ノ ー ト

(昭和52年11月11日受理)

ポリエチレンテレフタレートの非晶域の
ボイド容積と Case II 型膨潤挙動

大阪府立繊維技術研究所 羽 賀 敏 雄

RELATIONSHIP BETWEEN VOID CONTENT IN THE AMORPHOUS REGION
AND CASE II SWELLING BEHAVIOR OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

By Toshio Haga

(Textile Research Institute of Osaka Prefecture,
Asahimachi, Izumiotsu-City, Osaka, Japan)

Swelling behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) in trichloroethylene was analyzed by applying the free volume theory. No correlation was found between Case II swelling and the void content in the amorphous region for the annealed PET fiber.

(Received November 11, 1977)

1. 緒 言

前報¹⁾と同じく、ポリエチレンテレフタレート (PET) 固体の有機溶剤中での Case II 型膨潤挙動²⁾が、いかなる微細組織の存在下に観察されるかを知る目的で、PET 非晶域のボイド容積と Case II 型挙動との関連を検討した。

住田ら³⁾は、高分子固体の非晶域の比容 v_a は自由体積 v_f 、高分子占有体積 v_o 、ボイド容積 v_v からなるとし、 v_f は高分子中での染料の拡散に寄与する成分で、 v_v は拡散には寄与しないが、平衡染着量には寄与する成分とした。なお、 v_o は高分子の履歴に関係なく一定で、いずれにも寄与しない。この提案は、ボイドの内部表面が平衡染着のみに寄与する状態にあることを意味している。後述する (1) 式から明らかなように、 v_f は Fick 型拡散機構のみに寄与するものであるから、PET-有機溶剤系で、Fick 型と Case II 型の膨潤機構が独立して同時に観察される⁴⁾場合に、PET 非晶域におけるボイドの内部表面の状態と、Case II 型挙動との関連を検討することは興味深い。

熱処理 PET 繊維-トリクロロエチレン系では、熱処理温度を変えたほとんどの系で、Fick 型と Case II 型

の膨潤挙動が独立して同時に起ると推定され、溶剤の拡散係数 D が計算された⁴⁾。この場合、自由体積理論に従って、 v_f が計算できるので、住田らの提案に基づいて、 v_v の熱処理温度依存性が検討できる。

上記の系で、Fick 型挙動と同時に観察される Case II 型挙動は、PET-クロロホルム系で見出された¹⁾ ような、DSC 融解ピークとの明確な対応はない。しかしその観察には、PET-クロロホルム系¹⁾と同様、結晶の存在が不可欠である。Sakai ら⁵⁾によれば、非晶域にあるヨード吸着座席は、結晶からの距離によって分布がある。ヨード吸着座席が、住田らの議論した染料吸着座席と一義的な関係があると仮定すれば、ボイドの分布や内部表面の状態は、結晶の影響をうけるであろう。これらのことから、PET-トリクロロエチレン系で得られる v_v の熱処理温度依存性を、膨潤挙動に占める、Case II 型機構の寄与の大きさのそれと対比することは重要である。

2. 算出方法

無定形高分子について、 D 、 v_a 、 v_f の間には、温度一定のとき次の関係がある。

$$\frac{D}{D_0} = \exp\left(\frac{1}{f_0} - \frac{v_a}{v_f}\right) \quad (1)$$

ここに, $f_0 = v_f^0/v_a^0$ である。添字 0 は基準となる未熱処理試料を表わす。

Jeschke ら⁶⁾, Lasoski ら⁷⁾ によれば, 結晶性 PET への水蒸気の D は次式で表わせる。

$$D = \frac{D^*}{\tau} \quad (2)$$

ここに τ は, 水蒸気が結晶中を拡散できず, これをう回するために, D が減少する効果を表わすパラメータ (幾何学的阻害因子) であり, D^* は無定形 PET 中での D である。

Michaels ら⁸⁾ は, 結晶性 PET へのガスの拡散挙動が (2) 式に従うことを述べると共に, τ と非晶分率 X_a との関係式 (3) を実験的に導いている。

$$\tau = \frac{1}{X_a} \quad (3)$$

熱処理 PET 繊維—トリクロロエチレン系について, (2), (3) 式が成り立つものと仮定して D^* を算出し, $D = D^*$ として (1) 式に代入した。

なお, 本研究での D は膨潤した PET 中のもの⁹⁾ である。そこで v_a を, 純無定形 PET の $v_a = 0.749$ ⁹⁾ を用いて, $v_a = 0.749 \cdot (1 + Q_\infty/X_a)$ とし, v_a に膨潤の補正をした。 f_0 は, 同様に膨潤を考慮して, Fujita ら¹⁰⁾ の式 (4) によって計算した。

$$f_0 = f_d + \beta\omega \quad (4)$$

ここに, f_d は純無定形 PET の自由体積分率である。膨潤温度である 60°C ^{2, 6)} では, 純無定形 PET はガラス状態にあると考えられるので, $f_d = 0.025$ とした。 ω は膨潤した系における溶剤の重量分率, β は溶剤の希釈効果の規定するパラメータで, ここでは 0.2 ¹¹⁾ とした。

3. 結果および考察

各熱処理試料の v_f と, 未熱処理試料を基準としたときの v_v の変化 ($v_a - v_f$ の変化) Δv_v を表 1 に示した。表から同じ熱処理温度で比較すると, Peterlin らがポリエチレン—有機溶剤系での収着で観察して¹²⁾ いるように, 定長処理試料は自由長処理試料より, v_f が小さいことがわかる。しかし, Δv_v と, 膨潤過程における Case II 型機構の寄与の大きさ^{2, 6)} との間には, 一貫した関連はみられない。すなわち Δv_v は, 定長処理試料では, 120°C で極大で, 一たん減少した後, 180°C を越えると再び増大する傾向があり, これは Case II 型機構の傾向³⁾ とみかけ上一致する。しかし自由長処理では, Case II 型機構の傾向^{2, 6)} とは異なって, $180 \sim 210^\circ\text{C}$ に極大がみられない。これらの結果から, ボイド容積は Case II 型機構と直接関係がないと考えられる。

Table 1. Free volume and void content difference in the amorphous region for the annealed PET fiber as a function of annealing temperatures.

Annealing temperature °C	Free volume v_f cc/g	Void content difference Δv_v cc/g
Fixed condition		
Untreated	0.0568	—
120	0.0491	0.020
150	0.0468	-0.002
180	0.0454	-0.032
210	0.0464	-0.025
235	0.0517	-0.013
Relaxed condition		
Untreated	0.0566	—
120	0.0555	0.000
150	0.0488	-0.034
180	0.0495	-0.038
210	0.0476	-0.047

4. 結 論

熱処理した PET 繊維のトリクロロエチレン中での膨潤挙動を, 自由体積理論により解析した。その結果, Case II 型挙動とボイド容積との関連は特に認められなかった。

文 献

- 1) 羽賀敏雄, 坂井芳男, 根津 修, 加藤 弘; 織学誌, **34**, T-145 (1978)
- 2) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **29**, T-489 (1973)
- 3) 住田雅夫, 日下部信幸, 宮坂啓象, 石川欣造; 日化, **1972**, 1165
- 4) 羽賀敏雄; 織学誌, **32**, T-210 (1976)
- 5) T. Sakai, K. Miyasaka, K. Ishikawa; *J. Polym. Sci., A-2*, **10**, 253 (1972)
- 6) D. Jeschke, H. Stuart; *Z. Naturforsch.*, **16**, 37 (1961)
- 7) S. W. Lasoski, Jr., W. H. Cobbs, Jr.; *J. Polym. Sci.*, **36**, 21 (1959)
- 8) A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie; *J. Appl. Phys.*, **34**, 13 (1963)
- 9) R. R. Daubeny, C. W. Bunn; *Proc. Roy. Soc., A* **226**, 531 (1954)
- 10) H. Fujita, A. Kishimoto; *J. Polym. Sci.*, **28**, 547 (1958)
- 11) A. K. Doolittle; *J. Appl. Phys.*, **23**, 236 (1952)
- 12) A. Peterlin; *J. Makromol. Sci.-Phys.*, **B11**, 57 (1975)