一般報文

(平成3年3月22日受理)

ポリエステルフィルムの分子運動に及ぼす
染料および水分の影響昭和女子大学短期大学部 戸田 玉子
東京都立大学工学部 吉田 博久・飛田 満彦EFFECTS OF DYE AND MOISTURE ON MOLECULAR MOTIONS OF
POLYESTER FILMTamako Toda^{*1}, Hirohisa Yoshida^{*2}, and Mitsuhiro Hida^{*2}^{*1} Showa Women's Junior College, 1-7-57 Taishido Setagaya-ku, Tokyo, 154 Japan^{*2} Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan
University 2-1-1 Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo, 158 Japan

ABSTRACT: The effect of dye and water on the molecular motions of poly (ethylene terephthalate) (PET) was investigated by dynamic viscoelastic measurements and thermal analysis of dyed PET films. Both α and β loss modulus peaks of dry films shifted to lower temperature side with the increase of dye concentration, accompanied by a decrease of their apparent activation energy. The results suggested that dye molecules in the films enhanced the segmental mobility of PET as a result of plasticizing effect. The number of segments per unit cross section derived from the relaxation intensity of β dispersion, which was associated with local mode relaxation of PET, depended on dye concentration in the films. It is expected that higher dye concentration brings about a different mode of dye adsorption in PET substrates. The apparent activation energy of α dispersion due to glass transition of PET decreased markedly in the presence of water. The segmental mobility of PET chains seem to be much sensitive to moisture content in the film as compared with plasticizing effects by dye molecules.

(Received March 22, 1991)

1. 緒 言

我々のこれまでの高分子基質中の蛍光増白染料の光退色挙動の研究[1,2]やポリエステル(PET)フィルム中のCrystal Violet Chloride (CV)の光退色に関する研究[3-6]から、退色時における基質の微細構造に起因する染料の分散状態が退色挙動に影響するとともに、基質の分子運動が染料の分散状態に深く関わる可能性が考えられた。

ところで高分子基質中の染料の分散状態については、これまでに直接、間接的に測定が行われ検討されている。セルロースフィルム中の染料の染着状態についてE. I. Valko [7] はX線回折から、L. W. Weissbein ら [8] は電子顕微鏡による観察から検討を行っている。またGiles ら [9] は疎水性基質中のアントラキノン系分散染

料の短波長と長波長の吸収バンドの強度比に濃度依存性があり集合体が形成されると考察しているが、D. Wegerle [10] は同様な実験を行った結果、PET 中では染料は会合していないと報告している。筆者ら [11] はアクリジンオレンジによる染色繊維断面の顕微分光光度計による吸収スペクトルの測定から、PET 繊維中において染料が単量体および集合体として存在することを報告した。藤野ら [12] はCongo Red を収着させたPVA フィルムのクリープを測定し、高収着量の場合には染料相互間で会合が起こると報告している。

一方、高分子中の染料分子と高分子鎖の分子運動との関係については、これまでに高分子基質中における染料の拡散性と高分子の転移現象との関係から検討されている。Dumbleton ら [13] はPET 繊維中における分散染料の拡散性と染色条件下でのPET 繊維のE' との関係を検

討し、高分子鎖のセグメント運動が染料の拡散に影響することを報告している。また森田ら[14]は染色系でのPET中における分散染料の分子の大きさおよび拡散係数と拡散の活性化エネルギーおよび拡散に現れる転移温度との相互作用を検討し、PETの分子運動と染料の拡散が密接に関係していると報告している。一方、PETフィルム中の分散染料の昇華拡散の研究から、Itoら[15]は拡散係数のアレニウスプロットが2-4の屈折点を持つ直線であり、屈折点は高分子の運動が変化する転移点であるとしている。これに対して酒井ら[16]は拡散係数の温度依存性はWLF型に適合し、ガラス転移点から融点の間に別の転移点は存在しないとしている。また高分子中の染料の拡散に有効な自由体積は、染料の大きさや染料と高分子との相互作用などによって決まり、拡散速度を支配するとしている。

本研究では、染料の光退色挙動と基質の分子運動との関係を明らかにしていくために、染料が存在する基質の微細構造を検討することを目的とし、水分率、染料濃度の異なるPETフィルムのガラス転移温度、動的粘弾性を測定することによりPETの分子運動に及ぼす染料および水分の影響を検討した。

2. 実験

2.1 試料

染料はCrystal Violet Chloride (C. I. Basic Violet 3'GR, 関東化学工業製)を用いた。使用したPETフィルム(帝人製)は膜厚 9μ の二軸延伸フィルムで巻積し 130°C 水中で1時間熱処理を行った。

2.2 染色

上記フィルムを 1.23×10^{-5} , 2.11×10^{-5} , $122.85 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 水溶液中、浴比1:200, pH=5, 130°C で1時間染色を行い、 0.31×10^{-5} , 0.57×10^{-5} , $2.05 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ・film(フィルムの吸光度はそれぞれ0.5, 1.0, 3.0)の濃度を得た。

未染色および3濃度の染色フィルムの広角X線回折測定から染料濃度により結晶化度に差異がないことを確認した。結晶化度は60-64%であった。

2.3 試料の調湿と水分率

未染色および染色した絶乾試料を 20°C , 31, 52, 98%RHのデシケータ中で恒量になるまで調湿した後、試料の水分率を計算した。

2.4 DSCによる T_g の測定

試料の T_g はセイコー電子工業製熱分析システムSSC5000に示差走査熱量計SEIKO DSC 200を接続して測定した。絶乾および98%RHのもとの調湿フィルムをDSC用密閉アルミパン中にバックングした後秤量し、

昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、窒素雰囲気中で測定を行った。測定後、パンに穴をあけて 300°C まで昇温し測定前後の重量より試料の正確な水分率を求めた。

2.5 動的粘弾性の測定

乾燥試料の動的粘弾性測定は、粘弾性スペクトルメータSDM 5600(セイコー電子工業製)にテンションモジュールDMS 200を接続して引張モードで周波数2-20 Hz, 昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、窒素雰囲気中で行った。湿潤試料の場合には、98%RHで調湿した試料を動的熱機械測定装置SEIKO TMA/SS 300(セイコー電子工業製)を用い、測定部を水に浸漬した状態で周波数0.001-1 Hz, 温度範囲 $90-30^{\circ}\text{C}$ において高温より順次、等温状態(設定温度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)で測定した。

3. 結果と考察

3.1 PETフィルムの動的粘弾性に及ぼす染料の影響

図1は未染色および染色(吸光度3.0)PETフィルムの動的粘弾性スペクトルである。損失弾性率(E'')曲線では低温と高温部に二つのピークが認められる。低温部のピークは主鎖の局所的な運動による β 分散であり、高温部におけるピークは非晶領域内の主鎖のミクロブラウン運動に起因する α 分散である[17]。

動的粘弾性スペクトルに対する染料の影響は、 α 分散よりも β 分散に顕著に現れている。染料濃度が高くなると β 分散は低温側に移行するとともにその幅が狭くなり、緩和強度が低下する。各試料の β 分散の E'' ピーク温度(T_β)と分散ピーク温度の測定周波数依存性から得られる β 分散の見掛けの活性化エネルギー(ΔH_β)を表1に示す。染料濃度が増加すると T_β は低くなるが、 ΔH_β は染色試料では染料濃度の増加にともない小さくなるものの、低濃度試料の値は未染色試料の値よりも大きい。 β

Fig. 1. Dynamic viscoelastic spectra of PET films — : undyed film : dyed film (Abs. 3.0).

Table 1 E'' Peak Temperature and Apparent Activation Energy of β Dispersion

Absorbance	$T_{\beta}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\beta}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0	-63	60
0.5	-68	84
1.0	-69	75
3.0	-79	42

分散に帰属される非晶領域の局所モード緩和は繰り返し単位が数個以下の種々の緩和時間を持つ主鎖の分子運動で構成されていると考えられている。従って、分散ピークが染料濃度の増加にともなって高温側から減少しているという実験結果は、長い緩和時間の分子運動が阻害されていることを示している。

Yoshida, Kobayashi [18] はエンタルピー緩和過程に対する p-アミノアゾベンゼンと C. I. Disperse Yellow 7 の二種類の染料の影響を検討し、染料濃度が増加すると T_g が低下し、エンタルピー緩和時間は長くなり、見掛けの活性化エネルギーは大きくなると報告している。エンタルピー緩和に関与する分子運動は β 分散の対象となる分子運動よりも大きな規模の運動であるものの、エンタルピー緩和時間はガラス状態での主鎖の分子運動の緩和時間を反映している [19]。吸着した染料がガラス状態での緩和時間の長い主鎖の運動を妨げるという点で本研究での結果と Yoshida, Kobayashi の結果とは定性的に一致する。しかし高濃度においては、エンタルピー緩和では染料は分子運動を阻害するのに対し、 β 分散では ΔH_{β} , T_{β} は低下し、見掛け上、運動が促進されている。これは対象とする分子運動の緩和時間が異なることと、使用した染料の形状ならびに高濃度での染料の凝集状態の違いなどによって、高濃度領域での差が生じたと考えられる。

以上述べてきたようにガラス状態での非晶領域における分子鎖の運動に対する染料の影響が濃度によって異なることから、染料濃度が高くなるのにもとない系の自由体積は増えるが、その増加の程度は高染料濃度で異なることが予想される。このことは、PET フィルム中での染着状態が高染料濃度では変化する可能性が考えられる。

そこで β 分散の緩和強度から単位断面積当りのセグメント数を求め、各染料濃度の染着状態を検討した。 β 分散の相対的緩和強度 ($\Delta E'$) は、分散前後の温度における動的弾性率を各々 $E'(\infty)$, $E'(0)$ とすると次式で表すことができる。

$$\Delta E' = \frac{E'(\infty) - E'(0)}{E'(\infty)} \quad (1)$$

Fig. 2. Effect of dye concentration on relaxation intensity of β dispersion and on the number of segments per cross section: ●; $\Delta E'$, ○; $\Delta E' \times E'(0)$. **Fig. 3.** Effect of dye concentration on ratio of absorbances at 600 nm and 560 nm.

更に、分子鎖の振り運動の揺らぎを考慮すると、緩和弾性率は次の式で記述することができる [20]。

$$\Delta E' \approx \frac{nAkT}{E'(0)} \quad (2)$$

ここで n は試料の単位断面積当りの運動セグメント数、 A は運動セグメントの形状に関する係数、 k はボルツマン定数、 T は温度である。図 2 に $\Delta E'$ ならびに $\Delta E' \times E'(0)$ の染料濃度に対するプロットを示した。染料濃度の増加にともなって $\Delta E'$ および運動セグメント数に比例する $\Delta E' \times E'(0)$ は減少するが、高濃度側ではほぼ一定の値を示す。高濃度では染料が集合して存在し、低濃度において染料が単分子状態で染着する場合よりも自由体積の増加に寄与する程度が小さいと考えられる。このことは先に述べたガラス状態での高分子主鎖の運動に対する染料の効果が単分子状態と会合状態とは異なることを示唆している。

CVの吸収スペクトルには600 nm付近に振動モードによる二つの吸収バンドがあり、基質中あるいは溶液中で染料が単分子分散している場合には、長波長側の吸収バンドと低波長側の吸収バンドの比が約1.3となり、染料が集合するにともない1.3より小さい値となることが報告されている[21]。図3は染色PETフィルムについて600 nmと560 nmの吸収バンドの強度比と濃度の関係を示したものである。濃度が増加するにともないこの比はわずかに低下し、染料の一部が集合しているものと考えられる。この結果は緩和強度から求めた単位断面積当りのセグメント数と濃度の関係によく対応している。

染料試料の α 分散については図1に示したように未染色試料に比べわずかに低温側に移行している。

Table 2 E" Peak Temperature and Apparent Activation Energy of α Dispersion

Absorbance	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0	111	410
0.5	109	330
1.0	109	350
3.0	108	348

表2に各染料濃度における α 分散のE"ピーク温度(T_g)および見掛けの活性化エネルギー(ΔH_a)をまとめて示した。 T_g と ΔH_a の濃度依存性は良く対応しており、 T_g と ΔH_a は濃度の増加とともに減少している。これは染料がPETの非晶領域にあって分子鎖間のファンデルワールス結合を切断し、分子鎖の間隔を広げて分子運動に影響を与え、濃度の増加とともに主鎖のミクロブラウン運動が起こり易くなることを示している。

3.2 PETフィルムのガラス転移温度に及ぼす染料および吸着水分の影響

一般に結晶性PETフィルムのガラス転移温度をDSCにより測定することは難しいが、本研究で用いたPETフィルムではガラス転移温度(T_g)における基線の明瞭なずれは少ないものの、いずれの染料濃度の場合にも T_g は認められ、染料濃度の増加とともに T_g が低温側に移行することが認められた。

図4はDSC曲線からもとめた T_g と染料濃度の関係を示したものである。濃度が増加するに従い T_g が低下し、吸光度3.0では未染色に比べ約10°Cの低下が認められる。この傾向は温度差は異なるものの α 分散のE"ピーク温度 T_g の濃度依存性に良く対応している。また98%RHにおける湿潤試料と乾燥試料の結果から水分の存在によりフィルムの T_g が低温側に移行するのがわかる。図5に T_g とフィルムの水分率の関係を示した。水

Fig. 4. Relationship between T_g and dye concentration : ○; under dry condition, ●; under wet condition (98%RH).

Fig. 5. Relationship between T_g and moisture regain : ○; undyed film, ●; dyed film (Abs. 3.0).

分率の増加とともに T_g が低下し、乾燥試料に対して水分率約3%の湿潤試料で10°C以上の低下が認められる。水分の影響についてはDumbletonら[13]は種々の温度で熱処理したPET繊維のE"を乾燥および湿潤状態で測定し、水分の影響を検討している。その中で本研究の熱処理温度に一番近い127°Cで熱処理した場合には、E"ピーク温度が乾燥状態で103°C、湿潤状態で85°Cとなり、水分の存在によりガラス転移温度が低下すると報告している。またHatakeyamaら[22]も非結晶性PETフィルムでは微量な水分の存在により T_g が低下するとの結果を得ている。これらは我々の得た結果と良く一致している。

PETは疎水性であるため吸湿性が低い、イオン性の染料であるCVで染色するとフィルムの吸湿性が変化し T_g への影響の可能性が考えられる。そこで相対湿度

Table 3 Moisture regain of PET film at 20 °C

Absorbance	moisture regain/%		
	relative humidity/%RH		
	31	52	98
0	0.06	0.54	1.11
0.5	0.08	0.57	1.30
1.0	0.42	0.67	1.70
3.0	0.67	1.13	2.43

Fig. 6. Frequency dependence of dynamic modulus E' for α dispersion of wet PET film at various temperatures: (a) undyed film, (b) dyed film (Abs. 3.0).

と染色量の異なるフィルムの水分率を測定し、その結果を表3にまとめた。いずれの相対湿度の場合にも染料濃度の増加とともに水分率が高くなり、フィルムの吸湿能力が向上しているのがわかる。しかし図5に示したように、 T_g に対する吸着水の影響は染色フィルムの方が未染色フィルムの場合よりわずかに大きい程度である。以上のように微量な水分の存在が分子鎖の運動を活発にし、 T_g を低下させることが明らかとなった。

更に、水分の影響を詳細に検討するために湿潤時における動的粘弾性を測定した。図6(a), (b)はそれぞれ湿

Fig. 7. Arrhenius plots of shift factor for α dispersion of wet PET film: ○; undyed film, ●; dyed film (Abs. 3.0).

潤未染色フィルム、湿潤染色(吸光度3.0)フィルムの α 分散における貯蔵弾性率(E')の各温度における周波数依存性を示したものである。これらを重ね合わせた合成曲線より各温度におけるシフトファクター a_T を求めた。基準温度はDSC測定で得られた T_g とし、未染色試料では70 °C、染色試料では60 °Cであった。図7は $\log a_T$ 対 $1/T$ プロットを示したものである。両試料とも $\log a_T$ の温度依存性は、 T_g を基準温度としたWLF

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (3)$$

式で表すことができる。染色フィルムの場合には、 $C_1 = 15$ 、 $C_2 = 32$ であるのに対し、未染色フィルムでは $C_1 = 7$ 、 $C_2 = 12$ となり、一般に知られている値($C_1 = 17.44$ 、 $C_2 = 51.6$)よりも小さくなる。これは両試料の結晶化度が低いことが関係していると考えられる。 $\log a_T$ の温度依存性がWLF式で記述できることから、ここで観測された緩和現象がガラス転移のみの単一なメカニズムによるものと考えられる。従って、測定した温度領域でのアレニウスプロットの平均の傾きから湿潤試料の見掛けの活性化エネルギーが求められる。前述の乾燥試料の活性化エネルギーと比較すると、未染色の場合、乾燥試料で $\Delta H_a: 410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、湿潤試料で $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、染色(吸光度3.0)の場合、乾燥試料で $\Delta H_a: 348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、湿潤試料で $65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。水分が存在すると活性化エネルギーが著しく低下することがわかり、その効果は染料の場合の数倍に及んでいる。また、染色フィルムの場合には未染色に比較して水分の存在により活性化エネルギーの低下の程度が幾分か大きい、これは染料の吸湿性が影響しているものと考えられる。

以上のことから染料および吸着水分が基質の分子運動を起り易くし、染料の分散状態に影響を及ぼすことが明らかになるとともに、染料や水分の拡散にも影響する可能性が示唆された。また、一般に高分子に対する可塑化効果は、低分子物が1 wt%以上含有されないと出現しないとされているが、本研究では0.13 - 0.80 wt%で可塑化効果が認められ、通常の可塑剤の場合よりは低濃度で効果が出現することが明らかとなった。

付記：DMSの測定にご協力いただきましたセイコー電子工業株式会社、大久保信明氏ならびにPETフィルムを提供していただきました帝人株式会社に感謝いたします。

文 献

1. 佐久間裕子, 飛田満彦, 矢部章彦, 工業化学雑誌, **73**, 756 (1970)
 2. 菅沼恵子, 矢部章彦, 飛田満彦, 繊維学誌, **35**, T-388 (1979)
 3. 戸田玉子, 飛田満彦, 第30回染色化学討論会講演要旨集, p.84 (1988)
 4. T. Toda and Hida Mitsuhiro, *Sen'i Gakkaishi*, **46**, 155 (1990)
 5. 戸田玉子, 飛田満彦, 田島正弘, 第32回染色化学討論会講演要旨集, p.5 (1990)
 6. 戸田玉子, 飛田満彦, 第32回染色化学討論会講演要旨集, p.31 (1990)
 7. E. I. Valko, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1433 (1941)
 8. L. Weissbein and G. E. Coven, *Text. Res. J.*, **30**, 58 (1960)
 9. C. H. Giles and C. D. Shah, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2508 (1969)
 10. D. Wegerle, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **89**, 54 (1973)
 11. T. Ohtsu (Toda), K. Nishida, K. Nagumo and K. Tsuda, *Colloid & Polym. Sci.*, **252**, 377 (1974)
 12. 藤野清久, 藤本典秀, 繊維学誌, **15**, 76 (1959)
 13. J. H. Dumbleton, J. P. Bell and T. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2491 (1968)
 14. 森田全三, 小山和夫, 飯島俊郎, 日化誌, **No. 8**, 1522 (1972)
 15. I. Ito, S. Okajima and F. Shibata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 551 (1970)
 16. 酒井豊子, 宮坂啓象, 石川欣造, 繊維学誌, **33**, T-571 (1974)
 17. M. Ito, S. Nakatani, A. Gokan and K. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **15**, 605 (1977)
 18. Yoshida and Y. Kobayashi, *Sen'i Gakkaishi*, **37**, T-458 (1981)
 19. 吉田博久, 熱測定, **13**, 191 (1986)
 20. K. Yamafuji and Y. Ishida, *Kolloid-Z.*, **183**, 15 (1960)
 21. R. Nakamura and M. Hida, *Sen'i Gakkaishi*, **39**, T-125 (1983)
 22. T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Sen'i Gakkaishi*, **39**, T-461 (1983)
-