ノ ー ト

(昭和 54 年 12 月 26 日受理)

同時二軸延伸したポリエステル皮膜
による気体の透過*

京都工芸繊維大学繊維学部 黒 田 亘 哉

PERMEATION OF GASES THROUGH POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILMS
OBTAINED BY SIMULTANEOUS BIAXIAL STRETCHING

By Nobuya Kuroda

(Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts
and Textile Fibres, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

The permeability coefficients of gases were measured for the polyester films obtained by simultaneous biaxial stretching. The relation between the permeability coefficients of gases and the internal fine structure of polymer film was discussed.

The permeability coefficients decreased with increasing stretching ratio more drastically than the case of uniaxially stretched films, suggesting that the orientation or order of molecular chain in the biaxially stretched polymer film increased more than that of uniaxially stretched polymer film. The permeability coefficients, P_a , of gases in the amorphous region of polymer were discussed along the same lines as given in our preceding report.

(Received December 26, 1979)

1. 結 論

前報^{1,2)}までに、ポリエステル皮膜内での気体の拡散・透過に対する結晶化度の影響および一定幅一軸延伸の影響について非晶高分子鎖の配列状態を考慮に入れた構造モデルを用いて考察し、いずれの場合でも非晶部分における気体の透過係数は、結晶によって両端を固定された非晶高分子鎖のとり得る形態の数、すなわち非晶高分子鎖の運動の自由度によって説明できることがわかった。

一軸延伸皮膜の場合と同様に、二軸延伸皮膜においても延伸による気体の透過係数の変化を高分子皮膜の内部構造と関連づけて系統的に研究された例はほとんど見あたらず、本研究ではポリエステル皮膜の同時二軸延伸による内部構造の変化と、数種の気体の透過係数との関係を上述のモデルを用いて考察することを試みた。

* この報文を「結晶性高分子皮膜による気体の透過 (第 3 報), Permeation of Gases through Semicrystalline Polymer Film (Part 3)」とする。

2. 試料および実験

2.1 試 料

前報²⁾で用いたのと同じポリエチレンテレフタレート無定形皮膜(密度 1.338, 結晶化度約 2.7%)を熱風循環式乾熱法フィルム二軸延伸装置(岩本製作所製)を使用して種々の倍率に同時二軸延伸したものをを用いた。延伸条件および熱処理条件は前報²⁾と同様にした。試料皮膜の延伸倍率および密度、結晶化度、複屈折率を表 1 に示す。

2.2 気体透過実験

圧力法の低真空法を応用した前報²⁾と同じ装置を用いてヘリウム(He)、酸素(O₂)、窒素(N₂)の 3 種類の気体について、70~150℃の温度範囲で 10℃間隔で透過係数を測定した。

2.3 動的粘弾性測定

試料皮膜の動的粘弾性は前報²⁾と同じ装置を用いて、製膜方向および垂直方向についてそれぞれ空気中で 30~150℃の温度範囲で 5℃間隔で、周波数 0.5 Hz で測定した。

Table 1 Some properties of sample films

Sample No.	Stretching ratio	Heat treatment °C min	Thickness cm	Density g/cm ³	Crystallinity %	Birefringence	Symbol in Fig. s
S ₁	1×1	180 60	0.0137	1.384	42.9	4.44×10^{-3}	○
S ₂	2×2	180 60	0.0023	1.387	45.5	6.33×10^{-2}	●
S ₃	2.5×2.5	180 60	0.0017	1.391	48.8	2.91×10^{-2}	◐
S ₄	3×3	180 60	0.0015	1.391	48.8	5.54×10^{-3}	◑
S ₅	3.5×3.5	180 60	0.0014	1.391	48.8	6.76×10^{-3}	◒

3. 実験結果と考察

3.1 気体透過係数の温度依存性

延伸倍率の異なる5種類の試料皮膜について測定した各気体の透過係数 P の対数を絶対温度の逆数に対してプロットしたものを図1に示す。図から $\log P$ の値は、熱結晶化皮膜および一軸延伸皮膜の場合と同様に、いずれも温度の上昇とともに $1/T$ に対して直線的に増大し、ある温度で屈曲した2本の直線で表わされることがわかる。この直線の勾配から Arrhenius の式にしたがって見かけ

Fig. 1 Permeability coefficients plotted against the reciprocal of absolute temperature.

Table 2 Apparent activation energy of permeation (kcal/mol)

	above the inflection temp.			below the inflection temp.		
	He	O ₂	N ₂	He	O ₂	N ₂
S ₁	7.7	10.2	9.0	5.4	7.1	5.7
S ₂	8.0	11.5	13.0	5.3	6.8	8.3
S ₃	7.8	12.1	13.3	5.3	6.8	8.7
S ₄	7.6	12.1	13.6	5.2	7.0	8.3
S ₅	7.7	12.1	13.6	5.2	7.0	8.3

の活性化エネルギーを求め、表2に示す。表からHeの場合、一軸延伸皮膜では延伸倍率が増加するにつれて見かけの活性化エネルギーが減少する傾向が見られたが、二軸延伸皮膜ではその傾向は見られない。これは二軸延伸皮膜では広角X線回折図形でも認められるように面配向の様式をとるため、透過に垂直な面内での高分子鎖の配列の様子は本質的には未延伸皮膜の状態がそのまま引き延ばされただけと考えられるため、気体の透過に関与するセグメント運動の様式に大きな変化がないためであると考えられる。またO₂やN₂については、一軸延伸皮膜にくらべて見かけの活性化エネルギーがさらに1~2 kcal/mol程度大きく、高分子鎖のセグメント運動がかなり拘束されていることがわかる。

3.2 気体透過係数の延伸倍率依存性

結晶性高分子内における低分子化合物の移動は、非晶部分のみを通して起こると考えられている。そこで二軸延伸皮膜についても前報^{1,2)}と同様に純粋な結晶と完全無定形の非晶部分とからなると仮定して次式を用いて非晶部分における透過係数 P_a を求めた。

$$P_a = P \cdot k / \alpha_a \quad (1)$$

ここで P は実験で得られた透過係数、 α_a は非晶部分の体積分率、 k は結晶のまわりを迂回することによって透過距離が増加する割合である。このように仮定して得られた非晶部分における透過係数 P_a の対数を絶対温度の逆数に対してプロットしたものを図2に示す。また各気体について、延伸倍率に対して P_a をプロットしたものを図3に示す。これらの図からHeについては未延伸皮膜の P_a の値が最も小さく、低延伸倍率の皮膜では P_a の値はかなり増大し、その後は延伸倍率の増加とともに低下していくことがわかる。これは延伸の初期の段階では高分子鎖の配列が進む以前に高分子鎖の緊張によって非晶部分に存在する空孔も拡張され、Heのような小さな分子ではこうして広げられた空孔を通して透過する³⁾ものが増加するためであると考えられる。一方O₂やN₂については、延伸倍率の増加とともに P_a の値は単調に減少し、延伸によって高分子鎖が配列しセグメント運動が拘束されていく様子がうかがえる。そこでつぎに非晶分子鎖の

Fig. 2 Permeability coefficients in the amorphous region plotted against the reciprocal of absolute temperature.

Fig. 3 Permeability coefficients in the amorphous region plotted against the drawing ratio.

配列と透過との関係を考える。いま透過係数が両端を結晶によって固定された非晶高分子鎖のとり得る形態の数に依存すると考え、前報と同様に非晶高分子鎖を極端に単純化して一定長 b 、結合角 $\pi/2$ で $3n$ 個のボンドが順番に x 方向、 y 方向、 z 方向で正または負の任意の方向を向き、末端間距離が各方向に R_x 、 R_y 、 R_z だけ離れた分子鎖を考える。このとき各方向のボンドの配列の仕方 W_x 、 W_y 、 W_z は $n \gg 1$ するとつぎのように表わされる。

$$\ln W_i = n \ln 2 - \frac{n}{2} \left[\left(1 + \frac{R_i}{nb} \right) \ln \left(1 + \frac{R_i}{nb} \right) + \left(1 - \frac{R_i}{nb} \right) \ln \left(1 - \frac{R_i}{nb} \right) \right] \quad (2)$$

($i = x, y, z$)

いま x を製膜方向、 y を幅方向、 z を厚さ方向にとり、

試料皮膜の密度にあまり差がないことからいずれの試料も延伸倍率に関係なく結晶の大きさや配置は等しく、便宜上結晶と結晶との間隔もすべて一定で $R_i = \sqrt{n} b$ ($i = x, y, z$) であると仮定する。延伸の条件から延伸時には試料皮膜は無定形のゴム状態であると考えられ、二軸延伸において変形による体積変化はないと仮定し、 z 方向を向くボンドの総数は厚さに比例して減少し、残りのボンドは x 方向と y 方向とに等分に向きを変えたと仮定する。すなわち延伸後の x 方向、 y 方向の結晶間のボンド数 n' は、延伸倍率を a とすれば、 $n' = n(3a^2 - 1)/2a^3$ で表わされると仮定する。また z 方向では延伸後も結晶間のボンド数は変わらず、ガウス鎖と見なせると仮定すると、 W_x 、 W_y 、 W_z はそれぞれつぎのように表わされる。

$$\ln W_x = \ln W_y = n' \ln 2 - \frac{n'}{2} \left[\left(1 + \frac{\sqrt{n'}}{n'} \right) \ln \left(1 + \frac{\sqrt{n'}}{n'} \right) + \left(1 - \frac{\sqrt{n'}}{n'} \right) \ln \left(1 - \frac{\sqrt{n'}}{n'} \right) \right] \quad (3)$$

($n' = \frac{n(3a^2 - 1)}{2a^3}$)

$$\ln W_z = n \ln 2 - \frac{1}{2}$$

したがって全体の配列の仕方 W はつぎようになる。

$$\ln W = \frac{n(2a^3 + 3a^2 - 1)}{2a^3} \ln 2 - \frac{1}{2} + \frac{n(3a^2 - 1)}{4a^3} \left[\left(1 + \frac{2\sqrt{n}a^3}{n(3a^2 - 1)} \right) \ln \left(1 + \frac{2\sqrt{n}a^3}{n(3a^2 - 1)} \right) + \left(1 - \frac{2\sqrt{n}a^3}{n(3a^2 - 1)} \right) \ln \left(1 - \frac{2\sqrt{n}a^3}{n(3a^2 - 1)} \right) \right] \quad (4)$$

この式は延伸倍率の他に高分子鎖のボンド数 n にも依存して変化するので、いま n に数種の値を仮定して $\ln W$ と延伸倍率 a との関係を図 4 に示す。図から $\ln W$ は n の値

Fig. 4 Relation between logarithm of the number of possible configurational forms and the drawing ratio.

によって大きく変化するが、いずれも図3の $\log P_a$ と延伸倍率との関係によく似ていることがわかる。また $\ln W$ の変化高を一定にすれば各曲線はほぼ一致し、ここで試算した範囲の n については延伸倍率による $\ln W$ の変化の仕方は同じであることがわかる。また図4の曲線は前報²⁾の一軸延伸皮膜に対して導かれた曲線にくらべて延伸による $\ln W$ の変化が大きく、二軸延伸では一軸延伸にくらべて分子鎖の運動が大きく拘束されることがわかる。いま非晶部分の透過係数 P_a と W との対応をみるために $n=$

Fig. 5 Relation between $\log P_a$ and $\log W$ calculated by equation (4) assuming $n = 100$.

Fig. 6 Storage and loss moduli of sample films plotted against temperature. (0.5 Hz)

100として計算した $\log W$ に対して $\log P_a$ をプロットすると、図5に示すように未延伸皮膜を除く試料については比較的良好な直線関係が得られる。この結果から、大まかに見れば二軸延伸皮膜に対する気体分子の透過機構または、透過に関与する高分子鎖の配列の様子は上述の仮定で説明できるということになるが、実験結果を詳しく検討すると2倍と2.5倍および3倍と3.5倍延伸皮膜がそれぞれ近い値を示し、2.5倍と3倍との間でやや大きな変化が認められる。これは延伸倍率3倍付近で延伸皮膜の内部構造に大きな変化がみられるという研究結果^{4,5,6)}や、図6に示すような試料皮膜の動的粘弾性の測定結果などを考え合わせて、 P_a の値は延伸倍率だけでなく、結晶の形態やその他の微細構造が微妙に影響していると考えられる。

4. 結 論

同時二軸延伸したポリエステル皮膜に対するHe, O₂, N₂の透過係数の測定からつぎのような知見が得られた。

1) 気体の透過係数は、温度の上昇とともに増大し、透過係数の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすると、ある温度で折れ曲った直線の関係が得られる。この直線の勾配から見かけの活性化エネルギーを求めると、延伸皮膜では未延伸皮膜にくらべて大きくなっているが延伸倍率による顕著な変化は認められなかった。

2) 高分子固体の内部構造を単純なモデルで近似して得られる非晶部分での透過係数の延伸倍率依存性は、非晶部分の高分子鎖を極めて単純化して計算した高分子鎖のとり得る形態の数によって説明することができるが、結晶の形態やその他の微細構造がさらに微妙に影響していることがわかった。

付記：本研究をまとめるにあたり、ご懇切なご指導ならびにご助言をいただいた大阪府立大学、黒木宣彦教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 黒田亘哉, 織学誌, **35**, T-413 (1979)
- 2) 黒田亘哉, 織学誌, **36**, T-527 (1980)
- 3) 伊藤行雄, 高化, **18**, 124 (1961)
- 4) 松本喜代一, 泉 由美子, 今村力造, 織学誌, **28**, 179, 189 (1972)
- 5) 大矢安久, 山本雄三, 齊藤安史, 木下茂武, 織学誌, **31**, T-508 (1975)
- 6) K. K. Mocherla, J. P. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1779 (1973)