(昭和40年7月20日受理)

テترون繊維の熱収縮と非晶領域の配向度の変化

東京都立大学工学部 岡島 三郎・矢尾 欣次

THERMAL SHRINKAGE OF POLYESTER FILAMENT (TETRON) AND
CHANGE IN THE ORIENTATION DEGREE OF THE AMORPHOUS REGION

By Saburo Okajima and Kinji Yao

(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University,

Setagaya-Ku, Tokyo, Japan)

Undrawn polyester monofil of 0.40~0.42 mmφ was carrier-dyed with Disperse Red R and stretched by 5.1~5.2 fold. This filament shrunk freely by heating in water at $T=50\sim170^\circ\text{C}$ for 3 min. and the change in $D^\circ f_D$ (dichroic orientation degree), f_x (X-ray orientation degree), and S (thermal shrinkage) were traced. Plotting these parameters against $1/T^\circ\text{K}$, the following results were obtained:

(1) $\log S-1/T$ is linear and transition points are found at about 80°C , 140 and 150°C on that line.
(2) $f_D D^\circ-1/T$ is also linear and 3 "knicks" appeared at the temperatures corresponding to the above transition points.

(3) S amounts to about 20% at maximum, when the dichroic orientation degree drops to 0.1 from 0.38, the initial orientation degree, while f_x is 0.93~0.92 and keep nearly unchanged.

It is concluded that when the polyester monofilament (tetron) shrinks freely, the amorphous region disorients predominantly, while the crystalline orientation is kept nearly unchanged. The "knick" points on the $\log S-1/T$ line is meaningful, although the linear relation of $\log S-1/T$ has not been proved theoretically, and shrinkage proceeds discontinuously at the "knick" points.

(Received July 20, 1965)

1. 緒 言

別報¹⁾に繊維は熱収縮時に結晶領域の配向度は大して変わらないが、非晶領域の著しい配向度低下を伴うのではないかと推定し、ポリアクリロニトリル繊維を使い、推定の妥当であることを示した。本報では類似の現象がポリエステル繊維にも起こることを報告する。

2. 実 験 法

2.1 試 料

帝人株式会社より提供されたテترونモノフィラメントを使った。その直径は 0.40~0.42 mm で、複屈折は 0.0018 で、ほぼ等方質である。

2.2 染色法

分散染料 Disperse Red R (CI 11210) で染色した。種種予備実験の結果市販染料の 0.292 g を水 1 l にとかした染料液を原液とし、10% フェノール溶液と水とで Table 1 のように希釈したものを染浴とした。そのフェノール濃度は 3% で一定

で、染料濃度だけが変わっている。67~70°C で 20 時間染色し、60~65°C の水で洗った。

この染色条件ではフィラメントの中心まで均等に染ま

Fig. 1. Dichroism of ring-dyed PET filament. Optical density was controlled by varying.

(a) dye concentration of the dye bath

(b) dyeing time

Table I. Composition of dyeing bath

Dyeing bath No.	Stock dye solution, cc	composition	
		Water, cc	10 % Phenol solution, cc
1	12	18	12.9
2	10	20	"
3	8	22	"
4	6	24	"
5	4	26	"
6	2	28	"
7	0	30	"

Stock dye solution : 0.292 g Disperse Red R (on the market) per litre water.

つていない。半径の 39~50% が染まる程度であるが、別の実験により中心まで染めなくとも $K_{\parallel}/K_{\perp}$ は染色層の厚さにより変わらず一定であることを確かめたので、時間を短くする意味で上の条件を採用した。リング染色でも $K_{\parallel}/K_{\perp}$ が一定に得られることを示す実験結果を Fig. 1. に示しておく。このように試料は半径方向に均一である。

Fig. 1a は染料濃度を変えた染浴で 70°C で 5 日間染めたものを 2.5 および 3.5 倍に延伸したものであり、直径の 80% 程が染まっている。Fig. 1b は同一組成の染浴で 70°C で時間を変えて染めたものを同様に延伸したもので、27 時間染色では中心部は白く残り、41~48 時間で中心部まで染まるが周囲より淡色であり、90 時間で全部が均一に染まった。これらの変化に応じて $K_{\parallel}$, $K_{\perp}$ が大きくなるが図に示すように $K_{\parallel} \sim K_{\perp}$ は原点を通る直線をなし、Fig. 1a, および 1b で対応する直線の傾斜が一致している。ゆえにこの試料は半径方向に配向度の分布は存在しないことがわかる。

二色性測定法は迷光補正法²⁾によつた。迷光補正用に使う黒色繊維は 3% フェノールを含む Diacelliton Direct Black B (三菱化成) 溶液で 70°C で 3 日間染めた。

2.3 延伸法

等方性染色繊維、未染色で染色と同条件で処理した繊維および迷光補正用繊維を 3 本並べて延伸機に装着し、90°C の水につけて 3 分後に延伸した。繊維にクランプ端より少しく内側に 1.5 cm の間隔に印をつけ 3.2~4 倍/min で伸ばし、直ちに取出し、20 分後にゆるめた。延伸倍率はなるべく大きくし、5.4~5.6 倍としたが 1 日放置すると 5.1~5.2

倍となった。90°C の水中で延伸したのはこの辺で高配向度の得られることを予備実験で確かめたからである。

2.4 熱収縮

2.3 の延伸繊維 7.5 cm 位に切り、その数本を径 3 mm, 長さ 20 cm の硬質ガラス管にとり、繊維が全部浸るように水を加えて溶封したものを所定温度の油浴に 3 分間浸せき加熱して自由収縮させた後、取出し、1 日放置後の長さ l と原長 l_0 とより下式で収縮率 S を計算し

$$S = 10^2 (l_0 - l) / l_0$$

た。収縮温度は 50~170°C とした。収縮は 50°C, 3 分; 100°C, 1.5 分とではほぼ平衡値に達することが予備実験でわかつたので全部 3 分間処理をした。

2.5 二色性測定法

別報¹⁾と同じである。二色性より求めた配向度 f_D は $\frac{K_{\parallel} - K_{\perp}}{K_{\parallel} + 2K_{\perp}} / D^{\circ}$ であって、 D° は理想的に完全配向した繊維の $(K_{\parallel} - K_{\perp}) / (K_{\parallel} + 2K_{\perp})$ の値である。直接染料では D° は 1 近いが、分散染料はよくはわかっていないが 1 より小さい。Disperse Red R について最近の筆者らの研究によると 0.63 位である。それについては別に報告するとして、ここでは $D^{\circ} f_D$ で示し、関係的变化だけを見ることにする。

2.6 X線配向度

理化学電機社製ガイガーフレックスで、 $2\theta = 17^{\circ}$ (010), 22.5° (110), 22.5° (100) の 3 カ所で干渉弧に沿つて走査して強度分布曲線を描き、半幅 β を知り、下式で f_x を示した。

$$f_x = (180 - \beta) / 180$$

Fig. 2. Change in $D^{\circ} f_D$ by thermal shrinkage.

Table II. Change in the orientation degree by thermal shrinkage

Temperature of shrinkage °C (T)	Shrinkage, (S)	Dichroic orientation degree (f_D, D°)	X-ray orientation degree (f_x)
50	3.20	0.37	—
60	4.89	0.36	—
70	6.67	0.35	0.93
80	8.93	0.34	—
90	10.1	0.31	—
100	11.5	0.28	—
110	12.2	0.26	0.93
120	13.5	0.22	—
130	14.8	0.19	—
140	16.3	0.17	—
150	16.7	0.16	0.92
155	17.1	0.15 ₆	—
160	17.7	0.14	—
165	18.7	0.11	0.92
170	19.1	0.10	—
—	0.0	0.42	0.93

3. 実験結果および考察

収縮温度 $T^\circ\text{C}$, S , $D^\circ f_D$, f_x を Table II にまとめて示す。

岡島³⁾ はポリアクリロニトリル繊維について $\log S$ を $T^\circ\text{K}$ の逆数に対してとると数個の屈曲点 T_S を持つ直線関係の得られることを示し, T_S で微細構造に急激な変化の起こることを推定した。また収縮により f_x には大きい変化はないが f_D が著しく低下し, T_S で f_D の変化に不連続性のあることを示した⁴⁾。ここで Table II より $1/T^\circ\text{K}$ に対し $\log S$ と $D^\circ f_D$ をとると Fig. 2 のようになり, 78° , 140° , 153°C に T_S を認めることができる。この内 78°C はガラス転移点 T_g であると考えられる。なほ本実験の収縮は水中で行なっているから乾燥時の T_g より低く現われると考えられるが, 後に同じ試料より同じように染色, 延伸した繊維を油浴中で熱収縮させて $1/T$ に対して同じようにプロットした結果は点線で示すように S は多少小さく得られているがほとんど同じ場所に T_S が現われていた⁴⁾。

140° と 150°C との T_S は結晶化に関係ありと考えられるが詳細はまだわからない。他の実験によると 110°C 付近に S_T が現われることも経験しているが, 本実験では認められない。これらについては別に検討中である。

同じ図中に $D^\circ f_D \sim 1/T$ をとると収縮に伴ない $D^\circ f_D$ は著しく低下し, 直線が 80° , 140° , 150°C あたりで折

Fig. 3. Relation between S and $D^\circ f_D$.

れ曲がり, $\log S$ の変化とよく対応することがわかる。これに対し f_x は 0.93 から 0.915 に低下するだけでほとんど変化しないといえよう。

Fig. 3 は $D^\circ f_D \sim S$ の関係であるが, ここで著しいことは T_g と考えられる 80°C 以下と以上とで f_D の低下の程度が違っていることである。 S は 80°C までに約 8.9%, 80°C より 170°C までに更に約 10.2% ではほぼ等しいが, 80°C までの $D^\circ f_D$ 変化は小さい。 T_g 前後の収縮の機構の差が示されているように思える。

以上を要するにテトロンの延伸未熟処理繊維の熱収縮は主として非晶部分の鎖の配向度低下を伴なつて起こり, ポリアクリロニトリル繊維の場合と類似であることが明らかになった。

本研究をなすにあたりテロン試料を提供された帝人株式会社に対し深謝する。

文 献

- 1) 岡島三郎, 松尾俊二; ポリアクリロニトリル繊維の熱収縮と非晶領域の配向度変化” 繊維学会誌, 22, 14 (1966)
- 2) 岡島三郎; 高分子学会編, 高分子実験学講座, 第4巻, 繊維二色性の測定法
岡島三郎, 小林靖二; 染色工業, 12, 651 (1964)
- 3) 岡島三郎; 工化, 66, 1528 (1963)
- 4) 筆者研究室伊藤榮子測定