織 維 学 会 誌

昭和 41 年 10 月 第 22 卷 第 10 号 (通巻第 243 号)

報 文

(昭和 41 年 3 月 25 日 受理)

ポリエチレンテレフタレート繊維の温延伸について

その 3 結 晶 化 未 延 伸 繊 維 の 延 伸

繊維工業試験所 近田 淳雄・藤野 澄・渡辺 寧
小野岡竜三・我妻 直夫

THE STUDY OF THE HOT DRAWING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBERS. (III) ON THE HOT DRAWING OF CRYSTALLIZED P. E. T. FIBERS.

By Atsuo Konda, Sumi Fujino, Yasushi Watanabe,
Ryuzō Onooka and Tadao Agatsuma

(The Textile Research Institute of the Japanese Government,
Sawatari, Kanagawa-ku, Yokohama, Japan)

In the previous papers, the drawing mechanisms of amorphous PET fibres were discussed. In this paper, undrawn PET fibres are crystallized in water over the temperature range 80~100°C, and drawn in water at 70°C and 75°C. Then, the drawing mechanisms are discussed from the measurements of birefringence, density and orientation of crystallites. The results obtained are as follows:

1. The initial slope of birefringence-draw ratio curves and the maximum value of the birefringence increase with increasing crystallinity in the process of primary crystallization.
2. Though the crystallinity after completion of primary crystallization is about 20%, birefringence-draw ratio curves are no more affected by the change of crystallinity during the secondary crystallization, and it becomes independent of drawing temperature. Drawing behaviours of Nylon 6 are same as PET fibres crystallized to this degree.
3. In the hot drawing of samples crystallized to the middle process of primary crystallization in water above 90°C, an irregular structure appears under a polarizing microscope.
4. The birefringence-draw ratio curves for samples crystallized to completion of primary crystallization may be represented by following equations;

$$\Delta n = v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2 \quad (2)$$

$$\Delta n_1 = \Delta n_0 (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2 \quad (3)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \{ \alpha^3 / (\alpha - 1) \} \{ 1 - \tan^{-1} (\alpha^3 - 1)^{1/2} (\alpha^3 - 1)^{1/2} \} \quad (4)$$

$$\Delta n_2 = A (\alpha^2 - 1 / \alpha) \quad (5)$$

where v_1 and Δn_1 are respectively the volume fraction and birefringence of the part which is deformed in accordance with Kratky's "first borderline case;" v_2 and Δn_2 are respectively the volume fraction and birefringence of the part which is deformed in accordance with Kuhn and Grün's theory

for rubber photo-elasticity; α the draw ratio; $\langle \cos^2 \theta \rangle$ the mean square of direction cosine of orientation units for fibre axis; Δn_0 and A the constant.

5. It may be considered that v_1 and v_2 are 0.2~0.3 and 0.7~0.8 respectively until draw ratio 3.6; but v_1 increases gradually with increasing draw ratio above 3.6 and becomes one at draw ratio 5.5 and Kuhn and Grün's theory can not be applied for this process.

6. It may be considered that the part deformed in accordance with Kratky's theory is composed of crystallites, and the other part deformed with Kuhn and Grün's theory is composed of amorphous molecular chains and a part of crystallites unfolded by drawing.

(Received March 25, 1966)

1. はじめに

既報^{1,2)}で明らかにしたように、無定形ポリエチレンテレフタレート(以下 PET と略記)繊維の温延伸挙動は、ナイロン³⁾、ポリプロピレン⁴⁾などと異なり、延伸温度、速度依存性が大きい。この現象は PET 未延伸試料が非晶性であることに起因していると考えられるが、未延伸試料を結晶化させたものでは、ナイロンなどの延伸に類似した挙動をとることが予想される。すでに 160°C で結晶化させた試料について高温で延伸した結果が報告されているが⁵⁾、われわれは比較的低温で PET 未延伸繊維を結晶化させて結晶化度の異なる試料を作り、これを温延伸して(複屈折度—延伸比曲線に重点を置いて)延伸機構の変化を現象論的に考察した。また、未延伸試料の結晶化についても、2, 3の実験を加えて検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

○無定形試料: 88 d モノフィラメントおよび 1056/48 d のフィラメントヤーンで、密度は、それぞれ 1,349, 1,347 (X線回折像は無定形)、複屈折度は、それぞれ 1.5×10^{-3} , 2.1×10^{-3} である。

○結晶化未延伸試料: 無定形試料を所定温度(80~100°C)の水中に定長で所定時間浸せきした後、室温(約 20°C)の水中に投入して作った。また一部は 160°C シリコンオイル中で結晶化させた。

2.2 延伸方法

既報と同様な方法により 70~100°C の水中で延伸した。結晶化のかなり進んだものでは 70°C 延伸では軽いネッキングを起こすが、後述のように一次結晶化の段階にあるものは均一延伸される。延伸速度は 1%/sec である。

2.3 X線回折

理化学電機社製 X線回折装置を用い、配向度の測定にはガイガーフレックスを使用し、35 kV, 15 mA で測定し

た。非結晶領域にもとづく干渉曲線は G. Farrow⁶⁾の手法に従って求めた。

2.4 複屈折度および密度の測定

既報と同様である。

3. 実験結果および考察

3.1 90°C (水中) 結晶化試料について

水中 90°C で 10~60 分間結晶化させた試料の密度変化を Fig 1 に、また同じ試料の X線回折強度曲線を Fig. 2 に示した。大体 30 分で密度は飽和に近づき、一方回折強度の結晶ピークが明瞭になる。この時間は一次結晶化の終了する時間であることがわかる。

この試料を各種温度(20~65°C)の水中で引張り(小型テンシロンを用いた)降伏応力を求め、絶対温度の逆数に対してプロットすると Fig 3 の結果を得る。30 分間結晶化させたものでは 55~60°C での急激な低下が見られなくなる。(参考のために 58~65°C での傾斜から見かけの活性化エネルギーを求め密度に対してプロットすると Fig 7 のようになる。)

また、東洋測器製 (138 cps) $\tan \delta$ メータで温度分散

Fig. 1. The variation of density with crystallization time for amorphous PET fibres crystallized in water at 90°C.

Fig. 2. X-ray diffraction intensity curves of undrawn PET fibres crystallized in water at 90°C.

Fig. 3. The variations of yield stress with reciprocal absolute temperature for undrawn PET fibres crystallized in water at 90°C.

Fig. 4. Tan δ as a function of temperature for undrawn PET fibres crystallized in water at 90°C.

Fig. 5. Plot of time needed for the completion of primary crystallization of undrawn PET fibres in water against reciprocal absolute temperature.

を求めると Fig 4 の結果が得られる。結晶化時間 20 分までは主として $\tan \delta$ のピークの高さのみが低下しているが、30 分ではピーク温度が高温にずれ、ブロードになる

っている。この分散は非晶分子鎖の運動に関係しており、一次結晶化が終了すると非晶分子鎖は著しい拘束を受けることがわかる。降伏点のデータも、この事実

を裏書きする。

水中における結晶化温度と一次結晶化終了時間との関係は Fig 5 のようになり、見かけの活性化エネルギーは 56 kcal/mol となる。

3.2 複屈折度-延伸比曲線

3.1 の各試料を 70°C, 75°C の水中で 1%/sec の速さで延伸したときの複屈折度-延伸比曲線を Fig 6 に示した。

○結晶化時間の短いものは延伸倍率を増しても大きな複屈折度のものが得られず、各曲線の終点付近で切断する。未処理試料（非晶性）を 75°C で延伸すると、14~15 倍程度延伸できるのに、10 分結晶化させたものでは 8 倍程度で切断する。この 2 つの（未延伸）試料では密度、X 線回折、複屈折度はほとんど同じであり、これらの箇にかくれた構造変化を考えなくてはならない。偏光顕微鏡下で見ると、10 分結晶化した試料の延伸物のほうが未処理試料の延伸物より延伸方向に走る筋（干渉色の相違による）が多く見られ、不均一構造であることがわかる。おそらく結晶とはなり得ないが分子内結合をより多くもつた領域が生じ、この部分の配向はあまり進まないために生じたものであろう（この部分が直接見えるわけではなく、これが周囲の配向変化に影響を及ぼすことによる。Photo. 1 参照）。10 分のものが複屈折度が小さいのに早く切断するのは、そのための集中応力の発生に

よるものと考えられる。

○結晶化時間が長く、結晶化度が大きくなると曲線の立上りが急になり、複屈折度の最大値も大きくなる。また、延伸温度の影響も少なくなる。これは、結晶化が進むにつれ、何らかの形で拘束を受ける非晶分子鎖の数および拘束の程度が増大するためであろう（結晶化度は 20% 前後であるので非晶部の変化を考えなくてはならない）。

○複屈折度-延伸比曲線の初期の傾斜を 2 倍に延伸したときの複屈折度で近似し、この対数を未延伸試料の密度に対してプロットすると Fig 7 のようになる。同時に 2 倍延伸したときの張力を示した。20 分までは直線的に増加し、30 分では増加の程度が少ない。しかし張力と複屈折度との関係は一次的で Fig 8 のようになる。倍率を変えた場合も同様であり、ゴム弾性的な配向挙動を示す。

○一次結晶化をほぼ終了したと思われる 30 分の試料では、延伸温度の影響がほとんど見られない。前述の降伏点、 $\tan\delta$ の測定結果からわかるように、大部分の非晶分子鎖が微結晶および、からみあいなどにより強い拘束を受けているためである。この結果は通常のナイロン、ポリプロ未延伸糸の温延伸結果と定性的に同様であり、一次結晶化を終了した PET 未延伸試料はナイロン未延伸試料などと大局的には同様な微細構造を持つこと

Fig. 6. Effects of crystallization time on birefringence-draw ratio curves of PET fibres crystallized in water at 90°C.

が予想される。一方沸騰水中 20 分あるいは 160°C シリコン油中 30 分処理し結晶化度を高めると 70~75°C の延伸温度では軽いネッキングを起こす。しかしネッキング終了後、複屈折度と延伸比の関係は 90°C, 30 分 (水中) のものと大体一致する (Fig 12 参照)。

参考までに 160°C (シリコン油中) での延伸結果 (30 分浸漬後延伸) を Fig 12 に記入したが、一次結晶化終了試料の 70~75°C 延伸物を 160°C で緊張熱処理する

Fig. 7. Plots of initial slope of birefringence-draw ratio curve, the tension which is necessary for drawing (draw ratio: 2.0) and apparent activation energy obtained from yield stress measurement against density of crystallized undrawn PET fibres.

Fig. 8. Plot of birefringence against drawing tension at draw ratio 2.0 (undrawn PET fibres crystallized to various degrees and drawn in water at 75°C).

と、同じ倍率では大体同じ (やや小) 複屈折度を示すようになる。この程度的高温延伸では、延伸機構に大差なく、70~90°C 延伸との相違は延伸により発生した繊維構造に対する熱処理効果の相違によるものといえよう。さらに高温の延伸では、同じ倍率で比較すると複屈折度は減少の傾向にあり微結晶の部分融解を暗示する。

3.3 延伸試料の密度およびX線回折

延伸による密度変化を 75°C 延伸試料について測定すると Fig 9 のようになる。結晶化の進んだものでは延伸により密度は低下し、とくに 2~3 倍までの低下が著しい。これは微結晶の破壊およびボイドの発生によるものであろう。X線回折の結果もこれを裏書きしている。(Fig 10 参照)。また顕微鏡下でも 90°C 15~20 分結晶化試料の延伸物では光の透過率が悪く、斑点状の模様が見られる。この斑点は数μの大きさで、この部分は透明度が悪く複屈折の測定はできない (延伸されないで残っている部分のようにも見える。Photo. 1 参照)。しかし一次結晶化を終了した 90°C 30 分の試料の延伸では斑点は小さく、あまり目立たない。この傾向は沸騰水中結晶化試料ではさらに激しくなり、80~85°C 結晶化試料では、ほとんど認められない。低温結晶化では、より均一な、きめの細かい高次構造をとることが考えられる。

延伸試料のX線回折写真は、90°C 10~15 分結晶化試料の延伸では既報¹⁾の非晶試料の結果と大差なく、延伸により微結晶が発生すると、不明瞭であるが赤道方向に結晶性のパターンが表われる。大勢は非晶部の配向変化によつて説明される。

90°C, 10~30 分間結晶化試料を、それぞれ切断点付近まで延伸 (75°C) したときのX線写真を Photo. 2 に示した。10 分の試料のように複屈折度は非常に小さくても、結晶の配向度は非常に高い。

Fig. 9. Variations of density with draw ratio. (undrawn PET fibres crystallized in water and the drawn in water at 75°C)

Photo. 9. PET fibres drawn in water at 75°C after crystallization in water at 90°C (under a polarizing microscope, 400×); draw ratio: 3.0, crystallization time: (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min.

Photo. 2. X-ray diffraction patterns of PET fibres drawn in water at 75°C after crystallization in water 90°C; crystallization time (min): (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 30; draw ratio: (a) 8.5, (b) 7.3, (c) 6.2, (d) 6.4

3.4 一次結晶化終了試料（沸騰水中 10 分）の結晶配向

一次結晶化終了試料の代表として、沸騰水中 10 分間結晶化試料を 75°C で延伸し、赤道線上 X 線回折強度を測定すると Fig 10 の結果を得る。延伸により (100), (110) 面の干渉ピークの分離が悪くなる。結晶の単な

る回転でなく、破壊または細分化も起こっていることを示す。

(100) および (010) 各面に対する法線の繊維軸に対する配向度変化を Fig 11 に示した。両者の配向度は大体同じように減少し、5 倍程度で飽和する。

Sack⁸⁾ の結果を用いると次式が得られる。

$$f_c = 3(f_{010} - f_{100} \cos 2\varphi) / (\cos 2\varphi - 1) \quad (1)$$

ただし、 f_c : c 軸配向度 f_{010} , f_{100} : (010) および (100) 面に対する各法線の配向度 φ : (010) および (100) 面の法線のなす角で 59.4°

$f = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2$ で θ は配向を考えている軸と繊維軸とのなす角である。

(1) 式を用いて求めた C 軸配向度を同時に示した。

Fig. 10. X-ray diffraction intensity curves along equator of PET fibres drawn after crystallization (in boiled water for 10 min); (the intensities for draw ratio 1.0, 2.0 are shown in two times the scale)

Fig. 11. Variations of orientation factors of c axis, normals to (010), (100) planes with draw ratio, PET fibres drawn after crystallization in boiled water for 10 min)

Farrow に従つて任意の方位角での結晶面による干渉強度として、その方位角方向の走査による強度曲線から求めた非晶部の寄与を差引いた値を用いたが、非晶部による干渉は方位角によらず一定であるとして f_{010} , f_{100} を求め、それから計算した f_c の値を△印で示した。この曲線は Kratky の第一機構による理論曲線 (点線) と大体一致する。

3.5 一次結晶化終了試料の複屈折度—延伸比曲線の定量的考察

前報²⁾ および上述の結果を参考にして、一次結晶化終了試料では延伸により分子鎖の大部分は見かけ上ゴム弾性的に配向が上昇し (非晶部および一部折たたみ構造のはどけ)、一部は Kratky の第一機構に従つて変形する (大部分結晶) と仮定する。なお比較的小変形での構造変化については深く立入らないでおくことにする。また各部の複屈折の加成性を仮定すると、試料の複屈折度 Δn は次式で与えられる。

$$\Delta n = v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2 \quad (2)$$

ただし、 v_2 , Δn_2 : 見かけ上ゴム弾性的に変形する部分の分率および複屈折度, v_1 , Δn_1 : Kratky の第一機構に従つて変形する部分の分率および複屈折度

一方, Δn_1 , Δn_2 は次の (3)⁹⁾~(5)¹⁰⁾ 式で与えられる。

$$\Delta n_1 = \Delta n_0 (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2 \quad (3)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \{ \alpha^3 / (\alpha^3 - 1) \} \{ 1 - \tan^{-1} (\alpha^3 - 1)^{1/2} / (\alpha^3 - 1)^{1/2} \} \quad (4)$$

$$\Delta n_2 = A (\alpha^2 - 1 / \alpha) \quad (5)$$

ただし、 $\langle \cos^2 \theta \rangle$: 配向単位の延伸軸に対する方向余弦の自乗平均, Δn_0 : 完全配向試料の複屈折度, α : 延伸比, A : 試料の屈折率, 単位体積中の鎖の数, セグメントの分極率の異方性に関する定数

(5) 式の物理的意味をこの場合どう解釈するかは問題であるが、 v_2 の大部分は非晶部であり、かつ二次転移点以上の延伸であること、Fig 8 および前報の結果から、妥当な仮定であると考えられる。なお PET ではベンゼンリングの面に垂直方向の屈折率が非常に小さいため (5) 式は成立しないとの説¹¹⁾もあるが、繊維では一軸配向であり、(5) 式を誘導した仮定および PET の屈折率変化⁶⁾ から、 Δn があまり大きくないときは近似的に成立するといえる (もちろん Δn_0 の計算には用いられない)。

($v_1=0.2$, $v_2=0.8$), ($v_1=0.3$, $v_2=0.7$) の各場合について $\Delta n_0=212 \times 10^{-3}$ ⁶⁾, 前報の結果から $A=10 \times 10^{-3}$ として (2) 式を計算すると Fig 12, $\alpha=3.6$ までの二本の実線のようになる。点線は (5) 式 ($\alpha < 3.6$) 一点鎖線は (3) 式である。

$\alpha=3.6$ 程度になると非晶部にも微結晶が多数発生し鎖の緊張度も高くなり、(5) 式は成立しなくなる。そこで $\alpha > 3.6$ では v_2 のうち配向度の高い部分は v_1 の挙動に漸次移行し、 $\alpha \geq 5.5$ ではすべて v_1 の挙動すなわち (3) 式に従つて変形するものとする。このとき v_2 からは複屈折の大きな部分が v_1 へ移行して行くから、 v_2 の複屈折度は (5) 式より小さな値をとることになる。その関数 $\Delta n_2(\alpha)$ は

$$\Delta n_2(3.6) = 126.8 \times 10^{-3} \quad ((5) \text{ 式で } \alpha=3.6 \text{ としたときの値})$$

$$\Delta n_2(5.5) = 176.5 \times 10^{-3} \quad ((3) \text{ 式で } \alpha=5.5 \text{ としたときの値})$$

であり、また簡単のために α の一次式で近似すれば次式で表わされる (Fig 12 の $\alpha > 3.6$ での点線)。

$$\Delta n_2 \times 10^3 = 127 + 26.16(\alpha - 3.6) \quad (6)$$

このとき v_1 は α に対して一次的に増大し、 $\alpha=5.5$ で $\alpha=1$ になると仮定すれば

$$v_1 = v_{10} + (1 - v_{10})(\alpha - 3.6) / 1.9 \quad (7)$$

ただし、 v_{10} : $\alpha \leq 3.6$ のときの v_1 で定数となる。 $v_{10}=0.3$ について、(3), (6), (7) 式を用いて (2) 式を計算すると、Fig 12 $5.5 \geq \alpha \geq 3.6$ での実線のようになる。 v_2 から v_1 への移行について理論的な根拠が薄弱であるが、実験結果との一致は良好である。

Fig. 12. Birefringence-draw ratio curves calculated from eq. (2)~(7), and experimental data for PET fibres drawn after completion of primary crystallization.

4. ま と め

- 1) 水中 80~100°C で結晶化した PET 未延伸繊維を水中 70~75°C で延伸すると (延伸速度 1%/sec)。
- イ 複屈折度-延伸比曲線の立上りは一次結晶化の進行に伴って急になり、初期傾斜の対数は密度に対して直線的に増大する。
- ロ 一次結晶化を終了したものはすべて同じ複屈折変化を示し、延伸温度の影響がなくなる。通常のナイロン未延伸糸の温延伸では、この時期に相当する複屈折変化を示す。
- ハ 一次結晶化の初期の段階にあるものは、75°C の延伸では小さな複屈折度のものしか得られないが、結晶の配向度は高い。これは試料内に配向度の高い部分と低い部分とが生ずることによる応力集中が原因

であろう。

ニ 一次結晶化の中期の段階にあるものは顕微鏡的に不均一構造に延伸される。しかし 80~85°C 結晶化ではこの現象はほとんど認められず、均一なきめの細かい高次構造をとる。

2) 上述(イ)、(ロ)の現象の大勢は結晶化による非晶分子鎖の状態変化によって説明される。

3) 一次結晶化終了試料の複屈折度-延伸比曲線は
イ $\alpha < 3.6$ では 70~80% (v_2 : 大部分非晶鎖) の部分がゴム弾性的に変形し、30~20% (v_1 : 大部分結晶) は Kratky の第一機構に従って変形すると考えると、(2)~(5)式で説明される。

ロ $\alpha > 3.6$ では漸次 v_1 が増し、 $\alpha = 5.5$ ではすべて Kratky の第一機構に従うと仮定すると、(2)、(3)、(6)、(7) 式により説明される。

4) 結晶の配向度の測定は非晶鎖の干渉の分離方法にかなり支配されるので(結晶化度 20~30% のため)さらに詳細な検討が必要である。

5. お わ り に

複屈折度-延伸比曲線は一次結晶化を終了すると、結晶化度は 20% 程度であるにもかかわらず延伸温度に影響されない(実験の範囲内で)ことは非常に興味深い。以上現象論的な説明に終始したが、より具体的な構造変化と結びつけることが望ましいと考えている。

おわりにご指導いただいた東工大 石川欣造助教授、X線回折の測定にご協力いただいた当所栗田技官に深く感謝いたします。

付記 本研究は昭和 40 年度秋期研究発表会で講演したものの一部をまとめたものである。

文 献

- 1) 近田, 藤野, 我妻; 織学誌, 21, 5, 246 (1965)
- 2) " ; " 21, 5, 253 (1965)
- 3) 高木, 服部, 温品; 高化, 21, 231, 398 (1964)
- 4) S. Hoshino, J. Powers, D. G. Legrand, H. Kawai, R. S. Stein; J. Polymer Sci., 58, 185 (1962)
- 5) 三石, 堂前; 織学誌, 21, 10, 528 (1965)
- 6) G. Farrow, Miss. J. Bagley; Text. Res. J., 32, 7, 587 (1962)
- 7) たとえば高柳; 日化第 14 年会 (1961)
- 8) R. A. Sack; J. Polymer Sci., 54, 543 (1961)
- 9) たとえば Z. W. Wilchinsky; Polymer, 5, 6, 271 (1964)
- 10) W. Kuhn, F. Grun; Kolloid-Z., 101, 248 (1942)
- 11) 栗山, 富板, 白樫; 20, 7, 431 (1964)