纖維 学 会 誌

昭和41年2月 第22巻 第2号 (通巻第231号)

報 文

(昭和40年7月20日受理)

熱延伸熱処理したポリエチレンテレフタレート 纖維の伸長と非晶領域の挙動

東京都立大学工学部 岡島 三郎・鹿山 和夫

ORIENTATION BEHAVIOR OF THE AMORPHOUS REGION OF THE HEAT-TREATED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILAMENT WITH HIGH ORIENTATION

By Saburo Okajima and Kazuo Kayama

(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Setagaya-Ku, Tokyo, Japan)

Undrawn Tetron polyester filament of low crystallinity was stretched by 6.6 fold and heat-treated at 205°C in an oil bath, where the filament shrank by 25%. The filament was further stretched at 100°C to the original length, and again heat-treated at 200°C allowing shrinkage. This stretching and shrinking cycles were repeated twice. The final length was 80% of the original length. The parameters of the fine structure are expressed: X (X-ray crystallinity) = 0.346, f_x (X-ray orientation degree) = 0.931, f_0 (over-all orientation degree) = 0.571 and f_a (amorphous orientation degree) = 0.664.

This stabilized filament was stretched toward the original length at 100°C and the fine structure was investigated at each stretching stage and the following results were obtained.

(1) The crystalline region is stable (X and f_x were kept unchanged during the stretching), while f_0 and f_a increase remarkably. The $f_a \sim$ elongation ratio curve is convex to the draw axis saturating before it reaches the original length.

(2) The stretching degree of amorphous chains, r/nl , was estimated from the filament length. The curve $f_a \sim r/nl$ agrees well with the one calculated by the Treloar's rubber theory,

$$f_a = 1 - \frac{3r/nl}{L^{-1}(r/nl)}$$

where r is the end-to-end distance of the chain between net points, the crystallites nl the value of r at the fully stretched state, and L^{-1} the inverse Langevin function. So the behavior of the amorphous chains within the polyester filament at 100°C or above may be considered to be nearly rubberlike.

(Received July 20, 1965)

1. 緒 言

延伸しただけで十分には熱処理していないポリエチレンテレフタレート (以下 PETP) 繊維は熱収縮に際し、結晶領域の配向度 f_x の変化は僅かであるが、非晶領域の配向度 f_a は著しく低下し、しかも収縮率の対数を収

縮温度の逆数に対してプロットした時の曲線に現われる不連続点に相当する温度で f_a もまた不連続的に低下し、収縮と非晶領域の配向度との間に密接な関係があることは既に報告した¹⁾。本報では高度の延伸熱処理と熱収縮とを施した繊維をより低温の 100°C で延伸する時には結晶領域にはほとんど変化が見られず、単に非晶領域にの

み変化が起こり、しかもこの部分の鎖はゴム状に近い延伸挙動をすることが配向度変化より推定できたので、以下に報告する。

2. 実験 法

2.1 試 料

帝人株式会社より提供されたテトロンモノフィラメントで、直径 0.4 mm で複屈折 Δn は 0.004 でほとんど等方質である。密度は 1.345 で、X 線的にも非晶質であった。

2.2 Δn の測定法および配向度の計算

繊維の先端を楔状に切り、屈折率が 1.572 の浸せき液につけコンペンセータを使つて Δn を測定した。 $\Delta n/\Delta n^\circ$ で光学的配向度 f_0 を計算し、非晶領域の配向度 f_a は (1)~(3) 式によつた。ただし X , f_x は次項に述べる方法で求めた。

$$\Delta n = X \cdot \Delta n_c + (1-X) \Delta n_a \quad (1)$$

$$\Delta n_c = \Delta n_c^\circ \cdot f_x \quad (2)$$

$$\Delta n_a = \Delta n_a^\circ \cdot f_a \quad (3)$$

元来 (1) 式の X は容積分率であるべきで、X 線法で求めた X は重量分率であるから、 X/d_c , $(1-X)/d_a$ を使うべきであるが、 d_a をどの程度にとるかに問題がある。従来 $d_c=1.455$, $d_a=1.335$ といわれている²⁾。 d_c はとも角として d_a は配向度の影響を受け、等方質の密度と違うことが X 線法と密度法とで求めた X の値の違う³⁾ ことより考えられるが、推定する根拠がない。そこでここでは従来考えられるほど d_c と d_a は違わないとして X 線法で得られる X をそのまま (1) 式に使うことにした。

(2) 式の Δn_c° は完全に配向した結晶領域の複屈折で、結晶単位胞の大きさと、その内における構造単位の立体配置および構造単位の立体構造と Bond polarizability の値とより計算でき、栗山ら⁴⁾ は計算を実施して 216×10^{-3} を得た。筆者らはこれを実測値より推定しようとしてテトロンモノフィラメントを 7 倍に延伸し、温度を変えて定長熱処理したものの Δn , f_x , X を実測し、 $\Delta n/f_x$ をみると Table 1 に示すようになった。一般にポリマーでは $f_x > f_a$ であるから $\Delta n/f_x$ は理想配向状態の Δn , すなわち Δn° よりはやや小さく、 $f_x = f_a$ の場合のみ Δn° に等しい。ゆえに $\Delta n/f_x$ を X に対しプロットして $X \rightarrow 1$ および $X \rightarrow 0$ に外そうすると Δn_c° および Δn_a° がそれぞれ得られる筈である。しかるに Fig. 1. に示すように試料の X の範囲を広くとることができず、正確な外そうができない。強いて外そうすると $\Delta n_c^\circ = 220 \times 10^{-3}$, $\Delta n_a^\circ = 213 \times 10^{-3}$ となる。平均値は 216×10^{-3} で、 $\Delta n_c^\circ = 216 \sim 220 \times 10^{-3}$, $\Delta n_a^\circ = 213 \sim 216 \times 10^{-3}$ と考えられ、むしろ栗山らの値に近い。しかし Patter-

Fig. 1. Relation between $\Delta n/f_x$ and crystallinity.

Table 1. Estimation of Δn°

Sample No.	Annealing temp., °C	X	f_x	$\Delta n \cdot 10^3$	$\Delta n \cdot 10^3 / f_x$
1	80°C	0.391	0.884	188.2	213.0
2	105°C	0.413	0.916	197.9	216.0
3	130°C	0.434	0.918	198.3	216.0
4	160°C	0.453	0.921	198.8	216.0
5	190°C	0.463	0.946	204.9	216.5
6	210°C	0.482	0.958	205.9	214.8
7	230°C	0.498	0.964	208.8	216.6
8	240°C	0.502	0.968	209.5	216.6

son⁵⁾ の測定値の最大のものに 224×10^{-3} という値があることは注目に値する。

Δn_a° は密度の変化だけを考えれば $\Delta n_c^\circ \times d_a/d_c$ で、 $\Delta n_c^\circ = 216 \times 10^{-3}$ とし、 d_c, d_a をそれぞれ 1.455, 1.335 とすると 198×10^{-3} となるが、筆者の推定では上述のように $213 \sim 216 \times 10^{-3}$ である。これは配向試料の d_a がもっと d_c に近いことと分子の立体構造が結晶領域中と非晶領域中とで違っている⁶⁾ ことに関係があらう。

結局 Δn° , Δn_c° , Δn_a° いずれも 216×10^{-3} に近いが、確実にはまだわからないので、簡単のためにいずれもが 216×10^{-3} として計算することにした。

2.3 X 線配向度 f_x および結晶化度 X

X 線装置は理学電機社製ガイガーフレックスを使用した。35 kV, 15 mA で、銅対陰極を用い、X 線は Ni 板で単色化した。試料は深さ 2 mm, 幅 3 mm の溝中に平行に並べ常に一定量の繊維が X 線に照射されるようにした。

得られた干渉強度 $\sim 2\theta$ 曲線を結晶、非晶干渉に分離するには温品ら⁷⁾ の方法により子午線方向の強度分布曲線をもつて非晶干渉強度分布曲線とした。本実験の試料は高配向であるからこれで大した誤差はないものと考えた。走査範囲を $2\theta = 10 \sim 38^\circ$ とし、空気散乱、非干渉性散乱を補正した結晶性および非晶性積分干渉強度 ΣI_c および ΣI_a を求め下式で X を計算した。 y は Farrow ら⁸⁾ により 0.98 とした。

Table 2. Change in fine structure of filament by stretching at 100°C

No.	$\lambda, \%$	$\Delta n \cdot 10^3$	f_0	f_x	X	f_D	$\Delta n_c \cdot 10^3$	$\Delta n_a \cdot 10^3$	f_a
0	—	153.5	0	0.906	0.192	—	195.7	143.4	0.664
1	0.0	123.4	0.571	0.931	0.346	0.066	201.3	82.3	0.381
2	11.3	128.9	0.596	0.941	0.342	0.095	203.4	90.1	0.417
3	25.1	139.7	0.646	0.947	0.342	0.145	204.7	105.9	0.490
4	40.6	156.1	0.722	0.952	0.341	0.222	205.8	130.3	0.604
5	57.7	182.0	0.842	0.955	0.342	0.310	206.5	169.3	0.784
6	68.3	192.9	0.892	0.955	0.342	0.396	206.5	186.1	0.862
7	78.9	199.3	0.922	0.955	0.342	0.426	206.5	195.6	0.906
8	91.2	202.4	0.936	0.955	0.342	0.438	206.5	200.3	0.926
9	105.2	203.9	0.943	0.956	0.339	0.453	206.7	202.4	0.938
10	117.4	205.0	0.948	0.956	0.339	0.468	206.7	204.1	0.944

$$X = \frac{\sum I_c}{\sum I_c + y \sum I_a} \quad (4)$$

$$y = 0.98$$

f_x は $\langle \cos^2 \theta_x \rangle$ より (5) 式により, また $\langle \cos^2 \theta_x \rangle$ は Gupta⁹⁾ により (6) 式で求めた。

$$f_x = 1/2 (3 \langle \cos^2 \theta_x \rangle - 1) \quad (5)$$

$$\langle \cos^2 \theta_x \rangle = \text{cosec}^2 \xi (1 - \langle \cos^2 \alpha \rangle - \langle \cos^2 \beta \rangle) \quad (6)$$

ただし α, β は (100) および (010) の法線が繊維軸となす角度であり, ξ は (100) と (010) の間の角で, PETP では 112° である。

2.4 二色性配向度 f_D

次項3で述べるように熱処理収縮した No. 1 試料 (Table 2 参照) を分散染料 Disperse Red R で染め, またそれを延伸した No. 2~10 (Table 2 参照) の f_D を透光補正法¹⁰⁾で測定した。染色は Disperse Red R の 0.4%, フェノール 3% を含む染浴 200cc に繊維 3m を入れ, $70 \pm 1^\circ\text{C}$ で 24 時間行つた。染色後 70°C の温水で 2 時間, ついで室温の 50% アセトン水で 2 時間洗い風乾した。50% アセトン水処理では結晶化しない (付記参照)。

補正法には対照繊維と補正用繊維が必要で, 前者は染料を含まない液で, 後者は Disperse Red R の代りに Diaceleiton Direct Black B を用い, 全く同じように処理または染色した。

これら 3 種類の繊維は平行に並べて同時に延伸して, それぞれ対照用および複屈折測定用ならびに補正用に使つた。

3. 実験結果および考察

原糸を 66°C の温水中で 6 倍に延伸したもの (No. 0, 長さ l_0) を 205°C の油浴中で自由収縮 (25% 収縮する) させた後 100°C で原長までの延伸回復と 200°C の自由収縮 (20% 収縮する) を 2 回繰返えしたものを No. 1 試料 (Table 2 参照) とする。その一部をとつて二色性

測定用に 2.4 の方法で染色した。この時長さの変化は見られなかった。No. 1 の染色および未染色繊維を同条件で 100°C で $\lambda\%$ 延伸し, 結晶化度, 配向度を測定し, Table 2 に示した。 λ は No. 0 と No. 1 の長さの差すなわち収縮量 20% に対する延伸率%であり, $\lambda=100\%$ で No. 0 の長さ l_0 に回復することになる。

Table 2 から明らかなように No. 0 は 66°C の延伸だ

Fig. 2. Change in f_x , f_0 , f_a and f_D by stretching the shrank PETP filament.

けであるから、高い配向度をもつが結晶化度は低い。これを熱処理、収縮させると No. 1 のように X は増加し、 f_x も多少高くなるが、 f_a は著しく低下している。これは従来知られている結果と一致している^{1,11)}。おそらく 205°C の油浴中の熱処理時に比較的規則性の高い部分は高配向度の結晶を生ずるとともに比較的規則性の低い部分は非晶領域として収縮を起こした結果であろう。

しかるに No. 1 を延伸した時は X はほとんど変わらず、 f_x が僅かに増大するのに f_a は 0.381 より 0.944 と著しい上昇を示している。その様子は Fig. 2 に一層明らかであるが、 f_0 も f_a , f_D も最初上向きに上昇し、 $\lambda=60\sim70\%$ 辺で変曲して飽和型の曲線を書く。 f_x も X もほとんど一定であるから f_0 , f_a , f_D が類似の形をとることは当然である。

多くのポリマーの延伸による f_0 の変化は Kratky の理論曲線かまたは類似の飽和型の曲線を書くことはよく知られている¹⁰⁾が、ここに得られた結果は逆向きで、ゴムの伸長機構を思わせる。結晶性ポリマーの非晶領域が高温でゴム状に挙動することは熱収縮力が温度に比例して増大することが特定の条件の下に見られること¹²⁾などから推察できる。そこで Table 2 の諸量より非晶領域の鎖の延伸率を推定し、 f_a との関係は定量的に検討してみよう。ただし Table 2 の結果は 100°C で延伸した試料を室温に冷却した後の状態を示すものであるが、100°C とガラス転移点の差は大きくはないから、Table 2 の結果から 100°C の延伸直後の状態を推定しても大した誤りはないであろう。すなわち 100°C の状態がそのまま室温で凍結されていると仮定してすすむ。

今単位長の繊維のうちで繊維軸に沿って結晶部分のとり長さは $X \cdot \cos \theta_x$ 、非晶部分のとり長さは $1 - X \cdot \cos \theta_x$ と考えてみる。 $\cos \theta_x$ は $f_x = 1/2 (3 \langle \cos^2 \theta_x \rangle - 1)$ より得られる。Table 3 の (1) 列目は Table 2 の f_x , X より計算した値である。ここで更に繊維のマクロの長さの変化とミクロの鎖の長さの変化とが対応すると仮定すると、各試料の長さ l は l_0 を 1 とすると (2) 列目の値になるから $1 - X \cdot \cos \theta_x$ で (3) 列目の l_a が得られる。(4) 列目は No. 1 の l_a を基準にして他の試料の l_a の伸びている程度を示した値である。

さてゴムの高延伸域の配向関数 f

Table 3. Relation between orientation and stretching degree of the amorphous region of polyester filament

No.	(1) $X \cdot \cos \theta_x$	(2) l_i	(3) l_a	(4) $l_a/0.462$	(5) $0.71 \times (4)$
1	0.338	0.800	0.462	1.000	0.71
2	0.335	0.823	0.488	1.056	0.75
3	0.336	0.852	0.516	1.117	0.79
4	0.335	0.881	0.546	1.182	0.84
5	0.337	0.915	0.578	1.251	0.89
6	0.337	0.937	0.600	1.299	0.92
7	0.337	0.958	0.621	1.344	0.96
8	0.337	0.982	0.645	1.396	0.99
9	0.334	1.000	0.666	1.442	1.00
10	0.334	—	—	—	—

の変化は Treloar¹³⁾ により (7) 式のように計算されている。 r は網目間の鎖の長さ、 nl はそれが完全に伸びた時の長さで、 f^{-1} は逆ランジュバン関数である。Fig. 3

$$f = 1 - \frac{3rnl}{f^{-1}(r/nl)} \quad (7)$$

の曲線はこの式による計算曲線である。

この曲線と実測 f_a との関係をみるために No. 1 の f_a をこの計算曲線上にとると $r/nl=0.71$ の f に等しい。ゆえに No. 1 の非晶領域の鎖は $r/nl=0.71$ の状態に収縮しているとすると No. 2~10 の r/nl は Table 3 の (4) 列目の値に 0.71 をかけて (5) 列目に示したように得られる。そこでこれらの r/nl に対して Table 2 の

Fig. 3. Relation between f_a and the stretching degree of amorphous chain.

f_a をとると Fig. 3 中の点のように理論曲線の近傍に現われてくる。細かくみれば $f_a \sim \lambda$ に変曲点があり、全域にわかり決して一様な機構により配向しているとは考えられず、Fig. 3 にも変曲点が見られる。このような意味で、実測点は(7)を完全に満足してはいえないが、大筋はゴム状に延伸配向していると考えてよいだろう。

次に f_D と f_a とを Table 2 で比べてみると f_D は f_a より小さい。

Fig. 4 は $f_D \sim f_a$ 関係で直線的であるが、 $f_D \rightarrow 0$ で $f_a \rightarrow 0.28$ となり原点を通らない。これから f_D が f_a より小さいのは D° の値が大き過ぎるというのではなく、本研究の条件では分散染料が f_a に関与する非晶領域全体に均等に拡散染着していず、比較的ラテラルオーダーの低い部分にしか染着していないためであると考えられる。これは染色上興味ある現象で、今後の研究を要するところである。

4. 結 論

以上より本実験のように高延伸後に熱処理して結晶化させたポリエステル繊維の結晶領域はかなり安定で、100°C の延伸では変化せず、熱収縮の延伸回復は非晶領域の鎖の延伸により行なわれ、配向度の変化の定量的関係より判断して鎖は略々ゴム状に挙動しているといえる。したがって 200°C の収縮も多分ゴム状に行なわれることが期待される。

最初の高延伸後の 205°C の熱処理では結晶量も結晶配向度も増加する。

本研究をなすに際しテトロン試料を提供された帝人株式会社に対し感謝する。

文 献

- 岡島, 矢尾; 織学誌, 22, 17 (1966)
- P. Daubeny, C. W. Bunn, C. J. Brown; *Proc. Roy. Soc.*, A 226, 531 (1954)
- I. Saunders, A. Keller; *J. Polymer Sci.*, 19, 401 (1956)
G. Farrow, D. Preston; *Brit. J. Appl. Phys.*, 11, 353 (1960)
G. Farrow; *J. Appl. Polymer Sci.*, 3, 365 (1960)
W. O. Statton; *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 803 (1963)
G. Farrow; *Polymer*, 4, 191 (1963)
万木, 栗田, 荻原; 工化, 66, 276 (1963)
- 栗山; 織学誌, 20, 431 (1964)
- D. Patterson, I. M. Ward; *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1516 (1957)

Fig. 4. Relation between f_D and f_a on PETP filament.

- P. G. Schmidt, F. P. Gay; *Angew. Chem.*, 74, 638 (1962)
- 温品, 桜田; 織学誌, 12, 158 (1956)
- G. Farrow, J. Bagley; *Textile Res. J.*, 32, 587 (1962)
- D. V. Gupta; *J. Polymer Sci.*, 61, 107 (1962)
- 岡島, 高分子学会編; 高分子実験学講座, 第4巻 繊維二色性測定法の項
- H. W. Wyckoff; *J. Polymer Sci.*, 62, 83 (1962)
- 淵野, 仲道; 織学誌, 20, 67 (1964)
- L. R. G. Treloar; *The Physics of Rubber Elasticity* (1949)

付 記

本実験試料を 50% アセトン水で洗浄することによる結晶化の有無について。

ポリエチレンテレフタレートのアセトンで処理すると結晶化することはよく知られている¹⁻³⁾。しかしそれは無配向、非晶質の試料に対するアセトンの影響であつて、50% アセトン水の作用、また結晶質の試料に対するアセトンの作用については述べられていない。しかし 50% アセトン水で染色糸の表面付着染料を溶解除去することは普通に行なわれることであり、少くとも実用織

Fig. 1. Effects of 50% acetone aq. treatment upon the crystallinity of the amorphous polyester film.

Fig. 2. Effects of 50% acetone aq. treatment upon the crystallinity of polyester fiber.

維のように延伸，熱処理されて高度に結晶化した試料に対しては 50% アセトン水の影響は極めて僅かであることを推定させ，したがって本実験試料も延伸，熱処理を経て十分結晶化しているので，同様に 50% アセトン水の影響はほとんどないと考えられる。このような推定のほぼ正しいことを示す実験例を付記する。

付図 1 の (a) はテトロンの無延伸，非晶質の皮膜を走査して得られた X 線干渉強度分布曲線であり，(b) はこ

の皮膜を室温の 50% アセトン水に 2 時間浸せきした後の，(c) はアセトンで同様処理した後の走査曲線で，曲線の形を比べる目的で縦軸に任意につづらせて示してある。すでに知られているようにアセトンの影響は明瞭に認められるが，50% アセトン水処理ではほとんど変化がないようである。

付図 2 (a) は無配向，未熱処理糸を 60°C の温水中で 5 倍に延伸後 210°C の油浴中で 1 分間無緊張熱処理した試料を 3% フェノールを含む染浴で染色した糸を回転しつつとった走査曲線であり，(b) はこの糸を 50% アセトン水で室温で 2 時間洗浄，さらに水で洗浄風乾したものの走査曲線でほとんど差を認められない。

この 2 例から考えると 50% アセトン水の結晶化作用は非晶質試料に対してもあるとしても極めて小さいことがわかる。

- 1) W.R. Moore, R.P. Sheldon; *Polymer*, 2, 315 (1961)
- 2) E. Wiesner, *Faserforschung u. Textiltechn.*, 15, 392 (1964)