ノ ー ト

(昭和 55 年 12 月 4 日受理)

フェノール水溶液中におけるポリエステル皮膜
の動的粘弾性挙動

京都工芸繊維大学繊維学部 黒 田 亘 哉

DYNAMIC VISCOELASTICITY OF POLYESTER FILMS
IN AQUEOUS SOLUTIONS OF PHENOL

By Nobuya Kuroda

(Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts
and Textile Fibers, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan)

The dynamic modulus of the polyester film in the several concentrations of phenol solution was measured in the temperature range of 0 to 90°C at the equilibrium condition.

The moduli of polyester films in the several concentrations of phenol solution were found to decrease as the concentration of phenol increases, at the same time, the apparent glass transition temperature (T_g), determined from the peak temperature of E'' curve, was also observed to shift to low temperature. The dynamic modulus of amorphous region (E_A') could be separated from that of crystalline region applying the theory of mixed bicomponents polymer system. The linear relationship between $\log E_A'$ and concentration of sorbed phenol was induced in the temperature range above T_g .

(Received December 4, 1980)

1. 結 論

ポリエステル繊維のように構造が緻密で染色にくい繊維の染色に際して、ある種の有機低分子化合物を染浴に加えると、いわゆるキャリアーとして染色速度を大きくする働きをすることがよく知られている。一般に高分子固体に低分子化合物が吸着した場合、吸着量に応じて高分子固体の弾性率が低下することはよく知られ、この現象は吸着した低分子化合物が高分子鎖間の二次結合を切断する可塑性効果によるものであるとして古くから多くの研究が報告されている^{1~10)}。

本研究では、ポリエステル繊維のキャリアー染色における可塑性の効果を検討することを目的として、フェノール水溶液中におけるポリエステル皮膜の動的粘弾性を測定した。そして結晶性高分子固体の可塑性においては主として非晶部分の物性の変化に依存して高分子全体の物性が変化すると考えて、結晶性高分子固体を結晶と非晶

部分との二つの部分から成っていると仮定して非晶部分の動的弾性率を計算し、フェノールの吸着による変化を検討することを試みた。

2. 実 験

2.1 試 料

ポリエステル皮膜は市販の2種類の厚さの東レ(株)製テトロン皮膜(試料A、試料Bと名づける)をそのまま用いた。厚さは試料Aが約11 μ m、試料Bが約50 μ mで、密度勾配管法で求めた密度はそれぞれ1.396、1.399 g/cm³ (30°C)、密度から計算した結晶化度はそれぞれ約54%と約56%である。

フェノールは市販の特級試薬を1回蒸留して用いた。

2.2 測定装置と実験方法

溶液中における動的粘弾性測定の装置は、無付加質量強制振動非共振法を応用した岩本製作所製粘弾性スペクトロメーターをこの目的のために改造した既報¹¹⁾のもの

を用いた。

高分子試料はあらかじめ所定濃度のフェノール溶液で60℃において収着平衡に達するまで収着させておき、得られた収着試料を手早く粘弾性測定装置に取り付け、測定装置上で同じ濃度の溶液中に浸漬したまま所定の温度ごとに一定時間(温度、濃度により約20分~40分)置いた後測定を行なう。測定周波数は装置および測定条件の性質上大きく変化させることができないので、ここでは0.5 Hzに固定し、動的粘弾性の温度変化を測定した。

測定試料の平衡収着量と溶液濃度、温度との関係およ

Table 1 The amount of sorbed phenol for various conditions.
(mg/g - dry polymer)

Temp. (°C)	Conc. of phenol solution (mol/l)					
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
Sample A						
60	27.8	46.7	64.0	80.0	93.8	106.0
65	26.0	44.0	60.2	75.5	88.0	99.5
70	24.4	41.0	56.5	70.5	82.5	93.0
75	23.0	38.5	53.0	66.0	77.5	88.0
80	21.6	36.3	50.0	62.2	73.0	82.5
85	20.3	34.2	47.2	58.5	69.0	78.0
90	19.1	32.2	44.5	55.8	65.0	74.0
Sample B						
60	26.5	45.5	63.5	80.0	95.0	109.0
65	25.5	43.0	60.0	75.5	89.5	101.5
70	24.5	41.0	56.5	71.0	84.0	96.0
75	23.7	39.0	53.5	66.5	79.0	90.5
80	23.0	37.5	51.0	63.0	74.5	85.0
85	22.3	36.0	48.5	60.0	70.5	80.0
90	21.6	34.5	46.0	56.5	66.5	75.5

び収着平衡に達するに要する時間の決定は、別に行なった収着実験から求めた。各収着条件におけるフェノールの収着量(乾燥高分子1g当りに収着したフェノールのmg数)を表1に示す。なおこの値には、フェノールと同時に収着した水の量も含まれる。

3. 実験結果と考察

3.1 動的粘弾性挙動の温度依存性

各種濃度のフェノール水溶液中で測定したポリエステル皮膜の E' 、 E'' の温度分散を、空気中および蒸留水中で測定した結果と合せて図1に示す。図からポリエステル皮膜の動的粘弾性を蒸留水中で測定すると、空気中で測定した値にくらべて同じ温度における E' の値は低下し、また E'' のピークを示す温度は低温側に移動し、ガラス転移温度が低下することがわかる。これらの結果は、K.H. Illers, H. Breuer¹²⁾やE.L. Lawton, T. Murayama¹⁰⁾の結果とよく対応している。そして、フェノール水溶液中における測定結果では、フェノール濃度の増加にともなって E' の値はさらに低下し、 E'' のピークの位置も低温側に移動し、ガラス転移温度がさらに低下することがわかる。これは高分子-可塑剤系での可塑剤濃度とガラス転移温度との関係と同様に、収着した水やフェノール分子の持つ自由体積によって高分子固体が可塑化され、高分子鎖セグメントの運動が容易になるためであると説明できる。

3.2 動的弾性率のフェノール収着量依存性

収着系における収着量は溶液濃度だけでなく温度にも依存して変化するため、図1に示された E' 、 E'' の温度分

Fig. 1 Temperature dependence of E' and E'' for polyester films measured in the air, in the distilled water and in the various concentrations of phenol solution (0.5 Hz).

Fig. 2 Relation between the concentration of sorbed phenol (c) and the dynamic modulus, E' , of polyester films at various temperatures.

散図は、同一溶液濃度での測定でも温度によってフェノールの収着量が異なっている。したがってここでは一定温度における動的弾性率 E' のフェノール収着量による変化を検討することを試みた。

図1に示された E' の値のうち 60°C 以上のものをそれぞれ収着量に対してプロットしたものを図2に示す。図から、いずれの試料とも各温度について E' の値は収着量の増加とともに低下し、低い温度の曲線では収着量の増加とともにガラス状領域からゆるやかな転移領域を通じて革状領域に変化している様子がうかがえ、温度が高くなるにしたがって転移領域が低収着量側へ移動していることがわかる。また E' の収着量依存性が温度依存性と同一関係にあること、すなわち温度と収着量との相互変換が可能であることが示唆される。

H. Fujita, A. Kishimoto^{1,2)} は高分子-希釈剤系の応力緩和挙動を研究し、希釈剤の導入による弾性率の低下の原因として、高分子鎖の架橋点に選択的に反応して架橋結合を切断する切断効果と、低分子物が高分子鎖の間に入り込んで高分子鎖の間隔を広げ、高分子鎖をすべりやすくする可塑化効果との二つに分けている。ポリエステル皮膜においても、分子間水素結合をしていると考えられ、フェノールの収着による E' の低下はこれら水素結合の切断の効果と、フェノールの収着によって高分子鎖がすべりやすくなる可塑化効果が考えられるが、図1の結果から低温での測定ではフェノールの収着による E' の変化が小さいことから、本研究ではフェノールの収着による E' の低下は可塑化効果が支配的になっていると考えて以下の考察を行なった。

高分子の粘弾性挙動は、Rouse の理論をもとにした換

算変数の概念を用いて自由体積と関係づけられ、温度の上昇によって高分子の自由体積分率が増加すると、緩和時間が小さくなって粘弾性曲線全体が短時間側へ移動することが示されている。この結果を観測時間を一定にした場合の自由体積分率と弾性率との関係として考えると、自由体積分率が増加して緩和時間が短くなるということは、自由体積分率が一定の場合の長時間側の領域の挙動を測定していることに相当し、本研究で対象としているようなガラス状領域から革状領域の範囲に関しては自由体積分率の増加が弾性率の低下として観測される。

高分子の持つ自由体積分率 f の温度依存性は一般に(1)式のように表わされ、 f は T_g 以上の温度で T_g との

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (1)$$

温度差と直線関係にある。ここで f_g はガラス転移温度 T_g における自由体積分率、 α_f は T_g の上と下における高分子の体膨張係数の差である。

一方、一定温度における高分子-低分子系の持つ自由体積分率 f_c は、純高分子の自由体積分率を f_0 、収着した低分子の自由体積分率を f_d とし、高分子-低分子系 1 cm³ 中に含まれる低分子のグラム数で表わした低分子濃度を c 、低分子化合物の密度を ρ とすると(2)式のように

$$\begin{aligned} f_c &= f_0 (1 - c/\rho) + f_d \cdot c/\rho \\ &= f_0 + (c/\rho)(f_d - f_0) \end{aligned} \quad (2)$$

に表わされ、系の持つ自由体積分率は低分子の濃度と直線関係にあることがわかる。また(2)式は(1)式と同じ形の式であり、これら二つの式から T_g 以上の温度範囲においては、温度と濃度とが等価に取扱えることがわかる。

以上の関係はいずれも無定形高分子に対して成り立つ関係で、本研究の結果にそのまま適用することはできない。そこで、得られた結果から結晶性高分子の非晶部分の粘弾性挙動を取り出して検討することを試みた。

結晶性高分子においては、一般に収着は非晶部分にのみ起こり、結晶部分には収着しないとされている。本研究で用いた試料についても、フェノール収着前後でのX線回折写真にはほとんど差はなく、フェノールの収着による E' の低下は非晶部分の弾性率の低下によるものであると考えられる。そこで非晶部分の弾性率を求めるために、いま結晶性高分子固体を単純に結晶と均一な非晶部分とから成り、結晶のまわりを非晶部分が取り巻いていると仮定して図3に示すような力学モデルを仮定した。ここで λ_1 , λ_2 , φ_{2A} , φ_{2C} はそれぞれ体積分率を表わす。いまA, Cの部分の弾性率をそれぞれ E_A^* , E_C^* とし、A, Cの部分はそれぞれ独立に挙動し、その境界における特別な相互作用はないものと仮定すると、このモデルの合成弾性率 E^* は(3)式で与えられる^{13,14)}。

Fig. 3 Mechanical model of crystalline polymer solid. A denotes amorphous region and C denotes crystalline region.

$$E^* = \left\{ \frac{\lambda_1}{E_A^*} + \frac{\lambda_2}{\varphi_{2A} E_A^* + \varphi_{2C} E_C^*} \right\}^{-1} \quad (3)$$

$$(\lambda_1 + \lambda_2 = 1, \varphi_{2A} + \varphi_{2C} = 1)$$

このモデルでCが結晶でA₁, A₂が非晶部分であると考え、結晶は完全弾性体であると仮定してE*を貯蔵弾性率E'と損失弾性率E''とに分けると、E'は(4)式で近似され、

$$E' \simeq \frac{E_A' (\varphi_{2A} E_A' + \varphi_{2C} E_C')}{\lambda_1 \varphi_{2A} E_A' + \lambda_1 \varphi_{2C} E_C' + \lambda_2 E_A'} \quad (4)$$

非晶部分の動的弾性率E'_AはE', E'_Cおよび結晶部分の体積分率がわかれば求められることがわかる。ここで結晶部分の体積分率をaとし、立方体の各高分子固体要素の中に立方体の結晶が存在していると仮定すると、 $\lambda_2 \varphi_{2C} = a$, $\lambda_1 + \varphi_{2A} \lambda_2 = 1 - a$, $\lambda_2 = \sqrt[3]{a}$, $\lambda_1 = 1 - \sqrt[3]{a}$ と表わされる。

(4)式において、結晶の弾性率E'_Cには桜田、梶¹⁶⁾がポリエチレンテレフタレート¹⁶⁾の結晶格子の歪の解析から実験的に求めた値 11.0×10^{11} dyne/cm²を用い、また結晶の体積分率は収着試料の密度から収着はすべて非晶部分で起こり結晶の構造や大きさは影響を与えないと仮定して計算した値を用いて求めた非晶部分の動的弾性率E'_Aを、フェノールは非晶部分のみに収着したものと仮定して計算した非晶部分における高分子+低分子1 cm³あたりの低分子のグラム数で表わしたフェノール濃度c_Aに対してプロットしたものを図4に示す。得られたE'_Aの値は一般にみられる非晶性高分子のT_g以上の値にくらべてかなり大きい値を示しているが、これは試料高分子の主鎖の中にベンゼン核があって変形に対する抵抗がかなり大きいことのほかに、ここで用いた試料は非常に高い結晶化度を持ち、さらに製膜の過程で二軸延伸されているために、非晶部分の分子鎖の運動が大きく拘束されているためであると考えられる。このように、E'_Aの値は非常に大きい値を示すが、図からc_Aの大きい部分ではlog E'_Aの値はc_Aの増加とともにほぼ直線的に低下し、この直線部分の傾きは各温度ともほぼ同じであることが認められる。

この結果から前述の考察にしたがって、動的弾性率に対する温度と濃度の依存性の関係を見るために、図5に

Fig. 4 Relationship between the concentration of sorbed phenol in amorphous region (c_A) and the dynamic modulus of amorphous region (E'_A) at various temperatures.

Fig. 5 Master curve of the relationship between $\log E'_A$ and c_A (the reference temperature is 60°C).

Fig. 6 Relationship between the shifting value, Δc , and temperature difference employed in the master curve of Fig. 5.

において 60℃ の曲線を基準にして各温度の曲線を c_A 軸に平行に移動して曲線の重ね合わせを行なった。得られた合成曲線を図 5 に、また重ね合わせの際に曲線を c_A 軸に沿って移動させた量 Δc と温度との関係を図 6 に示す。図 5 において、試料 A では c_A の小さい部分で多少ばらつきがみられるが、いずれの試料ともかなり良好な合成曲線が得られ、この結果からフェノールの収着による動的弾性率の低下は、収着した低分子の持つ過剰の自由体積によって高分子が可塑化されるためであると説明できる。また図 6 で、いずれの試料とも温度差と Δc との間に良好な直線関係があることから、動的弾性率に対する温度依存性と収着量依存性とが等価に取り扱えることがわかる。図 6 で直線の勾配は試料 A と試料 B で多少異なるが、これは乾燥試料のみかけのガラス転移点やフェノールの収着挙動が異なることから考えて、試料皮膜の内部構造の差によるものであると考えられる。

以上の結果から、結晶性高分子においても、非晶性高分子と同様に、低分子化合物の収着による動的弾性率の低下は主として収着した低分子化合物の持つ過剰の自由体積による可塑化のためであるとして説明できる。

付記：本研究を行なうにあたり、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) H. Fujita, A. Kishimoto; *J. Polym. Sci.*, **28**, 547 (1958)
- 2) A. Kishimoto, H. Fujita; *Kolloid. Z.*, **150**, 24 (1957)
- 3) H. Fujita, E. Maekawa; *J. Phys. Chem.*, **66**, 1053 (1962)
- 4) F. N. Kelley, F. Bueche; *J. Polym. Sci.*, **50**, 549 (1961)
- 5) E. A. Dimarzio, J. H. Gibbs; *J. Polym. Sci.*, Pt. A **1**, 1417 (1963)
- 6) L. J. Garfield, S. E. Petrie; *J. Phys. Chem.*, **68**, 1750 (1964)
- 7) K. Adachi, I. Fujihara, Y. Ishida; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 2155 (1975)
- 8) I. Havlicek, M. Ilavsky, J. Hrouz; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 653 (1978)
- 9) J. H. Dumbleton, J. P. Bell, T. Murayama; *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2491 (1968)
- 10) E. L. Lawton, T. Murayama; *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3033 (1976)
- 11) 村井, 黒田; 織学誌, **29**, T-38 (1973)
- 12) K. H. Illers, H. Breuer; *J. Colloid Sci.*, **18**, 1 (1963)
- 13) 高柳; 材料, **12**, 389 (1963)
- 14) 河合, 宗円; 化学増刊 22 “高分子の物性(Ⅱ)” (化学同人), p. 281 (1965)
- 15) 桜田, 梶; 高分子化学, **26**, 817 (1969)