,117	
学 会 補 助	50,000	
利 子	1,883	
計	143,000	
支 出 の 部		
繊維学会と打合せ宿泊費	10,000	54年5月, 東京
第46回シンポジウム費	20,000	54年7月20日, 大阪
第47回シンポジウム費	20,000	54年9月14日, 大阪
討 論 会 費	5,000	54年10月19日, 大阪
研究委員会費	20,000	55年2月18日, 東京
計	75,000	
差 引 残	68,000	