(昭和 43 年 12 月 25 日 受理)

ポリエステル—分散染料系の高温での二色性

東京都立大学工学部 中山 和郎・岡島 三郎

小林 靖二

DICHROISM OF POLYESTER-DISPERSE DYE SYSTEM
AT HIGH TEMPERATURE

By Kazuo Nakayama, Saburo Okajima and Yasuji Kobayashi

(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

The visible dichroism (D) of poly (ethylene terephthalate) film dyed with C.I. Disperse Yellow 7 or C.I. Disperse Red 17 was measured at 20~180°C. and the temperature effect on D was investigated. For this purpose a spectrophotometer equipped with a specially designed heating cell was used. Dyed PET films were prepared in two ways: (A) Undrawn film was dyed (70°C., 20 hr.) and then drawn (68°C.), and (B) Undrawn film was drawn (57 or 68°C.), heat-treated (190°C.) and then dyed (130°C., 90 min.).

The results are following:

(1) The measurements of D at elevated temperatures could be carried out as accurately as in the usual measurement at room temperatures.

(2) D decreases linearly as the temperature is elevated. In the case of films which have never been heat-treated above 120°C., two inflection points appear on heating in the relation D vs temperature at 80°C. and 120°C., and the change of D with temperature is irreversible, whereas in the case of films previously subjected to heat-treatment above 120°C., D changes reversibly when the temperature of the film remains below the temperature of treatment and the inflection point at 80°C. can hardly be observable.

From this phenomenon it is concluded that D of the heat-treated or thermally contracted PET, measured even at room temperature, indicates correctly the degree of amorphous orientation of polymer changed through the treatment and the intrinsic dichroism of the dyed polymer remains constant. As to the 120°C. inflection point, it is attributed to another transition point of the amorphous region remaining in PET after the cold crystallization.

(Received December 25, 1967)

1. 緒 言

ポリマーの非晶領域の配向を知る一つの方法として可視二色性¹⁾がある。著者の一人岡島²⁾は分散染料で染色したポリエステル繊維(テトロン)を熱収縮させると、熱収縮後の室温での二色性配向度 f_D がいちじるしく低下し、収縮率の対数 $\log S$ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットしたときの曲線にあらわれる屈曲点に相当する温度に f_D の変化も対応していることから、ポリマーの非晶領域の配向度と収縮との間には密接な関係があると報告した。またポリアクリロニトリルについても同様なことが認められた³⁾。

このとき、高温処理による f_D の低下は、もっぱらポリマーの配向度低下と考えたが、この程度の温度で、染色した繊維を減圧下におくと染料が繊維より昇華してくることがわかったので⁴⁾、染料分子がポリマー鎖より遊離しても、室温に冷却すればまた元の結合状態にもどり、ポリマーの配向度が不変ならば、加熱前と等しい f_D を示すのか、あるいはポリマーの配向度と無関係に f_D が低下するのかを検討することが必要になった。しかも高温の f_D に関する検討が今までになされていないので、本報でこれを行なった。その結果は高温における染色分子の状態に関する知見を与えることにもなるう。

2. 実験法

2.1 試料フィルム

テトロン（ポリエチレンテレフタレート）未延伸フィルムを試料とした。厚さは約 50 μ で、ほぼ等方質、非晶質であった。

2.2 染色法

染料は C. I. Disperse Red 17（モノアゾ系）と、いくぶん昇華しやすい C. I. Disperse Yellow 7（ジスアゾ系）をおのおのメタノール・水、アセトン・水で精製して用いた（以後、おのおの染料 I、染料 II と略記）。

染料 I C. I. Disperse Red 17

染料 II C. I. Disperse Yellow 7

未延伸ポリエステルフィルムは 70°C で 20 時間染色した後、フィルム表面に付着した染料をメタノールで洗い落した。緊張熱処理（熱固定）ポリエステルフィルムは、130°C で 90 分間染色後、アセトン・水（1：1）で洗った。

2.3 延伸・熱処理

2.2 による未延伸染色フィルムを 68°C の温水中にフィルムの温度が一定になるまで 10 分間浸せきし、浴中で手動延伸機を用いて延伸した。延伸後は室温で冷却して、45 分後に延伸機からはずした。

緊張熱処理（熱固定）試料用の未染色フィルムも同様に延伸し、五酸化リンで乾燥後、190°C のオイルバス中で 5 分間熱処理して、2.2 によって染色した。

2.4 二色性測定法

延伸軸（配向軸）方向とそれに直角方向に振動する偏光の試料フィルムを通過した強さの変化から吸光度 $K_{\parallel}$ 、 $K_{\perp}$ を得、(1)式から二色性値 D を求める。

$$\begin{aligned} D &= \frac{K_{\parallel} - K_{\perp}}{K_{\parallel} + 2K_{\perp}} \\ &= \frac{R - 1}{R + 2} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで R は二色比すなわち $R = K_{\parallel}/K_{\perp}$ である。

$$f_D = \frac{D}{D_0} \quad (2)$$

観測した二色性値 D から、複屈折からの配向度に対応する配向度を (2) 式から求めるためには完全配向で $f_D = 1$ の二色性値 D_0 を知る必要があるが、本報では D_0 の値にはふれないで、 D の温度変化で検討する。

室温での二色性の測定は常法⁵⁾で行なった。浸せき液

としてトリクレジルホスフェートを用い、紫外可視分光光度計（日立 EPU-2 A 型）に偏光板をとりつけて行なった。リファレンスとして同じ処理をした未染色フィルムを使い、染色フィルムの吸光度 $K_{\parallel}$ 、 $K_{\perp}$ を最大吸収ピークより長波長側の適当な波長で数点測定し、その $K_{\parallel}$ 、 $K_{\perp}$ を直交座標にとって得られた直線の傾きから二色比 R を得て、(1)式から D を算出した。

高温における二色性の測定の原理は室温の場合と同じであるが、赤外吸収スペクトル用の加熱水平セルを分光光度計のセルホルダーの位置にとりつけて行なった。この場合、浸せき液が使えないので、慎重な測定を必要があった。加熱水平セルには 45° 傾いた金属ミラーを 4 枚使用しており、偏光の電気ベクトルの方向によって反射の効率が異なるので、ミラー面と振動方向とは常に平行になるように偏光板を固定し、試料フィルムを回転し、延伸方向と偏光の電気ベクトルが一致および直交するようにおいて測定した。測定の際には、室温から温度を上げて希望の温度に達してから 5 分後に、 $K_{\parallel}$ 、 $K_{\perp}$ を測定し、再び温度を上げる操作をくり返した。二色性測定の際には、試料フィルム中央の温度は測定できないので、加熱炉の温度を測り、加熱炉と試料中央の温度補正曲線によって、それを算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 常法による二色性測定と加熱水平セルを用いた場合の比較

装置の検定のために同一試料フィルムの二色性を常法で測定した結果 (D) と、加熱水平セルを用いて室温で測定した結果 (D_h) とを比較検討し、それを図 1 に示す。加熱水平セルを用いた場合には浸せき液が使えないが、フィルム表面での反射、干渉による誤差を考慮してもよく一致している。そこで以下の結果では加熱水平セルを

Fig. 1. Comparison between dichroism obtained by usual method (D) and the one obtained at room temperature with the heating cell (D_h).

Fig. 2. Spectra of C. I. Disperse Yellow 7 in poly (ethylene terephthalate) film at different temperatures.

用いた測定値を D とする。

3.2 高温での吸収スペクトル

延伸後に熱処理した試料フィルムを染料Ⅱで染色し、高温で二色性スペクトルを測定した。吸光度の平均値、 $K_{iso} = (K_{\parallel} + 2K_{\perp})/3$ をプロットしたのが図2である。吸収スペクトルは温度が高いほど短波長側にシフトし、また吸光度も減少する。しかし、室温にもどすと吸収スペクトルは昇温前のスペクトルと一致する。変化が温度に対して可逆であることから、この程度の温度では染料は安定であると思われる。この温度による最大吸収ピークの短波長側へのシフトは今のところ原因は、はっきりとはわからない。後にのべる様に120°Cまでポリマーの配向度の変らぬと考えられる場合に

Fig. 3. Change in dichroism D of dyed film with temperature.

は D の値も変らぬと認められるから、 D_0 が温度によって変ると考えないでよいであろう。以下 D_0 を一定として考察する。

3.3 高温での二色性値の変化

二種の染料で染色し延伸したポリエステルフィルムの二色性の温度変化を図3に示す。二色性値 D は温度上昇により直線的に減少しているが、80°Cと120°C付近に屈曲をもち、両者はほぼ平行に変化している。この変化は染料の種類によらずポリエステルの非晶領域の挙動をよくあらわしていると考えられる。なお、二色性値が染料によって異なるのは固有二色性 D_0 の違いによるものである。

さらにくわしく調べるために、染料Ⅱで染色し4.7倍延伸したポリエステルフィルムの二色性値の温度変化をしらべた(図4)。試料フィルムは縮まないように固定し、定長のままで室温から温度をあげてゆくと、二色性値 D はわずかなずつ低下し、80°Cをすぎるとその低下が著しくなる。また120°Cをすぎるとさらに低下が激しくなる。80°Cの屈曲点は一般にいわれているガラス転移点に相当する。この温度より高温ではポリマーの非晶領域のミクロブラウン運動がおり、主としてポリマーの配向度低下により観察する二色性が低くなる。120°Cにも屈曲がみられる。この温度付近から低温結晶化が進むことはよく知られており⁹⁾、低温結晶化にともなって非晶領域の配向度低下が生じているのであろう。次に、160°C付近から温度を下げると、二色性値はわずかなずつ上昇し、120°C付近からさらにゆるい傾斜で上昇してゆ

Fig. 4. Change in dichroism D with temperature. Film was dyed and stretched.

● First heating ○ First cooling × Second heating △ Second cooling

Fig. 5. Change in dichroism D with temperature. Films were stretched, heat-treated and dyed.

○ heating, × cooling

	stretching	heat-treatment	dyeing
(1)	57°C., 4.5×	190°C., 5 min.	130°C., 90 min.
(2)	68°C., 4.5×	190°C., 5 min.	130°C., 90 min.

く。この試料片を再び温度の上昇、下降をくりかえすと、以後可逆的に変化する。このことから 80°C のガラス転移点とは別の非晶部分の転移が 120°C にあると考え

Fig. 6. Change in dichroism of a specimen during the heating and cooling cycles.

○ heating × cooling

① First cycle (up to 90°C.)

② Second cycle (up to 100°C.)

③ Third cycle (up to 130°C.)

①~③ are shifted down one by one in order to avoid overcrowding.

られる。したがって最初の昇温過程では 120°C 付近からの著しい二色性の低下は、主として低温結晶化による非晶の配向度低下と考えられるが、それ以後の昇温または降温過程での可逆的の屈曲は残っている非晶部分の転移と考えられる。120°C に非晶の転移点があることは一般には、考えられていないが、Hellwege ら⁷⁾ は結晶化度を変えたポリエチレンテレフタレートで詳細にディラトメトリーを行ない、いわゆるガラス転移点のほかに 120°C 辺に屈曲点を観察している。また土谷⁸⁾ は NMR により二つの転移を観察している。

次に延伸緊張熱処理後に染料Ⅱで染色した試料についての二色性の温度変化を図 5 に示す。57°C (1) と 68°C (2) で 4.5 倍延伸し、190°C で緊張熱処理したもので、(1) が (2) より配向度は高い。この二色性値の温度変化は 120°C に屈曲点をもち、190°C にすでに加熱されているので、もはや 120°C 付近の低温結晶化は起らず、実験

の範囲の温度では D の変化は可逆的である。変化が可逆的であることから染料が一時的にポリマーの非晶鎖から離れることがあっても、あまり激しい移動はないと考えてよいだろう。120°C より高温ではポリマーの非晶鎖が熱運動によって、凍結された位置からずれることによって観察される二色性値が低くなるものと思われる。80°C に屈曲がみられないのは、結晶化度が高いことで、非晶領域の量の減少と非晶鎖が結晶に拘束されて熱運動性が減少し、この二色性の温度変化には、はっきりあらわれ

Fig. 7. Change in D during thermal contraction.

てこないと考えられる。80°C の転移点が 120°C に上昇したのではないことは、すでにのべた Hellwege や土谷・山懸の実験のみならず、著者らによってもジラトメトリーや染料拡散現象に 80°C 付近と、120°C 付近とに 2 コの転移が明りょうに認められるからである。これらについては別に報告する。

結晶化の影響をたしかめるために染色後延伸した同一試料フィルムをくり返し昇温して、その時の最高温度を順に 90, 100, 130°C まで高め、二色性の温度変化を測定したのが図 6 である。90°C までの昇温 (① の過程)、100°C までの昇温 (② の過程) では、80°C 付近に屈曲をもち、ほぼ可逆的に変化するが、130°C まで昇温すると 120°C にも屈曲があらわれて、その降温過程ではもはや、80°C に屈曲がみられなくなった。このように 120°C より高温にして、ある程度結晶化がすすむと、80°C の転移はこの方法では観察されなくなる。

3.4 熱収縮

図 3～図 6 では試料を定長に保って測定したが、高配向試料を自由に収縮するようにして昇温しながら二色性を測定したのが図 7 である。この場合には、85°C, 110°C, 135°C 付近に屈曲点をもつ。図 4 と比べると収縮を伴う場合は 85°C までの二色性の低下もわりあい大きく、それ以後の低下も著しい。

4. 結 論

(1) 加熱炉を使用しても定量的に二色性が測定できる。

(2) 高温でのポリエステル——分散染料系の二色性の変化はポリマーの非晶領域の挙動をよくあらわす。

(3) 80°C のガラス転移点のほかに 120°C 付近にも非晶の転移がある。

(4) ポリエステルの配向度の変らぬ範囲では D は可逆的に変化し、非晶鎖から高温で染料が一時的に離れることがあっても、あまり激しい移動はなく、降温により元の状態にもどる。

(5) 従来、染色ポリエステル繊維でおこなわれてきた熱処理、あるいは熱収縮後の二色性配向度の室温での測定値は、非晶領域の挙動と、その配向度をよくあらわしているといつてよい。

(昭和 42 年 10 月、繊維学会秋季研究発表会で発表)

本研究をなすにあたり、試料ポリエチレンテレフタレートフィルムを寄贈された帝人株式会社桜田健二専務に深謝する。

文 献

- 1) たとえば 岡島三郎; 高分子, 15, 862 (1966)
- 2) 岡島三郎, 矢尾欣次; 織学誌, 22, 17 (1966)
- 3) 岡島三郎, 松尾俊二; 織学誌, 22, 14 (1966)
- 4) 岡島三郎, 岡田鶴子, 柴田二三男; 繊維学会昭和 42 年春期研究発表会講演要旨集, p. 2
- 5) 岡島三郎, 小林靖二; 染色工業, 12, 651 (1964)
- 6) B. Ke; *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 424 (1962)
- 7) K. H. Hellwege, J. Henning and W. Knappe *Kolloid-Z.*, 186, 29 (1962)
- 8) 土谷敏雄, 山懸恭造; 第 15 回高分子討論会講演要旨集, p. 81