(昭和42年5月23日受理)

ポリエチレンテレフタレート未延伸原糸の経時的構造変化

帝人株式会社繊維加工研究所 三石 幸夫・黒田 洋次

THE STRUCTURAL CHANGES OF UNDRAWN POLYETHYLENE
THREPHTHALATE FIBERS BY AGEING

By Yukio Mitsuishi and Yōji Kuroda

(Fiber & Textile Research Institute, Teijin Limited

Minohara, Ibaraki City, Ōsaka, Japan)

The aging effect on the fine structure has been investigated of the undrawn PET fiber melt spun by means of differential thermal analysis (DTA), dilatometry, density, birefringence, load-extension and dynamic mechanical measurements.

The results obtained on the aged sample are as follows :

1. An endothermic peak in DTA appears at a lower temperature than T_g , which suggests that a destruction of the fine structure originated by aging is produced at the very temperature.
2. An abrupt extraordinary voluminal expansion in dilatometry is observed in response to the temperature where the endothermic peak in DTA curve appears. [It may be related to the volumeric relaxation which occurs in aging.
3. Necking stress increases with aging time and an yield point appears in a further drawing after the necking. It suggests the formation of stronger intermolecular bonds by aging.
4. A very small increase is observed in density. The results (1), (2) and (3) suggest that this small increase in density is due to the increase in the density of amorphous region but not due to the crystallization.
5. The location of β absorption maximum of mechanical $\tan \delta$ shifts to the side of a lower temperature, which means that the local mode motion of COO groups is made easier by ageing. Birefringence decreases as the ageing time increases.

From these results the effect of aging on the fine structure of PET is considered to be explained as follows :

The volumeric relaxation is produced in an amorphous region, accompanying the increase in the intermolecular bonding energy. On the other hand, the decrease in restraint of a molecular chain accompanied by the volumeric relaxation gives a favorable effect on the local mode motion and shifts the β absorption maximum of $\tan \delta$.

(Received May 23, 1967)

1. 緒 言

合成繊維の製造において紡糸工程で製造された急冷未延伸原糸がその放置条件(環境, 時間)によっていかなる構造変化を起こすかは工業上重要であり, かつ繊維の物性研究上興味ある問題である。

一般にガラス転移温度, T_g 以下では分子は凍結されてその微細構造は変化しないと考えられているが, 例えば熔融紡糸したポリエチレンテレフタレート (以下 PET と略す) 未延伸原糸を T_g 以下の温度に放置しておく

と次第に延伸が困難になり, ついには経時的変化が起こ

り延伸不可能な状態となる。ここでは, この PET を取り上げ, 熔融紡糸した PET 急冷未延伸原糸の経時的構造変化を種々の構造, 物性測定法を用いて検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

$[\eta]_{35^\circ\text{C}}^{\text{OCP}} = 0.65$ PET セミダルチップを熔融紡糸法により室温, 空气中に紡出し急冷未延伸原糸を得た。織度は約 300 d, 36 フィラメントである。

2.2 放置条件

試料のエージングには湿度は島津製恒温恒湿槽と, 硫

酸—水系により厳密にコントロールされたデシケーターを使用した。放置した温湿度は次に示す。

- 1) 5°C—65% RH.
- 2) 25°C—40%, 65%, 90% RH.
- 3) 50°C—65%, 90% RH.
- 4) 80°C—65% RH.

また、放置時間は紡糸直後、1, 2, 4, 8, 22, 48, 120, 48, 120, 240 hr とした。

2.3 実験方法

2.3.1 示差熱分析

島津製作所示差熱分析装置 DT-10 型を使用した。標準物質には α - Al_2O_3 を用い、試料は白金セル中に 100 mg をサンドウィッチに α - Al_2O_3 中に埋没した。昇温速度は 5°C/min, 測定試料の雰囲気は空気、感度は 25 μV で測定した。

2.3.2 比容—温度測定

柴山科学製 KO-100 型ディラトメータを用いて試料量約 5 g, 昇温速度 1°C/min で測定した。

2.3.3 密度

柴山科学製密度勾配管を使用し、 n -ヘプタンと四塩化炭素による密度勾配液を用いて 25°C で測定した。

2.3.4 動力学的測定

東洋測器製直読式 $\tan \delta$ メータ, Vibron DDV-II 型を用い、110 c/s の一定周波数で昇温速度 2°C/min, -120°C ~ -10°C および 20°C ~ 100°C の温度範囲で行なった。

2.3.5 荷重伸長曲線

島津製オートグラフ IM-100 型を用い、試料長 50 mm 引張り速度 200%/min, 標準状態で行なった。

2.3.6 複屈折度

Na 電球による D 線を用い、偏光顕微鏡の光路にベレーコンペンセータを挿入し、トリクレジルホスフェート中で測定した。

3. 結果および考察

3.1 示差熱分析

一般に PET 未延伸原糸の典型的な示差熱分析曲線は急冷した PET ポリマーのそれとほとんど同一であり、70°C 付近にベースラインの吸熱側への変化による T_g , 120°C 付近に結晶化開始による発熱ピーク T_c , 260°C 付近に融解による吸熱ピーク T_m が現われる^{1,2)}ことはよく知られている。

さて経時的構造変化に対しては、このうち特に T_g 付近の挙動が変化してくる。第 1 図に 5°C, 65% RH 中に所定時間放置した試料の示差熱分析曲線の変化を示す。ここでは示差熱分析曲線の時間による形状変化は見られ

Fig. 1. Thermograms of the undrawn PET fibers. Ageing condition, 5°C, 65% RH.

Fig. 2. Thermograms of the undrawn PET fibers. Ageing condition, 25°C, 65% RH.

Fig. 3. Thermograms of the undrawn PET fibers. Ageing condition, 50°C, 65% RH.

ない。次に第2図に 25°C, 65% RH 中に放置した場合の示差熱分析曲線の放置時間による変化を示す。ここで注目すべきことは示差熱分析曲線の T_g 以下の温度において小さな吸熱ピークが発生することである。このピークは最初低温において小さく現われ、放置時間と共に次第に大きくなり、高温側へ移行する。第3図に 50°C, 65% RH 中に放置した場合の示差熱分析曲線の時間的変化を示す。ここでは 25°C, 65% RH 中に放置した試料に発生した吸熱ピークよりもさらに大きな吸熱ピークが、その温度位置もさらに高温に発生し、ついには T_g 領域に入ってきてガラス転移温度も上昇するように見える。この T_g 以下に発生する吸熱ピークは、まさに PET 未延伸原糸が経時的構造変化した結果により現われる一つの現象である。この T_g 以下に発生する吸熱ピークについては種々の見解が提出されている。その一つは無定形ポリスチレンを徐冷した試料について行なわれた示差熱測定での結果を空孔理論に基づいて説明したものである⁹⁾。また PET のチップについて示差熱測定を行ない、

これと類似したピークを観察している報告⁴⁾や、ナイロン6について冷却速度を変えた試料における吸熱ピーク出現の報告⁹⁾もあるが、その原因については考察されていない。われわれは後述の比容-温度曲線の結果も考慮して次のように考えている。すなわち紡糸工程において急冷された PET 無定形未延伸原糸試料を、ある温度、湿度の環境条件に放置する場合、その温度がたとえ T_g 以下の温度であっても比容が真の平衡値へ向けて体積緩和を起こす。その結果その環境条件と放置時間に対応した構造が発生するものと考えられる。従って 25°C, 65% RH 中に放置した試料に発生した吸熱ピークは、25°C, 65% RH 中で発生した構造示差熱測定における温度上昇につれて破壊され、その結果の現われとして吸熱ピークが発生するものと考えられる。同様に 50°C, 65% RH の状態に放置された試料についても、50°C, 65% RH の環境で発生した構造が破壊される温度に吸熱ピークが発生する。これらの構造はいずれも T_g 以下の温度においてのみ安定であり、 T_g 近傍における分子鎖のミクロブラウン運動によって破壊される。第4図に 80°C, 65% RH 中に放置した場合の示差熱分析曲線の時間的変化を示す。ここでは主としてベースラインの変化量が大きく低下する以外にもはや吸熱ピークは現われていない。これは次に述べる比容-温度曲線から考慮して、80°C という温度が PET の T_g 以上の温度であるため 80°C に放置した試料が急冷されて測定に供されると、 T_g 付近の挙動には影響を及ぼさないと解釈される。80°C に長時間放置した場合には結晶核の発生などの影響を考えねばならないが、詳細は後報にゆずりたい。

次に種々の温度、湿度条件で放置した試料の吸熱ピーク温度を放置時間の対数にプロットしたのが第5図である。同一温度においては湿度が増大することにより吸熱ピークの発達が促進され、PET においても水分により構造の発生が促進されることがわかる。

3.2 比容-温度測定

示差熱分析曲線の T_g 付近に発生する吸熱ピークの発生原因をさらに明確にするため、熔融紡糸した PET 1200 デニール未延伸急冷モノフィラメントを試料として、ディラトメータにより比容-温度曲線を測定し、前述の示差熱分析曲線の結果と合わせて考察した。第6図はその比容-温度曲線と、それに対応する示差熱分析曲線を示したものである。細線は 25°C に 10 日間放置した試料であり、太線は 50°C に 10 日間放置した試料の測定結果である。比容はいずれも温度上昇と共に同じ勾配で直線的に増加し、 T_g 以上では直線の勾配は T_g 以下の

Fig. 4. Thermograms of the undrawn PET fibers.
Ageing condition, 80°C, 65% RH.

Fig. 5. Relation between endothermic peak temperature and the logarithmic ageing time of the undrawn PET fibers.

それに比べて約2倍（すなわち膨張率が約2倍）となりその後、結晶化開始領域温度において結晶化により比容は急激に低下する。そこで T_0 付近に注目すると、どちらも示差熱分析曲線において吸熱ピークが発生する温度に対応して、体積の急激な膨張が起こっていることがわかる。いま、紡糸直後の急冷凍結された状態はこの昇温速度においては破線の如くとなり、これはほぼ通常の比容—温度曲線、ならびに示差熱分析曲線である。試料を50°Cに放置すると比容は A→B→C と直線的に上昇

Fig. 6. Relation between thermograms and volume-temperature curves of the undrawn PET fibers.

し、C点より次第に真の平衡値 D' へ向けて体積緩和が起こり、10日間でD点まで比容が減少し、それに対応する自由体積が減少する。これが50°Cに10日間放置したPET未延伸原糸の経時的構造変化の温度—比容曲線上に示される現象である。この試料をディラトメータにより一定速度で昇温すると、紡糸直後の未延伸原糸がセグメントのミクロブラウン運動を開始する温度での自由体積と等しい自由体積でミクロブラウン運動が開始されると考えられ (iso-free-volume の概念⁶⁾)、点線との交点Eでは、この昇温速度のタイムスケールではまだミクロブラウン運動が起こるのに十分な自由体積ではなく、Fに到りミクロブラウン運動が起こるに十分な自由体積に達した時急激に平衡値へ向けて異常膨張し、また示差熱分析曲線においても50°Cで発生した構造を破壊することに対応する

吸熱ピークを示す。25°Cに放置した試料は50°Cに比べて低温であるために、その効果は小さく、吸熱ピークも小さい (B→B') ことが理解される。

上述のように、これらの結果は測定のタイムスケールすなわち昇温速度に依存することはいうまでもなく、従ってこの観点から T_0 付近の挙動に影響を及ぼす因子は急冷凍結する場合に T_0 近傍を通過する冷却速度と、放置による体積緩和の程度であることがわかる。

Fig. 7. Relation between density and the logarithmic ageing time of the undrawn PET fibers.

Fig. 8. Load-extension curves of the undrawn PET fibers. Ageing condition, 25°C, 65% RH.

3.3 密 度

密度の測定結果を放置時間の対数に対してプロットしたのが第7図である。密度は放置時間と共に増加しており、前述の比容—温度測定における体積緩和の結果を支持している。しかし、ここでわかるように密度は変化しても高々 1.350 (g/cm³) の値までで、結晶化度に換算すれば、紡糸直後の 10% よりわずかに 3% 程度上昇する変化しか示していない。また、これらの試料の X 線回折パターンがいずれもアモルファスハローを示すことから、前述の示差熱分析における未延伸原糸の所定状態への放

Fig. 9. Mechanical loss $\tan \delta$ vs. temperature curves of the undrawn PET fibers.

Ageing condition, 25°C, 65% RH.

置による構造の発生、さらに次に述べる荷重伸長曲線における二次的な結合点の発生は結晶化度を大きく変えるようなものではなく、PET 未延伸原糸の無定形領域内に起因するものと考えてよい。

3.4 荷重伸長曲線

第8図に 25°C, 65% RH の状態に放置した試料の荷重伸長曲線の放置時間による変化を示す。紡糸直後の未延伸原糸の荷重伸長曲線は初期降伏応力、ネッキング応力が小さく、ネッキング終了点のはつきりしない。放置時間の経過と共に構造発生により、初期降伏応力、ネッキング応力が増大し、ネッキング終了点が明確に現われ、次第に高ひずみ率側へ移動する。そして、同時に、ネッキング終了後に再び降伏点が発生してくる。以上の結果から経時的構造変化によって次第に変形に要する応力が大になってくることがわかる。しかし、密度の測定、その他の結果からもわかるように、このような放置温度は結晶化が起こる温度ではなく、上記の変化は PET 未延伸原糸の無定形領域に起因した現象と考えるべきである。先に、経時的構造変化することにより体積緩和が起こり、その放置条件に対応した構造が発生することを述べたが、さらに具体的には体積緩和により、自由体積の減少に基づく分子間距離の接近を考えて、分子間力のより強い二次的な結合点が増加してくると考えると、ネッキング延伸中はその一部は破壊されずにネッキング応力の支持点となつて初期降伏応力、ネッキング応力を増大させ、さらにはその結果ネッキング延伸終了後の伸長により破壊されて降伏現象を示すようになると考えられる。この変形に要する応力を大きくさせる二次的な結合点とは、体積緩和により自由体積が減少し粘度が増

大することに対応するものである⁷⁾。

3.5 動力学的性質

第9図に 25°C, 65% RH 状態に放置した試料の 110 c/s における力学的損失 $\tan \delta$ の低温領域における温度変化を示す。一般に PET 未延伸原糸の低温領域における動力学的性質を測定すると、-50°C 付近に動的損失弾性率 E' および $\tan \delta$ のブロードな分散が見られる。これは一般に β 分散⁸⁾と呼ばれるもので、その分散の帰属には従来3種の異なった見解が提出されている。

1) Reddish によって誘電率の測定から、末端基-OH グループの運動によるとの説⁹⁾。

2) Ward らの NMR の実験から、メチレングループの回転障害によるとの説¹⁰⁾。

3) Illers らの torsion pendulum の測定より、-COO-グループの運動に基づくとの説¹¹⁾。

そのうち1)は Kawaguchi¹²⁾ の PET と PE isophthalate との比較により否定的であり、2)については他のポリマーと関連してメチレングループの回転によるものは -120°C 付近に現われており⁸⁾、現在のところ-COO-グループの運動に基づくとの考え方が最も妥当だと思われる。

第9図の測定結果からの $\tan \delta$ 分散ピークの温度位置は放置時間と共に次第に低温側へ移っていることがわかる。この分散ピークの温度位置において PET 未延伸原糸の分子鎖の-COO-グループの回転運動が可能になる領域が最も多いと考えると、経時的構造変化による β 分散ピークの温度位置の低温への移動は-COO-グループの運動が周囲の障害がある程度緩和されることによって容易となり、より低温において運動を開始することによるものと考えられる。

この結果から急冷により未延伸原糸に存在する内部ひずみが、コンディショニングにより緩和され、その結果としてローカルモード的な分子運動が容易になってくることがわかる。

次に室温以上の温度での測定結果を示す。一般に PET 未延伸原糸の室温以上の温度の動力学的性質は 70°C 付近から動的弾性率 E' が急激に低下し、 $\tan \delta$ が急激に上昇する。これは一般に α 分散と呼ばれ、非晶領域のセグメント運動の開始によるものである^{8,10)}。第10図に 25°C, 65% RH 中に放置した試料、第11図に 50°C 65% RH 中に放置した試料について $\tan \delta$ の温度変化を示す。 $\tan \delta$ の急激に変化する温度は 25°C, 65% RH 中に放置した場合ほとんど一定である。しかし 50°C, 65% RH 中に放置した場合放置時間と共に $\tan \delta$ の急激に上昇する温度が高温側へ移動する。これは 50°C, 65% RH 中に放置した試料の示差熱分析曲線に示され

Fig. 10. Mechanical loss $\tan \delta$ vs. temperature curves of the undrawn PET fibers. Ageing condition, 25°C, 65% RH.

Fig. 11. Mechanical loss $\tan \delta$ vs. temperature curves of the undrawn PET fibers. Ageing condition, 50°C, 65% RH.

Fig. 12. Relation between birefringence and the logarithmic ageing time of the undrawn PET fibers.

た T_g 上昇の結果に対応している。また、 $\tan \delta$ の値は放置時間と共に次第に低下し、その傾向は放置温度が高いほど大きい。これは動的弾性率 E' が放置時間によらず、ほとんど一定であることから、動力学的測定に寄与するところの非晶領域の動的損失の低下を意味しており、分子論的解釈によれば、経時的構造変化により非晶領域の内部ひずみが緩和されていることを示している。

3.6 複屈折度

複屈折度の測定結果をそれぞれの温度について放置時間の対数に対してプロットしたのが第 12 図である。放置時間と共に複屈折度は低下し、放置温度が高いほどその低下は大きい。このことは経時的に分子配向が緩和することを示しており、前記の動力学的性質の結果と関連させて考えると、急冷凍された PET 未延伸原糸が所定の状態に放置されることにより無定形領域の内部ひずみが緩和されることがわかる。

4. 総 括

溶融紡糸した PET 急冷未延伸原糸の経時的構造変化を示差熱分析、ディラトメトリー、密度、荷重伸長曲線、動力学的測定、複屈折度等の種々の方法を用いて検討し、次の結果を得た。

1) 示差熱分析では経時的構造変化により、新しい吸熱ピークがガラス転移点以下の温度に発生する。これはその放置条件に対応した構造が発生し、その構造が破壊される温度位置に吸熱ピークが発生するものと考えられる。

2) 比容—温度測定では示差熱分析曲線の吸熱ピーク温度に対応して体積の急激な膨張が起こり、経時的構造

変化により体積緩和が起こっていることがわかる。

3) 荷重伸長曲線は経時的構造変化により、ネッキング応力が増大し、ネッキング延伸終了後に降伏点が発生する。このことは具体的には構造発生により比較的分子間力の強い二次的な結合点の増加を考えて説明できる。

4) 密度はきわめてわずかに増加しないことから、上記の現象はすべて PET 未延伸原糸の無定形領域に起因するものである。

5) 動力学的測定では -50°C 付近に現われる β 分散のピーク温度位置が経時的構造変化により低温側へ移動し、PET 未延伸原糸の分子鎖の $-\text{COO}-$ グループの運動が容易になっていることを示している。また室温以上での測定では、力学的損失 $\tan \delta$ の値が放置時間と共に次第に低下する。さらに複屈折度も減少している。

以上の結果から PET 未延伸原糸の経時的構造変化のメカニズムは次のように考えられる。紡糸工程において急冷凍された未延伸原糸が、ある放置条件でエイジングされた場合、一般に真の平衡値へ向けて体積緩和が起こる。その結果無定形領域においてそのエイジング条件に対応するような内部構造のオーダーが存在し、そのオーダーよりも分子間結合エネルギーの高いオーダーに変化する。また一方では、それに対応するオーダーの緩和により内部ひずみが緩和され、ローカルモード的分子運動がより低温で自由になるオーダーも増加する。

【付記】 本研究の概要は繊維学会昭和 41 年春季研究発表会 (41 年 5 月、於東京) において発表した。

種々の御配慮をいただいた帝人繊維加工研究所標葉二郎所長、土浪平主任研究員に深く感謝する。

文 献

- 1) B. Ke; *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 624 (1962)
- 2) 金網久明, 前田勝啓; 工化, 69, 1784 (1966)
- 3) B. Wunderlich, D. M. Bondily, M. H. Kaplan; *J. Appl. Phys.*, 35, 95 (1964)
- 4) 川瀬裕司, 望月降仁; 第 13 回高分子討論会講演要旨集, p. 734 (1964)
- 5) 吉本敏雄, 宮城新; 熱測定討論会講演要旨集, 9 (1965)
- 6) T. G. Fox, P. J. Flory; *J. Appl. Phys.*, 28, 901 (1957)
- 7) A. K. Doolittle, D. B. Doolittle; *J. Appl. Phys.*, 28, 901 (1957)
- 8) 高柳素夫; 高分子, 10, 298 (1961)
- 9) W. Reddish; *Trans. Faraday Soc.*, 46, 459 (1950)
- 10) I. M. Ward; *Trans. Faraday Soc.*, 56, 648 (1960)
- 11) K. H. Illers, H. Breuer; *J. Colloid Sci.*, 18, 1 (1963)
- 12) T. Kawaguchi; *J. Polymer Sci.*, 32, 417 (1958)