報 文

一般報文

(昭和 55 年 3 月 18 日受理)

非晶性ポリエチレンテレフタレートの
低温結晶化について

岡山大学工学部 山下祐彦・物延一男

ON THE COLD CRYSTALLIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)
FROM ITS GLASSY STATE

By Yuhiko Yamashita and Kazuo Monobe

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

In this paper we studied the molecular mechanism of the cold crystallization upon heating quenched Poly(ethylene terephthalate) (PET). From morphological observations we found spherulites in the samples annealed at lower temperature although it was deduced in early papers that cold crystallization occurs in the form of fringed micellar structure. The cold crystallization kinetics of PET was also examined by the dilatometric method. The dependence of the Avrami exponent on the thermal history indicated that the interpretation of crystallization process in terms of the Avrami treatment is inadequate. A structural similarity was found for samples crystallized by the solvent induced crystallization and by the cold crystallization. The DSC exothermic peak owing to the cold crystallization disappeared in cold drawn PET in which the changes of local chain conformation in glassy state occurred by stress. From these facts we discussed the molecular mechanism of cold crystallization in quenched PET.

(Received March 18, 1980)

1. 結 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、結晶性高分子であるが、その融液をガラス転移温度以下に急冷すると、透明で準安定な非晶性固体になる。この凍結された非晶性固体を熱処理することによって起こる結晶化や結晶化物の構造については古くから多くの研究がある^{1~12)}。それらの研究で、この熱処理による結晶化の特徴として次の点が指摘されている。すなわち、ガラス転移温度以上の 90℃位から 180℃位までとそれ以上融点に近い温度までの熱処理とで、密度や X 線図から評価されるいわゆる結晶化度の増加が二段階的に起こるという点である^{5, 8)}。さらに、Kilian らの X 線の研究によると⁶⁾、高温での熱処理物は、三次元的にオーダーのある結晶であるのに対

し、低温での熱処理物は、(*hk*0) 反射のみを示すような *c* 軸方向に余り規則性のない不完全な結晶であるとされている。そして、低温熱処理物の構造の不完全性は、この温度範囲の熱処理では分子の運動性が小さいためであるとされたが、それ以上結晶化の機構について言及されなかった。

この低温結晶化は差動熱量計などによる熱測定を、例えば 10℃/min の昇温速度で行なうと、135℃付近にピークをもつ発熱として、とらえることが出来る¹³⁾。10 年程前に、三石らはこの発熱挙動に詳細な検討を加え、X 線測定による結晶化物の不完全性や電子顕微鏡観察で明確な構造が認められないことを傍証として、この低温結晶化では総状ミセルの結晶化が起こっていると主張した¹⁴⁾。一方、河合らも熱処理物の多重融解挙動の解析を

中心にこの低温結晶化では分子間結晶化による束状晶の生成が起こると主張した¹⁰⁾。当時、われわれは、融液から急冷したPETの非晶構造に興味を持ち、その解明を目差したが、直接的研究手段のないのが実状であった。そこで上記低温結晶化過程での分子集合状態の変化が「凍結された非晶」の実態を解明する一つの鍵となると考え研究を進めてきた。われわれの最終目標は、非晶構造の解明にあったが¹⁰⁾、ここではその過程で明らかになかった低温結晶化の特徴について報告する。

2. 実験

2.1 試料

非晶性PET試料としては、溶融押し出しでつくった無配向非晶フィルムを用いた。 $[\eta]=0.67$ で平均分子量になおして20,000程度の試料であった。フィルムの厚さは $180\mu\text{m}$ で、一部球晶の光学顕微鏡観察や赤外吸収スペクトル測定のため、この非晶フィルムを再びホットプレスで $20\mu\text{m}$ 程度の非晶薄膜に成型しなおして用いた。成型条件は、充分乾燥したフィルムをアルミ箔の間にはさみ 285°C で2分間熔融し、ドライアイスメタノール中に急冷した。苛性ソーダ溶液でアルミ箔を溶かし、均一な非晶フィルムを得た。なお、このような再成型した試料は、 $[\eta]=0.55\sim 0.61$ で分子量の低下がいくらか起こっていた。

2.2 電子顕微鏡観察

結晶化試料の内部組織を観察するため、70%エチルアミン水溶液を結晶化フィルムの上に滴下し、1~2時間後に水洗し、はく離物がなくなるまでアセチルセルロースでブランクレプリカをくり返し、レプリカ法で観察した。電子顕微鏡は日立製HU-11B型を用いた。

2.3 ディラトメトリ

非晶性PETの低温結晶化過程を追跡するため、ディラトメーターに一定量の非晶試料をつめ、水銀で封入して体積変化を調べた。相対的な体積変化から、結晶化等温線を得た。

2.4 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製のIRA-2型赤外分光器を用いた。

2.5 熱挙動の測定

熱的挙動は、パーキンエルマー社製DSC-1型差動熱量計を用いて調べた。

3. 結果および考察

3.1 低温結晶化物の微細構造

溶融急冷した非晶性PETを低温結晶化領域の温度で熱処理すると、偏光顕微鏡下に数ミクロンの組織を見い

出すことが出来る。この構造実態を明確にするため、電子顕微鏡による表面レプリカ像を観察したが、三石らが報告したように¹⁴⁾ はっきりした形態を同定できなかった。そこで、エチルアミンを用いて試料表面をエッチングし、内部組織を観察できるように工夫した。その結果、図1に示すような数ミクロンの球晶組織を見出すことができた。この球晶組織は、高温で熱処理したときの球晶にくらべると、ラメラ組織の明確さに欠ける。しかし、球晶の境界は、はっきりしており、ラメラ状のフィブリルが一点を中心に放射状に成長しているのが分かる。さらに、偏光顕微鏡でも $20\mu\text{m}$ 程度の薄膜を用いれば、図2に示すようなマルタ十字型の消光部をもつ正の球晶を観察できることが分かった。

緒言で述べたように、三石ら¹⁴⁾や河合ら¹⁵⁾は、熱挙動の解析から低温熱処理物の構造が分子間結晶化による総状ミセル結晶あるいは束状結晶であると推定した。この推定は、上述の球晶組織の観察から完全に否定される。

Fig. 1 Electron micrograph of ethyl amine-etched surface of PET. Polymer crystallized at 100°C from the glassy state. Spherulitic structure appears clearly.

Fig. 2 Optical micrograph of thin film of PET. Polymer crystallized at 100°C from the glassy state. In thick film we can not observe the well-defined spherulites.

また、この低温熱処理物は、Koenigによって¹⁷⁾ regular chain foldingに基づくとされている 988 cm^{-1} の赤外吸収バンドを示す。この事実も、この熱処理物が折りたたみ鎖結晶からなることを示すものであり、この点からも三石や河合らの推定は否定されよう。これまで、低温熱処理物の組織構造を直接同定することの困難性が種々の議論をよんでいたと考えられる。

3.2 低温結晶化の動力学

3.1 で示したように低温熱処理物の構造は、高分子結晶組織として一般的な球晶組織であることが明らかになった。それでは、この低温熱処理で非晶性 PET の分子凝集状態から球晶組織への変換は、どのような機構で起きているのであろうか。まず 低温結晶化の速度的特徴を調べた。溶融急冷でつくった PET の無配向非晶性フィルムを用いて、 $85^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲でディラトメーターによって結晶化を追跡した結果が図3である。結果から明らかなように熱処理時間の対数と体積結晶化量の間には逆S字型の関係があり、各温度で重ね合わせ可能である。また、到達結晶化量は、熱処理温度とともにやや増大しているが、余り大きな変化はない。変換速度は正の温度依存性を示しており この変換過程が分子鎖の熱運動に律速されていることは明らかである。

これまでも多くの研究者^{1~3, 7~10, 14, 18, 19)}によって、この低温結晶化の速度が測定され、Avrami²⁰⁾の相変換の動力学理論で解析されている。しかし、それらの解析結果を調べてみると、Avrami 指数 n の値は、1~4.5 まで種々の値が報告されている。そして、例えば $n=1^{8, 14)}$ とか $n=2^{3, 7, 9, 10)}$ の結果を得た研究者は、Avrami 理論で解釈し、核生成が predetermined あるいは sporadic で結晶の成長様式が繊維状であると論じた。しかし、これ

Fig. 3 Dilatometric isotherms of amorphous film of PET during cold crystallization.

Fig. 4 The change of dilatometric isotherms on the thermal history. ○ Original amorphous film. ● Film annealed at 100°C for 130 min. and quenched into dry ice methanol mixture. Crystallization temperature 100°C .

は低温熱処理物の構造が球晶であるという 3.1 の結果と矛盾する。一方、 $n=4^{18)}$ とか $n=4.5^{19)}$ の結果を得た研究者も Avrami 理論での解釈を意図したが、明確な結論を下すまでに到っていない。われわれの結果から求めた Avrami 指数は、約 3 であったが、これは核生成が pre-determined で結晶の成長様式が三次元として一応説明できる。しかし、次の実験結果を考えると、上述のような結論を下すことは早計であるかもしれない。すなわち、図4に示した結果は、 100°C で非晶性フィルムを熱処理し、結晶化開始前に急冷後、再び昇温し結晶化させた例である。原試料とはまったく異なった等温線を示しており、Avrami 指数も 3 から 2 まで下がる。この事実は、非晶性 PET の熱履歴によって Avrami 指数が変化する

ことを示したものであり、非晶性固体を熱処理して起こる低温結晶化に対して単純に Avrami 理論を適用し、その分子機構を論ずることの危険性を示している。Avrami の相変換理論では、結晶の線成長速度が一定と仮定され、核生成速度の時間依存性も多くの可能性のうち数例が論じられているのみである²⁶⁾。これまでの高分子融液からの結晶化に対する Avrami 理論の適用の成功を背景に、非晶性 PET の低温結晶化の動力学が多くの研究者によって制限の多い Avrami 理論で解釈しようと試みられてきたが、むしろ非晶性 PET の構造をも踏まえた真の変換機構を検

討するのが先決のようである。そのためには、もっと別の手段でこの低温結晶化の実態を検討してみる必要がある。

3.3 低温結晶化の実態

低温結晶化での分子凝集状態の変化はどのようなものであるかという間に、これまでの他の研究者の実験結果の中に二、三の解答が見い出されるように思う。すなわち、低温熱処理物の長周期が高温熱処理物と異なり、熱処理温度に依存せず一定であるという事実がある^{5, 22)}。もし低温結晶化過程が絡みあったランダムコイル鎖から折りたたみ鎖に変換するような分子鎖の大きな形態変化をともなった過程なら、長周期に当然温度依存性があるてよからう。これに反し、長周期が一定であるという事実はもとの非晶性PETの構造中に長周期が由来するような構造があり、それが低温熱処理で顕在化したとも考えられる。

また、非晶性PETは、アセトンのような有機溶媒に浸漬することによって低温結晶化と同程度の結晶性を示す²³⁾。この場合、膨潤することなく室温で急速に結晶化が起こる。Sheldon²⁴⁾は、その速度過程が溶媒分子の試料中への拡散によって律速された過程であると報告している。また、Zachmann²⁵⁾は、詳しい速度過程の検討から溶媒分子が非晶PET分子中に到達するやいなや結晶化が起きていると主張している。この事実から考えると、この結晶化過程ではPET分子の大きな形態変化で結晶化が起きていると考えることはできない。というのは溶媒分子によるPET鎖の易動性が高められたとしても、大きな形態変化を考える以上、自己拡散に基づく時間依存性があるのが当然であろう。それ故、この場合の結晶化はPET中の極性基と溶媒分子の相互作用を通して、PET鎖の局所的な形態変化で起きていると考えられる。

この考察を踏まえて、まず低温熱処理物と溶媒で誘起された結晶の特徴を調べた。図5および図6にその結果を示した。両結晶化物ともX線回折パターンは幅広い回折ピークを示しており、不完全な結晶が生成していることが分かる。また赤外吸収スペクトルの上でも、いわゆるトランスバンドの吸光度の増大とゴーシュバンドの吸光度の減少がみられる。さらに 988 cm^{-1} の fold バンドの吸光度も両者で同じ程度の値を示す。溶媒誘起結晶化試料では、非晶性PETを差動熱量計で加熱していった場合にみられる低温結晶化発熱ピークが消失している。また、密度も 1.370 程度の値を示して、低温結晶化物の示す値と同程度である。これら多くの構造的特徴の類似性は、熱処理による低温結晶化物と溶媒で誘起された結晶化物が、非晶状態から基本的に同じ分子機構で生成した

Fig. 5 X-ray photographs of PET. (a) Amorphous film immersed in acetone at 25°C . (Solvent induced crystallization) (b) Amorphous film annealed at 95°C . (Cold crystallization)

Fig. 6 Infrared absorption spectra of PET. (a) Original amorphous film. (b) immersed in acetone at 25°C . (c) annealed at 95°C .

ものであることを予想させる。すなわち、低温結晶化は、分子鎖の大きな形態変化をともなった液体-結晶の相転移現象でなく、単なる局所的な形態変化による固体-固体間の秩序化現象として理解すべきでなかろうか。この分子機構を支持するもう一つの実験的根拠がある。非晶性PETを延伸して室温でネッキングを起こさせると、延伸方向への分子配向が起こる。この冷延伸物を赤外吸収スペクトルで調べると、エチレングリコール部のトランス形態の増加を示す。この場合の組織変換は変形量として 300% 程度であるからすべての分子が引きのばされたと考えることはできない。トランス形態の増加は、かなりの部分が未変形単位中の分子鎖の局所形態変化に帰

せられることが増加量などから支持される²⁶⁾。この点については非晶性PETの変形機構との関連で別に詳しく報告したい。このような試料を差動熱量計中で加熱した結果をもとの非晶性無配向PETの結果とともに図7に示した。明らかに、低温結晶化に基づく発熱ピークは、ストレスで人為的に秩序化することによって消失している。この現象は、低温結晶化が非晶性PET鎖の大きな形態変化をとまなう拡散によって起こっているのではなく、局所的な分子鎖形態の変化やそれにとまなうわずかな鎖間の秩序の向上によって進行していると考えことに矛盾を示さない。この低温結晶化の分子機構に基づいた低温結晶化の動力学的解釈については今後の検討課題としたい。

Fig. 7 DSC curves of PET. (a) Original amorphous film. An exothermic peak owing to cold crystallization appears. (b) Cold drawn film. The peak of (a) disappears.

4. 結 言

以上、PETの低温結晶化について次のような点が明らかになった。非晶性PETの低温熱処理物の構造は、形態学的観察から高分子結晶で一般的な折りたたみ鎖からなる球晶構造であることを示した。以前、低温熱処理物の構造を熱挙動等の研究から、分子間結晶化による束状晶であるといった推論があったが、この観察から否定された。この推論をなした原因は、非晶性PETの構造を絡みあったランダムコイル鎖の凝集体と考えたことにあったのかも知れない。最近、河合らも以前の主張を改め、われわれに近い主張を報告している²⁷⁾。

また、従来多くの研究者によって低温結晶化の速度過程をAvrami理論で解釈しようとする試みがなされてきたが、この非晶性固体からの結晶化については特にAvrami理論を単純に適用して解釈することの危険性を指摘した。この問題の解決の糸口をえるため、これまでの他の研究者やわれわれの実験結果を基に低温結晶化の分子機構に

考察を加えた。そして、低温結晶化は非晶性PET鎖が大きな形態変化をとまなう結晶界面に拡散してきて結晶化するようなものでなく、非晶性PET中で局所的な分子鎖形態の変化やそれにとまなうわずかな鎖間の秩序化によって進行するようなものであると主張した。

本論文は昭和45年頃から高分子討論会等²⁸⁾で、断片的に発表してきたものをまとめたものである。

文 献

- 1) H. J. Kolb and E. F. Izard; *J. Appl. Phys.*, **20**, 571 (1949)
- 2) W. H. Cobbs and R. L. Burton; *J. Polymer Sci.*, **10**, 275 (1953)
- 3) A. Keller, G. R. Lester and L. B. Morgan; *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A* **247**, 1 (1954)
- 4) T. Kawaguchi; *J. Polymer Sci.*, **32**, 417 (1958)
- 5) H. G. Kilian, H. Halboth and E. Jenckel; *Kolloid-Z.*, **172**, 166 (1960)
- 6) H. G. Zachmann and H. A. Stuart; *Makromol. Chem.*, **41**, 131 (1960), **52**, 23 (1962)
- 7) 植松市太郎, 植松淑子; *高分子化学*, **17**, 222 (1960)
- 8) K. G. Mayhan, W. J. James and W. Bosch; *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3605 (1965), **9**, 3617 (1965)
- 9) J. R. Collier and E. Baer; *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1409 (1966)
- 10) 上田伸夫, 温品恭彦; *高分子化学*, **23**, 673 (1966)
- 11) G. S. Y. Yeh and P. H. Geil; *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 235 (1967)
- 12) K. H. Illers; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **245**, 393 (1971)
- 13) N. D. Scott; *Polymer*, **1**, 114 (1959)
- 14) 三石幸夫, 池田守男; *高分子化学*, **23**, 310 (1966)
Y. Mitsuishi and M. Ikeda; *J. Polymer Sci.*, **A-2** **4**, 283 (1966)
- 15) 松元孝子, 江原勝夫, 池上 昇, 河合 徹, 前田弘邦; *繊維学会誌*, **25**, 5 (1969)
松元孝子, 池上 昇, 江原勝夫, 河合 徹, 前田弘邦; *工業化学雑誌*, **73**, 2441 (1970)
- 16) 山下祐彦; *繊維と工業*, **33**, P-247 (1977)
- 17) J. L. Koenig and M. J. Hannon; *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 119 (1967)
- 18) 高井良三, 金子六郎; *高分子化学*, **29**, 336 (1972)
- 19) G. S. F. Russell and P. S. Pillai; *Makromol. Chem.*, **135**, 263 (1970)
- 20) M. Avrami; *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939), **8**, 212 (1940), **9**, 177 (1941)
- 21) L. Mandelkern; "Crystallization of Polymers",

- McGraw-Hill Book Company, N.Y., (1964)
- 22) A. Wlochowicz and W. Przygocki; *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1197 (1973)
- 23) W. R. Moore and R. P. Sheldon; *Polymer*, **2**, 315 (1961)
- 24) R. P. Sheldon; *Polymer*, **3**, 27 (1962)
- 25) H. G. Zachmann; *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **189**, 67 (1963)
- 26) 山下祐彦, 物延一男; 未発表データ
- 27) 笹野美子, 小川靖夫, 河合 徹; 繊維学会誌, **33**, 575 (1977)
- 28) 山下祐彦, 物延一男, 小林恵之助; 第19回高分子討論会講演要旨集II-863 (1970); 第21回高分子討論会講演要旨集II-549 (1972)
-