 報 文

一般報文

(昭和55年5月9日受理)

 ポリエチレンテレフタレート溶融急冷物における
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 結合のトランス分率の実験的評価*

岡山大学工学部 山下 祐彦・物延 一 男

 EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE TRANS FRACTION
 IN $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ BONDS OF MELT-QUENCHED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

By Yuhiko Yamashita and Kazuo Monobe

(School of Engineering, Okayama University, Thushima, Okayama)

In a previous paper we speculated that the molecular conformation of poly(ethylene terephthalate) (PET) quenched from the melt is not in random coil state but in frozen metastable state which is easily transformed into the stable crystalline state. This speculation should be confirmed with direct structural evidences. However, experimental methods to investigate the structure of melt-quenched PET are scarce. In this paper we have evaluated the trans fraction in $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ bonds of PET quenched from the melt by means of infrared spectroscopy.

The trans fraction was determined by two methods. The first one uses the ratio of intensities of the annealed sample and the melt-quenched one for both the trans and gauche bands (A_t/A_t° and A_g/A_g°). The trans fraction of melt-quenched PET (X_t°) can be obtained from the following equation;

$$X_t^\circ = \frac{F_t \cdot F_g - F_t \cdot (A_g/A_g^\circ)}{F_g \cdot (A_t/A_t^\circ) - F_t \cdot (A_t/A_t^\circ)} \quad (1)$$

where F_t and F_g are the ratio of extinction coefficient of the annealed sample and that of the melt-quenched one for trans and gauche chain respectively. These are assumed to be unity. Schönherr used the peak heights as the absorbance values and the 1578 cm^{-1} band as the internal thickness band. However, our study shows that the band widths change upon annealing and the 1578 cm^{-1} band is a crystallization sensitive band. In order to obtain reasonable value of the trans fraction, we used the integrated intensities as the absorbance values and the 1505 cm^{-1} band as the internal thickness band. Namely, a computer program was written which resolves the infrared spectar in the $760\text{--}930\text{ cm}^{-1}$ region of PET into composite vibrational bands whose envelopes are assumed to be Lorentzian. The computation was based on the principle of least squares. The integrated absorption intensity for the individual band was accurately obtained. By these procedures, we evaluated 0.2 as the value of trans fraction in melt-quenched PET.

The second one is newly proposed here. If one obtains the ratio of extinction coefficient of the trans and the gauche band (ϵ_t/ϵ_g), the trans fraction (X_t°) can be evaluated from the following equation;

* この報文を「ポリエチレンテレフタレート溶融急冷物における局所的分子鎖形態(第1報), The Local Chain Conformation of Poly(ethylene terephthalate) Molecules Quenched from the Melt (Part 1)」とする。

$$X_t^0 = \frac{1}{1 + (A_g^0/A_t^0) \cdot (\epsilon_t/\epsilon_g)} \quad (2)$$

where A_t^0 and A_g^0 are the absorbances for the trans and gauche band in melt-quenched PET. The ratio of extinction coefficient of the trans and the gauche band was determined by using intensities of the trans and the gauche band in crystals of diol type oligomers of PET in which the CH_2-CH_2 bonds in both molecular ends were found to be gauche. The result was consistent with that from the improved Schönher's method. Thus, a considerably small value of 0.2 is conclusively assigned to the trans fraction in CH_2-CH_2 bonds of melt-quenched PET.

(Received May 9, 1980)

1. 緒 言

われわれは、先にポリエチレンテレフタレート (PET) の熔融急冷物を熱処理したときの結晶化の機構について報告した¹⁾。そこでの結論として、PETの低温結晶化は、液体-結晶の相転移のようにPET鎖が大きな形態変化によって結晶界面に拡散して行き結晶化するようなものではなく、熔融急冷物中での局所的分子鎖形態の変化やそれにともなわすかな鎖間の秩序化によって起こるようなものであると報告した。また、この結論と低温結晶化物の構造が折りたたみ鎖からなる事実とを考えると、熔融急冷物の構造は、かなり結晶に近い構造でなければならないと推論された。この推論された構造をより具体的なものとしてとらえるためには、熔融急冷物の構造を直接的な構造解明手段で検討する必要がある。

しかしながら残念な事にそのような構造解明手段をわれわれはほとんど持ち合せないのが現状である。低分子の場合でも液体とか非晶状態は秩序と無秩序の中間的な状態であるため、結晶のX線回折による構造解析のように一義的に構造を決定する手段がない。この点は高分子非晶の構造研究も同じ事情にある。特に高分子物質の場合、構造を明らかにするということは、一本の高分子鎖がどのような形態をとって、それがどのように充填しているかを知ることにある。

非晶構造の研究手段として、物質によるX線や電子線の散乱曲線から動径分布函数を評価する方法がある。この手段は単原子液体の近距離の統計的な原子配列を記述するものとしては疑問の余地はないが、高分子のような複雑な分子の非晶構造に対しては解釈が非常に困難になる。すなわち、非晶状態での高分子鎖の形態と充填様式を理解するためには実測動径分布函数を分子内干渉効果と分子間干渉効果に分けて評価しなければならない。分子内干渉効果は、高分子鎖を構成している原子間の結合距離と結合角の知識だけでなく、鎖がどのような内部回転状態をとっているかという知識も必要である。そして

一本の鎖の形態と鎖間の充填様式は独立していないから、実測動径分布函数の理解には非常に多くのモデルの取捨選択がなされねばならない。それ故、少し複雑な分子構造の高分子では、その動径分布函数から近距離の充填構造すら一義的に決定できなくなる。

一方、高分子融液や非晶固体中での高分子鎖の形態を知る手がかりとして、一本の鎖の広がりを求めることが行なわれている。この研究手段としてラベル化した高分子を用いた中性子小角散乱法が最近利用されるようになった²⁾。しかし、実測された鎖の回転半径をどのような統計に基づいた鎖形態として説明するかという問題が残っている。現状は鎖がガウス統計に従っていると仮定して、その散乱曲線が説明されている。しかしながら、submolecularな鎖形態の情報を含んでいるより高角度の散乱強度を精度よく測定して、さらに種々のモデルが検討されねばならないように思う。

電子顕微鏡による形態観察も非晶構造究明の手段である。この手段は、Geilらによって初めてPET急冷物の構造解明に用いられたが³⁾、観察試料として超薄膜を用いる必要性などから、観察された構造が真の非晶構造を反映しているかどうか問題があるようである⁴⁾。

また、NMRや赤外吸収スペクトルから高分子鎖の局所的なconformerの種類と相対量を知り、それから高分子鎖の形態を推察することが考えられる。しかし、NMRスペクトルは、非晶固体のようなものでは周囲からの影響が複雑でわれわれの知りたい情報を分解し得ない。赤外吸収法もすべてのconformerの種類と相対量を充分な測定精度で知り得ない。

このように見てくると、非晶性固体の構造は、現在の構造解明手段では理想結晶のX線構造解析のように一義的に解明することができない。この点を踏まえて、本報文ではPET熔融急冷物の構造解明の手がかりとして、赤外吸収法によるPET鎖中の CH_2-CH_2 ボンドのトランス分率を評価した結果を報告する。このトランス分率の評価は、Schönherによって⁵⁾すでに熱処理物の構造を議論するために行なわれている。ここでは、特に溶融

急冷物のトランス分率に注目し、Schönherr法における吸光度評価法の再検討とオリゴマー結晶が末端のエチレングリコール部でゴーシュ形態をとっていることを利用した別のトランス分率評価法を報告する。また、得られたトランス分率から推察されるPET溶融急冷物の構造については続報で議論する。

2. 実 験

2.1 試料の作製

厚さ180 μ mの非晶性PETフィルムを充分乾燥し、アルミ箔の間にはさんでホットプレスで溶融し、急冷した。溶融温度285 $^{\circ}$ C、溶融時間2分、急冷温度-70 $^{\circ}$ Cの条件で行なった。苛性ソーダ溶液でアルミ箔を溶かし、約20 μ mの均一な急冷フィルムを得た。

末端がDiol型のPETオリゴマーはZahnら⁶⁾の方法で合成した。再結晶をくりかえし、融点測定、薄層クロマトグラフィーなどで純度をたしかめた。融点は文献値と一致した。

2.2 熱処理

2.1で作製した急冷フィルムを枠に固定し、減圧下種類の温度で熱処理した。

2.3 赤外吸収スペクトルの測定

赤外吸収スペクトルの測定は日本分光IRA-2型赤外分光器を用いた。オリゴマー試料についてはKBr錠剤法で測定した。

3. 結果および考察

3.1 PET溶融急冷物のCH₂-CH₂ボンドのトランス分率評価の原理と問題点

3.1.1 Schönherr法⁶⁾の原理と問題点

緒言で述べたようにSchönherrはPET急冷物の熱処理によるトランス、ゴーシュバンドの吸光度比の変化から次のような原理でトランス分率を評価した。すなわち、Lambert-Beerの法則から熱処理前後のトランス、ゴーシュバンドの吸光度は次のように表わされる。

$$\text{溶融急冷試料の吸光度: } A_t^{\circ} = \varepsilon_t^{\circ} C_t^{\circ} l^{\circ}, A_g^{\circ} = \varepsilon_g^{\circ} C_g^{\circ} l^{\circ}$$

$$\text{熱処理試料の吸光度: } A_t = \varepsilon_t C_t l, A_g = \varepsilon_g C_g l$$

ここで ε は吸光係数、 C は濃度、 l は試料の厚さを表わす。また、 t および g の添字はトランス、ゴーシュのバンドであることを示し、 $^{\circ}$ および無印は溶融急冷試料と熱処理試料の区別を示す。いま熱処理前後で同一試料を用い、収縮などによる厚さの変化があれば結晶化などで吸光度の変化しないバンドで補正する。すると、 $C_t^{\circ} + C_g^{\circ} = C_t + C_g$ であるから、次の二つの式が得られる。

$$A_t/A_t^{\circ} = \varepsilon_t C_t / \varepsilon_t^{\circ} C_t^{\circ} = \varepsilon_t X_t / \varepsilon_t^{\circ} X_t^{\circ} = F_t \cdot (X_t/X_t^{\circ}) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} A_g/A_g^{\circ} &= \varepsilon_g C_g / \varepsilon_g^{\circ} C_g^{\circ} = \varepsilon_g X_g / \varepsilon_g^{\circ} X_g^{\circ} = F_g \cdot (X_g/X_g^{\circ}) \\ &= F_g \cdot \left(\frac{1-X_t}{1-X_t^{\circ}} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで $F_t = \varepsilon_t / \varepsilon_t^{\circ}$ 、 $F_g = \varepsilon_g / \varepsilon_g^{\circ}$ であり、 X_t 、 X_t° は熱処理試料および溶融急冷試料のトランス分率である。(1)と(2)式から X_t° と X_t を求めると次のようになる。

$$X_t^{\circ} = \frac{F_t \cdot F_g - F_t \cdot (A_g/A_g^{\circ})}{F_g \cdot (A_t/A_t^{\circ}) - F_t \cdot (A_g/A_g^{\circ})} \quad (3)$$

$$X_t = \frac{F_g \cdot (A_t/A_t^{\circ}) - (A_g/A_g^{\circ}) \cdot (A_t/A_t^{\circ})}{F_g \cdot (A_t/A_t^{\circ}) - F_t \cdot (A_g/A_g^{\circ})} \quad (4)$$

これらの式で $F_g=1$ 、 $F_t=1$ と仮定すれば、いろいろなトランス、ゴーシュバンドを組み合せて、熱処理前後の吸光度のデータからトランス分率が評価できる。

Schönherrは、この方法で溶融急冷試料のトランス分率を評価し、 $X_t^{\circ}=0.12$ と報告している⁶⁾。しかし、彼は吸光度としてピークの高さを用いており、また厚さの補正バンドとして1578 cm^{-1} のバンドを用いた。われわれは、熱処理によるPETの赤外吸収スペクトル変化を詳しく検討しているが、その結果によると吸収ピークの幅が試料の結晶性によって大きく変化することを認めた⁷⁾。この事実は、吸光度としてピークの高さを用いることの危険性を示している。また、1578 cm^{-1} バンドは、ベンゼンリングのC-C振動に帰属されているが、対称性の低下によって新たに赤外活性になるバンドであり、非晶性の増加とともに強度の増加するバンドである⁸⁾。それ故、このバンドを厚さの補正に用いることは不適当である。ピークの半価幅や1578 cm^{-1} バンドの吸光度とPETの構造との関連については別に報告する予定であるが、ここではSchönherrのトランス分率の定量過程に問題があることの指摘材料としてのみ報告しておく。さらに、この方法でトランス分率を定量する際の問題点として次の点が考慮されねばならない。すなわち、(1)トランス、ゴーシュバンドの帰属の正当性。(2)吸光度評価のさいのベースラインの引き方。(3)吸光度評価のさいの隣接ピークとの重なり合いの分離。(1)のPETの赤外吸収スペクトルのバンドの帰属については、くりかえし単位に関する因子群解析をもとに、実測バンドの偏光特性、熱処理による吸光度変化、オリゴマーのスペクトルとの比較などから検討されている⁸⁻¹²⁾。特に、CH₂-CH₂ボンドのトランス、ゴーシュ isomerに帰属されている表1のバンドについては疑問はないとされている¹³⁾。(2)と(3)の問題については、以下で詳しく検討する。

3.1.2 オリゴマー結晶の特性を利用したトランス分率評価法の原理

PETのオリゴマーにおいて、両末端がエチレングリコール残基からなる一連のDiol型オリゴマーの赤外吸収

Table 1. Assignment of bands in the infrared spectrum of PET⁸⁾⁻¹³⁾

Mode	Conformation	Wave number in cm ⁻¹
CH ₂ bending	trans	1471
	gauche	1453
CH ₂ wagging	trans	1339
	gauche	1371
CH ₂ rocking	trans	846
	gauche	895
C-O stretching	trans	973
	gauche	1041

スペクトルの検討から、末端のエチレングリコール残基中のCH₂-CH₂ボンドが結晶中でゴーシュ配位をとっていることが予想された。この予想を裏付けるため、岡山大学理学部の柏野助教に依頼して bis(β -hydroxyethyl) terephthalate 結晶のX線による構造解析を行なって頂いた。その結果についてはすでに彼らによって報告されているが¹⁴⁾、われわれの予想通り、末端のエチレングリコール残基中のCH₂-CH₂ボンドはゴーシュ配位をとっていることが示された。この結果を利用すれば、トランスバンドとゴーシュバンドの吸光係数の比を知ることができる。すなわち、重合度 n の Diol 型オリゴマーでは $(n-1)$ 個のトランス配位のエチレングリコール残基と 2 個のゴーシュ配位のエチレングリコール残基を含むことになる。それ故、トランスとゴーシュバンドの吸光度を実測すれば、次式の関係からトランスとゴーシュバンドの吸光係数の比を知ることができる。

$$A_t/A_g = (\epsilon_t/\epsilon_g) \cdot \frac{(n-1)}{2} \quad (5)$$

そして、吸光係数の比 ϵ_t/ϵ_g の値がわかれば、PETの溶融急冷試料について、トランスとゴーシュバンドの吸光度を実測することによって、次式からトランス分率を評価できる。

$$X_t/X_g^\circ = \frac{X_t^\circ}{1-X_t^\circ} = \frac{(A_t/\epsilon_t)}{(A_g/\epsilon_g)}$$

整理して、

$$X_t^\circ = \frac{1}{1 + (\epsilon_t/\epsilon_g) \cdot (A_g/A_t)} \quad (6)$$

この評価法は、当然熱処理物のトランス分率の決定にも利用できる。

3.2 赤外吸収スペクトルからの吸光度の評価

3.1 で示したように、PETのCH₂-CH₂ボンドのトランス分率は、Schönherrの方法でも、われわれの新しく編み出した方法でも原理的には問題なく評価できる。ただ、真のトランス分率を得るためには赤外吸収スペクトルから正しい吸光度を求める必要がある。前に指摘し

たようにPET試料の結晶性に依じてピークの半価幅が大きく変化する事実を踏まえると、吸光度は積分強度で評価すべきである。また、試料の厚さの補正は、結晶性等で吸光度変化がない補正バンドを捜す必要がある。種種のバンドを検討した結果、ベンゼンリングのCH面内変角振動に帰属されている1505 cm⁻¹バンドが適当であることが分かった。次に正しい吸光度を求めるのに最も困難な点は、ベースラインの引き方とピークの重なり分離の問題である。これに対し、われわれは、930 cm⁻¹付近から760 cm⁻¹付近までのピークの重なりが余り激しくなく、吸光度の変動も大きくない波数範囲について、ベースラインとピークの函数形を仮定し、最小自乗法¹⁵⁾電子計算機を利用して各ピークを分離した。赤外吸収スペクトルのピークの函数形は、ガウス函数かローレンツ函数に従うといわれているが¹⁶⁾、まずこの点を重なり合いのほとんどない973 cm⁻¹のトランスバンドを用いて検討してみた。図1は、溶融急冷試料と熱処理試料の実測ブ

Fig. 1 Examination of 973 cm⁻¹ band shape with Lorentz and Gauss curves.

— experimental curve; ○ Lorentz curve; ● Gauss curve.

From these examinations, the envelopes of bands are assumed to have a Lorentzian shape. (a) Melt-quenched PET. (b) Annealed PET.

ロフィルのピーク位置、ピーク高さおよび半価幅を用いて、ガウス函数とローレンツ函数でプロフィルを描いたものである。明らかに、ガウス形よりもローレンツ形の方が実測プロフィルをよく表わしている。そして、半価幅も熔融急冷試料と熱処理試料で異なっていることも明らかである。この結果に基づいて、930 cm^{-1} 付近から 760 cm^{-1} 付近までの各バンドの函数形をローレンツ形と仮定し、ピークを分離した結果の例を図2に示す。分離が最も合理的に行なえたベースラインの引き方を透過率曲線上に図3として示した。点線は従来Koenigら¹⁷⁾によって採用されていたベースラインの引き方である。Koenigらの便宜的なベースラインの引き方を採用した場合、ピークの分離は不能であった。原理的には表1に示したトランス・ゴーシュバンドについてすべての組み合わせからトランス分率が評価できる。それ故、これらの

Fig. 2 Decomposition of the absorption spectra in the 760–930 cm^{-1} region of PET into composite vibrational bands whose summation reproduces experimental spectra.

● shows summation of composite bands.
(a) Melt-quenched PET. (b) Annealed PET.

Fig. 3 Base lines of PET. Solid line is our used base line. Broken lines are used by Koenig et al. Reasonable decomposition of the spectra can be carried out by our base line.

バンドが含まれる波数領域についてピークの分離を行ないたかったが、帰属のあいまいさやかくれた小さなピーク等の問題のため合理的な分離が行なえなかった。ただ、1041 cm^{-1} および 1371 cm^{-1} のゴーシュバンドはかなり独立したバンドであったので高さや半価幅から積分強度を評価できた。

3.3 熔融急冷物の $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ボンドのトランス分率

3.3.1 Schönherf法からのトランス分率

3.2 で示したより合理的な吸光度を用いてトランス分率を求めた。トランスバンドとして 973 cm^{-1} 、ゴーシュバンドとして 1371 cm^{-1} 、1041 cm^{-1} および 895 cm^{-1} の3種類のバンドを組み合わせたときの(3)式から計算されるトランス分率を表2に示した。バンドの組み合わせや熔融急冷試料と組み合わせ熱処理試料の熱処理温度で値がやや変動するが、大略0.21程度の小さな値になる。Schönherfによって得られた0.13の値は、吸光度としてピークの高さを用いたため、トランスバンドの吸光度が熔融急冷試料で過小に、熱処理試料で過大に評価された結果によっていると思われる。

3.3.2 オリゴマー法からのトランス分率

末端のエチレングリコールの $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ボンドがゴーシュ配位をとっている Diol 型オリゴマーを用いてトランスとゴーシュバンドの吸光係数の比を求めるため、 $(n-1)/2$ に対し、 A_t/A_g をプロットしたものを図4に示した。バンドの組み合わせとしてはトランスバンドが 973 cm^{-1} 、ゴーシュバンドが 895 cm^{-1} であった。図4から明らかなように(5)式の関係がよく満足されており、この評価法の正当性を示している。このトランスバンドとゴーシュバ

Table 2. The trans fraction of CH_2-CH_2 bond in melt-quenched PET.

Annealing temperature of reference specimen (°C)	Combination of trans-gauche bands		
	973-1041 cm^{-1}	973-895 cm^{-1}	973-1371 cm^{-1}
115	0.22	0.20	0.20
130	0.20	0.17	0.18
150	0.20	0.18	0.19
164	0.23	0.21	0.22
180	0.22	0.19	0.21
200	0.23	0.22	0.23
220	0.20	0.19	0.20
240	0.22	0.21	0.22

Fig. 4 Evaluation of the ratio of extinction coefficient for trans (973 cm^{-1}) and gauche (895 cm^{-1}) bands using crystals of diol type oligomers. The relation of equation (5) is clearly satisfied. n shows the degree of polymerization of oligomers.

ンドの吸光係数の比を用いて、(6)式から熔融急冷試料のトランス分率を評価すると0.22となった。Schönherr法で求めた値とよい一致を示している。

4. 結 言

PET熔融急冷物の構造を解明する直接的手段のほとんど存在しない現状を踏まえて、熔融急冷物中の鎖の局所形態を反映する CH_2-CH_2 ボンドのトランス分率を評価した。このトランス分率の評価は、すでに Schönherr によって行なわれているが、吸光度としてピークの高さを用いて行なわれていた。熔融急冷試料と熱処理試料でトランスバンドの半価幅が大きく異なる点から、その得られた結果に疑問があった。そこで、真のトランス分率を得るため、一部の波数範囲でベースラインの検討とピークの分離を行ない積分強度を求めた。その結果、得られたトランス分率は0.21であった。さらに、われわれは、Schönherr法とは異なったオリゴマー結晶の特性を利用

したトランス分率評価法を編み出した。そして、この方法で求めたトランス分率は0.22であった。赤外吸収バンドの正確な吸光度から、二通りの方法で求めたPET熔融急冷物のトランス分率はよく一致しており、0.2程度の非常に小さい値であると結論された。この結果についての議論は第2報で行ないたい。

文 献

- 1) 山下祐彦, 物延一男; 織学誌, 投稿中
- 2) G. Allen and S.E.B. Petrie (edited) "Physical Structure of the Amorphous State" Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1976)
- 3) G.S.Y. Yeh and P.H. Geil, *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 235 (1967)
- 4) A. L. Renninger and D. R. Uhlmann, *J. Polymer Sci.*, A-2, **14**, 415 (1976)
- 5) F. Schönherr, *Faserforschung u. Textiltechnik*, **21**, 246 (1970)
- 6) H. Zahn, C. Borstrap and G. Valk, *Makromol. Chem.*, **64**, 18 (1963)
- 7) 山下祐彦, 物延一男; 未発表データ
- 8) C. Y. Liang and S. Krimm, *J. Molecular Spectrosc.*, **3**, 554 (1959)
- 9) D. Grime and I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 959 (1958)
- 10) M. C. Tobin, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1392 (1957)
- 11) A. Miyake, *J. Polymer Sci.*, **38**, 479 (1959)
- 12) T. R. Manley and D. A. Williams, *Polymer*, **10**, 339 (1969)
- 13) S. K. Bahl, D. D. Cornell, F. J. Boerio and G. E. McGraw, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 119 (1967)
- 14) S. Kashino and M. Haisa, *Acta Cryst.*, **B31**, 1819 (1975)
- 15) L. M. Schwartz, *Analytical Chem.*, **43**, 1336 (1971)
- 16) D. A. Ramsay, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 72 (1952)
- 17) J. L. Koenig and J. M. Hannon, *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 119 (1967)