(昭和 45 年 12 月 14 日 受理)

ポリエチレンテレフタレートとポリプロピレンの 高温での二色性に対する延伸の影響

東京都立大学工学部 中 山 和 郎

EFFECT OF STRETCHING ON DICHROISM OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND POLYPROPYLENE AT HIGH TEMPERATURES

By Kazuo Nakayama

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

Dichroic value of poly (ethylene terephthalate) (PET) and polypropylene (PP) films dyed with C.I. Disperse Yellow 7 was measured at high temperatures in order to investigate the influences of draw ratio and temperature of stretching on the thermal change of the dichroism.

When the break appearing in the plot of D versus temperature was plotted against the D measured at room temperature, a linear relation was observed. This leads us to conclude that the glass transition temperature of PET rises linearly with increase in the degree of amorphous orientation.

As for the PP film the following results were obtained :

- (1) Three transition points were observed above T_g at T_0 (38~50°C), T_1 (74~85°C) and T_3 (108~120°C).
- (2) T_1 and T_3 are nearly constant independently of the value of D , while T_0 drops at first and then rises with increase in D through a minimum value at $D=0.7\sim 0.8$.
- (3) T_1 and T_3 decrease systematically with increase in the content of atactic fraction, hence, tacticity has a great influence on the mobility of PP segment.

(Received December 14, 1970)

1. 緒 言

先に、分散染料で染色したポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの高温での二色性について報告した^{1,2)}。高温で分散染料は一時的にポリマーの分子鎖から離れることがあっても、あまり激しい移動はなく、温度を下げることによって、もとの状態にもどることがわかった。また、測定温度が室温から 200°C の範囲で、80°C 付近のガラス転移点 (T_g) のほかに、120°C 付近にも非晶の転移が観察された。PET の高温時の二色性の測定は、ポリマー鎖の熱運動性や染着している染料分子の状態などに関する知見を得るのに有効な手段の一つであると思われる。

さらに、最近、ポリプロピレン (PP) フィルムの高温の二色性を測定し、報告した³⁾。PP フィルム中の染料分子の状態は PET の場合とはかなり異なると考え、80°C 付近に T_g をもつ PET の場合に比べて、室温以下に

T_g をもつが、かなり結晶質である PP では二色性は温度変化によりどのように変化するか、そして、この場合にも二色性の温度変化からポリマーの転移点が観察できるかどうか検討した。主に、延伸後熱処理した試料について測定した結果、PET の場合に比べて PP では温度の上昇に伴って二色性が著しく低下することがわかった。また、二色性の温度変化はポリマーの分子運動とは無関係ではなく、非晶領域の熱運動を反映していることがわかった。さらに、各温度での染料の固有二色性値を決定し、高温で二色性の低下する原因について考察した。

以上の実験は、主に二色性の温度変化の可逆性などを検討するために、ごく高倍率に延伸した試料についてのみ行なった。ここでは、延伸倍率、延伸温度を変えて、二色性の温度変化に対して、どのように影響するかを調べた。また、PP フィルムについては、アタクチック含有量の異なる試料について二色性の温度変化を調べた。

Table 1. Characteristics of polypropylene films used in this investigation. $\bar{M}_v$ is viscosity-average molecular weight calculated from intrinsic viscosity data in decalin at 135°C by using Kinsinger-Hughes equation⁴⁾. Isotacticity was measured by extraction with boiling *n*-heptane.

	$\bar{M}_v$	Tacticity %
C-1	29.5×10^4	94.9
C-2	30.2	90.0
C-3	28.1	85.2
C-4	28.1	80.4

2. 実験方法

2.1 試料調製

試料として未延伸 PET および PP フィルムを使用した。厚さ約 50 μ の PET フィルム (東レ株式会社製) を, C.I. Disperse Yellow 7 (Y-7) で染色し, 70°C の水中で 2.2~3.8 倍に延伸して, 二色性の温度変化を調べた。また, 100 μ の PET フィルム (帝人株式会社製) を 65°C の水中で 4.6 倍に延伸し, 乾燥後, 200°C で 10 分間収縮 (20.8%) させ, 130°C で Y-7 で染色し, さらにそれを再延伸して試料とした。

PP フィルム (チッソ株式会社製) は厚さ約 110 μ でほとんど等方質であった。この試料フィルムを Y-7 で 120°C, 2 時間染色し, 空気浴中で所定の倍率に延伸した。使用したフィルムの J. B. Kinsinger の式⁵⁾を使った粘度平均分子量と *n*-heptane で抽出して算出したタクトシティーを Table 1 に示す。以下の実験では主に C-1 を使用し, アタクチックフラクションを量をかえてブレンドした C-2, C-3, C-4 も使用した。

2.2 二色性測定法

二色性値, D , はフィルムの延伸方向とそれに直角方向の吸光度, $K_{//}$, $K_{\perp}$ から (1) 式を使って計算した⁶⁾。

$$D = \frac{(K_{//} - K_{\perp})}{(K_{//} + 2K_{\perp})} \quad (1)$$

$K_{//}$, $K_{\perp}$ の高温時の測定は水平加熱セル^{1,2)}を使用するよりも, 正確かつ迅速に行なうために, 加熱媒体を循環する方法⁹⁾により行なった。詳細は既報⁹⁾に述べたが, 紫外可視分光光度計 (日立 EPU-2 A 型) に恒温室をとりつけて, あらかじめ加熱したシリコンオイルをギャボンで循環し, セル室を所定の温度に保った。アスベスト板で保温, 断熱し, さらに外側に水を流して偏光板および光電管が加熱されないように保護した。試料フィルムは金属枠にとりつけて, 測定中は縮まないようにした。リファレンスフィルムは試料フィルムと同じ処理をした

Fig. 1. Change in D of poly (ethylene terephthalate) film with temperature. Specimen was dyed with Disperse Yellow 7 and stretched in water at 70°C. Arabic numerals in figure express the degrees of stretching, v .

染色していないものを用いた。リファレンスフィルムおよび試料フィルムの延伸方向は固定し, 偏光子を回転して, 透過率, $I_{//}/I_{//}^0$, $I_{\perp}/I_{\perp}^0$ を得た。セル室内の雰囲気温度をサーミスター温度計で測定し, 試料の温度とした。

3. 結果および考察

3.1 延伸による PET の T_g の変化

既報^{1,2)}で延伸した PET の二色性の温度変化が 80°C (T_g) と 120°C 付近にあることを報告したが, ほとんどが高延伸倍率のフィルムでの実験であったので, 延伸倍率を広く変えた場合に T_g がどのように変化するかを調べた。染色 PET フィルムを 70°C 水中で 2.2~3.8 倍延伸して乾燥後, 二色性の温度変化を測定した。Fig. 1 にみられるように, 二色性値, D , は室温から 80°C 付近までは少しずつ減少し, T_g からは急激に低下する。3.8 倍延伸試料では 120°C からさらに D 値が低下する。この傾向は既報²⁾に一致するが, 低倍率試料では 80°C からの低下はさらに著しく, 120°C からの D 値の変化のわりあいには小さくなっている。これは D が小さくなったためだろう。

PET の T_g に対する結晶化度の影響については, 粘弾性^{6,7)}, 誘電損失, DSC⁸⁾, ディラトメトリー⁹⁾ などを用いての多くの研究があり, 一般に結晶化度の増加に伴って PET の T_g は上昇し, ある結晶化度で最大温度を示し, さらに結晶化度が増加すると T_g はかえって低下することが報告されている。 T_g に対する延伸, 配向の影

Fig. 2. Plot of glass transition temperature, T_g , vs. D at room temperature (or draw ratio). Data are read from Fig. 1.

響については Thompson⁶⁾ や伊藤¹⁰⁾の報告がある。ここでも、 T_g に対する配向の影響を調べた。Fig. 1 の T_g , すなわち 80°C 付近の屈曲点を二色性の温度変化の測定前の室温での D 値に対してプロットした (Fig. 2)。図からわかるように、 T_g は直線的に変化している。 T_g の温度を延伸倍率に対してプロットしてもやはり、直線的に変化している。この試料の結晶化度を算出すると、2.2 倍で $X_v=0.29$, 3.8 倍で $X_v=0.33$ であり、延伸前の染色処理である程度結晶化するために、延伸倍率によって結晶化度にさほど大きな変化はない。Fig. 2 にみられる T_g の変化には、結晶化度と配向の両方の効果がかさなっていると思われるが、ここではむしろ、結晶化度よりも非晶鎖の配向が D 値の低下開始温度に大きく影響している。すなわち、非晶鎖の緊張が T_g の温度に反映する。一方、120°C の屈曲点の温度は Fig. 1 から明らかのように延伸によってほとんど影響を受けていない。

先に、延伸後に一度 120°C 以上に加熱した PET 試料では二色性の温度変化で 80°C に屈曲がみられず、120°C だけに屈曲がみられた^{1,2)}。そのとき、 T_g が観察されないのは、みかけ上のことで、80°C の転移が 120°C に移ったのではないと結論した。このことは、他の多くの方法^{11,12,13)}で 120°C 付近に転移が観察されることから明らかであるが、次の実験でさらにはっきりさせた。65°C の水中で 4.6 倍延伸した PET フィルムを 200°C で 10 分間収縮 (20.8%) させ、130°C で 90 分間染色した試料 (A) およびそれを沸とう水中で再延伸した試料 (B) について二色性の温度変化を測定した (Fig. 3)。120°C には明らかな屈曲がみられるほか、80°C 付近に不連続なわずかなずれをみいだすことができた。

3.2 PP の二色性に対する延伸温度の影響

120°C で染色した PP フィルムを 130°C で 5 倍、160°C で 4.5 倍延伸し、それらの二色性の温度変化を昇温

Fig. 3. Change in D of dyed PET film with temperature.

- (A) stretched $4.5\times$ in water at 65°C, contracted in oil at 200°C (20.8%) and dyed with Disperse Yellow 7 at 130°C.
- (B) stretched again (45.7%) in boiling water after the treatment (A).

Fig. 4. Change in D of a dyed and stretched polypropylene film with temperature.

- : stretched at 60°C in water, $6\times$
- : stretched at 130°C in air, $5\times$
- ▽: stretched at 160°C in air, $4.5\times$

しながら測定した。また、染色フィルムを 210°C で熱プレス後、-20°C (氷-食塩系) に急冷し、60°C 水中で 6 倍延伸し、その二色性を測定した。これらの結果を Fig. 4 に示した。60°C 延伸試料の室温での二色性は他の試

料と比較して著しく高く、同程度の延伸倍率でも配向度からみると、低温ほど有効な延伸であることがわかる。測定温度の上昇に伴って、二色性値 D の低下することは PET-Disperse Yellow 7 の場合^{1,2)} に似ているが、PP の場合の低下は PET に比べて著しい。

先に、岡島は PP フィルム中の染料の拡散係数 D を測定し、 $\log D - T^{-1}$ のプロットにいくつかの屈曲点 T_1 (60~70°C), T_2 (84~90°C), T_3 (110~115°C) をみいだした¹⁴⁾。このほかに、ディラメトリーの結果、 T_0 (40~44°C) も観察した。これらの結果に対応して、前報³⁾ でも PP の二色性の温度変化にみられる屈曲点を T_0 , T_1 , T_3 と名付けた。本報でも以後、同じ表示を用いることにする。

Fig. 4 にみられるように、 D 値の低下は温度に対していずれも直線的であり、60°C 延伸試料では 50°C (T_0), 82°C (T_1), 111°C (T_3) に屈曲点をもつ。130°C 延伸試料では 45°C (T_0), 83°C (T_1), 111°C (T_3) に、160°C 延伸試料では 50°C (T_0), 110°C (T_3) に屈曲点をもつ。

延伸温度の T_0 , T_1 , T_3 に対する影響ははっきりとは出ておらず、160°C 延伸にかぎり、 T_1 がいないのは、延伸温度によるものか、室温での配向が低く、みかけ上、 T_1 での変化がはっきり見られないのかわからない。60°C 延伸試料の D 値が T_1 付近まであまり変化しない。これは、非晶鎖が高度に配向 (室温で $D=0.935$) しているために、前報³⁾ で考察した、高温時に生じた空孔 (hole) の形が球形から著しくへだたり、ごく細長い形をしており、温度の上昇に伴って、ポリマーと相互作用を失った染料の熱運動をある程度さまたげているものと思われる。 T_1 以上の温度、とくに T_3 から D 値が著しく低下するのは、この試料が 60°C 以上の温度を経験していないことから、空孔の数や体積の増加、そして、その形が球形に近づくことのみならず、非晶鎖の非可逆的な変化、すなわち、配向度低下を伴っているのであろう。

3.3 PP の二色性に対する延伸倍率の影響

延伸温度は 145°C で、延伸倍率をかえた試料フィルムについて二色性の温度変化を測定した (Fig. 5)。5.7 倍延伸試料をのぞいて、40~45°C に T_0 が、そして 108~112°C に T_3 がみられる。最初の昇温では結晶化や配向度低下などのポリマー自体の構造変化が起ることも考えられるので、一度昇温して測定した試料を再び室温より昇温をくり返し、二色性を測定した。結果は Fig. 6 にみられるように、二度目の昇温でも二色性の低下は著しく、いずれの延伸倍率の場合にも、80°C 付近 (T_1) および 118~121°C (T_3) に屈曲点があり、各領域では二色性が温度に対して直線的に減少している。

Fig. 5. Change in D of PP with temperature. Specimens were dyed and stretched at 145°C to various extent.

Fig. 6. Change in D of the samples in Fig. 5 in the second heating process.

転移点、 T_0 , T_1 , T_3 に対する延伸倍率の影響をみるために、Fig. 4~6 にみられる転移温度を表にしたのが、Table 2 である。また、前報³⁾ の Fig. 5, Fig. 6, Fig. 9

Table 2. Transition temperatures read from plot of D vs. temperature.

Temp. of stretching	Degree of stretching ν	Heat treatment	Transition temp.		
			T_0	T_1	T_3
60°C	6.0		50°C	82	111
130	5.0		45	83	111
145	2.4		43		110
	4.2		40		108
	5.7				110
	6.0		42		110
	8.0		45		112
160	4.5		50		110
145	2.4	(156) a)		82	121
	4.2	(147) a)		85	119
	6.0	(146) a)		80	117
	8.0	(148) a)		80	118
130 *	5.0	160		82	114
150 *	4.6	150	38		107
*	5.8	150	43		110
*	6.5	150	45		112
*	8.2	150	44		113
145 *	5.2		38		
		(60) a)		74	
		(100) b)		75	118
		(140) c)		79	120

* Data read from figures in our previous paper⁹⁾.

a) Measurement in the second heating process

b) The third heating process

c) The fourth heating process

Temperature in parenthesis indicates the temperature to which the specimen was subjected in the previous heating process.

にみられる転移温度を併記した。延伸倍率、あるいは延伸温度に対してははっきりとした傾向はみられず、 T_0 は 38~50°C、 T_1 は 74~85°C、 T_3 は 108~120°C の範囲にあり、その平均値は 44°C (T_0)、80°C (T_1)、113°C (T_3) であった。次に、おのおのの転移が配向度に対してどのような傾向にあるかを調べるために、室温で測定した D 値、すなわち非晶鎖の配向度に対して転移温度をプロットした (Fig. 7)。 T_1 、 T_3 はばらついていて配向度の高低に対して何ら特別の傾向はもたない。一方、 T_0 は $D=0.7$ 付近で最低温度、38°C を示し、それより D が小さくても大きくても転移温度は上昇する傾向にある。

Fig. 7. Plot of transition temperatures vs. D at room temperature.

○ : no heat-treatment

● : heat-treated before measurement of dichroism at high temperature.

PP の転移点に関しては多くの文献があるが、報告されている T_0 は試料と測定法によってかなりの相違がある。たとえば、ディライトメトリーにより 35°C¹⁵⁾、粘弾性により α_a の温度が 20°C に観察されている¹⁶⁾。ここでの実験は室温以上で行なっているために、 T_0 に関する知見は得られない。

T_0 の温度域に関して、南、高柳¹⁷⁾ は動的粘弾性の測定で、融液から急冷して得た PP のスメクチック構造が 50°C 付近で一度融けて、ついでモノクリニックに変るとしている。また、PP の単結晶マットの粘弾性測定でも 50°C 付近に E'' の小さなピークを観察している。やはり、急冷した試料で torsion pendulum による測定で 50°C の転移が報告されている¹⁸⁾。 T_0 はこれらの報告されている温度に近く、何らかの関連があると思う。

T_1 の温度域に関しては、先にのべたように昇華拡散の実験で、70、90°C 付近に転移を見出した¹⁴⁾。また、Turley ら¹⁹⁾ は torsion pendulum による実験で 73°C に結晶領域での分子運動に関連した転移を見出している。Wyckoff²⁰⁾ は X 線による詳しい実験からパラクリスタル状態から結晶状態への転移が 70°C から始まるとのべている。

T_3 の温度域に関しては、単結晶マットの実験で 120°C に結晶の分散が報告されている¹⁶⁾。また、高原ら²¹⁾ は 115°C でモノクリニック結晶の膨張係数が変化することを見出した。

二色性の温度変化にみられる屈曲点は非晶領域の転移点をあらわしていると思われるが、以上のべてきた多くの文献にみられるように、 T_0 、 T_1 そして T_3 の温度域

にみられる転移または緩和現象はほとんどが結晶領域に関係したものであった。PET でみられたように、PP で結晶転移が起る温度に、同時に非晶の転移が存在し、必ずしも独立ではないと考えられる。

Table 2 にみられるように、 T_g はいつでも観察されるが、場合によって、 T_0 、 T_1 のいずれかが観察されないことがある。この T_0 、 T_1 の消滅する条件がはっきり

Fig. 8. Change in D of three kinds of PP with temperature. Characteristics of C-2, C-3 and C-4 were listed in Table 1.

Fig. 9. Variation of transition temperatures with tacticity. T_1 and T_3 are read from Fig. 8 (C-2, C-3 and C-4) and from Fig. 5 (C-1, 6x)

しないので、この消滅がみかけ上のものなのか、本質的なものなのかは、いまのところ明確でない。

3.4 タクティシティーの影響

高柳²²⁾はタクティシティーの異なる PP について、動的損失を測定し、タクティシティーが高くなるにつれて、 α_c 吸収の温度位置が高温側へ移動することを認めている。ここでも、Table 1 に記したタクティシティーの異なるフィルム、C-2、C-3、C-4 の二色性の温度変化を測定した。二色性の変化の様子を比較するために室温での非晶領域の配向度が極端に異なっていると困るので、各試料の延伸温度を少し変えて、各試料の室温での二色性値がほぼ等しいものを選んだ。C-2 は 145°C で 5.1 倍、C-3 は 140°C で 5.2 倍、そして C-4 は 130°C で 5.1 倍に延伸した。Fig. 8 から明らかなように、温度の上昇につれて、C-2、C-3、C-4 の順に二色性の低下する割合が大きくなっている。そして、Fig. 5 の 145°C 6 倍延伸フィルムと比較すると、ここでの C-2 のほうが二色性の低下が著しいので、C-1、C-2、C-3、C-4 の順に、すなわちアタクチック成分の多いほど、ポリマーの熱運動性が大きいように思える。また、二色性の温度変化の屈曲点も試料により異なり、C-2 では 75、100°C、C-3 では 62、90°C、そして C-4 では 55°C および 78°C であった。C-1、6 倍延伸試料の 80、117°C をあわせて Fig. 9 にタクティシティーに対してプロットした。タクティシティーの低くなるほど、屈曲点が低温にずれている。これはアタクチック成分の可塑化効果であろう。

4. 総 括

C.I. Disperse Yellow 7 で染色した PET フィルム、PP フィルムを延伸倍率、延伸温度などを変えて延伸した後、二色性の温度変化を測定した。その結果、以下のような結論を得た。

(1) PET の T_g は延伸倍率に敏感で、延伸によってかなり上昇した。一方、PET の 120°C の非晶転移の温度は延伸倍率によらず、ほぼ一定であった。

(2) PP で T_g 以上の温度領域に三つの転移点、 T_0 (38~50°C)、 T_1 (74~85°C)、 T_3 (108~120°C) が観察された。これらは、多くの文献にみられる結晶領域に関連した転移点にはほぼ一致しており、同時に非晶領域にも転移が生じていると思われる。

(3) PP の T_1 、 T_3 は延伸倍率に対しては、はっきりとした傾向はもたないが、 T_0 は非晶鎖の配向に伴い一度低下し、再び上昇する。

(4) アタクチックの量が多くなるほど PP の熱運動性は大きくなり、 T_1 、 T_3 の温度は著しく低下する。PP 中でアタクチック成分は可塑化作用をもつ。

PET フィルムを提供された帝人株式会社ならびに東レ株式会社, PP フィルムを提供されたチッソ株式会社に感謝する。

文 献

- 1) 中山和郎, 岡島三郎, 小林靖二; 織学誌, 24, 425 (1968)
- 2) K. Nakayama, S. Okajima, Y. Kobayashi; *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 659 (1969)
- 3) K. Nakayama, S. Okajima, Y. Kobayashi; *J. Appl. Polym. Sci.*, 投稿
- 4) J. B. Kinsinger, R. E. Hughes; *J. Phys. Chem.*, 63, 2002 (1959)
- 5) S. Okajima, K. Nakayama, K. Kayama, Y. Kato; *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 1069 (1970)
- 6) A. B. Thompson, D. W. Woods; *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1383 (1956)
- 7) T. Kawaguchi; *J. Polym. Sci.*, 32, 417 (1958)
- 8) H. Henkel, E. Wiesner; *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 19, 369 (1968)
- 9) K. H. Hellwege, J. Henning, W. Knappe; *Kolloid Z.* 186, 29 (1962)
- 10) 伊藤栄子, 畠山立子, 小山昭雄, 金網久明, 岡島三郎; 工化, 72, 2318 (1969)
- 11) 藤野清久, 藤本典秀, 江藤国臣; 繊維機械学会誌 14, 291 (1961)
- 12) 土谷敏雄, 山懸恭造; 第 15 回高分子討論会講演要旨集, p. 81
- 13) I. Ito, S. Okajima, F. Shibata; *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 551 (1970)
- 14) S. Okajima, N. Sato, M. Tasaka; *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 1563 (1970)
- 15) G. Natta, E. Donuss, G. Moraglio; *J. Polym. Sci.*, 22, 119 (1957)
- 16) S. Minami, M. Takayanagi; *R. P. P. P. J.*, 7, 241 (1964)
- 17) S. Minami, M. Takayanagi; *R. P. P. P. J.*, 7, 257 (1964)
- 18) E. Passaglia, G. M. Martin; *J. Res. N. B. S.* 68A, 519 (1964)
- 19) S. G. Turley, H. Keskkula; *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 83 (1962)
- 20) H. W. Wyckoff; *J. Polym. Sci.*, 62, 83 (1962)
- 21) 高原弘和, 河合弘迪, 山田哲三; 織学誌, 24, 219 (1968)
- 22) 高柳素夫, 帆足興次; 材料試験, 11, 319 (1962)

たゆまぬ開発
ミヨシ油脂の……..
繊維加工助剤

高度の技術

スパミン

羊毛洗淨

ソロン

合織仕上

プレックス

浸透精練

ソトオイル

糊付編成

ミヨシ油脂

東京都葛飾区堀切4-66-1 電話(603)1111(大代表) 神戸工場・関西支店・名古屋営業所・九州出張所