報 文

一般報文

(昭和 51 年 9 月 13 日受理)

染料拡散挙動に基づくナイロン 6 フィルムの一軸 および二軸延伸に伴う非晶領域の変化について*

京都工芸繊維大学繊維学部 松本喜代一・河野裕美・内海暢生

CHANGE OF AMORPHOUS REGION OF UNIAXIALLY OR BIAXIALLY STRETCHED NYLON-6 FILM AS REVEALED BY DYE-DIFFUSION BEHAVIOR

By Kiyochi Matsumoto, Hiromi Kawano and Nobuo Utsumi

(Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts
and Textile Fibers, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

The change of amorphous region of the film caused by the uniaxial or biaxial stretching was studied by measurements of thermal shrinkage and dye-diffusion as a function of stretch ratio. The specimens, stretching devices and stretching conditions are the same as described in the previous report (part 15). The thermal shrinkage was measured for samples having the following history. After being treated at 160°C for various time duration under fixed condition, the samples were immersed in hot water at 90°C for 2 hrs. The measurement of diffusivity of acid dye, Orange II, was carried out at 70–90°C. Data of the crystallinity and molecular orientation are those reported in the previous paper (part 15).

The following results were obtained:

(1) For the stretched films with different molecular orientation, it is suggested that certain relation exists between the properties of thermal shrinkage of the films and the morphology of amorphous region or the tautness of chain.

(2) The morphology of amorphous region of the film as inferred from the diffusivity of dye, are influenced by the variation of stretching method, i.e. orientation mode, of the films.

(3) The effect of the crystallization with stretching of the films on the dye-diffusion indicates that the mobility and flexibility of chain segment are greatly influenced.

(4) The amorphous region of the film uniaxially stretched with free width has a denser network and larger flexibility of the chain segment. The structures of simultaneous-biaxially stretched films, however, has an expanded network and smaller flexibility. Further, those of the films uniaxially stretched under constant width contains intermediate state between the above two films.

(Received September 13, 1976)

1. 緒 言

われわれは、代表的な 4 種の高分子の二軸延伸フィルムの構造と物性に関して、すでに一連の報告をしてき

*この報文を「フィルムの二軸延伸に関する研究(第 19 報), Studies on the Biaxial Stretching of Films(Part 19)」とする。

た¹⁻⁷⁾。しかし、その構造については主として全分子配向や結晶配向などについてであり、非晶領域の状態を直接に検討していなかった。もっとも、非晶領域の配向挙動などその状態の解析に関しては、音波弾性率による方法以外にその直接的な方法がまだ十分に確立されていないのが現状であるといえよう。

本研究では、高分子物質中の非晶領域の状態を直接に

検討する一つの試みとして、種々の配向様式をもつ試料を調製して、各々の延伸過程における非晶領域の変化をフィルム内への染料の拡散速度およびフィルムの熱収縮などの方面から比較検討する。ここで、種々の配向様式とは、フィルムを自由幅一軸延伸した時に発現する一軸配向(繊維の延伸の場合と同じ)、一定幅一軸延伸した時に発現する一面一軸配向、同時二軸延伸した時に発現する一面配向および未延伸試料のランダム配向の4種類をいう⁹⁾。

一般に、繊維やフィルム中への染料の拡散は、非晶領域の分子鎖の熱運動によって生じる微細な間隔を通してなされる。したがって、ある一つの染料についての拡散速度は、被染色物質の非晶領域の量比とともに、その領域内での分子鎖の熱運動性に支配され、この運動性は分子鎖の長さ、弛緩度、配向性に関連して、非晶領域の網目の大きさ、形および変形のしやすさに関係しているであろうと考えられる。また、染料の拡散は、染料分子の大きさ、形などにも関係する。本報では染料を1種類に限定したが、他の染料についても引続いて次報で検討する。

非晶領域に関する染色法による研究は、すでにナイロン6やナイロン66の繊維について、鶴田と古下ら^{8,9)}、高木ら¹⁰⁾やDavisら¹¹⁾の若干の報告がなされている。一般に繊維の場合には、延伸倍率の増加に伴い染色速度が遅くなることはよく知られており、配向結晶化による結晶化度の増加と非晶鎖の配向度の増加によって染料の拡散が遅くなると解釈されている。一方、フィルムを用いた研究は飯島らの二軸延伸フィルムを用いた報告¹²⁾がある程度で数少く、特に配向様式の異なる試料についてこの種の研究は、まだほとんどないようである。

2. 実験法

2.1 試料

供試したナイロン6フィルムは、ほとんどドラフトを与えないでTダイ製膜し急冷した厚さ約200 μ 、結晶化度14.4%、分子量約3万の無配向の未延伸フィルムである。

各種延伸フィルムは、未延伸フィルムを乾熱法高分子フィルム二軸延伸装置を用いて、予熱しないで、延伸温度120℃、延伸速度400%/min、後熱処理160℃で10分、そののち、固定状態のまま室温付近まで強制空冷し各種延伸方式(自由幅一軸、一定幅一軸および同時二軸の各延伸)で、調製した。各延伸フィルムは、特にナイロン6フィルムに対して著しい水の影響を避けるためにデシケータ内に保存した。

2.2 染色性の測定

(1) 使用染料；染色に際して単分子状態になるような酸性染料のOrange II(C. I. Acid Orange 7)の試薬特級を使用し、カールフィッシャー水分測定器によって結晶水の量を調べた。

(2) 染色用試料；あらかじめ界面活性剤水溶液および水で洗浄した供試試料を、加熱に伴う収縮を防ぐためにステンレス製の丸枠(内径10 cm、または5 cmの2種)に固定して、染色した。

(3) 染色法；試料をギ酸酸性pH 3.2の水の中に入れ、所定の染色温度(60~90℃)で10分予熱後、別に予熱した同量の染料溶液(pH 3.2, 500 mg/l)を加え、いわゆる無限量比の染浴中で時々かきまぜながら、10分後(染色初期)、および飽和になるまで染色した。染色試料は、丸枠に固定した状態で十分にソービングと水洗を行い、40℃以下で減圧乾燥してのち、所定量のギ酸に溶解して染色量を比色定量した。

(4) 染色量の定量；染色量は染色フィルムをギ酸に溶解して比色定量する直接法によって測定した。使用した比色計はアタゴ光電比色計OE-7形(フィルター-No. 32, 420 m μ)で、あらかじめギ酸酸性(pH 3.2)の染料水溶液についての検量曲線を作成した。

(5) 拡散係数の算出；一般に高分子フィルムと染料との親和力、高分子の微細構造の差異および染料の会合性などが拡散係数に影響するが、ここでは微細構造のみが関係づけられるような染色条件を選んだ。したがって、上記の方法によって求めた染料吸着量から、Bellの式¹⁴⁾によって拡散係数を求めた。さらに、これらの値からArrheniusの式を適用して、染色における見かけの活性化エネルギーおよび活性化エントロピーを算出した。

Bellの式とは、ナイロン66繊維についての酸性染料の拡散速度が分子鎖セグメントの易動性によって支配されているクリープや応力緩和のような時間依存性の力学的性質と関連づけられることを示し、さらにHermans¹⁴⁾が同時不可逆反応を伴う拡散の場合について発表したモデルに基づいて実験的に決定した式である。すなわち、

$$D = (K/C_{\infty}^2) \cdot (M/S)^2 \cdot (1/t)$$

ここで、 D ；拡散係数(cm^2/sec)、 K ；比例定数=22.2、 C_{∞} ；飽和時に試料の単位体積当りに吸収された染料のグラム数(g/cm^3)、 M ；時間 t (sec)での試料中の染料のグラム数(g)、 S ；試料の表面積(cm^2)。なお、Bellはさらに活性化エネルギーを求め、また染料拡散挙動と動的力学的性質とがよく対応することを示した。

2.3 微細構造の測定

(1) 熱収縮性；熱収縮実験は円形試料を用いて、pH 3.2のギ酸水溶液中で、90℃・2 hr 自由収縮させ、MD、TD両方向について熱収縮率を算出した²⁾。

(2) 結晶化度： n -ヘプタン〜テトラクロロエタン系密度勾配管(30.0℃)によって密度を測定し、結晶化度の計算には、 $d_a=1.113$ 、 $d_c=1.225$ を用いた¹⁰⁾。

(3) 配向性：各種延伸フィルムの配向様式は、未延伸フィルムのランダム配向、自由幅一軸延伸フィルムの一軸配向、一定幅一軸延伸フィルムの一面一軸配向および同時二軸延伸フィルムの一面配向の4種である⁶⁾。これらの配向性は、延伸軸を含む直交3主軸に対する全分子鎖の方向余弦の二乗平均値、 $\overline{\cos^2 \phi_i}$ のうち、延伸方向に関する $\overline{\cos^2 \phi_x}$ をもって表わした⁶⁾。

3. 結果と考察

3.1 延伸フィルムの熱収縮性

ナイロン6各種延伸フィルム(いずれもMD3倍延伸)の160℃で固定熱処理した熱処理時間に対する90℃の水中で2hr自由収縮させた時の熱収縮率の関係を図1に示す。自由幅一軸および一定幅一軸の延伸フィルムは、MD方向については両者とも類似の傾向を示すが、TD方向については、前者は加熱により延伸時に受けた圧縮を回復するために逆に伸張し、後者はほとんど収縮しない。一方、同時二軸延伸フィルムの熱収縮率はMD、TD両方向とも同じ値を示し、一軸延伸フィルムのMD方向の値よりもかなり大きい。同時二軸延伸フィルムの結晶化度(約35%)が一軸延伸フィルムのそれ(約32%)と大差がないにもかかわらず、熱処理時間(20分以内)の全般にわたって、同時二軸延伸フィルムの熱収縮率がかなり大きいのは、このフィルムが一軸延伸フィルムと配向様式の異なることが最大の原因と考えられる。したがって、両者間には熱収縮に関与する非晶領域の形状や分子鎖の緊張状態などに明白な相違のあることが推測できる。

われわれは以前にナイロン6フィルムの各種延伸に伴

Fig. 1 Relation between the thermal shrinkage in water at 90℃ for 2 hrs and the heat treating time at 160℃ on the stretched Nylon-6 films. MD; machine direction, TD; transverse direction, Uf; uniaxially stretched films with free width, Uc; uniaxially stretched films with constant width, and SB; simultaneous-biaxially stretched films.

う全分子鎖および結晶の配向挙動について報告したが^{6,7)}、その際にまた、一軸延伸フィルムでは延伸に伴って微結晶が大きく成長し、同時二軸延伸フィルムでは逆に微結晶が小さくなることを示唆した。そして、延伸に伴う結晶化度の変化と組合わせて考えるならば、一軸延伸フィルム内には比較的大きな微結晶が数少く存在し、同時二軸延伸フィルム内には比較的小さな微結晶が数多く存在していると考えられると述べた。それゆえに、延伸フィルムの熱収縮に関して大きく関与する非晶領域の状態は、フィルム内に存在する微結晶によって大きな制約を受けることもまた確かであろう。

3.2 未延伸フィルムの熱処理と染色性

フィルムの各種延伸に伴う染料拡散挙動を検討する前に、まず未延伸フィルムの熱処理による結果を検討する。結晶化度約15%の未延伸未熱処理フィルムを10分間弛緩状態で乾熱処理すると、図2に示すように、各染色温度において、熱処理温度が100℃では結晶化度が21%に増加しても拡散挙動にはほとんど変化が認められないのに対して、160℃熱処理では結晶化度が31%に増加して拡散係数が若干減少する。しかし、無配向フィルムにおいては、染料拡散に及ぼす結晶化度の影響は拡散係数のオーダーを大きく変えるほどに大きくないことがわかる。

Fig. 2 Arrhenius plots of the diffusion coefficients (D) (diffusivity) of Orange-II in the unstretched Nylon-6 films heat treated at 100℃ or 160℃ for 10 min as a function of the dyeing temperatures. Number in the figure indicates heat-treatment temperature in °C.

3.3 延伸フィルムの染色性と微細構造

ナイロン6各種延伸フィルムの70~90℃におけるOrange II染料の拡散係数を延伸倍率に対してプロットし、図3(a)~(c)に示す。各々の延伸方式、したがって配向様式に大きな相違が認められ、染色温度の上昇に伴っていずれの拡散係数も増大する。しかし、延伸倍率に

Fig. 3 Diffusion coefficients of Orange-II at various dyeing temperatures vs. stretch ratio for the Nylon-6 films stretched in different ways. Dyeing temperatures; (a) 70°C, (b) 80°C and (c) 90°C.

関しては延伸初期を除き、いずれも延伸に伴い拡散係数は低下する。

この関係を延伸フィルムの微細構造の方面から検討するために、拡散係数に対して体積結晶分率あるいは分子配向度をプロットしてみると、図4あるいは図5に示すような傾向が認められる。

すなわち、それぞれの染色温度について、低延伸倍率を除くすべての延伸フィルムの体積結晶分率と染料拡散係数の対数値とが、延伸方式に依存して染色温度に依存しない一定の勾配をもつような直線関係にあることが認められる。これは各々の延伸フィルムについて、染料拡散過程に配向様式が変化するのでなく、配向結晶化に基づく分子鎖セグメントの易動性と屈曲性の効果が大いことを示唆する。また、このように延伸による非晶領域の体積(体積非晶度=1-体積結晶化度)の減少に対する拡散係数の低下が配向様式ごとに異なるのは、高分子物質内での染料の通過しやすさ、すなわち、非晶領域の網目の形状と大きさの相違を示唆している。なお、低延伸フィルムにおいて結晶化度が増加しても拡散係数がほとんど変わらないのは、巨視的には試料全体が若干変形していても非晶領域の網目の大きさにはほとんど変化がなく、未延伸と同程度に染料の拡散を容易にしていることを示唆している。

次に、延伸方向に関する $\overline{\cos^2 \phi_z}$ に対して拡散係数をプロットした図5においても、各延伸方式、各染色温度ともに低延伸領域ではほとんど変化せず、高延伸領域ではほぼ直線的に反比例する。このように低延伸領域と高延伸領域とで染料拡散挙動に明瞭な差異があることは、分子配向の方面からも、上述と類似の説明ができ、既報^{6,7)}で述べた他の測定による構造や物性についての相違

Fig. 4 Diffusion coefficients of Orange-II vs. volume crystallinity for the variously stretched Nylon-6 films. Temperature; (a) 70°C, (b) 80°C and (c) 90°C.

Fig. 5 Diffusion coefficients of Orange-II at various temperatures vs. molecular orientation function along machine direction $\overline{\cos^2 \phi_z}$. (a) uniaxially stretched films with free width, (b) uniaxially stretched films with constant width, and (c) simultaneous-biaxially stretched films. Number in the figure indicates the dyeing temperature in °C.

ともよく対応している。

3.4 延伸フィルムの染色性と熱力学

ナイロン6各種延伸フィルムの各染色温度における染料拡散係数を図6に示すように、Arrheniusの式にしたがってプロットし、さらにそれから見かけの活性化エネ

Fig. 6 Arrhenius plots on the diffusion coefficients (diffusivity) of Orange-II in the variously stretched Nylon-6 films. (a), (b) and (c) are the same as those in Fig. 5. Number in the figure indicates stretch ratio of the films along the machine direction.

ルギー(E)と見かけの活性化エントロピー(S)とを算出して図 7(a)と(b)に示す。

一般に、染料分子が高分子物質内を拡散する場合、染色温度(T °K)に対する染料拡散係数(D)は、Arrhenius の式

$$\ln D = \ln A - E/RT$$

で表わされる。ここで、 A は頻度因子、 R は気体定数である。ここでの活性化エネルギーは高分子物質内で染料分子がある距離だけ拡散するために、染料がその位置での高分子との相互作用に打ち勝ち、かつ、その位置から拡散する距離内にある高分子鎖間の分子間力を切るに必要なエネルギーに相当する。また、拡散の活性化エントロピーは $R \ln A$ であらわされる⁽⁶⁾。このエントロピーは、染料拡散の際の系の自由度を示し、主として高分子鎖の屈曲性と染料の大きさ、形に関連づけられると考えられている^(16,17)。分子屈曲性の大きな高分子鎖は変形しやすく、つまりエントロピーが大であるために染料の拡散に好都合な形の網目を与えやすいのに反して、分子屈曲性の小さな高分子鎖は変形しにくいためにエントロピー的には拡散性が低下する。なお、高分子に対する染料の親和力を高めるには、染料の形状と高分子の非晶領域が緻密で、かつ、高分子鎖の分子屈曲性の小さなものを選ぶべきよいといわれている。これもまた染料の高分子内への拡散速度の低下をもたらす。

このような考え方に立脚すると、自由幅一軸延伸フィルムでは各延伸倍率全般にわたって、微結晶の一軸配向⁽⁹⁾に起因して微結晶がより緻密に充填されて非晶領域の網目が小さくなって染料が屈曲した経路をたどって拡散す

Fig. 7 Change of (a) the apparent activation energy and (b) the apparent activation entropy of dyeing (Orange-II) vs. stretch ratio in machine direction for the uniaxially and biaxially stretched Nylon-6 films. Uf, Uc and SB are the same as those in Fig. 6.

るが、高分子鎖の屈曲性は他の延伸フィルムよりも大きいことを示唆している。フィルム内部の網目構造を考えた場合、その結び目としての微結晶は分子鎖相互のすべりを押えて引張強さに寄与し、これらを連ねる非晶領域の分子鎖がその熱運動に基づいて可逆伸びに寄与すると考えられている⁽¹⁸⁾。したがって、自由幅一軸延伸フィルムでは分子鎖が一軸配向しているゆえに、非晶鎖の熱運動に基づく染料の拡散しやすい方向は、MD(機械)方向よりもむしろTD(横)方向およびThD(厚さ)方向であろうと考えられる。

次に、自由幅一軸延伸フィルムと同じ配向様式をとる繊維に関する報告と対比する。例えば、G. T. DavisとH. S. Taylorら⁽¹⁹⁾は40~102°CにおいてpH 5.8に緩衝された無限量の染浴中でのナイロン66繊維のOrange II染料の拡散に関する動力学について、延伸倍率の影響を検討している。彼らは時間の関数として全吸収染料量にHillの解法を適用して拡散係数を求め、繊維の延伸に伴い、拡散における活性化エネルギーが約22~28 kcal/molに増加することを示している。そして、彼らは、「繊維の延伸に伴う拡散係数の著しい減少は、繊維の半径方向の染料拡散において微結晶の一軸配向に起因して染料が屈曲した径路をたどるためであり、より高い活性化エネルギーは、微結晶がより緻密に充填されていることを示唆する」と説明している。われわれもまた、自由幅一軸延伸フィルム中の染料拡散に関しては、これと類似の説明をすることで納得できよう。

一方、同時二軸延伸フィルムでは、微結晶は一面配向し、分子鎖はフィルム面内の全方向にランダムに伸張されて配向している⁽⁹⁾。1.5~3.0倍の同時二軸延伸フィルムにおいて、フィルム内での染料拡散に関するエネルギー

一のおよびエントロピー的な変化はほとんどなく、それぞれ約 6 kcal/mol および約 $-15 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ であり、自由幅一軸延伸フィルムの値、約 19 kcal/mol および約 $23 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ よりもかなり小さい。これは同時二軸延伸による面配向の進行に伴う分子鎖の多層構造の発現によって、厚さ方向での分子鎖の重なりが緻密になるけれども、延伸に伴って、面内ランダムな方向への分子鎖の伸張が大きく、かつ、分子鎖の屈曲性が小さくなくても、非晶鎖の網目が大きくなって、染料の拡散がエネルギー的に低い、比較的単純な経路をたどってなされることを示唆する。なお、この場合に拡散の活性化エントロピーが負の値をとることについては、今後さらに検討したい。

一定幅一軸延伸フィルム内での染料拡散挙動は、その延伸に伴う微結晶の一面一軸配向と分子鎖の二軸配向を付加した一軸配向⁹⁾に基づいて、活性化エネルギーおよび活性化エントロピーがそれぞれ約 14 kcal/mol および約 $8 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ であり、自由幅一軸延伸フィルムと同時二軸延伸フィルムの中間的な非晶領域の網目の大きさと分子鎖の屈曲性を示唆する。

4. 結 語

乾熱法一軸延伸および二軸延伸によって調製した種々の配向様式をもつナイロン6フィルムについて、高分子物質の熱収縮性および染色性に関する分子構造化学的解釈に基づいて各延伸過程における非晶領域の変化を比較検討し、次のような結論を得た。

(1) ナイロン6延伸フィルムの熱収縮性の測定結果から、各種延伸フィルム間には非晶領域の形状や分子鎖の緊張状態などに明白な相違のあることが推測できる。また、その非晶領域の状態はフィルム内に存在する微結晶によって大きな制約を受けるであろうと考えられる。

(2) ナイロン6延伸フィルムの染色性の測定結果からも、各種延伸フィルム間には非晶領域の網目の形状と大きさにかなりの相違のあることが示唆され得る。

(3) 無配向フィルムについては、染料拡散に及ぼす熱処理に伴う結晶化の影響は拡散係数のオーダーを大きく変えるほど大きくない。

(4) 低延伸領域を除く全範囲にわたって、フィルムの延伸に伴う結晶化は、分子鎖の易動性と屈曲性に対して熱力学的に大きく影響する。

(5) フィルムの延伸初期と後期とでは、染料拡散挙動

の相違からもその内部構造にかなりの相違があることが推測できる。

(6) 自由幅一軸延伸フィルムの非晶領域は、その網目が小さく、高分子鎖の屈曲性が他の延伸フィルムよりも大きいと考えられる。

(7) 同時二軸延伸フィルムの非晶領域では、面内ランダムな方向に分子鎖が大きく伸張されており、分子鎖の屈曲性は小さいけれども非晶鎖の網目が大きいと考えられる。

(8) 一定幅一軸延伸フィルムの非晶領域の状態は、前二者の中間的な状態であると考えられる。

付 記：本研究にご援助くださった京都工芸繊維大学繊維学部清造剛助教授に感謝します。

本研究の一部は、昭和46年10月の繊維学会昭和46年度秋季研究発表会(京都)で発表した。

文 献

- 1) 今村力造, 松本喜代一, 貴村 旦; 織学誌, **24**, 277(1968)
- 2) 松本喜代一, 板越利紀, 今村力造; 同上, **26**, 272(1970)
- 3) 松本喜代一, 宇都宮成夫, 今村力造; 同上, **26**, 303(1970)
- 4) 松本喜代一, 佐藤浩三, 石井浩一, 今村力造; 同上, **26**, 537(1970)
- 5) 松本喜代一, 泉 由美子, 今村力造; 同上, **28**, 179(1972), **28**, 189(1972), **29**, T-377(1973)
- 6) 松本喜代一, 黒木俊之, 今村力造; 同上, **30**, T-494(1974), **31**, T-213(1975)
- 7) 松本喜代一, 大角 徹, 黒木俊之, 今村力造; 同上, **30**, T-505(1974)
- 8) 鶴田基弘, 古下昭雄, 田川高司; 高化, **16**, 321(1959)など
- 9) 古下昭雄; 染色工業, **9**, 625(1961)
- 10) Y. Takagi & H. Hattori; *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2167(1965)など
- 11) G. T. Davis & H. S. Taylor; *Text. Res. J.*, **35**, 405(1965)
- 12) 飯島俊郎, 管野勝郎; 織学誌, **26**, 117(1970)
- 13) J. P. Bell; *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 627(1968)
- 14) J. J. Hermans; *J. Colloid Sci.*, **2**, 387(1947)
- 15) D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith; *J. Polymer Sci.*, **17**, 159(1955)
- 16) 吉田善一; 高分子, **12**, 358(1963)
- 17) 吉田善一, 寒川誠二, 小田良平; 工化, **63**, 305(1960)
- 18) 金丸 鏡; 高分子工学講座, **5**, 21(1966), 地人書館(東京)