(昭和51年1月19日受理)

延伸ポリプロピレンフィルム内の分散染料拡散 と二色性配向係数

山形大学工学部 増子 徹・唐沢 幹雄
青森中央短期大学 米竹孝一郎
湘北短期大学 岡島三郎

DIFFUSIVE PROPERTIES OF A DISPERSE DYE IN DEFORMED POLYPROPYLENE AS A FUNCTION OF DICHROIC ORIENTATION

By Toru Masuko*, Mikio Karasawa*, Koichiro Yonetake** and Saburo Okajima***

* (Faculty of Engineering, Yamagata University; Jonan-4-chome,
Yonezawa-shi, Yamagata-ken)

** (Aomori Central College; Aomori-shi, Aomori-ken)

*** (North Shore College; Atsugi-shi, Kanagawa-ken)

Diffusion of a disperse dye (C.I. Disperse Yellow 7) in polypropylene film was studied in the absence of water by a desorption sublimation method at 100°C. The films were stretched at 130 or 140°C in polyethylene-glycol and subsequently heat-treated with or without restraint at 150°C, and or immersed in cyclohexane at 68°C. Dichroic orientation factor (f_D) of the films dyed with the same dye was used as an orientation parameter and its effect on the diffusion coefficient (D) was studied. One found that D was monotonically decreased with increasing draw ratio (v) or f_D , where the D vs. v plots were curves convex toward the v axis, while the D vs. f_D plots were comparatively linear; it is suggested that the dye diffusion process is more directly associated with the orientation of the amorphous region in which the dye molecule penetrates. D of the variously treated films with equal value of f_D (0.37–0.40) decreases in the order from the swollen film to the heat-treated one with constraint, and a good linear relationship between $\log D$ and $\log E''$ (loss modulus) was observed within some of the samples including above films with equal f_D value. It is explained that, even though the films have the same degree of amorphous chain orientation, free volume produced by segmental motions in oriented samples varies as a change of effective amorphous chain length which may be resulted in partial melting of metastable quasi-crystallites by heat-treatment or swelling, and hence the diffusivity of the dye also changes among these samples.

(Received January 19, 1976)

1. 緒 言

繊維中に存在する配向によって、染色時の染料拡散性が低下する事については、すでに多くの報告がなされている^{1)~12)}。この時、配向を表現する変数として、延伸倍率^{1)~4)}、複屈折^{4), 5)}、X線配向係数^{7), 8), 10)}などが用いられるが、染料は主として繊維内の非晶領域に染着し、かつこの領域の分子運動を介して拡散すると考えられるので、配向度を表現する変数としては、直接に非晶領域に関与するものを選定する事が望ましいであろう。

住田ら¹¹⁾は、延伸ポリエチレンを、蛍光染料を用いて染色する際、染料拡散係数が、二色性配向係数の増大と共に減少する事を見出した。住田らは、この理由として、延伸による非晶領域のパッキング増大を指摘し、配向性の

増加は自由体積の低下を生ずるとして拡散係数減少の説明を試みている。

本研究では、延伸したポリプロピレンフィルムを、種々の条件下に処理し、C.I. Disperse Yellow 7にて染色後、染料脱着時の拡散係数を求め、一方同染料による可視二色性配向係数を測定して、これら両者の関係につき検討を行った。あわせて、繊維構造内の非晶分子鎖運動性が拡散係数へ及ぼす影響につき若干の議論を行った。

2. 実 験

2.1 供試試料と延伸

供試試料は、チッソ(株)ポリプロピレン(PP)フィルムであり、 $\bar{M}_v = 2.4 \times 10^5$ 、タクトインディー 95% (沸騰 *n*-heptane 抽出残査)、厚さ 250 μ である。このフ

フィルムを230℃、30 kg/cm²の条件で、ホットプレスし、氷水中に投入して無配向試料を得た。小角光散乱(Hv)によって、このフィルム内には、球晶構造が存在している事を確認した。フィルム面内の厚さ変化が小さいものを選び延伸用試料とした。

延伸は、幅2.5 cm、長さ7 cmの切片を無配向試料より切り出し、手動延伸器に取り付けて、130℃又は140℃のポリエチレングリコール(PEG)中で行った。延伸速度は0.5 cm/minである。あらかじめ、フィルム表面に標点を記し、標点間伸長をもって延伸倍率(v)とした。

2.2 熱処理並に膨潤処理

延伸後、試料を延伸器に取り付けた状態で、150℃のPEG浴中に浸漬し10分間熱処理した。この時、延伸器フィルム取付部の間隔を調整して、緊張状態(I試料)と弛緩状態(R試料)での二種類の熱処理を種々の延伸試料について行った。R試料の収縮量は、各延伸倍率の約15%と一定にした。熱処理後は、流水中で試料を洗浄し、PEGを取り除き風乾した。

一方、2.1にて延伸しただけの試料を、PEG除去後68℃に温度制御したシクロヘキサン中に浸漬し、自由な状態で6時間膨潤させた。処理後試料を風乾し、更に100℃、0.003 Torr以下の真空下で、試料が恒重量となるまでシクロヘキサンを去除した(S試料)。この処理により、ほとんどの試料は原延伸倍率(v')の13~15%程収縮した。ここに示された v は、すべて処理後の最終延伸倍率である。以上の処理を行った試料の一覧を表1に示す。

2.3 染色

C.I. Disperse Yellow 7は、日本化薬(株)製カヤセツイエロー186をメタノールより数回再結晶し、恒融点となった精製品を用いた(融点は167℃である)。上記I, R, S試料より、1.0×4.0 cmの切片を切り出し、容量200 ccのステンレス製オートクレーブに入れ、次の条件で高温染色した。

染色温度: 120℃

染色時間: 2時間

染浴濃度: 15 mg dye/100 cc イオン交換水

Table 1 Preparation of samples

Code	Temperature of drawing (°C)	Temperature of heat treatment (°C)
I-13	130	150 with constraint
I-14	140	150 with constraint
R	140	150 without constraint in 15% shrinkage
S	140	68 without constraint swollen in cyclohexane

いずれの試料も、平衡染色される事をあらかじめ確認した。染色完了後表面に付着した過剰の染料を、短時間メタノール洗浄する事により除去した。染色前後において、各試料の延伸倍率はほとんど変化しない。

2.4 二色性配向係数の測定¹³⁾

回転偏光子を取り付けた島津AQV-50型スペクトロフォトメーターを用いて、試料フィルムの延伸方向に平行な場合と、垂直な場合の吸光度(それぞれ $K_{\parallel}$, $K_{\perp}$ とする)を測定した。試料表面に、ジブチル・フタレートと、ジメチルフタレートを混合して屈折率をPPのそれに近い1.500に調整した液を塗布し、石英板に試料をはさむ際の光学的接触を良好にした。染色フィルムの最大吸収波長は、388 nmであったので、これよりも長波長領域の450~550 nmの範囲で波長を変え、 $K_{\parallel}$ と $K_{\perp}$ をプロットし、この勾配 R より次式を用いて二色性配向係数(f_D)を得た。

$$f_D = \frac{1}{C} \cdot \frac{R-1}{R+2} \quad (1)$$

ここに、 C は、配向が完全となった時の $(R-1)/(R+2)$ の値であって、PP-Yellow 7の組み合わせでは、 $C=1.0$ である事がすでに報告されており¹⁴⁾、本研究では、これを採用した。

図1に、 $K_{\parallel}$ - $K_{\perp}$ プロットの一例を示したが、直線性は必ずしも原点を通らない。これは、スペクトル測定時における種々の補正が不充分のためと考えられるが、二色性配向係数算出に関しては、勾配 R を求めて(1)式を用いるとほぼ真の f_D に近い値を得る。

2.5 拡散係数

昇華脱着法により、染料の高分子内拡散係数を求めた¹⁵⁾。この方法から、水の存在しない状態で染料拡散係数を求め得るので、拡散性と高分子分子運動を対比して考える上で都合が良い。昇華装置は、伊藤らの用いた形式¹⁶⁾と同様であるが、冷却トラップを液体窒素に浸漬し、

Fig. 1 $D_{\parallel}$ vs. $D_{\perp}$ plots for C.I. Disperse Yellow 7 in polypropylene (I-14) at 25°C as a parameter of draw ratio.

Fig. 2 Reduced desorption curves for C.I. Disperse Yellow 7 in polypropylene (I-14) at 100°C as a parameter of draw ratio.

0.003 Torr の高真空中に達する時間が30秒程度になるようにした。昇華温度は、すべての試料について100°Cとした。昇華時間 t におけるフィルムからの染料脱着量、並に長時間脱着後の平衡染料脱着量をそれぞれ M_t , M_∞ とし、フィルム厚さを l として $t^{1/2}/l$ に M_t/M_∞ をプロットして得られる還元型脱着曲線の初期勾配を I とすれば、

$$I = \frac{d(M_t/M_\infty)}{d(t^{1/2}/l)}$$

$$D = \frac{\pi}{16} I^2 \quad (2)$$

より拡散係数 (D) を求め得る。図2に還元型脱着曲線の一例を示す。横軸を脱着曲線が切るのは、瞬間的に系が高真空中となり得ないためである。 M_∞ (実際に昇華し得る染料の量) は、染色フィルムを3時間エタノール抽出した値で代替したが、この値は染色フィルムを実際に一週間100°Cにて昇華脱着した平衡量と実験誤差内で一致する事を繰返し確認した。高温染色して得られる染色フィルム中には、昇華脱着だけでは離脱し得ない染料も存在するので、エタノール抽出後のフィルムを更にモノクロルベンゼンにて抽出し、得られた染料の量と M_∞ を加えて初期染色量 M_0 とした。染料濃度測定は、すべて吸光スペクトル法によって行ったが、検量線作成時のエタノール、モノクロルベンゼン中における染料最大吸収波長はそれぞれ388 nm, 385 nmであった。又、染料拡散係数の濃度依存性は、その程度が僅少である²³⁾としてこれを無視した。

2.6 複屈折、密度並に結晶化度

延伸方向に平行及び垂直な方向の屈折率をそれぞれ n_{pp} , n_{ps} とし、フィルム厚さ方向の屈折率を n_{ss} として、これらを偏光板付アツペ屈折計を用いて測定した。この方法の詳細は、別報¹⁰⁾に述べてある。複屈折 (Δn) は次式から計算して得た。

$$\Delta n = n_{pp} - \frac{1}{2}(n_{ps} + n_{ss}) \quad (3)$$

岡島ら¹⁷⁾により、PPの等方的屈折率 (n_{iso}) と密度 (ρ) の間には、良好な直線関係の成立する事が実験的に見出されている。よって、密度はこの関係を用い、上記三軸方向の屈折率平均値を n_{iso} として、次式より求めた。

$$\frac{n_{iso} - 0.9353}{\rho} = 0.6294 \quad (4)$$

複屈折算出の際、屈折率を上記の関係をを用いて、 $\rho = 0.900 \text{ g/cm}^3$ の値に統一して補正した。

結晶化度 (χ) は、密度から次式によって得た。

$$\chi = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (5)$$

ここで、 ρ_c と ρ_a はそれぞれPPの結晶並に非晶の密度であって、 $\rho_c = 0.936 \text{ g/cm}^3$ ¹⁸⁾, $\rho_a = 0.870 \text{ g/cm}^3$ ¹⁹⁾を用いた。図3に各種試料の ρ と χ を示したが、いずれの場合も未延伸試料に比べ著しい変化は認められない。

2.7 X線解析と動的粘弾性

X線発生装置は、理学電機製ロータフレックスRU-3型に、Cu対陰極、Niフィルターを装着して用い、通常の広角X線回折から(110), (040)結晶面に垂直な方向の結晶の広がり (d) を、次のScherrerの式²⁰⁾から求めた。

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

ここで、

K : Scherrer 定数 (=0.94)

λ : 使用X線波長 (=1.542 Å, CuK α)

β : 回折強度の半幅幅

θ : 回折面のBragg角

β は、(110), (040)回折強度を、 2θ 方向に走査して得られる回折強度分布から、非晶、空気、非干渉性散乱

Fig. 3 Density and crystallinity of polypropylene as a function of draw ratio. (Δ I-13, $\circ$ I-14, $\bullet$ R, $\bullet$ S)

強度を差し引いて得た。

上記X線発生装置に、小角散乱測定台を取り付け、カメラ半径 50 cm にて小角散乱像を撮影し、これより長期を算出した。

動的粘弾性 (E' , E'' , $\tan \delta$) をパイブロン DDV-II 型 (東洋ボールドウィン製) にて測定した。測定周波数 3.5 Hz, 温度範囲 $-40 \sim +120^\circ\text{C}$, 昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

3. 実験結果

3.1 D 対 v の関係

図 4 に試料 I-13 と、I-14 の D に対する v 依存性を示す。 v の増大と共に、両試料の拡散係数は単調に減少し、 $v=6$ 近辺で未延伸試料の拡散係数に比べ、ほぼ一倍低い値を示すようになる。又、延伸温度の影響をみると、僅かながら 140°C の場合における拡散係数が低い。この事については、それぞれの延伸温度において生じた配向構造が、その後の延伸温度よりも高温での熱処理を加えられてもなお残存し、拡散係数の差として $D-v$ 関係に反映するものと推察される。この事は、次節において更に考察しよう。

高木と服部³⁾は、ナイロン 6-酸性染料系について、染色時の拡散係数が、延伸倍率の増加と共に低減する事を報告し、 $v=1.6$ 近傍で D は極大値を示すとしている。彼らの説明によると、この極大の現われる延伸倍率にて、

Fig. 4 Diffusion coefficient of C.I. Disperse Yellow 7 in polypropylene film as a function of draw ratio. I-13 and I-14 are stretched at 130 or 140°C respectively and both are annealed at 150°C in PEG with constraint.

繊維中の微結晶が破壊され、その後延伸が進むにつれて配向非晶領域内に微結晶による網状構造化が発達し、非晶分子鎖の運動性が束縛されて拡散係数が低下する事になる。一方、Davis と Taylor⁶⁾は、同様にナイロン 6.6 内におけるオレンジ II の拡散性を検討し、延伸倍率と共に D が減少する事を見出しているが、この場合には極大点が認められない。

Peterlin²¹⁾や、岡島ら²²⁾によると、PP の場合 $v=2.5 \sim 3$ 前後でラメラ型結晶の一部は破壊し始めるとされている。このような微細構造における変化は、高木らの観点よりすれば、PP 内部の拡散性においても極大を生じる延伸倍率が $v=3$ 近傍に存在する事を予測させるが、本研究における $D-v$ 関係は、 v に対して単調に D が減少するのみである。一方高木⁴⁾は異方性を考慮した拡散係数 $D_{\parallel}$, $D_{\perp}$ (それぞれ繊維の長さ方向と、半径方向に対する拡散係数) は、繊維の構造変化を鋭敏に反映するとしている。これについて、最近 Prevorsek ら¹²⁾は、同じようなナイロン 6-酸性染料系において、 $D_{\parallel}$, $D_{\perp}$ 自体は延伸倍率に対し単調に減少するのみであるが、同一データを用いて $(D_{\parallel}-D_{\perp})/D_{\parallel}$ を延伸倍率に対しプロットすると $v=3$ 近傍に極大値の現われる事を認め、こ

Fig. 5 Diffusion coefficient of C.I. Disperse Yellow 7 in polypropylene film as a function of draw ratio. All of samples are stretched at 140°C , and I and R are subsequently annealed at 150°C with or without constraint respectively. S is swollen in cyclohexane at 68°C without constraint.

の倍率からマイクロフィブリル間のすべりが始ると結論している。本研究において得られた拡散係数は、フィルムの厚さ方向すなわち D_L に相当するので、Prevorsekらの結果と同様に D の単調減少のみが観察されているのであろう。

図5には、I, R, S試料の D - v 関係を示したが、この場合は延伸温度差のある時以上に処理方法による拡散係数の相異が顕著で、同一延伸倍率で比較すると $I \rightarrow R \rightarrow S$ の順に拡散係数が増大している。又、R, S試料共に v に対する傾向はI同様単調減少である。

3.2 D 対 f_D の関係

図6並に図7に D - f_D のプロットを示した。この f_D 値は、25℃で測定されているが、拡散係数は100℃における実測値である。二色性の温度依存性を中山ら¹⁴⁾はPP-*Yellow 7*系に関して研究し、試料が100℃よりも高温にて熱処理された場合、室温と100℃における二色性値にほとんど差を生じていない事を見出し、その結果から判断して図6, 7の様に測定温度の異なる変数間のプロットを行っても妥当であると考えた。

図6における D - f_D 関係が、 D - v 関係の明瞭な下凹型とは異り、拡散係数がより直線的に f_D と共に減少する事は興味深い。そして前節で述べた D - v 関係よりも、I-13とI-14試料間には画然とした差が認められる。これについて、染料が非晶領域中を拡散するとの立場からみると、延伸倍率よりも、二色性配向係数の方が非晶

Fig. 6 Diffusion coefficient of C.I. Disperse Yellow 7 in polypropylene film as a function of dichroic orientation factor. I-13 and I-14 are stretched at 130 or 140 °C respectively and both are annealed at 150 °C in PEG with constraint.

Fig. 7 Diffusion coefficient of C.I. Disperse Yellow 7 in polypropylene film as a function of dichroic orientation factor. All of samples are stretched at 140 °C, and I and R are subsequently annealed at 150 °C with or without constraint respectively. S is swollen in cyclohexane at 68 °C without constraint.

状態変化に対応して拡散係数の減少する様子を鋭敏に反映する因子と考える事ができる。住田ら¹¹⁾も、ポリエチレン-Whitex 系において、 D - f_D 関係が直線的となる事を報告しており、彼らと著者らの拡散係数測定方法は異なるものの、その傾向は比較的良好に一致する。図7のI, R, S試料系列においても、 D は f_D の増大と共にほぼ直線的に低下する事が示されている。 D が、 $I \rightarrow R \rightarrow S$ 系列の順に増加する傾向は、図5における場合と同様である。

これらの事実に対し、一般論として分子配向による非晶領域のバックリング増大が、非晶分子鎖の運動性を低下させ、自由体積が減少する結果拡散係数が低下する^{11,24)}と推定して良いであろう。この非晶バックリングは、非晶領域全体の充填が平均的に増大する場合と、局部的に分子間距離が近接する場合が考えられるが、特に後者は配向非晶領域の熱力学的に不安定な凝集状態→準結晶の概念に連結されるであろう。延伸ポリプロピレンの熱解析(DTA)によって、金綱ら²⁵⁾は広角X線回折には大きな影響を及ぼさないが、延伸温度又は熱処理温度に対応した熱的安定性を有するmetastableな準結晶が繊維構造内に存在することを見出した。そして延伸試料を無緊張

状態で熱処理した場合は130℃以下で、又緊張状態で熱処理した場合150℃以下でこのmetastableな準結晶は発生しにくくなる事を報告している。更に田中ら³⁰⁾は、PP(著者らと全く同じ原試料)を140℃で熱延伸し、熱的検討(DSC)を加えた結果、延伸倍率が增大するに伴ってその融解ピークはブロードになり、又その形状も複雑になる事を報告している。このような現象もmatas-tableな準結晶が、PPの延伸配向構造中に存在する事を否定するものではない。又、彼らの結果において、 $v=10$ 程度まで密度が大幅に上昇していない事も示されていて、このような準結晶の存在は密度にほとんど影響しないと想定される。

本研究においては、熱解析を行っていないけれども、上記研究者らの結果より判断して、延伸温度並に熱処理温度に相当した熱力学的に不安定な準結晶を配向非晶領域に想定して大過ないであろう。そして、延伸配向と共に準結晶数が増加し、これらを結節点として非晶領域内に網状構造が構成されるとするならば、結節点の増加は非晶分子鎖長を短縮して、その熱振動、熱回転運動を束縛し、自由体積を低下せしめ、結果として拡散係数は減少すると考えられる。

喜多村ら²⁷⁾は、熱処理条件を変えた延伸ポリエステル内の染料拡散係数と、X線小角散乱強度に良好な正の相関のある事を認め、非晶領域内に中間的凝集状態^{*1}より生じた網状構造を仮定してこれを解釈している。彼らの場合、熱処理によって密度は増加しているが、その拡散

性に対する考え方は著者らと同一のものである。

以上の観点より、延伸温度が低い時に、拡散係数が大きくなる(図6)理由を考察してみよう。これら全ての試料密度が、延伸温度、延伸倍率にかかわらずほとんど一定である事から、非晶量が著しく増えて拡散係数を大きくしているとは考え難い。一般に、低温での延伸は、分子配向性を増加させるが、図8に示したように、この場合もI-13試料はI-14試料よりも染色領域の配向性は大きい。両者共に固定熱処理であるがゆえに、熱処理前後における非晶配向性の変化は少いと考えられる。そして、延伸温度が低く、配向性の高い非晶状態では、延伸温度の高い場合に比べ形成される準結晶の熱的安定度は低く、かつその数は多いであろう。これらを同一熱処理温度にて緊張熱処理すれば、準結晶の部分融解に基づく結節点解離は低温延伸程著しく、したがって結節点間非晶分子鎖長は大きくなる。熱処理後に室温へ冷却する際の準結晶形成は、金網らの指摘するように150℃の緊張熱処理であるため生じ難くなり、非晶分子鎖長は保存されて、自由体積増加即ち拡散係数増大が説明されよう。

一方、同一延伸温度にて得られたI, R, S試料は、収縮熱処理、膨潤処理の過程を経ているので、 f_D を同じくしても微細構造が変化して拡散係数に関与している可能性がある。そこで、以下に構造特性を吟味してみる。

3.3 f_D の等しい試料の構造因子並に物性の比較

ほぼ等しい f_D 値を有するが、その拡散係数は異なるI, R, S試料(図7における $f_D=0.37\sim 4.0$ の試料)について微細構造特性を一覧したのが表2である。又、これらの試料の広角X線回折図形並に小角X線散乱像は図9に

Fig. 8 Dichroic orientation factor of C.I. Disperse Yellow 7 in polypropylene film as a function of draw ratio. I-13 and I-14 are noted in the caption of Figure 6.

*1 著者らの言う準結晶に相当すると考えられる。

Table 2 Characteristics of sample I, R, S

sample	I	R	S
v	5.0	5.2	3.7
v'	5.0	6.0	4.2
f_D	0.4	0.37	0.37
D (cm ² /min)	7.5×10^{-8}	19.5×10^{-8}	30.7×10^{-8}
ρ (g/cm ³)	0.9109	0.9112	0.9110
χ (%)	63.7	64.1	63.8
Δn_{pp}	27.8×10^{-4}	29.1×10^{-4}	23.7×10^{-4}
T_g (tan δ , °C)	4	3	3
d (Å)	$d_{(110)}$	102	105
	$d_{(040)}$	105	96
E'_{100} (dyn/cm ²)	10.3×10^8	8.0×10^8	5.4×10^8
E''_{100} (dyn/cm ²)	7.3×10^8	5.0×10^8	4.3×10^8
L_p (Å)	220	220	216
M_0 (mg/g)	4.1	4.3	4.4
M_∞ (mg/g)	3.3	3.8	4.0
M_∞/M_0	0.81	0.88	0.91

Fig. 9 Wide angle x-ray diffraction and small angle x-ray scattering patterns of sample I, R and S ($f_D=0.37-0.40$). Drawing direction is vertical.

示した。これからわかるように、結晶化度、 c 軸に直交する方向の結晶の広がり、長周期、主分散温度位置（ガラス転移点に対応する）は、ほとんど三試料間に差を生じていない。X線小角散乱像から判断すると、ボイド散乱のない事からこれらの試料中には、マクロな空隙は存在しないと考えられる。これは未延伸試料と比べ、染色量が著しく増加しない事からも支持される。長周期が誤差内で等しいことから、熱処理しても、ラメラの厚化は生じていないと言える。認められる差異は、I, R試料に比べてS試料は結晶配向性が低下している事（図9）、 E'_{100} と E''_{100} がI, R, Sの順に低下している事、 M_0 並に M_∞ が若干ではあるがその順で逆に増大している事である。複屈折の差は、 f_D を同じくしているので、結晶配向の変化に基づくものであろう。結晶粒子の大きさがほとんど等しい場合、その配列に多少の乱れがあっても著しく染料の拡散性に影響を与えないであろうから、ここでは特に非晶の運動性に関連のある E''_{100} と、拡散係数の関連について考察してみる。藤田²⁸⁾は、高分子中のセグメント運動と、ペネトラント拡散性を結合する理論の中で、無定形高分子について次の式を提唱し、その検証を行った。

$$\log(D_0/RT) = A - Bd \log \eta \quad (7)$$

D_0 : 濃度0へ外挿された拡散係数

A, Bd : 定数、但し $Bd=0.7\sim0.9$ 程度

η : 粘性係数

T : 絶対温度

R : ガス定数

藤田に習い、J.P.Bellは、結晶性ポリマーについて、この理論を適用する事を試み、 η を E'' と置き換えて、ナイロン66²⁹⁾、ポリエステル³⁰⁾、ポリアクリロニトリル³¹⁾について実験的検討を加えた結果、 $Bd=2.0\sim4.5$ 程度

Fig. 10 Log D vs. Log E'' plot as a parameter of f_D . From the slope of line, one obtains $B_d=2.25$.

Table 3 Estimation of B_d by experimental data.

polymer	penetrant	B_d	author	note
polymethyl-acrylate	benzene	0.86	H. Fujita ²⁸⁾	
polyethyl-acrylate	benzene	0.714	H. Fujita ²⁸⁾	
polymethyl-methacrylate	<i>p</i> -nitroaniline	0.847	Y. Kobayashi ³²⁾	desorption sublimation
polyurethane	<i>p</i> -nitroaniline	0.97	S. Okajima ³³⁾ et al.	desorption sublimation
	<i>p</i> -aminoazobenzene	1.00		
Nylon 66	C.I. Acid Red I	4.5	J. P. Bell ²⁹⁾ et al.	D in water
polyacrylonitrile	C.I. Basic Blue 22	2.0	J. P. Bell ³¹⁾ et al.	D in water
polypropylene	C.I. Disperse Yellow 7	2.25	present study	desorption sublimation

の値を得た。著者らも、表2の試料を含めて、未延伸及び延伸試料につき $\log D - \log E''$ プロットを行った場合を図10に示した。その直線性は良好であって、勾配より $B_d = 2.25$ の値を得た。各種の配向状態にある試料、並に収縮熱処理や膨潤処理を行った試料について、同一の B_d 値が得られたので、これらの試料内で自由体積が形成する所の染料拡散に必要な臨界の孔体積がおおよそ等しいと言えるであろう。更に B_d は、拡散物質が拡散を開始するのに必要な最小の臨界体積と、セグメントがミクロブラウン運動を開始するのに必要な最小の臨界体積の比を意味する³⁰⁾ ので、この場合、前者は後者の2.25倍程となる。

これに関連して、各種の方法により実験的に定められた B_d の値を表3に示す。有機溶媒で $B_d = 0.7 \sim 0.86$ ²⁸⁾、モデル染料 (*p*-nitroaniline, *p*-aminoazobenzene) で $B_d = 0.85 \sim 1.0$ ^{32~33)}、染料分子で $B_d = 2.0 \sim 4.5$ ^{29, 31)} 程度となっていて、それぞれペネトランド分子体積の大きさが反映していると考えられる。本研究で得られた $B_d = 2.25$ は、J. P. Bell らのアクリル繊維—塩基性染料系における $B_d = 2.0$ ³¹⁾ に近い。

一方、これら f_0 を等しくした I, R, S 試料の25℃における四塩化炭素平衡膨潤量(試料浸漬後24時間でいづれも平衡に達する事を確認した)を求め、次のFlory-Rehnerの式³⁴⁾から非晶鎖分子量($\bar{M}_c$)を算出し、表4に一覧した。

$$\ln a_1 = \ln v_1 + v_2 + \chi_{12} v_2^2 + (\rho_2 V_1 / \bar{M}_c) [(\chi_{12} v_2^2 / v_1^{1/3}) - (2 v_2 / f)] \quad (8)$$

a_1 : 溶媒活動度

v_1 : 平衡膨潤ポリマー内での溶媒体積分率

v_2 : 同上内でのポリマー非晶部の体積分率

ρ_2 : ポリマー非晶密度 ($\rho_2 = 0.870 \text{ g/cm}^3$)

V_1 : 四塩化炭素のモル体積

Table 4 Swelling data of sample I, R, S. The specimens correspond to Table 2.

Equilibrium swelling with carbon tetrachloride was attained at 25℃ and after 24Hr immersion.

Sample	I	R	S
Density (g/cm ³)	0.9109	0.9112	0.9110
Crystallinity	63.7	64.1	63.8
Solvent (g) Polymer (g)	0.152	0.172	0.262
v_2	0.814	0.793	0.717
χ_{12}	0.522	0.501	0.435
M_c	150	166	234

$\bar{M}_c$: 架橋点間平均非晶鎖分子量

$\langle \alpha \rangle_0$: 膨潤と未膨潤ポリマーに対する平均末端間距離比

f : 架橋点における分岐度

χ_{12} : 高分子—溶媒間相互作用パラメーター

ここでは、結晶並に準結晶を非晶領域内に形成された架橋点と想定し、(8)式が延伸ポリマーにも適用できるものとしている。更に、 $\bar{M}_c$ 計算の際、 $\langle \alpha \rangle_0^2 = 1$ 、 $2 v_2 / f \ll \langle \alpha \rangle_0^2 v_2^{1/3}$ と仮定し、 χ_{12} は落合ら³⁵⁾ がアタクティックポリプロピレン—四塩化炭素系について得た $\chi_{12} = 0.113 \exp(1.879 v_2)$ を用いた。

表4より明らかなように、非晶鎖長は $S > R > I$ の順に減少している。非晶鎖長の低減と共に、高分子鎖の回転運動は束縛され、それに伴ってセグメントの協同運動性も低下するであろう。架橋高分子の T_g と比容に関するFox-Loshakの理論³⁶⁾によれば、架橋密度の増加(従って $\bar{M}_c$ の減少)と共に T_g は増大し体膨張係数が減少するとされており、これはセグメントの協同運動性低下を意味すると考えられる。

表2において、I, R, S 試料の主分散温度 (T_g) に対応

するであろう)は3~4℃で、その差が小さい。表4に示された程度の $\bar{M}_c$ における相対的变化は、あまり T_g に影響しないのか、又は粘弾性測定時の精度、再現性からして、それ程鋭敏に T_g の差異が見出せないのか現段階では不明であるが、I, R, S間において著しく T_g が異なる事はないと考える。

さて、藤田は無定形高分子の自由体積分率(f)と、ペネトラントの拡散係数(D)の関係を次式で表わした²⁸⁾。

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{Bd}{f} \right] \quad (9)$$

Bd は前述の意味をもつ定数であり、 D_0 は、ペネトラントの形状等に依存する定数である。無定形高分子に対する f は、

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (10)$$

とあらわされ、 f_g はガラス転移点において高分子が有する自由体積分率であり、 α_f は T_g 前後の体膨張係数差である。一般に $f_g = 0.025$ 、 $\alpha_f = 4.8 \times 10^{-4} (\text{deg}^{-1})$ 程度の値をもつ²⁷⁾。配向した結晶性高分子の非晶領域に(9)式を適用する際、(10)式における定数が、無定形高分子と同一の値をもつとする事には疑念があるが、ポリエステル²⁸⁾、ナイロン²⁹⁾等の結晶性高分子内における染料の昇昇拡散実験において、拡散係数の温度依存性はWLF型で整理し得るとの結果から判断して、結晶性高分子の非晶領域においてもその自由体積分率変化は(10)式と類似した形式により示され定数のみが異なると考えてよいであろう。(10)式の定数を f'_g 、 α'_f と書き換え、

$$f = f'_g + \alpha'_f (T - T_g) \quad (11)$$

とし、無定形高分子の場合と同様に f'_g を結晶性高分子の T_g における自由体積分率、 α'_f を T_g 前後の体膨張係数差とする。そして、染着非晶領域の配向度が等しいI, R, S試料間の $\bar{M}_c$ の相異が、 α'_f と T_g に変化を生じ、 $\bar{M}_c$ が小さくなると共に α'_f は減少し T_g は増加すると考えるならば、拡散温度 T は等しく f'_g も一定であるので f は全体として低下する。(9)式における Bd はこの場合一定($Bd=2.25$)であるから、 D は f を介して $\bar{M}_c$ の変化と共に変動する事となる。実験事実のように、 T_g があまり大きく変化しなければ、 $\bar{M}_c$ と共に α'_f が相対的に大きく変化している事が予想される。いずれにせよ、I, R, S間の拡散係数の差異は、PP非晶領域の $\bar{M}_c$ が変化する事により、自由体積分率が異なってくる事に帰因するものと推察される。

I, R, S試料中の非晶鎖長が変化する理由としては、前節において議論された如く、収縮熱処理、膨潤熱処理を行う事によって、染着非晶領域の結節点が解離される(準結晶の熱又は溶媒によるpartial melting又は、溶媒によるエンタングルメントのときほぐしなど)ためと

考えられる。非晶鎖長が増大する結果、 M_0 、 M_∞ も若干増大するのであろう。落合ら³⁰⁾は、未延伸PPを種々の温度(60~150℃)にて熱処理する際、熱処理温度の高い程非晶鎖長が増大する事を認め、熱処理によって不安定な準結晶が部分融解するものと推定している。このような見解は、延伸PPに対する金網ら²⁹⁾の熱解析結果と符合し、著者らの拡散現象に対する解釈と矛盾するものではない。

図11にはI, R, S試料系列の f_D-v 関係を示した。Rは弛緩熱処理ゆえ、二色性配向度は同一延伸倍率のIよりも若干低下して、通常の結晶性ポリマーの熱収縮に伴う非晶鎖熱緩和挙動により説明されると考える。しかし、Sは約15%自由収縮しているにもかかわらず逆に f_D は増大している。このような膨潤処理における非晶鎖の異常配向性は、結晶領域の配向低下(図9)と関連していると考えられるが、現在の時点ではこれを形態学的に説明する事は困難である。この異常配向性は、染料拡散に関する上記推論を直接に妨げるものではない。その成因並に分子論的解釈に関しては、膨潤処理に伴う高分子鎖配向挙動についての、なお詳細な検討が必要と思われる。

Fig. 11 Dichroic orientation factor of C.I. Disperse Yellow 7 in polypropylene film as a function of draw ratio. I, R and S are noted in the caption in figure.

4. 総 括

熱延伸したポリプロピレンフィルム中におけるC. I. Disperse Yellow 7の拡散性を検討し、次のような結果を得た。

(1) PPフィルムの延伸倍率増大と共に、その中での染料拡散性が低下する事を確認し、その拡散係数減少の配向依存性は二色性配向係数に対しほぼ直線的となる事が種々の熱処理を行った試料系列において見出された。

(2) 二色性配向係数がほとんど同一の値を示しても、試料の延伸温度、熱収縮、膨潤収縮などの履歴により拡散係数の異なる場合のある事が判明し、特に収縮処理された試料を微細構造の面から吟味した結果、拡散係数の差異は染着非晶領域の非晶鎖長変化に基づく自由体積分率の変動に帰せられると推定した。

(3) PP-Yellow 7系においては、未延伸試料と延伸試料の差、並に各種熱処理条件の差にもかかわらず、染料拡散に必要な臨界の自由体積とミクロブラウン運動に要するセグメント臨界体積の比はほとんど一定で、 $Bd = 2.25$ となる。

付記：本研究について、熱心に御討論いただいた本学田中宏助教授、丁子敬子氏に深謝する。

(なお、本報の一部は、日本化学会東北支部大会〔昭和50年10月、郡山〕において発表したものである。)

文 献

- 1) A. R. Munden, H. J. Palmer, *J. Text. Inst.*, **41**, P609 (1950)
- 2) 清水 融, 宮崎宇一郎; 織学誌, **14**, 557 (1958)
- 3) Y. Takagi and H. Hattori, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2167 (1965)
- 4) Y. Takagi, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 3887 (1965)
- 5) G. T. Davis and H. S. Taylor, *Text. Res. J.*, **35**, 405 (1965)
- 6) B. S. Sprague, *J. Polymer Sci.*, **C20**, 159 (1967)
- 7) J. O. Warwicker, *J. S. D. C.*, **303** (1970)
- 8) J. O. Warwicker, *Brit. Polymer J.*, **3**, 68 (1971)
- 9) 森実弘司, 須田昌男, 代田 忠; 織学誌, **21**, 113 (1971)
- 10) G. Chantrey and I. D. Rattee, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 93 (1974)
- 11) 住田雅夫, 日下部信幸, 宮坂啓象, 石川欣造; 日化, **1972**, 1165
- 12) D. C. Prevorsek, P. J. Harget, R. K. Sharma and A. C. Reimschuessel, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B8**, 127 (1973)
- 13) 岡島三郎, 小林靖二; 染色工業, **12**, 43 (1964)
- 14) K. Nakayama, S. Okajima and Y. Kobayashi, *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 1453 (1971)
- 15) I. Ito, S. Okajima and F. Shibata, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 551 (1970)
- 16) T. Masuko, H. Tanaka and S. Okajima, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **8**, 1565 (1970)
- 17) S. Okajima, K. Kurihara and K. Homma, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1703 (1967)
- 18) P. Corradini and M. Cesari, *Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Fiz. Mat. Nat.*, **21**, 365 (1956)
- 19) G. Farrow, *Polymer*, **2**, 409 (1961)
- 20) L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science" 1st Ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., 1969
- 21) F. J. Balta-Calleja and A. Peterlin, *J. Materials Sci.*, **4**, 722 (1969); A. Peterlin and F. J. Balta-Calleja, *J. Appl. Phys.*, **40**, 4288 (1969); F. J. Balta-Calleja and A. Peterlin, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B4**, 519 (1970)
- 22) H. Tanaka, T. Masuko and S. Okajima, *J. Polymer Sci.*, **A-1** **7**, 3351 (1969)
- 23) S. Okajima, N. Sato and M. Tasaka, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1563 (1970)
- 24) A. Peterlin, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B11** 57 (1975)
- 25) 前田勝啓, 金網久明; 工化, **69**, 1789 (1966)
- 26) H. Tanaka, N. Takagi and S. Okajima, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **12**, 2721 (1974)
- 27) 喜多村一夫, 柴田二三男, 吉田善一; 織学誌, **27**, 359 (1971)
- 28) H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **3**, 1 (1961)
- 29) J. P. Bell, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 627 (1968)
- 30) J. H. Dumbelton, J. P. Bell and T. Murayama, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2491 (1968)
- 31) J. P. Bell and T. Murayama, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 1795 (1968)
- 32) 小林靖二, 染色加工第120委員会年次報告, **25**, 135 (1973)
- 33) 岡島三郎, 吉井 正, 佐久間信吉; 織学誌, **30**, T-107 (1974)
- 34) P. J. Flory and J. Rehner, Jr., *J. Chem. Phys.*, **11**, 512, 521 (1943)
- 35) H. Ochiai, K. Gekko and H. Yamamura, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **9**, 1629 (1971)
- 36) T. G. Fox and S. Loshaek, *J. Polymer Sci.*, **15**, 371 (1955)
- 37) M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *J.A.C.S.*, **77**, 3701 (1955)
- 38) 酒井豊子, 宮坂啓象, 石川欣造; 織学誌, **30**, T-571 (1974)
- 39) 酒井豊子, 宮坂啓象, 石川欣造; 織学誌, **31**, T-91 (1975)