(昭和48年4月16日受理)

ポリエチレンテレフタレート繊維と溶剤との相互作用

— 熱処理と溶剤の拡散挙動 —

大阪府立繊維技術研究所 羽賀敏雄・石橋 博

INTERACTIONS BETWEEN POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBER AND ORGANIC SOLVENTS. EFFECT OF HEAT TREATMENT ON DIFFUSION BEHAVIOR OF ORGANIC SOLVENTS

By Toshio Haga and Hiroshi Ishibashi

(Textile Research Institute of Osaka Prefecture, Asahimachi, Izumiotsu-City, Osaka, Japan)

The interactions between solvents and poly (ethylene terephthalate) (PET) fiber were discussed on the basis of swelling behavior of PET fibers with different fine structures in trichloroethylene, tetrachloroethylene, chloroform, 1,2-dichloroethane and acetone. Results obtained were as follows;

(1) The diffusion behavior of solvents in heat treated PET fibers is classified in the following cases; i.e. 1) the diffusion coefficient is constant in the whole process of diffusion, 2) it gradually increased in the first step and then reaches a constant value and 3) it gradually increased in the whole process of diffusion.

(2) It is considered that the increase of the diffusion coefficient is caused by the retardation of the relaxation of the interchain bond of PET by the diffusion of solvent.

(3) The activation energy of diffusion varies with the heat treating temperature of PET fiber. The higher the ability of solvent to relax PET chains, the smaller becomes the effect of annealing.

(4) The above-mentioned results are interpreted by the interaction power and the steric effect of solvent to the fine structure of the amorphous region of heat treated PET fibers. These support the results of the previous paper.¹⁾

(Received April 16, 1973)

1. 緒 言

前報¹⁾において、炭素数3までの飽和脂肪族アルコールとトリクロルエチレン、テトラクロルエチレンを中心とした各種塩素化炭化水素およびアセトン中でのポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維の膨潤挙動から、PET繊維と溶剤との相互作用について検討した。その結果、アルコール類、アセトン、テトラクロルエチレンは、平衡膨潤に至るまでの拡散の全過程を通じて相対膨潤度と浸せき時間の平方根との間に原点を通る直線関係すなわち定常状態が成り立つのに対して、トリクロルエチレン、クロロホルム、1,2-ジクロルエタンなどのプロトン供与性溶剤は、PET繊維の構造弛緩により次第に拡散係数の増大する拡散初期の過程を経た後に定常状態が成り立つことが明らかとなった。これら構造弛緩を伴う溶剤の拡散において、構造弛緩に伴ったPET分子鎖のエントロピー変化(増加)は、溶剤によって異なり、溶剤のもつ相互作用力および立体的因子の相乗効果と溶剤

の拡散が関与するPET凝集構造との関連によって定まるものである。本研究は、前報¹⁾で用いた溶剤の中からトリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、クロロホルム、1,2-ジクロルエタンの塩素化炭化水素とアセトンを選び、熱処理により微細構造を種々変えたPET繊維のこれらの溶剤中における膨潤挙動から、PET微細構造と溶剤の拡散挙動との関係について検討し、PET繊維と溶剤との相互作用に関して前報¹⁾で得られた結果と比較した。

2. 実験方法

2.1 供試試料および熱処理

前報¹⁾で用いたPET繊維を原試料とした。すなわち、75デニール/12フィラメントの延伸繊維(ブライト、東レ社製)をエチルエーテルとエチルアルコールでそれぞれ10時間ずつソックスレー抽出して精製し原試料とした。熱処理は無緊張下、120℃、150℃、180℃、210℃(以上真空下)、240℃(熱風下)の各温度で2時間行なった。

2.2 溶 剤

塩素化炭化水素は試薬 1 級もしくは特級をそのまま用いた。アセトン は 1 級品を乾燥蒸留して使用した。

2.3 密度

n-ヘプタン・四塩化炭素系密度勾配管法により 25℃ で測定した。非晶分率は、完全結晶質の密度 1.455, 完全非晶質の密度 1.335³⁾ を用い、二相構造を仮定して次式に従い算出した。

$$\frac{1}{d} = \frac{1-X_a}{1.455} + \frac{X_a}{1.335}$$

ただし、d: 実測密度, X_a : 非晶分率

2.4 $\tan \delta$

パイロン DDV-II (東洋ボールドウィン社製) を用い、昇温速度 1℃/min, 周波数 110 cps で測定した。

2.5 膨潤度

前報¹⁾と同様、あらかじめ絶乾した試料を用い、所定温度で所定時間溶剤に浸せきし、その前後の重量差に溶剤および PET 繊維の比重の補正を行なって容積膨潤度 (%) として求めた。その詳細については前報¹⁾とまったく同様であるのでここでは省略する。

3 結果および考察

3.1 非晶構造と平衡膨潤度

Table 1 に各熱処理試料の密度、非晶分率、 $\tan \delta$ ピーク温度を示した。密度は熱処理温度が高くなるに従い次第に大きくなる。これに対して、 $\tan \delta$ ピーク温度は最初熱処理温度とともに高温側へシフトするが、210℃ 付近に極大を示し、240℃ では逆に大きく低温側へシフトする。これらの結果は三石らによる報告³⁾ とほぼ一致

Table 1 Density, amorphous content and temperature of $\tan \delta$ peak of heat treated PET fibers.

Heat treating temperature ℃	Density g/cc	amorphous content %	temperature of $\tan \delta$ peak °C
Untreated	1.3870	54.5	146
120	1.3902	51.9	147
150	1.3936	49.0	150
180	1.4040	40.4	151
210	1.4062	38.6	152
240	1.4166	30.2	137

する。すなわち、210℃ 付近までの熱処理では、熱処理温度が高くなるに従い、非晶領域は微結晶の生成により分子鎖の拘束の大きい緻密な状態に変化し、 $\tan \delta$ ピーク温度は次第に高温側へシフトする。一方 240℃ では、微結晶の融解とともに結晶ラメラの厚化が起り、非晶領域における分子鎖は拘束の小さい状態に変化していわゆる二相構造に近くなる。その結果、結晶領域の増加を反映した密度の増加とは逆に、 $\tan \delta$ ピーク温度は低温側へ大きくシフトする。密度法から、完全結晶相と完全非晶相とから成る二相構造を仮定して計算した非晶分率は、当然のことながら密度とは逆に、処理温度とともに単調に減少する。しかしながら、ここに示される非晶領域は、前述したように質的にはかなり異なっているといえる。ラテラルオーダーの立場⁴⁾ からみると、210℃ までの熱処理では低オーダー領域の減少に伴った中間オーダー領域の増加が見込まれるのに対し、240℃ 熱処理では再び低オーダー領域が増加し、中間オーダー領域が減少する⁵⁾。相対的には、240℃ 熱処理試料は未処理試料とよく似た非晶構造をもつといえる。

Table 2 に各熱処理試料の溶剤中での平衡膨潤度を示した。なお平衡膨潤度は各溶剤につき、いずれの温度においても、測定誤差範囲内で一定であり一定値を用いている。平衡膨潤度は、熱処理温度が低い場合には処理温度が高まるにつれて、各溶剤とも同じような傾向で減少するが、180~240℃ では減少の割合が鈍る (クロロホルム) か、または極小値をとり 240℃ で再び増大する (トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)。これらの溶剤の膨潤領域は、前報¹⁾ に示したようにオーダーの低い非晶領域に限られる。しかしながら Table 2 の結果は、単に二相構造を仮定した非晶分率 (Table 1) のみによつては説明できないことは明らかである。すなわち、180~210℃ から 240℃ 熱処理にかけての挙動は、前述した非晶領域の質的な変化を反映した結果と考えられる。このように平衡膨潤度は、定性的には前述した各熱処理試料の非晶領域における凝集構造を反映したものと考えることができる。しかしながら、厳密には溶剤により挙動が異なり、PET 凝集構造と溶剤分子の大きさが相互に関連した立体効果や溶剤による PET 分子間結合の弛

Table 2 Equilibrium swelling of PET fiber heat treated at various temperatures.

Solvent	Equilibrium swelling %					
	Untreated	120℃	150℃	180℃	210℃	240℃
Trichloroethylene	11.7	11.0	7.8	6.2	5.9	6.2
Tetrachloroethylene	8.3	7.8	5.1	4.2	4.6	4.9
Chloroform	18.5	15.9	—	11.0	—	8.3
1, 2-Dichloroethane	14.5	—	—	8.4	—	—
Acetone	10.6	9.2	—	4.9	—	—

緩がそれぞれ異なっていることを示す。

3.2 トリクロロエチレン、エトラクロロエチレンの拡散挙動

各熱処理試料中でのトリクロロエチレン（浸せき温度 60℃）、テトラクロロエチレン（浸せき温度 90℃）の拡散挙動を相対膨潤度と浸せき時間 t の平方根との関係として Fig. 1, Fig. 2 に示した。これらの図には、比較のため前報に示した未処理試料の場合もあわせて示した。

トリクロロエチレンでは、各熱処理試料とも次第に拡

Fig. 1 Q_t/Q_∞ of heat treated PET fiber in trichloroethylene vs. root of immersion time.

Immersion temperature is 60℃.

Heat treating temperatures of PET fiber are indicated in the Figure.

Fig. 2 Q_t/Q_∞ of heat treated PET fiber in tetrachloroethylene vs. root of immersion time.

Immersion temperature is 90℃.

Heat treating temperatures of PET fiber are as indicated.

散速度の増大する初期の過程を経た後に、相対膨潤度と $\sqrt{t}$ との間に原点を通る直線関係が成り立ついわゆる定常状態が存在する。拡散初期の異常性は 120℃, 150℃ と熱処理温度の上昇とともに増大する。この傾向は 180℃, 210℃ で特に著しい。しかしながら 240℃ においては、拡散初期の異常性は逆に減少し、短時間で定常状態に達する。定常状態における拡散係数（直線の勾配により評価される）は、図から明らかなように未処理、120℃, 150℃, 180℃, 210℃ と熱処理温度の上昇とともに減少した後、240℃ では逆に増大し、120℃ と 150℃ 熱処理試料の中間にまで回復する。各熱処理温度の定常状態での拡散係数は拡散初期の異常性とよく対応している。

次にテトラクロロエチレンについて述べる。前報に示したように、未処理試料においては、平衡膨潤に至るまでの拡散の全過程を通じて定常状態が成り立つ。これに対して 120℃ では明らかに拡散初期に異常性が認められる。この異常性は 150℃ でも同様に認められ、かつより大きい。またトリクロロエチレンと同様に、180℃, 210℃ で異常性は最も大きく、定常状態はもはや存在しなくなる。すなわち平衡膨潤に至るまでの拡散の全過程を通じて、相対膨潤度は $\sqrt{t}$ 軸に凸な異常挙動を示す。240℃ では拡散初期にかなり大きな異常性を示した後、定常状態が再び現われる。定常状態における拡散係数は未処理、120℃, 150℃ の順に減少するが、240℃ では逆に増大し、未処理と 120℃ の中間にまで回復する。

トリクロロエチレンにおいて未処理試料にみられる拡散初期の異常性は、前報¹⁾ で明らかにしたように PET の構造弛緩によるものである。すなわち、拡散初期における異常性は、トリクロロエチレンが侵入するに十分な間隙をもつオーダ領域に存在し、かつトリクロロエチレンの相互作用エネルギー以下の結合エネルギーしかもたない分子間結合を弛緩させる結果、より自由度の高い分子鎖を生ずるために起こる。また、低オーダ領域より高オーダ領域へと溶剤の拡散が進むとともに、弛緩にあずかる分子間結合の各オーダにおいて存在する確率に従って、拡散係数の増加する割合が順次減少する。そしてついには、トリクロロエチレンの相互作用エネルギーと立体的因子により規定されるあるオーダにおいて平衡となり、定常状態に達する。一方、未処理試料中でのテトラクロロエチレンの拡散には異常性が見られない。したがって、未処理試料に関する限り、テトラクロロエチレンが立体的に侵入可能な領域には、テトラクロロエチレンの相互作用エネルギー以下の結合エネルギーをもつ、いわゆる弛緩にあずかる分子間結合はみかけ上存在しない。これに対して、熱処理を行なうと、テトラクロロエチレンの場合でも拡散初期もしくは全過程にわたって異常挙

動が観察されるようになり、その拡散領域内に、テトラクロロエチレンとの相互作用による弛緩にあずかる分子間結合が新たに発現したことを示す。ところで拡散の異常性は、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンのいずれの場合も、熱処理温度の上昇とともにその傾向を増し、210℃付近の熱処理で最も著しくなった後、240℃熱処理では逆に減少して未処理試料に近い挙動を示している。これは、前節で述べた熱処理に伴ったPETの非晶構造

Fig. 3a. Distribution of lateral order in amorphous region of PET fiber. (I): loose pack state, (II): close pack state.

Fig. 3b. Distribution of interchain bond relaxed by solvent in the region of PET fiber where solvent diffuses and distribution of lateral order is uniform.

Fig. 3c. Practical distribution of interchain bond relaxed by solvent in the region of PET fiber where solvent diffuses. (I): loose pack state, (II): close pack state.

の変化とよく対応する。以下、拡散領域と考えられる非晶領域の凝集状態と拡散の異常性との関連について述べる。

いま分子鎖の拘束の少ない非晶構造をとるものと、分子鎖の拘束の多い緻密な非晶構造をとるものととのオーダー分布をモデル的に Fig. 3a のように考える。すなわち、前者では最もオーダーの低い領域のみに集中しているのに対して、後者はこれが少なく、中間オーダーより高オーダーにかけての分布が多い。一方、低オーダー領域の多い未処理試料中で異常性を示さないテトラクロロエチレンが、低オーダー領域の減少する熱処理試料において、異常性を発現することを考えあわせると、拡散領域におけるオーダー分布を均一と仮定した場合の弛緩にあずかる分子間結合の分布は、より厳密には Fig. 3b のように考えるのが妥当であろう。すなわち、最も低いオーダーにおける分子鎖は十分に緩和しており、溶剤による弛緩にあずかる分子間結合は皆無かもしくは非常に少ないであろう。オーダーが高まるにつれて弛緩にあずかる分子間結合は増大する。しかしながら、それとともに溶剤の侵入する分子間隙が次第に小さくなり、かつ溶剤の相互作用エネルギー以上の結合エネルギーをもつ弛緩にあずからない分子間結合も次第に増大するので、あるオーダーを越すと、弛緩にあずかる分子間結合は減少しはじめ、境界オーダー X 付近では皆無か非常に少なく、オーダーの意味での平衡が成り立ち膨潤領域が定まる。この場合実際には、拡散領域である非晶領域は Fig. 3a に示したように、試料によって異なったオーダー分布をもつから、弛緩にあずかる実際の分子間結合分布は各試料につき Fig. 3c に示すようになる。ところで、溶剤は低オーダー領域から高オーダー領域に拡散する。したがって、オーダー分布と弛緩にあずかる分子間結合分布との関連によって、異常性の大きさなり形状なりの現われ方は異なってくるはずである。定性的には、弛緩にあずかる分子間結合をより多く含む中間オーダー領域が、拡散領域内に生成もしくは増加することにより、拡散の異常性は容易に理解される。すなわち、210℃付近の熱処理では、弛緩にあずかる分子間結合をより多く含む中間オーダー領域の増加が最も著しく、210℃付近までの熱処理では、同領域が増加する過程での挙動として理解できる。また、240℃の熱処理では、再び未処理試料に近いオーダー分布をとるとして理解できる。ただし未処理試料と240℃熱処理試料とをより厳密に比較した場合、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンのいずれの場合も拡散の異常性は形状的に異なっており、これは両者のオーダー分布に微妙な違いがあることの証左である。このことは次節で述べるクロロホルムの拡散挙動に顕著に現われる。

ところでトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン

の各熱処理試料における拡散の異常性は、それぞれ別々に考えた場合には以上述べてきたように熱処理温度と非晶構造の変化との関連から系統的に説明される。しかしながら、同一試料における拡散の異常性は、2つの溶剤により明らかに異なっている。これは、溶剤の相互作用力と立体的因子に従って、膨潤領域および膨潤領域内における弛緩にあずかる分子間結合の分布が異なることの当然の結果である。テトラクロルエチレンはトリクロルエチレンに比べれば、特に未処理と120℃熱処理、180℃熱処理と210℃熱処理、未処理と240℃熱処理の各試料間における相違が著しい。これは異常性を決める2つの因子すなわち相互作用力と立体的因子の相乗効果が、テトラクロルエチレンの場合、これらの試料間の非晶構造の相違により効果的に反映するためにほかならない。なお180℃、210℃各熱処理試料において、テトラクロルエチレンが拡散の全過程を通じて異常挙動を示す理由については3.3で考察する。

次にトリクロルエチレン、テトラクロルエチレンの各熱処理試料における定常状態での拡散係数について考察する。これまで述べてきたように、拡散の異常性は溶剤との相互作用により非晶マトリックス中に存在する分子間結合が弛緩する過程で起こるのであり、溶剤との相互作用エネルギー以上の結合エネルギーをもつ分子間結合もしくは微結晶の弛緩は起こらない。このように溶剤に不感性的な分子間結合もしくは微結晶の存在は拡散経路を長くするから、みかけ上定常状態における拡散係数は小さくなる。定常状態の現われない180℃、210℃各熱処理試料中でのテトラクロルエチレンの拡散を別にして、210℃に至るまでの熱処理において、処理温度の上昇とともに定常状態での拡散係数が減少するのは、とりもなおさず非晶マトリックス中に溶剤に不感性的な分子間結合もしくは微結晶が数多く存在するためである。また240℃で再び拡散係数が増大するのは、これらの分子間結合もしくは微結晶の融解が結晶ラメラの厚化によるマイナスを凌駕する効果をもつためと考えられる。

以上トリクロルエチレン、テトラクロルエチレンの各熱処理試料中での拡散挙動を、PET微細構造との関連において考察した。これらの考察の妥当性を検討するため、さらに二三の溶剤につき拡散挙動を調べた。

3.2 クロロホルム、1,2-ジクロルエタン、アセトンの拡散挙動

120℃、180℃、240℃各熱処理試料のクロロホルム中（浸せき温度30℃または50℃）での相対膨潤度と $\sqrt{t}$ との関係をFig.4に示した。また180℃熱処理試料の1,2-ジクロルエタン中（浸せき温度40℃）および120℃、180℃熱処理試料のアセトン中（浸せき温度40℃）での

同様の関係をそれぞれFig.5, Fig.6に示した。Fig.1, Fig.2と同様これらの図には比較のために、前報¹⁾に示した未処理試料のそれぞれの関係もあわせ示している。

クロロホルムの場合、未処理試料に見られる拡散初期の異常性は120℃熱処理により著しく増大し、180℃熱処理ではテトラクロルエチレンと同様に、拡散の全過程を通じて、定常状態は観察されない。240℃熱処理においても定常状態は存在しないが、180℃に比べれば全般

Fig.4 Q_t/Q_∞ of heat treated PET fiber in chloroform vs. root of immersion time.

Immersion temperature is 30℃ (no mark) or 50℃ (*mark).
Heat treating temperature of PET fiber are as indicated.

Fig.5 Q_t/Q_∞ of heat treated PET fiber in 1,2-dichloroethane vs. root of immersion time.

Immersion temperature is 40℃.
Heat treating temperature of PET fiber is as indicated.

Fig.6 Q_t/Q_∞ of heat treated PET fiber in acetone vs. root of immersion time.

Immersion temperature is 40°C.

Heat treating temperature of PET fiber is as indicated.

的に拡散速度は大きい。またアセトン、1,2-ジクロロエタンのいずれの場合も、180°C熱処理試料中では拡散の全過程を通じて定常状態は存在しない。120°C熱処理試料におけるアセトンの拡散に際しては、未処理試料の場合と同様拡散の全過程を通じて定常状態が成り立つ。クロロホルム、アセトン、1,2-ジクロロエタンの定常状態における拡散係数はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンと同様の傾向を示している。

以上述べたクロロホルムをはじめとする3つの溶剤の拡散挙動は、定性的には前節までに述べたPET微細構造を反映しているといえよう。ただクロロホルムの240°C熱処理試料での拡散挙動はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンと異なり、拡散の全過程を通じて異常性を示し、未処理試料における挙動と明らかに異なっている。これは、この溶剤が未処理試料と240°C熱処理試料の非晶構造の相違を最も効果的に反映した挙動を示していることにほかならない。反面、クロロホルムは180°Cと240°C各熱処理試料の非晶構造の相違を前二者ほど鋭敏に反映しない。また120°C熱処理試料におけるアセトンの拡散挙動に、未処理試料と同様異常性が現われないのは、前報で示したようにアセトンの相互作用力が小さく、この熱処理温度では、アセトンによる弛緩にあずかるべき分子間結合の生成がみかけ上起こっていないことを示す。ただこの場合も、未処理試料に比べれば拡散係数の低下は明らかに認められるので、アセトンに不感性的な分子間結合もしくは微結晶の生成が多少なりとも起

こっており、120°C熱処理試料の微細構造が未処理試料のそれと全く同一であることを意味するものではない。

本節で示した溶剤の拡散挙動は、これまで述べてきたことから明らかなように、前節で述べた考察と何ら矛盾せずPET微細構造と溶剤のもつ性質との関連において説明がなされる。180°C熱処理試料において、各溶剤が拡散の全過程を通じて異常挙動を示した理由(クロロホルムの場合は240°C熱処理試料も)は次節で考察する。

3.3 非フィック型拡散に関する考察

拡散の一部もしくは全過程にわたって、相対膨潤度と $\sqrt{t}$ との間に直線関係が認められない拡散挙動は、いわゆる非フィック型拡散であり本節で二三考察する。

高分子基質中の有機溶剤の拡散に際し、フィック型拡散は一般にガラス転移点(T_g)より数十度高い場合に見出されており、 T_g 以下ではほとんどが非フィック型の異常挙動を示す。 T_g 以下では高分子鎖の分子運動が活発でなく、有機溶剤の拡散に際し分子鎖が瞬間的な平衡配置をとり得ないからである⁹⁾。

これに対してT. Kweiら⁷⁾は、橋かけエポキシ樹脂をその T_g 以下で塩化メチレンもしくはベンゼンに浸せきし、溶剤の浸透に伴って観察される鋭い境界線の進行距離と浸せき時間との関係から拡散挙動について研究し、適当な架橋密度を選べば、塩化メチレンは $\sqrt{t}$ に比例したフィック型拡散を示すのに対して、ベンゼンは t に比例した非フィック型拡散を示すことを見出した。彼らは塩化メチレンが T_g 以下でもフィック型拡散を示す理由として、溶剤の浸透する境界線におけるエポキシ樹脂が塩化メチレンにより瞬間的に可塑性(plasticize)され、浸せき温度より低い T_g を持つに至ることをあげている。ベンゼンの場合には、瞬間的な可塑性によっては十分な T_g の低下が得られないわけである。本実験において、 T_g (乾燥状態における未処理PET繊維の T_g はディラトメトリーにより103°Cであり、各熱処理試料の T_g も $\tan \delta$ ピーク温度からして未処理の値からそれほど遠くない)以下の浸せき温度においても、拡散の全過程を通じて定常状態を示す場合は、T. Kweiらが述べているように、溶剤の浸透する境界線においてPETが瞬間的に溶剤により可塑性化され、ゴム状となることにより説明することができる。ナイロン6繊維の場合⁸⁾も同様であろう。

次に拡散の初期に異常性を示した後に定常状態が成り立つ場合について考察する。C. Robinson⁹⁾は、あらかじめ20%のクロロホルムを均一に含浸させた酢酸セルロースをクロロホルムに浸せきした時、3つの鋭い境界線を認めた。そのうち、最も内側にある境界線は新たに拡散したクロロホルムの浸透限界線であり、この境界線より内側は新たなクロロホルムの浸透のない20%クロロホ

ルムを均一に含浸した酢酸セルロースである。また中間の境界線はガラス状酢酸セルロース（内側）とゴム状酢酸セルロース（外側）の境界線であり、最も外側の境界線はクロロホルムとゴム状酢酸セルロースの分離線と考えられている。本研究において拡散過程に異状挙動とともに定常状態が観察される以上、C. Robinsonが認めたと同様、溶剤の拡散領域内に分子鎖が瞬間的に平衡配置をとり得るゴム状態が出現するとみなしてよいであろう。すなわち前報¹⁾において、高オーダーに拡散が進むにつれて弛緩にあずかる分子間結合が減少し、ついには溶剤の相互作用エネルギーと立体的因子により規定されるあるオーダーで平衡が成り立ち定常状態が出現するとしたのは、あくまでも膨潤領域内で分子間結合の弛緩の結果として、分子鎖は瞬間的な平衡配置をとるゴム状となることを前提とする。換言すれば、前節までに述べた拡散初期における分子間結合の弛緩する過程は、分子鎖が十分に安定し瞬間的な平衡配置をとり得るゴム状となるための緩和過程であって、瞬間的な配置をとり得ないという点ではガラス的挙動といえるであろう。そして定常状態に至り分子鎖は十分に緩和し、かつ可塑性により瞬間的な平衡配置をとるゴム状挙動を示すといえる。したがって、T. Kweiらの述べている可塑性をゴム状に至るまでの緩和時間が0の緩和過程とし、われわれのこれまで述べてきた弛緩を緩和時間の観測される緩和過程とすれば、より一層理解がし易い。

一方、拡散の全過程を通じて異常性を示す場合、定常状態は存在しないのであるから、拡散の全過程を通じてガラス的挙動を示すといえる。すなわち平衡膨潤に至るまでの全拡散過程において、分子鎖が十分に緩和しきれず不安定であって、瞬間的な平衡配置をとり得ないことを示す。この理由として次のように考えられる。すなわち、この種の拡散挙動が、中間オーダー領域が多く分子鎖の拘束の大きい180℃、210℃熱処理試料に特に現われ易いことから、非晶マトリックス中に多数存在する溶剤に不感性的な分子間結合もしくは微結晶が架橋の役目を果たすことにより、エントロピー的な安定化が妨げられ、緩和時間が長くなる。なお、拡散の全過程を通じて異常挙動を示す場合、いずれの溶剤も相対膨潤度と t の間には直線関係がある（1例としてクロロホルムの場合をFig. 7に示した）。前述したようにT. Kweiらは、同一架橋密度のエポキシ樹脂において塩化メチレンが $\sqrt{t}$ に比例したフィック型拡散を示すのに対して、ベンゼンは t に比例した非フィック型拡散を示すことを述べている。さらに彼らは、エポキシ樹脂の架橋密度を高めれば、塩化メチレンでも t に比例した拡散挙動を示すようになり、逆に架橋密度を低くすれば、ベンゼンの場合でも $\sqrt{t}$ に比例したフィック型拡散を示すようになることを述べている。

Fig. 7 Q_t/Q_∞ of PET fiber heat treated at 180°C in chloroform vs. immersion time. Immersion temperatures are as indicated.

このように、フィック型拡散を示す溶剤がそれぞれ架橋密度を高めることにより、非フィック型拡散を示すようになるのは、分子鎖の拘束が高まることによって、溶剤の拡散に際し十分な T_g の低下もしくは緩和が阻害されるためであろう。このように t に比例した非フィック型拡散は、T. Alfreyら¹⁰⁾によりCase II拡散と名付けられたガラス状高分子への拡散を特徴づける1挙動である。本実験において、前述したように溶剤に不感性的な分子間結合なり微結晶が多数存在し、これらが架橋の役目を果たすと考えれば、T. Kweiらの実験と極めて類似し、 t に比例した非フィック型拡散が起っても不自然ではない。

ところで、同一試料においてトリクロルエチレンの場合のみ定常状態が現われたり（たとえば180℃熱処理試料）、クロロホルムの場合のみ定常状態が現われない（240℃熱処理試料）理由については、本実験の範囲内では必ずしも明確な結論を下すことができない。ただこれまで述べてきたことから明らかなように、拡散過程においてフィック型拡散が出現するか否かは、膨潤領域内におけるすべての分子鎖が瞬間的な平衡配置をとるゴム状となり得るか否かにかかっている。したがって、膨潤領域および膨潤領域内における分子間結合の弛緩が溶剤の相互作用力と立体的因子により規定される以上、より不利な条件のもとでも、相互作用力と立体的因子の組合わせ次第によっては、フィック型拡散が起こったり起こらなかったりする可能性がある。しかしながら、前述したトリクロルエチレンやクロロホルムの拡散挙動はむしろ例外的なものであり、より一般的には中間オーダー領域の

多い180℃, 210℃熱処理試料ではフィック型拡散が起こりにくく、中間オーダー領域の少ない240℃熱処理試料ではフィック型拡散が起こり易いことはこれまでの説明で明らかである。

3.4 拡散の活性化エネルギーと相互作用

拡散の一部もしくは全過程を通じて定常状態が成り立つ場合には、相対膨潤度と $\sqrt{t}$ との間の直線の勾配から、前報¹⁾と同様にして拡散係数を算出することが可能であり、得られた拡散係数のアレニウスプロットから拡散の活性化エネルギーが求められる。また拡散の初期に異常性を示した後で定常状態が成り立つ場合、異常過程内で各相対膨潤度の $\sqrt{t}$ に対する比により評価した拡散係数は一定の活性化エネルギーを与え、かつ定常状態での活性化エネルギーと等しいことは前報¹⁾と同様である。さらに拡散の全過程を通じて異常性を示す場合、一部の過程で異常性を示す場合と同様にして各相対膨潤度における拡散係数を評価し(クロロホルムの場合を例にとり Fig. 8 に示した)、活性化エネルギーを求めると、Fig. 8 から推定されるように拡散の全過程を通じて一定値を与えることが明らかとなった。これは本実験で拡散の全過程を通じて異常挙動を示したすべての溶剤に成り立つ。なおこの場合、相対膨潤度は t に対して直線関係があるので、次式に示す速度定数 k から活性化エネルギーを求

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = kt$$

めることが可能である。このようにして得られた活性化エネルギーは、Fig. 8 に示した拡散係数から得られる活

Fig. 8 Logarithm of diffusion coefficient vs. Q_t/Q_∞ of PET fiber heat treated at 180℃ in chloroform.

性化エネルギーと同一の値を与える。

以上の結果から、拡散の活性化エネルギーは、拡散過程に異常性が現われるか否かに関係なく、拡散の全過程を通じて一定値を与えることがわかる。

Fig. 9 に各熱処理試料におけるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルムの拡散の活性化エネルギーを熱処理温度に対する関係として示した。いずれの溶剤も120℃に極大をもつ。トリクロロエチレン、クロロホルムはこのほかに180～210℃付近に極小を示した後、240℃では再び増大し未処理試料の値に近づく。

一般に拡散の活性化エネルギーは、高分子鎖の分子間結合を切断し、拡散するのに必要な空孔をつくる際のエネルギーと密接な関係がある。この空孔をつくるエネルギーには、高分子鎖自身の分子運動による寄与のものと、溶剤と高分子鎖間の相互作用による寄与のものとがある。

Fig. 9 Activation energy of diffusion of solvents in heat treated PET fiber vs. heat treating temperature.

Table 3 Activation energy differences of diffusion of solvents in PET fiber heat treated at 120℃ and 180℃ to those in untreated PET fiber.

Solvent	Activation energy difference of diffusion kcal/mol	
	120℃	180℃
Trichloroethylene	2.9	-2.2
Tetrachloroethylene	6.9	-0.2
Chloroform	1.1	-5.1
1,2-Dichloroethane	—	-3.8
Acetone	10.2	8.5

前報¹⁾に述べたように、拡散に異常性が見られる場合にも拡散の全過程を通じて活性化エネルギーが等しいことは、溶剤との相互作用に基づいたPET分子間結合の弛緩(前節で述べたように、フィック型拡散を示す場合にも分子鎖の可塑性は必要条件であり、より厳密には可塑性も含む)に要するエネルギーが支配的であることを示唆する。そこで各溶剤によるPET分子間結合の弛緩が、活性化エネルギーにどのように反映されているかを知るために、Fig. 8で極大を示した120℃熱処理と、トリクロルエチレン、クロロホルムの場合にほぼ極小を示した180℃熱処理に注目し、熱処理試料における活性化エネルギーから未処理試料における活性化エネルギーを差引くことにより、未処理試料を基準とした時の熱処理に伴った活性化エネルギー変化を求めた(Table 3)。Table 3には1, 2-ジクロルエタン、アセトンの値も合わせ示した。その結果、活性化エネルギー変化は、120℃、180℃のいずれの場合も、アセトンが最も大きくてテトラクロルエチレン、トリクロルエチレン、1, 2-ジクロルエタン、クロロホルムの順に減少することがわかる。この順序は、前報¹⁾において述べた未処理試料における分子間結合の弛緩に基づく拡散の活性化エントロピー増加量が示す順序と対応する。すなわち分子間結合の弛緩量が大きいものほど、未処理試料に対する熱処理試料の活性化エネルギー変化は小さいことがわかる。ところでPET分子運動から考えると、中間オーダー領域が多く分子鎖の拘束の大きいものほど拡散に必要な空孔を形成する確率は低いから、拡散の活性化エネルギーは大きくなると考えるのは妥当である。換言すれば、分子運動のみを考察した場合、未処理試料に対する熱処理試料の活性化エネルギー変化は120℃、180℃の順に増大すると考えてよい。Table 3に示した活性化エネルギー変化は実測したいずれの場合も120℃熱処理試料においてその増大が認められるにしても、120℃と180℃各熱処理試料とを比較した場合、PET分子運動のみから予測される結果と逆の傾向であり、かつ分子間結合の弛緩量の大きいものほどその傾向は著しいことを示す。このことは、拡散に必要な空孔をつくるためのエネルギーは分子間結合の弛緩量の大きい溶剤ほど小さくて済むことを示すと同時に、分子間結合の弛緩が120℃熱処理試料よりも、より分子鎖の拘束の大きい180℃熱処理試料でより効果的に行なわれることを示す。なお、180℃熱処理試料は120℃熱処理試料に比べれば、活性化エネルギーの節減があくまでも相対的な意味において効果的に行なわれているのであり、120℃熱処理試料で節減がないことを意味するわけではない。

このことは、120℃熱処理試料における溶剤の活性化エネルギー変化の示す順序が180℃の場合と全く等しいことにより明白である。このように、拡散の活性化エネルギーに反映されている分子間結合の弛緩作用が、120℃、180℃熱処理試料のみならず、前報¹⁾および本報に示したすべての試料に行なわれていると考えるのは妥当であり、分子間結合の弛緩に要するエネルギー(相互作用エネルギー)が拡散の活性化エネルギーにおいて支配的である前述の推定と矛盾しない。

また拡散の活性化エネルギーに反映される分子間結合の弛緩効果が、PET凝集構造によってそれぞれ異なるにしても、近い凝集構造をもつ試料は近い活性化エネルギーを与えると考えるのは合理的である。したがって、トリクロルエチレン、クロロホルムにおいて、240℃熱処理試料が未処理試料に近い活性化エネルギーを示す理由がよく理解できるであろう。

4. 結 語

熱処理により微細構造を種々変えたPET繊維中でのトリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロルエタン、アセトンの拡散挙動は複雑ではあるが、前報と同様、いずれも溶剤の拡散の関与するPET凝集構造と、溶剤の相互作用力および立体的因子により規定されるPET分子間結合の弛緩とにより、系統的に説明されることがわかった。

付 記

本研究の概要は第6回繊維7学会連合研究発表会(東京、昭和47年10月)で講演発表した。

文 献

- 1) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **29**, T-251(1973)
- 2) R. R. Daubeny, C. W. Brown; *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 531(1954)
- 3) 三石幸夫, 土浪平; 織学誌, **20**, 140(1964)
- 4) 金網久明; 織学誌, **18**, 985(1962)
- 5) 桐村俊一郎; 第5回関西繊維セミナー, 結晶性高分子の塑性加工に関する討論会要旨集, 大阪, 1972
- 6) たとえば 岸本 昭; 高分子, **20**, 2(1971)
- 7) T. Kwei, H. M. Zupke; *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **7**, 867, 879(1969)
- 8) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **29**, T-71(1973)
- 9) C. Robinson; *Proc. Roy. Soc.*, **A204**, 339(1950)
- 10) T. Alfrey Jr., E. F. Gurnee, W. G. Lloid; *J. Polym. Sci.*, **C12**, 249(1966)