図 7 トルエン溶媒における PE の沸点上昇

○：1回目，●：2回目

図 8 四塩化炭素溶媒における PE の沸点上昇

○：1回目，●：2回目

表 3

試 料	ベンゼン	トルエン	四塩化炭素	Melt index
G-101	10300	10000 9400	11300 9200	0.3
C-203	7700	—	—	1.6
K-414	—	6990 7120	—	—

繊維状およびフィルム状ポリマーの比熱測定

(昭和 41 年 4 月 19 日 受理)

吉 本 敏 雄・宮 城 新^{*1}

繊維状およびフィルム状ポリマーの比熱を精密に測定する目的で試料部の改造を試みた。試料部は中心に加熱ヒーターをおき、その上から試料を巻きつけた石英ボピンをかぶせる構造とした。試料部全体の熱容量をわずかに 0.3 cal/deg 程度におさえたため、熱平衡到達時間の短縮化と温度分布の均一化が向上し、500 mg 程度の少量試料 10~100 mW 程度の微小供給電力による測定においても十分高い検出力と測定時間の短縮化をはかることができた。

測定値の再現性はポリエチレンフィルムについて検討した結果条件を変えた測定においても 1% 以内の誤差範囲におさえることができた。巻き付けによる方法は試料の定長下における測定を可能にし 6-ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどの各繊維の定長比熱を求め、その変化について考察を加えた。

1 緒 言

一般にポリマーの物性を評価する場合には、製造工程における熱延伸その他の方法による加工履歴の影響を考慮する必要がある。その一環として比熱の測定はきわめて有用である。ポリマーの中でも繊維やフィルム状の場合には、試料を容器に充てんする際に、かさばることにより、熱伝導の悪い空隙の発生がみられ、これが

問題があった。例えば、試料 K-414 は四塩化炭素では、ほとんど溶解しないため、測定不可能であった。また、トルエンが再現性もよく、適当な溶媒と考えられるが、ノイズが大きくなり、この点の解決が要求される。ノイズの原因としては、装置周辺の環境、溶媒の純度、温媒の沸騰状態の安定性などがあげられるが、トルエンの場合、沸騰状態の安定性に問題があると思われる。

4 ま と め

エブリオメーターによる分子量測定は、理論的には問題はないとされている。したがって、効果ある測定を期待するには装置構造の改良が主眼となる。測定障害の大きな原因は温度差検出以外に発泡現象であるが、その他、液過熱、断熱効果、液のホールドアップなど構造的な解決がなされなければならない。また発泡は分子量分布に少なからず関係をもつ。Smith²⁾ は分子量分布がシャープで測定条件が適当であれば、かなり高分子量のものも測定可能としている。

溶媒選択も重要な点であるが、本研究において、PEG の場合ベンゼンが、安定性も高く、正確であった。PE については、トルエンが適当のように思えるが、安定性の点で、まだ不満足な結果であった。

試料濃度については、分子量 10,000 までは本実験の濃度範囲 0.3 g/15 ml までで十分測定が行なえたが、それ以上の分子量を測定する場合、低濃度異常現象やビリアル係数の影響、さらには温度差検出能を考慮して、適当な測定濃度範囲を決定することが必要である。本装置では、温度差検出能から考えて、100,000 までは測定可能であるが、試料濃度および分子量分布と測定限界の関連性を検討するのは今後残された大きな問題である。

比熱による評価の発展を妨げてきた。

チップ状のポリマーの比熱測定においても、大がかりな装置を使用して、きわめて長時間の測定が必要であるので¹⁾、繊維やフィルム状のポリマーの比熱測定を広い温度範囲にわたって比較的短時間に測定することは困難であるとされてきた。しかも延伸倍率の高い繊維ポリマーは高温に加熱された場合、収縮による形状変化が著しく、このため測定の再現性は阻害され、明確な解釈をさらに困難にしていた。

*1 Toshio YOSHIMOTO, Arata MIYAGI プリヂェストン・タイヤ株式会社研究開発部：小平市小川東町。

1) 黒田，“高分子実験学講座，高分子の物性Ⅱ”（共立）。

著者らはこれら繊維状あるいはフィルム状ポリマーの比熱を測定する際に発生する難点を解決する目的で、特殊な構造を持つ比熱測定セルによる測定法を開発した結果、再現性のあるデータを得ることが可能になった。

本測定法の特徴は、従来ポリマーの比熱測定に用いられてきた、試料を比熱測定容器に充てんする方法とは異なり、熱容量の非常に小さい石英製のボビンに試料を巻き付けることにあり、繊維状およびフィルム状のポリマーにおいても、試料中の空間の存在を最小限にすることができた。また繊維状の場合、途中切断することなく巻き付けた試料を結びつけることによって、定長下における比熱の温度変化を測定することができ、とくに繊維を中心としたポリマーの熱物性研究の手段として大いに活用できることを確認したので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

測定した試料は次のとおりである。

ポリエチレン：市販の低圧法フィルム。

6-ナイロン：Alleid Chemical 社製タイヤコード用延伸倍率の高い燃系。

ポリエチレンテレフタレート：Dupont 社製 “Dacron” タイヤコード用延伸倍率の高い燃系。

ポリプロピレン：高延伸燃系（ステープル状）

2.2 実験装置

試作した比熱セルの構造を図 1 に示す。試料部は中心の加熱ヒーターと、試料を巻き付けるための石英ボビンとからなり、内部加熱ヒーターは、内径 2mm、肉厚 0.5mm の石英円筒に約 4Ω のニクロム線をコイル状にまいたものを使用した。この石英円筒は図 1 に示すように熱伝導の良いベリリヤ磁器に固定させた。石英ボビンは内径 4mm、肉厚 1mm のもので、内部円筒と良く接触される構造とした。さらにボビンには三個所につばをつけ、試料は繊維状でも、フィルム状

でもこのつばの間に一様に巻かれ、その上を薄いアルミ箔で包んだ後、その外側を薄いステンレスに熱電対を溶着させたバンドを固く締めつけた。また石英ボビンの上側は加熱ヒーターからの熱損失のないように閉じた構造とした。試料部全体は石英製の台の上にのせ、断熱用しゃへい容器の鞘の中心にくるように注意した。加熱ヒーターからの熱はなるべく損失を防ぐためヒーター用のニクロム線はベリリヤ磁器を通した後、すぐに電気抵抗の低い銅線と溶着した。

このように配慮された試料部の熱容量はきわめて小さく 0.003 cal/deg 程度であった。ポリマーの種類によっても異なるが、試

料の常温における熱容量は、試料以外の部分の総熱容量の 2 倍以上とすることができ、しかもポリマー間が密着しているため温度分布の均一度も高くなった。温度制御系ならびに検出機構には理化学電機製比熱示差熱分析装置を使用した。

2.3 測定法

一般に比熱の測定は、熱平衡に近い状態で行なわなければならない。そのため昇温速度を非常に遅くする必要がある。とくに熱伝導の悪いポリマーの測定においては、従来 Dole らの方式²⁾によるものが主であったが、試料を容積にして 300cm³ も使用し、昇温速度も 0.001°C/min と低速であるため広い温度範囲にわたる比熱測定には非常に長時間を必要とする。

本測定においては、前述のように試料部全体の熱容量が極度に微小化されたため、昇温速度を 0.2~2°C/min に選んでも、温度の均一化ならびに熱平衡到達時間の短縮化は十分促され、迅速な測定が可能であった。また内部ヒーターの加熱エネルギーは昇温速度に応じて 10~100mW の範囲を選んだ。試料が繊維状の場合はそのまま巻き付け固定してアルミ箔で二重に包み、フィルム状の場合は箔で包んだ上から細い針金で軽く試料を固定した後、熱電対付バンドで締めつけた。測定にかける試料の量は通常 100~800mg が適当で、ポリマーの融解後もボビンにつけたつばおよびそれをつむ箔のために試料が流出する懸念はまったくなく密着したままであった。

測定中の内部雰囲気の問題も重要であるが、種々検討の結果ポリエチレンの実験からもわかるように空気中で測定した場合には、酸化反応による効果が大きくなり、測定の再現性を著しく阻害することが判明した。窒素ガス中、真空中の場合には測定値にほとんど差がないことが判明した。窒素ガス中での測定に際してはまず熱量計内部を真空にしてポリマー内に残存する空气の除去を完全にする必要があり、1 時間程度窒素ガスを流した後でないと測定値にバラツキが認められた。しかし真空のままでも短時間で十分熱平衡が保たれるので数種の繊維の比熱は真空のまま測定した。

試料の絶対比熱を求める場合には試料をセットして測定した熱容量から試料のない場合の測定値を差し引いた。本測定においては各測定ごとに熱電対の位置は常に変わず、固定されるので熱電対の位置の差が測定値に及ぼす影響を避けることができた。したがって試料の有無による熱電対の位置の問題に対する懸念もほとんどなかった。

なお測定温度範囲は常温からポリマーが完全に融解する程度までをとった。

3 結果と考察

3.1 ポリエチレンフィルムの比熱

本装置の再現性および比熱値の妥当性を調べるために、ポリエチレンフィルムをリボン状に切ったのを巻き付け、種々の条件下で測定した例を、図 2 から図 4 に示した。

図 2 は本装置において、測定回数および試料量を変えての再現性を調べるために行なった実験結果である。試料量は 200~500mg の間を四段階とり、真空中で測定した。

縦軸の比熱のうち、右側の目盛は、左側の 10 倍の値をとっており、それぞれに対応する曲線は矢印で示した。これは図 3 以下

2) M. Dole, et al., *Rev Sci Instr.*, 26, 698 (1955).

図 1 試料部の構造

a: 石英円筒, b: 加熱ヒーター, c: ベリリヤ磁器支持台, d: 石英ボビン, e: 試料, f: 温度測定用熱電対, g: 断熱制御用熱電対, h: 断熱容器接触部, i: 石英支持台

図2 ポリエチレンフィルムの比熱曲線(試料重量の影響)
試料重量 200~500 mg

図3 ポリエチレンフィルムの比熱曲線(雰囲気の影響)
——: 真空中,: 空气中, - - - - : N_2 ガス中

図4 ポリエチレンフィルムの比熱曲線(熱処理効果)
——: フィルム,: 急冷, - - - - : 徐冷

の曲線に対しても同様である。曲線上に示した範囲は各測定温度における誤差範囲である。重量を変えての測定では、2回づつくり返して行なった結果、絶対比熱ならびに融解の際の異常比熱から求めた融解熱の再現性は約1%であり、良好な結果を示した。

図3は熱量計内部の雰囲気を変えて行なった実験結果(試料量400mg)で、雰囲気の相違による変化は測定誤差よりはるかに大きかった。実線は真空中(10^{-2} mmHg)、点線は空气中(1気圧)、1点鎖線は窒素ガス中(1気圧)の曲線である。真空中と窒素ガス中では前述の誤差範囲内に入っていた。空気存在下における測定では、明らかに前二者と異なり、比熱の変化率ははるかに少なくなり、しかも融解後比熱の低下が著しかった。この事実はポリマー自身の分子運動に起因するものでなく、空気中の酸素による酸化反応の発熱によるものと考えられ、特に融解して試料が液状になった場合その効果は大きくなるものと推定された。

一方、一度融解した試料を熱処理した場合の効果について行なった結果を図4に示す。実線は未処理のフィルム、点線は前者を融解した直後よりドライアイス中に投入した急冷試料、1点鎖線はやはりフィルムを融解後0.8°C/minの速度で徐冷したもので

ある。試料量はいずれも400mgを使用した(測定雰囲気真空中)。本実験のように定長下の比熱測定では、冷却処理の相違による変化は主に融点に現われ、未処理のフィルムに対し徐冷効果は高温に現われ、急冷効果は低温側への移動となって現われた。

さらに異常比熱から求めた融解熱は徐冷試料、未処理試料、急冷試料の順となって若干値を異にしているが、全般的な絶対比熱はそれほど変わっていなかった。

本測定法によって得られたポリエチレンフィルムの熱特性に対する効果を表1に示した。結晶化度はMandelkern³⁾が求めた、100%結晶化したポリエチレンの融解熱67.0cal/gを基準として常法により計算した。

表1 市販ポリエチレンの性質

熱 特 性	試 料		
	未処理フィルム	徐 冷	急 冷
融 点 (°C)	130	132	128
融 解 熱 (cal/g)	50.4	58.2	45.6
結 晶 化 度 (%)	75.2	86.9	68.1
常温における比熱 (cal/g·deg)	0.430	0.429	0.454

表1の結果より熱処理した効果は若干の融点の移動および結晶化度の変化に見られるが、低圧法ポリエチレンのように結晶化速度が速くしかも結晶化度がかなり高いポリマーにおいては、単純な熱処理を施しても、定長比熱に及ぼす効果はそれほど大きいものではなかった。

3.2 6-ナイロン繊維の定長比熱

本法により、高延伸したタイヤコード用6-ナイロン燃糸の比熱を測定した結果(試料量500mg)を図5に実線で示した。

図5 高延伸6-ナイロン繊維の定長比熱曲線(真空中)

常温での比熱は0.34cal/g·deg程度であったが、温度の上昇とともに徐々に増加し、150°C付近から190°Cにかけて平になった。その後200°C付近から融解による異常ピークの出現があり、比熱は急激に増大し、ピークの温度が観測された。一方試料が自由に収縮できる状態を作り出すために、包んだアルミ箔の上からカミソリで巻きつけた糸を切断し、その上からさらにアルミ箔で包んで測定した比熱の融点付近の曲線を点線で示した。この結果、カミソリで切った自由収縮下での繊維の比熱は融解の異常ピークにおいて融点も低く、かつ融解時の吸熱量も少ないことが認められた。同様な現象はやはり石英ボビンに6-ナイロン繊維を巻き付けてアルミ箔で包み、中心に熱電対をおく方法をDTAに応用したサーモグラムにおいても観測された⁴⁾。すなわち巻付法で測定した融解ピークの温度は229°Cとなり、セルに充てんする方法

3) F. A. Quinn, L. Mandelkern, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3138 (1958).

でとったピークの値 224°C にくらべて 5°C 高温側に観測され、融解のサーモグラムのピーク面積も大きくなっていった。

一方、図6に図5の比熱曲線をもとにエントロピーの各温度に対する変化率ともいべき C_p/T の値をとりプロットしてみると、 140°C 付近を頂点とするピークを描き、以後 200°C に向って減少し、融解とともに急激に増加した。これらの現象のうち、ピーク温度の上昇は山田⁵⁾らが述べているように、高延伸糸においては、加熱により著しい収縮が起こるとともに、束状結晶から折たたみ結晶への変換があるが、定長下においては束状のまま融点付近まで保持され、延長ラメラに近い巨大結晶と同等の効果が生じたものと考えられ、ピーク面積の増大は結晶化度の増大を意味するものと推定される。その間比熱および C_p/T の変化には、本来活発化するべき熱運動が、定長下という束縛条件下のために不活発化となって現われるものと考えられる。

図6 6-ナイロン繊維の C_p/T_p の温度変化

3.3 ポリエチレンテレフタレートならびにポリプロピレン繊維の定長比熱

図7に高延伸ポリエチレンテレフタレート繊維の定長比熱曲線を示した(試料量 600mg)。前記の6-ナイロン繊維の場合と異なって 165°C 付近に頂点をもつなだらかなり上がりがあり、 240°C 付近まで下降した。その後融解ピークに向い、ピーク温度 266°C を示した。一方 C_p/T の変化を図8に示した。 130°C 付近を境にして曲線は急激に下降し 235°C 付近で最低となった。

一方高延伸ポリプロピレン繊維の定長比熱曲線を図9に示し(試料量 450mg)、図10には C_p/T の温度変化を示した。いずれも融点にいたるまで単調増加であるが、ピークが二つに割れるのが特徴である。

ポリエチレンテレフタレートの場合においても比熱は単調増加

図7 高延伸ポリエチレンテレフタレート繊維の定長比熱 (真空中)

図8 ポリエチレンテレフタレート繊維の C_p/T の温度変化

図9 ポリプロピレン繊維の定長比熱 (真空中)

図10 ポリプロピレン繊維の C_p/T の温度変化

に終らず、むしろ減少する部分がみられるのは、ナイロンの場合と同様に収縮の束縛による結晶化現象が考えられるが、 C_p/T の変化は室温から融解まで増加がみられず、かなりの温度範囲にわたり持続されるものと考えられる。

一方ポリプロピレンにおいては、測定した燃糸が、始めステープル状態であるため、収縮が起こっても比較的短い距離で緩和されてしまい効果が薄いことが考えられる。このことは C_p/T の変化をみても単調増加に終り、高温になればますます分子運動活発化が促進されることを示すものである。ピークの割れるのは、大きく分けて二つの融点を示す結晶の存在を推定させる。

今回の測定においては、得られた情報に対して単に現象論的解釈にとどめたが、さらに本測定法の特徴を生かすことにより、定長下におけるポリマーの熱物性研究に新しい面を見いだせるものと思われる。加えて他の分析法による定長下の物性値との比較を行なうことにも意義があると考えられる。

(昭和40年5月、第14回高分子学会年次大会講演)

本研究にあたり、実験および資料整理に協力された、倉増一、杉木正三両君に感謝いたします。

4) 吉本、宮城、第14回高分子学会講演(昭和40年)。

5) 山田、折戸、油林、昭和40年第1回熱測定討論会講演。