一般報文

(昭和60年3月5日受理)

溶剤処理されたポリエチレンフィルム
の分散染料染着性山形大学工学部 米竹孝一郎・増子 徹
青砥浩一^{*1}・飯塚孝次^{*2}EQUILIBRIUM SORPTION OF DISPERSE DYE IN
POLYETHYLENE FILMS TREATED WITH ORGANIC SOLVENTSBy Koichiro Yonetake, Toru Masuko,
Koichi Aoto and Koji Iizuka(Faculty of Engineering, Yamagata University,
Yonezawa-shi, Yamagata-ken, 992 Japan)

High density polyethylene (PE) films were treated with dimethylacetamide (DMAc) and xylene at various temperatures. These films were dyed with C.I. Disperse Yellow 7 (Y-7) at 80°C. The equilibrium sorption (M_o) of Y-7 by the films increased with increasing their volume crystallinity (C_v). The M_o values for the films treated with xylene having a strong solvation to PE were much larger than those for the films treated with DMAc in the whole range of C_v . The changes in M_o for both systems were analyzed in terms of a mosaic block structural model; the increase in M_o was attributable to enhanced sorption in amorphous side region located parallel to the molecular axis between crystalline cores by the solvent treatment. A long rodlike dye molecule of Y-7 seems to be easily absorbed on the amorphous chain having an extended chain conformation in this region from which lower molecular-weight fractions are extracted by the solvents.

(Received March 5, 1985)

1. 緒 言

ポリエステル (PET) 繊維を有機溶剤で処理すると分散染料の染着量が増加する現象がこれまでに報告されている^{1~3)}。この染着量増加の原因として、Weigmannら^{1,2)}は溶剤処理の過程でマイクロボイドが生じ、その中に分散染料が吸着することが原因であるとし、また高岸ら³⁾は繊維基質の可塑性による内部有効体積が増加する

ことをあげている。一方、著者ら⁴⁾はクロルベンゼンやデカリンなどの有機溶剤で処理したポリプロピレン (PP) フィルム系において得られた分散染料の平衡染着量 (M_o) 増加現象に、モザイクブロック (MB) 染着モデルを適用して解析することにより、マイクロボイドの概念を導入せず、染着領域を高分子の微細構造の観点からより具体的にとらえることによって、染着量増加現象を解釈することを試みた。その結果、PP フィルム中の微結晶コア間のC軸に平行な非晶領域 (side 領域) における染着性が溶剤処理によって向上するために M_o が増加すると推定した。

著者らはこれまでに比較的構造特性化しやすい試料のひとつとして高密度ポリエチレン (PE) を用いて、熱処理した PE フィルム⁵⁾ および PE 単結晶マット⁶⁾ における分散染料の染着挙動を MB 染着モデルを用いて解析し、

*1 現在の所属：ポリプラスチックス株式会社，静岡県富士市

Present Address: Polyplastics Co., Ltd., Fuji-shi, Shizuoka-ken, 416

*2 現在の所属：日本スチレンペーパー株式会社，栃木県鹿沼市

Present Address: Japan styrene paper Co., Ltd., Kanuma-shi, Tochigi-ken, 322.

M_0 の変化には side 領域の染着性が重要な要因であることを指摘してきた。本研究では、有機溶剤処理を行なった PE フィルムの分散染料染着挙動について検討し、これについて MB 染着モデルによる解析を試みる。

2. 実 験

2.1 試 料

高密度 PE フィルム(日産化学株式会社製 PE2010)を用いた。重量平均分子量および分子量分布はそれぞれ $\bar{M}_w = 1.31 \times 10^6$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 5.1$ である。上記フィルムをホットプレスを用いて 180°C, 4.9×10^6 Pa にて 10 分間加圧溶融した後、0°C の氷水中に急冷し厚さ約 150 μ m のフィルムを作製した。

2.2 溶剤処理

使用した有機溶剤は精製ジメチルアセトアミド(DMAc, bp=164~5°C)と精製キシレン(bp=140~1°C)の2種である。前報⁴⁾と同様の方法で所定温度(60~120°C)にて PE フィルムの溶剤処理を行ない、各処理温度におけるフィルムの重量減少率(ΔW)を求めた。

2.3 粘度平均分子量の測定

溶剤処理した試料の粘度を Ubbelohde 型粘度計を用い、デカリンを溶媒として 135 $\pm$ 0.1°C で測定した。PE のデカリン溶液における Huggins 定数は、4 水準の濃度について Flory-Huggins プロットを行なうことにより 0.33 という値を得た。この Huggins 定数を用いて固有粘度を一点法により求めた。得られた固有粘度の値を用いて、Chiang の式⁷⁾より粘度平均分子量($\bar{M}_v$)を算出した。

2.4 染色

染料は C. I. Disperse Yellow 7 (Y-7) を用い、前報⁴⁾と同様の方法で 80°C にて平衡に達するまで染色し、比色定量法により M_0 (mg dye/g polymer) を求めた。平衡に達するまでに DMAc 処理試料については 55 日、キシレン処理試料については、180 日の染色時間を要した。

2.5 密度測定

密度(ρ)は染色した試料について、水/ n -プロパノール系密度勾配管を用いて、25 $\pm$ 0.2°C で測定した。

2.6 X線解析

理学電機製 Rota Flex RU-3 型 X 線回折装置を使用し、前報⁵⁾と同様の方法で、長周期(L_p), (110)および(200)面に垂直方向の微結晶の広がり(l_{110} , l_{200})と X 線法結晶化度(C_x)を測定した。更に体積結晶化度(C_v)を $C_v = (\rho/\rho_c) C_x$ の関係式より算出した(ρ_c は PE の結晶の密度で $\rho_c = 0.9923$ g/cm³ を用いた⁸⁾)。

2.7 走査型電子顕微鏡による観察

日立製作所製 S-415 型走査型電子顕微鏡(SEM)を使用し、加速電圧 25 kV にて溶剤処理したフィルムの表面を観察した。

3. 結果と考察

3.1 溶剤処理後の PE フィルムの重量変化

各溶剤で処理した PE フィルムの ΔW の処理温度(T_s)に対する変化を図 1 に示す。DMAc 処理フィルムにおいて ΔW は高温になるほど大きくなるが $T_s = 120^\circ\text{C}$ でも 2% 以下とわずかな変化である。キシレン処理フィルムの場合は $T_s = 90^\circ\text{C}$ を超えると急激に大きくなり、99°C では 12% の重量減少となる。

Fig. 1 Weight loss changes of PE films as functions of solvent-treating temperature. Solvents employed are DMAc (○) and xylene (△).

図 2 に $\bar{M}_v$ と T_s の関係を示す。DMAc 処理フィルムではこの温度範囲においては $\bar{M}_v$ にほとんど変化がみられないが、キシレン処理フィルムでは 90°C を超えると急激に $\bar{M}_v$ が増加する傾向が認められた。このような傾向は前報⁴⁾の PP フィルムの溶剤処理において得られた結果と類似しており、それより類推すると PE フィルムの溶剤処理過程における重量減少も低分子量物が抽出されることに起因すると思われる。同様の傾向については Blackadder ら⁹⁾も PE 中における p -キシレンの吸着および透過に関する研究の中で報告している。DMAc 溶解性パラメータ(δ)の値は 10.8 (cal/cm³)^{1/2} で、キシレンは 8.8 (cal/cm³)^{1/2} である¹⁰⁾。PE の値は約 8 (cal/cm³)^{1/2} であり¹⁰⁾、この値に近い δ 値を持つキシレンが試料の重量を減少させる効果が大い。

Fig. 2 Changes in viscosity-average molecular weight ($\bar{M}_v$) of PE as functions of solvent-treating temperature. The symbols are the same as those used in Fig. 1.

3.2 溶剤処理による PE フィルムの微細構造変化

熱処理に伴う C_v の変化を図3に示す。この図で点線で示したのがポリエチレングリコール中で熱処理を行なった PE フィルムの C_v の変化である。図に示した温度範囲では溶剤処理フィルムの C_v の方が高い値を示している。従って同温度で比較すると DMAc およびキシレンの溶媒が PE の2次結晶化に大きく影響を及ぼすことがわかる。DMAc 処理フィルムの場合には100℃より C_v は急激に増加し、キシレン処理フィルムにおいては80℃より増加傾向が認められる。このように溶媒和の高い溶剤

Fig. 3 Volume crystallinity (C_v) of the dyed PE samples versus solvent-treating temperature. The symbols are the same as those used in Fig. 1. Dotted line indicates the annealed samples.

で処理されたフィルムの方が比較的低い温度で再結晶化を始めるという傾向は溶剤処理 PP 系⁴⁾において得られた結果と類似している。即ち、PE に対して高い溶媒和を持つキシレンの方が PE に対する可塑化効果が大きいため、PE 分子鎖の局所的なセグメント運動性を高め、再結晶化しやすくするものと考えられる。これについては PET においても同様な現象が認められている^{11,12)}。但しキシレン処理フィルムでは熱処理温度が高くなると、 C_v の増加量がしだいに小さくなる傾向が認められる。キシレン処理の場合 $T_s=100^\circ\text{C}$ 付近は PE フィルムが溶解する寸前であり、このような高温域では再結晶化が抑えられてしまうものと推定される。鈴木ら¹¹⁾は、PET の60℃における溶剤処理において処理剤の δ の値が PET の δ に近すぎると結晶化度が低下する現象について、膨潤力が大きくなりすぎ結晶化促進作用が小さくなるためと推論している。これと類似した挙動がキシレン-PE 系の高い処理温度域で起こるため C_v の増加が抑えられるものと考えられる。

図4には L_p と微結晶サイズ (l_s) の C_v に対する変化を示した。 l_s は $l_s = (l_{110} \times l_{200})^{1/2}$ として近似した。 L_p は DMAc, キシレン処理フィルム系とも C_v とともに単調に増加しており、DMAc 処理系の方がわずかに高い値をとっている。 l_s は両系とも互いに近い値を示しており、これも増加傾向が認められるものの L_p と比較するとその程度は僅かである。以上の結果より T_s の

Fig. 4 Changes in long period (L_p) and crystalline size (l_s) as functions of solvent-treating temperature. The symbols are as follows: (○) L_p of DMAc; (△) L_p of xylene; (●) l_s of DMAc; (▲) l_s of xylene. Broken (—) and dotted (----) lines indicate L_p and l_s for the annealed PE films, respectively.

高温域における C_v の増加傾向は主に微結晶ラメラの厚化によると推定される。図中に破線および点線で示したのが熱処理 PE フィルムの L_p , l_s の変化である。熱処理フィルムの l_s の値は溶剤処理フィルムとほとんど差がないが, L_p は溶剤処理フィルムより $50\sim 60\text{\AA}$ ほど大きい。同じ C_v 値, 例えば $C_v=0.682$ を示す試料は DMAc 処理系では $T_s=100^\circ\text{C}$ にて, キシレン処理系では $T_s=80^\circ\text{C}$ にて処理された試料であり, 熱処理系では熱処理温度 $T_s=120^\circ\text{C}$ と比較的高温で処理された試料である。故に, このように熱処理温度の方が高ければ, 溶剤処理よりも熱処理フィルムの方が微結晶ラメラの厚化が促進されることが示唆される。同様に同じ C_v 値で比較すると DMAc 処理フィルムの L_p の方がキシレン処理フィルムの L_p より $10\sim 20\text{\AA}$ ほど高くなる。この差も両者の T_s の差に起因するものと思われる。以上の傾向も溶剤処理 PP 系⁴⁾

と類似している。しかし, PP 系の場合には, PP に対する溶媒和の小さい溶剤(DMAc, エチレングリコール)で処理したフィルムの L_p は熱処理 PP の L_p 値とはほとんど差がなく, 高い溶媒和を持つ溶剤(クロロベンゼン, デカリン)で処理したフィルムの L_p との差は高結晶化度域では $100\text{\AA}$ 以上にもなっている。

溶剤処理を行なった PE フィルム表面の SEM 写真を図 5 に示した。フィルム表面は溶剤によってエッチングされたような筋状の構造が観察され, 直径約 $1.5\sim 2\mu\text{m}$ の球晶の存在が認められる。 T_s が高くなるほどフィルム表面はより凹凸が増し, 筋状の構造がはっきりと現われてくるが, 球晶状の形態(球晶の輪郭)は残っている。一方, 98°C でキシレン処理した重量減少率の高いフィルムはその表面が著しく荒れて孔状の構造となっておりもはや球晶の形態は観察されず, DMAc 処理あるいは 95°C

Fig. 5 Scanning electron micrographs for the surfaces of PE films treated with DMAc and xylene at various temperatures.

℃以下のキシレン処理フィルムの表面形状とは著しく異なっている。従ってこの $T_g = 98^\circ\text{C}$ では PE フィルムは相当に膨潤した溶解寸前の状態になっていると推察され、先に示した ΔW の急激な増加や再結晶化が抑制される現象はこの SEM 観察からも想像することが可能である。

3.3 溶剤処理 PE フィルムの分散染料染色性と MB 染色モデルによる解析

図 6 に DMAc およびキシレン処理フィルムにおける Y-7 の M_0 の変化を示した。 C_v とともに M_0 は増加する傾向が認められる。DMAc 処理フィルムでは M_0 の増加量は僅かであるが、キシレン処理フィルムにおいては増加傾向が顕著であり、特に $C_v = 0.725$ を越すと急激に増加する傾向があり、本研究の範囲では DMAc 処理フィルムの 4 倍程度まで増加した。このような傾向は溶剤処理 PP フィルム系⁴⁾と同様である。また、前述の PET³⁾ およびナイロン¹³⁾などにおいても溶剤処理による結晶化度の増加に伴って染色量が増加するという報告がある。

Fig. 6 Changes in equilibrium dye uptake (M_0) as functions of volume crystallinity. The symbols are the same as those used in Fig. 1.

この DMAc とキシレン処理 PE フィルムの 2 種の系に MB 染色モデルを適用することを試みた。MB 染色モデルについては前報⁵⁾に詳細に述べてあるのでここでは簡単にその内容を述べるにとどめる。MB 染色モデルにおいて M_0 は次式のように表わされる。

$$M_0 = M_s + M_e \\ = (K_s \cdot V_s / V_b + K_e \cdot V_e / V_b) c / \rho \quad (2)$$

ここで M_s は side 領域における染色量、 M_e は微結晶 core の底面 (fold 部) の非晶領域 (end 領域) における染色量であり、 V_b は一個の MB の全体積、 V_s 、 V_e は side および end 領域の体積、 K_s 、 K_e は side 及び end 領域の染色効率である。(1) 式は前項に示した微細構造因子を用いて次式のように表わされる。

$$M_0 = C_v^2 \cdot (2+p) p (1+p)^2 L_p \cdot m_s \cdot c \\ + [1 - (1+p)^2 C_v] K_e \cdot c \quad (2)$$

$$K_s = l_c \cdot m_s \quad (3)$$

$$p = h / l_s \quad (4)$$

l_c は stem 長、 m_s は (3) 式で定義される微細構造変化に依存しない定数、 c は染浴濃度、 h は side 領域の厚さである。更に (2) 式は次の (5) ~ (7) 式のように表わされる。

$$\eta = \xi \cdot m_s \cdot c + K_e \cdot c \quad (5)$$

$$\eta = M_0 \rho / [1 - (1+p)^2 C_v] \quad (6)$$

$$\eta = C_v^2 (2+p) p (1+p)^2 L_p / [1 - (1+p)^2 C_v] \quad (7)$$

前項に示した微細構造因子の値を用いて (6)、(7) 式より η および ξ を算出し η - ξ プロットを行なうと、図 7 に示すように両系において良好な直線関係が成立した。これらの直線の傾きと切片より $m_s \cdot c$ と $K_e \cdot c$ の値が得られ、 M_s と M_e 値を算出することができる。従って、溶剤処理 PE-分散染料系においても MB 染色モデルの適用が可能である。図 7 中の直線はそれぞれ白抜きのプロットを用いて最小二乗法により求めた。 p の値はこれまでにバルク試料系に適用してきた 0.1 を採用した^{4,6)}。キシレン処理系における黒印のプロットは $T_g = 95^\circ\text{C}$ における処理フィルムのもので p 値を 0.107 とわずかに変えることにより直線に乗るようにした。DMAc 処理系では本実験の全範囲において MB 染色モデルの適用が可能となったが、キシレン処理系では 98°C 以上の M_0 が急

Fig. 7 Test plots based on Eq. (5). The line was drawn by the least square fitting to the data of each treated sample. The symbols are as follows: (○, △) $p=0.1$; (▲) $p=0.107$. The symbols correspond to those used in Fig. 1.

激に変化する領域には本モデルは適用できなかった。結果として、図5のSEM写真に観察されるように孔状の表面構造を持ち、 ΔW が急激に高くなる試料にはMB染色モデルを適用することは危険であることが示唆された。

図8と9にDMAcおよびキシレン処理フィルムにおける M_s と M_e の変化を示した。 C_v に伴い M_s は増加し M_e は減少する傾向が認められた。 M_0 に対する M_s の割合が極めて高く、 M_0 の変化は M_s に支配されている。特にキシレン処理試料の場合この傾向が著しく、 M_s は M_0 の98%以上を占めるという結果が得られた。以上の結果は溶剤処理PP系⁴⁾の場合と同様であり、ポリマーに対する溶媒和の高い溶剤で処理された試料ほどside領域の染色性が高く、 C_v の増加に伴ってその染色性が向上することが示唆された。

次にsideとend領域の体積分率の変化を C_v を変数として図10に示した。 V_e/V_b は C_v の増加と共に減少する傾向があり、これが M_e を減少させる要因と推定される。一方、 V_s/V_b は C_v が変化してもほとんど影響を受けることがなく、また(3)式から算出したside領域の幅 h の値も C_v の全領域で14~17Åの範囲にあり大きな変化は認められない。故に、 M_s の増加はside領域の体積以外の原因によるものと判断される。

sideとend領域の染色効率の比 K_s/K_e は図11に

示すように、 C_v とともに増加する傾向が認められ、 M_s の増加は K_s の増加によることが明らかである。この K_s/K_e の値はDMAc処理フィルムの場合、熱処理PEフィルム⁵⁾における値とほとんど一致するが、キシレン処理フィルムにおける値はこれらと比較すると非常に高

Fig. 9 Results of partitioning the equilibrium dye sorption of Y-7 to those by end and side regions. Marks are the same as those used in Fig. 8.

Fig. 8 Results of partitioning the equilibrium dye sorption of Y-7 to those by the end and side regions. Open circle indicates experimental points and the solid line through those points is a theoretical curve for total sorption (M_0). The dotted (----) and broken (— —) lines are theoretical curves for the sorptions by the side region (M_s) and the end region (M_e), respectively.

Fig. 10 Volume fractions of the side and the end regions versus volume crystallinity. The symbols are as follows; (●,▲) the volume fraction of total amorphous region ($[V_s+V_e]/V_b$); (○,△) the volume fraction of the side region (V_s/V_b); (●,▲) the volume fraction of the end region (V_e/V_b). The symbols correspond to those used in Fig. 1.

Fig. 11 Changes in K_s/K_e as functions of volume crystallinity of PE film. The symbols are the same as those used in Fig. 1. Dotted line indicates the annealed samples.

い値を示している。この結果からもキシレン処理フィルムの方が end よりも side 領域に染着しやすいことが示唆される。

著者らは、side 領域の染着性が向上する原因として、熱処理 PE フィルム⁵⁾、熱処理 PP フィルム¹⁴⁾および熱処理 PE 単結晶マット系⁶⁾においては、熱処理に伴う微結晶ラメラの厚化によって、side 領域に比較的伸びたコンホメーションをとる tie 分子鎖の分率が増加すると推定した。更に延伸 PP¹⁵⁾において、Y-7 の M_0 が延伸とともに増加する傾向が認められ、MB 染色モデル解析の結果よりこの現象はマイクロフィブリル間非晶領域 (side 領域) に延伸に伴って伸びたコンホメーションをとる tie chain の分率が増加することに起因すると推定した。

MB 染色モデルに基づく、微結晶の stem 長は $l_c = C_v \cdot L_p (1+p)^2$ の式で求めることができる。図 12 に C_v に対する l_c の変化を示した。 l_c は C_v とともに増加する傾向があり、前項で推定したように C_v の増加とともにラメラは厚化していることが示される。従って、個々の系における C_v に伴う K_s/K_e の増加 (図 11) については、上述の熱処理系と同様の推論が可能であろう。しかし DMAc 処理とキシレン処理フィルムにおける K_s/K_e の差 (図 11) は、両系の l_c の間には大きな差が認められないことより、(3) 式に定義される m_s と K_e の値に依存するものと考えられる。この微細構造に依存しない m_s と K_e の比 m_s/K_e 値について比較すると DMAc 処理系では $2.02 \times 10^8 (\text{cm}^{-1})$ と熱処理 PE 系の $1.72 \times 10^8 (\text{cm}^{-1})$ に近い値を示しているのに対して、キシレン処理系では

Fig. 12 Changes in l_c as functions of volume crystallinity of PE film. The symbols are the same as those used in Fig. 1. Dotted line indicates the annealed samples.

$35.2 \times 10^8 (\text{cm}^{-1})$ と高い値を示している。著者らは前報⁴⁾で述べたように、この値は side 領域の非晶分子鎖に対する分散染料の染着しやすさの指標と考えている。故に、キシレン処理フィルムにおける side 領域の非晶分子鎖は染着性が高い状態にあることが示唆される。即ち、溶剤処理による再結晶化によって side 領域ではラメラの厚化やランダムなコンホメーションをとりやすい低分子量物が抽出されることにより比較的伸びたコンホメーションをとる tie 分子の分率が増加すると考えられる。一方、微結晶が C 軸方向に成長する際に fold 部は loose loop から tight loop に変化し end 領域の非晶密度は減少すると予測される⁴⁾。このため溶剤処理により side 領域では Y-7 のような棒状の染料分子が tie 分子に接近し吸着しやすくなる、即ち染着座席が増加するが、それに対し end 領域においては染着座席は減少すると推定される。このように溶剤処理 PE 系も溶剤処理 PP 系⁴⁾と類似しており、同様の推論が適用できると考えられる。

以上の結果より、溶剤処理 PE 一分散染料系においても MB 染色モデルが適用でき、その染色挙動はこれまでの一連の熱処理系、溶剤処理系における推論に基づいて解釈できると考えられる。

文 献

- 1) H.-D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, L. Rebenfeld, *Text. Res. J.*, **46**, 574 (1976)
- 2) H.-D. Weigmann, M. G. Scott and A. S.

- Ribnick, *Text. Res. J.*, **47**, 761 (1977)
- 3) 高岸 徹, 脇田登美司, 黒木宣彦, 繊維学誌, **34**, T-536 (1978)
- 4) K. Yonetake, T. Masuko, K. Takahashi and M. Karasawa, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-137 (1984)
- 5) T. Masuko, S. Hasegawa, K. Yonetake and M. Karasawa, *Makromol. Chem.*, **182**, 2049 (1981)
- 6) 米竹孝一郎, 増子 徹, 青砥浩一, 真島正樹, 繊維学誌, **41**, T-290 (1985)
- 7) R. Chiang, *J. Polym. Sci.*, **36**, 91 (1959)
- 8) F. Dannusso, G. Moraglio, W. Ghiglia, L. Motta and G. Talamini, *Chim. Ind. (Milan)*, **41**, 748 (1959)
- 9) D. A. Blackadder and J. S. Keniry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1261 (1972); D. A. Blackadder and J. S. Keniry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 351 (1973)
- 10) H. Burrel, in "Polymer Handbook", J. Brandrup and E. H. Immergut Eds., 2nd Ed., Wiley, New York, 1975, p IV-337
- 11) 鈴木公宏, 浅野哲男, 池田功夫, 木戸猪一郎, 繊維学誌, **30**, T-413 (1974)
- 12) 渡辺孝寛, 三好政和, 高橋利禎, 辻本石雄, 繊維学誌, **33**, T-185 (1977)
- 13) 脇田登美司, 高岸 徹, 片山 明, 黒木宣彦, 繊維学誌, **31**, T-433 (1975)
- 14) K. Yonetake, T. Masuko, T. Shimanuki, M. Karasawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3049 (1983)
- 15) K. Yonetake, K. Nagamatsuya, T. Masuko, *J. Appl. Polym. Sci.* to appear
-