(昭和49年7月18日受理)

未延伸ナイロン6繊維中における溶剤の異常拡散

大阪府立繊維技術研究所 羽 賀 敏 雄

ANOMALOUS DIFFUSION OF ORGANIC SOLVENTS
IN UNDRAWN NYLON 6 FIBER

By Toshio Haga

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

The amorphous structure of undrawn nylon 6 fiber is discussed in relation to the anomalous diffusion of trichloroethylene and chloroform. The increase of apparent diffusion coefficient in the swelling process is attributed to the relaxation of the amorphous nylon 6 chains interacting with solvents. The amount of the relaxed interchain bond in the presence of solvents may be estimated by the increase of apparent diffusion coefficient. No correlation was found between the amount of the relaxed interchain bond and the $\tan\delta$ peak temperature. The result may be estimated by an order distribution and the existence of the intermediate order region including a number of the relaxed interchain bond.

(Received July 18, 1974)

1. 結 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維中における各種塩素化炭化水素の拡散に際し、一部もしくは全過程にわたって異常挙動が出現する^(1,2)。この異常挙動はPET繊維の構造弛緩に起因し、PET微細構造に対応して系統的に変化する。本報では、未延伸ナイロン6繊維中におけるトリクロロエチレン、クロロホルムの拡散にみられる異常挙動を微細構造との関連のもとに考察した。後述するように、未延伸ナイロン6繊維におけるこれらの異常挙動はPET繊維とは異なった機構により行なわれる。しかしながらPET繊維と同様基質の構造弛緩を伴うので、基質微細構造を反映して変化するものと考えられる。なお平衡膨潤後、溶剤をアセトンにより脱着して減圧乾燥した試料はX線的、密度的に処理前に比べて変化がない。したがって拡散過程はあくまでも、いわゆる非晶領域に限って起こるものと考えられる。

2. 実験方法

2.1 供試試料および熱処理

1790 デニール/48 フィラメントの未延伸ブライト織

維を非イオン活性剤0.05%を含む温湯(50℃)に1時間浸せきして精製後、水洗風乾して原試料とした。原試料を100℃、140℃、180℃の各温度で無緊張、真空下において10分間熱処理し、熱処理試料とした。

2.2 溶剤、膨潤度、 $\tan\delta$

これまでの報告⁽¹⁻⁶⁾と同様である。ただし膨潤度は50℃で測定した。また $\tan\delta$ は30~150℃の温度範囲で測定した。乾燥状態のナイロン6繊維では、この温度領域にガラス転移に対応する大きな分散がある⁽⁷⁾。

2.3 非晶分率

四塩化炭素・p-キシレン系の密度勾配管(25℃)で測定した密度 d から、次式により非晶分率 X_a を算出した。ただし非晶相の比容0.897⁽⁸⁾、結晶相の比容0.825⁽⁷⁾。

$$\frac{1}{d} = 0.897X_a + 0.825(1-X_a)$$

3. 結果および考察

3.1 平衡膨潤度の $\tan\delta$ ピーク温度、非晶分率への対応性

各試料の $\tan\delta$ ピーク温度、非晶分率を熱処理温度に対する関係として図1に示した。 $\tan\delta$ ピーク温度は100℃

Fig. 1. Tan δ peak temperature and amorphous content of nylon 6 fibers vs. heat treating temperature.

熱処理により幾分高温側にシフトするが、140℃熱処理では逆に著しく低温側にシフトし未処理試料が示す温度よりも低くなる。tan δ ピーク温度は、180℃熱処理により再び高温側にシフトし、未処理試料が示す温度に近くなる(図は示さないがtan δ ピーク強度は試料によらず一定であり、tan δ の分散の形状も180℃熱処理試料において低温側の立ち上がりかたが幾分鋭いほかはほとんど類似している)。一方、非晶分率は熱処理温度の上昇とともに単調に減少し、その減少の割合は熱処理温度の上昇とともに増大する。

図1の結果より、各試料の非晶領域について次のことが考えられる。熱処理温度とともに結晶核の生成もしくは結晶の生長が起り、非晶領域は減少する。ただし、各試料の非晶領域は質的に異なる。すなわち比較的緩和した未処理試料における高分子鎖の凝集状態が、100℃熱処理によってより緻密で分子鎖の拘束の大きい凝集状態に変化する。また140℃熱処理試料における凝集状態は、100℃熱処理試料はもちろん未処理試料におけるよりも緩和した状態にある。ナイロン6繊維の高温処理による緩和挙動については既に報告した⁸⁾。さらに180℃熱処理試料における凝集状態は、140℃熱処理試料におけるよりも高分子鎖の拘束が大きく未処理試料の凝集状態に近い。

各試料のトリクロロエチレン、クロロホルム中での平衡膨潤度を、熱処理温度に対する関係として図2に示した。平衡膨潤度は、非晶分率と同様熱処理温度の上昇とともに減少する。しかしながら平衡膨潤度における減少の傾向は、厳密な意味において非晶分率の場合とは異なる。すなわちトリクロロエチレン、クロロホルムのいずれの場合も、140℃熱処理までは非晶分率と類似した傾向を示すが、180℃熱処理では非晶分率ほどには減少の

Fig. 2. Equilibrium swelling of nylon 6 fibers at 50 °C in trichloroethylene and chloroform vs. heat treating temperature.

割合が大きくない。このことはトリクロロエチレンの場合に特に著しく、180℃熱処理試料は140℃熱処理試料にほぼ等しい平衡膨潤度を示す。平衡膨潤度の熱処理温度に対する関係は溶剤間でも幾分異なっている。

膨潤度は、膨潤に関与する基質の非晶領域量に依存して変化するの当然である。しかしながら、分子鎖の拘束が大きく分子間隙が小さい非晶構造をもつ基質は、膨潤過程において弛緩が起らずしたがって自由体積の増加がないとき溶剤の侵入がより困難になるので、たとえ同一非晶領域量でも小さな膨潤度を示すであろう。したがって、140℃熱処理試料に比べ高いtan δ ピーク温度を示す180℃熱処理試料の場合非晶分率から予測される以上に大きい平衡膨潤度であるのは、平衡に至るまでの膨潤過程において、弛緩による自由体積の増加が起っていることを示す。

3.2 拡散の異常性と弛緩する分子間結合数の評価

トリクロロエチレンとクロロホルムの拡散挙動を常法により、相対膨潤度と $\sqrt{t}$ (t :浸せき時間)との関係として図3、図4に示した。いずれの試料でも $\sqrt{t}$ 軸に凸な挙動を示し、直線関係は全く観察されない。このように相対膨潤度と $\sqrt{t}$ 軸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の異常拡散である。これまで報告した^{12,14)}ように相対膨潤度と $\sqrt{t}$ との比較から、各相対膨潤度におけるみかけの拡散係数 D_0 を評価し、トリクロロエチレンの場合について図5にプロットした。図より D_0 の対数と相対膨潤度とは直線関係にあることがわかる。クロロホルムの場合にも同様な関係が認められた。

直線を相対膨潤度0および1に外挿したときの D_0 を D_0 、

Fig. 3. Q_t/Q_∞ of heat treated nylon 6 fibers in trichloroethylene vs. root of immersion time. Heat treating temperatures are indicated.

Fig. 4. Q_t/Q_∞ of heat treated nylon 6 fibers in chloroform vs. root of immersion time. Heat treating temperatures are indicated.

D_1 とし,

$$\log D_1 - \log D_0 = K$$

とする。ここで拡散の異常挙動を未延伸ナイロン6繊維の構造弛緩によるとすれば、 D_0 は $t=0$ のときの D_a であり、構造弛緩を起す前の基質非晶領域の凝集状態を反映した量と考えられる。また D_1 は構造弛緩が完了した状態での D_a であり、 K は構造弛緩によってもたらされた D_a の増加量である。

図6に $\log D_0$, $\log D_1$ の熱処理温度に対する関係をトリクロロエチレン、クロロホルムについてあわせて示した。

$\log D_0$ は熱処理温度の上昇とともに減少するが、100°C熱処理では非晶分率の場合よりやや低めの傾向を示す。また180°C熱処理では、減少の割合が著しく、非晶分率

Fig. 5. Logarithm of apparent diffusion coefficient D_a vs. Q_t/Q_∞ of heat treated nylon 6 fibers in trichloroethylene. Heat treating temperatures are indicated.

Fig. 6. Logarithm of apparent diffusion coefficient D_a before and after relaxation of substrate. -----; before, ———; after.

の傾向にむしろ近い。

結晶性高分子中における低分子の拡散は、拡散の関与しない結晶領域の存在により阻害される。Michaelsら⁹⁾は、気体の拡散係数 D に与える結晶領域の阻害効果を次式に表わした。

$$D = \frac{D^*}{\tau \beta}$$

ここに D^* は完全無定形高分子中での気体の拡散係数である。 τ は、結晶領域の存在により拡散径路が長くなるために拡散係数が減少する効果を表わす因子(幾何学的阻害因子)である。また β は、結晶の架橋作用によって、非晶領域中の高分子鎖の運動が拘束されるために拡散係

数が減少する効果を表わす因子(鎖不動化因子)である。本実験における $\log D_0$ の熱処理温度に対する関係は、以上述べた τ , β で説明できる。

すなわち、熱処理温度の上昇とともに結晶領域が増大する結果、 τ が増大し D_0 は減少する。ただし $\tan\delta$ ピーク温度に示されているように、100℃熱処理では、非晶領域内に高分子鎖の運動を拘束する分子間結合もしくは微結晶が多数生成するため β が増大し、非晶分率が示す以上に低い D_0 となる。再び $\tan\delta$ ピーク温度の増大する180℃熱処理でも同様に考えられる。ただし180℃熱処理の場合、非晶領域の大きな減少を反映して τ が大きく増大するため、100℃熱処理ほどには β の効果が認めにくい。

一方、 $\log D_1$ は平衡膨潤度に類似した傾向を示す。 D_1 は前述した仮定に従えば、構造弛緩が完了したときの D_0 であり、平衡膨潤度との対応は妥当と思われる。なぜならば、平衡膨潤に至るまでの膨潤過程において、弛緩により膨潤に関与する自由体積が増大するが、このことは同時に拡散経路の短縮をもたらし、 D_0 を増大させる効果をもつからである。

以上 D_0 , D_1 は、拡散の異常挙動が基質の構造弛緩に起因することを裏づけている。このことは、拡散過程における $\log D_0$ の増加量 K において一層明白になる(図7)。 K はトリクロロエチレン、クロロホルムのいずれの場合も180℃熱処理試料において最大値を示す。180℃熱処理試料が示す K と140℃熱処理試料が示す K との比は、トリクロロエチレンの場合2.7、クロロホルムの場合1.7であり、トリクロロエチレンの場合がかなり大きい。これら K の挙動は、前節で述べた平衡膨潤度における傾向とよく対応する。

Fig. 7. Increase of logarithm of apparent diffusion coefficient D_0 in swelling process.

以上述べた結果から、単位当りの弛緩量すべてについて D_0 の増加量が等価である前提のもとに、 K を弛緩する分子間結合数として評価する。

ここで既に報告したPET繊維における拡散の異常挙動¹⁸⁾と本研究で見出された未延伸ナイロン6繊維における拡散の異常挙動とを比較する。PET繊維の場合の $\sqrt{t}$ 軸に凸な異常挙動は、未延伸ナイロン6繊維の場合と同様構造弛緩による¹⁾が、拡散初期にのみあらわれる場合と全拡散過程にわたってあらわれる場合とがあり、そのいずれがあらわれるかは基質の微細構造により異なることが明らかとなっている²⁾。PET繊維の場合全拡散過程にわたる異常挙動は、 $\tan\delta$ ピーク温度が高く高分子鎖の拘束が大きい試料にあらわれ易い²⁾。またこの場合、相対膨潤度は t と比例関係にあり、いわゆるCase II 拡散¹⁰⁾に類似する²⁾。なお文献¹⁰⁾によれば、Case II 拡散では、溶剤の浸透領域は溶剤と平衡膨潤の状態にある。一方、本研究において未延伸ナイロン6繊維にあらわれる $\sqrt{t}$ 軸に凸な異常挙動は、これまで述べたようにいずれも全拡散過程にわたる上に、相対膨潤度と $\sqrt{t}$ とは比例関係にないことがわかった。したがってナイロン6繊維とPET繊維とにおける溶剤の拡散機構は異なると考えられる。PET繊維におけるCase II型の拡散挙動発現の理由は次のように理解される。PET分子鎖が剛直なため、弛緩に関与しない分子間結合もしくは微結晶が増大すると、分子鎖のエントロピーの束縛が著しく増大する。その結果、溶剤の浸透境界におけるPET分子鎖の緩和時間は溶剤の拡散時間よりもはるかに大きくなり、溶剤の浸透領域は平衡膨潤した状態となる。後述するように、未延伸ナイロン6繊維における拡散の異常性を示すパラメーター K は、PET繊維における拡散の異常性と同様、非晶領域に中間オーダー領域の存在を考えることにより矛盾なく説明できる。したがって、ナイロン6繊維とPET繊維とにおける異常挙動の相違は、微細構造的な因子によるのではなく、分子鎖の緩和機構と密接な関係があると考えられる。

3.3 中間オーダー領域について

K の熱処理温度に対する関係(図7)は特異な挙動を示す。すなわち100℃熱処理試料における K は、トリクロロエチレン、クロロホルムのいずれの場合も未処理試料における K よりもやや大きい。140℃熱処理試料における K は、トリクロロエチレンの場合は100℃熱処理試料の K に等しく、クロロホルムの場合は100℃熱処理試料の K より小さく未処理試料の K に等しくなる。180℃熱処理試料における K は140℃熱処理試料の K に比べ、いずれの溶剤の場合も著しく大きい。この挙動は、100℃熱処理で高温側にシフト後140℃熱処理で逆に低温側に

シフトし、180℃熱処理では再び高温側にシフトする $\tan\delta$ ピーク温度の傾向とある程度類似している。しかしながら未処理試料を基準として比較した場合、100℃熱処理を除けば K と $\tan\delta$ ピーク温度は明らかに対応しない。

180℃熱処理試料の $\tan\delta$ ピーク温度は未処理試料のそれとほぼ等しいので、非晶領域の凝集状態は、 $\tan\delta$ ピーク温度から考える限り類似している。しかしながら、180℃熱処理試料の K は未処理試料の K に比べ、いずれの溶剤の場合も著しく大きい。また $\tan\delta$ ピーク温度の最も異なる 100℃熱処理試料と 140℃熱処理試料とにおける K は、トリクロロエチレンの場合ほぼ等しい。クロロホルムの場合、140℃熱処理試料の K は 100℃熱処理試料の K よりも小さいが、未処理試料の K を下まわるほどではないから、両試料における K の相違は $\tan\delta$ ピーク温度における相違よりも小さいことがいえる。

以上のように $\tan\delta$ ピーク温度と K とが対応しないことは、非晶領域内で高分子鎖が均一な凝集状態にあるという前提のもとでは説明ができない。むしろ非晶領域内に凝集状態の分布があり、各オーダー量に従って $\tan\delta$ ピーク温度と K とが異なった応答をするとして理解される。

すでに報告したように、PET 繊維における拡散の異常挙動は、PET 非晶領域にラテラルオーダー的な凝集状態の分布があるとして合理的に説明できた¹⁾。このようにラテラルオーダーの凝集状態が存在するとき、各オーダー量を均一と仮定すると、弛緩する分子間結合の分布は図 8 の破線のように考えられる²⁾。すなわち、最もオーダーの低い領域では分子鎖が十分緩和しており、弛緩する分子間結合は少ない。弛緩する分子間結合はオーダーとともに増大する。しかしながらそれとともに、溶剤の侵入する分子間隙が小さくなり分子鎖の拘束も大きくなるので、あるオーダーを越すと弛緩する分子間結合は減少しはじめる。膨潤領域を定める境界オーダーでは、弛緩する分子間結合は皆無に等しい。以上示したように、弛緩する分子間結合は膨潤領域内の中間的オーダーに極大をもつので、拡散の異常性は中間オーダー領域量に最も依存して変化することになる。

金網は、ナイロン 6 繊維に PET 繊維と同様なラテラルオーダー的な凝集状態の分布があることを報告した¹¹⁾。また著者は、分子鎖の拘束の大きい延伸ナイロン 6 繊維におけるトリクロロエチレンの拡散には異常性があらわれないことを既に示した³⁾。延伸ナイロン 6 繊維の非晶領域における分子鎖の拘束度が膨潤領域を定めるオーダーにおける拘束度以上に大きければ、当然のことながら異常性はあらわれない。本研究において未延伸ナイロン 6 繊維が示した拡散の異常挙動は、PET 繊維と同様ナイロン 6 繊維の非晶領域にラテラルオーダー的な凝集状態の分

Fig. 8. Model of lateral order distribution of heat treated nylon 6 fibers. Heat treating temperatures are indicated. -----; distribution of relaxed interchain bond where lateral order distribution is uniform, —; lateral order distribution.

布が存在する結果、膨潤領域内における弛緩する分子間結合が図 8 の破線と同様な分布をもつとして説明される。

一般に低オーダー量が多いものほど $\tan\delta$ ピーク温度が低いとして、未延伸ナイロン 6 繊維各試料における非晶領域のオーダー分布を $\tan\delta$ ピーク温度と K との双方を満足するようにモデル的に示すと図 8 の実線のようになる。

100℃熱処理試料は、未処理試料に比べ $\tan\delta$ ピーク温度が上昇し K も増大している。したがって未処理試料に比べ、低オーダー領域が少なく弛緩する分子間結合を多く含む中間オーダー側に多く拡がりをもつ。既に報告した PET 繊維の場合には、 $\tan\delta$ ピーク温度が高いものほど中間オーダー領域が増大し、拡散の異常性は大きくなった²⁾。この PET 繊維の挙動とナイロン 6 繊維における上記のモデルとの対応は妥当と思われる。また 140℃熱処理試料では、100℃熱処理試料に比べ $\tan\delta$ ピーク温度が著しく低温側にシフトしているが、 K は 100℃熱処理試料と類似する。すなわち 140℃熱処理試料では 100℃熱処理試料に比べ低オーダー領域が著しく多いが、中間オーダー領域への拡がりをかなり含むので、 K はそれほど減少しない。

180℃熱処理試料では $\tan\delta$ ピーク温度が再び増大する結果、中間オーダー領域への拡がりが大きく K が著しく増大する。 $\tan\delta$ ピーク温度のほぼ等しい未処理試料と 180℃熱処理試料とにおける K の相違は、中間オーダー領域量の相違で説明される。

なお、非晶領域にラテラルオーダー的な凝集状態の分布がある場合、溶剤の相互作用力および立体的因子によって膨潤領域が異なる³⁾。クロロホルムはトリクロロエチレンに比べ、平衡膨潤度は大きくかつ分子容も小さいので⁴⁾ (トリクロロエチレン、クロロホルムの分子容はそれぞれ

れ 90, 80 cc/mol), クロロホルム中での膨潤領域はより高オーダー領域をも含むであろう。K もしくは平衡膨潤度の熱処理温度に対する関係が溶剤間で幾分異なるのは、弛緩する分子間結合分布の相違のほかに、膨潤領域の相違も密接な関係がある。

4. 結 論

未延伸ナイロン 6 繊維中におけるトリクロロエチレン、クロロホルムの拡散の異常挙動を、 $\tan\delta$ ピーク温度や非晶分率と対比し、基質非晶構造について考察した。拡散に構造弛緩による異常挙動が観察される場合、異常性を示すパラメーターから、弛緩する分子間結合数を評価することができる。弛緩する分子間結合数は $\tan\delta$ ピーク温度と必ずしも対応しない。これは、ナイロン 6 繊維の非晶領域にラテラルオーダー的な凝集状態の分布があるためである。弛緩する分子間結合と $\tan\delta$ ピーク温度とにおける挙動の相違は、定性的には弛緩する分子間結合を多く

含む中間オーダー領域量の相違に起因するとして理解できる。

文 献

- 1) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **29**, T-251 (1973)
- 2) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **29**, T-489 (1973)
- 3) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **29**, T-70 (1973)
- 4) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **30**, T-352 (1974)
- 5) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **31**, T-47 (1975)
- 6) 長井栄一, 相根典男, 小西佑治; 高化, **8**, 407 (1951)
- 7) 木下幸夫; 東レ集報, **9**, 1 (1954)
- 8) T. Haga, H. Ishibashi; *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1925 (1972)
- 9) A. S. Michaels, R. B. Parker Jr.; *J. Polym. Sci.*, **41**, 53 (1959)
- 10) T. Alfrey Jr., E. F. Gurnee, W. G. Lloyd; *J. Polym. Sci.*, **C12**, 249 (1966)
- 11) 金網久明; 織学誌, **14**, 434 (1958)

(昭和 49 年 8 月 22 日受理)

昇華拡散によるナイロンフィルム中の染料の拡散速度

東京都立立川短期大学 酒井 豊子
東京工業大学工学部 宮坂 啓象・石川 欣造

THE RATE OF DIFFUSION OF DISPERSE DYE IN NYLON FILM IN SUBLIMATION

*Toyoko Sakai, * Keizo Miyasaka** and Kinzo Ishikawa***

* (Tachikawa College of Tokyo, Akishima-shi, Tokyo)

** (Tokyo Institute of Technology, Laboratory of Textile Physics,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo)

Temperature dependence of the rate of diffusion of dyes in Nylon film was investigated by a sublimation method. It was found that the temperature dependence of the rate of the diffusion is described by W.L.F. relation rather than by Arrhenius type, and that a master curve (composite curve) can be obtained for different dyes by shifting the $\log D$ -temperature curves along the temperature axis. The composite curve thus reduced into that of PNA can be well expressed by W.L.F. equation. The shift temperature, defined in the composition, increases with the increase in the molecular weight of dye, though the rate of increase in the shift temperature is different between azo- and anthraquinone dyes. These results are similar to those obtained for PET in previous paper. It is considered that the product of constants of W.L.F. equation, C_1 and C_2 , is probably universal constant of W.L.F. equation for various polymer-dye system. As the values of $C_1 C_2$ is 384 for this work, the values obtained from the references are almost in the range of 300-400.

(Received August 22, 1974)