延伸ポリマーの熱収縮とガラス転移*

石 鍋 孝 夫** 佐々木孝行** 石 川 欣 造***

Thermal Shrinkage and Glass Transition of Stretched Polymers

by

Takao ISHINABE, Takayuki SASAKI and Kinzo ISHIKAWA

(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Polyethylene terephthalate films, both unannealed and annealed, were drawn to various lengths. With increasing extension the transition temperature where the drawn samples begin to shrink on heating decreases for small elongation whereas it increases for large elongation. Such variation of the transition point with extension is similar to the density change of the sample; the point is considered to correspond to T_g . This correlation is well explained by assuming "iso-hole fraction" at T_g on the basis of the lattice theory.

Isotherms of recovery for the unannealed sample were closely superposable by horizontal shifts as in the case for the annealed one; the temperature dependence of logarithmic shift factor is in good accord with the Arrhenius equation rather than the WLF equation.

(Received Jan. 16, 1973)

1 緒 言

延伸ポリマーの熱収縮は、Statton らによると、extend 型の鎖が fold back して繊維構造からラメラ構造に移行すること起因するとされているが、非晶域の鎖の無配向化によっても生ずることが見いだされている。特に、無定形ポリマーでは、後者の機構によることが確かめられている。

また、延伸ポリマーのガラス転移点に関しては、延伸状態に保ったゴムの熱膨張の測定からは、延伸すると T_g は上がるという結果が得られているが、長さ一定下の張力-温度曲線の屈折点からは、逆に下がるということが知られている。一方、自由体積理論からは、ガラス転移点での等自由体積を仮定すると、延伸により T_g は低下することが容易に示されるが、等エントロピー説からは逆のことが予測される。そこで、このことを熱収縮挙動から検討してみるのも興味あることのように思われる。

2 等温熱収縮曲線

ガラス転移点以上の温度で試料を延伸し、その長さに保持したまま室温まで徐冷して延伸固定する。そのようにして得られた試料を T_g 以上の各温度に保たれ

ているシリコン油槽中に浸し、長さの時間変化を測定することにより等温収縮曲線を求める。未結晶、無配向のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを、80℃で45%延伸固定したものの等温収縮曲線を Fig. 1 に示す。たて軸は回復率 R (%) で、時刻 t における試料の長さを l とすると

$$R = \frac{l' - l}{l' - l_0} \times 100 \quad (1)$$

で定義される量である。ただし、 l_0 は延伸前の原試料の長さ、 l' は収縮前の延伸試料の長さである。等温線は、温度が高くなると早く平衡値に近づくが、86℃以上では結晶化が起るため曲線が交差してくる。86℃以下の曲線については、横軸シフトによりほぼ重ね合

Fig. 1. Isotherms of recovery (R) at various temperatures for unannealed PET sample of 45% extension.

* 原稿受理 昭和48年1月16日

** 東京工業大学 東京都目黒区大岡山

*** 正 会 員 東京工業大学 東京都目黒区大岡山

わすことができる。75℃の曲線を基準にしたときの対数移動因子 ($\log a_T$) の温度依存性は Fig. 2 のようになる。破線は WLF 式であるが、この場合、標準温度 T_g の値は $T_g = T_g + 50(^\circ\text{C})$ の関係を用いて、 $T_g = 68^\circ\text{C}$ として、118℃と定めた。また Fig. 2 には、 $\log a_T$ のアレニウス・プロットも示した。実測値は WLF 式とはあまりよく合わないが、アレニウス・プロットではほぼ直線になっている。直線の傾きから活性化エネルギーを求めると 230 kcal/mol となる。また、あらかじめ最大結晶化度近くまで高温結晶化(～60%)させた PET フィルムを延伸固定したもののについての等温熱収縮曲線も横軸シフトにより重ね合わせることができる。このとき $\log a_T$ の温度依存性は、低延伸物(10%)でも高延伸物(250%)でも、WLF 型よりアレニウス型に近く、活性化エネルギーはともに 120 kcal/mol である。

Fig. 2. Temperature dependence of $\log a_T$ for unannealed PET sample of 45% extension; the dashed curve represents WLF equation. Arrhenius plots are also given in the figure.

これらの熱収縮挙動は、収縮過程の前後において X 線写真をとってみると、結晶鎖の配向変化が認められないことから推察されるように、非晶鎖のミクロブラウン運動によって、配向鎖が無配向化することにより起こると考えられる。したがって、このような延伸試料を加熱したときの熱収縮開始温度は、ポリマーがガラス状態からゴム状態に移移する温度と密接に関係しているとみられる。

3 延伸による T_g の変化

通常、高分子物質のガラス転移は自由体積理論によって説明されているが、格子理論を用いても同様に取り扱える。すなわち、空孔分率を ϕ とすると、 T_g の criterion として

$$\phi(T_g) = \phi_0 (= 0.025) \quad (2)$$

を仮定すると、 T_g は

$$T_g = \frac{z_0 v' (-u/2) + p v}{-k (\ln \phi_0 + 1)} \quad (3)$$

ただし、 u : unit 間相互作用のエネルギー、 z_0 : 格子の配位数、 v' : セグメントに含まれる unit の数、 v :

cell の体積。

いま、温度 $T(>T_g)$ で試料を長さ l_0 から l' に延伸したとき、体積変化 ΔV は、試料のポアソン比を μ とすると

$$\Delta V = V(1 - 2\mu)\Delta\epsilon \quad (4)$$

ただし、 $\Delta\epsilon$ は延伸率で、 $\Delta\epsilon = (l' - l_0)/l'$ である。試料全体の体積変化のうち、空孔の増減への effective な寄与を α とすると

$$\Delta\phi = \alpha \Delta V / V \quad (5)$$

したがって、 l' のときの空孔分率は

$$\phi'(T, l') = \phi(T, l) + \Delta\phi(T, \Delta\epsilon) \quad (6)$$

と書ける。いま、 $\Delta\phi(T, \Delta\epsilon) \approx \Delta\phi(\Delta\epsilon)$ と近似し、 T_g の criterion $\phi' = \phi_0$ を適用すると、 l' のときのガラス転移点は

$$T_g' = \frac{z_0 v' (-u/2) + p v}{-k (\ln(\phi_0 - \Delta\phi) + 1)} \quad (7)$$

となる。 $\Delta\phi/\phi_0 \ll 1$ とすると

$$\Delta T_g = \frac{\alpha}{\phi_0 (\ln \phi_0 + 1)} \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (8)$$

ただし、 $\Delta T_g = (T_g' - T_g)/T_g'$ である。すなわち、 α = 一定のときは、 ΔT_g は $\Delta V/V$ に比例する。また、延伸率 $\Delta\epsilon$ を用いると

$$\Delta T_g = \frac{\alpha(1 - 2\mu)}{\phi_0 (\ln \phi_0 + 1)} \Delta\epsilon \quad (9)$$

と表わせる。 $\mu = 0.5$ ならば $\Delta T_g = 0$ で、延伸しても T_g は変わらないが、 $\mu < 0.5$ ならば減少し、 $\mu > 0.5$ ならば増大することになる。

ところで、前節で述べたような履歴をもつ延伸試料を加熱すると、ある温度で収縮が始まる。この収縮開始温度は、ポリマーがガラス状態からゴム状態に移移する温度に相当する。このようなガラス-ゴム転移点は、体積膨張から定義される T_g と同一であるとは必ずしもいえないかも知れないが、 T_g と密接に関係した量であることは確かである。したがって、その絶対値はともかく、相対的な変化量は T_g の変化量に対

Fig. 3. Relations between transition point (O), ΔT_g (Δ) and extension, $\Delta V/V$, respectively, for small extensions of annealed PET sample.

Fig. 4. Relations between transition point (○), ΔT_g (Δ) and extension, $\Delta V/V$, respectively, for large extensions of annealed PET sample.

Fig. 5. Relations between transition point (○), ΔT_g (Δ) and extension, $\Delta V/V$, respectively, for unannealed PET sample; almost linear relations are found between ΔT_g and $\Delta V/V$ over all extension region.

応しているとみなしてもよいであろう。そこで、熱処理 PET フィルムを 1℃/min で昇温したときの収縮転移点を、延伸率に対してプロットしたのが Fig. 3 および Fig. 4 である。15%以下の低延伸域では $\Delta \epsilon$ が増すと転移点が下がるのに対し、200%以上の高延伸域

では逆に上がっている。ところが、延伸試料の密度変化を測定し、 ΔT_g を $\Delta V/V$ に対してプロットしてみると（延伸前の密度は 1.399 で、 T_g は 75℃）、常に、両者はほぼ比例関係にあることがわかる。ただし、Fig. 4 では、基準点を 200% 延伸にとっている。

一方、未熱処理 PET フィルムについて、同様のプロットをしたのが Fig. 5 である。この場合には、転移点は $\Delta \epsilon$ が約 80% のとき極小値をとるが、 ΔT_g と $\Delta V/V$ の関係は常にほぼ直線的である。ただし、高延伸域の方が低延伸域より直線の傾きが緩やかなのは、延伸による配向結晶化等のために、 α の値が両者では異なっているためと思われる。

（昭和 47 年 10 月 17 日 第 20 回レオロジー討論会にて講演）

参考文献

- 1) Dismore, P. F., and W. O. Statton, J. Polym. Sci., C, No. 13, 133 (1966).
- 2) Patterson, D., and I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 53, 1516 (1957).
- 3) Ueno, W., H. Okuyama, and S. Sadamatsu, Rept. Progr. Polym. Phys. Japan, 8, 229 (1965).
- 4) 石鍋孝夫, 小池佑幸, 石川欣造, 材料, 19, 387 (1970).
- 5) Gee, G., P. N. Hartley, J. B. M. Herbert, and H. A. Lanceley, Polymer, 1, 365 (1960).
- 6) Witte, R. S., and R. L. Anthony, J. Appl. Phys., 22, 689 (1951).
- 7) Ferry, J. D., and R. A. Stratton, Kolloid -Z., 171, 107 (1960).
- 8) DiMarzio, E. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., 68A, 611 (1964).
- 9) 石鍋孝夫, 篠田克美, 菅生博之, 石川欣造, 高化, 29, 56 (1972).
- 10) Ishinabe, T., J. Phys. Soc. Japan, 30, 1029 (1971).

（468 頁より）

225. Influence of Molecular Weight upon Drag Reduction by Polymers, D. T. G. Morgan and E. W. Pike, 179.
226. Normal Stress Measurements on Drag-Reducing Polymer Solutions, D. T. G. Morgan and K. Pannell, 185.
227. Calibration of the Rheogoniometer with Newtonian Fluids, S. S. Davis, 199.
228. Dynamisches Verhalten von thixotropen Systemen, II, J. Mewis und L. Hellinckx, 203.
229. A Rheological Relation between Parallel and Transverse Superposed Complex Dynamic Shear Moduli, B. Bernstein, 210.
230. The 1970 Survey of British Rheological Research, J. M. Hobbs, 224.
231. Viskoelastisches Verhalten von ABS-Polymeren in der Schmelze, A. Zosel, 229.
232. Mathematics and Rheology, G. W. S. Blair, 238.

（475 頁へ）