繊維学会誌

昭和38年12月 第19巻 第12号 (通巻第195号)

報 文

(昭和38年4月15日受理)

ポリエチレンテレフタレート繊維の光粘弾性的挙動に関する研究

(2) 冷延伸糸の光学的リタデーション～温度挙動に およぼす熱処理の影響

東京工業大学 白 樫 侃・栗 山 将・石 川 欣 造

STUDIES ON PHOTO-VISCOELASTIC BEHAVIOR OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBER. (2) EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON TEMPERATURE DEPENDENCE OF OPTICAL RETARDATION FOR THE COLD-DRAWN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBER.

By Kan Shirakashi, Isamu Kuriyama and Kinzō Ishikawa

(Department of Textile Physics, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

Effects of the temperature dependence of photo-elasticity for the cold-drawn polyethylene terephthalate (P.E.T.) fiber and its thermal conditions at various temperatures and media were measured over a wide range of temperature under a constant heating and cooling rates after giving various extensions. Also the temperature dependence of the hot shrinkage and static tension under the same condition were investigated. The variation of the orientation of molecular chains in P.E.T. fiber at the heating and cooling process is discussed. The results obtained are as follows:

- 1) The temperature dependence of the retardation for untreated cold-drawn P.E.T. fiber at a low extension is that I' expresses maximum value in the vicinity of the transition temperature, and then decreases with the rise of temperature, while again it increases at about 120°C and monotonously beyond it. On the other hand, the value of I' at a high extension decreases up to 120°C and becomes nearly a constant value beyond it. The same behavior may be seen in relation to temperature dependence on static tension and shrinkage. This may be due to progressively increased freedom of rotation of *p*-phenylene groups on the main chain of P.E.T. at about 120°C.
- 2) The variation of I' in $I'-T$ curves of the cold-drawn P.E.T. fiber which was heated in various media of heating at 80°C is smaller as the heat capacity of media becomes larger. Especially, $I'-T$ behavior from the glass transition temperature to 120°C reflects the effect of the cold-crystallization between the two points of transformation temperatures on the logarithmic thermal shrinkage curves.
- 3) The variation of I' in $I'-T$ curves of the cold-drawn and heated P.E.T. fiber decreases with the rise of temperature of heat-setting, and the higher temperature of heat-setting, the smaller rate of decreasing of I' at a high extension after passing over a range of temperature on cold crystallization.

(Received April 15, 1963)

前報¹⁾において、合成繊維の微細構造を反映する一物性として、P. E. T. 繊維の緊張下におかれた等速昇温加熱冷却過程における光学的リタデーションの温度依存性を調べ、かつ同条件下における静的張力および収縮率曲線の温度依存性を比較検討し、(リタデーション)~(温度)の関係が試料の微細構造変化とくに二重網状構造模型における二次的結合の配向寄与を調べるに有効な方法

であることがわかった。

本報において、室温中で4.0倍に冷延伸したP. E. T. 繊維の熱処理温度および加熱媒体の諸条件を変えたときの Γ -T挙動におよぼす影響を検討した。

試料の調整および実験方法

実験に供試した試料は、P. E. T. 末延伸糸を室温中で延伸速度10 mm/minで400%に延伸し、1時間そのままの状態にて緩和させてから、緊張をとき延伸未処理物を得た。さらに、これを以下の条件下で熱処理した。

A. 乾熱処理……80, 130, 180 および 220°C 30分, 空气中。

B. 湿熱処理……80°C, 30分温水中, 110 および 140°C, 30分, スチーム中。

いずれも定長下で熱固定し、5分間室温中に放冷し緊張をといた後24時間以上 P_2O_5 デンケータ中でコンディショニングした。温水処理物は40°C真空乾燥機中で3時間乾燥した。処理条件と結晶化度との関係はFig. 1. に示される。

リタデーションの測定には試長はすべて20 mmとし、伸び率0.5および10%を与え、室温中で20分間緩和してから、一定昇温速度および降温速度(2°C/min)で加熱冷却した。測定機には、前報¹⁾の繊維用光弾性測定機を使用した。

また同条件下における空气中の熱収縮率曲線および静的張力の測定をも平行して行なった。

実験結果及び考察

1) 冷延伸未処理糸の Γ -T特性曲線

Fig. 2. に4.0倍冷延伸未処理糸の伸び率を変えたときのリタデーションの温度挙動を示す。図の縦軸は昇温開始時における Γ の値を0とし、それと各温度における Γ の差で示される相対的リタデーション量を示す。

Γ -T特性曲線は、低い伸び率では、加温冷却過程を経て Γ が上昇し、 Γ は温度に対して不可逆性を示す。高い伸び率でも同様に不可逆性を示すが、加温冷却後の Γ の値は、昇温開始時の値よりも小さくなっている。この関係の逆転する伸び率は5%付近にある。伸び率5%までは、室温より70°C近くまで加温すると Γ は増大し、その温度域を過ぎると低下する。

Fig. 1. Relation between the degree of crystallinity and heated temperature.

Fig. 2. Relative retardation on the cold-drawn and non-heated P. E. T. fiber for successive heating and cooling at various temperatures after giving various extensions. Both rates of heating and cooling: 2°C/min.

その低下率は伸び率に比例して大きくなる。120°C を過ぎると、 Γ の値は 0~2% ひずみでは、ごくわずかな上昇を、5% ひずみでは、ほとんど温度に無関係に一定となる。10% ひずみでは、室温より 120°C まで Γ の値は単調に減少し、その間 70°C 近傍でわずかな上昇が見られ、120°C 以上の高温域では、5% ひずみのそれと同傾向となる。降温過程では、ひずみ量による影響は見られず単調に漸増する。

4.0 倍冷延伸で得られた未処理試料では密度 1.377、結晶化度 35.7% を示し、充分室温中に無緊張下に放置されたものを用いた。従つて、冷延伸によつて生ずる P. E. T. 繊維の二重網状構造は、延伸により弱い二次的結合から順次解離するので残存する主網状部分の強度はかなり大きくなり、さらにこれを室温中に放置すると若干の収縮を起こす。このときに、主網状部分の結合に比して弱い二次的結合を生じ、かつ残存主網状部分の分子鎖の繊維軸方向における配向も低下すると考えられる。従つて、低伸長ひずみ（弾性限界内）を加えると、これら弱い二次的結合が破壊されるが、20分間の緩和過程においてひずみ量に対応した二次的結合を生じひずみは凍結されるが、加温による分子鎖の熱運動は活発化し、ひずみの回復を促進してその拘束をゆるめる。与ひずみ量によつて充分配向し得なかつ

た分子鎖および微結晶が軸方向に配向しようとするから、室温より 60°C までの加温過程では、 Γ は増大し張力は減少する。この温度域での分子運動は側鎖の運動に基づいて起こる。

さらに加温すると、分子鎖セグメントの熱運動が活発化し充分配向した分子鎖が、比較的強い二次的結合を結び目とした巨視的なエントロピー収縮を起こすのであるが、冷延伸未処理物の二重網状構造の副的網状部分の結合の強さは、市販の P. E. T. 繊維と異なり分子鎖運動の活発化にともなう分子鎖の易動性の増大に対応する程度に形成されてないために粘性的流動を起こし分子鎖の配向が乱れ、従つて Γ の値は低下する。この傾向は、与ひずみ量が大き

くなる程顕著にあらわれるので配向の低下も大きくなる。120°C 以上の高温域では、残存している比較的強い結び目の解離によつて、主網状部分が接近し凝集相互作用が大きくなるため、その結晶化が促進されるとともに既存の微結晶もその伸長方向に配向し、かつ成長するので、 Γ の値は低伸長下で増す。しかし、高伸長下では、その与ひずみ量に対応した安定な構造をとるには、低ひずみに対してかなり長時間を採る必要があり、室温緩和時に発生する二次的な結合ははなはだ弱く昇温にともなう分子鎖セグメントの熱運動の活発化のために切断される。従つて、配向は低下するが 120°C 付近になると上述のように微結晶化の配向の寄与のためにこの配向の乱れが抑制され、現象的には温度によつて Γ はほとんど変化しないと考えられる。

降温過程では、冷却にともなう結晶化の促進によつて微結晶の成長およびその配向への寄与のために Γ は単調に増大する。

2) 熱処理媒体の Γ -T 特性曲線におよぼす影響

Fig. 3. に冷延伸系の 80°C 乾熱処理系、Fig. 4(a) に 80°C 温水熱処理系の Γ -T 挙動におよぼすひずみ量の影響を示す。乾熱処理系の Γ -T 挙動のひずみ依存性は、未処理系のそれとほぼ同様の挙動を示し、例えば

Fig. 3. Relative retardation for successive heating and cooling at various temperatures on the cold-drawn P. E. T. fiber and heated at 80°C in dry air after giving various extensions. Both rates of heating and cooling: 2°C/min.

Fig. 4. (a). Retardation for successive heating and cooling at various temperatures on the cold-drawn and heated at 80°C in water of P.E.T. fiber after giving various extensions.

Fig. 4. (b). Static stress for successive heating and cooling at various temperatures on the cold-drawn and heated, at 80°C in water, P.E.T. fiber after giving various strains.

0% ひずみ下では、室温より 60°C まで Γ は漸増し、それを過ぎて 120°C 付近までは低下し、それ以上の温度域では再び漸増する。降温過程でも同様に漸増する。一方温水処理系では、0% ひずみにおいては市販の P.E.T. 繊維と全く同様に¹⁾、 Γ の値は 100°C までの昇温過程では、転移点前後で室温出発時よりわずかに低下する

も Γ の変化は、ほとんど起こらない。それ以上の高温になると、昇温するに従って急激に増加し、降温過程でもわずかに増大する。5% ひずみ下での Γ -T 挙動は、 Γ の各変曲点が 0% ひずみに比して、わずかに低温側にずれるが、その温度依存性は、全く 0% ひずみと同傾向を示すと同時に、変化量は極めて小さい。10% の高伸長下では、未熱処理系、乾熱処理系と同様に温度の上昇に従って、ほぼ直線的に減少し、降温過程では、低ひずみの場合と同様にわずかに増大する。従って 5% ひずみまでは、昇温冷却過程を経て、 Γ の値は、出発時に比して増大し 10% ひずみでは減少する。

つぎに、Fig. 4. (b) に、80°C 温水処理物の Γ -T 曲線と同条件下で空気中にて昇温冷却したときの静的張力の温度挙動のひずみ依存性を示す。ひずみ 10% では、静的張力は昇温とともに単調に減少し、降温過程でも、わずかに減少する。5% ひずみでは、100°C 付近を境にして、それ以上の温度域における張力の減少割合より低温域での張力の減少割合のほうが小さい。また 2% ひずみにおいても同様の温度挙動を示すが、その張力変曲点は高温側に約 10°C ずれる。この変曲点近傍より Γ は昇温とともに増大

するが、これは上述の分子鎖セグメントの結晶化の促進および微結晶の軸方向への生長とそれの配向への寄与によつて起こるものと考える。

Fig. 5. (a) に、10% ひずみを与え、温度 80°C で熱処理媒体を変えたときの各処理物の Γ -T 挙動を示す。昇温過程における Γ の値は、いずれも昇温開始

Fig. 5. (a). Relative retardation for successive heating and cooling at various temperatures on the cold-drawn P.E.T. fiber in various media of heating at 80°C after giving 10% extension.

Fig. 5. (b). Relationships between Log. shrinkage and reciprocal of absolute temperature for successive heating at various temperatures on the cold-drawn P.E.T. fiber in various media of heating at 80°C.

時の値より小さく、分子鎖および微結晶の配向の乱れは、昇温するに従って激しくなる。その Γ の低下率は、

温度増大にほぼ比例し、未処理および乾熱処理系は温水処理系に比して、配向の乱れが大きい。これは前報の市販テトロン糸の熱処理媒体を変えたときの Γ - T 挙動と同一であり、Fig. 1 の密度値からの結晶化度と処理温度との関係より、それらの結晶化度は

未処理 < 乾熱処理 < 温水処理

の順に大きくなる。従つて温水処理による二重網目構造の主網目部分が、乾熱処理などに比し、比較的強固に形成されるものと考えられるので Γ の低下率が小さくなるので

あろう。冷却過程における Γ の値は、未処理物および乾熱処理物では、140°C、温水処理物では、120°Cまで降温とともにわずかに増し、それを過ぎるといづれも温度とに対して独立にほぼ一定となる。

さらに、 Γ - T 挙動におよぼす熱処理媒体の影響を知るために、昇温速度 1°C/min. 下における各処理系の収縮率曲線を求め、各温度における収縮率の対数を縦軸に、各温度の絶対温度の逆数を横軸にとつて収縮挙動を表わすと Fig. 5 (b) のようになる。各処理系の収縮率曲線は、三つの屈曲部分から成るので二つの変態点が存在する。温度の低いほうから低温変態点および高温変態点と呼び、また低温および高温の両側から収縮曲線を延長した交点を各処理系の中間変態点とすると、この各態点と処理物との関係は第 1 表に示すようになる。この各

第 1 表

熱処理条件	低温変態点 (°C)	中間変態点 (°C)	高温変態点 (°C)
未 処 理	68.3	81	115
80°C, 乾 熱	84.0	92	125
80°C, 温 水	109.0	116	138

変態点と 0% ひずみ下における Γ - T 挙動との対応を見ると、低温変態点では、未処理系は、 Γ の値が増大から減少へ、乾熱処理系では、減少から増大へ、温水処理系では急激に増大する。一方高温変態点では、未処理系、乾熱処理系および温水処理系とも増大する。この両変態点間の温度域は、Dole⁹⁾ らの冷延伸 P.E.T. 糸の比熱測定および B, Ke⁹⁾ の P.E.T. 急冷フィルムの示差熱結果では明瞭な発熱示差が見られる。また著者らの最近の

Fig. 6(a). Relative retardation for successive heating and cooling at various temperatures on the cold-drawn P. E. T. fiber heated at various temperatures under a constant strain.

Fig. 6(b). Relative retardation for successive heating and cooling at various temperatures on the cold-drawn drawn P. E. T. fiber heated at various temperatures in dry air after giving 10% extention.

研究⁷⁾によれば、冷延伸未処理 P. E. T. 糸 (延伸比 4.6) の示差熱測定では、この中間変態点と高温変態点の範囲でわずかであるが、発熱示差が認められる諸事実より、この温度域では結晶化が顕著に進むので、主鎖方向に強い異方性をもつクリスタリットが軸方向に配向し、かつ生長するために中間変態点から高温変態点の温度域では、 Γ の値が著しく増大する。

(3) 熱処理温度の Γ -T 挙動におよぼす影響

Fig. 6(a) および (b) に乾熱処理温度を変えたときのひずみ 0% および 10% を与えた場合の Γ -T 曲線を示した。Fig. 6(a) においては、各熱処理系とも昇温冷却過程を経た Γ の値は、室温出発時よりも増加するが、処理温度が高くなるに従って Γ -T 曲線の変化量は、総体的に小さくなっている。これは Fig. 1 の処理温度と結晶化度との関係から、結晶化度が増加していること、さらに未処理糸の Γ -T 挙動に比して処理糸の Γ が室温より収縮率曲線の低温変態点までほとんど変化しないことより、熱処理中に外部ひずみの緩和が充分行なわれ、かつ二重網状構造の主網目部分が強固にしかも構造的に安定に形成されているのがわかる。この低温変態点を過ぎると、 Γ の値は減少し、高温転移点に達した後に Γ は増加に転ずる。この Γ の変態点は、処理温度が高くなるに従ってわずかつづ高温側にずれる。降温過程では、各処理糸の Γ は漸増するが、その増加割合は処理温度によつてほとんど変わらない。10% ひずみ下においては、未処理糸と同様に昇温過程では、 Γ は、収縮率曲線の高温変態点まで各処理糸とも単調に減少し、その減少率は、処理温度とともに小さく

なる。降温過程では、0% ひずみの場合と同様に Γ はわずかつ増大する傾向がある。

総 括

P. E. T. 冷延伸糸の昇温冷却過程における光学的リタデーション～温度挙動を繊維用光粘弾性測定機を用いて測定し、以下の結果を得た。

1) 未処理糸の Γ -T 挙動のもずみ依存性は、低ひず

み下では、転移点近傍で Γ が極大を示し、ついで昇温とともに減少する。120°C 近くより再び上昇し、以後の昇温冷却過程では Γ は単調に増大する。高ひずみ下では、120°C まで昇温とともに Γ は減少し、それ以上の温度域では、巨視的には Γ は、ほとんど変化しない。同条件下での静的張力および収縮率の温度挙動と全く一致する。

2) 熱処理媒体を変え 80°C で熱処理した P. E. T. 冷延伸糸の Γ の温度挙動は、未処理糸<乾熱処理糸<温水処理糸の順に変化量は小さくなり、とくにガラス転移点および120°Cの温度域における Γ -T特性は、対数収縮率曲線における変態点間で起こる低温結晶化による影響が顕著に反映する。

3) 熱処理温度が高くなるに従って、 Γ -T 曲線の変化量も少なくなり、とくに高いひずみ下における低温結晶化域を過ぎてからの Γ の減少率は、処理温度が高く

なるに従って小さくなる。

付記 本研究は、昭和 35 年秋季繊維学会研究発表会で報告した内容に一部の実験結果を加えてまとめたものである。終わりに、実験の一部を換当した吉田豊彦氏(帝国人絹KK勤務)に厚く感謝の意を表わします。

文 献

- 1) 白樫、栗山、石川欣; 織学誌, 18, 644 (1962)
- 2) R. S. Stein, A. V. Tobolsky: *Text. Res. J.*, 18, 201, 302 (1948)
- 3) 川口; 高分子化学, 18, 351 (1961)
- 4) W. O. Statton: *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, 2322
- 5) C. W. Smith; M. Dole, *J. Polymer Sci.*, 20, 37 (1956)
- 6) B. Ke: *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 624 (1962)
- 7) 白樫、栗山、富板; 第12回高分子年次大会講演要旨集, p. 156
- 8) 繊維物理学 (1962) 丸善書店