報 文

一般論文

(昭和50年9月22日受理)

未熱処理ポリエチレンテレフタレート 延伸フィルムの熱収縮

山形大学工学部 石鍋孝夫
東京工業大学工学部 佐々木孝行・石川欣造

THERMAL SHRINKAGE OF DRAWN UNANNEALING POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS

By Takao Ishinabe*, Takayuki Sasaki** and Kinzo Ishikawa**

* (Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa,
Yamagata Prefecture, Japan)

** (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
Meguro-ku, Tokyo, Japan)

An amorphous polyethylene terephthalate film was drawn to a predetermined length at 80 °C in a silicone oil bath, and was fixed at the length. Thermal shrinkage behaviors of such drawn sample were investigated.

For the sample of 45% elongation, the isotherms of recovery below 81 °C are superposable by horizontal shift along the time axis; temperature dependence of the logarithmic shift factor is in good accord with the Arrhenius equation rather than the WLF equation. Such superposition is, however, impossible for the isotherms above 86 °C as well as those of 250% elongation sample. The thermal shrinkage is restrained by crystallization of the sample since for 40% elongation sample strain of amorphous chains relaxes as a result of formation of small crystallites in them and for 250% elongation one growth of orientated crystals in a stretching direction.

With increasing extension the transition temperature where the drawn samples begin to shrink decreases for small elongation region below 80% whereas it increases for larger one. The variation of the transition point with extension has a similar tendency to the density change of the sample; the point is considered to correspond to T_g . Such property is well explained by assuming "iso-hole fraction" at T_g on the basis of the lattice theory.

(Received September 22, 1975)

1. 緒 言

前報¹⁾においては、高温熱処理したポリエチレンテレフタレート (PET) のフィルムをガラス転移点より高い温度で延伸固定し、ネッキング発生前の低延伸 (10%) とネッキング終了後の高延伸 (250%) のものについて、熱収縮挙動を報告した。等温収縮曲線を時間軸に沿って横軸シフトすると合成曲線が得られ、このときの対数移動因子は、低延伸、高延伸ともに、WLF 型というよりアレニウス型であった。その場合、試料はあらかじめ PET の最大結晶化度近くまで結晶化 (結晶化度約 60%) させ

ているため、収縮過程は結晶化が除外できて、非晶域の挙動のみで説明できた。

本報では、結晶化の影響が考えられる未熱処理 PET フィルムについて熱収縮特性を検討する。さらに、ガラス転移点の延伸率依存性についても考察する。

2. 試料および実験方法

未結晶化、無配向の帝人社製 PET フィルム (厚さ 0.2 mm) をリボン状に切り、これを 80 °C のシリコン油槽中で、手動型延伸機により延伸し、一定の長さに固定した。図 1 に示したように、試料の複屈折は延伸率の増加とと

Fig. 1. Variations of birefringence and density on drawing of amorphous PET film.

もに様に増大するのに対し、密度は延伸率80%付近までわずかに減少し、それ以後は配向結晶化が起るため漸次増加する(図7のX線写真参照)。そこで、ほとんど結晶化の認められない45%延伸物と顕著な結晶化が起っている250%延伸物(結晶化度35%)を熱収縮測定試料とした。

熱収縮測定は、既に報告²⁾しているように、シリコン油槽で行い、測定結果に影響を及ぼさない程度の微小荷重($\sim 0.5 \text{ g/cm}^2$)を試料にかけて、長さの変動を差動トランスによって求めた。なお、ディラトメーター(昇温速度 1°C/min)から求めた原試料の T_g は 68°C である。

3. 実験結果および考察

3.1 等温収縮曲線

このような延伸試料をガラス転移点以上の温度に保たれている定温槽につけると、収縮が起る。45%延伸試料について、収縮転移域の各種温度で測定した収縮回復率を対数時間に対してプロットすると、図2になる。図内の数字は測定温度である。たて軸の(収縮)回復率 R (%) は、時刻 t における試料の長さを l とすると、

$$R = \frac{l' - l}{l' - l_0} \times 100 \quad (1)$$

で定義されるものである。ただし、 l_0 は延伸前の原試料の長さ、 l' は熱収縮前の延伸試料の長さである。等温収縮曲線は温度が高くなると収縮平衡値に早く近づくことがわかる。しかし、 86°C と 90°C の曲線は t が10分以後では長さの変化がほとんどみられなくなり、長時間側では逆に温度の高い方で回復率が小さくなっている。これは後述するように、結晶化の影響と思われる。

他方、250%延伸試料について、同様のプロットをしたのが図3である。この場合は延伸によって配向結晶化が起るため、(1)式のような回復率が定義できず、収縮率 $[\equiv (l' - l)/l' \times 100]$ をたて軸にとった。高温になる程収縮率は大きくなるが、全般に瞬間的な変化(1分以

Fig. 2. Isotherms of recovery (R) at various temperatures for unannealing PET sample of 45% extension; the figures indicate the values of temperature in $^\circ\text{C}$.

Fig. 3. Isotherms of shrinkage at various temperatures for unannealing PET sample of 250% extension; the figures indicate the values of temperature in $^\circ\text{C}$.

内)を除いた等温曲線の傾きは45%延伸物より緩く、 110°C 以上では、その温度での収縮平衡値に瞬間的に到達する。特に、 156°C 以上では、逆に収縮率は時間とともにわずかながら減少している。なお、図2、図3の各温度での長さ変化は、無配向非晶状態での試料の熱膨張を差引いて、常温における値に補正してある。

図2の 86°C 以下の等温曲線は、時間軸に沿って適当に平行移動すると、互に重ね合わせることができる。重なり具合は熱処理PETの場合¹⁾ほどよくないが、 75°C の等温線を基準にとったときの合成曲線を示すと、図4になる(図3の250%延伸物の等温曲線はこのような横軸シフトで重ね合わせすることはできない)。このときの実測の移動距離 $\log a_T$ (a_T : 移動因子)を $T - 75^\circ\text{C}$ に対してプロットすると、図5となる。この場合のWLF式の標準温度 T_s は $T_s = T_g + 50 (^\circ\text{C})$ の関係を用いて、 $T_g = 68^\circ\text{C}$ であるから、 118°C となる。ここでは基準温度が 75°C にとられているから、結局WLF式は

$$-\log a_T = \frac{15.4 (T - 75)}{58.6 + (T - 75)} \quad (2)$$

Fig. 4. Master curve of recovery (R) for 45% elongation sample; the reference temperature for log a_T is 75 °C.

Fig. 5. Temperature dependence of log a_T for 45% elongation sample; the dashed curve represents WLF equation. Arrhenius plots are also given in the figure.

となる。図5の破線は(2)式を表わす。また、図5には、log a_T のアレニウスプロットも示されている。実測値はWLF式とはあまりよく合わないが、アレニウスプロットは高温のものを除くと、ほぼ直線上にのっている。直線の傾きから活性化エネルギーを求めると230 kcal/molとなり、熱処理のPETの値120 kcal/molより大分大きい。

3.2 結晶化の影響

図2、図3の等温収縮曲線で、 $t=10^3$ 分における収縮率を温度に対してプロットすると図6になる。45%延伸物の収縮率は80℃近傍で顕著な極大をとり、その温度の前後では収縮機構が異なると推測されるが、250%延伸物では、収縮率が温度とともに対数関数的に緩やかに増加するのみである。そこで、熱収縮過程の前後で広角X線写真を撮った結果を図7に示す。45%延伸試料では、(a)熱収縮前は原試料と同様に、非晶ハローを示すのみで、(b)80℃での熱収縮後も、これはほとんど変わらないが、(c)96℃の熱処理では結晶によるデバ

Fig. 6. Thermal shrinkage at $t=10^3$ min. vs. temperature relations for 45% and 250% elongation samples.

イシェラー環が現われる。一方、250%延伸試料では、(a')既に熱処理前に、延伸による配向結晶化が認められる。(b')90℃の熱収縮後は、この傾向がより促進され、(c')190℃の熱処理では、さらに結晶の完全化がみられる。また、熱収縮後の密度と熱処理温度との関係は図8のようになる。45%延伸物は85℃付近より急に密度が増大し、85℃~100℃で著しい結晶化が起っているのに対し、250%延伸物では、密度は温度の増加とともに直線的になだらかに増すのみである。さらに、図9は、熱処理前の試料についての、差動熱量計(DSC)の測定結果(昇温速度10℃/min)である。250%延伸物では発熱ピークは認められないが、45%延伸物については、120℃付近に顕著な発熱ピークが存在する。これは密度測定による結晶化温度域より大分高いが、その理由の一つは測定のタイムスケールの相違によるものと考えられる。

以上の実験結果を基にして、未熱処理PET延伸フィルムの熱収縮挙動を検討してみる。45%延伸物における80℃以下の温度域での熱収縮では、結晶化は関与せず、その温度域の等温収縮曲線が重ね合わされることから、他の無定形フィルムの場合^{2,3)}と同様に、熱収縮はエントロピーの小さい配向状態に凍結されている非晶鎖が、エントロピーの大きな無配向状態に緩和する過程といえる。この凍結の解かれる下限の温度が熱収縮の開始点に相当し、ポリマーがガラス状態からゴム状態へ転移することと密接に関係している。この収縮機構は、岡島ら⁴⁾が延伸未熱処理PET繊維について指摘したものと同じである。

80℃以上の温度域では非晶鎖の結晶化が起き、熱収縮が抑制されるため、図6におけるような収縮率の極大が現われるものと思われる。これは、いわゆるPET

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the samples at different stages of the process; (a) before shrinkage (45% extension), (b) after shrinkage at 80 °C (45% extension), (c) after shrinkage at 96 °C (45% extension), (a') before shrinkage (250% extension), (b') after shrinkage at 90 °C (250% extension), (c') after shrinkage at 190 °C (250% extension).

Fig. 8. Dependence of density on annealing temperature for 45% and 250% elongation samples.

の低温結晶化といわれるもので、束状型の微結晶が生成するとされているが^{5,6)}、最近では fold 型の結晶であるという説もある⁷⁾。いずれにしても、このような微結晶が非晶鎖中に形成されると、熱収縮が抑えられる。すなわち、 n 個のセグメントよりなる非晶鎖の緊張状態を示すパラメータ r_n を次式で定義する。

$$r_n = \frac{\bar{r}_n}{\langle r_0^2 \rangle^{1/2}} = \frac{\bar{r}_n}{b\sqrt{n}} \quad (3)$$

Fig. 9. DSC thermograms for 45% and 250% elongation samples (heating rate 10 °C/min.).

ただし、 b : セグメントの長さ、 $\bar{r}_n$: 緊張鎖拘束点間の延伸方向の平均距離、 $\langle r_0^2 \rangle$: 無緊張鎖末端間距離の2乗平均、である。一般に、緊張鎖では $r_n > 1$ 、無緊張鎖では $r_n = 1$ である。いま、非晶鎖の中間点 ($=n/2$) 近傍で微結晶が生成し、その点で鎖が拘束されるとする。簡単のため微結晶の大きさを無視すると、

$$r_{n/2} = \frac{\sqrt{2} \bar{r}_{n/2}}{b\sqrt{n}} \approx \frac{r_n}{\sqrt{2}} \quad (4)$$

従って、 $r_{n/2} < r_n$ であるから、このような結晶化によって非晶鎖の緊張は弛められることになる。これに加えて、微結晶が鎖の収縮に一種の抵抗として作用するため、結晶化によって熱収縮は抑制されるものと推測される。

他方、250%延伸物では、既に延伸による配向結晶化がかなり起っているため、非晶鎖の収縮に対する抵抗が大きくなり、図6にみられるように、全般に45%延伸物より収縮率の値は小さくなっているものと思われる。また、温度の上昇につれて、収縮率は一様に増加するが、その増加率は次第に小さくなっている。これは延伸方向にc軸配向した結晶が、熱処理によってc軸方向への成長が促進されて、非晶鎖の緊張を弛めることによると思われる。特に、156°C以上の等温収縮過程では、長時間側で遂に結晶成長が収縮に打ち勝ち、等温線は逆に時間の経過とともにわずかながら減少するものと考えられる。

以上の熱収縮挙動では、結晶化が収縮に対して負の効果をもち、その抑制として働く。ところで、他の実験結果とは試料やその履歴が異なるため直接比較することはできないが、Statton⁸⁾はナイロン66繊維の研究から、熱収縮は、引き伸ばされた凝結晶鎖が熱処理によってfold型結晶に移り変わるため起ると結論している。これとわれわれの場合との対比は非常に興味深い。なお、われわれの測定温度域では、三石ら⁹⁾が高配向のPETフィラメントで見出した束状結晶からfold結晶への移行によると思われる熱収縮率の熱処理温度に対する屈曲点は見測されない。

3.3 熱収縮とガラス転移点

一般に、延伸凍結試料を加熱すると、ある温度から熱収縮が始まる。前にも述べたように、この収縮開始温度は、非晶鎖セグメントのミクロブラウン運動により試料の凍結が解かれる温度で、ポリマーがガラス状態からゴム状態に移る温度に相当する。このようなガラス→ゴム転移点は、体積膨張から定義される T_g と必ずしも同一であるとはいえないかも知れないが、 T_g と密接に関連した量であることは確かである。それ故、熱収縮からガラス転移現象をみても可成り可能であると思う。

延伸ポリマーのガラス転移点については、延伸状態に保たれたゴムの熱膨張測定¹⁰⁾からは、延伸すると T_g は上がるという結果が得られているが、長さ一定下の張力-温度曲線の屈折点からは、逆に下がる事が知られている¹¹⁾。一方、自由体積理論からは、ガラス転移点での等自由体積を仮定すると、延伸により T_g が低下することが容易に示されるが¹²⁾、等エントロピー説からは逆のことが予測される¹³⁾。そこで、このことを熱収縮挙動から検討してみる。

通常、高分子物質のガラス転移は自由体積理論によ

って説明されているが、格子理論¹⁴⁾を用いても同様に扱う。すなわち、空孔分率を ϕ とすると、 T_g の criterion として

$$\phi(T_g) = \phi^* (\approx 0.025) \quad (5)$$

を仮定すると、 T_g は

$$T_g = \frac{z\nu(-u/2) + pv}{-k(\ln\phi^* + 1)} \quad (6)$$

ただし、 z : 格子の配位数、 ν : セグメントに含まれる unit の数、 u : unit 間相互作用のエネルギー、 v : cell の体積、 p : 圧力、である。

いま、温度 $T(>T_g)$ で試料を長さ l_0 から l' に延伸したとき、体積変化 $\Delta V (=V' - V_0)$ は、試料のポアソン比を μ とすると、

$$\Delta V = V_0(1 - 2\mu)\Delta\epsilon \quad (7)$$

ただし、 $\Delta\epsilon$ は延伸率で、 $\Delta\epsilon = (l' - l_0)/l_0$ である。試料全体の体積変化のうち、空孔の増減への effective な寄与 α ($1 \geq \alpha \geq 0$)を考えると、

$$\Delta\phi = \alpha \Delta V / V_0 \quad (8)$$

従って、長さ l' のときの空孔分率は

$$\phi'(T, l') = \phi(T, l_0) + \Delta\phi(T, \Delta\epsilon) \quad (9)$$

と表わされる。いま、 $\Delta\phi(T, \Delta\epsilon) \approx \Delta\phi(\Delta\epsilon)$ と近似し、 T_g の criterion: $\phi' = \phi^*$ を適用すると、 l' のときのガラス転移点は

$$T_g' = \frac{z\nu(-u/2) + p'v}{-k(\ln(\phi^* - \Delta\phi) + 1)} \quad (10)$$

となる。 $\Delta\phi/\phi^* \ll 1$ とすると、

$$\Delta' T_g = k \Delta V / V_0 \quad (11)$$

ただし、 $\Delta' T_g = (T_g - T_g')/T_g'$ 、 $k = -\alpha/\phi^*(\ln\phi^* + 1)$ で、常に $k \geq 0$ である。すなわち、 $\alpha = \text{一定}$ のときは、 $\Delta' T_g$ は $\Delta V/V_0$ に比例する。また、延伸率 $\Delta\epsilon$ を用いると、

$$\Delta' T_g = k(1 - 2\mu)\Delta\epsilon \quad (12)$$

と表わされる。 $\mu = 0.5$ ならば $\Delta' T_g = 0$ で、延伸しても T_g は変わらないが、 $\mu < 0.5$ ならば減少し、 $\mu > 0.5$ ならば増大することになる。

ところで、任意の長さ l_0 を試料の基準状態としても、(11)、(12)の両式は成立する。この場合には ϕ^* のかわりに $\phi^* - \Delta\phi$ でおき換える必要がある。ただし、 $\Delta\phi$ は原試料を基準の長さ l_0 に延伸したときの ϕ の変化量である($\Delta' T_g$ 、 ΔV および $\Delta\epsilon$ は負の値もとることに注意)。

未熱処理PET延伸フィルムを1°C/minで昇温したときの収縮転移点を、延伸率に対してプロットすると、図10になる。転移点は、低延伸域では $\Delta\epsilon$ の増加につれて降下し、 $\Delta\epsilon$ が約80%のとき極小値をとった後は $\Delta\epsilon$ とともに上昇する。一方、延伸試料の密度変化を測定し

Fig. 10. Relations between transition point (○), ΔT_g (△) and extension, $\Delta V/V_0$, respectively, for unannealing PET sample (reference state: 80% extension).

Fig. 11. Relations between transition point (○), ΔT_g (△) and extension, $\Delta V/V_0$, respectively, for small extensions of annealed PET sample (reference state: 0% extension).

Fig. 12. Relations between transition point (○), ΔT_g (△) and extension, $\Delta V/V_0$, respectively, for large extensions of annealed PET sample (reference state: 200% extension).

(図1参照), 80%延伸を基準点として, $\Delta' T_g$ を $\Delta V/V_0$ に対してプロットすると, 両者は常にほぼ直線関係にあることがわかる(図10)。ここで, 高延伸域の方が低延伸域より直線の傾きが緩やかなのは, 延伸による配向結晶化等によって, α の値が両者で異っているためと思われる。

比較のため, 熱処理PET延伸フィルムについて同様のプロットをしてみると, 図11および図12になる。15%以下の低延伸域(図11)では, $\Delta \epsilon$ が増すと転移点が下がるのに対し, 200%以上の高延伸域(図12)では逆に上がっている。ところで, 基準点を前者では未延伸状態に, 後者では200%延伸に選んで, $\Delta' T_g$ を $\Delta V/V_0$ に対してプロットすると, これらはともにほぼ比例関係にあることがわかる。従って, これらの場合すべてがわれわれの理論でよく説明できる。

4. 結 論

非晶PETフィルムの熱収縮について調べ, 次の知見を得た。

(1) 45%延伸試料の等温収縮曲線は, 81℃以下の温度域では横軸シフトにより互に重ね合わせることができるが, それ以上では結晶化が起るため重ね合わせはできない。

(2) 移動因子の温度依存性はWLF型というより, フレニウス型で, 活性化エネルギーは230 kcal/molである。

(3) 配向結晶化の認められる250%延伸物の等温収縮曲線は, 全温度域について重ね合わせことはできない。

(4) 45%および250%延伸の両試料とも, 結晶化は熱収縮を抑制する方向に働く。前者では, 非晶鎖中に微結晶が形成されることが, 後者では, 延伸方向に配向結晶が成長することがその一因と考えられる。

(5) 熱収縮から T_g の延伸率依存性をみると, T_g の値は延伸率約80%で極小値をとり, それより低延伸域では, 延伸率の増加とともに減少するのに対し, 高延伸域では逆に増大する。このことは格子理論によってよく説明できる。

文 献

- 1) 石鍋孝夫, 篠田克美, 菅生博之, 石川欣造; 高化, **29**, 56 (1972)
- 2) 石鍋孝夫, 小池佑幸, 石川欣造; 材料, **19**, 387 (1970)
- 3) W. Ueno, H. Okuyama and S. Sadamatsu; *Rept. Progr. Polym. Phys. Japan*, **8**, 229 (1965)
- 4) 岡島三郎, 矢尾欣次; 織学誌, **22**, 17 (1966)
- 5) 三石幸夫, 池田守男; 高化, **23**, 319 (1966)

6) 松元孝子, 江原勝夫, 池上 昇, 河合 徹, 前田弘邦; 織学誌, 25 , 5 (1969)	11) Lanceley; <i>Polymer</i> , 1 , 365 (1960)
7) 山下祐彦, 物延一男, 小林恵之助; 第23回高分子討論会講演要旨集(1), p.401 (1974)	12) R. S. Witte and R. L. Anthony; <i>J. Appl. Phys.</i> , 22 , 689 (1951)
8) P. F. Dismore and W. O. Statton; <i>J. Polym. Sci. C</i> , No. 13, 133 (1966)	13) J. D. Ferry and R. A. Stratton; <i>Kolloid-Z.</i> , 171 , 107 (1960)
9) 三石幸夫, 池田守男; 高化, 23 , 319 (1966)	14) E. A. DiMarzio; <i>J. Res. Nat. Bur. Stand.</i> , 68A , 611 (1964)
10) G. Gee, P. N. Hartley, J. B. M. Herbert and H. A.	14) T. Ishinabe; <i>J. Phys. Soc. Japan</i> , 30 , 1029 (1971)

(昭和50年9月29日受理)

fold測定法における問題点*

ユニチカ株式会社中央研究所 田川高司・田淵稔英
鹿島 勝

ON THE PROBLEMS CONCERNING THE METHOD
OF EVALUATION OF CHAIN FOLDING*

By Takashi Tagawa, Toshihide Tabuchi and Masaru Kashima

(Research & Development Center, UNITIKA Ltd. 23 Kozakura, Uji City, 611, Japan)

Changes in the processes of drawing and/or annealing of polyethylene films were clearly shown by C_f values as described in the previous reports. However, it was also found some anomaly that the C_f does not depend on lamellar thickness (long period). These results were found in comparison of C_f values of solution grown crystals with those of melt grown crystals. In this report two series of the specimens having different lamellar thickness were prepared. The one was solution grown lamellae crystallized at different temperatures and the other those thickened by annealing at different temperatures. The theoretical relationship between C_f and long period was found in the former but not in the latter. Another anomaly was found in a melt-quenched specimen which has low degree of crystallinity. From these results, it was considered that the anomaly would be attributed to the difference between the fold conformation of the lamellae crystallized from solution and that from melt.

(Received September 29, 1975)

1. 緒 言

前報^{1,2)}では著者らが考案した方法によって、ポリエチレン固体中の fold 量を測定した結果について述べた。そこでは、a 軸配向ポリエチレンインフレーションフィルムを延伸する際の延伸方向、延伸倍率、延伸温度が分子鎖の unfolding に及ぼす影響や、延伸フィルムを熱処理した際の refolding の状態など、一つの出発試料に順次ある種の処理をほどこした一連のサンプルについては、一応 reasonable と思われる結果を得た。しかし、個々のデータについて詳細に調べると、いくつかの測定値に

ついては不可解な問題点のあることもわかってきた。本報ではこれらの問題点を取りまとめ、この測定方法の適用し得る範囲などについて考察を加えたい。

2. 実 験

2.1 試 料

(a) ポリエチレン単結晶：層厚の異なるポリエチレン単結晶試料は Sholex 6009 をキシレンあるいはジフェニールエーテルの 0.1% 溶液から、種々の温度で等温結晶化させることによって得た。得られた結晶は高温浴別して配向マットをつくり、X 線小角散乱測定から常法によってラメラの厚さを求めた。各試料の調整条件を表 1 に示した。

(b) ポリエチレンフィルム：第 2 報で使用した a 軸配

* この報文を「ポリエチレンにおける folding, unfolding について (第 3 報), Chain Folding and Unfolding in Polyethylene (Part 3)」とする。