(昭和62年8月20日受理)

薄膜拡散源を用いる多層膜法による 拡散係数の測定

京都工芸繊維大学工学部 浦川 宏・弘光 清人
勢田 二郎^{*1}・伊藤 泰輔

DIFFUSION COEFFICIENT OF DYE IN A POLYMER USING MULTIPLE-SHEET ARRANGEMENTS WITH A STEP PROFILE OF THE INITIAL CONCENTRATION

By Hiroshi Urakawa, Kiyohito Hiromitsu,
Jiro Seta and Taisuke Ito

(Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of
Technology, Matsugasaki, Kyoto 606, Japan)

A method to obtain the diffusion coefficient D of a diffusant in a polymer substrate is described. It basically applies the multiple-sheets, in which an amount α of the diffusant was initially distributed within the central sheet, giving a concentration distribution of a step function. After a diffusion interval t , the broadened concentration distribution across the stacked sheets, $C(x, t)$, was determined spectroscopically and analysed by the following equation.

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

D was calculated from the slope of $\ln C$ vs. $x^2/4t$ plots. The applicability of this method was demonstrated for the diffusion of p-aminoazobenzene into a nylon 6 sheet at 90°C where the diffusion interval, the thickness of the polymer sheet and the initial concentration of the diffusant in the central sheet were varied. In contrast to experimental setups where diffusion of a dye into a polymer is measured in the presence of solution of the dye, the described method yields diffusion coefficients of dyes in polymers which are not influenced by the simultaneous diffusion of the solvent.

(Received August 20, 1987)

1. 緒 言

高分子固体中の拡散種の拡散挙動については、拡散の速度論の立場から、また、高分子固体の微細構造を研究する立場から研究が行われている¹⁾。これらの研究の多くは拡散係数 D に基づいて論じられ、 D を実測するために種々の方法が提案され用いられている²⁾。筆者らも多層膜法小型拡散セルを試作し³⁾、これを用い、静水圧力下での染色の物理化学の研究を行った⁴⁾。

以上において、特に染色の物理化学の分野で用いられてきた方法⁵⁾においては、繊維やフィルム等の高分子試料を拡散種を溶解した溶液中にいれ、無視できる時間内に試料表面に拡散種の平衡吸着を得、拡散種の試料表面からの拡散により得られる収着総量、濃度分布、透過量等を実測し、これらを基に拡散方程式を解いて D を得る方法がとられた。しかしながら、このような実験系においては、拡散種を溶解する溶媒自体の拡散及び収着による影響を避け得ないことおよび高分子に対して親和性に乏しい拡散種の場合には十分な表面収着量が得られないことなどの欠点があった。一方、岡島・伊藤⁶⁾は昇華拡散法により、無溶媒拡散による実験方法を考案した。

^{*1} 現在の所属：共進産業株式会社，大阪市東区

Present address: Kyoushin Sangyo Co., Ltd.,
Higashi-ku, Osaka.

さて、無溶媒拡散法の一つに、試料内部に拡散時間 $t = 0$ において拡散種の δ 関数様の初期濃度分布を(溶媒を用いることなしに)与え、時間 t 経過後の拡散による濃度分布を測定し、これを解析して D を得る方法がある。この方法は金属固体中の拡散実験にはしばしば用いられ、この場合には初期拡散種層になるところのメッキ及び溶接の方法が用いられる⁷⁾。これに対して本報告では、多層膜法⁸⁾を応用し、拡散種を溶解した薄いフィルム(以下では便宜上薄膜と略称する)を両側より多層膜によりはさむ方法について検討し、所期の結果を得ることができたので報告する。なお、本報告では、実験方法を評価するために拡散種として p -アミノアゾベンゼン(pAAB)を、高分子フィルムとしてナイロン6(Ny6)を使用し、拡散に要する時間を短くする目的で水膨潤試料に対して拡散実験を行った結果について述べる。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 Ny6

(株)ユニチカより恵与された厚さ $13.8\mu\text{m}$ および $25.2\mu\text{m}$ の Ny6 フィルム(#1200, #2500)より拡散実験に便利ように大きさ $1\text{cm} \times 3\text{cm}$ の試料を作製した。これを 90°C の温水により洗浄(1h)を2回行い、風乾の後、 190°C 、20min間減圧下で乾熱処理を行った。熱処理による厚さの変化は認められなかった。以下の実験では、断わらない限り、厚さ $25.2\mu\text{m}$ のフィルムを使用した。このものの浮沈法(四塩化炭素/キシレン)による密度は $1.1476\text{g}/\text{cm}^3$ であり、成田らの方法⁹⁾による末端アミノ基量は $2.8 \times 10^{-5}\text{mol}/\text{g}$ であった。熱処理済みフィルムは室温で約24h水膨潤させた後拡散実験に用いた。以下ではこれを水膨潤Ny6と呼ぶことにする。

2.1.2 pAAB

市販品(試薬特級)を水溶液より再結晶を繰り返して使用した。m.p. 123.4°C 。

2.2 拡散係数 D の測定

2.2.1 原 理

拡散係数 D が試料中の位置に依存しない場合、 x 軸方向の拡散は、拡散種の濃度を C 、時間を t において、式(1)に示す Fick の第2法則に従う。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

いま、時間 $t=0$ における初期濃度分布を $f(\xi)$ で表せば、時間 t 経過後の距離 x における濃度 $C(x, t)$ は、次のようなコンボリューション型で表される。

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \exp\left\{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}\right\} d\xi \quad (2)$$

したがって、初期濃度プロファイルおよび時間 t 経過後の濃度プロファイルを知れば、式(2)のデコンボリューションにより拡散係数 D を得ることができる。さらに、初期濃度分布として、位置 $x=0$ に総量 α の拡散種が δ 関数分布により存在するときには、式(2)より式(3)が得られる⁹⁾。

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

式(3)の両辺の自然対数をとれば、 $\ln C$ の換算距離 $x^2/4t$ に対するプロットは直線の関係を与え、その勾配 $(-1/D)$ より D を求めることができる。

緒言に述べたように、われわれの実験系における拡散種の初期濃度分布は、薄膜の有限の厚さと初期濃度で決まるステップ関数となり、薄膜の厚さに相当する箱型分布を持つことになる。そのため、厳密には式(3)は成立しない。

しかしながら、拡散実験後の分布が初期に比べて十分に拡がれば、初期濃度分布の拡がりは無視できると考えられるので、モデル計算により式(3)の箱型初期分布に対する適用限界について吟味した。すなわち、薄膜の厚さを $100\mu\text{m}$ 、拡散係数 D を $1.0 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{min}$ とし、拡散時間を1, 10, 100, 500, 1000, 2000各minと変化させて濃度プロファイルの時間変化を式(2)により計算すると、図1に示す結果が得られた。ここで拡散プロファイルは対称になるので x の正の方向の半分のみを示した。0minを付した初期の箱型分布が時間と共に拡がる様子がわかる。その中で1および10minの結果は初期濃度分布の形を強く反映しているが、100min以上になるとプロファイルは距離と共に滑らかに減少する形になる。そこで、式(3)を100min以上の場合の計算プロファイルに適用し、 $\ln C$ の換算距離に対する関係を求めると図2が得られる。

Fig. 1 Model calculations of eq. (2) by putting D , the diffusion coefficient, to be $1.0 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{min}$ and $f(\xi)$ a step function (designated in the Figure by 0 min).

Fig. 2 $\ln C$ vs. $x^2/4t$ relations obtained from the model calculations of eq. (2) in Fig. 1.

いずれの場合も近似的に直線の関係になるのが注目される。そこで、直線の勾配より D を計算すると、例えば $t = 100$ min に対し $D = 1.42 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ 、 $t = 2000$ min に対し $D = 1.083 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ が得られた。このように t の値が小さく、拡散前線の距離が薄膜の厚さ (初期分布の幅) に比べ小さい場合には、式 (3) による計算値と真の値との隔たりが大きく、式 (3) を箱型の初期分布に適用することは難しいが、拡散前線の距離が薄膜の厚さの 5 倍以上ある濃度プロファイルに対しては、式 (3) の適用による D の計算が一定の誤差内で可能であることが上のモデル計算から示唆される。そこで、本報告では、各実験につき誤差が少なくとも 2% 以内になるように考慮しながら、式 (3) により D を求めることにする。

本報告では、拡散種の濃度分布を得るのにわれわれが従来用いている多層膜法によることにした。すなわち、拡散種を溶解または分散により均一に含有し、かつホストフィルムと同じ高分子よりなる拡散源としての薄膜を、 n 枚のフィルムを重ねた多層膜高分子基質 (ホストフィルム) により両側からはさみ拡散系とした。拡散時間 t 後の濃度分布は、従来と同じく多層膜の各層における拡散種の濃度 C_i および各層の厚さの測定により得られる薄膜の中心からの距離 x_i を求めることにより得た。ここで添え字 i は、拡散源となる薄膜を 0 とし、 n 枚の多層膜の薄膜に近い側から $i = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n$ とした場合の番号である。 i 番目のフィルムの厚さを d_i とし、その中の拡散種の平均濃度を C_i とする。 C_i は拡散種に関する特性振動数 ν_i の光に対する i 番目のフィルムの吸光度 A_i を用いて求めることにする。このとき、距離 x_i および厚さに対する補正を考慮した濃度 C_i はそれぞれ式 (4) 及び (5) により与えられる。

$$\left. \begin{aligned} x_i &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^i (d_{j-1} + d_j) & i > 0 \\ x_i &= 0 & i = 0 \\ x_i &= \frac{1}{2} \sum_{j=i}^{-1} (d_{j+1} + d_j) & i < 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$C_i = \varepsilon \frac{A_i}{d_i} \quad (5)$$

ここで ε は比例定数である。ただし、本報告では結果に影響しない理由から、便宜上 $\varepsilon = 1$ において、 C_i を濃度に比例する任意単位により処理した。ここに、このようにして得られた C_i が実際にフィルム中の pAAB 濃度に比例することを、別に検量線を作製することにより確認した。

2.2.2 測定方法

a) 拡散源薄膜の作製 pAAB を (非結晶領域中に) 均一に固溶する薄膜は次の 2 方法により作製した。第 1 に、厚さ $25.2 \mu\text{m}$ の Ny 6 フィルムを pAAB 濃度 0.1 g/l の水溶液に入れ、温度 90°C において平衡収着に達するまで染色し“薄膜”として使用した。得られた薄膜中の pAAB 濃度は 5.27 mg/l であった。ここに濃度の単位に薄膜 (Ny 6) の密度より計算した体積を用いた。さらに、種々の収着濃度の薄膜を作製するために、上に得られた染色フィルムを 30°C において脱着平衡により脱色した。その結果、 $0.379, 1.51$ 各 mg/l の pAAB 濃度の薄膜を得た。主な拡散実験には濃度が 1.51 mg/l の薄膜を使用した。第 2 の方法ではポリ酢酸ビニル (PVAc) (Aldrich 社) または第 2 次酢酸繊維素 (SCA) のアセトン (試薬特級) 溶液に所定量の pAAB を溶解し、水銀上に浮かべたガラス板上に室温でキャストすることにより薄膜を作製した。このとき、薄膜中のアセトンを除去するために 40°C 、 24 h の減圧乾燥を行った。得られた薄膜の平均の厚さおよび pAAB 濃度は、それぞれ $80 \mu\text{m}$ 、 $19 \text{ wt}\%$ (PVAc) および $20 \mu\text{m}$ 、 $13 \text{ wt}\%$ (SCA) であった。

b) 多層膜の作製 拡散源薄膜を中心にはさみ、水膨潤 Ny 6 フィルムを気泡が入らないように注意して $n = 15 \sim 30$ の積層をつくり、これを次に示す拡散セルに固定し、多層膜試料を作製した。以下ではこのような方法を膨潤積層法とよぶことにする。

c) 拡散セル 本研究のために試作した拡散セルを図 3 に示す。この拡散セルは、試料フィルムより僅かに大きい外形 ($1.1 \text{ cm} \times 3.1 \text{ cm}$) を有する 2 枚のステンレス製平板 (厚さ 2 mm) (図中①)、その間に置いた上述の多層膜試料 (図中③: 薄膜、④: 積層高分子フィルム) および多層膜の各層を互いに密着固定する目的のテフロン製収縮チューブ (潤工社製) (図中②) から構成される単純な構造を有する。②のチューブは 130°C の黄銅板上で上下裏

返しながら5 s間熱収縮させて得たもので、気泡を含まない互いに密着した均質な多層膜を拡散実験中維持することができた。チューブの両端は熱収縮するにまかせ、開放状態とした。以下では、図3の拡散セルを平板セルと呼ぶことにする。また、拡散実験中の多層膜フィルムにおける各層の密着の度合の影響を調べるために図4に示す円柱型のセルを試作した（これを円柱セルと呼ぶことにする）。円柱セルの場合には、2枚のステンレス板（図中③、⑥）にはさんだ多層膜（図中⑤）を5個のネジ（図中②）により両側から均等に締めることにより多層膜の各層を密着させることができる。

Fig. 3 Cross-section of the diffusion cell mainly used in the present paper.

1: flat stainless steel plate, 2: Teflon tube, 3: thin film initially supplying the diffusant, 4: stack of the polymer substrate sheets.

Fig. 4 The diffusion cell of a cylindrical type.

1: shell of the cell, 2: screw, 3, 6: flat stainless steel plate, 4: Teflon sheet, 5a: stacks of the polymer substrate sheets, 5b: central polymer sheet containing the diffusant.

d) 拡散実験 平板セル中の拡散系を90℃の恒温水槽中に直接入れて所定時間 t の拡散を行い、次に流水により冷却し、多層膜をセルより取りはずし、直ちに、各構成フィルムの厚さを読み取り精度 $0.1\mu\text{m}$ のマイクロメーター（三豊製作所(株)，MHF-2.5V）により測定誤差 $1\mu\text{m}$ において測定した。またフィルム中の拡散種の平均濃度 C_i を分光光度計（日立 340）により最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}} = 404\text{ nm}$ を用いて測定し、拡散種の濃度プロファイルを得た。ただし、 C_i の単位には、前述のとおり吸光度を厚さで除したところの任意単位を用いた。吸光度測定時の pAAB の光によるシーストランス転移は Ny 6 中では顕著には認められず、吸光度測定の障害とはならなかった。

3. 結果と考察

図5に、平板セルを使用した場合の結果の1例として、水膨潤 Ny 6 多層膜に対する90℃での pAAB の拡散の結果を示す。薄膜拡散源の基質には Ny 6 を使用し、また拡散時間は120 min である。図5-aでは、横軸に換算距離を、縦軸には拡散種濃度 C を目盛った。多層膜の各フィルムは、肉視により均一に染色されており、この結果、図のように滑らかな濃度プロファイルが得られた。次

Fig. 5 Typical results obtained for the diffusion of pAAB in Ny6. (a): diffusion profile of pAAB in Ny6 at 90°C for 120 min. (b): $\ln C$ vs. $x^2/4t$ plots, the slope of which gives $-1/D$. The symbols $\bullet$ and $\blacktriangle$ are explained in the text.

に、図5-bに、拡散係数 D を求めるための $\ln C$ の換算距離に対するプロットを示す。同図において、実測値(●印)を貫く直線は、比較的大きな実験誤差をもつ▲印で示したプロットを除外して得た回帰直線であり、勾配より $D=1.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ が得られた。ここで、比較的大きな実験誤差とは、各プロットにおける残差が残差の2乗平均値の平方根の1.5倍以上となった場合をいい、プログラムにより検出した。図5-aにおいて、実測値を貫く曲線は、上の D 値と図5-bの縦軸切片の値を用いて、式(3)より描いた計算曲線である。この図より、拡散前線の距離は薄膜の厚さのほぼ18倍に達していることがわかり、前述での考察により、十分な精度において式(3)の適用が許されることが明らかである。

図5より、試作した平板セルを用いて拡散の濃度プロファイルを得、これに式(3)を適用して D を計算するという一連の処理がうまく進行していることがわかる。

次に得られた D 値の妥当性を検討するために、別に小型拡散セル⁹⁾を使用し、無限染浴条件を満足する溶液からの拡散実験を行った。この場合には拡散プロファイルをMatano式¹⁰⁾により解析し、温度90℃、拡散時間60 minの条件において $D=1.13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ を得た。一方、同じ条件(90℃, 60 min)で、薄膜にNy6を用いた平板セルによる本報告の方法では、5~6回の実験の平均値として $D=1.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ が得られた。両者は実験誤差範囲内で一致しており、上に示した従来の多層膜法による結果との比較によれば、本報告による D の値が正常であることがわかる。以下では、測定された拡散係数の値は測定条件と共に表1に示すことにする。

多層膜法においては、各層の間に界面が存在し、これが拡散種の拡散に対して抵抗として作用する可能性が考えられる。この問題に関しては実験的にその抵抗の効果を検討することにし、界面の数及びその状態の差が本報告の方法により得られる拡散係数の値に影響するか否かを以下のように調べた。

(1) 界面の数の影響を見るとともに、 D の時間依存性をも合わせて検討した。 t の値を30, 60, 90, 120, 150および180各minと変化させた場合に得られた D 値を各時間に対して図6に示す。図において●および○印はそれぞれ薄膜拡散源の基質としてNy6およびPVAcを用いた場合の結果であり(見やすくするため、PVAcの結果を横軸方向にややずらして描いた)、各点は5~6回の測定の平均値を示し、 D 値のばらつきの範囲はエラー・バーにより指示した。Ny6の場合の結果(●印)より、 D の時間依存性は実験誤差内で認められない。界面の数は30 minで7, 150 minで19であり2.7倍変化している。以上から、界面の数の影響は実験誤差内で無視してよい

Table 1. Diffusion coefficients of pAAB in Ny6 at 90°C.

Exp. No.	Diffusant supplying film	Diffusion time (min)	Diffusion coefficient $\times 10^{-6}$ (cm^2/min)
1	Ny6	30	1.03
2	Ny6	60	1.08
3	Ny6	90	1.03
4	Ny6	120	1.02
5	Ny6	150	1.04
6 ¹⁾	Ny6	60	1.06
7	PVAc	30	0.865
8	PVAc	60	0.938
9	PVAc	90	0.999
10	PVAc	120	1.04
11	PVAc	180	1.01
12 ²⁾		60	1.13
13 ³⁾	PVAc	60	0.972
14	SCA	60	1.17

1): The cylindrical cell (Fig. 4) was used.

2): Diffusion of pAAB was carried out from the aqueous solution.

3): The multiple-sheets sample was preliminarily compressed into a block at 190°C for 30s under a gauge pressure of 50kg/cm². Before use, it was put in water until equilibrium swelling.

Fig. 6 The diffusion coefficients D for the diffusion of pAAB in Ny6 at 90°C, obtained by varying the diffusion interval t and the polymer substrate initially supplying the diffusant (●: Ny6, ○: PVAc). The host multiple-sheets were Ny6.

と考えられる。次に、図6の $t=60$ minまでの結果において、Ny6の場合とPVAcの場合とで D の結果に差がみられ、後者が前者より小さく得られている。これは、PVAc基質中のpAABの拡散係数の方がNy6基質中よりも小さく、 $t=60$ minまでの拡散初期にはその影響が現れるが、拡散が十分に進行すれば、ホスト多層膜基質中でのpAABの拡散が全体の濃度プロファイルを優勢に決定することを示していると考えられる。また、SCA

を薄膜拡散源の基質として用いた場合、 $t=60$ min で $D=1.17 \times 10^{-6}$ cm²/min の値を得た。この結果は、Ny 6 の場合の結果と比べて約 12.5% 大きい。次に単位距離についての界面の数の影響を見るために、厚さの異なる Ny 6 フィルムを用いて多層膜を構成し、拡散係数を求めた。その結果、厚さ 13.8 μ m のフィルムを使用した場合には、 $D=1.38 \times 10^{-6}$ cm²/min、厚さ 25.2 μ m のフィルムでは $D=1.25 \times 10^{-6}$ cm²/min の値が得られ、両者は実験誤差内で一致した。

(2) フィルム間の界面の状態が異なると考えられる多層膜を次のように作製し、本報告で標準的に用いた膨潤積層法による結果と比較した。すなわち、まず乾燥 Ny 6 フィルム (外形 1 cm $\times$ 3 cm) のみを 15~30 枚積層し、熱プレスにより、190 $^{\circ}$ C において予熱 1 min の後ゲージ圧力 50 kg/cm² において 30 s 間プレスし、Ny 6 多層膜ブロックを作製した。試料の各層は互いによく密着しており、全体が一体化して透明に見えるが、ピンセットにより個々の単層を剥離することが可能であった。次に、このブロック試料を拡散実験温度 90 $^{\circ}$ C において水膨潤平衡とした後 (膨潤過程においてブロックを構成する単層が互い剥離することはなかった)、その 2 個により拡散源 PVAc フィルムをはさみ、多層膜試料とし、平板セル中に固定した。この方法をブロック膨潤法と呼ぶことにする。ブロック膨潤法による結果を表 1 の No. 13 (90 $^{\circ}$ C において $D=9.72 \times 10^{-7}$ cm²/min) に示した。膨潤積層法の結果 (表 1 の No. 8, 90 $^{\circ}$ C において $D=9.38 \times 10^{-7}$ cm²/min) との比較から明らかなように、膨潤積層法による結果はブロック膨潤法による結果に実験誤差内で一致した。

(3) 次に、図 4 に示した円柱セルを用いて拡散実験を 90 $^{\circ}$ C、60 min の条件で行った。得られた拡散係数の値は表 1 の No. 6 に示すように、 $D=1.06 \times 10^{-6}$ cm²/min であり、前述で同じく表 1 の No. 2 に示したところの平板セルにより同じ条件下に得られた $D=1.08 \times 10^{-6}$ cm²/min と比較すると両者において良好な一致が認められた。

以上 (1)、(2)、(3) の各項において、本報告で使用した薄膜拡散源を用いる多層膜法における多層膜の層間界面が D の結果に及ぼす影響について種々の検討を加えた結果、有意の影響を認めることができなかった。単層試料 (フィルム 1 枚) を用いた D の決定は行っていないが、この点を除けば、表 1 の No. 1~No. 6 の結果より、本報告による D の決定については、最大 $\pm 5\%$ 程度の測定誤差が予想される。最近、Roe らはポリエチレン中の酸化防止剤の拡散の研究¹¹⁾ に多層膜法を使用しているが、多層膜試料中の層間界面の影響について上述と似た結論

を得ている。

次に、中心に置いた薄膜中の最初 ($t=0$) の拡散種の濃度が D の結果に与える影響について検討した。すなわち、薄膜中の pAAB 濃度を、0.379、1.51 及び 5.27 各 mg/l のごとく変化させた。これらより、90 $^{\circ}$ C において得られた D の結果は上の濃度の順にそれぞれ 1.26、1.25 及び 1.26 各 $\times 10^{-6}$ cm²/min であった。したがって、この結果からは、中心薄膜中の拡散種の初期濃度を数 mg/l の濃度において約 10 倍変化させても、得られる D の結果に初期濃度の影響がみられないことが結論され、拡散が一樣に Fick の拡散則に従って起こったものと判定される。なお、表 1 に示した結果を得るのに用いた中心薄膜中の pAAB 濃度は前述したように 1.51 mg/l であった。表 1 に得た D の結果と比べると、上に得た D の結果が約 20% 大きい、この理由は十分には明らかでないが、両者の実験を行った時期に 6 ヶ月の隔たりがあり、再現性があまりよくないことを示す結果とも考えられる。

4. 結 論

本報告において開発した薄膜拡散源を用いる多層膜法による拡散係数の測定方法について、Ny 6 フィルム中の pAAB の拡散を用いて種々の角度から検討を加え、この実験原理が有効であることを示す実験結果を得ることができた。本法は、緒言で述べたように拡散種がその溶液から高分子試料表面へ吸着する過程を用いないので、拡散種の溶液を原理的に必要としない。したがって、実験中、高分子基質を溶媒の影響を受けない条件の下に保持することができる。この方法を用いれば、例えば、水分率を一定に保った Ny 6 中での pAAB の拡散係数、ポリエチレン中の pAAB の拡散係数等、従来の溶液からの (フィルムや繊維中への) 拡散を利用する方法では測定が困難であるような拡散係数を求めることが可能である。

付記：本研究は昭和 61 年度、第 28 回染色化学討論会 (大阪) において発表した。

文 献

- 1) 例えば, "Diffusion in Polymers" (J. Crank, G. S. Park, Ed.), Academic Press, London (1968).
- 2) 例えば, J. H. Flynn; *Polymer*, **23**, 1325 (1982).
- 3) 伊藤泰輔, 勢田二郎, 浦川 宏, 藤田伸介; 繊維誌, **37**, T-103 (1981).
- 4) T. Ito, J. Seta, H. Urakawa, S. Fujita; *Sen-i Gakkaishi*, **37**, T-119 (1981).
- 5) 例えば, 「新染色加工講座, Vol. 3, 染色系の基礎化学」(飯島俊郎編), 共立出版, 東京 (1972).

- 6) I. Ito, S. Okajima, F. Shikata; *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 551 (1970).
 - 7) P. G. Shewmon; "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, New York, chap. 1 (1963).
 - 8) 成田 宏, 柴原 清, 町田誠之; 織学誌, **31**, T-128 (1975).
 - 9) J. Crank; "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, p. 12 (1956).
 - 10) C. Matano; *Japan. J. Phys.*, **8**, 109 (1932).
 - 11) R. J. Roe, H. E. Bair, C. Gieniewski; *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 843 (1974).
-