PET フィラメント糸の繊維構造に与える 加撚，熱固定および解撚の影響

(第1報) 単一モノフィラメントについて

福井大学	工学部	桜	井	謙	資* (会員)
〃	〃	坂	井	邦	夫*
〃	〃	高	橋	利	禎*
福井工大	〃	辻	本	石	雄* (会員)

Influences of Twisting, Heat Setting and Untwisting of Polyethylene Terephthalate Filament Yarns on Fiber Structure.

Part 1 : Single Monofilament Yarn.

Kensuke Sakurai, Kunio Sakai, Toshisada Takahashi and Ishio Tsujimoto*,

Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui.

**Fukui Institute of Technology, Fukui.*

Abstract

The change in fine structure of polyethylene terephthalate (PET) yarns textured by the false-twisting process was studied. For simplicity, the monofilament yarn of PET, the diameter of which was about 0.6 mm, was used instead of multifilament yarns in this study. The false-twisting process was divided into two stages, *i.e.*, (i) twisting and heat setting stage and (ii) untwisting stage. The changes in fine structure in each stage were investigated by wide- and small-angle X-ray diffraction methods and the measurements of densities and melting points.

In the twisting and heat setting stages, the degree of orientation of the molecular chain in the crystalline region gradually decreases with increasing the number of twists. It changes steeply especially in the region of more than 200 tpm. The angle between the fibril and the fiber axis agrees well with the twist angle of the filament calculated based on the model. The crystallinity, the crystallite size as well as the structure of long period unit are scarcely affected. While the lattice distortion within the crystallites increases with increasing the number of twists.

In the untwisting stage, the direction of fibrils almost recovers accompanying the recovery of crystal orientation in the twist region of less than 133 tpm. In the region of more than 200 tpm, however, the crystal orientation partially recovers and the value of the orientation factor remains at the lower values than that of the untreated sample. The changes of the crystallite size and the structure of long period unit are not appreciable even in this stage. The minute crystallites with large lattice distortion, formed in the twisting and heat setting stages, are destroyed resulting in the slight decrease of crystallinity.

(Received November 5, 1981)

摘 要

目的 仮撚加工糸製法に従ってポリエチレンテレフタレート (PET) モノフィラメント糸を加工処理したときの諸段階における内部構造変化を、広角および小角X線解析により明らかにする。

結果 (1)加撚，熱固定処理において，撚数 200 tpm を境として微結晶の配向は大きく低下する。結晶化度，結晶サイズ，長周期構造等はほとんど変化しない。微結晶の格子乱れは増大する。

(2)解撚処理において，133 tpm までは結晶の配向は回復するが，200 tpm 以上の撚履歴の試料では微結晶の配向乱れが残存する。結晶サイズ，長周期構造に変化はほとんど認められない。加撚，熱固定処理で発生した大きな歪みを持つ小さな微結晶が破壊され，結晶化度はわずかに減少する。

(昭和56年11月5日受理)

1. 緒 言

仮撚加工糸の巻縮を発生する巨視的形態については，

書上¹⁾，淵野²⁾，中里³⁾らによって詳細に検討されている。最近，穴原⁴⁾らはフィラメントマイグレーションを熱応力との関係において検討している。糸の巨視的形態変形

に対応する内部構造変化に関して検討することは、仮燃加工糸の性能の発現にかかわる重要な問題の1つと考えられる。我々は既に6ナイロンテグス糸を用い、仮燃加工糸製法のモデル実験を行い、二の知見を報告した^{5,6)}。本研究ではポリエチレンテレフタレート(PET)モノフィラメント糸を用いて、加燃、熱固定および解燃の2段階における糸の巨視的変形に対応する内部構造変化を广角および小角X線解析により検討する。

2. 実 験

2.1 試 料

帝人製PET未延伸モノフィラメント(2610d)を94℃の温水中で4倍に延伸し、十分乾燥したのち、試験管に入れN₂ガスを流しながら200℃のシリコン油浴中で40min間定長熱処理したものを試料に供した。この熱処理を行った理由は、4倍延伸物のままでは長周期の測定が困難であり高次構造の解析ができないこと、および加工処理過程の熱固定(190℃)の際に、結晶化が進行し構造変化の解析を複雑化することを避けるためである。

加燃操作は手動式検燃器を用い、試料の一端を検燃器の回転部に把持し、他端は静荷重165gのもとで自由にスライドできるクランプに固定して行った。試料長は30cm、加燃の速さは毎分20回とした。

燃りの熱固定は加燃試料をホルダに固定し窒素雰囲気中で190℃、15min間定長熱処理した。

解燃操作は検燃器を用いて加燃、熱固定試料を100%解燃した。解燃後、検燃器に取付けたまま30min間放置し、その後取外した。このとき、試料の燃戻りはほとんどなかった。試料長は20cmとした。

加燃および解燃は室温で行った。また、加燃、熱固定試料および解燃試料の外観は両者とも棒状のままであった。

2.2 X線測定

广角X線回折は理学電機製D-1A型X線発生装置を

使用し、ゴニオメータ、繊維試料台およびシンチレーションカウンタで測定した。発生X線はNiフィルタ透過CuK α 線、40kV、20mAであった。

結晶部の配向評価は(1)(010)、($\bar{1}$ 10)、(100)面の3反射を用いるWilchinsky法⁷⁾と(2)($\bar{1}$ 05)面の単一反射を用いてHermansの配向係数⁸⁾を求める簡便法の両者で行った。繊維軸方向の結晶サイズの評価は適当な子午線反射がないため、そこから約8°傾いている($\bar{1}$ 05)面の半幅幅よりシェラの式を用いて評価することが通常行われており、我々もこれに従った。入射X線と試料の関係は、赤道反射の測定時は繊維軸(フィラメント軸)に垂直に入射し、また、($\bar{1}$ 05)面反射ではそのブラッグ角だけ傾けた。

小角X線回折曲線は、日本電子製JRX-12VA回転対陰極型X線発生装置を用いて得た。発生X線はNiフィルタ透過CuK α 線、45kV、150mAであった。測定は試料フィラメント軸に垂直にX線を入射した。ピーク散乱角度にブラッグの式を適用して長周期を求めた。

いずれの測定も室温で行った。

2.3 密度測定

密度勾配管法(四塩化炭素と*n*-ヘプタン混合液を使用、測定温度は25℃)により試料密度を求め、次式に従い体積結晶化度を求めた。

$$d = x \cdot d_c + (1-x) \cdot d_a \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 d : 試料密度、 d_c : 結晶部の密度(1.455 g/cm³)⁹⁾、 d_a : 非晶部の密度(1.335 g/cm³)⁹⁾、 x : 体積結晶化度である。

2.4 DSC測定

理学電機製8001型DSC装置により、融解曲線を測定した。昇温速度は10℃/minで行い、融解曲線のピーク温度を融点とした。

3. 結果と考察

3.1 原試料

原試料の广角および小角X線写真を図1に示す。广角

Fig. 1 WAXD and SAXD photographs of the original sample (0 tpm).

写真は繊維図形を示し、赤道上に内側から(010), ($\bar{1}10$), (100) 面反射が強く現われている。小角写真より層線状の2点像が見られ、原試料は長周期構造を持ち十分配向していることが認められる。広角傾斜写真上には、($\bar{1}05$) 反射が子午線から約 8° 傾いた位置に2点はっきりと現われている。

十分延伸された結晶性高分子の微細構造について Peterlin¹¹⁾はつぎのようなモデルを提案している。延伸方向に多数のマイクロフィブリルが配列し、それらが束になってフィブリルを形成し、また、マイクロフィブリル内では分子鎖がほぼ延伸方向に配向しており、微結晶が延伸方向に並んでいる。我々はこのモデルに基づき、未燃(0 tpm)である原試料の繊維構造として繊維軸(フィラメント軸)に平行にフィブリルが多数存在し、フィブリル内の微結晶は平均的に長周期に対応して並び、微結晶内の分子鎖軸が繊維軸にほぼ平行に配向していると考えた。この原試料の繊維構造モデルを念頭に置き、以後の各処理過程での構造変化を検討する。

3.2 広角X線による配向評価

結晶領域内の分子鎖の配向変化を調べるために、3つの赤道反射の方位角方向の強度分布と($\bar{1}05$)面の方位角方向の強度分布を測定した。おのおの、図2と図3に示す。図2において、赤道反射のどの面も単一ピークが燃数の増大とともに2つのピークに分かれていくのが明らかである。また、図3からは、初め子午線から約 8° 傾いた位置に2つのピークがみられるが、この2つのピ

Fig. 2 Intensity distribution along the azimuthal angle of (010), ($\bar{1}10$) and (100) reflections in twisted and heat set samples.

ーク位置は燃数の増加とともに次第に子午線に近づいていき、133 tpm では1点の極大ピークと2つのショールダとなり、さらに燃数が増すと4点に分かれていくことが観測された。以上の結果から、原試料を加熱していく

Fig. 3 Intensity distribution along the azimuthal angle of the (105) reflection in twisted and heat set samples.

とフィブリル間で すべりを生じフィブリルが らせん状に傾いていき、フィブリル内の微結晶領域の分子鎖が入射X線に対して試料フィラメント糸の表裏で反対方向に傾いていくものと考えられる。結晶領域内の分子鎖の加燃による同様の結果は6ナイロン テグス糸についてマイクロ ビームX線を使用して既に確認している⁶⁾。

繊維軸(フィラメント軸)に対する結晶領域内部の分子鎖(微結晶を構成している分子鎖)の配向を定量的に評価するために、つぎの計算式により配向係数を求めた。

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^\pi I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1 - 0.3481 \langle \cos^2 \phi_{100,z} \rangle - 0.7733 \langle \cos^2 \phi_{\bar{1}0,z} \rangle - 0.8786 \langle \cos^2 \phi_{010,z} \rangle \quad \dots (3)$$

$$f_c = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle - 1) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 ϕ : 方位角、 $I(\phi)$: 強度分布、 $\phi_{hk0,z}$: ($hk0$)面の逆ベクトルと z 方向(繊維軸)との成す方位角、 $\phi_{c,z}$: c 軸と z 方向との成す方位角、 f_c : c 軸の配向係数。式(3)中の $\langle \cos^2 \phi_{hk0,z} \rangle$ は式(2)より求める。この式(2)、(3)、(4)より求める方法がWilchinsky法と呼ばれる方法である。この方法を図2のデータに適用し、 f_c (Wilchinsky)を求めた。また、簡便法は($\bar{1}05$)面の図3のデータを式(2)、(4)に適用し、 $f_c(\bar{1}05)$ を求める方法である。

これらの両者の方法により求めた配向係数を図4に示す。図4より c 軸の配向係数は燃数の増大とともに単調

Fig. 4 Variation of orientation factor against the twist number in twisted and heat set samples.

に減少し、200 tpm 以上で急激に減少している。($\bar{1}05$) 反射強度も 200 tpm 以上で急激に低下し、 $f_c(\bar{1}05)$ の計算は困難であった。これらのことより、微結晶の配向は燃数の増大とともに徐々に乱れていき、200 tpm を越えると ずり応力が急激にフィブリルの傾きに大きく関与し、同時にフィブリル内の微結晶の配向を大きく乱すようになると思われる。

つぎに結晶領域内部の分子鎖の平均的な配向方向を($\bar{1}05$) 反射のピーク強度位置と次の仮定のもとに算出した燃角から検討する。(i)モノ フィラメントは断面積一定の円形を保つ。(ii)長さ一定で燃縮みを起こさない。この仮定のもとに燃角 θ は次式で表わされる。

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\pi d}{l/TN} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 l : 試料長 (1 m)、 TN : 燃数 (tpm)、 d : モノフィラメントの直径 (0.53 mm)。式(5)から計算した燃角と($\bar{1}05$) 面の子午線からの方位角を図5に示す。($\bar{1}05$) 面との対応のため、 8° 減じた計算曲線が描かれている。図5より 200 tpm 以下の燃数領域では計算値が実測値よりやや大きな値を示し、240 tpm 以上では逆転している。しかし、全体的傾向は良い一致をみせている。したがって、結晶領域内部の分子鎖の平均的な配向方向は巨視的な燃角にかなり対応している。やや詳細に検討すると低燃数では結晶領域内部の分子鎖の配向方向変化が巨視的な燃変形に遅れて追従し、200 tpm 以上になると実際には燃縮みが起こり大きな ずり応力のため巨視的な変形に対応する方向まで急激に結晶領域内部の分子鎖の配向方向を変化していると考えられる。

加燃、熱固定処理試料を100%解燃した解燃試料の配向変化を調べるため、加燃、熱固定試料の場合と同様に

Fig. 5 Relationship between the twist angle of filament and the azimuthal angle of the intensity maximum position of (105) reflection in the twisting process.

3つの赤道反射と(105)反射について方位角方向の強度分布を測定した。結果を図6に示す。赤道反射の内(100)面だけを示したが、他の2つの反射についても同様の強度曲線を得た。どの試料も原試料と類似の強度分布、すなわち単一ピークの赤道反射と子午線から約

Fig. 6 Intensity distribution along the azimuthal angle of (100) and (105) reflections in untwisted samples.

8°傾いた位置にピーク強度を持つ(105)反射が観測された。したがって、解熱により結晶部の分子配向が相当回復すると思われる。配向係数を求めた結果を図7に示す。133tpmまでの低撚数領域では原試料と同程度の配

Fig. 7 Variation of orientation factor against the twist number in untwisted samples.

向状態まで回復するが、200tpmをこえると完全には回復できない。この200tpm以上の領域では加熱時に大きな配向係数の低下を示した領域であり、加熱時にかなりの塑性変形が起き、熱固定によりフィブリル内で微結晶を連結している非晶鎖が準安定状態になり結晶部の配向が乱れたまま固定されたため、解熱時において配向の回復性が悪くなったと思われる。このことは後に示す小角

パターンの回復性を考慮すると、フィブリルは繊維軸方向に向きを戻すが、フィブリル内の微結晶の配向は原料に比べてやや乱れた状態になっていることを示唆している。

3.3 小角X線散乱

図8に加燃、熱固定試料および解燃試料の小角X線写真を示す。加燃、熱固定処理すると、撚数の増大とともに層線状パターンから円弧状パターンへ変化する。これは長周期単位を構成する結晶部と非晶部の界面の方向分布が円弧状に広がることを意味し、前述の広角X線からの情報を考え合わせるとフィブリルの配向が繊維軸に対してらせん状に配向することに対応する。解燃処理により完全ではないが、かなり原試料の層線状に近い回折パターンに回復する。すなわち、フィブリルの配向が繊維軸方向へ戻っていくものと思われる。

子午線方向の小角散乱強度曲線の極大強度散乱角にブラッグの式を適用して求めた長周期を図9に示す。加燃過程において長周期は133 tpm までは比較的なだらかに減少するが、200 tpm 以上ではより大きく減少する。解燃過程では例えば267 tpm の場合をみると、133 tpm 加燃試料の値へ回復する。さらに、全撚数領域にわたって長周期の変化量は10数 Å 以下と小さく、かつ上述のごとく解燃により回復傾向がみられた。このような長周期の変化挙動は広角X線の結果を考慮してつぎのように考

Fig. 9 Variation of long period against the twist number.

えられる。加燃による長周期の減少はフィブリルの傾きにより見掛け上測定長周期が減少したためであり、200 tpm 以上の急激な減少は巨視的な撚角に対応するようにフィブリルが傾くためであり、このとき実際上わずかな撚縮みも起きている。また、この領域は配向係数の大きな低下を示す領域とも一致している。解燃による長周期の回復、増大もフィブリルの傾きの回復によると解釈される。したがって、加燃、解燃にわたってフィブリル内での結晶部と非晶部の繰返し単位で構成される長周期構造は本質的には変化せず、フィブリル間のずれにより小角パターンが層線状から円弧状に、そして再び層線状

TWIST

67 tpm

200 tpm

233 tpm

UNTWIST

67 tpm

200 tpm

267 tpm

Fig. 8 SAXD photographs of twisted and heat set samples, and untwisted samples.

に変化していると考えられる。

3.4 結晶化度と融点

実測密度は原試料と加燃，熱固定試料で同一の 1.4015 g/cm^3 で式(1)から計算した体積結晶化度は 55.4% であった。解燃試料では密度 1.3980 g/cm^3 ，体積結晶化度 52.5% を得た。これらの値に関し燃数による変化は認められなかった。原試料の 50% を越える高結晶性は 200°C での熱処理効果によるためと考えられる。表 1 には，DSC 測定より得た融点を示す。全試料とも大

Table 1 Melting points of twisted and heat set samples and untwisted samples.

Number of Twist (tpm)	Melting Point ($^\circ\text{C}$)	
	twisted	untwisted
0	253	—
33.3	252	251
66.7	251	254
133	254	251
200	251	254
233	251	—
267	—	251

きな融点の差は認められない。Hoffman, Weeks¹⁰⁾ によると融点は結晶部の分子鎖の折たみ長(結晶の厚さ) l_c の逆数と一つの関係式で表わされる。したがって，全処理過程にわたって結晶の厚さ l_c はほとんど変化しないと思われる。また，部分融解等の効果も想定されるが，融点と融解曲線の形が大きく変化しないことを考慮すると，この場合でも l_c の分布がほぼ一定と考えてよいであろう。

一方，結晶化度に関しては DSC 測定では融解曲線の面積と対応するものであるが，密度測定から得られた加燃，熱固定試料の 55.4% と解燃試料の 52.5% の約 3% の差は融解曲線にはっきりとは現われなかった。解燃処理による約 3% の結晶化度の減少については次節で考察する。

3.5 結晶格子乱れ

c 軸方向の結晶格子乱れを調べるために，($\bar{1}05$) 面の半価幅を測定し代用した。図10には，シリコンパウダを用いて求めた装置幅 (0.633°) を補正した真の半価幅を示してある。半価幅は加燃に伴ない増大するが，解燃により原試料の値に近い一定値へ戻る。一般に回折幅は結晶サイズと結晶格子乱れの両者に寄因する。DSC 測定から推測されるように，全処理過程を通して結晶サイズがほとんど変化しないことを考えると，半価幅の変化は結晶格子の乱れに主因するものと思われる。すなわち，加燃過程で燃数の増大とともに結晶ひずみが増大し， 100% 解燃するとこの大きなひずみを持つ微結晶が破壊して約 3% の結晶化度の低下を起したと思われる。ちな

Fig. 10 Variation of half width of ($\bar{1}05$) reflection against the twist number.

みに，原試料の半価幅から理想結晶に適用できるシェラの式を用いて ($\bar{1}05$) 面の垂直方向の結晶サイズを求めると約 $60 \text{ \AA}$ の値を得る。また，結晶サイズは長周期構造を結晶部と非晶部の直列モデルを仮定すると，結晶部の長さ l_c は $l_c = x \cdot L$ で表わされる。 x は体積結晶化度， L は長周期である。この関係を原試料に適用すると， $l_c \approx 64 \text{ \AA}$ が得られ，半価幅から得た結果と良い一致を示した。このことは，原試料の繊維構造が前述したごとく多くのフィブリルから成り，フィブリル内部は結晶部と非晶部の直列モデルによる長周期構造を形成しており，かつ結晶部は格子乱れのない理想結晶に近い状態にあるということを示している。加燃試料に対してはもはやシェラの式の適用はできない。

4. 結 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) モノフィラメント糸を仮燃加工糸製法に従って加工処理した時の諸段階における内部構造変化，主に結晶部に注目して解析を行いつぎの結果を得た。

1) 加燃，熱固定処理において燃数の増加とともにフィブリル間ですべりを生じフィブリルはらせん状に傾いて行き， 200 tpm を越えると巨視的な撓角に対応するように大きく傾く。フィブリル内の微結晶の配向も徐々に悪くなるが， 200 tpm を越えると急激に乱れる。この間，結晶サイズはほとんど変化なく，結晶格子ひずみを増大する。測定長周期は見掛け上減少するが，本質的には長周期構造は変化しない。

2) 解燃処理するとフィブリルの方向は完全ではないがほとんど繊維軸方向に回復する。同時にフィブリル内の微結晶の配向も，撓履歴 133 tpm までの場合は原試料と同程度まで回復するが， 200 tpm 以上の撓履歴を持つ場合は配向の乱れが残存する。この間，結晶サイズはほぼ一定値を保ち，大きなひずみを持つ小さな微結晶の破壊を伴い約 3% の結晶化度の低下をもたらす。また，

長周期構造に変化は起こらない。

以上の結果から仮燃加工糸としての性能を付与するためには、200 tpm 以上の加燃処理により微結晶の配向を乱し、解燃したときにその配向乱れが残存するように加工処理すれば良いと思われる。換言すれば、残存する微結晶の配向の乱れが仮燃加工糸の性能の発現の一因と思われる。

引用文献

- 1) 書上 ; 織機誌, **16**, T123 (1963)
 - 2) 淵野ら ; 織学誌, **12**, T887 (1956)
 - 3) 中里ら ; 織学誌, **14**, T15 (1958)
 - 4) 穴原, 北洞, 藤田 ; 織機誌, **34**, T120 (1981)
 - 5) I. Tsujimoto, T. Kurokawa, T. Takahashi, K. Sakurai; J. Appl. Polym. Sci., **24**, 2289 (1979)
 - 6) I. Tsujimoto, T. Kurokawa, T. Takahashi, K. Sakurai; J. Appl. Polym. Sci., **24**, 2303 (1979)
 - 7) T. Kunugi, K. Shiratori, K. Uematsu, M. Hashimoto; Polymer, **20**, 171 (1979)
 - 8) 坂口, 河合ら ; 織学誌, **33**, 10 (1977)
 - 9) R. de P. Daubeny, C. W. Bunn, C. J. Brown; Proc. Roy. Soc., (London) **A226**, 531 (1954)
 - 10) J. D. Hoffman, J. J. Weeks; J. Res. Nat. Bur. Stds., **A66**, 13 (1962)
 - 11) A. Peterlin; Colloid. Polym. Sci., **253**, 809 (1957)
-