織 維 学 会 誌

昭和 39 年 10 月 第 20 卷 第 10 号 (通巻第 207 号)

報 文

(昭和 39 年 3 月 12 日 受理)

温延伸 P.E.T. 繊維の熱特性に関する研究

第 5 報 等温加熱下における微細構造の経時変化

東京工業大学 栗山 将・富板 和夫
白 檉 侃

第 6 報 温延伸 P.E.T. 繊維の力学的特性

東京工業大学 栗山 将・白 檉 侃

STUDIES ON THE THERMAL PROPERTIES OF HOT DRAWN P.E.T. FIBERS. (V) (VI)

(5) EFFECTS OF TIME-DEPENDENCE ON THE FINE STRUCTURAL CHANGE AT A CONSTANT TEMPERATURE.

By Isamu Kuriyama, Kazuo Tomiita and Kan Shirakashi

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

Effects of time-dependence on the fine structural change annealed at a constant temperature (85~115°C) under either a less load or a constant length, regarding the heating process as its base were investigated by measurements of X-ray, density and birefringence. And the mechanism of crystallization and the effects of orientation for various stretched P.E.T. fibers are discussed. The results obtained are as follows:

1) The (density~logarithmic time) curves of the various stretched fibers under a free contraction are shown as a sigmoid, and the time, when it starts to make a greater density suddenly, shifts towards shorter time as both draw ratio and temperatures of immersion bath increase. Corresponding to the time-dependence on density change, the birefringence of higher stretched fibers of more than draw ratio: 2.5 increases positive value with time, but that of lower stretched ones less than draw ratio: 2.0 show negative value, and their absolute values decrease with lowered draw ratio. Applied the Avrami's equation to the (density)~(logarithmic time) curves, Avrami's index (n) is 3 or 4 for lower stretched fibers; n equals to 1 or $0 < n < 1$ for higher stretched ones, and constants of crystallization rate (k) become larger with increased draw ratio.

2) The (density~logarithmic time) curves of various stretched fibers under a constant length may be similar to its behavior under a free contraction and the time started in making greater density suddenly shifts towards further shorter time as compared with heating under a free contraction. The changes of birefringence with time may be similar to its time-dependence under a free contraction, except for 2.0 of a draw ratio. The sample of a draw ratio: 2.0 does not show

negative birefringence under a constant length even though the density becomes greater and show a weakly positive birefringence. The Avrami's index (n) calculated from the (density~logarithmic time) curves under a constant length, may be generally smaller than that under a free contraction, and furthermore the constants of crystallization rate larger. These results may be due to the contribution of the thermal shrinking stress occurred during the heating under a constant length.

3) The conversion in the signs of birefringence (either positive or negative) for stretched fiber of a draw ratio : 2.0, due to the different heated conditions may be explained by considering the rotative orientation of the (100) plane.

4) When the density, birefringence and logarithmic time curves for same fibers at a different temperatures are compared, it is found that master curves can be made of superposition by lateral shift along the logarithmic time scale within temperatures of this experiment, independent of heated conditions. And it is found evidently from these master curves that a different heated conditions may affect time-dependence on birefringence for the stretched fiber of a draw ratio : 2.0, that is, the absolute values increase with time. While birefringence changes the negative value under a free contraction and the positive minimum value under a constant length, corresponding to the time started in making a sudden greater density and thereon.

(6) MECHANICAL PROPERTIES OF THE HOT DRAWN P.E.T. FIBERS.

By Isamu Kuriyama and Kan Shirakashi

Department of Textile Engineering, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-Ku, Tokyo, Japan)

In order to investigate the effects of the drawing conditions (draw ratio and drawing temperatures) on the mechanical properties of hot drawn P.E.T. fibers in water with the different oriented properties of their crystallite, the measurement of stress-strain characteristics for these fibers was made at a constant rate of deformation. In addition, the temperature characteristic of dynamic modulus E' and loss modulus E'' for these fibers, closely related with thermal molecular motion in the amorphous region, was obtained by mechanical $\tan\delta$ meter of the direct reading type over the temperature range between 20°C and 180°C at a constant frequency of 106 c.p.s. The results obtained are as follows :

1) On the stress-strain curves of the drawn at 70°C and non-heated specimens, the flow part of molecular chain becomes longer with lowered draw ratio and the reinforcement effect due to the strain-crystallization begins to occur at higher strain. The lower stretched and heated fibers with the folded chains crystallite become more brittle. Beyond the yield region, stress for the higher stretched and heated fibers increases in proportion to increased strain, and fibers break down.

2) The stress-strain characteristic of the drawn fibers (draw ratio : 2.0) at various temperatures of drawing bath varies according to the oriented properties of their crystallites, that is, the stress-strain behavior of the stretched fiber at 60°C becomes almost similar to that of the higher stretched at 70°C, and the stretched fibers at 80° or 90°C show same stress-strain behaviors as that of the lower stretched at 70°C.

3) Temperature of the loss peak α_a for lower stretched at 70°C and heated fibers shifts towards higher temperature with increasing draw ratio (107°C→114°C). Relation between temperature of α_a -absorption and draw ratio for the higher stretched fibers at 70°C shows the same tendency to the lower stretched ones (107°C→121°C). Their intensities of maximum absorption of loss modulus E''_{max} become higher with increased degree of crystallinity X_d due to the oriented effects of molecular chain in the amorphous region. There exists a point of the structural transformation in between 2.0 and 2.5 of draw ratio. While the values of E''_{max} for the lower stretched fibers do not

scarcely change, as the contribution of amorphous birefringence $\Delta n_a \cdot (1-X)$ for these fibers increase, values of $E''_{\max}$ for the higher stretched ones become larger with increase of $\Delta n_a \cdot (1-X)$. The values of dynamic modulus E' at room temperature for various stretched fibers become higher with increased draw ratio. Beyond transition temperature of α_a -absorption, E' values at 140°C for the higher (draw ratio : 3.8) and the lower (draw ratio : 1.0) stretched fibers may be about 1/3 and 1/15 of E' at room temperature respectively.

4) While the values of $E''_{\max}$ for the stretched fibers with negative birefringence at higher temperature of drawing bath above 70°C become smaller in inverse proportion to the increased degree of crystallinity X_d , $E''_{\max}$ value for stretched fiber at 60°C with the fiber-like oriented properties becomes larger. The effects of drawing temperature on the relations of $E''_{\max}$, $\Delta n_a \cdot (1-X)$ and $E''_{\max} \sim \Delta n_a \cdot X$ become the same in relation between $E''_{\max}$ and X_d .

(Received March, 12, 1964)

第5報 等温加熱下における微細構造の経時変化

1. 緒 言

前報¹⁾で温延伸 P.E.T. 繊維の等温加熱下における長さの経時変化, また顕著な伸びを示す低延伸糸のディメンション変化に及ぼす荷重の影響を検討した。本報では熱処理工程の基本操作の一つと考えられる定長および自由収縮の両熱固定条件下における微細構造の経時変化をX線回折法, 密度および復屈折などの測定結果に基づいて検討し, 結晶化機構およびそれにおよぼす配向効果の影響を明らかにした。

2. 実 験

2.1 実験試料

既報¹⁾のような P.E.T. 未延伸糸 : 360 den/60. semi-dull, $\rho = 1.3447$, $\Delta n = 0.0078$, $[\eta] = 0.556$ (オルトクロロフェノール溶液, 25°C) の延伸浴温を 70°C に選び, 延伸比を 1.5, 2.0, 2.5 および 3.8 倍と変えた各未熱処理糸並びに未延伸糸などを原試料とした。

この試料糸を温度 85, 102 および 115°C のシリコン浴中に 30 秒~4 時間, 一定長または自由収縮の両状態で浸せきして熱固定した。それらの熱処理糸を所定の浸せき時間後, 浴外に出し, 0°C の N-ヘプタン中で急冷凍結した。この油分を除去した各延伸凍結試料を P_2O_5 デシケータ中で 24 時間以上乾燥した後, 測定に供した。

2.2 実験方法

2.2.1 X線回折写真

102°C のシリコン油浴中での各延伸糸の熱処理時間の P.E.T. 結晶構造に与える影響を調べるために, 所定の浸せき時間から急冷凍結した試料糸のX線写真を以下の撮影条件で得た。

装置 : ロータリ型強力X線発生装置, CuK_{α} , Ni フィ

Fig. 1. Density-logarithmic time curves of various stretched P.E.T. fibers in silicone oil bath under free contraction (1 mg/d load).

(a) 85°C, (b) 102°C, and (c) 115°C

時間依存性も 2.0 倍伸繊維を除いてはほとんど変わらない。2.0 倍伸繊維では、密度が急増しても複屈折は負性を示さないでわずかに正性を示す。密度～時間曲線に対するアブラミプロットから求めた n の値は、自由収縮時に比して一般的に小さく、かつ結晶化速度もかなり早くなる。これは熱固定中に発現する収縮熱応力の寄与によるものと考えられる。

3) 延伸比 2.0 の熱処理条件の複屈折の符号の正負への反転に与える影響は、X線回折像における(100)面の回転配向を考慮することによつて説明できる。

4) 本実験範囲内で密度、複屈折の各温浴中での時間的变化を処理条件によらず、タイムスケール軸に沿つて水平に移動するのみで重畳し、それぞれの合成曲線が得られる。この合成曲線から 2.0 倍伸繊維の熱処理条件の複屈折の時間的变化におよぼす影響が明白になる。すなわち自由収縮下では密度が増加する時間域より Δn が負に転じ、定長熱固定下では極小点を示し、それ以後では絶対値が増大する。

終わりに、適切な御助言を頂き熱心に御討議して頂

いた本学前田教授、石川助教授に厚く感謝します。

本研究の要は、昭和 37 年第 11 回高分子学会年次大会(名古屋)にて発表したものである。

参 考 文 献

- 1) 栗山, 金子, 白樫; 織学誌, 20, 534 (1964)
- 2) 栗山, 白樫; " 20, 356 (1964)
- 3) M. Avrami; *J. Chemical phys.*, 7, 1103 (1939) 8, 212 (1940); 9, 177 (1941)
- 4) U. R. Evans; *Trans. Faraday Soc.*, 41, 365 (1945)
- 5) W. H. Cobbs, R. L. Burton; *J. Polymer. Sci.*, 10, 275 (1953)
- 6) A. Keller, G. R. Lester, L. M. Morgan; *Phil. Trans. A* 247, 1 (1954)
- 6) L. B. Morgan; *ibid*, A 247, 13 (1954)
- 8) F. D. Hartley, F. W. Lord, L. B. Morgan; *ibid*, A 247, 23 (1954)
- 9) J. C. Robb, F. W. Peaker; *Progress in High Polymer* 1, p. 238 (1963)
- 10) P. H. Hermans; *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*. (1949) p. 230

第 6 報 温 延 伸 P. E. T. 繊 維 の 力 学 的 特 性

1. 緒 言

先に著者らは温延伸 P. E. T. 繊維の加熱冷却様式の差異によつて生ずる熱特性の変化を結晶域の分子鎖の配向特性から解釈して得られた知見^{1), 2)}を報告してきた。また P. E. T. の非晶域の分子鎖の熱運動に深い関連性を有する動的力学特性に関しては Thompson³⁾, 川口⁴⁾, 高柳⁵⁾あるいは Ward⁶⁾らの一連の報告があり、前 3 者はいずれも加温時の動的弾性率および $\tan \delta$ の変化を求め、後者では n, m, r および動力学的性質と X 線回折からの微細構造変化との関連性に重点をおいて研究されてきた。そこで本報では、延伸温度および延伸比を異にしたときに発生する温延伸 P. E. T. 繊維の微細構造の非晶域の分子鎖の熱運動に与える影響をさらに明確化するためにそれら温延伸繊維の強伸度特性と、動力学的特性の温度変化^{12, 13)}を調べた。

2. 実 験

2.1 実験試料

既報¹⁾のような P. E. T. 未延伸未処理糸: 360 d/60, semi-dull, $\rho_{30}=1.338$, $\Delta n=0.007$, $[\eta]=0.556$ (0-クロフェノール溶媒中, 25°C) の延伸温度を 60~90°C の範囲に選び、既述¹⁾の試料作成法から未熱処理糸を得

た。また熱処理糸は各延伸未熱処理糸を定長下で 170°C の電気炉中で正味 20 分間熱固定した。

2.2 実験方法

2.2.1 強伸度特性

テンシロン型引張試験機を用い、試料長: 10cm 変形速度: 10%/min 標準状態下で各延伸未熱および熱処理糸の応力～ひずみ曲線を得、それよりそれぞれの降伏応力およびひずみ、切断強度および伸度などを求めた。

2.2.2 動的弾性率および $\tan \delta$ の測定

動的力学特性を調べるために、観測タイムスケールに対応したいろいろの測定法が考案されて実用化されてきたが、本測定では高柳⁵⁾の直読型力学的 $\tan \delta$ メータ方式を原理的に応用した *stretch-vibrometer* 方式を併用した石川⁷⁾の $\tan \delta$ メータを使用し以下の条件下で測定した。すなわち、

使用周波数: 約 106 cps, 与静的ひずみ: 0.5% 以内, 昇温速度: 1°C/min とし、昇温時にはひずみを全く解放した。

3. 実験結果および考察

3.1 強伸度特性

3.1.1 強伸度特性におよぼす延伸比の影響

延伸温度 70°C で延伸された各延伸未熱処理糸および

Fig. 1. Stress-strain curves of various stretched (70°C, in water) and non-heated P.E.T. fibers.

それらの定長熱固定系の応力～ひずみ曲線を Fig. 1 および 2 に示した。最初に Fig. 1 の未処理系では延伸比が比較的小さいときには降伏域を過ぎた分子流動部分が極めて長く継続し、ついで伸長結晶化に基づく reinforcement 効果のためにひずみの増加にともない応力が直線的に増大して切断に至る。この分子流動部分は延伸比の増大するに従って短くなりかつ reinforcement 効果が顕著となつて、伸びの増大に従う応力の増加率も大きくなる。つぎに Fig. 2 の定長熱処理系では一般的には未処理系に比して降伏域は不明瞭となるが、その結晶構造が cross- β 型である 2.0 倍までの低延伸系では明確な降伏域が存在している。延伸比が 2.5 倍以上の繊維状配向特性を示す高延伸系では、熱処理固定中の熱応力の発生によって分子鎖の流動変形がほとんど終了し、

Fig. 2. Stress-strain curves of various stretched (70°C, in water.) and heated (170°C, under a constant length) P.E.T. fibers.

Fig. 3. (a) Relation between yield strain, yield stress, breaking strain, breaking stress, and draw ratio for non-heated P.E.T. fibers. (70°C, in water).

—●—●— : Breaking stress,
-○-○- : yield stress
—▲—▲— : Breaking strain,
×-×-×- : yield strain

Fig. 3(b) Relation between breaking strain, breaking stress and draw ratio for heated P.E.T. fibers. (170°C, under a constant length).

—▲—▲— : Breaking strain
—●—●— : Breaking stress

繊維軸方向へ非晶域の分子鎖の配向も向上するので降伏域を越えて直ちに reinforcement 効果が表われる結果、降伏域が不明瞭となり以後の伸長過程では応力は直線的に増大する。

上述の Fig. 1 の各延伸未熱処理系の応力～ひずみ曲線から求めた降伏応力およびひずみと切断強度および伸度と延伸比との関係を Fig. 3(a) に示す。まず降伏強度の延伸比による変化はほとんど見られないが降伏応力は 2.5 倍以上の高延伸系で若干増大する。切断伸度は、2.0 倍以下の低延伸試料では極めて大きくそれ以上の高延伸試料では延伸比の増大とともにわずかに低下する。また

切断強度と延伸比との関係はS字型曲線となり2.0倍以下の低延伸系ではほとんど延伸比によらず、ほぼ一定強度を示すが、2.5倍以上の高延伸系では急激に強度値が増大する。従つて既報の密度～延伸比関係と同様にこれらの未処理系の強度特性においても延伸比2.0～2.5の間に構造変曲点が存在することは明らかである。同様にFig. 2の各熱処理系の応力～ひずみ曲線から求めた切断伸度および強度の延伸比との関係をFig. 3. (b)に示す。すなわち熱処理系の切断伸度と延伸比との関係は未処理系と異なつてS字型曲線となり、折りたたまれ型結晶構造をもつ低延伸系ほど伸びにくくなり、繊維状配向特性を示す高延伸系ほど伸びやすくなる。また切断強度と延伸比との関係は既報²⁾の非晶域の複屈折 Δn_a の延伸比依存性と全く対応しており、1.5倍の切断強度が最も小さくそれ以上の高延伸系では延伸比とともに次第に強度も大きくなり、市販のP.E.T.繊維に最も近似した構造³⁾を示す3.8倍延伸繊維の切断強度でも2.0 g/dの値しか示さない。従つて折りたたみ型結晶構造をもちかつ非晶域の分子鎖の配向度の低い試料の強度特性の一つは伸びが小さくてもよいことである。

3.1.2 強度特性におよぼす延伸温度の影響

延伸温度を60°C、70°C、80°Cおよび90°Cに選んだ延伸比2.0倍の未熱処理系および定長熱固定系の応力～ひずみ曲線をFig. 4に示す。未熱処理系では、温度が60°Cから80°Cまで上昇すると、降伏域を過ぎて現われる分子流動部分が次第に長くなり、とくに延伸時にsuper-drawingを起こす80°C浴温系では切断前のreinforcement効果はほとんど認められない。また浴温が90°Cになると浸せき中に生ずる結晶化のため若干の折

Fig. 4. Effects of drawing temperature on the stress-strain curves of (non-heated and heated (170°C, under a constant length) P.E.T. fibers. (draw ratio : 2.0)
..... : non-heated
— : heated

りたたみ型結晶の成長が認められ、不十分な熱固定効果があるので浴温70°Cの低延伸熱処理系の強度伸度挙動とほとんど同様の傾向を示す。また、これらの熱処理系は浴温が60°Cのときは冷延伸状態に近く、既報¹⁾の結晶の配向特性と浴温70°Cの3.8倍延伸系のそれとほぼ同様であるので降伏域はほとんど不明確となり、切断伸度および強度とも3.8倍系に比してはるかに小さくなる。80°C浴温系では浴温70°Cの1.0倍熱処理系と全く同様にその応力～ひずみ曲線は直線化して切断伸度および強度とも小さく、脆性を示す。90°C浴温系は熱固定によつて一層結晶化が進んで結晶の規則性がち密化するので強度は未処理系に比して大きくなるが伸度は小さくなる。

未処理系の切断伸度と浴温との関係では、浴温80°Cまでは切断伸度は急速に増大するが90°Cでは熱固定効果のため最も小さい切断伸びを示す。一方熱処理系では浴温70°Cの伸度が最も大きく浴温80°Cで最小となる。また未処理系の切断強度は繊維状配向特性の明らかな60°C浴温系が最も大きく、super-drawingを起こす80°C浴温系はその密度値と同様に最も小さくなる。それらの各熱処理系の切断強度は0.78 g/d程度で最大となり、他の浴温系は密度と同様に浴温による変化はほとんど認められない。これらの結果は、そのX線写真から推定される結晶構造¹⁾がいずれも(100)面が繊維軸にほぼ垂直方向に回転配向した折りたたみ型となること、さらに非晶域での分子鎖の配向性を考慮することによつてよく説明できる。

Fig. 5. Dynamic modulus E' and mechanical loss E'' of various stretched (70°C, in water) and heated (170°C, under a constant length) P.E.T. fibers.

3.2 動的弾性率および動的損失の温度特性

3.2.1 動的力学特性におよぼす延伸比の影響

A. B. Thompson, 川口, 高柳, I. Ward らは P. E. T. の加温時の動的弾性率 E' および動的損失 E'' の温度特性を調べ、 -40°C での低温域 (α_b 吸収) と $110\sim 140^\circ\text{C}$ の高温域 (α_a 吸収) にそれぞれ二つの主分散を認め、とくに α_a 吸収は試料の加温前の非晶域の分子鎖の配向状態や、結晶組織の生成条件、各種処理などによる微細構造の差異に影響されることを示した。著者らは浴温 70°C で延伸し同一処理条件下で熱固定して得られた、結晶の配向特性の異つた各 P. E. T. 繊維の E' および E'' の温度特性、とくに α_a 吸収におよぼす影響を検討し、その結果を Fig. 5 に示す。図において既述¹⁾の折りたたみ型結晶構造を示す 1.0~2.0 倍の低延伸試料では、 E'' の吸収温度位置は延伸比の増大とともに次第に高温側 ($107^\circ\text{C}\rightarrow 114^\circ\text{C}$) に移るとともにその強度も大きくなる。 a 軸配向特性よりは繊維状配向特性が優先すると見られる 2.5 倍の中間延伸糸での α_a 吸収温度は、2.0 倍糸に比して低温 (107°C) に位置するが、吸収強度はそれよりはるかに大きくなる。繊維状配向特性の著しい高延伸試料では、 α_a 吸収の温度は再び延伸比とともに高温側 ($115^\circ\text{C}\rightarrow 121^\circ\text{C}$) にずれ、かつ強度も大きくなる。この α_a の吸収分布は 2.5 倍以上の高延伸試料は、それ以下の低延伸糸に比して若干 broad となる。また、加温開始時の E' は 3.8 倍の高延伸試料では約 4.0×10^{10} dyne/cm²、低延伸試料では約 $1.5\sim 1.7\times 10^{10}$ dyne/cm² となる。 α_a 転移域を越えて温度が上昇すると非晶域の分子鎖のミクロブラウン運動が十分活発化して粘性が低下するので、例えば 140°C では、3.8 倍糸で約 1.3×10^{10} dyne/cm²、1.0 倍糸で 2.4×10^9 dyne/cm² と低下する。

次に延伸比と α_a 吸収の最大値との関係を Fig. 6 に示す。低延伸試料では $E''_{\max}=1.2\sim 1.4\times 10^9$ dyne/cm² でほとんど変化なく、繊維状配向が著しくなる 2.5 倍以上の高延伸糸では急激に増大し、3.8 倍糸では 4.1×10^9 dyne/cm² となる。従つて延伸比 2.0~2.5 の間に構造変曲点が存在し、その前後では応力の伝達様式が異なることがわかる。さらに $E''_{\max}$ と密度から求めた結晶化度^{*1)}: X_d との関係を見ると Fig. 7(a) のようになり、高柳ら⁵⁾の未配向結晶性の P. E. T. 繊維に見出した $E''_{\max}\sim X_d$ の直線関係が成立しないので、結晶化度の増大とともに $E''_{\max}$ は増大し、結晶の配向特性の異なる構造変曲点前後で $E''_{\max}$ の増加率が異なる。また $E''_{\max}$ とこれらの各延伸糸の配向特性との関係を明白にするため、既報²⁾で計算した各熱処理糸の $\Delta n_c \cdot X$, $\Delta n_a \cdot (1-X)$

* W. H. Cobbs⁹⁾ らの $d_c=1.470$, $d_a=1.331$ の値から結晶化度, X_d を算出した。

Fig. 6. Relation between $E''_{\max}$ and draw ratio for heated P. E. T. fibers. (Temperature of drawing bath: 70°C in water and temperature of heat setting: 170°C)

Fig. 7. (a) Relation between $E''_{\max}$ and the degree of crystallinity X_d for drawn and heated P. E. T. fibers. (Temperatures of drawing bath: 70°C in water, and temperature of heat setting: 170°C)

Fig. 7. (b) Relation between $E''_{\max}$, $\Delta n_c \cdot X$ and $\Delta n_a \cdot (1-X)$ for hot drawn and heated P. E. T. fibers.

X) と $E''_{\max}$ との関係は Fig. 7(b) に示す。図において結晶域の複屈折寄与分 $\Delta n_c \cdot X$ と $E''_{\max}$ の間には、近似的に直線関係が成立し、結晶が繊維軸方向に配向するに従って吸収強度は大きくなる。一方の非晶域の複屈折寄与分 $\Delta n_a \cdot (1-X)$ と $E''_{\max}$ との間には、複屈折が負性を示す結晶構造、すなわち a 軸状配向特性を示す低延伸試料ではほとんど一定値を示すが、繊維状配向をもつ高延伸試料では繊維軸方向への分子鎖の配向性が向上するとともに $E''_{\max}$ は直線的に大きくなる傾向が認められる。

延伸浴温 70°C では、P. E. T. の非晶域における分子鎖間の相互作用が比較的大きく、各延伸糸は延伸比に応じた内部ひずみを温存したまま二次的結合や、既報^{1,2)} で明らかにしたように低延伸糸では折りたたみ型、高延伸糸では繊維状の配向特性を潜在化した微結晶などの束縛点が存在するために延伸比の増大とともに緩和時間の分布も広がる。従って熱処理によつてこれらの二次的結合の消滅および生成、あるいは微結晶の生長とともに分子鎖間のひずみもある程度緩和されるが、高延伸糸に比して緩和時間の分布がそれほど広くない低延伸糸ではより低温域で粘性による吸収が起こり、高延伸糸ではこの温度が高くなる。

また見かけ上 $E''_{\max} \sim \Delta n_c \cdot X$ は直線関係が成立するようだが、 $E''_{\max} \sim \Delta n_a \cdot (1-X)$ は折りたたみ型結晶を示す低延伸糸ではほとんど一定であることから、その応力の伝達様式が高柳⁵⁾ の球晶内のラメラ間の伝達様式とほぼ同一となり、高延伸糸では結晶および非晶域の分

Fig. 8. Effects of drawing temperature on the dynamic modulus E' and mechanical loss E'' of heated P. E. T. fibers. (draw ratio: 2.0)

Fig. 9. Relation between $E''_{\max}$ and temperature of drawing bath for heated P. E. T. fibers. (Draw ratio: 2.0 and temperature of heat-setting: 170°C)

子鎖の配向とともに、分子鎖運動を拘束する結合点も多くなるのでその応力の伝達様式は $A \cdot C$ 直列系に属する。

3.2.2 動的力学特性におよぼす延伸浴温の影響

延伸比: 2.0 の各温浴中での延伸 P. E. T. 熱処理糸の E' および E'' の温度特性を Fig. 8 に示す。 E'' の吸収温度は、浴温 60°C では 110°C 、 70°C 浴温では 115°C 、 80°C 浴温では 105°C 、 90°C 浴温では 109°C にそれぞれ存在し、それらの吸収の最大強度 $E''_{\max}$ と延伸浴温の関係は Fig. 9 に示されるように、X線干渉像が 70°C 浴温の 3.8 倍糸に近い繊維状配向特性をもつ 60°C 浴温糸が $E''_{\max} = \text{約 } 2.7 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ を示して最も大きく、結晶の配向特性が折りたたみ型の a 軸配向特性が優先する浴温 70°C 以上の各延伸糸では $E''_{\max} = 1.4 \sim 1.9 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ を示してほとんど一定となる。また吸収分布の広がりは、浴温 80°C の場合が最も sharp となり、 60°C 浴温糸が最も broad となる。室温時の E' は浴温 60°C で 3.1×10^{10} 、 90°C で 2.4×10^{10} 、 70°C で 1.75×10^{10} 、 80°C で $1.85 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ と低くなる。 α_a 吸収を越えた高温域のたとえば 140°C では、浴温 60°C で $5.8 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ で 90°C 、 70°C および 80°C の順に小さくなり、浴温 80°C では約 $2.6 \times 10^9 \text{ dyne/}$

Fig. 10. (a) Effects of drawing temperature on $E''_{\max} \sim X_d$ curve of heated P. E. T. fibers. (draw ratio: 2.0)

Fig. 10(b) Effects of drawing temperature on $E''_{\max} \sim \Delta n_c \cdot X$ and $E''_{\max} \sim \Delta n_a \cdot (1-X)$ curves of heated P.E.T. fibers. (draw ratio: 2.0)

cm^2 となり 60°C 浴温糸の約 1/2 となる。

次に、この $E''_{\max}$ と密度から求められた結晶化度 λ_d の関係は Fig. 10(a) となり、X線干渉像で (100) 干渉 (分子軸) が子午線上かまたはそれに近い、換言すれば、(100) が繊維軸にほぼ直角方向に並んで複屈折が負の値を示す試料では、高柳ら⁵⁾ の見出した $E''_{\max} \sim X_d$ の直線関係が成立し、結晶化度 100% で $E''_{\max} \sim 0$ となる傾向も容易に期待できるが、結晶および非晶域の分子鎖の繊維軸方向への配向が顕著となる 60°C 浴温糸では、もはやこの関係は成立しない。またこの $E''_{\max}$ と $\Delta n_c \cdot X$ および $\Delta n_a \cdot (1-X)$ との関係を Fig. 10(b) に示す。浴温 60°C 糸では、 $\Delta n_c \cdot X$ 、 $\Delta n_a \cdot (1-X)$ が大きくなるとともに $E''_{\max}$ は大きくなるが、 α 軸状配向特性を示す 70°C および 80°C 浴温糸では、 $\Delta n_c \cdot X$ および $\Delta n_a \cdot (1-X)$ が大きいほど $E''_{\max}$ は小さくなる傾向が認められる。

浴温 60°C および 70°C では比較的低温で非晶域の分子鎖の易動性にとほしく、延伸による内部ひずみを保持したまま緊張拘束される一方、結晶部分は無理な塑性変形をうけ、発生した欠陥への分子鎖の拡散も困難であるのでそのまま結晶に内蔵される。熱処理によつて、それらのひずみも緩和されると同時に、熱的に安定な二次的結合の生成や、微結晶の成長などによつて緩和時間の分布もますます広がり、 α_a 吸収は高温側に移るとともに吸収分布も broad となる。ただ 70°C 浴温糸の微結晶は、紡出時に形成された結晶が延伸によつて 60°C 浴温糸ほど破かいされず折りたたみ型結晶の特徴を保持する構造的差がある。浴温 80°C では、いわゆる super drawing の現象を起こし、紡出時のままの分子鎖のもつれを保持し、分子鎖間の相互作用が小さいために溶融体に近い凝集構造をとり延伸によつてその分子鎖は多少配向する。従つてその構造が固定されると、分子鎖の緩和時間の分布も比較的単一化するので、エネルギー吸収温

度は低下し吸収分布は sharp となる。浴温 90°C では浸せき中に結晶化を開始し、折りたたみ型結晶も成長する。さらに延伸による非晶域の分子鎖のひずみもその操作中にかなり緩和され、熱処理によつてこの傾向が一層促進されるために α_a 吸収は低延伸糸に比して低温側に生じ、その強度は 80°C 浴温糸よりも大きくなる。

4. 総 括

P.E.T. 原糸の延伸条件の差異に基づいて結晶の配向特性の著しく変わる温延伸 P.E.T. 繊維の強伸度特性、さらに非晶域の分子鎖の熱運動性に最も関連の深い動的力学性質の温度特性におよぼす延伸比および延伸温度の影響を調べて、以下の結果を得た。

1) 浴温 70°C の延伸未処理糸の応力～ひずみ曲線は延伸比が小さいほど分子鎖の流動部分が長く、かつ伸長結晶化に基づく reinforcement 効果もかなり高ひずみ側で起こり始める。また、それらの熱処理糸では折りたたまれ型の結晶構造をもつ低延伸糸でよりもろくなるが、高延伸糸では降伏域を過ぎてからひずみの増加とともに応力も増大して切断に至る。

2) 各延伸浴温での 2.0 倍率は、それぞれの結晶の配向特性に従つて 60°C 浴温糸は 70°C 浴温の高延伸糸、80°C および 90°C の各浴温糸は 70°C 浴温の低延伸糸とほぼ同様の強伸度特性を示す。

3) α_a 吸収の温度位置は、浴温 70°C の低延伸糸では延伸比の増大とともに 107°C→114°C、高延伸糸では 107°C→121°C に移る。 α_a 吸収の最大値、 $E''_{\max}$ は、非晶域の分子鎖の配向効果のために結晶化度の増加とともに増し、延伸比 2.0～2.5 の間に構造変曲点がある。また低延伸糸の $E''_{\max}$ は非晶域の複屈折寄与 $\Delta n_a \cdot (1-X)$ が増大してもほとんど変化しないが、高延伸糸では $\Delta n_a \cdot (1-X)$ の増加に比例して増大する。室温時の E' は延伸比の増大に従つて高くなり、 α_a 転移域を過ぎると高延伸糸では室温時の E' の約 1/3、低延伸糸で約 1/15 に低下する。

4) 負の複屈折を示す浴温 70°C 以上の 2.0 倍延伸糸の $E''_{\max}$ は結晶化度の増大に反比例して低下するが、繊維状配向を示す 60°C 浴温糸では逆に増大する。 $E''_{\max} \sim \Delta n_a \cdot (1-X)$ および $E''_{\max} \sim \Delta n_c \cdot X$ の関係も $E''_{\max} \sim X_d$ とほぼ同一挙動を示す。

終わりに適切な御助言を頂いた本学前田教授、石川助教授に心から感謝します。また実験に協力された水口俊次、富板和夫両氏 (現東洋レーヨン K.K. 勤務) に感謝します。

本研究の大部分は¹²⁾、昭和 36 年繊維学会秋季研究発表会 (東京、農工大) において発表した。

文

- 1) 栗山, 白樫; 織学誌, 20, 356 (1964)
- 2) 栗山, 富板, 白樫; 同上, 20, 431, (1964)
- 3) A. B. Thompson, D. W. Woods; *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1383 (1956)
- 4) 川口; *J. Polymer Sci.*, 32, 417 (1958)
- 5) 芳野, 高柳; 材料試験, 8, 330(1959), 高柳; 工化誌, 63, 1492 (1960), 高柳; 高分子, 10, 289 (1961), 高柳, 芳野, 帆足; 材料試験, 10, 418 (1961), 高柳, 帆足; 材料試験, 11, 320 (1962)
- 6) R. Land, R. E. Richards, I. M. Ward; *Trans. Faraday Soc.*, 55, 225(1959), I. M. Ward; *ibid.*, 56, 648 (1960), J. Bateman, R. E. Richards, G. Farrow, I. M. Ward; *Polymer (London)*, 1, 63, (1960)
- 7) 白樫, 石川, 瀬川; 工化誌, 63, 1516 (1960)
- 8) 白樫, 栗山, 富板; 織学誌, 19, 944 (1963)
- 9) W. H. Cobbs, R. L. Burton; *J. Polymer Sci.*, 10, 275 (1956)
- 10) K. H. Illers, H. Brener; *J. Colloid Sci.*, 18, 1

(1963)

- 11) D. E. Kline, J. A. Sauer; *Polymer (London)*, 2, (1961), 403
- 12) 白樫, 栗山, 石川, 富板; 繊維学会, 昭和36年繊維学会秋季研究会要旨集 (p. 35)
- 13) 秋妻, 近田, 渡辺, 小野岡; 繊維工業試験所, 昭和38年度研究発表会参考資料

〔補遺〕

Fig. 1 (b) および Fig. 3 (a) の102°Cにおける弛緩および定長熱固定の各条件下で延伸比の異なる PET 繊維の一次結晶化過程の half time の対数の逆数で表わされる結晶化速度と延伸比との関係から, 結晶化速度は延伸比が高くなるに従って直線的に増大するが, 延伸比2.0~2.5の間に変曲点が存在する. また3.8倍延伸比の結晶化速度は1.0倍延伸比のその約130程度大きく, 定長熱固定時の結晶化速度は弛緩固定時のその約3倍程度大きい。

実験化学講座 (続)

全14巻

日本化学会編

編集委員長 小竹無二雄

予約募集中

締切40年1月末

— 内容見本進呈 —

巻名	編集担当委員
1 基礎物性測定法	立花太一郎
2 分離と精製	奥野久輝・島村修
3 装置の自動化	武藤義一
4 核化学と放射化学	斎藤信房
5 有機化合物定性確認法	金子武夫・久保田尚志
6 無機化合物の構造研究法	奥野久輝・近藤幸夫
7 分析化学	奥野久輝・武藤義一
8 回折結晶学	斎藤喜彦
9 ガスクロマトグラフィー	原信宜
10 赤外線吸収スペクトル	島内武彦
11 電子スペクトル	長倉三郎
12 核磁気共鳴吸収	湯川泰秀
13 電子スピン共鳴吸収	廣田鋼藏
14 質量スペクトル	後藤良造

● 特 価 全巻予約に限り

各巻 定価の200円引き

● 各巻 A5判 約550ページ 約¥2,000

予約は………最寄の書店で申受けております

第1回配本 10巻 39年11月
640ページ 予 ¥2,200

第2回配本 8巻 40年2月

— 以降隔月刊 —

新 版 化 織 便 覧

繊維学会編 A5判 ¥3,500

東京・日本橋
振替東京5番

丸善