(昭和49年11月28日受理)

ポリエチレンテレフタレート・フィルムの 加アミン分解による表面形態の変化

群馬大学工学部 関根 哲・山本雄三
斉藤安史・木下茂武

CHANGE IN THE SURFACE MORPHOLOGY OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILMS BY AMINOLYSIS

By Tetsu Sekine, Yuzo Yamamoto, Yasushi Saito and Shigetake Kinoshita

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

Morphological changes of poly(ethylene terephthalate) (PET) film during degradation in an aqueous ethylamine solution at room temperature were examined using photomicrographies. Sample films used in this study were prepared by stretching and annealing the melt quenched amorphous PET film, as shown schematically in Fig. 1.

The more crystalline and highly oriented the specimen is, the lower is the rate of the weight loss during the aminolysis (Fig. 2-4). This indicates that ethylamine selectively etches the amorphous PET chains.

In the case of non-crystalline film (Fig. 5), the etching pattern was sensitive to the chain orientation anisotropy. For the crystalline films (Fig. 6-8), the etching pattern mainly occurs perpendicularly to the draw direction in accordance with the formation of folded-chain crystals during annealing.

The changes of weight loss and of the melting behavior are in accordance with the results from the microscopy.

(Received November 28, 1974)

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) の加アミン分解や加水分解は試料の表面から進行し、その作用は次第に内部および非晶部の分子鎖を分解溶出させ、結晶を細分化し分離させてゆく。従来から、このような作用は、PET繊維の改質に應用されており、またフィルム表面などのエッチングや微細構造の研究手段として用いられている^{1,2)}。前報において筆者らは、モノエチルアミンによる軽度のアミン分解をおこなって、延伸PETフィルムの熱収縮における結晶相の形態変化を観察している³⁾。

そのさいは、検鏡試料の作製を目的として、エッチングパターンが鮮明にみられる程度の作用に留めたが、PETの加アミン分解はその結晶化度によって相違し、無定形試料で約1時間、結晶化試料ではその10倍の時間を要した。このため筆者らは、履歴の異った各種のPETフィルムをつくって、それぞれの結晶化度ないし配向の程度によってアミン分解がどのように進行するかを比較的

長時間にわたって検討した。えられた結果のうちで、分解作用が内部の微細組織を変化させる有様については、ひきつづき別報⁴⁾で述べることにして、本報では、PETフィルム表面の形態変化に関するアミンの分解の時間依存性を主として報告する。

モノエチルアミンによるPETの分解過程は、糸を用いたばあいその微細構造と関係づけて栗田⁵⁾によって詳しく研究されており、初期段階で非晶領域が選択的に分解され、その後速度のおそい結晶領域の分解がつくことが明らかにされている。そしてFarrowら⁶⁾が以前にメチルアミンを用いたとき非晶と結晶との分離が困難であったとするのに対し、このばあいは電子線が通過可能にまで分解された分散試料を観察して、PETの未延伸糸はラメラ状構造から成り延伸糸はラメラ状構造とフィブリル状構造とからなることを推論している。筆者らのおこなったPETフィルムに対するDSC, WAXS, SAXSおよび顕微鏡観察などの一連の実験結果も栗田の見解を支持するものであり、本報で以下に述べるような、重量

損失および表面エッチング・パターンに示されるミクロン・オーダーの微細組織との時間的変化についてもこの種の傾向はやはり認められた。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に用いたフィルムは市販（帝人製）の2軸延伸ポリエチレン・テレフタレート（PET）フィルムで、厚さ150ミクロン（ μ ），X線結晶化度（ α_c ）約40%，結晶配向関数（ f ）は両軸方向とも約0.7である。このフィルムを出発物（記号B）にして、次のような種々の履歴をもつ試料を作成し、加アミン分解処理に供した。本報で使った試料の記号およびその作成の経過を図1に示した。

Fig. 1 Deformation and heat treatment steps used in the preparation of experimental PET films.

- (A) 急冷（非晶性未配向）試料（ $\alpha_c \approx 0$, $f \approx 0$ ）,
- (AO) 冷延伸（非晶性配向）試料（ $\alpha_c \approx 0$, $f_{\text{amor}} \approx 0.75$ ）,
- (S) 温延伸（半結晶性束状配向）試料（ $\alpha_c \approx 0.1$, $f = 0.78$ ）,
- (SO) 温延伸自由熱処理（半結晶性ラメラ状配向）試料（ $\alpha_c = 0.28$, $f = 0.82$ ）,
- (C) 熱処理（結晶性未配向）試料（ $\alpha_c = 0.3$, $f \approx 0$ ）,
- (CO-1) 冷延伸自由熱処理（結晶性配向）試料（ $\alpha_c = 0.35$, $f = 0.83$ ）,
- (CO-2) 冷延伸定長熱処理（結晶性配向）試料（ $\alpha_c = 0.38$, $f = 0.85$ ）,
- (BO) 二軸延伸自由熱処理（結晶性二軸配向）試料（ $\alpha_c = 0.45$, $f = 0.76, 0.77$ ）.

これらの熱処理はすべて170℃のシリコンオイル中で30分間おこなった。熱処理後試料は冷水中で急冷した。また冷延伸は空气中で室温にて、温延伸は90℃のポリエチレン・グリコール（PEG）浴中で行いその後冷水中で急冷した。延伸試料は延伸直後15分以上延伸機につけたまま放置し固定をはかった。

2.2 加アミン分解処理

栗田の方法⁵⁾にしたがい、上記の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、30℃で振とうしながら処理した。所定の時間に達したならば取り出して水およびメタノールで洗った後、エチレングリコール中に入れて60℃で24時間抽出した。抽出を終った試料は室温で真空乾燥した。減量は処理前後の重量変化から求めた。なお試料BOについては、Farrowら⁶⁾の方法でメチルアミン20%水溶液による分解処理も試みて比較した。

常温におけるPETのエチルアミンによる反応では分子鎖の切断が

のように起って、エッチングが進むとされている^{2,5)}。

2.3 表面形態の観察

所定時間アミン処理した試料をライツ偏光顕微鏡を用いて倍率100倍で観察した。また日本電子製JEM-7型電子顕微鏡を用いて表面形態を、酢酸セルロース膜でレプリカをとり、クロム蒸着して観測した。

2.4 熱測定

前項と同様の試料をはさみで切断し4mgを集めて、Perkin Elmer社製DSC-IB型示差走査熱量計でサーモグラムを得た。昇温速度は16℃/min、窒素気流中で測定した。

2.5 広角X線回折

理学電機製ロータ・ユニットRU-3（Cu-K α , Ni-filter）を使用し、出力45kV, 70mAで測定した。X線結晶化度（ α_c ）の算出は次のようにした。すなわち、0.5mm ϕ のピンホール、1 $\times$ 1mmのレシービング・スリットを用い、X線ビームに対し垂直で毎分77回転で試料を回転しながら、シンチレーション・カウンターで2 $\theta = 10^\circ \sim 36^\circ$ の回折強度曲線を求める。この強度曲線に空気散乱の補正を行い、干渉性回折の総面積に対する結晶性回折の面積比を定めて、これを結晶化度 α_c の値とした。このとき非晶性回折強度としてはmelt quenchした試料Aの回折強度から空気散乱を除いたものを用いた。

なお2.1試料の項で付記した配向関数 f の値は105配向関数である。これはDumbletonの方法⁷⁻⁹⁾に従って、

$\bar{I}_{05}$ 回折ピークの積分巾 H を求め、 $f = (180 - H)/180$ として算出した。この場合バック・グラウンドの補正と $\bar{I}_{05}$ と $\bar{I}_{24}$ ピークとの分離は前報²⁾と同様に行った。

3. 結果および考察

3.1 アミン分解による重量変化

ひとつの試料のはじめの重量を w_0 所定時間アミン処理後の重量を $w(t)$ として、その不溶解残留量 (insoluble fraction) $x(t)$ あるいは溶解による減量 (weight loss) $1 - x(t)$ を百分率 (%) で

$$x(t) = w(t)/w_0 \quad (\times 100) \quad (1)$$

のように定義する。 $x(t)$ は時刻 t の経過につれて、(a) 物質内へアミンの拡散・浸透過程で停留し、(b) 非晶領域の分解溶出、(c) 結晶領域の分解溶出、(d) 微結晶ないし粉末状粒子の離脱などで減少し、また (e) 溶出物の付着などがあれば増加する。したがって増減の速度定数を ν および λ として、形式的には

$$dx/dt = -\sum \lambda_i x_i^{m_i} + \sum \nu_j (1 - x_j)^{n_j} \quad (2)$$

とおける。簡単に分解が単一の機構で行われて $\nu = 0$ 、 $m = 1$ のばあいには、時刻 t までの残留量 $x(t)$ は

$$x(t) = x_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

のように減少してゆく。そこで各試料の残留量の対数を処理時間に対してプロットすると、図2~4のとおりである。図2は未熱処理試料 (A, AO, S) であり、図3, 4はいずれも熱処理試料 (C, SO, CO-1, -2, BO) であって、平均的な減量速度は前者が後者より1桁程度大きいことがわかる。いいかえればアミン分解における重量の平均寿命は非晶質 PET では短かく、結晶質 PET では

おそく10倍ほど長い。

(1) 非晶性 PET フィルム

試料ごとの特徴をみると、非晶未配向物 A, その冷延伸物 AO, また温延伸物 S は、この先出順に減量がより急速である。表1はこれらの試料の分解過程を、処理時間 t (hr) に対する速度定数 λ (%/hr) の値を用いて比較したものである。減量の第1段階は各試料ともアミンによる PET 分子鎖の切断とその溶出であろうと思われる。不溶解残留物の分子量は、栗田によれば³⁾、試料 A に相当する非晶未延伸糸で0.5時間で、試料 AO に相当する延伸糸では2時間くらいで、はじめの値の1/8に低

Fig. 3 Logarithm of insoluble fraction of sample SO, CO-1, CO-2 vs. degradation time.

Fig. 2 Logarithm of insoluble fraction of sample A, AO, S vs. degradation time.

Fig. 4 Logarithm of insoluble fraction of sample C, BO-E, BO-M vs. degradation time.

Table 1. Changes of the rate of degradation, λ (%/hr.), for non-crystalline PET samples during various aminolysis time, t (hr.).

non crystalline PET sample	aminolysis time (hr.)		
	5	10	15
undrawn, A	←4.37*	→27.6	
cold drawn, AO	←3.91*	←9.66*	→25.3
hot drawn, S	←1.61*	→5.75	

下し、それ以後は低下がなく一定値となる。試料Sの分子量低下はさらに長時間を要するであろう。糸とフィルムの試料形状の相違を考慮しても、時間的な傾向は同じと考えられる。減少の速度定数についてみると糸のばあいの方が表1のフィルムのばあいよりも2~3倍速い。これは糸の方が表面拡散効果が大きいため、フィルムの減量の第2段階になると、表面から亀裂が内部に侵入し、糸の速度値に近づく。なお糸の第2段階では速度定数が第1段階より小さくなり、低分子量の結晶が生成して結晶が溶出する過程であるとされているが⁵⁾、フィルムではこれに相当するものはみられない。もし低分子の結晶ができたとしても、試料Aでは第2段階でその離脱がおこる。試料AOの第2段階は亀裂表面ないし粒界拡散で境界が溶出することによってブロック化がおこって、第3段階でブロック単位の離脱が生じる。試料Sにおいては、ブロック単位の離脱は阻止されて第2段階が長く続く。こうして、非晶性PETフィルムの加アミン分解では減量に関して第2段階以後の速度定数が第1段階より大きくなるのであろう。

(2) 結晶性PETフィルム

つぎに表2に熱処理した結晶性PETフィルムの λ の値を示した。試料SOは10時間まで変化なく、以後は非晶性試料Sにくらべて1/5の速度で減量する。概括的にいえば加アミン分解に対する抵抗力は自由熱処理で5倍に増大する。同様なことが試料AOを自由熱処理した試料CO-1に対してやはりその第1、第2段階であてはまっている。さらに定長熱処理試料CO-2でも、試料CO-1の第1段階の前半の時間で減量が少くその後半で大きくなる傾向があるほかは、ほぼ同じ様式に従っている。ここに現われる僅かの差は、試料CO-2の結晶化度と配向とが試料CO-1よりややまざっていることに因るのであろう。また非晶未配向試料Aを熱処理した結晶性の試料Cは、試料Aの10倍の分解抵抗力をもち、減量の速度定数は150時間にわたって一定で試料Aの1/10の値である。おそらくアミンの結晶質内体積拡散に支配される単一な溶出過程と思われる。

(3) 二軸延伸PETフィルム

Table 2. Changes of the rate of degradation, λ (%/hr.), for crystalline PET samples during various aminolysis time, t (hr.).

crystalline PET sample	aminolysis time (hr.)		
	50	100	150
hot drawn and annealed, SO	←1.15*		
unoriented and annealed, C	←0.46*		
cold drawn and annealed, free, CO-1	←0.69*	→1.61	
cold drawn and annealed, fix, CO-2	←0.23*	→0.92*	→1.61
biaxially drawn and annealed (degraded in 70% ethylamine) BO-E	←0.11*	←0.96*	→1.38
(degraded in 20% methylamine) BO-M	←0.23*	→0.69	

以上の一軸延伸試料にくらべて二軸延伸熱処理試料BOの減量の仕方は、はじめの遅れ部分を別にすれば、一軸試料COのそれとほぼ同様である。すなわちエチルアミン処理のBO-E試料は5時間まで速度定数 λ の値が小さく、以後5時間 λ の大きな値で減量して、10時間後は試料CO-1、-2と平行に経過する。ここで比較のためにおこったメチルアミン処理の試料BO-Mをみると減量の仕方がBO-E試料とは異っている。メチルアミンがエチルアミンよりも濃度が小さいが、steric factorが小さく反応速度は8倍である。したがってPET組織の細部まで浸入し易く⁵⁾、BO-Mでは、初期減量のおくれが現われない。なお第1段階は、結晶化度の小さい試料CO-2におけるエチルアミン処理と同じ速度で、第2段階はさらに結晶化度の劣る試料CO-1のエチルアミンのばあいの初期の速度定数と偶然にも同じ値になっている。このことは、適当な条件のもとでは、高結晶化度の試料のメチルアミン分解と低結晶化度の試料のエチルアミン分解とで、ほぼ同程度の効果がえられることを示している。

3.2 表面形態の変化

(1) 非晶性PETフィルム

非晶性PETフィルムのエチルアミン分解にともなう表面形態の変化を、処理時間に対する顕微鏡写真で図5に示した。無配向試料Aは、非晶域分子鎖切断の第1段階30分ですでに大きな割れ目(数10 μ)が発生して割れ目に沿った溶出の形跡が認められる。減量第2段階の5.2時間では割れ目内がさらに細分化され数ミクロンの粒子が連って離脱している。冷延伸試料AOの時間的な変化は加アミン分解に対する非晶(配向)PETの典型例と思われる。未処理物では延伸方向に垂直なクラックが散

在しているが、30分処理で縦方向に20 μ 程の平行な亀裂が現われ、これはend方向からみるとフィルム表面から内部に向かって裂けている。この減量第1段階は亀裂巾に相当するマクロフィブリル間の非晶域にアミン分子が表面拡散してPETの非晶分子鎖を切断溶出させる過程であろう。第2段階のはじまる4.5時間処理では、マクロフィブリルが境界面から溶けてゆき、8時間処理の第2段階末期でフィブリルはレンガ状に割れてその間隔が著しく拡大している。このことから減量第2段階は、アミン分子の境界拡散と非晶質への体積拡散とによるPET分子鎖の切断、溶出過程と考えられる。このばあいフィルムのedge方向からみると表面のレンガ状細片は境界が下地から分離して厚さ5 μ 、直径数10 μ の円弧状となっている。11時間処理以上の減量第3段階は、このような円弧状細片が単位となって表面から次々に離脱することが主因である。温延伸試料Sの処理表面の形態変化も、試料AOとはほぼ似ている。減量第1段階でマクロフィブリル化してからレンガ状の割れ目が入る。ただし試料Sの方が試料AOより結晶化度がよく非晶分子鎖も密に揃っていると考えられ、アミン分子の拡散は遅く、レンガ状物が表面から内部に向かって次第に溶出してゆく第2段階が長く持続して、試料AOにおけるような円弧状細片単位での離脱は認められない。

(2) 結晶性(未配向)PETフィルム

以上に対比して、熱処理結晶性PETフィルムのアミン処理による形態変化は、各試料について図6~8に示したように、いずれも結晶化度の増加を反映して観察に長時間を要する。極端な例は結晶性未配向試料Cのばあい、この減量は一定速度で150時間以上も持続して、アミン分解は結晶内体積拡散による単一過程と推定されたものである。図6の顕微鏡写真および図7の電子顕微鏡写真でもこの推定は支持されるが、形態変化からみると、溶出は同じパターンの同期的な繰返しで進行していると思われる。すなわち顕微鏡写真(図6, C)で20時間以前に発生する数10 μ のらせん模様は、93時間でも143時間処理でも同様に現われていて、ときとして同じ試料の別の場所には長方形模様もみられる。しかもらせん模様の焦点深度を深くすると底がくびれて長方形模様が存在することが認められる。表面のらせん模様が溶出すると下地から長方形模様が現われ、それがらせん模様に変形あるいは成長してまた溶出するというパターンを繰返すのであろう。このようなエッチングパターンの変化がアミンによるPET分子鎖の切断や低分子量物の結晶化などどのように関係するかは明らかでない。しかし電子顕微鏡で拡大したばあい(図7, C)、20時間処理ではらせん模様の内部は、約1,000Åのボール状体がお

ぼろげにらせんを画いて連なって数 μ の球状物をつくっている。溶出が進んだ143時間になると巾2 μ 程度の帯状物が平行に蛇行して、帯内は数100Åの微小なラメラ集積組織となっている。さらに倍率をあげてみればラメラ集積組織は100Å程度のラメラの板状の重なりで、これが縦方向に節理をもって柱状に別れている。そしてその表面には100Åくらいの粉状物が点々と付着している。おそらくこのような結晶ラメラの原組織にもとずいて、顕微鏡オーダーの数10 μ のらせんあるいは長方形模様ができあがるのであろう。

(3) 結晶性(配向)PETフィルム

冷延伸および温延伸試料を熱処理した試料CO-1、CO-2およびSOは、配向組織のため結晶界面にアミン分子が入りやすく、未配向のC試料にくらべて減量は2~3倍速くなっている。図6の顕微鏡写真をみると、SO試料では10時間までは減量がないが、5時間処理物で表面に細かい条線がクロスして発生している。10時間処理になると延伸方向に巾20 μ でマクロフィブリル化し、フィブリル内はそれに垂直に1 μ 間隔でひび割れている。この段階から減量ははじまって、20時間処理ではフィブリル内のひび割れが拡大しながらブロック化するが、表面から奥に入ったところでは細かい割れ目が深部に進行する。80時間処理になれば部分的にブロックが溶出してそのあとに新しい表面が現われていることがわかる。電子顕微鏡写真(図7, SO)でも、20時間処理における配向ラメラ集積物が、80時間処理では部分的に溶出している有様が見られる。いっぽう冷延伸物を自由熱処理したCO-1試料(図6, CO-1)、定長熱処理したCO-2試料(図6, CO-2)は表面の割れ方が温延伸熱処理のSO試料より不規則である。そして、アミン処理の初期の段階で、延伸試料が縦にフィブリル化するのに対して、その熱処理試料は横にひび割れるという一般的な傾向は、CO-1、2試料の方がSO試料よりも顕著になっている。CO-1とCO-2試料との時間的変化を比較すると、前者のCO-1はアミン未処理時に表面みられる巾数10 μ の横じわが減量第1段階5時間処理でたてよこ数 μ に細かくひび割れを起こし、それ以後は速度が2倍の減量第2段階となって10時間から20時間にわたって数10 μ の横長の長方形模様が拡大しつつ、それが117時間まで溶出してゆく。この溶出につれて下地からは再び細かい数 μ の横長のひび割れが現われる。後者CO-2の経過もほぼ同様であるが、定長で熱処理されているため最初の表面にはところどころ横方向にクラックが入っていてその他の地は全般的にアミンが浸透し難い。したがって5時間処理までの減量はCO-1試料よりも遅れて、以後は前者の第2段階と同じ速度で減量し、長方

Fig. 5 Microphotographs of non-crystalline PET films degraded for various time. (X260).

Fig. 6 Microphotographs of crystalline PET films degraded for various time. (X260).

Fig. 7 Electron micrographs of crystalline PET films degraded for various time.

Fig. 8 Microphotographs of biaxially drawn PET films degraded for various time. (X260).

形のセルの形成と下地のひび割れ模様も同じ形態で幾分横長になる程度である。電子顕微鏡写真(図7, CO-1, 2)でみるとCO-2試料の表面は21時間処理で5,000 Å位のマイクロフィブリル状の畦組織が現われている。これは上述の数10 μオーダーの長方形セルの内部構造と思われるが、未配向試料Cや温延伸熱処理試料SOでは存在が認められなかった。114時間処理になると、この畦組織はこわれて数100 Åの角ばった構造からなる小さな面が出ている。自由熱処理のCO-1試料では同じ114時間処理で畦組織のゆがんだ痕跡が残っており、数100 Å単位の表面はさほど鋭くないが、その内部に延伸方向と直交した方向に約100 Åの厚さの細い線が密集して見えている。これはラメラ厚に相当するものでCO-1試料がCO-2試料にくらべてfold晶ができ易いことの結果であろう。

(4) 二軸延伸PETフィルム

つぎに図8の二軸延伸熱処理試料BOの形態変化であるが、これらは減量測定と同じように、70%のエチルアミン処理試料BO-Eと20%のメチルアミン処理試料BO-Mとを比較しておこなった。通常のBO-E試料は5時間でひとつの方向に並んだひび割れがおり、10時間でエッチングパターンが数10 μオーダーの長方形セルとなる。これは一軸延伸のCO-1試料の20時間処理とほぼ同じパターンである。20時間から40時間になると次第にセルのたてよこ比が1に近づき、50時間以上ではCO-1試料の減量第2段階と同様にセルは丸みをおびて溶出が進行する。同じフィルムをメチルアミン処理したBO-M試料では、今度は11時間たっても変化が僅かで30時間で方向性をもった巾数μの細かい平行線パターンが現われ、44.5時間でそのなかに処々に数10 μのセル模様が広がってくる。そしてこれらの平行線やセルは93.5時間の長時間処理になると数μの細かい粒子状に分解されてしまう。概括的にいって結晶化度の高いBO試料のメチルアミン分解の後段30時間以後の形態変化は、減量の仕方と同様に、結晶化度の低いCO試料でのエチルアミン処理における初期段階の分解様式に類似している。

3.3 アミン分解試料の熱測定

前項で観察されたように、アミン処理の時間経過につれて、減量は試料履歴に固有な仕方で段階的に進み、表面のエッチング・パターンはその段階に応じて変ってゆく。このばあいの表面形態の変化は、単なる機械的な剝離とはちがって、試料の内部構造がそのまま露出したものではない。われわれは、アミン分子が試料の表面ないし境界をへて体積内に拡散し、PET分子鎖を加アミン分解することによってその凝集構造を溶出したり再組織したりした痕跡をみたのである。本報の範囲でPETの

加アミン分解現象そのものまで深入りすることはできないにしても、その再組織の仕方についてある程度の検討をしておくことは、表面形態の観察にもとずいて履歴のちがった試料の内部構造の相違を理解しようとするとき必要なことと思われる。この観点から以下では、アミン処理試料のDSCサーモグラムを測定して、処理時間によるその変化の有様を試料別に比較した。

(1) 非晶性PETフィルム

急冷未配向試料A, 冷延伸試料AO, 温延伸試料Sのサーモグラムをまとめて図9に示した。

試料Aは、アミン処理前の結晶化度が $\alpha_c \approx 0$ であって、各処理時間のプロフィールに現われる258°C付近の融解ピークは、いずれもDSC測定時の昇温過程で生成した結晶が融解することによるものである^{10, 11)}。この結晶生成は130°C付近にある発熱ピークで示され、3時間処理までは顕著に鋭くでているが、減量第2段階にあたる

Fig. 9 DSC thermograms of sample A, AO, S degraded for various time.

5.2時間処理になるとかなり減少している。後述するように試料Aの第2段階ではアミン処理中に結晶化が進行して(図12)、残った非晶鎖がDSC測定時に僅かに結晶化するであろう。アミン処理によってできる結晶は、非晶鎖の切断による緩和で壊れ発生する分子量の劣ったものであり、それが長時間処理で微粒化することは表面観測の結果(図5, A)で認められていたが、5.2時間処理物の融解ピークのブロード化にこのことが現われている。

試料AOのサーモグラムでは、はじめ(0 hr.)に257.3℃にあった融解ピークが、減量第1段階のおわる4.5時間で255.3℃、第2段階末期の8時間で253.6℃と処理が進むにつれて低温側にずれている。またこのピーク前の裾のひろがり1時間処理から4.5時間にかけて目立ってきて、8時間処理では二重ピークを示している。ここで未処理物のサーモグラムが比較的単純なのは、金網¹¹⁾が考えているように冷延伸が高倍率で行われているため、延伸による熱力学的安定度を異にした領域の発生が鎖状分子の極度の配向によって妨げられているからであろう。延伸倍率が小さいと100℃付近からはcold crystallizationが、130℃付近からはpremelting crystallizationが開始して発熱側にふれを生じ、融解ピーク温度もやや減少する。もしアミン処理によって配向が乱れるならばサーモグラムにこのような傾向が現われる筈であるが、われわれのフィルム試料AOでは後述の図12に示すように、処理時間が長くなるとむしろ結晶配向は向上して、サーモグラムも低延伸とは異っている。アミン処理が進むと主融点が低下することは、栗田がのべているとおり⁹⁾、アミド基の混入、結晶界面でのアミド基の増加、結晶寸法の減少などに因るものと思われる。また裾のひろがりから低温ピークができる原因も、切断された末端にアミド基をもつ短い分子鎖がアミン処理中に低融点の小さい結晶を生成しているからであろう。減量第3段階ではこの小結晶粒が割れ目につくられ、表面から円弧状細片を離れさせる作用をするのかもしれない。

冷延伸に対して温延伸試料Sでは、融解ピーク温度は初めの257.2℃から減量第2段目の5時間処理で254.8℃、10時間処理では253.8℃とAO同様に低下するが、ピークの裾のひろがりには少なく特に213℃を中心としたブロードな発熱ピークが出現する点が違っている。未処理(0 hr.)のばあい、主融解ピークの低温肩にショルダーが出ているが、これは油林¹²⁾がPETの80℃温延伸糸について主融解の高温ピーク割合が延伸倍率とともに低下し、低温ピークのそれが増大することから、前者はDSC昇温過程で結晶化したfoldが、後者は延伸時に生成する束状晶が、それぞれ融解するものと推定したこと

に対応した現象と考えられる。アミン処理が進んだ段階では融解ピークはブロードとなって、この区別はつかない。また処理時間の経過につれて試料Sでは、試料AOで認め難い発熱ピークがベースライン方向に広がっている。このことは、試料Sの方が結晶化度もその配向も比較的よいのにアミン処理中に試料AOの結晶化度が速く増加する(図12)こと、減量も表面形態の変化も試料Sの方が遅いことに関連していると思われる。すなわち試料Sではアミンによって分子鎖が切断され歪みなどが除去される機会が少なく、処理中には再組織化が完了しないで、DSC測定の昇温過程に213℃を中心とした温度域で再組織化、再結晶化が可能となるのであろう。

(2) 結晶性(未配向)PETフィルム

試料Cは、急冷試料Aを170℃30分熱処理してえた結晶性未配向フィルムで、アミン処理時間とともにそのサーモグラムは図10のように変化する。190℃付近の吸熱ピークは熱処理のときに再組織された^{13, 14)}結晶の融解を示し、途中のプロフィールは融解部分が昇温中に再結晶化する程度に依存して¹⁵⁾、260℃付近は主融解ピークである。図からわかるように処理時間が長くなると、はじめに存在した再組織された結晶は量が減少し、アミン処理中にはおそらく再結晶化も進んで、その結果として昇温時の再結晶化の影響が少なくなり、230℃付近にも発熱ピークが現われてくる。また主融点も93時間処理までは低下気味である。143時間のサーモグラムは、熱処理試料よりもむしろメルトから等温結晶化でつくられた試料のサーモグラムに近似している¹⁶⁻¹⁸⁾。このため主融点も再び上昇に転ずるのであろう。すなわち長時間アミン処理では、不完全な小さな結晶は溶出し残ったものが秩序のよい大きなfold晶に再組織されることを示し、表面形態の観察とも一致している。

(3) 結晶性(配向)PETフィルム

試料SO, CO-1, CO-2のアミン処理に対するサーモグラムの変化を図10に示した。いずれも熱処理温度170℃に対応する吸熱ピークが190℃付近に出ている。これは未配向結晶Cのばあいより小さいが、試料SOでは、配向性(図12)のよいCO-1より大きく、配向性のもっともよいCO-2が最小である。初期の減量はこの低温吸熱ピークが大きいほど速くなる傾向がある。260℃付近に現われる主融点はアミン処理によって幾分低下する。またこの主ピークのひろがりにはSOにくらべてCO-1, -2試料が狭くなっている。CO-1, -2が結晶化度(図12)が高くアミン処理中に低融点微結晶の生成量が少ないことによるのであろう。アミン処理による再組織化を反映する230℃付近の発熱ピークはSO試料が最大でアミンで切断された分子鎖の昇温過程に結晶化する量の

Fig. 10 DSC thermograms of sample C, SO, CO-1, CO-2 degraded for various time.

多いことがわかる。しかしこのばあいにも処理時間が長くなると、それが溶出するか再結晶化してしまって、DSC昇温では再結晶の量が減少して二重ピークを形成する。自由熱処理のCO-1試料と定長熱処理のCO-2試料をくらべると、後者の方が発熱ピークは認め難く熱的には安定した組織と思われる、表面形態からみたアミン分解も遅

Fig. 11 DSC thermograms of sample BO-E, BO-M degraded for various time.

Fig. 12 Changes of orientation function and crystallinity by aminolysis.

くなっている。

(4) 二軸延伸PETフィルム

この試料BOは熱処理による再組織では結晶化度が高く(図12)比較的大きなサイズの結晶が生成するため、図11に示すようにそのサーモグラムは、213°C付近に熱処理温度に対応した吸熱ピークを有している。アミン

処理時間が長くなると、このサイズの結晶が破壊され、低融点微結晶の生成がおこり吸熱ピークは広化して主融解ピークの裾とつながる。そして減量第2段階では主融点が降下する。またサーモグラムの経時変化はエチルアミン処理のBO-E試料にくらべて濃度の低いメチルアミン処理のBO-M試料の方が遅れる。表面の観測結果と同様に、BO-Mの40時間くらいがBO-Eの5時間以内のものに相当している。

以上各種試料のアミン処理後のDSCサーモグラムを比較して昇温前の状態が知られ、それによれば加アミン分解で切断されたPET分子は、一部は溶出し、残ったものは処理時間に対応した微細組織の再編成を促進させていることがわかる。特に非晶性試料では、分子鎖の緊張の高いものからAO>S>Aの順に一層速く結晶化度を増大させ、結晶性試料では、熱処理で生成した結晶部分が、結晶配向の低いものからC>SO>CO-1>CO-2の順により多くの量が破壊されてゆくことが推定される。アミン処理によって生じる減量と表面形態との試料に固有な変化も、このような微細組織の生成と破壊との兼ね合いを主因とした編成替えによって発現するものであり、これについては次節でまとめる。

4. 結 語

延伸、熱処理など履歴を異にした各種のPETフィルムを作成して、配向や結晶化度などの相違が微細構造の形成とどのように関係するかを検討する目的で、本報では70%エチルアミン水溶液によるPETの加アミン分解をおこない、その進行につれて現われる表面形態の経時変化を観察した。図1に示した供試試料のうち、急冷試料A、冷延伸試料AO、温延伸試料SはDSC熱測定やX線測定からみて非晶性に属し、それぞれの熱処理物C、CO-1、-2、SOおよび二軸延伸熱処理試料BOは結晶性であるそして各試料をアミン処理したとき、それらの配向関数 f 、結晶化度 α_c は処理時間に対して図12のように変化してゆく。すなわち f の値は、非晶性配向試料ではほぼ一定か減量末期の数時間処理ではわずかに増加し、結晶性のものではほぼ一定か数10時間後にわずかに減少する。また α_c の値は非晶性のばあい減量初期の数時間内に増加して一定値に近づき、結晶性試料では減量末期まで100時間以上の長時間にわたってほぼ一定値を保っている。

この結晶相の変化に対する定量的な考察は別に報告することにして¹⁾、以上で明らかになった表面形態の加アミン分解による変化について本報の観察結果をまとめると次のとおりである。

(1) 非晶性試料

アミン処理によって、非晶領域に入ったアミンがPET分子鎖を切断し、緊張のとれたところから結晶化が進む。その初期段階では、配向にしたがって試料Aではランダムに、試料AO、Sでは延伸方向に平行に、大きさ数10 μ の亀裂状エッチング・パターンが発生し、その境界面からの緩やかな溶出(速度定数 $\lambda \approx 3 \sim 5\%/hr.$)をとともいながら、亀裂がブロック状に割れる。後段においてはブロック内の結晶化による再組織が完了するにつれて試料Aでは大きさ数 μ の粉末状微粒子が離脱をはじめ、試料AOでは巾と直径とが数10 μ 、厚さが数 μ の円弧状結晶片が単位となって表面から脱落するようになって、減量が速くなる($\lambda \approx 25 \sim 27\%/hr.$)。試料Sでは未処理時の結晶化度が比較的大きく再編成による結晶化度の変化が少ないため、ブロック境界の溶出量が増すのみで結晶片の離脱はおこらない。

(2) 結晶性試料

結晶相へのアミン分子の体積拡散でPET分子鎖は表面から内部に向かって加アミン分解され、減量からみた結晶相の分解抵抗力は非晶相の約10倍である。無配向試料Cのエッチング・パターンは結晶相の微細組織を典型的に示していて径が数10 μ のらせん模様からなり、これは初め1,000Å程度のボール状構造が渦状に集ってつくられていたものが、アミン分解によって数100Åのラメラ集積組織に編成替えされて表面から徐々に($\lambda = 0.46\%/hr.$)溶出する。また同じ結晶相でも、配向物の熱処理効果は、エッチング・パターンの亀裂が延伸方向に垂直に数 μ 巾に細かくひび割れることに現われる。これは熱処理によるfold品の形成によるものであり、その集積ラメラ組織は無配向C試料にくらべて緻密であり初期の減量は停滞する。しかし亀裂が拡大する段階では、配向組織の結晶界面にアミン分子が入り易く減量の速度定数はCの2~3倍となる。このばあい配向と結晶化度の小さなSO、CO-1、CO-2の順に、より速く表面の微細ブロックが溶出し下地から新しいひび割れが発生し、再組織された新しい面には大きさ数100Åの、後者の試料ほど鋭利なラメラ組織が現われてくる。

(3) 結晶性二軸延伸試料

試料BO-Eはエチルアミン処理のばあいで、初期減量が大きく、亀裂が比較的深く一方方向にそろったものとなる。後段では一軸延伸のCO-1、-2と似た速度定数で減量するが、エッチング・パターンは比較的大きく縦横同程度の数10 μ で溶出が進むと丸みをおびてくる。試料BO-Mは低濃度のメチルアミン処理であって、アミン分子の浸透の容易さを反映して細かいエッチング・パターンが現われる。しかしエチルアミン処理にくらべて長時間たってもその変化はゆるやかである。

〔付記〕 本報の一部は第22回高分子学会年次大会
(1973年5月, 京都) で発表した。

文 献

- 1) たとえば山崎, 彌波: 織学誌, **30**, T485 (1974)
- 2) たとえばA. Miyagi, B. Wunderlich: *J. Polymer Sci., Polymer phys. ed.*, **10**, 2073, 2085 (1972)
- 3) 大矢, 山本, 齊藤, 木下: 織学誌, 投稿中
- 4) 関根, 山本, 齊藤, 木下: 織学誌, 投稿中
- 5) 栗田: 高化, **26**, 511 (1969)
- 6) G. Farrow, D. A. S. Ravens, I. M. Ward: *Polymer*, **3**, 17 (1962)
- 7) J. H. Dumbleton, B. B. Bowles: *J. Polymer Sci.*, A-2, **4**, 951 (1966)
- 8) J. H. Dumbleton: *J. Polymer Sci.*, A-2, **7**, 667 (1969)
- 9) J. H. Dumbleton: *Polymer*, **10**, 539 (1969)
- 10) 栗山, 富坂, 白樫: 高化, **21**, 584 (1964)
- 11) 金綱, 前田: 工化, **69**, 1784 (1966)
- 12) 油林, 折戸, 山田: 工化, **69**, 1798 (1966)
- 13) 池田, 三石: 高化, **24**, 378 (1967), 池田: 高化, **25**, 87 (1968)
- 14) R. C. Roberts: *Polymer*, **10**, 113, 117 (1969)
- 15) G. E. Sweet, J. P. Bell: *J. Polymer Sci.*, A-2, **10**, 1273 (1972)

(昭和49年8月29日受理)

ナイロン6湿熱法二軸延伸フィルムの 機械的性質と分子配向挙動*

京都工芸繊維大学繊維学部
京都大学農学部

松本喜代一・黒木俊之
今村力造**

MECHANICAL PROPERTIES AND MOLECULAR ORIENTATION BEHAVIOR OF THE BIAXIALLY STRETCHED NYLON-6 FILMS PREPARED BY WET-PROCESS*

By Kiyochi Matsumoto, Toshiyuki Kuroki and Rikizō Imamura**

(Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers,
Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

This paper reports on the mechanical properties and behavior of molecular orientation of the Nylon-6 films by means of the uniaxial and biaxial stretching by wet-process in a hot-water bath.

Unoriented low crystalline Nylon-6 film T-die extruded with a thickness of ca. 200 μ was stretched at constant rate of 400%/min in a recirculating hot water at 70 $^{\circ}$ C by various methods using a filmstretcher; i.e. uniaxial stretching under free width and/or constant width, and simultaneous biaxial stretching. The molecular orientation was studied by both measurements of birefringence for a tilted specimen and x-ray diffraction. The mechanical properties of the stretched films such as tensile strength, elongation at break, Young's modulus and F_s value were measured at 20 $^{\circ}$ C under 65% R.H. using an Autograph tensile tester. The dynamic viscoelasticity, i.e. the temperature dependencies of dynamic loss modulus E'' were measured at 100 Hz using a Viscoelastic Junior Spectrometer.

The following results were obtained;

- (1) The characteristics of stretched films prepared by wet-process were noted that lower Young's modulus,

*この報文を「フィルムの二軸延伸に関する研究(第17報), Studies on the Biaxial Stretching of Films. (part 17)」とする。

**現在の所属: 京都大学農学部(京都市左京区北白川追分町) Present address: Faculty of Agriculture, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)