(昭和 38 年 10 月 10 日 受理)

熱処理ポリエチレンテレフタレート繊維の熱収縮挙動

第1報 熱平衡収縮率の温度依存性

東京工業大学 栗山 将・河合 徹

THE STUDY ON THERMAL RETRACTION BEHAVIOR OF THE HEATED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBERS. (1) TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE THERMAL CONTRACTION IN EQUILIBRIUM.

By Isamu Kuriyama* and Toru Kawai**

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

The thermal stability of the heated P. E. T. fiber has been discussed from the viewpoint of a fine structure, as reported in the previous paper^{1),2)}. Dimensional stability of the thermo-plastic fiber is one of the most important properties for practical purpose and so the oriented P. E. T. fiber under various heated conditions was investigated to find out the temperature dependence of the thermal contraction in equilibrium. And in order to estimate a fine structure of fiber from the percentage of contraction, its value was quantified as a function of the degree of crystallization and orientation factor. The results obtained are as follows:

1) The thermal equilibrium contraction curves are exhibited with a characteristic sigmoid shape, which shows the percentage contraction increases with rising temperature. The temperature distribution curves of the thermal contraction in equilibrium have two peaks. Its maximum point in a low temperature range shifts towards higher temperature with increasing heatset temperature, while it may disappear at higher heated temperature beyond 170 °C. And its distribution may become broader with heatset temperature. On the other hand, maximum position in a high temperature range is not affected by heated condition, but its value becomes larger with increased heatset temperature. The former may be due to a frozen strain occurred on production process, and the latter to the binding strain on drawing and afterheating processes.

2) Assuming that the thermal retraction of the fiber may be caused by deorientation effect due to break-down of either crystallites or secondary bond among the oriented molecular chains in the amorphous region, then the temperature dependence on the thermal retraction in equilibrium may be represented by the following formula:

$$(1-S_0)^2 - (1-S_T)^2 = k^2 \cdot N_b \quad (1)$$

where: S_0 : percentage contraction, when these bonds do not break down at all.

S_T : percentage contraction at giving temperature ($T^\circ\text{C}$)

k : constant

N_b : numbers of these bonds among the oriented molecular chains in the amorphous region

And considering the degree of crystallization (X) and orientation factor (f), equation (1) may be transformed as follows:

$$\left\{1 - \frac{S_0}{(1-X)f}\right\}^2 - \left\{1 - \frac{S_T}{(1-X)f}\right\}^2 = (K/f)^2 N_b \quad (2)$$

And, $(k/f)^2 \frac{dN_b}{dT} \sim T$ curves obtained from the equation (2) agrees with experimental results. Consequently, intermolecular aggregation state may be estimated from thermal retraction behaviors.

3) Relation between the logarithmic of the thermal equilibrium contraction and the reciprocal of

the reciprocal of the absolute temperature may be described by "Arrhenius Plot". It comprises of three straight lines which have two transition temperatures. While the apparent activation energies obtained from slope of the straight lines decrease in a low temperature range with increasing heatset temperature, their energies increase at a high temperature range.

(Received October 10, 1963)

緒 言

著者らは、先に^{1),2)} P. E. T. 繊維の複屈折を結晶域と非晶域の両寄与に分離し、それらの処理温度依存性を検討し、さらに等速昇温過程における光弾性係数の温度挙動から、P. E. T. 熱処理系の熱安定性に関して、微細構造的立場から検討してきた。

本報においては、熱可塑性合成繊維の実用上極めて重要な性質の一つと考えられる寸法安定性の問題に着目し、加熱収縮、とくに、熱平衡収縮率の温度依存性におよぼす処理条件の影響を調べた。さらに、繊維の微細構造を熱収縮率から推定する試みとして、収縮率を温度結晶化度および配向因子の関数として定量化した。

実験試料の調整および実験方法

供試した試料は、前報と同様に、延伸比 3.00(128d) および 3.72 (100d) の帝人 K. K. 製のテトロン延伸未熱処理糸および工場熱処理糸（糸製造工程中に熱処理され、処理時間は極めて短時間と推定される。処理温度は 180°C）である。未処理糸の熱処理条件は、いずれも定長下で処理温度 (90°~210°C)、処理媒体（空気、水、シリコン油）を変え、20 分間熱固定した。

熱収縮の測定には、いずれのガラス管中にもシリコン油を入れた二重ガラス管を用い、内部のガラス細管（内径 15 mm 程度）中に試料片を吊り下げる。この試片の上端は、細管の上蓋から吊り下げられている針金に結びつけ、下端には試片のたるまない程度の微荷重 (1 mg/d) を加えた。温度はガラス太管中のシリコン浴を $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に調節し、所要温度 (70~220°C) に到達して一時間後に試片を投入し、測定を開始した。試片の上下に付された指標を定時間毎に、読取顕微鏡にて読み取った。以下の実験結果は、いずれも室温時の長さを基準として収縮率を表示しているが、厳密には試片の熱膨張係数（著者らは、ガラス転移点以上 200°C 以下で求めた P. E. T. 延伸繊維の見かけの線膨張係数は、3.00 倍糸に対しては、 1.25×10^{-5} 、3.72 倍

糸に対しては、 0.45×10^{-5} 程度と実測した³⁾）の影響を室温長に加味して、所要温度における原長とすべきである。200°C 以下においては、室温中における長さを原長として求められた収縮率の少数点 1 位に効いてくるので充分この影響を考慮する必要がある。

実験結果および考察

1) 加熱による収縮率の時間的变化

3.00 倍および 3.72 倍延伸未処理糸の 70~220°C までの各温度における収縮率の時間的変化を Fig. 1(a), (b) に示す。収縮率は、いずれも時間 (分) の対数軸に対してほぼ直線で示され、加熱温度が高いほど収縮率の絶対値の大きいことがわかる。しかし、高温加熱では低温加

Fig. 1(a). Relation between thermal retraction and log. time, at different temperatures

Fig. 1(b). Relation between thermal retraction and log. time. at different temperatures.

Fig. 2. Relation between the apparent rate of thermal retraction and temperature.

熱にては緩和し難い長い緩和時間もつひづみも、分子鎖セグメントの熱運動が著しく活発となるために緩和しやすくなり短時間裡に収縮平衡に到達する結果、本実験観測タイムスケール内に入つてこない。従つて高温では試料をシリコン浴に浸した瞬間に起こる過渡的収縮が現われなくて、かえつて結晶化の進行にともなう自発伸長の

みが巨視的に現われ、時間の経過とともに平衡値に近づく。この収縮率と時間の対数との関係は直線にて示され、その直線の勾配は、定温下で収縮平衡に到達する速度の大きさを表わし、その方向性はひずみ回復に基づく収縮過程では正性、結晶化過程では負性を示す。この見かけの収縮速度は Fig. 2 に見られるように温度変化に対して極めて複雑なる挙動を示す。すなわち、90°C 近くで極大に達しそれを過ぎると、延伸糸では高延伸糸に比して急速に低下し、ついにその符号は負に転じて極小点を経、再び増大する。前報²⁾における複屈折の値が減少から増大に転じ、熱収縮応力が最大を示す温度域がこの速度の最大を示す温度域に対応し、この温度域ではエントロピ収縮寄与から結晶化のための内部エネルギー寄与が始まるのであろう。従つて、この温度域を過ぎた高温域では、とくに低延伸糸では、高延伸糸に比して延伸時に発生する結晶核の生成が少なく、かつ凍結の際に生ずる熱的に安定度の高い二次的結合も比較的少ないので、内部エネルギー寄与の影響が大きく現われるため、この速度は著しく低下する。また速度の符号が正から負に変わるのは、この温度域より、観測開始前に、収縮平衡に達し、時間の経過とともに進行する結晶化に基づいて自発伸長が現われるためであろう。ついで、残存している熱的に安定性の高い二次的結合あるいは既存する微結晶間のひずみの回復による収縮効果が現れ、再び増大するものと考えらる。

つぎに、種々の温度で定長熱固定した 3.72 倍延伸糸の収縮率と時間

の対数との関係も同様に直線で示され、同一温度では処理温度が高いほど収縮率は小さくなる。この見かけの収縮速度の温度依存性を示したものが Fig. 3 である。この見かけの収縮速度が最大となる速度は処理温度とともに高温側にずれ、高温処理ほどこの速度の温度依存性が小さく、かつ、その符号も負とならないのは熱処理中に

Fig. 3. Relation between the apparent rate of thermal retraction and temperature for various heated PET fibers.

充分残留ひずみが回復するとともに、かなり結晶化も進み熱的に安定な二重網状構造が形成されているためであろう。また、90°Cで熱処理媒体を温水、シリコン油および乾熱と変えて熱固定した 3.72 倍延伸糸の見かけの収縮速度の極大値を示す温度域は乾熱、シリコン油および温水処理糸の順にわずかに高温側にずれるが極大値の大きさは変わらない。従つて、水分子の可塑化作用によって、湿熱処理ほど結晶化がすすみ、より強固な熱安定性のすぐれた微細構造が形成されているのであろう。

2) 熱平衡収縮率の温度依存性

各延伸糸の熱平衡収縮挙動は、数 10 分程度で平衡値に近接するので一応収縮開始後 2 時間における収縮率を

Fig. 4. Effects of the heatset temperature on the thermal equilibrium retraction curves for PET fibers.

平衡収縮率と考え、3.72 倍延伸糸の平衡収縮率曲線の処理温度の影響を示したのが Fig. 4 である。すなわち平衡収縮率曲線は逆 S 字型を示し、処理温度が高いほど収縮を開始する温度は高温側にずれる。換言すれば熱的に安定なる残留ひずみの増加することを示す。さらに、各処理糸の熱安定性に対する微細構造変化の影響を知るために、単位温度上昇 (ΔT) に対する収縮率の変分 (ΔS) を Fig. 4 の S-T 曲線を図式微分して、各処理物の $\Delta S/\Delta T \sim T$ 曲線を求めた結果が Fig. 5 である。いづれの分布曲線とも二つのピーク、すなわち低温域 (90~130°C) と高温域 (200~220°C) とに見出される。前者は、糸製造工程中に生じたひずみが低

温凍結されて生ずる熱的に不安定な二次的結合の切断によつて生ずるエントロピー収縮によるもので、低温処理糸では熱処理中に完全にひずみを緩和しないので、分子鎖は緊張方向に再配向し難しく、かつ、結晶化速度も小さいので、そのまま凍結されれば、再びエネルギー的に安定性の低い構造が形成されるが、処理温度が高くなるに従

Fig. 5. Effects of the heatset temperature on $(\frac{\Delta S}{\Delta T} \sim T)$ curves for PET fibers. (draw ratio : 3.72)

Fig. 6. Relation between $\left(\frac{\Delta S}{\Delta T}\right)$ and temperature for heated PET fiber in various heating media at 90°C.

つてセグメントの熱運動が激しくなり、ひずみの緩和も充分に行なわれ分子鎖も軸方向に再配向しやすくなり、かつ結晶化速度もかなり大きいので凍結された処理糸は、エネルギー的に安定性の高い凝集構造をもつようになる。従つて低温処理糸では、処理温度が高いほどそのピークは高温側にずれ、分子鎖の配向の向上とともにその分布曲線は広がり、かつその大きさも小さくなる。また170°C以上の高温処理糸では、結晶化最適温度に近い結晶化速度が極めて大きいので、熱処理中において無定形域における比較的熱に弱い二次的結合が切断し、分子鎖は軸方向に再配向しひずみはほとんど回復するからそのまま凍結されれば、熱的に安定度の高いオーダの凝集構造をもつので、低温域のピークは現われない。また、高温処理しても処理時間が短かければ、低温処理糸と同じ挙動を示す。一方後者の高温域のピークは延伸、熱処理によつて形成された無定形域の配向分子鎖の二次的結合あるいは微結晶などによつて固定されているひずみの回復によるもので、そのピーク位置は処理温度とともに若干高温側にずれるが、高温処理糸では、ほとんど差がない。その分布曲線も低温ピークに比して極めて尖鋭となり、その強さも増大する。(従つて、この高温域における山の高さは、二重網状構造における主網目部分における熱的に安定なる二次的結合、あるいは微結晶などの束ばくひずみの強度分布を現わし、低温域における山の高さは、副網状部分の二次的結合あるいは微結晶などの結合強度など現わす分布と考えてもよい)。

つぎに、3.72倍延伸糸の80°Cで、熱処理媒体を変え熱処理した試料の $\Delta S/\Delta T \sim T$ 曲線 (Fig. 6) において、低温域にては乾熱シリコン油、および温水処理の順

にそのピーク位置が4~5°C程高温側にずれ、高温域においては処理媒体のピーク位置におよぼす影響は明瞭でないが、そのピークの大きさは温水、乾熱およびシリコン油の順に小さくなる。また延伸比の異なる未処理糸の $\Delta S/\Delta T \sim T$ 曲線も同一傾向を示し、低温域ピークは高延伸糸ほどその強度は大きく、かつ分布も鋭くなり、高温域におけるピークもまた同傾向を示す。

3) 平衡収縮率の結晶化度および配向関数による定量化⁷⁾

繊維モデルを房状ミセル構造とし、その熱収縮が微結晶または分子鎖間の二次的結合の切断による配向分子鎖の乱れ効果に基因すると考え、熱平衡収縮率を結晶化度および配向関数として定量化する。

Fig. 7(a)に示すように配向分子鎖が完全配向するとき、 l をセグメントの長さ、 n_s をセグメント数とすれば、配向分子鎖の長さ r_1 は、

$$r_1 = n_s \cdot l$$

となる。また、Fig. 7(b)に示されるように配向分子鎖が完全ランダム配向するときの配向分子鎖の長さを r_0 とすると

$$r_0 = n_s^{1/2} \cdot l$$

となる。繊維が加熱収縮を起こすとき、それにともなう微細構造変化もアファイン変形すると仮定すると、熱収縮率 S は

$$S = \frac{r_1 - r_0}{r_1} = 1 - \frac{r_0}{r_1} = 1 - \frac{1}{\sqrt{n_s}}$$

で表わされる。つぎにクリスタリットあるいは配向分子

Fig. 7. Schematic diagram of the oriented molecular chains in the amorphous region.
(a) Case of the completely oriented molecular chains.
(b) Case of the randomly oriented molecular chains.

鎖間の結合の数の分布 $f(T)$ を考え、ある温度下で、切断した結合の数 N_b をとすると $N_b = \int f(T) dT$ となり全体の結合の数 $N_c = \int_0^{\infty} f(T) dT$ で表わされる。従つて、ある温度下において残存するクリスタリットあるいは、残存する分子鎖間の結合の数は $(N_c - N_b)$ となる。

一方、最初の温度 T_0 において切断を起こさないときのセグメント数は、二次的結合、あるいは微結晶の総数 (N_c) に逆比例するので、切断後のセグメント数は $(N_c - N_b)$ に逆比例する。従つて熱平衡収縮率の温度依存性は、切断を全く起こさないときの収縮率を S_0 、ある温度下における収縮率を S_T とすれば、それぞれは

$$S_0 = 1 - k N_c^{1/2} \quad (4)$$

$$S_T = 1 - k (N_c - N_b)^{1/2} \quad (5)$$

となる。ただし、 k : 比例定数

しかし、実験的に求められる収縮率には結晶部分の配向寄与が含まれるので、結晶部分の配向因子 f および結晶化度 X の影響を排除し、無定形成のみの影響を考えると

$$S_0 = (1 - Xf)(1 - k/f N_c^{1/2}) \quad (7)$$

$$S_T = (1 - Xf) \{1 - k/f (N_c - N_b)^{1/2}\} \quad (8)$$

となり、式 (7)、(8) から

$$\left\{1 - \frac{S_0}{(1 - X \cdot f)}\right\}^2 - \left\{1 - \frac{S_T}{(1 - X \cdot f)}\right\}^2 = (k/f)^2 \cdot N_b \quad (9)$$

となり、Fig. 4 の結果と既報の f および X の諸結果から式 (9) に従つて計算すると、Fig. 8 に示されるようになり、結晶化度および配向関数の補正を加えた配向分子鎖の二次的結合あるいは微結晶の加熱切断による結合の分布曲線は Fig. 9 のようになる。ここで各温度を配向分子鎖の二次的結合の強なに対応すると考えれば、

Fig. 8. Relations between $(k/f)^2 N_b$ and temperature for various heated PET fibers.

Fig. 9. Relations between $(k/f)^2 \left(\frac{dN_b}{dT}\right)$ and temperature.

前項で考察したように高温処理糸ほど、熱的に安定な配向分子鎖の二次的結合、ないしは微結晶が数多く形成され、130°C あるいは高温短時間処理糸でも、かなり熱安定性の優れた結合が割合に多く生成されていることがわかる。従つて式 (9) の計算結果を適用し、例えば 3.72 倍熱処理糸で求められた収縮率の温度分布曲線の結果をよく説明できるので熱収縮挙動から分子間凝集状態を推定しうる。

4) 収縮過程における見かけの活性化エネルギー

平衡収縮率と繊維の微細構造における分子運動と如何に対応するかを検討するために、6 ナイロン繊維の熱収縮挙動に関する淵野ら⁷⁾ の手法に従い、収縮過程は残留ひずみの回復する速度過程であると考え、温度 T における収縮率 S をとし、残留ひずみが完全に回復するときの収縮率 S_0 をとすれば、 S/S_0 は Arrhenius の形の

$$S/S_0 = A e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} \quad (10)$$

で表わし得る。ここで A : 定数、 ΔF^* : 収縮率 S の状態から S_0 の状態に移るための見かけの活性化エネルギー k : Boltzmann 常数

従つて 3.72 倍延伸熱処理糸の平衡収縮率 S_E と絶対温度の逆数 $1/T$ (°K) を求めると、Fig. 10 のようになる。すなわち、両者の関係は二つの屈曲点を含む3直線から成りその屈曲点は、後述の物性的意義をもつ転移点に対応し、熱処理条件、延伸比を異にしたときの結果を表1に示す。著者らの最近の研究によれば⁸⁾、急冷P.E.T. の比容温度曲線、あるいは示差熱分析結果では 100 ~ 130°C 範囲で顕著なる低温結晶化を、また 200°C 付近では、結晶ラメラの厚化に起因する異状膨張性を生ずる

Fig. 10. Relations between the logarithmic of thermal equilibrium contraction and the reciprocal of the absolute temperature for various heated PET fibers. (draw ratio : 3.72)

ことを認め、さらに温延伸における低延伸糸では、100°C付近で復屈折の符号が正から負に転移し、X線のにも(100)面の子午線方向に最大強度を示すのを見た⁹⁾。

表1より3.72倍熱処理糸では、低温域における転移温度は処理温度が高い程、高温側にずれ、210°C以上の高温処理糸では消失する。直線部分の勾配から求められる収縮過程の見かけの活性化エネルギーは、低温域におい

ては処理温度が高くなると共に低下し、高温域においては、逆に処理温度とともに増大する。すなわち、低温域においては、上述のように弱い熱固定では熱的に安定性の低い凝集域が低温結晶化を促進させる結果セグメントの熱運動がかなり抑制されるので活性化エネルギーは大きくなり、強い熱固定では低温結晶化が熱処理期間中にほとんど終了するので、セグメントの易動性がよくなり活性化エネルギーは減少する。一方高温域においては、P.E.T.の最適結晶化温度が190°C近くにあるために、熱的に安定度の高い二次的結合の凝集密度は高くなり、かつ微結晶も成長してくるために高温処理糸程セグメントの熱運動は抑制されることになる。また高温処理しても処理時間が充分長時間行なわれなければ低温処理糸と同挙動を示し、処理温度を同一にして処理媒体を空気シリコン油、水と変えたと水分子の可塑化作用によつて、低温域の転移点は高温側にずれ見かけの活性化エネルギーも順次減少する。延伸比の増大の効果も同様である。

総 括

延伸比および熱処理条件を変えて定長熱固定したP.E.T.各繊維の熱安定性を検討するため、熱平衡収縮率の温度依存性を調べ、さらに熱収縮率を結晶化度および配向関数の関数として定量化し、以下の結果を得た。

1) 熱収縮率の温度挙動は、温度とともにその熱収縮率の絶対値はいずれの延伸比、熱処理糸ともに増大する。また、本実験範囲では見かけの収縮速度は低温域において、この速度が最大となる温度域が存在し、未処理

Table 1. Apparent Activation Energy on Contraction Process

Draw Ratio	Treatment conditions	Low Transition Temperature(°C)	High Transition Temperature(°C)	ΔF^* (kcal/mol) at low temperature	ΔF^* (kcal/mol) at high temperature
3.00	non-heated	102.0	186.8	10.2	2.4
3.72	"	104.3	198.7	10.4	2.4
"	90°C, in dry air	105.5	203.2	24.2	4.4
"	130°C "	125.4	205.4	16.0	5.0
"	170°C "	147.1	214.8	5.1	10.5
"	170°C on product ing process	103.0	210.0	15.4	5.4
"	90°C, in silicon oil	106.0	—	23.9	4.4
"	90°C, in hot water	114.6	—	19.9	4.9

糸あるいは低温熱処理糸では見かけの収縮速度が負性を示すが、これは結晶化による自発伸長のためであろう。

2) 平衡熱収縮曲線は逆にS字型曲線で示され、温度とともに収縮量が大となる平衡収縮率の温度分布曲線は、低温域と高温域にそれぞれ一つづつのピークをもち、前者は処理温度が高くなるに従って高温側にずれ、最適結晶化温度以上で熱処理するとピークは消失する。また後者のピークは処理温度の影響は極めてわずかである。

3) 無定形域の配向分子鎖の二次的結合あるいは微結晶などの切断に起因する分子鎖の配化の乱れ効果によつて熱収縮が起こると考え、さらに、結晶化度および結晶部分の配向因子などの関数として、熱収縮率を定量化して求められる。配向分子鎖間の二次的結合あるいは微結晶などの数の分布曲線は2)の収縮率の温度分布曲線とよく一致する。

4) 平衡収縮率の対数と絶対温度の逆数との関係は、Arrhenius形のプロットが成立し、両者の関係は、二つの転移点を含む3直線で示される。その直線の勾配から

求められる見かけの活性化エネルギーは、低温域では処理温度が高いほど、また延伸比が大きいくほど低下するが高温域では、処理温度とともに増大する。

付 記

終わりに、御教示を賜った本学白樫侃、前田弘邦兩教授また御討論していただいた石川助教授に厚く感謝を申し上げます。実験に協力された島崎鋭子嬢に深謝します。

文 献

- 1) 白樫、栗山、富板；織学誌，19，p. 944 (1963)
- 2) 白樫、栗山、石川；"，20，p. 9 (1964)
- 3) 白樫、栗山、富板；昭和37年秋季繊維学会（於福井）研究発表会要旨集
- 4) 細田；工化誌，63，p. 1643 (1960)
- 5) 前田、寺井、河合；工化誌，63，p. 1520 (1960)
- 6) 河合、栗山；第10回高分子学会年次大会（東京）講演要旨集（1961）
- 7) 淵野、上野；織学誌，8，533 (1952)
- 8) 白樫、栗山、富板；第12回高分子学会，年次大会（東京）講演要旨集（1963）
- 9) 白樫、栗山、富板；第11回高分子学会，年次大会（名古屋）講演要旨集（1962）