(昭和58年3月7日受理)

アジピン酸を共重合したポリエチレン テレフタレートの構造と物性^{*1}

京都工芸繊維大学繊維学部 清 造 剛・趙 龍 錫^{*2}

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE COPOLYMERIZED WITH ADIPIC ACID^{*1}

By Tsuyoshi Kiyotsukuri and Cho Yong-Suk^{*2}(Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts
and Textile Fibers, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

Polyethylene terephthalate copolymers were prepared by substitutions with adipic acid up to 30 mol% for the purpose of producing processable polyester fibers easily weight-reduced by alkali.

Melting temperature, glass transition temperature and cold crystallization temperature measured by DTA for the melt-quenched samples decreased with increasing comonomer (adipic acid) content. Density and crystallinity of the hot-pressed films increased with increasing comonomer content. As the comonomer content increased, the rate constant of dissolution of the copolymer measured by hydrolysis in 10% NaOH aqueous solution at 80°C increased up to the comonomer content of 5 mol%, decreased up to 10 mol%, and then increased up to 30 mol%. This irregular change was also observed for the rate constant of disperse dye absorption measured by dyeing at 80°C. By the copolymerization, the tensile elongation of the hot-pressed films decreased for the copolymers with the comonomer content of 5 and 10 mol% and increased remarkably for that with 30 mol% as compared with polyethylene terephthalate. Heat resistance estimated by TG was little affected by the copolymerization.

(Received March 7, 1983)

1. 緒 言

近年ポリエステル繊維の減量加工が脚光を浴びており、フィラメント織物に広く利用されている¹⁾。ポリエステル繊維をアルカリ水溶液で加水分解すると、繊維の表面から次第に溶解して細くなり、繊維強度が変化せずに²⁾、風合いが改善される。このポリエステル繊維のアルカリ加水分解に関しては、橋本^{3,4)}や栗山ら⁵⁾が詳細に検討

を行っている。

本研究は、縮合系共重合体の構造と物性に関する一連の研究⁶⁾の一環として、ポリエチレンテレフタレートにアジピン酸を共重合することによって、主鎖に易加水分解性の脂肪族エステル結合を導入し、アルカリ減量加工の容易なポリエステル繊維を開発することを目的とした。そこでまず、共重合体組成とアルカリ加水分解挙動との関係を、共重合体の結晶性及熱的性質、機械的性質、染色性などと関連させて検討した結果について報告する。

なお、アルカリ加水分解挙動の詳細については、続報で報告する。

2. 実 験 法

2.1 重縮合法

ジメチルテレフタレートにアジピン酸を所定のモル割合で混合したもの 20 g に、過剰量のエチレングリコー

^{*1} この報文を「縮合系共重合体の構造と物性(第8報), Structure and Properties of Condensation Copolymers (Part 8)」とする。

^{*2} 現在の所属: 暁星女子大学家政大学衣類学科, 韓国大邱市南区鳳徳洞 1155

Present address: Department of Textile & Clothing, Home Economic College, Hyosung Women's University (Bongdukdong, Namgu, Daegu, Korea)

ル 20 ml を加え、酢酸亜鉛 66 mg を触媒として、 N_2 気流中で 200~205°C で 5 hr 加熱してエステル交換反応させた後、250~255°C で 1 hr 加熱して過剰のエチレングリコールを留去し、260~285°C で 0.5~0.2 mmHg の減圧下に約 3 hr 加熱して重縮合させた。

2.2 フィルム成形法

粗く砕いた重合体 450 mg を 5 cm 角に切りぬいた厚さ 100 μ のアルミ板をスペーサーとして用いてアルミホイルの間にはさみ、ホットプレス中で融点よりも 20°C 高温で 2 min 予熱し、約 50 kg/cm² で加圧-除圧を 5 回くり返して脱泡し、最後に約 200 kg/cm² に加圧して、氷水中で急冷して製膜した。フィルムに固着して取れ残ったアルミホイルは、35% HCl 水溶液中に浸漬して溶解除去した。このようにして調製したフィルム試料を以下の測定に供した。

2.3 溶液粘度測定法

溶媒にフェノール/テトラクロロエタン (60:40 wt%) を用い、1% 濃度で 30°C での還元比粘度を、ウベローデ型粘度計を用いて測定した。

2.4 示差熱分析法

試料 7 mg をアルミパンに入れ、融点より 20°C 高温で 3 min 熔融させ、-55~-60°C に冷却したアセトン中で急冷して、無定形試料を調製した。この試料を、島津 DT-30 型示差熱分析装置を使用して、昇温速度 10°C/min、感度 $\pm 50 \mu V$ で空气中で測定した。

2.5 密度測定法

n-ヘプタン/四塩化炭素系の密度勾配管を用いて、30°C で測定した。

2.6 X線測定法

東芝 ADG-301 型 X 線回折装置を使用し、Ni フィルターした $CuK\alpha$ 線を用いて、反射法によってフィルム試料の干渉強度曲線を作製した。

2.7 加水分解法

フィルムを 2×2 cm に切りとり、10% NaOH 水溶液中で 80°C で所定時間反応させて減量を求めた。

2.8 染色法

フィルムを 80°C の 1,4-ジアミノアントラキノン分散染料の染浴中に投入して、所定時間毎にフィルムの一部を採取して、*o*-クロロフェノールに溶解し、吸着量を比色定量した。

2.9 引張試験法

フィルムを幅 3 mm、長さ 40 mm に切りとり、島津オートグラフ IM-100 型を使用して、つかみ間隔 20 mm、引張速度 100%/min で測定した。

2.10 熱重量測定

島津 DT-30 型熱重量測定装置を使用し、試料量 5 mg、

昇温速度 20°C/min で空气中で測定した。

3. 結果と考察

3.1 示差熱分析

DTA 曲線を図 1 に示す。この DTA 曲線より求めたガラス転移温度 (T_g)、冷結晶化温度 (T_{cc}) および融点 (T_m) を、還元比粘度 (η_{sp}/C) とともに表 1 に示す。Edgar ら⁷⁾ は、ポリエチレンテレフタレート (PET) にアジピン酸 (AA) を共重合した共重合体の T_m が Flory の融点降下式に従うことを報告しており、表 1 の T_m の値からもそのことが確認される。なお、鹿島ら⁸⁾ はこれらのポリエステル共重合体を長時間熱処理すると、 T_m が高温側にずれて Flory の式が当てはまらなくなることを報告している。

Fig. 1 DTA curves of melt-quenched samples.

Table 1 Reduced viscosity (η_{sp}/C) of hot-pressed films, and glass transition temperature (T_g), cold crystallization temperature (T_{cc}) and melting temperature (T_m) measured by DTA for melt-quenched samples.

Composition* (AA mol %)	η_{sp}/C (dl/g)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
homo	0.93	78	141	255
5	0.62	63	117	236
10	0.61	56	112	222
20	0.71	43	103	206
30	0.74	<30	90	182

* mol% of adipic acid (AA) comonomer

表1で T_g の値はAA含量の増加とともに低下し、30モル%では T_g が室温以下に低下するために、室温から測定を開始した図1のDTA曲線には T_g に起因する吸熱が観察されなくなる。Edgarら⁷⁾は、 T_g の値が主鎖中の100個の脂肪族鎖あたりの p -フェニレン結合の数に比例して直線的に変化することを指摘しており、表1の T_g の値からもそのことが確認される。 T_{cc} の値もAA含量の増加とともに低下している。これは易屈曲性の脂肪族鎖の導入で結晶化し易くなり、より低温で結晶化が進行することを意味している。

3.2. 密度およびX線測定

密度の測定結果を表2に示す。密度は主鎖中への脂肪族鎖AAの導入によって増加する傾向が認められる。なお、PETホモについてこの密度より算出した結晶化度は12.5%であった。

Table 2 Density and crystallinity index (CI) of hot-pressed films.

Composition (AA mol %)	Density (g/cm ³)	CI
homo	1.349	22
5	1.351	32
10	1.362	37
20	1.363	62
30	1.371	59

X線回折強度曲線を図2に示す。PETホモでは無定形に近い回折曲線を示すが、AA含量が増加するとピーク強度が増し、結晶化度が増加していくことが推定される。この曲線より結晶化度を求める場合、結晶ピークと非晶ピークの分離による方法では、非晶ピークのとり方にかなりの任意性が伴い、評価が困難であった。そこで

Fig. 2 X-ray diffraction curves of hot-pressed films.

2θ が 26° 付近の(100)ピークの回折強度と 28.6° の回折強度の比を用いるBosleyの方法⁹⁾によって結晶化度指数(CI)を算出した。結果を表2に併記した。CIの値からAA含量の増加によって結晶化度が増加していることが確認される。このことは、ホットプレスに際して急冷しても、易屈曲性のAA含量の多いフィルムでは結晶化がかなり進行することを意味しており、図1の T_{cc} の低下と関連していると考えられる。

3.3. 加水分解測定

10% NaOH 水溶液中で 80°C で加水分解を行い、フィルムの単位表面積あたりの重量減少量すなわち溶解量 x/A (g/m²)を時間 t (hr)に対してプロットして図3に示す。 x/A と t の間にはいずれも良好な直線関係が認められる。

Fig. 3 Weight loss per unit surface area (x/A) versus time of hydrolysis in 10% NaOH aqueous solution at 80°C .

橋本⁹⁾や栗山ら⁵⁾は、ポリエステル繊維のアルカリ加水分解が次式に従うことを示した。

$$\frac{dx}{dt} = kA \quad (1)$$

繊維試料の場合には、溶解に伴って繊維が細くなっていくために、表面積の減少を考慮する必要があるが、本研究のフィルム試料の場合には表面積が一定に保たれるので、(1)式をそのまま適用することができる。従って、図3の直線の勾配から直接溶解速度定数 k が得られる。

k の値を共重合体組成に対してプロットして図4に示す。AA含量が高い場合には k の値が急激に増加しており、易加水分解性の脂肪族エステル結合導入の寄与がうかがえるが、AA含量が10モル%の場合には k の値はPETホモよりもむしろ低下しており、注目されよう。この特異な現象の原因として挙げられるのは、前記した

Fig. 4 Rate constant of dissolution (k) of the copolymer by alkali hydrolysis versus copolymer composition.

AA含量の増加に伴う T_{cc} の低下と結晶化度の増加である。橋本⁴⁾は、PET繊維を120℃以上の温度で5 min 熱処理すると溶解速度が増加することを報告している。一方、栗山ら⁵⁾はポリエーテルエステル繊維について、40 minの熱処理で160℃以上では k の値が増加するが、100~150℃の熱処理では逆に k が若干減少することを報告している。そこで、熱処理による変化を検討してみた。

図5にAA含量が10モル%と30モル%の共重合体について、140℃で4 hr 熱処理した試料と未熱処理試料とを、4% NaOH水溶液中で80℃で加水分解した場合の x/A と t とのプロットを示す。なお、この熱処理によって、密度は10モル%共重合体では1.379に、30モル%共重合体では1.374に増加した。熱処理によって0.5 hr 後の溶解量が減少しており、フィルムの表面付近に存在

Fig. 5 x/A versus time of hydrolysis in 4% NaOH aqueous solution at 80°C for untreated films (—) and at 140°C for 4 hr-heat-treated films (---).

する易溶解性の成分ないしは構造が熱処理で減少あるいは変化したことが示唆されるが、その後溶解量は直線的に増加しており、熱処理によって k の値はあまり影響されないと考えられる。

次に、4 hr 加水分解を行った試料について、X線測定によって求めた結晶化指数と密度測定結果を表3に示す。これらを表2と比較すると、加水分解処理によって結晶化度が増加していることがわかるが、その増加の程度はAA含量の少ないもののほうが大きく、その結果加水分解物はほぼ類似した結晶化度になっている。なお、PETホモでは密度から算出した結晶化度は35.2%である。

Table 3 Density and crystallinity index (CI) of hot-pressed films hydrolyzed for 4 hrs in 10% NaOH aqueous solution at 80°C.

Composition (AA mol %)	Density (g/cm^3)	CI
homo	1.375	60
5	1.376	71
10	1.373	66
20	1.372	63
30	1.373	67

以上の結果から、図4の k の特異な変化は結晶化度とは直接の相関関係はないと考えられよう。

3.4 染色性測定

加水分解温度と同一の80℃における染色時間 t と単位表面積あたりの染料吸着量 A とのプロットを図6に示す。この染色速度曲線に、Vickerstaffの式¹⁰⁾を変形した次式¹¹⁾を適用して求めた染色速度定数 k と平衡吸着量

Fig. 6 Dye absorption per unit surface area versus time of dyeing with disperse dye at 80°C.

Table 4 Rate constant of dye absorption (k) and estimated equilibrium dye absorption (A_{∞}) measured by dyeing with disperse dye at 80°C.

Composition (AA mol %)	k (hr ⁻¹)	A_{∞} (mg/m ²)
homo	0.302	26.2
5	0.642	12.0
10	0.365	15.6
20	0.521	14.4
30	0.626	18.7

$$\frac{A}{t} = k A_{\infty}^2 - k A_{\infty} A \quad (2)$$

A_{∞} を表4に示す。表4の k の値は、図4の k の値と類似した変化を示しており、注目されよう。従って、加水分解挙動と染色挙動とが共重合体の類似した構造的な原因によって影響されたことが示唆される。しかし、その構造的な原因については、3.3で検討したように結晶化度とは直接には関係していないようであり、非晶鎖の凝集状態などに関するさらに詳細な検討が必要と思われる。

3.5 引張試験

加水分解前の試料の代表的なS-S曲線を図7に示す。また加水分解前と加水分解後のS-S曲線より得られた

Fig. 7 Typical Strength-elongation curves for hot-pressed films.

主な力学的性質を表5に示す。なお、強度はS-S曲線で最大の応力を与える点を用いた。図7で、AA含量から5および10モル%の共重合体においては、降伏点近傍で切断が起こって顕著に伸びにくくなり、AA含量がそれ以上になると伸び易くなることが観察される。この現象は、易屈曲性の脂肪族鎖の導入による上記した T_{cc} の低下と結晶化度の増加に伴う延伸性の阻害、ならびに易屈曲性の脂肪族鎖のより多量の導入による分子鎖の易動性の増加に伴う延伸性の増大によって説明されよう。

加水分解物は強度や伸度が低下しているが、加水分

Fig. 8 TG curves for PET homopolymer and copolymer with the comonomer content of 30 mol%.

Table 5 Tensile properties of hot-pressed films and hydrolyzed films for 2 hr in 10% NaOH at 80°C.

Composition (AA mol %)	Hydrolysis time (hr)	Residual weight (%)	Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Young's modulus (kg/mm ²)
homo	0	100	3.5	20	159
	2	84	3.3	6	145
5	0	100	3.3	3	184
	2	80	3.1	3	187
10	0	100	2.9	3	159
	2	85	2.6	2	168
20	0	100	2.7	20	110
	2	78	1.9	2	143
30	0	100	1.7	136	48
	2	62	1.4	55	50

解処理条件がきびしくなるとこの現象が起こることは橋本⁹⁾によっても指摘されており、加水分解が不均一に進行して溶解のはなはだしい部分から切断が起こるためと説明されている。

3.6 熱重量測定

AA含量の増加によって、脂肪族鎖の導入で共重合体の耐熱性が影響される可能性がある。そこでTG測定を行った。測定結果をPETホモと30モル%共重合体について図8に示す。その他の共重合体はこの両者の曲線の間中に分布していた。AA含量が増加すると分解開始温度は低下し、逆に高温での残渣量は増加しているが、最大分解速度を与える温度はほぼ同じであり、全体として耐熱性にはあまり大きな影響はみられないといえよう。

付記：本研究にご援助いただいた京都工芸繊維大学繊維学部内海暢生教授、松本喜代一博士ならびに暁星女子大学家政大学衣類学科長成秀光博士に感謝します。

文 献

- 1) たとえば長谷川元治；染色工業，**29**，592 (1981)
- 2) たとえば松崎 啓ら訳；「化学繊維Ⅲ」，丸善，p.14 (1971)
- 3) 橋本 健；織学誌，**14**，510 (1958)
- 4) 橋本 健；織学誌，**15**，794 (1959)
- 5) 栗山捨三，是松幹雄；織学誌，**16**，110 (1960)
- 6) 清造 剛ほか；織学誌，**29**，T-538 (1973)，**32**，T-187 (1976)，**33**，T-597 (1977)，**34**，T-435 (1978)，**35**，T-13 (1979)，**36**，T-70 (1980)，**37**，T-97 (1981)
- 7) O. B. Edgar, R. Hill; *J. Polymer Sci.*, **8**, 1 (1952)
- 8) 鹿島俊弘，江藤国臣；高論，**35**，751 (1978)
- 9) D. E. Bosley; *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1521 (1964)
- 10) T. Vickerstaff; *J. Soc. Dyers Colourists*, **59**, 92 (1943)
- 11) 清造 剛，藤原 暁；織学誌，**32**，T-428 (1976)，**33**，T-291 (1977)