織 維 学 会 誌

(昭和 45 年 5 月 第 26 卷 第 5 号 通巻第 293 号)

一 般 報 文

(昭和 44 年 8 月 25 日 受理)

ポリエチレンテレフタレート繊維に発生する横じまについて

繊維高分子材料研究所 中野 詔彦・岸野 正信
信州大学繊維学部 近田 淳雄

STUDY ON THE TRANSVERSE LINES OF POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE FIBERS

By Nobuhiko Nakano*, Masanobu Kishino* and Atsuo Konda**

*(Research Institute for Polymers and Textiles, 4 Sawatari,
Kanagawa-ku, Yokohama, Japan)

** (Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
Ueda City, Nagano Prefecture, Japan)

The conditions of occurrence of the transverse lines that appear in polyethylene terephthalate fibers as a result of uniform extension, and their transformation by annealing and swelling are studied by optical and electron microscopy. Their fine structures are investigated by small-angle X-ray scattering and stress-strain curves.

The results are as follows :

(1) Draw ratio and load at which the transverse lines first make their appearance depend on drawing temperature and speed. It is concluded that occurrence of these lines is closely related with molecular orientation and these lines first appear at birefringence about 0.17.

(2) The transverse lines appear both outside and inside of the sample. The density of the sample which has the transverse lines increases gradually as the transverse lines become progressively more intense. The transverse lines in this case are not voids.

(3) The transverse lines disappear by annealing and swelling of samples. In swollen samples, however, new transverse lines occur by the longitudinal shrinkage with swelling.

(4) Regardless of the presence of transverse lines, no difference in the fine structure between the samples are found by small angle X-ray scattering.

(5) There is a remarkable change in the stress-strain curves of the samples with the transverse lines. Occurrence of the transverse lines makes clear the secondary yield point of the stress-strain curve of the samples.

(6) It is inferred that these lines derive from the macrouniformity of density or tension caused by uneven draw ratio in the sample highly drawn and orientated. The sources of occurrence of these lines are thought to be the structures with ununiform density that exist originally in undrawn samples or that occur during the drawing.

(Received August 25, 1969)

1. 緒 言

繊維に力を作用させたり、疲労を与えたりするというような種類の条痕が発生する。この条痕は力の作用条件、疲労の与え方あるいは繊維の種類により異なった形態をとり、この形態の相違は、その繊維の構造の相違あるいは破断機構の相違と何らかの関係があるものと考えられる。またこの条痕の実体、発生条件あるいは発生機構を究明することは、繊維の疲労現象、破断機構の解明に対し、手がかりを与えるものと考えられる。延伸により発生する条痕については、Cumberbirch¹⁾らによる、再生セルロース繊維を延伸したときに延伸方向に直角に発生する条痕すなわち横じま (transverse line) についての詳しい報告があるが、その実体はポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維を延伸したときに発生する横じまとは相当異なるようである。また同じ PET 繊維を延伸して発生する横じまでも、その延伸条件により異なる。すなわち、PET 繊維を 30~40°C の水中で延伸すると無数のネッキングとともに横じま状の条痕が発生する²⁾が、これは 60~70°C の温水中で均一延伸したときに発生する横じまとは異なる。またフィルムあるいは高分子固体のクリープの際にもクレーズと呼ばれる条痕が発生するが、これも明らかに PET 繊維を均一延伸したときに発生する横じまとは異なる。しかし、フィルムでも繊維と同じように均一延伸すれば同様の横じまが発生する³⁾。本報では PET 繊維を均一延伸したときに発生する横じまの発生条件、および横じまを光学および電子顕微鏡により観察した結果について報告する。

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of undrawn PET fibers.

2. 実 験

試料としては、78.4 デニール、複屈折度 1.93×10^{-3} の未延伸 PET モノフィラメントを用いた。この試料は、Fig. 1 の X 線広角回折写真に示すように無定形であり、また常温で延伸するとネックが非常に明瞭にあらわれる。この試料を各種延伸速度、延伸温度で水中および空気中で均一延伸し、さらに熱処理、アルカリ処理、膨潤剤で処理して光学および電子顕微鏡で観察した。なお水中で延伸したときに発生する横じまと、空気中で延伸したときの横じまは変化がなかったが、横じまの発生する延伸倍率と延伸温度の関係に 20°C 程度のずれがあった。膨潤剤としては 30% フェノールのアルコール溶液を用いた。アルカリ処理剤としては、30% NaOH 水溶液を用いた。密度測定には、*n*-ヘプタンと四塩化炭素の密度勾配管を用いた。電子顕微鏡による表面観察には、プラスチックカーボン二段レプリカ法のうちのモルディング法を用いた。プラスチックとしては、メチルメタアクリレートを用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 横じまの発生条件

横じまの発生条件を検討するために各種延伸速度、延伸温度における荷重伸長曲線を測定した。Fig. 2 は空気中で延伸した曲線の代表的な例であり、破線で示した部分は横じまが発生していることを示す。また、70°C 1%/sec の曲線はまだ不均一延伸であることを示している。これらの荷重伸長曲線から、横じまの発生する延伸倍

Fig. 2. Relation between extension and load for polyethylene terephthalate fibers. (The occurrence of transverse lines is indicated by broken lines)

Fig. 3. Drawing temperature dependence of the draw ratio at which the transverse lines first make their appearance in polyethylene terephthalate fibers. (tensile speed 1%/sec)

Fig. 4. Drawing temperature dependence of the load at which the transverse lines first make their appearance in polyethylene terephthalate fibers. (tensile speed 1%/sec)

Fig. 5. Tensile speed dependence of the draw ratio at which the transverse lines first make their appearance in polyethylene terephthalate fibers. (wet drawing at 70°C)

率, 延伸荷重の延伸速度および延伸温度依存性を求めると, Fig. 3~Fig. 6 のようになる。ただし, PET 繊維で

Fig. 6. Tensile speed dependence of the load at which the transverse lines first make their appearance in polyethylene terephthalate fibers. (dry drawing at 85°C)

は延伸温度と延伸挙動の関係は複雑であり, 低温ではネッキングをおこし, 高温ではスーパードロオイングの現象さらには結晶化の影響が複雑にからみあって一様な複屈折変化を示さないの, 本報告の延伸温度依存性については, 以上のような現象をおこさないで均一の延伸挙動を示す温度範囲 75~90°C (水中では 60~70°C) での考察にとどめた。図から延伸温度が高くなるほど, 高延伸倍率, 低荷重で横じまが発生し, 延伸速度が大になるほど, 低延伸倍率, 高荷重で横じまが発生する。これらのことから, 横じまの発生は試料の配向度に大きく依存していることが推定される。このことをはっきりさせるために, 延伸倍率と複屈折度との関係を延伸速度, 延伸温度を変化させて検討した結果が Fig. 7 である。これらはいずれも水中で延伸したものであるが, この図からもわかるように, 延伸速度, 延伸温度の異なる試料も, 各

Fig. 7. Relation between extension and birefringence for polyethylene terephthalate fibers. (The occurrence of the transverse lines is indicated by a broken line)

延伸倍率に対する複屈折度は異なるが、横じまの発生する複屈折度(図中の破線部分)は0.17程度で大差なく、このあたりから延伸による複屈折度の増加が少なくなっている。以上の事実から、横じまは分子配向度に大きく依存し、しかもほとんど配向しおわったところ、すなわち延伸のほとんど限界付近で発生していることがわかる。

3.2 横じま発生前後の性質の変化

横じまの実体を究明するために横じまの発生する前後のいろいろな性質の変化を調べた。

Fig. 8 は延伸倍率に対する密度の変化を示す。破線部分から横じまが発生していることを示す。Cumberbirch¹⁾らは、横じまが発生すると密度が急落し、横じまがボイドであることを再生セルロース繊維について示した。さらに PET 繊維でも、Griehl⁴⁾が、ネッキングを伴う不均一延伸で繊維中にボイドが生じ密度の低下する場合があることを示した。しかし、この場合の密度の低下は、横じまが発生したのではなく、光学顕微鏡で観察すると中心部に不透明な空孔があり、延伸条件によりこれが繊維断面全体、あるいは周期的にひろがるのがみられる。また PET フィルムでは、常温でのネックを伴う延伸により横じま状の細管状につながった空孔が発生し、やはり密度が低下することが知られている⁶⁾。しかし、PET 繊維を均一延伸したときに発生する横じまは、これにより、密度の急落は起こっていないし、横じまの発生する前のような密度の急上昇も起こらず、ほとんど平衡な緩やかな上昇を示す。このことは空孔形成がネッキング延伸の場合のみであることを示し、均一延伸による横じまは必ずしもボイドではないことを示す。Fig. 9 は延伸倍率とパルスの伝播速度の関係を示したものである。この図において破線の部分が横じま発生部分である。パルス

Fig. 8. Relation between draw ratio and density for polyethylene terephthalate fibers. (The occurrence of the transverse lines is indicated by a broken line)

Fig. 9. Relation between draw ratio and sonic velocity for polyethylene terephthalate fibers. (wet drawing at 70°C, tensile speed 1%/sec) (The occurrence of the transverse lines is indicated by broken lines)

Fig. 10. Relation between draw ratio and shrinkage for polyethylene terephthalate fibers (wet drawing at 70°C, tensile speed 1%/sec) (The occurrence of the transverse lines is indicated by a broken line)

の伝播速度をさまたげるような特別な構造は発生していないことを示し、パルス伝播速度の面からも横じま発生点から曲線が緩やかになり配向の限界を示す。Fig. 10 は延伸倍率と延伸してから一日経過後の収縮率の関係であるが、やはり横じまが発生するとその前のような収縮率の上昇はなくなり、配向の限界を示している。Fig. 11 は横じま発生前後の荷重伸長曲線を示している。破線であらわした曲線が横じま発生試料の荷重伸長曲線である。横じまが発生する前までは、通常のように延伸倍率の増大に従い荷重伸長曲線はたちあがってくるが、横じ

Fig. 11. Load-elongation curves of polyethylene terephthalate fibers before and after occurrence of transverse lines. (A broken line is after occurrence of transverse lines)

Fig. 12. Meridional diffuse scattering for polyethylene terephthalate fibers that contain the transverse lines.

まが発生すると逆に、曲線の傾斜はやや小さくなり、2次降伏点が明瞭になってくる。この著しい変化は、横じま発生試料の大きな特徴である。すなわち、延伸時にある領域の分子鎖がいちじるしく緊張され、これが延伸後収縮し、変形されやすい領域を形成するため⁶⁾、横じま発生も、この現象と何らかの関係があると思われる。Fig. 12 は横じま発生試料の子午線方向の X 線小角散乱の強度曲線である。もし横じま発生試料に、横じまに対応するような X 線のミクロな規則性のある構造変化が

Fig. 13. X-ray diffraction pattern of drawn ($\times 6.0$) PET fibers.

Fig. 14. X-ray diffraction pattern of drawn ($\times 8.4$) PET fibers that contain the transverse lines.

起こっているならば、屈曲点ないし極大値をもった強度曲線が得られるはずである。もちろん延伸によるミクロな構造変化は起こっているはずであるが、すくなくとも横じまに対応するような延伸方向に対して直角方向の規則的なミクロな変化は X 線小角散乱の強度曲線からは得られず、横じまに対応するような X 線のミクロな構造変化は起こっていないことを示す。すなわち横じまは、もっとマクロな構造変化であると考えられる。Fig. 13

はまだ横じまの発生していない6倍延伸試料の広角X線回折像であり、Fig. 14 は横じまの発生している8.4倍延伸試料の広角X線回折像でいずれもすでに相当の繊維構造を示し、X線的には横じまの発生する相当以前から、すでに配向では限界付近に達していることを示す。

Fig. 15. Photomicrograph of drawn PET fibers that contain transverse lines.

Fig. 16. Electron-micrograph of surface of undrawn PET fibers. ($\longleftrightarrow$ Filament axis)

Fig. 17. Electron-micrograph of surface of drawn PET fibers that contain the transverse lines. ($\longleftrightarrow$ Filament axis)

3.3 光学および電子顕微鏡による観察

Fig. 15 は PET 繊維を 70°C の温水中で 8.8 倍まで延伸したときに発生した横じまの光学顕微鏡写真である。横じまは部分的に発生するのではなく、全体的に発生し、最初はうすく延伸倍率が高くなるにつれて濃くなる。横じまは試料の内部にも表面にも発生し、その幅は発生を始めと終りとは変化がみられない。Fig. 16 は未延伸試料の表面のレプリカの電子顕微鏡写真である。表面はなめらかで何の変化もない。Fig. 17 はこの試料を横じまが発生する 8.8 倍にまで延伸した試料、すなわち Fig. 14 と同じ試料の表面の電子顕微鏡写真である。この横じまの幅は、0.5 μ (ミクロン) から 1.0 μ 程度である。この横じま発生試料を無緊張で、160°C で 30 分間熱処理すると横じまが消滅してしまう。また緊張状態で熱処理した場合は、上の条件では横じまはうすくなるだけであるが、200°C で 1 時間熱処理するとやはり横じまは消滅してしまう。Fig. 18 はその光学顕微鏡写真であるが、このように全く消えてしまったようにみえる。しかしこの試料の表面の電子顕微鏡写真を観察すると、多少横じまはうすくなるようであるが、Fig. 17 とほとんど同じ状態を示す。すなわち、表面の横じまは消えにくいことを示す。この現象は、今後の検討が必要である。また横じま発生試料を、フェノールのアルコール溶液で膨潤させると、Fig. 19 に示すように横じまは消滅し、あらたに膨潤によるたて方向の圧縮により内部に

Fig. 18. Photomicrograph of drawn PET fibers in which the transverse lines disappear by annealing.

Fig. 19. Photomicrograph of drawn PET fibers in which the transverse lines disappear swelling.

横じま状の条痕が発生するが、これは最初の横じまとは関係がないようである。この熱処理による横じまの消滅の機構と、膨潤剤による消滅の機構は今後さらに検討の必要がある。

3.4 アルカリ処理による変化

PET 繊維をアルカリ水溶液で処理すると、表面の加水分解がおこる。ただし、表面が溶けるだけで、残った繊維の強度はほとんど変化しないことが知られている⁷⁾。この表面溶解は、繊維の構造により大きく影響されると思われる。未延伸試料から、横じま発生試料まで、各種延伸倍率の試料を 40°C で 30% NaOH 水溶液に 3 時間浸せし、試料表面の形態変化を電子顕微鏡で観察した。Fig. 20 は未延伸試料を上記アルカリ水溶液で処理したときの表面の電子顕微鏡写真である。2~5 μ 程度の円形の構造が発生している。この構造は試料全体に平均的に発生していると思われる。さらにその内部に 0.2 μ 程度の構造がこれも試料全体に平均的にびっしりと発生しているのが観察される。これは試料中にアルカリ処理によりエッチングが進行しやすい低密度の部分が平均的に存在していることを示し、それが円形の構造となってあらわれたと思われる。Fig. 21 は上記未延伸未処理試料を 4 倍にまで延伸した後にアルカリ処理により表面溶解した試料の表面の電子顕微鏡写真である。この試料自身にはまだ横じまは発生していない。未延伸試料では、円形であったエッチングされやすい低密度の部分が延伸により引き延ばされてだ円形になっているのがわかる。そしてところどころに延伸軸に対して直角に分離線があらわれはじめている。しかし、小さな単位の構造はあまり延伸の影響を受けていないようである。Fig. 22 は横じま発生直前の 7.2 倍にまで延伸した試料をアルカリ処理した同様の電子顕微鏡表面写真である。外面的な

Fig. 20. Electron-micrograph of surface of undrawn PET fibers after alkali-treatments.

Fig. 21. Electron-micrograph of surface of drawn ($\times 4.0$) PET fibers after alkali-treatment. ($\longleftrightarrow$ Filament axis)

Fig. 22. Electron-micrograph of surface of drawn ($\times 7.2$) PET fibers after alkali-treatment. ($\longleftrightarrow$ Filament axis)

観察からは、まだ横じまは発生していないが、内部構造的には、横じまより幅の小さな横じま状のうねが、すでに延伸方向に対して直角にならんでいる部分がほとんどで、それに少々まだ、だ円形の部分がまじっている状態であることがわかる。全体として横じま状に配列しているが、そのうね一本一本はまだ、円形の構造がよこにつらなっているようにみえる。Fig. 23 は横じま発生試料を同様のアルカリ処理をしたときの表面の電子顕微鏡写真である。あきらかに横じまに対応するようなうね状の構造が Fig. 22 よりもさらに激しく発生していることがわかる。このうねの部分が延伸されやすく、アルカリに溶けやすい部分で溝の部分が延伸されにくく、アルカリに溶けにくい部分であると考えられる。Fig. 22 に示されるように、横じまが発生する直前までは延伸されてい

Fig. 23. Electron-micrograph of surface of drawn ($\times 8.8$) PET fibers that contain the transverse lines after alkali-treatment.
($\longleftrightarrow$ Filament axis)

Fig. 24. Electron-micrograph of alkali treated surface of drawn ($\times 8.8$) PET fibers in which the transverse lines disappear by annealing.
($\longleftrightarrow$ Filament axis)

なかったうねの部分の円形の粒子が、Fig. 23 に示されるように横じまが発生するまで延伸されると、この粒子までが延伸されてうねの内部で円形にならなっているのがわかる。Fig. 24 は横じま発生試料を熱処理した後にアルカリ処理した試料の表面の電子顕微鏡写真である。横じまは熱処理により消滅することは前に述べたが、その試料をアルカリ処理で表面溶解すると、やはりその表面形態は、いったんできた延伸軸に対して直角にならんだ横じま状のうねが、熱処理による構造変化により消滅した形態が歴然としている。延伸方向に分離して並んだ粒子が、もとのように平均的にちらばり、未延伸試料のときよりも小さい円形の構造となって試料全

体に発生していることがわかる。

以上の結果から、横じまは未延伸試料に最初から、潜在的に存在するか、あるいは延伸中に発生するマクロな構造、すなわち緊張されやすい領域（アルカリに溶けやすい部分）と緊張されにくい領域（アルカリに溶けにくい部分）とが存在するためにあらわれ、これらの構造が延伸により配向し、配向の限界付近で横じま状に分離するものと考えられる。マクロな緊張されやすい構造として、低分子物などを含む比較的低密度な粒子状の構造のつらなりが考えられる。そしてこの構造は、熱処理、膨潤剤処理などによりかなり均一化され则认为られる。この事実をさらに確かにするためには、横じまの幅、長さや内部構造、円形構造等の関係の詳細な検討が必要である。

4. 結 言

以上を総括すると PET 繊維に発生する横じまについて、次の事がいえる。

(1) 横じまの発生する延伸倍率および荷重は、延伸温度および延伸速度に依存するが、結局は分子配向に密接な関係があり、配向の限界付近、複屈折度 0.17 程度で横じまが発生する。

(2) 横じまは試料の内部にも表面にも発生し、ボイドであるとはいえない。

(3) 横じまは熱処理膨潤剤処理により消滅し、膨潤によるたて方向の圧縮により新たな横じまが発生する。ただし、表面のしわは残る。

(4) 横じまに対応するような、X線的なミクロな構造は認められず、横じまはマクロな構造であると考えられる。

(5) 横じま発生前後の試料の荷重伸長曲線に著しい変化があり、横じまは不均一な内部ひずみの増大と関係のあることを示す。

(6) この横じまの発生原因は、未延伸試料に最初から潜在的に存在するか、あるいは延伸中に発生する緊張されやすい領域すなわちアルカリに溶けやすい部分と緊張されにくい領域すなわちアルカリに溶けにくい部分によるマクロな構造差である。そしてこの構造差は熱処理膨潤剤処理により均一化する。横じまはこの構造差を原因として、これらの領域が延伸により配向し、配向の限界付近で分離して、延伸軸に対して直角に並んだマクロな密度差、あるいは延伸率の差、緊張力の差であると考えられる。

(付記) 本研究を行なうにあたり、ご指導いただいた当所小川研究室長、ならびにX線測定などに、ご指導ご協力いただいた当所栗田主任研究官に深謝いたします。

(本研究は、昭和 43 年度繊維学会秋季研究発表会で発表したものである。)

文 献

- 1) R. J. E. Cumberbirch, J. Dlugosz, J. E. Ford ; *J. Text. Inst.*, 52, T 513 (1966)
 - 2) 中野, 岸野, 近田 ; 繊維と工業, 1, 511 (1968)
 - 3) 岸野, 中野, 近田 ; 織工試研究発表会 参考資料, p. 45 (1968)
 - 4) W. Griehl ; *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 4, 380 (1953)
 - 5) F. H. Müller, E. Haunes ; *Kolloid Z.*, 150, 156 (1957)
 - 6) 近田, 藤野, 我妻 ; 織学誌, 23, 517 (1967)
 - 7) W. Brennetke, H. Richter ; *Melliand Textilber.*, 40, 531 (1959)
-