一般報文

(平成元年4月18日受理)

高分子混合系の相分解による表面エネルギー特性の制御
第2報 アラミド/ポリエチルオキサゾリン混合系

千葉大学教育学部 前島雅子

東京工業大学工学部 中村裕信・井上 隆・酒井啓也

CONTROL OF SURFACE ENERGETIC CHARACTER IN
POLYMER BLENDS BY PHASE DECOMPOSITION
(Part 2) Aramid/Poly(ethyl oxazoline) BlendsBy Masako Maejima^{*1}, Hironobu Nakamura^{*2}Takashi Inoue^{*3} and Tetsuya Sakai^{*3}^{*1} (Faculty of Education, Chiba University, Yayoicho, Chiba 260, JAPAN)^{*2, *3} (Department, of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguroku, Tokyo 152, JAPAN)^{*2} On leave from Sekisui Chemical Co., Ltd., Shimamoto, Osaka 618, JAPAN

ABSTRACT

A mixture of aramid and poly(ethyl oxazoline) was found to exhibit LCST (lower critical solution temperature) type phase behavior. A regularly phase-decomposed morphology developed by a temperature-jump from single-phase region to two-phase region above LCST and the morphology could be fixed by a rapid quench down to room temperature. We prepared a series of phase-decomposed specimens by changing the temperature and time of annealing and estimated the surface tension of the decomposed specimens by measuring the liquid contact angle at room temperature. Surface tension increased with time of annealing. Taking into account the result on the kinetics of phase decomposition by light scattering, the change in surface tension was ascribed to the progress of phase decomposition. Furthermore, FT/IR analysis revealed that this phenomenon is due to the dissociation of the hydrogen bonding type interaction between the component polymers.

(Received April 18, 1989)

1. 緒 論

有機材料の表面特性はぬれ・混合・接着・染色などにか、わる重要な項目の一つに数えられる。材料性能調整の観点から注目を集めている高分子混合系については諸物理特性が検討されているが表面エネルギーに関する報告は少ない。著者らは前報¹⁾で [ポリエチレンオキシド/ポリエーテルスルホン混合系の表面張力が相分解により著しく増大することを報告した。本報では aramid/ポリエチルオキサゾリン (PEOX) 混合系について、(1)相

分解に伴う液体接触角の変化を調べ、(2)光散乱法による相分解の速度論的解析、(3)光学および走査型電子顕微鏡による相分離形態の観察、(4)フーリエ変換赤外分光法による異分子間相互作用の解析結果とあわせて、混合状態と表面エネルギー特性の関係について論じる。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に用いた PEOX の一般特性を表 1 に示す。Aramid はジアミノジフェニルエーテルと塩化イソフタロイルをシリル化法³⁾により縮重合させた固有粘度 2.97 のポリマーで、推定分子量は数万である。

*現所属：積水化学工業(株)高分子研究所

Table 1 Characteristics of poly(ethyl oxazoline)²⁾

$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	specific gravity	refractive index	T_g °C
200,000	2.5	1.14	1.52	70

Aramid/PEOX 混合試料では次のように調整した。両成分を約20%のN-N-ジメチルアセトアミドの均一溶液とした。この溶液をガラス板上に展開して、50°Cで48h、続いて120°Cで24h真空乾燥して透明なフィルムを得た。

この溶媒キャストフィルムを恒温で長時間(48h)等温熱処理したのちに、目視ならびに光学顕微鏡下で相分離を検査する曇点法⁴⁾で相図を決定した。キャストフィルムは相分解実験に供する前に曇点から約20°C低い温度に15min保持して熱履歴条件を整えた。

以上のように調整した透明なフィルムを一相状態の試料とし、これらを曇点以上の温度に急昇温したのち所定時間保持して等温相分解させたあと、室温まで急冷することにより構造を凍結させたものを相分解試料として実験に用いた。

2.2 実験方法

セシル滴法接触角測定、光学顕微鏡観察、FT/IR スペクトル測定は前報¹⁾と同様に実施した。

光散乱実験には波長623nmのHe-Neレーザー光源を用い、偏光子と検光子の光軸を平行に配置させたいわゆるVv光学系を採用した。試料は2枚のガラス板にはさんで熱圧着したものを所定温度の恒温槽内に挿入し、等温相分解に伴う散乱光の角度分布の経時変化を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 Aramid/PEOX 混合系の相図

Aramid/PEOX 混合系の相図を図1に示す。この系はPEOXの重量分布が約0.85の組成、165°C付近に臨界点をもつ偏ったLCST(下限臨界共溶温度)型の相図をもっている。

3.2 光散乱による相分解速度論

図2にAramid/PEOX(40/60)混合物の220°Cでの相分解に伴う散乱光強度の経時変化を示す。スピノーダル分解に関するCahnの線形理論によれば散乱光強度 I の経時変化は(1)式で表される⁶⁾。

$$I(q, t) \propto \exp[2R(q)t] \quad (1)$$

こゝで t は分解時間、 $R(q)$ は波数 q をもつ濃度ゆらぎの成長速度定数： $R(q) = -Mq^2(\partial^2 f / \partial \phi_1^2 + 2\kappa q^2)$ である。また、 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ 、 M ：分子移動度、 κ ：濃度勾配エネルギー係数、 f ：混合の自由エネルギー

Fig. 1 Phase diagram of aramid/PEOX mixtures.

Fig. 2 Time variation of scattered light intensity after temperature jump to 220°C (40/60 aramid/PEOX mixture).

一、 ϕ_1 ：成分1の容積分率、 λ ：試料内での光の波長、 θ ：散乱角である。

(1)式によれば波数 q での $\ln I \sim t$ プロットは勾配 $2R(q)$ をもつ直線を与える。図2のように相分解初期には散乱強度が時間とともに指数関数的に増大し、直線関係が認められる。 $R(q)$ の定義にもとづいて図3のように $R(q)/q^2$ 対 q^2 プロットを行えば次の相分解特性パラメーターを決定できる。すなわち、 q^2 軸切片から相分解で生じる濃度ゆらぎの臨界波長 q_c が求められ $q_m^2 = (1/2)q_c^2$ より最大成長速度をもつゆらぎの波数 q_m が得られる。さらに、たて軸切片よりみかけ拡散係数 $D = -M(\partial^2 f / \partial \phi_1^2)$ が得られ、 D 対相分解温度プロットの温度軸切片からスピノーダル温度 T_s が求められる(図4)。スピノーダル分解初期に形成される周期寸法 Λ_m は $\Lambda_m = 2\pi/q_m$ として求められる。このようにして求

Fig. 3 Plots of $R(q)/q^2$ vs. q^2 for 40/60 aramid/PEOX mixture at various temperatures.

Fig. 4 Temperature dependence of the apparent diffusion coefficient $\tilde{D}$.

Table 2 Characteristic parameters describing the initial stage of phase decomposition by light scattering (40/60 aramid/PEOX).

T °C	$-D$ $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	q_c 10^6 cm^{-1}	q_m 10^5 cm^{-1}	A_m μm	T_s °C
210	1.20	1.02	0.71	0.88	205
220	4.40	1.21	0.78	0.81	
230	5.50	1.28	0.80	0.79	

めた特性パラメータを表2に示した。

相分解後期に規則的周期構造が形成されると散乱光角度分布にピークが出現する。例えば、40/60aramid/PEOXを210°Cで50min間相分解させるとピークは18°に出現した。このピーク角度を $2d\sin(\theta_m/2) = \lambda$ に代入して求めたブラッグ距離 d は2.04 μm であった。これは相分解後にクエンチした試料の光学顕微鏡写真(図5)における構造周期と大体一致する。

Fig. 5 Light micrographs of phase-decomposed blends.

Fig. 6 Scanning electron micrograph of 40/60 aramid/PEOX blend phase-decomposed at 220°C for 60 min (fractured surface).

3.3 相分解構造の顕微鏡観察

相分解物を光学顕微鏡で観察すると図5のような規則正しい光顕組織が観察される。これは相分解後期に形成される周期構造と考えられる。走査型電子顕微鏡ではさらに微細な μm 以下の構造が解析され、この場合も周期性を認めることができる(図6)。

3.4 光分解とFT/IRスペクトル

一般に高分子量ポリマー混合系の一相状態では成分ポリマー間に水素結合的相互作用が存在すると考えられる。このような相互作用の存在は赤外スペクトル吸収帯の変形や波数シフトにより確かめることができる。

純 aramid, 純 PEOX, 40/60 aramid/PEOX 混合系の一相状態と相分解状態の FT/IR スペクトルを図7に示す。一相状態試料のスペクトル中に見いだされる成分スペクトルの主な移動は次の通りである: [PEOXの吸収帯] CO伸縮振動による吸収帯の内、1642 cm^{-1} のピークが1630 cm^{-1} へ移行している。CN伸縮振動による1201 cm^{-1} ピークは吸収されて1217 cm^{-1} にショルダーと

Fig. 7 FT/IR spectra of blends and component polymers.

して出現している。[aramidの吸収帯] ベンゼン環面内骨格振動による 1608cm^{-1} ピークは隣接の 1630cm^{-1} ピーク(CO伸縮振動)に吸収されて消失する。2級酸アミドのNH変角振動にもとづく 1532cm^{-1} ピークは 1538cm^{-1} へ、アミド結合のCN伸縮振動の 1315cm^{-1} ピークは 1318cm^{-1} へシフトする。末端カルボン酸のOH面外変角振動にあたる 1408cm^{-1} ピークは吸収されて消失する。ビニルエーテル逆対称伸縮振動による吸収帯の内 1235cm^{-1} ピークは 1233cm^{-1} へ移り、ベンゼン環のCH面外変角振動による 829cm^{-1} ピークは 834cm^{-1} にシフトしている。

40/60aramid/PEOX混合物を 220°C 、30min相分解させた試料では一相状態試料のスペクトルに比べて次のような変化が見られる：2級酸アミド会合体(トランス型)のNH伸縮振動の 3293cm^{-1} ピークは 3286cm^{-1} (シス型の波数)に移行、CO伸縮振動の 1650cm^{-1} ピークは 1658cm^{-1} と 1645cm^{-1} に分離、NH変角振動 1538cm^{-1} ピークは 1533cm^{-1} (aramidの波数)へ戻り、CN伸縮振動 1292cm^{-1} のショルダーは 1274cm^{-1} へ移行、エーテル逆対称伸縮振動のピークは 1234cm^{-1} に戻っている。

相分解試料からaramidのスペクトルを差し引いた差スペクトル(図8a)にはPEOXの主吸収帯に該当する 2980 および 2941cm^{-1} (メチルおよびメチレンのCH伸縮振動)、 1650cm^{-1} (CO伸縮振動)、 1400cm^{-1} 台のピーク(メチルアミンの CH_3 対称変角振動)、 1200cm^{-1} (CN伸縮振動)などの吸収が認められ、相分解試料ではほぼ各純成分のスペクトルに戻ることが判る。これに対し、一相状態試料のスペクトルからaramidのものを差し引いた差スペクトル(図8b)は吸収帯のピーク波

Fig. 8 FT/IR difference spectra of 40/60 aramid/PEOX blends.

数や幅に若干の偏りが生じている。一相状態試料のスペクトルから相分解試料のものを差し引いた差スペクトル(図8c)において次のことが判る：相分解により 1650cm^{-1} (CO伸縮振動)吸収帯の幅が増大し、 1535cm^{-1} (NH伸縮振動)、 1500cm^{-1} (ベンゼン環の特性吸収)、 1235cm^{-1} (ビニルエーテルにもとづく吸収などの吸収帯が復活する。

Aramidの 3294cm^{-1} と 1650cm^{-1} の吸収帯は分子内会合したアミド結合にもとづくものであり、 721cm^{-1} ピークは水素結合時のNH変角振動に該当する。したがって単体のaramidはアミド結合のCO基と分子内のNH基が水素結合した状態であると考えられる。一相状態ではこのアミド結合の一部が自己会合を解き、PEOXとの間に異分子間の会合を形成する。すなわち、PEOXの第3アミン窒素は隣接のカルボニル基に電子を流出させる結果、正電荷の雰囲気を生じ、末端NH基とともにaramidのCO基またはC-O-C基との間に水素結合型相互作用を行う。またaramidのNH基とPEOXのCO基の間にも同様の結合が形成される。これらの結合は相分解により解除されることが相分解試料のスペクトルから推定できる。

3.5 一相状態混合系の表面張力

水、ホルムアミドおよびヨウ化メチレンの接触角(図9)から前報と同様に拡張Fowkes式等にもとづいて算出したaramid/PEOX混合系の表面張力対組成プロット

Fig. 9 Liquid contact angle on aramid/PEOX mixtures (single phase, 20°C).

Fig. 10 Surface tension of the single-phase mixtures of aramid/PEOX.

は図10 (●印) のように下に凸の曲線を示している。

高分子 2 成分系の表面張力の組成依存性について Rastogy ら⁵⁾は Belton-Evans の式 (2)式) および Prigogin の式 (3)式) の適用を提案している。

$$\gamma = \gamma_1^0 + \frac{kT}{a} \ln \frac{C}{1 + (C+1)\phi_1} \quad (2)$$

$$C = \exp[a(\gamma_2^0 - \gamma_1^0)/kT]$$

$$\gamma = \gamma_1^0 \phi_1 + \gamma_2^0 \phi_2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{r \phi_2}{(r \phi_1 + \phi_2)} \cdot \frac{(\gamma_2^0 - \gamma_1^0) a}{kT} \quad (3)$$

こゝで、 γ^0 : 純成分の表面張力、 ϕ : 体積分率、 a : 表面での低表面張力成分の繰返し単位の占有面積、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 r : 成分の繰返し単位の分子量比である。繰返し単位あたりの占有面積 a は $fa = kT$ により求められる。ただし f は表面圧すなわち高表面張力成分と混合物の表面張力の差である。 $\phi_1 = 0.5$ で表面張力実測値と 2 種の純成分の表面張力中間値から定めた a の値はそれぞれ $13.4 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ および 23.1

Table 3 Occupied area by monomer in aramid molecule at the surface (20°C).

ϕ_1	γ mN/m	f mN/m	a 10^{-2} nm^2
0.25	60.6	17.4	23.1
0.5	48.0	30.0	13.4

Fig. 11 Surface tension components ($\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h$) of aramid/PEOX mixtures (single phase, 20°C).

$\times 10^{-2} \text{ nm}^2$ となった(表 3)。これらの a 値を採用した両式による表面張力の組成依存性を図10(A) および (B) に示す。なお、 r は 3 とした。(3)式による $a = 23.1 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ の場合の曲線が実験値とよく一致することが判かる (図10(A))。

前報と同様に拡張 Fowkes 式をもとに表面張力成分を分散力成分 (d)、極性成分 (p) と水素結合成分 (h) に分割した結果を図11に示す。PEOX 混合比増加に伴い分散力成分が低下する一方、極性成分と水素結合成分は増加している。

3.6 相分解に伴う接触角変化

図12に相分解に伴う水接触角の変化を示す。各混合系とも相分解に伴って接触角が低下し、一定値に達する傾向がみられる。相分解温度が高い程接触角低下の度合い

Fig. 12 Contact angle of water on aramid/PEOX mixtures as a function of annealing time at various temperatures.

Fig. 13 Contact angle on 40/60 aramid/PEOX mixtures as a function of annealing time at various temperatures.

が大きく、低下速度も大きい。Aramid 濃度の増加とともに水接触角の低下度合いは増加し、40/60 aramid/PEOX の210~230°Cでの相分解では一相状態に比べて約40°の接触角低下が認められる。しかし、さらに aramid 高濃度 (50/50~75/25) になると相分解に高温を要し、接触角低下速度も減少して相分解しにくい傾向が見いだされる。

図13に40/60 aramid/PEOX のホルムアミド、ヨウ化メチレン、テトラプロモエタンの接触角の相分解時間変化を示す。このほかの組成でもホルムアミドとヨウ化メチレンの接触角は水接触角の挙動と類似の傾向を示すことが見いだされた。ただし、75/25 aramid/PEOX において、ヨウ化メチレン接触角とテトラプロモエタン接触角は240°Cでの相分解で100min 経過までにほとんど変化しないことが判った。

3.7 相分解物の表面エネルギー特性

水、ホルムアミド、ヨウ化メチレンの接触角定常値をもとに前報¹⁾と同じ方法で算出した相分解物の全表面張力および表面張力成分を図14に示す。相分解により全表面張力は上昇するが、この内訳は分散力成分は一相状態に対しほとんど変化しないが極性成分と水素結合成分

が増加している。特に変化の大きい水素結合成分の場合は相分解温度条件により移行の幅が異なり、また高温ほど短時間に移行している。

このように、一相系の低表面エネルギー状態から相分解系の高表面エネルギー状態への移行は、相分解によって水素結合成分 (γ_s^h) および極性成分 (γ_s^p) が増大するためである。これは、前述の FT/IR の結果、すなわち相分解によって異分子間水素結合が解離する結果、それぞれの成分の極性があらわになることと対応しており、極めて妥当な解釈であると考えられる。

50/50混合物の場合、210~230°Cの相分解では全表面張力、成分値とも一相系からの移行が少なく、240°C、80min 処理で初めて純 PEOX の値に近づく。75/25混合物では240°C、80min の相分解でもなお一相系からの移行が少ない。接触角変化が極めて遅いこれらの領域は相分解の遅い相図内側の準安定領域に該当すると考えられる。

4. まとめ

Aramid/PEOX 系は LCST 相図をもち、LCST 以上の高温二相域での相分解の進行に伴って形成される相互連結周期構造は相分解後の急冷却により固定できることが判った。

一相状態における aramid・PEOX 間の水素結合は相分解によって次第に解離して行くことを IR スペクトルで確認した。

混合組成、相分解の温度および時間の異なる試料の液体接触角測定から、相分解物は一相状態試料に比べて高表面エネルギーを呈し、それが表面張力の極性成分と水素結合成分の増加によるものであることが判った。また、光散乱実験結果を併せ考えれば、以上の表面エネルギーの変化が相分解の進行に付随したものであると言える。

文 献

- 1) 前島雅子, 武田祐二, 井上 隆, 酒井哲也, 繊維学誌, 44(9), 444~450 (1988)
- 2) ソマール株式会社技術資料, 「PEOX」, (1986)
- 3) 今井淑夫, 大石好行, 繊維学誌, 43(11), 435~441 (1987)
- 4) J. Maruta, T. Ougisawa, and T. Inoue, *Polymer*, **29**, 2056 (1988)
- 5) A K. Rastogi and L. E. Pierre, *J. Colloid Interface Sci.*, **31** (2), 168~175 (1969)
- 6) M. Komatsu, T. Inoue, and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 303~311 (1986)

Fig. 14 Surface tension of aramid/PEOX mixtures phase-decomposed at various temperatures.