ポリエチレンテレフタレートの 結晶化と誘電スペクトル*

齊藤省吾** 中島達二**

Crystallization and Dielectric Spectrum of Polyethylene Terephthalate

by

Shogo SAITO and Tatsuji NAKAJIMA

(Electrochemical Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology, Tokyo)

For polyethylene terephthalate, relationships between the dielectric properties and the dynamic mechanical properties have been studied. And effects of crystallinity and crystallization temperature on anomalous dispersions (absorptions) in the dielectric properties have been surveyed. Dielectric measurements have been carried out over the frequency range of 0.1 to 10⁶ c/s and temperature range of -35 to 110°C. Amorphous polyethylene terephthalate have been crystallized at 118°C (series 1) or 202°C (series 2) and 10 samples having different degree of crystallinity have been prepared. If partially crystallized samples of series 1 and 2 are compared at the same degree of crystallinity, as judged by density, the spherulites in the sample of series 2 are larger in size but smaller in number. The dynamic mechanical data have been adopted from Thompson and Woods' paper.

For all samples, two dielectric dispersions (absorptions) are observed. A main absorption (α) locates in high temperature and low frequency range and another absorption (β) locates in low temperature and high frequency range. For amorphous samples as well as highly crystalline sample, position and apparent activation energy ΔH^* of the dielectric α absorption are nearly identical with those of the mechanical α absorption. In both dielectric and mechanical properties, α absorption of the crystallized sample shifts towards higher temperature and lower frequency and has smaller ΔH^* than that of the amorphous sample. Distribution of dielectric relaxation time τ or mechanical retardation time for α loss process of the crystallized sample is broader than that of the amorphous sample. ΔH^* for the dielectric β absorption which is independent of crystallinity is nearly equal to that for the mechanical β absorption.

In series 2 as well as series 1, increase of crystallinity has many effects upon α absorption, such as decrease of the magnitude, shift of the position towards higher temperature and lower frequency, decrease of ΔH^* and ΔS^* (but ΔF^* is independent of crystallinity) and broadening of the distribution of τ . These effects are more remarkable in series 1. Therefore it is suggested that molecular motions in amorphous region are strained more markedly in series 1. The magnitude of α absorption for samples of series 2 changes linearly with crystallinity and may become zero at 100% crystallinity. However that for samples of series 1 does not change linearly with crystallinity. On the other hand, the position, ΔH^* , ΔS^* , ΔF^* and the distribution of τ for β absorption are independent of crystallinity and only the magnitude decreases with increase of crystallinity. From the magnitude and quantitative analysis of end groups of the polymer chains, mechanism of β absorption is discussed.

(Received Jan. 8, 1959)

1. 緒 言

高分子物質の動的粘弾性と誘電特性の相関性は、観測された異常分散(吸収)に焦点を合せて研究され、従来から無定形高分子については種々の検討が加えられ

てきた¹⁾。結晶性高分子の異常分散(吸収)は無定形高分子のそれに比べて一般に微弱ではあるが、力学的分散(吸収)は誘電分散(吸収)とほぼ同一位置に現われることが注目されていた。しかし広い周波数域にわたる粘弾性のデータがなかったため、誘電特性と詳しく比較²⁾することができなかった。最近になり Thompson ら

* 原稿受付 昭和34年1月8日

** 工業技術院電気試験所

はポリエチレンテレフタレート (P.E.T.) の動的ヤング率 E' , 損失角 $\tan \delta$ を種々の周波数における温度特性として測定した. われわれはこの物質の誘電率 ϵ' , 誘電損率 ϵ'' を $0.1 \sim 10^6$ c/s, $-35 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲で測定したので, まず Thompson¹⁾ らの結果との比較検討を試みた. 比較項目は異常分散(吸収)の位置, その温度依存性, 緩和時間分布である. また, 結晶性高分子では結晶化度, 結晶形態などが異常分散(吸収)に及ぼす影響を研究することは重要なことである. そのような目的に対しては P.E.T. は非常にべんりな試料であり, 熱処理により結晶化状態を比較的大巾に変化させることができる. われわれは 11 種の試料について誘電特性を測定している.

2. 試料および実験

基準試料は I.C.I. 社製 Amorphous-Melinex であり, これを 118°C または 202°C のシリコン油中に投入して種々の時間結晶化を進行させ試料を作成した. 結晶化温度 118°C の諸試料を系 1, 202°C の諸試料を系 2 と名付け, それらの密度を Table 1 に示す.

Keller²⁾ らの詳細な研究によれば, 密度から判断して同一結晶化度の試料を比較すれば, 系 2 のほうに大きい球晶が数少く発達しているといわれている. われわれも数種の試料についてそのマイクローム切片を偏光顕微鏡下で観察した結果, やはり系 2 のほうに大きい球晶の発達をみとめた. 各試料の形状は $70 \times 70 \times 0.5$ mm の板であり, 誘電測定はブリッジ法³⁾によった. ブリッジおよび試料保持セルの詳細は別報に記してある.

3. P.E.T. の誘電特性

代表的特性として無定形試料の ϵ'' のみを Fig. 1 (a), (b) に示す. Fig. 1 (a) は低温域の結果であり, この温度域ですでに一つの損失極大が認められている. これは力学的損失では低温に観測される極大に相当する

Fig. 1 Dielectric loss of amorphous polyethylene terephthalate

もので, 便宜上 β 吸収と名付けることにする. 結晶化試料では同じ位置に吸収が存在するが, その高さは低くなる. Fig. 1 (b) は高温域の結果であり, 高温低周波域に β 吸収とは別に大きい損失極大が認められる. これは力学的損失では高温に観測される極大に対応するもので, 便宜上 α 吸収と名付けることにする. 結晶化試料ではその高さが低下するだけでなく, 位置も高温低周波測に移行する.

4. 動的粘弾性との比較

(1) α 吸収

誘電特性および粘弾性で認められる α 吸収の位置およびその温度依存性を Fig. 2 に示す. ここで $f_{\max}$ とは $\tan \delta$ が極大になる周波数を表わす. 二つの独立な特性間の類似性は, 試料差を考慮すれば, きわめて良いものとみなしう. 両特性共結晶化試料の α 吸収は無定形試料のそれより高温側に存在し, 見かけの活性化エネルギー ΔH^* は小さい.

電氣的緩和時間 τ_E と力学的遅延時間 τ_M の分布を Fig. 3 に示す. τ_E 分布は実測 ϵ'' 周波数特性より求めたものであり, τ_M 分布は次に示す操作で求めたものである. Thompson¹⁾ らの測定結果は種々の周波数における複素弾性率の温度特性であるから, これを周波数特性に書き直し, さらに換算変数法を用いて周波数域を拡張する (通常結晶性高分子の粘弾性には換算変数法⁵⁾が適用できない場合が多いが, Thompson¹⁾ らの結

Table 1 Density changes with crystallization

Sample		Crystal- lization temp(°C)	Crystal- lization time (min.)	Density (gr/cm³ at 25°C)
Amorphous		—	—	1·339
Series 1	1	118	10	1·343
	2	118	20	1·357
	3	118	30	1·365
	4	118	40	1·373
	5	118	80	1·377
Series 2	1	202	0·5	1·348
	2	202	1·0	1·359
	3	202	1·5	1·382
	4	202	2·0	1·388
	5	202	4·0	1·392

Fig. 2 Temperature dependence of α absorption

果に対する適用性は比較的良好であった)。次いで複素コンプライアンス S^* の周波数特性に改め、その虚数部分 S'' から τ_M 分布を求めた。Fig. 3 に示すとおり τ の分布については両特性間に若干差があるが、結晶化試料の τ が無定形試料のそれより広い分布を示す点で比較的良好類似性が存するものとみなしうる。

(2) β 吸収

この過程の ΔH^* は誘電特性では 15kcal/mole、粘弾性では 17kcal/mole であり、ほぼ等しい。誘電的 β 吸収についての $\log f_{\max} \sim 1/T$ 直線を低温側に外挿すれば、($f_{\max} = 1.2$ c/s, $T = 193^\circ\text{K}$) をとる。粘弾性における無定形試料の β 吸収は 1.2 c/s で 193°K 付近であるから、誘電的 β 吸収の位置と一致している。

(1) normalized dielectric loss of amorphous sample
(2) normalized mechanical loss of amorphous sample
(3) normalized dielectric loss of crystalline sample
(4) normalized mechanical loss of crystalline sample

Fig. 3 Distribution of dielectric relaxation time or mechanical retardation time. (α loss process)

誘電特性では結晶化試料の β 吸収の位置は無定形試料のそれと変わらないが、粘弾性では結晶化に伴ない高温側に移行しているようである。残念ながら、その詳細および β 吸収に関する τ の分布については粘弾性のデータが不足なため、詳しい検討は加えられない。

5. 異常分散(吸収)におよぼす結晶化の効果

(1) α 吸収

Table 2 は α 吸収を規定する種々の量が結晶化の状態によって変化する様子を示したものである。ここで

Table 2 Data describing α absorptions

Sample		$\Delta\epsilon^*$	$\epsilon''_{\max}$	Temp $^{**}\text{C}$ ($\epsilon''_{\max} \rightarrow 1\text{c/s}$)	ΔH^* (kcal/mole)	ΔS^* (e.u.)	ΔF^* (kcal/mole)	Cole's parameter β
Amorphous		1.80	0.406	81.8	149	365	20	0.54
Series 1	1	1.73	0.395	82.2	144	350	20	0.54
	2	1.31	0.258	82.6	137	329	21	0.48
	3	0.96	0.136	83.4	126	298	21	0.35
	4	0.84	0.109	91.2	107	242	21	0.32
	5	0.81	0.100	95.7	101	222	21	0.30
Series 2	1	1.63	0.386	82.2	144	350	20	0.56
	2	1.45	0.304	82.7	142	342	21	0.51
	3	0.90	0.162	83.5	129	309	21	0.44
	4	0.82	0.147	84.0	123	290	21	0.43
	5	0.75	0.119	84.9	111	256	21	0.39

* Difference between two limiting values of ϵ' at both ends of the dielectric dispersion.

** Temperature where frequency of $\epsilon''_{\max}$ is 1 c/s.

*** Values of $\Delta\epsilon$, $\epsilon''_{\max}$, ΔH^* , ΔS^* , ΔF^* and β are those at about 85°C

ΔH^* , ΔS^* , ΔF^* は Kauzmann⁶⁾の方法によって計算し, $\Delta\epsilon$ は $\epsilon''_{\max}$ よりも厳密に分散(吸収)の大きさを表わす量で, Cole~Cole プロットの円弧の弦として求めた. β もまた Cole~Cole プロットから得られる τ の分布を示すパラメーターで, $\beta=1$ のとき, その分散過程はただ1個の τ の系であることを表わし, τ が分布をもつに従い β は1よりも小さくなる. Table 2 の結果をまとめ, それに対して考察を加えれば次のとおりになる.

- i) α 吸収の大きさは結晶化に伴ない減少する. これは α 吸収に寄与する極性基が無定形領域中のものであることを示している.
- ii) α 吸収の位置は結晶化に伴ない高温側に移行する. これは結晶化によって無定形領域中の極性基の運動がさらに強く束縛されるためであろう.
- iii) ΔH^* , ΔS^* は結晶化に伴ない減少する. しかし ΔF^* はほとんど一定である. これは, この吸収の機構は結晶化が進んでも本質的な変化を受けることはないが, 極性基が配向する際の隣接部分との協同作用 (Cooperative motion) のおよぶ筋図が, 結晶化に伴ない狭くなることを示していると考えられよう.
- iv) τ の分布は結晶化に伴ない広がる. これは無定形領域中の極性基の運動についての規則性が結晶化によって乱されるためであろう.

これらの諸効果は系2よりも系1の試料で顕著に認められることは注意すべきであろう.

この事実, これらのパラメーターを密度(あるいは結晶化度)の関数として図示すれば, 一層明瞭なものとなる. たとえば吸収の大きさを結晶化度に対してプロットすれば Fig. 4 のようになる. ただし, 結晶化度は無定形領域および結晶領域の密度を1.339 (基

準試料 Amorphous~Melinex の値をあえて採用した) および1.445⁸⁾と仮定して計算したものである. 系2の場合, 吸収の大きさと結晶化度は非常に単純な関係で表わすことができ, 誘電的方法でも結晶化度が決定できることがわかる. しかし, 系1では系2の場合に成立した単純な関係が成り立たない. 系1.5, 系2.5のX線回折図形には明らかな差があり, 無定形領域の干渉についての仮定を入れて結晶化度を求めると, 明らかに系2.5は系1.5より結晶化度が大であることがわかった. したがって系1の場合, $\Delta\epsilon$ と結晶化度の間に直線関係が成り立たない原因を, 結晶化度の評価という問題以外に求めるほうが妥当であろう. 系1は系2と異なり, その状態を単純に無定形領域および結晶領域に分割して議論を進めることは不適當であろう. いずれにしても系1の試料の無定形領域は系2のそれより結晶化によって強い束縛を受け, かつ運動に関する不規則性もますます増大すると考えられる.

(2) β 吸収

Table 3 は β 吸収を規定する種々の量が結晶化状態によって変化する様子を示したもので, 用いた記号の意味は Table 2 と同じである. この表の結果をまとめ, それに対して考察を加えれば次のようになる.

- i) β 吸収の大きさは結晶化に伴ない減少する. これはこの吸収に寄与する極性基が無定形領域中のものであることを示す.
- ii) β 吸収の位置, ΔH^* , ΔS^* , ΔF^* および τ の分布は, 結晶化が進行しても変化しない. つまりこの吸収の原因となる極性基の運動性は結晶化の影響を受けない. したがって極性基として, たとえば無定形領域中の鎖端 OH 基のように運動しやすい小さい原子団が考えられる.

β 吸収の原因を無定形領域中の鎖端 OH 基の運動と仮定してみよう. Fig. 4 から明らかなように, 結晶化に伴ないこの吸収の大きさは小さくなるが, 結晶化度100%に外挿しても0にならない. この理由は単に鎖端が結晶領域に入りたがいのことだけであろうか. 末端基数を化学分析によって定量すると, P.E.T. 1 cm³ 当り約10²⁰ 個 (内約3/4はOH, 約1/4はCOOH) なる結果が得られた. 鎖端をすべてOH基とし, またその双極子能率を1.7D. として吸収への寄与を計算すると, 完全無定形の場合で $\Delta\epsilon=0.08$ となり, われわれが観測した β 吸収はあまりにも大き過ぎる. P.E.T. はその製造の際, 副反応の結果生ずるエーテル結合 (ジエチレングリコール部分) を幾分か分子中に含んでいるといわれる. また, ジエチレングリコールとテレフタル酸から作られるポリエステルは非結晶性であることも明らかにされている.¹¹⁾ したがって β 吸収はこのエーテル結合と鎖端のOH基, あるいは鎖端の寄与が

Fig. 4 Plot of magnitude of dielectric absorption against crystallinity

Table 3 Data describing β absorption

Sample		$\Delta\epsilon^*$	$\epsilon''_{\max}$	Temp °C ($\epsilon''_{\max} \rightarrow 1\text{MC}$)	ΔH^* (kcal/mole)	ΔS^* (e.u.)	ΔF^* (kcal/mole)	Cole's parameter β
Amorphous		0.535	0.0766	30	15	21	9	0.36
Series 1	1	0.505	0.0737	30	15	21	9	0.36
	2	0.465	0.0674	30	15	21	9	0.36
	3	0.422	0.0627	30	15	21	9	0.36
	4	0.383	0.0567	30	15	21	9	0.36
	5	0.375	0.0543	30	15	21	9	0.36
Series 2	1	0.495	0.0734	30	15	21	9	0.36
	2	0.460	0.0691	30	15	21	9	0.36
	3	0.400	0.0583	30	15	21	9	0.36
	4	0.367	0.0547	30	15	21	9	0.36
	5	0.335	0.0485	30	15	21	9	0.36

* Values of $\Delta\epsilon$, $\epsilon''_{\max}$, ΔH^* , ΔS^* , ΔF^* and β are those at about 25°C.

鎖端近くの極性基まで含めたものと考えれば、定性的には説明できる。

6. 結 言

P.E.T. の結晶化および無定形試料について誘電特性と動的粘弾性を比較し、独立な二特性間にきわめて良い類似性が存在することを確認した。結晶化状態の変化が誘電特性におよぼす効果を検討したが、これらの効果はまた動的粘弾性でも認められることが予想される。誘電特性は動的粘弾性より容易に周波数特性を測定することができ、粘弾性のデータを解釈する上に助けともなるのであろう。

参 考 文 献

- 1) たとえば J.D. Ferry, E.R. Fitzgerald, J. Colloid Sci. 8, 224 (1953)
- 2) A.B. Thompson, D.W. Woods, Trans. Faraday Soc. 52, 1383 (1956)
- 3) A. Keller, G.R. Lester, L.B. Morgan, Phil. Trans. Roy. Soc. A 247, 1 (1954)
- 4) T. Nakajima, S. Saito, J. Polymer Sci. 31, 423 (1958)
- 5) R.S. Marvin, E.R. Fitzgerald, J.D. Ferry, J. Appl. Phys. 21, 197 (1950)
- 6) W. Kauzmann, Rev. Modern Phys. 14, 12 (1942)
- 7) K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 9, 341 (1941)
- 8) R. de P. Daubeney, C.W. Bunn, C.J. Brown, Proc. Roy. Soc. A 226, 531 (1954)
- 9) W. Reddish, Trans. Faraday Soc. 46, 459 (1950)
- 10) A. Conix, Makromol. Chem. 26, 226 (1958)
- 11) H.J. Kolb, E.F. Izard, J. Appl. Phys. 20, 564 (1949)

(40頁よりのつづき)

38. Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosity (LTE), W.P. Cox, E.H. Merz, 619-622
39. Stress Relaxation or Creep of Linear Viscoelastic Substances under Varying Temperature (LTE), I.L. Hopkins, 631-633
40. Viscosity and Elasticity of γ -Irradiated Polytetrafluoroethylene Resin above the Melting Point (LTE), K. Matsumae, M. Watanabe, A. Nishioka, T. Ichimiya, 653-655

Vol. 29

41. Rebound Relaxation Spectra and Principle of Constant Isoelastic Curing Rate, M. Gordon, B.M. Grierson, 9-35

Vol. 31

42. The Tensile Strength of Polymer below the Glass Transition Temperature, P. Mason, 530-532

Vol. 32

43. Dependence of the Ultimate Properties of a GR-S Rubber on Strain Rate and Temperature, T.L. Smith, 99-113
44. Dynamic Mechanical Properties of Polyethylene Terephthalate T. Kawaguchi, 417-424
45. The Stiffness Modulus of Polyethylene as a Function of Temperature and Structure, F.P. Reding, 487-502

(49頁へつづく)