荷重等の最適化を行い、かつ毛羽発生的手段に習熟すれば標準化した相対値によりビル脱落の傾向を十分評価しうる。

文 献

- 1) 鈴木, 近藤; 繊維製品消費科学会年会研究発表要旨, p. 30 (1971)
- 2) 藤井; 織学誌, **30**, P-34 (1974)
- 3) 青谷; 織学誌 **31**, T-475 (1975)
- 4) R. H. Brand; *Text. Res. J.*, **37**, 467 (1967)
- 5) 例えば特公昭, 39-26142, 44-12167, 44-21173
- 6) 繊維機械学会編; 「基礎繊維工学(1)」, p. 150 (1967)
- 7) D. Gintis, E. H. Mead; *Text. Res. J.*, **29**, 7 (1959)
- 8) 特公昭, 44-26974, 47-8189

(昭和49年10月30日受理)

延伸ポリエチレンテレフタレート・フィルムの 熱収縮による結晶相の形態変化

群馬大学工学部 大矢安久・山本雄三
齊藤安史・木下茂武

MORPHOLOGICAL CHANGES OF CRYSTALLINE TEXTURE CAUSED BY THERMAL CONTRACTION OF ORIENTED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILMS

By Yasuhisa Ohya, Yuzo Yamamoto, Yasushi Saito and Shigetake Kinoshita

(Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu-City, Japan)

A study was made of the morphological changes of the crystalline texture that occur when poly(ethylene terephthalate) films were stretched and thermally relaxed. X-ray diffraction, optical microscopy, electron microscopy and ethylamine-etching experiments were employed.

The micrographs of etching patterns (photo. 6) for various stretched films, indicate that a cellular structure of size in 10 micron order is composed of the smaller aggregates with a tendency to elongate parallel to the draw direction. The X-ray data (fig. 1, 2) show that the elongated aggregates may have some regions made from 25–50 Å straight-chain crystals.

From patterns of low angle X-ray scattering (fig. 3, 4) and electron micrograph (photo. 7) for the annealed films, however, it is evident that an extended cellular or banded structure, accompanied with the appearance of the striations perpendicular to the draw direction, consists of row alignment of the ball-like aggregates. Based on the wide and low angle X-ray data, it is suggested that the laminar structures (100 Å) of folded-chain crystals (35–55 Å) are oriented in the domains of aggregate upon heat treatment with the thermal contractions.

(Received October 30, 1974)

1. 緒 言

延伸されて配向した合成高分子の繊維やフィルムは、熱処理によって収縮をおこす。ポリエチレンテレフタレート (PET) では、延伸比が2倍と3倍との間で微細構造が変化し^{1)~3)}、その熱収縮に関しては、3倍以上の延伸試料で処理温度、処理時間などの効果がおもに研究されており^{4)~7)}、それ以下の低延伸試料の報告は比較的少

ないようである^{8)~10)}。

これらの結果から、PETの熱収縮は、室温で延伸状態で凍結されている非晶域の分子鎖がガラス転移温度以上でセグメントのミクロブラウン運動が活発化して、収縮状態に緩和する過程である⁹⁾といえる。さらに高延伸試料のばあいには、フェニレン基を含む分子鎖が動きうる130℃以上の温度域で、分子鎖のfold back機構も関与している⁸⁾。したがって熱収縮にさいして、延伸PET

では非晶域の分子鎖の緩和に応じて、結晶サイズが増大する⁹⁾。

本報では、PETフィルムの熱収縮を結晶相の挙動から観察して、延伸比の相違が、同一の熱処理温度における形態変化にどのように影響するかを検討した。そして、PETの微細組織には10Å程度のunit cell¹¹⁾、100Å程度のcrystallite¹⁰⁾、2,000~10,000Åのplatet¹¹⁾、また非晶域には75~100Åのnodules¹⁰⁾、200~500Åのsuper nodules¹⁰⁾、¹⁴⁾などの構造が考えられているので、実験では形態変化におけるそれらの寄与をできるだけ明らかにすることに留意した。なお観察の便宜上から試料には軽度のエチルアミン処理¹⁰⁾をほどこしたが、PETの微細構造に対する加アミン分解の効果については別にその詳細を報告する¹⁰⁾。

2. 試料と実験方法

2.1 試料の作製

非晶性フィルムを延伸し、それを熱収縮させたものをX線測定、顕微鏡観察などの試料とした。それらの作製方法と供試試料の記号は次のとおりである。

(1) 非晶性フィルム (試料A)

市販のPETフィルム (帝人製) をシリコンオイルを塗布したフェロ板上270℃のエアバス中で数分間融解したものを0℃の氷水中で急冷した。これによりほぼ完全な非晶性フィルムがえられた。

(2) 延伸試料 (試料S)

試料Aを幅8mmの短冊型として、2mm間隔の線を引き $T_d=90^\circ\text{C}$ のポリエチレングライコール (PEG) オイルバス中に5分間放置後均一延伸し、延伸機に固定したまま氷水中で急冷した。試料をとり外して水洗、乾燥後目盛間隔から延伸比 λ を定めた。ここで延伸前後の長さを l_0 、 l_1 として $\lambda=l_1/l_0$ である。

(3) 熱収縮試料 (試料SO)

試料Sをフェロ板にのせて $T_d=170^\circ\text{C}$ に保ったエアバス中で試料端を自由に熱処理を行った。処理時間は30分として直ちに氷水中で急冷した。熱収縮の大きさを収縮率 (SH) と変形回復率 (R) とで示す。ただし熱処理前後の延伸方向の長さを l_1 、 l_2 として

$$SH(\%) = (l_1 - l_2) / l_1 \times 100$$

$$R(\%) = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0) \times 100$$

である。

(4) 再延伸試料 (試料SR)

試料SOを延伸機にとりつけ、 $T_d'=120^\circ\text{C}$ に保ったPEGオイルバス中で、5分間放置後その試料がさきに熱収縮した大きさ $(l_1 - l_2)$ だけ再延伸し、氷水中で急冷した。

(5) エチルアルミン処理試料 (試料SA, AS)

検鏡用として、上記各試料を三角フラスコ内のモノエチルアミン (70%) 水溶液に入れて加アミン分解処理を行った。処理時間は変化が認められる程度とし、試料A, Sでは1時間、試料SO, SRは約10時間である。分解後に水およびメタノール洗浄して真空乾燥した。

試料SOをアミン処理したものを記号SA、試料Sをアミン処理して熱収縮させたものを記号ASとする。

2.2 実験方法

数10ミクロン程度の微細組織を偏光顕微鏡で、数ミクロン以下を電子顕微鏡によってアミン処理試料の表面について観察した。また数百オングストローム以下のオーダーについてX線回折を用いた。

(1) 表面形態の観察

アミン処理した試料の表面をライツ偏光顕微鏡を用いて、クロス・ニコルに対して試料を 45° において観測した。倍率は100倍とした。電顕写真撮影は酢酸セルロース膜で試料表面のレプリカととり、一段目にクロム蒸着し、二段目を炭素膜として検鏡用試料とした。観察は日本電子製JEM-7型 (80kV) を用いた。

(2) X線小角散乱による長周期の測定

理学電機製ローター・フレックス (Cu-K α , Niフィルター) を使用し、出力45kV, 70mAで写真法で測定した。第1スリット0.5mm ϕ , 第2スリット0.2mm ϕ , カメラ半径300mm, 露出時間3時間である。長周期 L は回折写真についてブラック式から計算した。

(3) X線広角散乱による微結晶サイズと配向度の測定

ローター・フレックスを用い出力40kV, 70mAとして、ダイバージェンス・スリット0.5mm ϕ , レシービング・スリット1 $\times$ 1mm², 時定数2秒で走査した。 $(\bar{1}05)$ 面の法線はC軸に近く、他面の反射の影響が少ないので、結晶の配向度、サイズの測定に、この面の反射を用いた。

配向度は $(\bar{1}05)$ 回折ピークの積分幅よりDumbletonの方法¹⁷⁾で算出した。積分幅を求めるのに $2\theta=36^\circ$ と 50° とで直線をひき、バックグラウンドの補正をした。また $(\bar{1}05)$ 反射の方位角方向をカウントするとき (024) 反射がわずかにかぶるので、高度に配向した試料を用いて $(\bar{1}05)$ と (024) ピークの面積比を求め、配向度の小さい試料でもこの比は変わらないとして $(\bar{1}05)$ と (024) との強度を分離した。

延伸方向の微結晶の大きさ D を $(\bar{1}05)$ 反射の広がりからSherrerの式を用いて算出した。すなわち $\beta = K\lambda / D \cos \theta$ で、 K はSherrerの定数として0.95を採用し、 β は $\beta^2 = B^2 + b^2$ としてWarren補正を行った。 B は実測半価幅、装置による幅 b はシリコンを用いて 1.15° とした。

なお through, edge, end の各方向の回折写真でみるかぎり 4 倍延伸まで延伸試料も熱処理試料も面配向していないことが確かめられた。

3. 実験結果と考察

3.1 結晶サイズの変化

($\bar{1}05$) 反射から求めた結晶サイズ D は試料の延伸比, 自由熱処理, エチルアミン処理などによって図 1 のように変化する。

延伸試料 S における延伸比 λ に対する D の変化は, λ が 2.5 倍付近から急激に増大し, 3.5 倍以上ではほぼ一定値になっている。われわれの場合, 延伸温度は $T_d = 90^\circ\text{C}$ であるが, この結果は Bell ら⁹⁾ の $T_d = 80^\circ\text{C}$ のものと傾向がよく一致している。PET の結晶開始温度はほぼこの温度域といわれ, 延伸につれて結晶化度も増加するが, λ に対するその変化は結晶サイズ D ほど急激ではない^{1), 17)}。またこれらの延伸試料では X 線小角回折像も現われない。はじめ乱雑に存在する小結晶粒が 2.5 倍延伸以上で引き伸され 3.5 倍以上では細長い結晶粒が連結した束状組織となるのであろう。Bell らは, 赤外吸収スペクトルから解釈してこの伸びた結晶を straight-chain crystal とよんでいる⁹⁾。

熱収縮させた試料 SO では, D と λ との関係は, 延伸試料 S の λ 依存性をそのまま増大させた結晶サイズになっている。自由熱処理における結晶長の増加は延伸倍率よりも熱処理温度 T_c によるものと考えられる。後に示すように, 170°C 熱処理で現われる長周期の大きさも, 延伸倍率にはさほど依存していない。PET では $T_c = 160$

$^\circ\text{C}$ で到達結晶化度が 50% をこえ, $160^\circ\sim 180^\circ\text{C}$ で fold-ing 状の結晶成長が行われ, $180^\circ\sim 200^\circ\text{C}$ 以上では部分融解が伴うとされている⁷⁾。われわれの $T_c = 170^\circ\text{C}$, 30 分の自由熱処理においては, 非晶域の分子鎖の緩和の仕方は, 低延伸物ではランダム・コイル状に, 高延伸物では fold back するという違いがあっても⁸⁾, 緩和した非晶域に核のできるものは少なくなり, また非晶域では赤外スペクトルからみて Bell らがいうような大きい fold-ed chain crystal が成長する⁸⁾ものと考えられる。

つぎに, エチルアミン処理後に熱収縮させた試料 AS は, 2.5 倍以下の低延伸物では直接熱処理した試料 SO に比べて結晶長が大きく増加し, 3 倍以上の高延伸物では増加は減少し未処理試料 S より僅かに増す程度である。このことは低延伸物ではアミン処理で非晶域の分子鎖が切断され¹⁸⁾, 比較的大きな残存結晶の成長が熱処理で促進され, 高延伸物ではすでにある束状晶が分解されて⁹⁾熱処理時に試料 SO ほど結晶成長がおこらないことを示す。

また熱収縮後にアミン処理した試料 SA では, その結晶長 D と試料 SO と較べると, 熱処理でいったん増大した結晶長がアミン処理によって, 高延伸物を除いてほぼ未処理試料 S の大きさまで減少している。アミンによる非晶域の溶出に加えて結晶界面の分解がより小さな結晶から順次進むものと考えられる¹⁸⁾。

3.2 結晶配向の変化

延伸比 λ を異にした試料を各種の処理をして, それらの ($\bar{1}05$) 配向を λ に対して図示すると, 試料 S の傾向を維持して, 図 2 に示すように, いずれも λ が 2~3 倍のあいだで急激に増大している。ただし $\lambda = 1.5$ で配向度が 55% と比較的大きな値を示すのは, 非晶性散乱ピークのかぶりが大きいためであって, やや信頼性に乏しい。また試料 SA を除いて $\lambda = 3.2$ 付近で配向度が極大となり, λ がそれ以上では幾分低下する。

試料 S の延伸による結晶配向は, 非晶配向ともほぼ一致して^{1), 2), 17)}, λ と共に増大する。赤外スペクトルでも分子鎖の trans 量が増し gauche 量が減り, fold 量と trans 量の比率は $\lambda = 2.5$ と 3.0 との間で急減する⁹⁾ことからみて, 延伸に伴って束状晶が配向するものと考えられる。 λ が十分大きくなって結晶配向がやや低下するのは, 試料が延伸破壊域に達して伸長鎖の切断や Slip による配向緩和が生じるためであろう。

熱処理試料 SO は $\lambda = 2.5$ 以上で試料 S よりも結晶配向がややよくなっている。熱処理では分子鎖の fold 量と trans 量との比率が増大し⁹⁾, 非晶鎖の緩和で試料が収縮しても⁸⁾, 生成した fold 晶の ($\bar{1}05$) 結晶配向はやはり延伸方向に揃っていて, $T_c = 170^\circ\text{C}$ における Dumbleton

Fig. 1 Variation of the crystal size, ($\bar{1}05$) half value width with draw ratio and treatments. —○— unannealed (S), —●— annealed free (SO), —△— annealed after degradation (AS), —▲— degradation after annealed (SA).

Fig. 2 Variation of the (105) orientation factor with draw ratio and treatments.

—○— unannealed (S), —●— annealed free (SO),
—△— annealed after degradation (AS), —▲— degradation after annealed (SA).

ら¹⁸⁾の結果もこれとほぼ同様である。

さらに試料SOをアミン処理した試料SAでは、熱処理で増大した結晶配向が低下し高延伸物の外は延伸未熱処理のものよりも減少する。これに較べて、はじめアミン処理してから熱処理した試料ASは、試料SOよりも低延伸物では結晶配向がよくなっている。これらは前項の結晶サイズの変化と同傾向で、アミンの分解作用に帰因する。

3.3 長周期、超長周期の変化

延伸試料Sでは小角X線回折像に長周期は現われないが、それを熱処理した試料SO（写真1(a)～(d)）とさらにアミン処理した試料SA（写真2(a)～(d)）では長周期 L が測定され、各試料とも延伸比 λ に対して図3のように僅かに増加する。従来の報告でも長周期は、熱処理温度によって増大して強度も強くなる^{8), 18)}が延伸比にはさほど依存しない¹⁰⁾。また長時間のアミン処理では小角像はdiffuseなものになるといわれているが¹⁹⁾、本報の程度の処理では、強度が幾分強められつつも周期構造は保持されている。

熱処理ではじめて出現する周期構造は fold crystal からなる延伸方向に垂直なラメラ構造と考えられる。その収縮試料を再延伸すると試料SRでは、ラメラの長周期 L が急激に増加する（写真3(a)～(d)）。これはラメラ間の非晶域が延ばされたための増加とみられるが¹⁷⁾、

最初の延伸比2.2, 2.7, 4.1倍試料について $K = (\text{長周期の増加比}) / (\text{試料の再延伸比})$ と比較すると、図3に示すように、それぞれ0.93, 0.85, 0.81となり、最初の延伸比 λ の大きな試料ほど、したがって再延伸比の小さい試料ほど、 K の値が減少している。おそらく高延伸物ほどより多くの欠陥が含まれていて、再延伸によってラメラ間の非晶域には十分な歪みが生じないからであろう。

これらの小角回折像には、写真1, 2などでみられるように、ビーム・ストッパー付近に散漫散乱が現われている。この散乱の原因については、ポイド、ラメラ境界、マイクロクラックの存在などが考えられるが、延伸PETではHeffelfingerら¹¹⁾によってフィルム面に平行な

Photo. 1 Low-angle X-ray patterns of annealed PET films.

Photo. 2 Low-angle X-ray patterns of PET films degraded after annealing.

Photo. 3 Low-angle X-ray patterns of redrawn PET films.

Fig. 3 Variation of the long period spacing with draw ratio and treatments.

—○—annealed free (SO), —▲—degradation after annealed (SA), —×—re-drawn (SR).

platelet 型の領域による電子密度差であろうとされている。われわれの場合は、スパイク状の中心散漫散乱はみられず、子午線方向に伸びた楕円状であるから、電子密度差をもつ領域は延伸方向に垂直な径に相当する超長周期が平行方向の超長周期より大きなボール状をしていると推定される。また thru と edge では殆んど差がないことから、このボール状領域は延伸軸に対してはほぼ対称と考えられる。

超長周期を定量的に比較することには無理があるが、試みに小角写真の散漫散乱強度の赤道方向、子午線方向の広がり写真を写真について測定して延伸方向に垂直、平行

Fig. 4 Variation of the size of domains that produce center diffuse scattering.

—●—annealed free (SO), —▲—degradation after annealed (SA), // parallel to the draw direction, ⊥ perpendicular to the draw direction.

のそれぞれの超長周期の大きさとして、これらの値を図4に示した。試料SOと試料SAと比較すると、アミン処理によって延伸方向はほとんど変化なく、垂直方向では減少して、ボール状領域は球形に近づく。各試料ともはじめの延伸比λの影響は認められないが、ボール状領域のアミンによる分解は延伸方向に垂直な方向から起こるものと考えられる。

なお、写真3の再延伸試料の楕円状散乱は赤道方向に拡大して、写真1, 2のそれと長短軸の大きさが逆になっている。このことから再延伸によってボール状領域が延伸方向に細長く変形することがわかる。

3.4 自由熱処理による収縮率の変化

延伸比λの異なる試料を自由熱処理した時の収縮率(SH)と変形回復率(R)とのλによる相違を図5に示した。λ=2以下の低延伸物ではR=100%に近く、λ=3以上の高延伸物ではR=10%程度である。λがその中間の延伸物ではRの値は急激に減少し、λ=2付近でSHが約40%の極大値を示す。延伸PETの収縮率に関するこのような傾向は温水中T_c=90℃における栗山ら⁷⁾の極大SHが15%の結果と同様である。

われわれの場合は、T_c=170℃空气中30分の熱処理であるが、延伸比λの増すにつれて変形回復率Rが図5のようにλ=2付近から減少する傾向と、図1, 2において試料SOの結晶サイズと結晶配向とが増加する傾向とが、よく対応している。低延伸物では、それ以下の温度で非晶域の分子鎖が緩和して、このとき延伸比に応じた大きさの収縮がおこり^{8,9)}、その後にはサイズも配向度も

Fig. 5 Variation of the shrinkage (○) and recovery (×) percentage with draw ratio for the annealed free samples.

比較的小さな fold 晶が形成される。高延伸物では、延伸によって発生した束状組織を貫通している分子鎖が熱処理によって fold back して^{8), 9)}、サイズも配向度も大きな結晶を成長させ、併せて非晶分子鎖も緩和して長周期が現われるような収縮をするが、寸法の recovery は単調に減少する。また中間延伸物では、岡島ら^{4), 8)}によると熱処理温度が高いほど収縮率が減少するという異常性がみられ、その原因として結晶化による自発伸長を示唆している。延伸比が大きいほどこの種の結晶化は促進され、やはり recovery を少くする。われわれの場合、 $\lambda=2$ 以上で変形回復率が減少し、 $\lambda=2$ 付近に収縮率の極大が現われることは、このように延伸比の増大とともに熱処理による結晶化および固定効果が recovery を小さくしていることの結果と考えられる。

3.5 表面形態の変化

延伸試料、熱収縮試料をそのまま光学顕微鏡でみても、表面は平滑で特別な構造は観察されない。これらにアミン処理すると、写真 4(a)~(e) に示すような、試料ごとの特徴あるエッチング・パターンが現われる。このパターンは、PET の加アミン分野の際に、表面の凍結応力が解放された亀裂に因ると思われるが、その詳細については別報¹⁰⁾にゆずる。

延伸試料では、 $\lambda=2\sim3$ 程度までアミン処理時間 30 分で幅が約 80μ の延伸方向に平行に走る裂け目が現われ、1 時間処理で写真 4(a) のように裂け目の間がそれに垂直に不規則な割れを生じる。 $\lambda=4$ 以上では、30 分以前から幅 80μ の縞の内部が垂直に間隔 40μ くらいの cell 状に割れ、1 時間処理で写真 4(b) で見られるような横縞模様となる。

Photo. 4 Micrographs of various stretched PET films.

Photo. 5 Micrographs of amorphous (Sample A) and crystalline (Sample C) PET films.

収縮試料は、 $\lambda=2\sim3$ の低延伸物では、5 時間処理で延伸方向に垂直に長軸をもった楕円状の細かいひび割れがおこり、8 時間で写真 4(c) のような波うった横縞が現われる。 $\lambda=4$ 以上の高延伸物では 5 時間で延伸方向にクロスした交錯模様が出て、10 時間で写真 4(d) のように延伸方向に向いた $20\mu \times 40\mu$ 程度の微小な cell に分裂する。

再延伸試料は約 10 時間処理で写真 4(e) のような延伸方向に伸びた下地のなかに $80\sim100\mu$ の大きな cell が浮んでいるパターンとなる。

なお、未延伸の非晶試料 A を 30 分アミン処理したものは写真 5(a) のようにランダムな亀裂が入り、6 時間程度で粉末状になってしまう。また試料 A を 170°C で 30 分熱処理した結晶未配向試料 C では 20 時間アミン処理して

0 10 μ X 3800

(a) $\lambda = 2$

(c) $\lambda = 4$

M.D.

0 10 μ

X 1700

(b) $\lambda = 3$

Photo. 6 Electron micrograph of drawn PET film.

写真5(b)に示したような直径が数10 μ のらせん状に凹んだエッチング・パターンが現われ、100時間処理でも凹みが深くなる程度でほとんど変わらない。

これらの顕微鏡観察では、各試料に共通して数10ミクロンのcell状組織がみられる。cellの大きさは、アミン濃度、処理時間、試料の寸法などに関係するが、cellの形とエッチング・パターンの全体像はそれぞれの試料履歴に固有なものである。PETのアミン分解は、非晶域の分子鎖の切断についで結晶界面の溶解が起こり、時間が経てば溶出分子の再結晶、結晶片の離抜などが伴うとされている¹⁰⁾。われわれの場合は軽度の処理であるから、前者の作用が主となって試料履歴に対応した表面亀裂が発生する。

延伸試料Sの未延伸物(A)はランダムに割れる。その低延伸物は延伸方向に沿って縞状の欠陥が走り、縞内は不規則にcell化する。高延伸物では縞の内部も伸されてブロック化して垂直方向にそろったcellを形成する。熱処理収縮試料SOは、未延伸物(C)の場合結晶ラメラのらせん状の発達ないし球晶模様がcell単位となっているが、低延伸物ではそれらが微細粒に分割して垂直方向に連結している。高延伸物では全般に組織が緻密で割れ

Photo. 7 Electron micrograph of annealed PET film.

目は細かく cell は密着している。試料 SO は試料 S に比べて表面が荒れて粗であり、fold 晶の発達を思わせるが、高延伸物では結晶粒を貫通する分子鎖の fold back が関与して組織が密となっているのであろう。

3.6 電子顕微鏡によるエッチング表面の観察

この場合も、アミンによるエッチングで表面観察像はシャープとなり、試料履歴の特徴が見やすくなる。まず延伸による変化として試料 S の $\lambda=2, 3, 4$ 倍延伸のも

のを写真 6 (a)~(c) に示した。いずれも光学顕微鏡写真と同じく数 10 μ の cell が認められ、 λ が大きいほど長方形となっている。cell の境界から内部に向かって、間隔が数 μ のブリーツ状のひだが形成されている。 $\lambda=2$ では、ひだは延伸方向に垂直に圧縮され、 $\lambda=4$ では山形のひだが延伸方向に平行に揃っている。そしてひだに平行に厚さ 100 Å 程度の細かいラメラ界面らしきものが見えており、束状晶がアミンでエッチングされて生じた

ものと思われる。また cell の中心部を写真で拡大してみると、大きい数 $100\text{\AA}$ の粒状組織らしきものが存在しているように見える。そして cell の中央付近は、cell の周縁部に較べて凹んでおり、別に分散染料で染めると中央部が濃く染まるのが観測され、そこは非晶に近い領域と考えられる。

われわれの電子顕微鏡観察は倍率が小さくて、またレプリカでもあるので、分子論などを論ずるのは危険であるが²⁰⁾、これらの粒状物は、Geil ら^{12), 13)} の指摘しているような super nodule structure の痕跡が見られると解釈することもできよう。

つぎに熱収縮試料 SO の延伸比 $\lambda=2, 3, 4$ による形態変化を写真 7 (a)~(c) に示した。未熱処理試料 S にくらべて表面は一層ざらついたものとなり、fold 晶が増加した結果と考えられる。 $\lambda=2$ 、 $\lambda=3$ では延伸方向に幅 6μ の条痕が伸びている。この条痕がいくつか横に集って写真 4 (c) のような延伸方向の間隔が 40μ の横波模様となる。幅 6μ の条痕の内部にみられる結晶は $\lambda=2$ よりも $\lambda=3$ のほうが大きく発達していて相互の配列も揃っている。 $\lambda=4$ のものでは延伸方向に沿った条痕は減少して、

それと垂直に割れた幅 15μ くらいの横長の cell が出来ている。cell 内部の結晶は大きくて緻密で壁面に似た状態である。写真 7 (d) は 7 (a) を拡大したものである。小角回折像の超長周期に対応した $1,000\text{\AA}$ 前後のボール状構造らしきものがみえるが、レプリカ観察のため断定はできない。

さいごに写真 8 に示した $\lambda=3$ の再延伸試料では幅 6μ の条痕は幾分狭くなり、長さ方向に沿って条痕内のラメラ晶が部分的に崩れており、条痕も分離してスリップが起っている。写真 4 (e) の光学顕微鏡写真でみえる 패턴の微細構造を示している。

4. 結 語

はじめ無定形でマクロには均一構造の PET フィルムが延伸操作によって延伸比 λ でさまる配向組織に変化し、熱処理をすると低延伸物は非晶分子鎖の緩和により、高延伸物は束状晶の fold back が加わって試料が収縮する。その変形回復率は前者は 100% に近いが後者は 10% 程度である。このあいだの中間延伸物では、試料の回復率が減少するがその収縮率は 40% の極大を示す。本報では X 線回折のほかに光学および電子顕微鏡観察によって、とくに結晶相のパターンに着目して微細構造とその組織変化とを検討した。

(1) 延伸組織 (試料 S)

$\lambda=1$ の未延伸物 (試料 A) は結晶化度が 25~30% で主に無定形無配向で、アミン処理で数 10μ の大きいランダムに亀裂がはいる。 $\lambda=2$ 以下の低延伸物では幅が数 10μ の縦縞があって、縞内がランダムに割れる。その一つの cell 内では周縁から内部にむかって延伸方向にのばされた結晶束がみえはじめ中央部にはまだ非晶質の粒状組織が点在している。 $\lambda=2\sim3$ の中間延伸物では cell は縦長となってそのなかで広角 X 線回折の結果からみて束状晶が $20\text{\AA}$ から $30\text{\AA}$ くらいに成長し配向もよくなっている。 $\lambda=4$ 程度の高延伸物は縞数が多くなって延伸方向にそった欠陥が生じる。縞内では長い束状晶 ($50\text{\AA}$) が重ってしかも将棋倒しになったような山形模様がみられる。エッチング表面の光学顕微鏡写真では縦縞が分断され cell が横方向に連続した横縞模様を呈する。配向のさい結晶組織のあいだに伸びた非晶分子鎖があって、そこから加アミン分解されるのであろう。

(2) 熱収縮組織 (試料 SO)

この場合は、延伸試料ではみられなかった子午線方向の長周期 (約 $100\text{\AA}$) が出現し、中心散漫散乱によって超長周期 ($400\sim500\text{\AA}$) も推定される。

$\lambda=1$ の未延伸結晶試料 (C) ではらせん的に連続した領域が数 μ の大きい球晶らしきものをつくっている。

Photo. 8 Electron micrograph of redrawn PET film. ($\lambda=3$).

$\lambda=2$ の低延伸物はらせんがおしつぶされて延伸方向に並んだパターンであって、それが $\lambda=3$ から4と増加するにつれて幅が 6μ から 4μ に狭くなる縦方向の条痕を形成する。 $\lambda=4$ 以上では縦の条痕を間隔 15μ くらいで横切って割れ目がいり、横長のcellが現われる。これらの縞やcellの内部は λ が大きいほど配向がよく、広角X線回折からえられた結晶サイズは、熱処理で増加して緻密なfold晶($55\text{\AA}$)となっている。電子顕微鏡観察では、それらが重り合った構造がさらに集団をつくり、その集団が寄せ合わされた階層的な微細組織となっている。

以上の熱収縮組織では、105結晶サイズ D (図1)と長周期 L (図3)との数値関係が、延伸比によって、かなり相違していることが特徴的である。 λ の増大につれて L はわずかに増えるのに対し、 D は $\lambda=3$ 付近から急増している。PETの場合、結晶・非晶の二相モデルを適用することには問題があるが²¹⁾、あえて L と D との差を結晶相より電子密度の小さい領域の厚さと仮定すれば、同じ温度で熱処理した場合、低延伸試料は高延伸試料よりdefectiveな領域の多い構造であるといえる。このことはまた写真1の小角回折写真でみられるように、延伸比の大きなものほど長周期の回折像が円弧状から四点像に近いパターンに変化していて、高延伸物では熱処理によってfold typeの微結晶の集結が、低延伸物にくらべて一層規則的になっていることにもあらわれている。

付記：本報の一部は1973年6月第22回高分子年次大会で発表した。

文 献

- 1) 栗山, 白樫: 織学誌, **20**, 356 (1964)

- 2) 近田, 藤野, 渡辺, 小野岡, 我妻: 織学誌, **22**, 435 (1966)
- 3) K.K. Mocherla, J.B. Bell: *J. Polymer Sci., Polymer Phys. ed.* **11**, 1779 (1973)
- 4) E. Ito, T. Takamatsu: *Repts. Prog. Polym. Phys. Japan*, **16**, 319 (1973)
- 5) R. J. Samuels: *J. Polymer Sci., A-2*, **10**, 811 (1972)
- 6) 上田, 西海: 高化, **21**, 166 (1964)
- 7) 上田, 温品: 高化, **21**, 337 (1964)
- 8) 伊藤, 岡島, 松沢: 日化, **91**, 1120 (1970)
- 9) 石鍋, 篠田, 菅生, 石川: 高化, **29**, 56 (1972)
- 10) C.J. Heffelfinger, P.G. Schmidt: *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2661 (1965)
- 11) C. J. Heffelfinger, E. L. Lippert, Jr.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 2699 (1971)
- 12) J.J. Klement, P.H. Geil: *J. Macromol. Sci. - phys.*, **B5** (3), 505 (1971)
- 13) J.J. Klement, P.H. Geil: *J. Macromol. Sci. - phys.*, **B5** (3), 535 (1971)
- 14) P.J. Harget, A. Siegmann: *J. Appl. Phys.*, **43**, 4357 (1972)
- 15) 栗田: 高化, **26**, 511 (1969)
- 16) 関根, 山本, 齊藤, 木下, 織学誌, **31**, T-202 (1975)
- 17) J.H. Dumbleton, B.B. Bowles: *J. Polymer Sci., A-2*, **4**, 951 (1966)
- 18) J.H. Dumbleton: *ibid.*, **7**, 667 (1969); *Polymer*, **10**, 539 (1969)
- 19) G. Farrow, D.A.S. Ravens, I.M. Ward: *Polymer*, **3**, 17 (1962)
- 20) L.I. Bezruk, T. Kawai, Yu.S. Lipatov: *Polymer J.*, **6**, 376 (1974)
- 21) G. Konrad, H. G. Zachmann: *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **247**, 851 (1971).