炭酸ガスレーザー加熱延伸されたポリエチレンテレフタレート繊維の分子鎖配向挙動と結晶化度

信州大学繊維学部 伊香賀敏文・大越 豊・後藤康夫・奈倉正宣
京都工芸繊維大学大学院ファイブ科学専攻 河原 豊

The Molecular Orientation Behavior and the Crystallinity of CO₂ Laser-Heated Drawn Poly(ethylene terephthalate) Fiber

Toshifumi Ikaga^{*1}, Yutaka Ohkoshi^{*1}, Yasuo Gotoh^{*1}, Masanobu Nagura^{*1}, and Yutaka Kawahara^{*2}

^{*1}Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
3-15-1, Tokida, Ueda, Nagano, 386-8567, Japan

^{*2}Division of Advanced Fibro-Science, Graduate School, Kyoto Institute of Technology,
Goshokaidoucho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585, Japan

Abstract: The molecular orientation behavior and crystallinity of laser-heated drawn poly (ethylene terephthalate) fiber was analyzed by DSC, FTIR-ATR, WAXD, density, and refractive indices measurements. Trans-conformation and crystallinity increased with draw ratio. Fixed length annealing increased crystal orientation and fold-band fraction for all fibers. By the annealing, birefringence and the orientation of crystal c-axis to fiber axis were increased for four times drawn fibers, while they were decreased for six times drawn fibers. The big decrease of gauche-conformation by the annealing was observed for the fiber drawn to six times with the minimum laser power for stable drawing.

(Received 21 May, 2002; Accepted 25 November, 2002)

1. 諸 言

レーザー加熱延伸法は、強力な赤外線光束を延伸工程繊維に照射し、繊維を急速に加熱し延伸する方法である[1,2]。走行中の繊維にレーザー光を放射して加熱するため、材料の吸収係数が適度であれば走行中の繊維を均一かつ瞬間的に加熱できる。我々は前報[1,2]において、炭酸ガスレーザー加熱延伸されたポリエチレンテレフタレート（以下 PET）繊維の構造及び力学的性質について報告した。この結果、特に延伸倍率 4 倍と 6 倍との間で、熱的性質および力学的性質に違いが見られた。一方、繊維構造に関しては、小角 X 線散乱によって解析したフィブリル構造に最も違いが見られた。即ち、定長熱処理した際、6 倍延伸繊維では基本的なフィブリル構造は変化せずにラメラ晶が繊維軸と垂直方向に多少成長するだけであるが、4 倍延伸繊維は熱処理によりフィブリル部の配向が明瞭に緩和する。またレーザー出力の違いによってもフィブリル構造に違いが見られた。そこで本研究では、延伸倍率 4 倍と 6 倍との違い、熱処理の効果、およびレーザー出力依存性に注目し、密度、示差走査熱量測定およびフーリエ変換赤外分光の各測定を追加し、分子

鎖配向挙動および配向結晶化挙動に関してより詳しく系統的に解析した。未延伸繊維には、前報よりも高分子量である粘度数 0.771 dl/g の PET 繊維を用いた。

2. 実 験

2.1 試料

東レ株式会社製 PET チップを、ヤマト化学社製角形真空定温乾燥機 DP-43、三菱スクロール型真空ポンプ VP-SW-B310S により 120℃で 12 時間減圧乾燥後、紡糸に供した。直径 0.5 mm、L/D = 5 のノズルから 295℃、吐出量 3.86 g/min で押し出し、217 m/min で巻き取った直径 131 μm の単繊維（以下“未延伸繊維”と呼ぶ）を延伸実験に供した。ISO1628-5 に準じて測定した未延伸繊維の粘度数は 0.771 dl/g であった。

2.2 炭酸ガスレーザー加熱延伸

既報[1,2]の装置により延伸倍率とレーザー出力を変化させて炭酸ガスレーザー加熱延伸を行った。表 1 に延伸条件を示す。尚、レーザー出力 18 W 未満では延伸点位置が不安定になるため、この出力が安定的に延伸可能な最小の出力である。また、全ての延伸試料について空気中で 160℃、

1時間の定長熱処理を施した試料も作製した。

2.3 密度測定

25℃の恒温槽内で浮沈法により密度 (ρ) を測定した。高密度溶液には四塩化炭素、低密度溶液にはn-ヘプタンを用いた。得られた密度と非晶密度 ρ_a (1.335 g/cm³) [3] および結晶密度 ρ_c (1.515 g/cm³) [4] から、式(1)を用いて質量分率結晶化度 $\chi_{c,d}$ を求めた。

$$\chi_{c,d} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \frac{\rho_c}{\rho} \quad (1)$$

2.4 屈折率測定

Carl-Zeiss Jena 社製インターファコ型干渉顕微鏡を用いて繊維の直径とレターデーションを測定し、繊維軸に対して平行および垂直方向に対する屈折率を求めた。浸漬液にはヨウ化メチレンとリン酸トリクレジルを用いた。得られた屈折率から、平均屈折率 (n_{av}) と複屈折 (Δn) を算出した。

2.5 広角 X 線回折測定

理化学電機株式会社製 X 線回折測定装置 (RAD-C) により広角 X 線回折測定を行った。X 線源は電圧 40 kV、電流 150 mA で発生させ Ni フィルターを通過させた CuK α 線 (波長 (λ) = 0.154 nm) である。

赤道上および子午線上の回折角方向の強度プロフィールから回折角と半価幅を決定し、Scherrer の式によって微結晶サイズを算出した。また方位角方向の強度プロフィールを理論曲線で近似し、配向軸に対する結晶配向度、および配向軸に対する c 軸の傾斜角 (tilt angle) を求めた [1]。この際、PET の配向軸方向が c 軸方向から ($\bar{2}30$) 面方向に傾いていること [5] を仮定した。

2.6 示差走査熱量計測定

PERKIN-ELMER 株式会社製 Pyris1 DSC システムを用いて、50 K/min で昇温中の比熱変化を測定した。熱収縮を防ぐ為に繊維を白金線に巻きつけ、両端を結んで測定した。得られた融解エンタルピー ΔH (kJ/kg) を用いて、式(2)より質量分率結晶化度 $\chi_{c,e}$ を算出した。完全結晶の融解エンタルピー ΔH_0 は 140.104 kJ/kg とした [6]。

$$\chi_{c,e} = \Delta H / \Delta H_0 \quad (2)$$

2.7 フーリエ変換赤外分光

広帯域 MCT 検出器と赤外顕微鏡を装備した PERKIN-ELMER 株式会社製 PE-2000 システムを用い、ゲルマニウム結晶製のプローブを押し付ける顕微 ATR 法にて測定を行った。分解能は 4 cm⁻¹、積算回数は 100 回である。得られたスペクトルからゴーシュバンド (898 cm⁻¹) とトランスバンド (973 cm⁻¹) [7] について基線を引き、それぞれを Gauss 型分布で近似して積分強度を求め、両者のコンフォメーション比を算出した。

3. 結果と考察

3.1 延伸倍率依存性

表 1—3 に測定結果をまとめて示す。表 1, 3 より、密度から算出した結晶化度 $\chi_{c,d}$ 、融解熱から算出した結晶化度 $\chi_{c,e}$ とも 6 倍延伸試料の方が 4 倍延伸試料よりも大きい。また 6 倍延伸試料の融解ピーク温度は 4 倍延伸試料よりも 8 K 以上高い。これらの結果は、延伸倍率 6 倍以上では 5 倍以下よりも繊維構造が明瞭に安定化するという TMA 測定結果 [2] と対応する。また $\chi_{c,d}$ はいずれも $\chi_{c,e}$ より小さく、特に 6 倍延伸試料で差が大きい。このような差が生じた原因としては、高倍率延伸によって生じたマイクロボイドによる密度の減少を考慮することができる。

FT-IR スペクトル測定結果より、延伸された試料は未延伸繊維と比ベトランスコンフォメーションに対応する 973 cm⁻¹ の吸収ピークが明瞭になる。973 cm⁻¹ に対する 898 cm⁻¹ の吸収強度比は全ての延伸試料で 1 以下であり、特に 6 倍延伸試料が小さいことから、延伸に伴ってトランスコンフォメーションの割合が大きく増加することがわかる。

3.2 熱処理による構造変化

定長熱処理により、結晶化度は 4 倍延伸繊維で若干増加傾向が見られるが、6 倍延伸繊維ではほとんど変化は見られない。一方、分子鎖配向に関連する構造パラメータはかなり変化する。即ち 4 倍延伸繊維の複屈折は増加し、6 倍延伸試料では若干減少する。また結晶配向度はいずれの試料も増加するが、結晶 c 軸の tilt angle は 4 倍では減少し、6 倍では増加する。4 倍延伸試料を定長熱処理した際の tilt angle の変化は既報の結果 [1] と逆になっている。4 倍延伸試料に関しては、既報の延伸条件では延伸点位置が本報文の延伸条件よりも不安定であったことから、既報の試料には延伸斑が含まれていた可能性があり、本研究の結果の方が信頼できる。延伸倍率の違いによって熱処理時に逆向きの配向変化が生じる原因としては、定長熱処理時に作用する収縮応力と、延伸時に作用する延伸応力の大小関係に注目すべきであろう。即ち 4 倍延伸試料では収縮応力の方が延伸応力よりも大きいため、複屈折が増加、tilt angle は減少し、6 倍延伸試料では逆に延伸応力の方が大きいため、熱処理により分子鎖が若干緩和して複屈折が減少し、tilt angle が増加すると考えることができる。また 6 倍延伸試料で結晶配向度が増加していることは、もともと小さい tilt angle を持つ結晶について緩和の影響が特に大きく、結果として多少分子鎖軸が傾く方向で結晶の向きが揃ったと考えれば説明がつく。また FTIR 測定結果より、定長熱処理により fold 部に対応すると報告されている 988 cm⁻¹ 付近 [8] の吸収ピークが明瞭になる (図 1)。これは、定長熱処理によってラメラ晶が成長し小角散乱強度が増加するという前報 [1] の SAXS 解析結果と対応する。またゴーシュ/トランスコンフォメーション比に関しては 6 倍延伸試料、特に No.3 試料が熱処理によって明瞭に小さくなる。6 倍延伸時の延伸応力は 4 倍延伸時よりも明瞭に大きいため、熱

Table 1 Samples.

Sample No.	Draw Ratio	Laser Power / W	Feed Speed / m min ⁻¹	Diameter of Laser / mm	n_{av}	Δn x10 ³	ρ / g cm ⁻³	$\chi_{c,d}$
1		as-spun			1.58	1	1.341	0.04
2	4	18	6	4.0	1.60	159	1.387	0.28
3	6	18	6	4.0	1.60	190	1.396	0.32
4	4	22	6	4.0	1.60	158	1.384	0.27
5	6	22	6	4.0	1.60	190	1.399	0.34
6	annealing of sample 2 at 160°C, 1 hour				1.60	164	1.391	0.30
7	annealing of sample 3 at 160°C, 1 hour				1.60	183	1.398	0.33
8	annealing of sample 4 at 160°C, 1 hour				1.60	163	1.392	0.31
9	annealing of sample 5 at 160°C, 1 hour				1.60	187	1.399	0.34

Table 2 Results of wide-angle x-ray diffraction measurement.

Sample No.	Crystallite Dimensions / nm				Crystal Orientation factor				$\phi(\bar{1}05)^*$ / deg.	Tilt Angle in ($\bar{2}30$) plane / deg.
	010	$\bar{1}10$	100	$\bar{1}05$	010	$\bar{1}10$	100	$\bar{1}05$		
2	5.6	4.3	3.5	5.4	0.940	0.974	0.950	0.987	7.6	8.6
3	5.7	4.4	3.7	4.4	0.968	0.970	0.963	0.985	10.0	3.7
4	5.2	4.5	3.5	5.6	0.937	0.969	0.946	0.984	7.6	8.3
5	5.7	4.3	3.6	4.9	0.965	0.963	0.959	0.984	10.2	3.4
6	5.8	4.7	3.8	5.2	0.947	0.975	0.953	0.987	7.9	7.6
7	6.2	4.1	3.7	5.9	0.979	0.981	0.976	0.991	9.7	4.2
8	5.7	4.6	3.7	5.4	0.945	0.972	0.950	0.985	7.9	7.7
9	5.7	4.3	3.6	4.8	0.971	0.972	0.968	0.986	9.8	4.0

* Angle between fiber axis and the normal direction of ($\bar{1}05$) plane**Table 3** Results of DSC and FT-IR measurement.

Sample No.	T_m / °C	Heat of Fusion / kJ kg ⁻¹	$\chi_{c,e}$	Peak Area Ratio 898/973
1	253	—	—	1.06
2	258	42	0.30	0.15
3	266	59	0.42	0.11
4	258	45	0.32	0.13
5	267	63	0.45	0.12
6	257	45	0.32	0.13
7	265	57	0.41	0.06
8	257	46	0.33	0.15
9	267	62	0.44	0.10

Fig. 1 FT-IR Micro-ATR spectra.

処理時に働く内部応力も大きい。このため熱処理時にフィブリル構造が再構成される際、非晶部の分子鎖が引き伸ばされた可能性がある。一方で複屈折は低下しているため、このゴーシュバンドの減少が必ずしも非晶配向度の増加を意味している訳ではないが、非晶部の状態変化を表現するパラメータとして興味深い。

レーザー出力は延伸過程での繊維温度プロフィールに影響する[9-11]ため、レーザー出力変化による構造変化を熱処理による構造変化と比較することにより、繊維構造が形成される時点での高温・短時間熱処理と構造形成後の低温・長時間熱処理の比較ができる。6倍延伸繊維ではレーザー出力が大きいほど融点(T_m)が高く、結晶化度が増加傾向を示し、tilt angle は減少する。これらの結果は熱処理繊維に比べてレーザー出力を増加させて延伸した繊維の構造の方が、より高応力下で形成され、よりエネルギー的に安定したものになっていることを意味している。このことは、前報[1]で示した SAXS 像の変化とも対応している。

3.3 分子量の効果

広角 X 線回折測定により得られた微結晶サイズは、既報の結果[1]と比べると、(105)面方向の微結晶サイズが全体的に小さくなっている。この原因として、本研究で使用した未延伸繊維の分子量が、以前報告した際に使用したものよりも大きいことが考えられる。このため延伸時に分子鎖に作用する応力が増し、一部の分子鎖が引き伸ばされて分子鎖軸方向への結晶乱れが生じたのではあるまいか。

4. 結 論

示差走査熱量分析(DSC)、赤外吸収スペクトル(FTR-ATR)、広角 X 線回折(WAXD)、密度、および屈折率測定によって炭酸ガスレーザー加熱延伸したポリエチレンテレフタレート繊維の分子鎖配向挙動と結晶化度を解析した結果、以下のことがわかった。

1. 延伸倍率4倍の試料よりも6倍の試料の方がトランスコンフォメーションの割合が大きく、結晶化度も大きい。また、レーザー出力が大きいほど、結晶化度が大きくなる傾向が見られる。
2. 定長熱処理により結晶配向度が増加し、fold 部に対応する 988 cm^{-1} 付近の吸収ピークが明瞭になる。また4倍延伸繊維では複屈折と結晶 c 軸の配向が増すのに対し、6倍延伸繊維は減少する。
3. 安定して延伸可能な最小のレーザー出力で6倍まで延

伸した試料を定長熱処理した場合、ゴーシュ/トランスコンフォメーション比が大幅に減少する。

4. 分子量増加の影響が最も明瞭に見られたのは、分子鎖軸方向に対する微結晶サイズの減少である。

謝 辞

試料を御提供いただきました東レ株式会社、および測定にご協力いただきました京都工芸繊維大学の花ノ内智彦氏、京都市立繊維工業試験場の仙波健氏に感謝致します。本研究は文部省科学研究費補助金(COE 形成基礎研究費; 10CE2003)の補助を受けた。

文 献

1. T. Ikaga, A. Kobayashi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, Hiroshi Urakawa and Kanji Kajiwar, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 36 (2002).
2. T. Ikaga, A. Kobayashi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 44 (2002).
3. A. B. Thompson, D. W. Woods, *Nature*, **176**, 78(1955).
4. S. Fakirov, E. W. Fischer, G. F. Schmidt, *Die Makromol. Chem.*, **176**, 2459(1975).
5. R. de P. Daubeney, and C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc.*, **A266**, 531 (1954).
6. A. Mehta, U. Gaur, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, **16**, 289(1978).
7. SHAOW-BURN LIN and JACK L. KOENIG, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2277(1982).
8. J. C. RODRIGUEZ-CABLLO, J. SANTOS, J. C. MERINO, and J. M. PASTOR, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1243(1996).
9. Y. Ohkoshi, T. Ikaga, M. Niuchi, W. Okumura, T. Yamaguchi, A. Kobayashi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Fiber Preprints, Japan*, **55**, 59, (2000).
10. T. Yamaguchi, W. Okumura, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Preprint of 39th SICE conference Japan*, **101C-6**, (2000).
11. W. Okumura, T. Yamaguchi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Intern. Polym. Processing*, in press.