解説

高分子基質中の拡散に対する圧力の効果

Effect of Pressure on the Diffusion in Polymer Substrate

伊藤 泰輔^A 勢田 二郎^B 相沢 勝久^C

Taisuke Ito Jiro Seta Katsuhisa Aizawa

Pressure effect on the diffusion of rigid aromatic and flexible linear aliphatic molecules in polymers was described. The results were discussed on the basis of the activation volume for the diffusion, ΔV^* . ΔV^* was analysed in terms of the intrinsic molecular volume, the length of the chain, the degrees of swelling and crystallinity of the polymer and the solvation of the diffusant. The temperature dependence of ΔV^* , the pressure dependence of the activation energy for the diffusion and the pressure dependence of de Genne's scaling rule for the diffusion of chain molecule were also discussed.

1.はじめに

染色の分野では分散染料とよばれる一連の芳香族化合物および炭素数で68までの線状(鎖状)で一価から三価までの n -炭化水素カルボン酸エステルの高分子基質中の拡散に対する圧力の効果を、式(1)から得られる拡散の活性化体積 ΔV^* を通して解析した結果について述べる。

$$\Delta V^* = -RT(\partial \ln D / \partial P)_T \quad (1)$$

ここに D は拡散種の拡散係数、 P は圧力である。活性化体積の概念に対する批判がすでに本誌にも述べられており [1]、したがって本稿の内容も同様の批判を受けねばならない。しかしこの場合にも実験事実だけは純粋に保存される。高分子基質中の拡散に対する圧力の効果に関する研究は現在報告例に乏しく、筆者らの知見では、ポリジメチルシロキサン中のジクロロジフルオロメタンの拡散に関する Assink

の研究 [2] およびポリエチレン (PE) 中の鎖状分子の拡散に関する Tabor らの研究 [3] がある。このような状況から本稿ではなるべく多くの実験事実を提示し、これに ΔV^* を通して統一的、系統的な解釈を試みた。

2.実験方法

拡散係数 D は時間 t 経過後の基質中の拡散種の濃度と距離の関係を表す濃度分布(拡散プロファイル)から求めることができる。この場合、 D が濃度や距離に依存しない Fick 型拡散の場合には解析が容易になる。本稿での結果もすべてこのような Fick 型拡散を扱う。拡散プロファイルを実験的に求めるには、拡散後の基質から薄片試料を切り取って顕微分光法により求める直接法と、あらかじめ薄片試料(厚さ 10~30 μm 程度の薄い高分子フィルム)を積み重ねた試料を用い、拡散後、試料を元の薄片試料に解離して濃度測定を行い拡散プロファイルを再現する多層膜法とが

^A 〒606 京都市左京区松ヶ崎 京都工芸繊維大学工学部

Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606

^B 〒400 甲府市武田 山梨大学教育学部

Faculty of Education, Yamanashi University, Takeda, Kofu 400

^C 〒330 大宮市吉野町 (株) 信越ポリマー

Shinetsu Polymer, Co., Yoshinocho, Omiya 330

Table 1. List of the aromatic compounds (disperse dyes). V_w denotes the intrinsic molecular volume.

Diffusant (abbreviation)	Chemical Constitution (Molecular Weight)	mp (°C)		V_w (cm ³ /mol)
		obs.	lit.	
p-nitroaniline (pNA)	(138.1)	148	148	99.3
p-aminoazobenzene (pAAB)	(197.2)	123	125	158.6
4'-nitro-4-dimethyl- aminoazobenzene (4'N-4-DMAAB)	(270.3)	235	236	194.9
3'-nitro-4-dimethyl- aminoazobenzene (3'N-4-DMAAB)	(270.3)	164	164	194.9
4'-nitro-4-anilinoazobenzene (4'N-4ANAB)	(318.4)	162	162	228.3
4'-nitro-2-chloro-4-N,N'-di- hydroxyethyl-aminoazobenzene (4'N-2Cl-4NN'DHEAAB or DR 7)	(364.8)	192	191	234
1-aminoanthraquinone (1AA)	(223.2)	250	251	154.6
1-amino-4-hydroxy- anthraquinone (1A-4HA)	(239.2)	219	218	159.8
1,4-diaminoanthraquinone (1,4DAA)	(238.3)	267	271	163.7
1,5-diaminoanthraquinone (1,5-DAA)	(238.3)	> 300	—	163.7
1,4,5,8-tetraaminoanthraquinone (1,4,5,8TAA)	(268.3)	> 300	> 300	181.9

ある。後者には層間界面の影響が考えられるが、現在かなり豊富な実験例からはこのような影響は無視できる [4,5]。筆者らが主に用いたのは多層膜法 [6,7] である。このような拡散実験を高圧下に行う方法 [8] については本稿では省略するが、拡散セルを小型化すること [6] が必要である。またTaborらのように [3] 試料自体を直接にピストン-シリンダーにより圧縮する方法も溶融した試料に対しては許されるだろう。なお上記のいずれの方法においても、拡散プロファイルは高圧下の実験が終了した後に

大気圧下での濃度測定により得られた。

Table 1 および Table 2 に本研究に用いた拡散種を示す。ここで V_w とあるのは van der Waals 接触模型の体積より求めた分子体積 [9] を示し、以下に述べる内容と関係が深い。

3. 高分子基質中の染料拡散に対する圧力の効果

3.1 ΔV^* の結果および ΔV^* と V_w との関係

Fig. 1はポリエチレンテレフタレート(PET) に対す

Table 2. Molecular weight (MW), intrinsic molecular volume(V_w), and chemical structure for a series of linear and branched aliphatic esters.

C_N	Diffusant	MW	V_w (cm^3/mol)	Structure
C_{13}	Ethyl Caprate	200	136	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_3$
C_{17}	<i>n</i> -Butyl Laurate	256	178	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{-CO-O-(CH}_2)_3\text{CH}_3$
C_{21}	Capryl Caprate	313	219	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-CO-O-(CH}_2)_9\text{CH}_3$
C_{21}	Ethyl Stearate	313	219	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_3$
C_{23}	<i>n</i> -Butyl Stearate	341	239	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-CO-O-(CH}_2)_3\text{CH}_3$
C_{25}	Lauryl Laurate	369	260	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{-CO-O-(CH}_2)_{11}\text{CH}_3$
C_{31}	Lauryl Stearate	453	322	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-CO-O-(CH}_2)_{11}\text{CH}_3$
C_{37}	Stearyl Stearate	537	384	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-CO-O-(CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
C_{45}	Behenyl Behenate	649	466	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{-CO-O-(CH}_2)_{21}\text{CH}_3$
$C_{19}C_6H_5$	Phenyl Stearate	361	244	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-CO-O-C}_6\text{H}_5$
C_{58}	Octadecyl Octadecanoate	847	596	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-O-CO-(CH}_2)_{18}\text{-CO-O-(CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
C_{68}	Didocosyl Eicosanedioate	988	699	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{-O-CO-(CH}_2)_{20}\text{-CO-O-(CH}_2)_{21}\text{CH}_3$
$C_3(C_{13})_3$	Laurin	639	428	$\text{C}_3\text{H}_5\text{-O-CO-(CH}_2)_{10}\text{CH}_3)_3$
$C_3(C_{15})_3$	Myristin	723	490	$\text{C}_3\text{H}_5\text{-O-CO-(CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_3$
$C_3(C_{19})_3$	Stearin	891	613	$\text{C}_3\text{H}_5\text{-O-CO-(CH}_2)_{16}\text{CH}_3)_3$

Fig. 1. $\ln D$ (cm^2/min) vs. pressure (bar) relationship for the diffusion of aromatic compounds in poly(ethylene terephthalate) at 130 °C.

る芳香族系拡散種の130 °Cでの水溶液からの拡散(水溶液からまず高分子基質表面に平衡吸着し、この平衡吸着層から基質内部に拡散する)における圧力の効果を示す。このように $\ln D$ と P との間には測定した圧力範囲で負の勾配の直線の関係が成り立ち、式 (1) より圧力に依存しない正の ΔV^* が得られる。これを V_w に対して目盛ると Fig. 2 の結果が得られる。

Fig. 2. ΔV^* vs. V_w relationship for the diffusion of aromatic compounds in poly(ethylene terephthalate) at 130 °C.

ΔV^* は局所領域について遷移状態における拡散種の部分モル体積 (V^*) から原状態での部分モル体積 (V_R) を差し引いたものである [10]。

$$\Delta V^* = V^* - V_R \tag{2}$$

拡散に関する ΔV^* は基質中での拡散種のモーションに基づくもので [11]、必要条件として V_w に等しい Eyring の空孔が拡散種の直傍に生じた状態を遷移状態に想定することができ、この場合には $\Delta V^* = V_w$ が期待されるが、原状態には高分子の非結晶領域に固有の自由体積分率に基づく自由体積(空孔)が準

備されているから、局所領域についての ΔV^* に対する自由体積からの寄与を $V_{f,local}$ と置けば次の関係が成り立つ [8]。

$$\Delta V^* + V_{f,local} = V_w \tag{3}$$

Fig. 2 から、 ΔV^* は V_w の増加とともに増加し、拡散種をアゾ系とアントラキノン系とに分ければそれぞれにつき増加の挙動は直線的である。Fig. 2 の破線は $\Delta V^* = V_w$ を与えるから、破線と V^* との高さの差が式 (3) の $V_{f,local}$ に相当する。さらに V_w の同じ値で比較すると ΔV^* の値はアントラキノン系における方がアゾ系に比べて約 20% 大きい。これは、板状でアスペクト比がより 1 に近いアントラキノン系よりも棒状でやや可撓性のアゾ系拡散種の方が高分子鎖との充填においてスキ間(死体積)が少なくより効率的であるとして説明できる。すなわち V_w に充填を考慮した余分の死体積を加え、式(3)の右辺に充填効率係数 $\kappa (\geq 1)$ を乗じて κV_w と置き、 κ (アントラキ

Table 3. Degree of swelling, ΔV^* and its ratio to V_w for the diffusion of pNA, pAAB and Chrysophenine G (a dye) in polymers.

Polymer	Diffusant	V_w (cm^3/mol)	Degree of swelling in water (%)	ΔV^*	
				(cm^3/mol)	V_w at 100°C
PE	pAAB	158	--- (80°C)	68.2	0.42
PET	pNA	99	0.15 (100°C)	90.9	0.92
CTA	pAAB	158	2.5 (100°C)	28.8	0.18
Ny 6	pAAB	158	8.2 (80°C)	12.8	0.08
SCA	pAAB	158	7.5 (80°C)	20.9	0.13
CELL	DY12	406	98.8 (100°C)	18.4	0.05

CTA: cell. triacetate, SCA: second. cell. acetate
CELL: cellulose II (cellophane)
DY12: Chrysophenine G

Fig. 3. Effect of swelling on ΔV^* .

Fig. 4. Effect of water regain on ΔV^* .

Fig. 5. Effect of solvation on ΔV^* .

ノン系) $> \kappa$ (アゾ系) として説明される。

しかし以下では充填効率係数の考え方を特に必要としないので、複雑を避ける意味で $\kappa = 1$ に対応する式 (3) を用いて説明をつづけることにする。

3.2 ΔV^* に対する基質の膨潤の効果

基質の膨潤度の増加とともに $V_{f,local}$ が増加するから、式 (3) にしたがって ΔV^* は減少すると考えられる。Table 3 は種々の高分子に対する水溶液からの拡散における $\Delta V^*/V_w$ の結果を比較したものである。

PET からセルロースへかけて高分子の膨潤度が増加すると $\Delta V^*/V_w$ は著しく減少し、 H_2O 分子の大きな可塑化作用 [12] の効果が圧力効果においても $V_{f,local}$ の増加となつてやはり明確に現れる。Fig. 3 はブタノール(BuOH)/ H_2O 混合溶媒系におけるPETに対するp-ニトロアニリンの拡散により得られた結果であり、膨潤初期において $V_{f,local}$ 増加の効果が鋭敏である。BuOH 濃度 80% 以上で ΔV^* が膨潤初期の結果とつながらず、不連続に増える異常な結果については次項で述べる。

Fig. 4 はナイロン6に対するp-アミノアゾベンゼン(pAAB)の拡散において、基質の水分率の増加とともに ΔV^* が減少する結果を示す [13]。Fig. 3での膨潤初期の結果によく似た結論を与えるが、長時間にわたる拡散実験の間基質の水分率を一定に保つのに苦心を要した。

3.3 ΔV^* に対する拡散種の溶媒和の効果

Fig. 5 はアセテートフィルム中の pAAB の拡散について溶媒を水、ベンゼンおよび n の値が 3 から 7 までの直鎖アルコール ($C_n H_{2n+1}OH$) のごとく変えて行った実験結果である。図の結果から、膨潤度はベンゼンにおける方が水よりも 2 倍以上大きいのに、またアルコールについては膨潤度が n の値により変わらないのに、 ΔV^* はベンゼンにおける方が水よりも大きく、またアルコールの場合には ΔV^* が n の値とともに直線的に炭素数 1 の増加について約 $6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ の割合で増加している。これらの結果は前項からは説明できず、筆者らはこれは拡散種が強い溶媒和により分子体積が分子間結合による溶媒和分だけ増加したためであると考えている [8]。また前項で Fig. 3 における BuOH 濃度 80% 以上での ΔV^* の異常な結果も拡散種のBuOHによる溶媒和によるものと考えられる。

4. PE 中の直鎖一価炭化水素エステルの拡散に対する圧力の効果

ここで拡散種に直鎖一価炭化水素エステルを用いた理由は、本来は鎖状分子として鎖状飽和炭化水素を用いるべきを、IR 吸収からの濃度測定を目的としてエステル基をラベルした結果である。エステル基はこの場合鎖状分子の可撓性にはほとんど影響しない。高分子の濃厚溶液、融液(および固体 [14])における鎖状分子の自己または相互拡散は、de Gennes [15] によれば、いわゆる蛇行(reptation)の機構に

より進行する。このように共有結合鎖のからみ合っている系においては、鎖は互いに他を横切ることができないので、鎖の拡散は自己の長さに沿う方向にのみ許される。鎖は、この場合、鎖の皸の部分の貯め長さ(stored length) (SL) がちょうど蛇のように鎖に沿ってゆらぎ、鎖末端で放出される機構によって移動する [15]。したがって式 (3)における V_w の値としては、芳香族分子の拡散におけるように分子まるごとに対する値ではなくて上述のSLに対する値を当てはめなくてはならない。このような考えでは V_w は鎖長に依存しない。しかし拡散係数 D は de Gennes [15] の理論により鎖の分子量 M (ポリエチレンでは主鎖炭素数 N 、本稿で用いた拡散種では主鎖炭素数に主鎖エステル酸素を加えた数 N) の -2 乗に比例することになる。

$$D \propto M^{-2} \quad (4)$$

$$D \propto N^{-2} \quad (5)$$

式(4)または式(5)の実験的証明および高圧力下での鎖状分子の拡散に関する実験についてはCavendishグループの功績が大きい [3,16]。筆者らはTabor らとは独立に高圧力下での研究を始めたが [17]、発表と同時にTabor らの報告 [3] を知った。Tabor らの研究報告は現在上記の1報のみで、拡散種の鎖長も系統的ではなく、また報告中の $\ln D$ vs. P のプロットもばらついている。以下では筆者らの研究 [18] を中心に述べることにする。

4.1 ΔV^* の鎖長依存性

Fig. 6 は中密度PE中の線状一価飽和炭化水素エステルの拡散における 90°C での $\ln D$ vs. P の関係の一

Fig. 6. $\ln D$ (cm^2/min) vs. pressure (bar) relationship for the diffusion of linear aliphatic esters in medium density polyethylene at 90°C .

Fig. 7. ΔV^* vs. V_w relationship for the diffusion of linear aliphatic esters in medium density polyethylene at 90 °C.

部の結果を示す。このように両者の間には測定圧力範囲(2.5 kbar)で直線の関係が成り立ち、 ΔV^* はNの増加につれて増加する。芳香族系拡散種に対すると同様にNの代わりに V_w により議論するために ΔV^* と V_w の関係をまとめてFig. 7に示す。B図には線状(○、△、□印)以外に、分岐点1個の枝分かれ構造のエステル(Laurin, Myristin, Stearin) (●)およびpAAB (■)の結果も含めた。また△印はTaborらの150 °CでのPE融体における結果を示し、□印はphenyl stearateの結果である。このように鎖状分子の拡散においては芳香族系分子の場合(Fig. 3)と異なり ΔV^* の V_w に対する依存性は極めてゆるやかで C_{13} の40 cm³ mol⁻¹から C_{45} の77 cm³ mol⁻¹までメチレン基1個($V_w = 10.3$ cm³ mol⁻¹)の増加につき1.1 cm³の増加を示すに過ぎない。また $\Delta V^*/V_w$ の値は C_{13} の0.29から C_{45} の0.16であって V_w の1/3 ~ 1/6の体積で拡散が活性化されていることがわかる。これらの鎖状分子の結果は前述の de Gennes の蛇行拡散の機構に矛盾しない。 ΔV^* がSLを与えるとすればSLを構成する鎖の長さは ΔV^* をメチレン基の V_w で除して C_4 から C_7 の評価が得られるが、式(3)から $V_{f,local}$ の寄与を考慮しなくてはならないから上のSLの鎖長は $V_{f,local}$ の寄与分だけさらに長くなる。Taborらの融体中の ΔV^* の結果はほとんど鎖長に依存せず、また90 °C固体中での結果の約半分の数値で、これは融体中での $V_{f,local}$ が90 °Cの固体中に比べてより大きいことから考えて理解できる。またFig. 7の結果から分子末端のフェニル基または1個の枝分かれが ΔV^* に対して特別の効果を示していないことがわかる。剛直性のpAABの ΔV^* は鎖状エステルに比べて約65%高い結果を与

えている。以上のように Fig. 7 に示した ΔV^* の結果は蛇行拡散の機構から矛盾なく説明できる。

4.2 ΔV^* の温度依存性および拡散の活性化エネルギーの圧力依存性

Fig. 7 では 90 °C での筆者らの結果と150 °CでのTaborらの結果を比較したが、 C_{25} および C_{45} を用い、2.5 kbarまでの圧力および60 ~ 125 °Cまでの温度について130 °Cで1h熱処理した中密度PEに対する拡散で得られた ΔV^* の結果を述べる(実験温度より5 °C高い温度での熱処理は拡散実験中の基質構造の変化を防ぐ目的で行った)。ln D vs. P およびln D vs. T^{-1} の結果はいずれについてもきれいな直線関係のプロットが得られ [18]、これらは本稿では省略し、ここでは上で得られた ΔV^* の温度依存性および圧力依存性について述べる。

Fig. 8. ΔV^* vs. temperature relationships for C_{25} and C_{45} . MDPE-h denotes heat-treated MDPE.

Fig. 9. Pressure dependence of the activation energy E_D for the diffusion of C_{25} and C_{45} . The triangle symbol is referred to in the text.

まず Fig. 8 に ΔV^* の温度依存性を示す。図より ΔV^* は温度の上昇とともに減少する。この減少は温度上昇による自由体積分率の増加、— $V_{f,loc-al}$ の増加によよとして式(3)から説明できる。温度依存性は C_{45} の方が C_{25} よりも鋭敏で、両者の外挿の交点として 132 °C が得られ、これはちょうど用いた中密度 PE の実測融点に相当し、このように融点では C_{45} と C_{25} における ΔV^* の差が消え、これは Fig. 7 に示した Tabor らの結果とも一致する。なお ΔP は 120 °C での Tabor らの結果 (C_{45}) である。Fig. 7 でも見たように、90 °C 固体中での拡散では ΔV^* は鎖長の増加につれてゆるやかに増加するが、これは固体中拡散では SL とともに拡散種の V_w が ΔV^* の上に (V_w が大きいほど大きく) いくらか反映される結果と考えられる。次に Fig. 9 は拡散の活性化エネルギー E_D の圧力依存性を示す。このように E_D は圧力の増加とともに直線的に増加する。この結果は理解しやすい式(6) (E_D は圧力に抗して ΔV^* の膨張をする仕事分だけ圧力とともに増加する) から説明できそうであるが、定量的には式(6)からは Fig. 9 の直線の勾配をまったく説明でき

$$E_D = E_0 + P \Delta V^* \quad (6)$$

$$E_D = E_0 + P \Delta V^* [1 - (\partial \ln \Delta V^* / \partial \ln T)_P] \quad (7)$$

ない。これらの勾配は Moelwyn-Hughes が溶液反応の熱力学より提出している式(7) [19] を用いて比較的よく説明できる。式(7)右辺の ΔV^* に対する補正項を表す [] 内を求めるのに必要な $\ln \Delta V^*$ vs. $\ln T$ の図を Fig. 10 に、また Fig. 9 の直線の勾配および式(7)より求めた勾配の計算値を Table 4 に比較して示した。

4.3 ΔV^* の結晶度依存性

ΔV^* と高分子基質の微細構造との関係を論じる

Fig. 10. $\ln \Delta V^*$ vs. $\ln T$ relationships for C_{25} and C_{45} . Polynomial curve of the second order was fitted for C_{45} , where a dummy point at (5.75, 4.85) was added to avoid intense curvature near the maximum.

ことは興味ある課題である。筆者らは先にナイロン6の延伸てぐす中の pAAB の拡散に対して、延伸軸方向とこれに垂直方向とで D の値に関しては垂直方向の

Table 4 Comparison between the slopes in E_D vs. pressure relationship given in Fig. 9 and those calculated from Eq.(7).

Diffusant	$\partial E_D / \partial P$ (cm ³ /mol)	$\Delta V^* [1 - \partial \ln \Delta V^* / \partial \ln T]$ (cm ³ /mol)
C_{25}	197	216 (60 °C) ~ 179 (90 °C)
C_{45}	527	519 (80 °C) 576 (90 °C) 588 (100 °C) 583 (110 °C) 450 (125 °C)

方が延伸軸方向に比べて最大で 2.7 倍 (延伸倍率 3.4 倍) 大きく、顕著な異性が認められるのに、 ΔV^* は両方向でほとんど差がなく、また延伸倍率の影響も受けないことを見出した [20]。本項では微細構造の因子として結晶度に着目し、PE 試料 (フィルム) として低密度試料 (体積結晶度 $x_v = 0.43$)、中密度試料 ($x_v = 0.68$)、中密度試料を熱処理した試料 ($x_v = 0.70$) および高密度試料 ($x_v = 0.71$) を用い、拡散種 C_{25} および C_{45} についての 90 °C で得られた ΔV^* の結果を Fig. 11 に示す。このように ΔV^* は基質の結晶度の影響を強く受け、結晶度の増加とともにたとえば低密度試料の 50.1 cm³ mol⁻¹ から高密度試料の 93.9 cm³ mol⁻¹ へと著しく上昇する。この結果は熱処

Fig. 11. Effect of volumetric crystallinity x_v of polyethylene on ΔV^* .

理によるガラス転移温度の上昇 [21] に伴う $V_{f,local}$ の減少によるとして式(3)から説明できる。

5. de Gennes の拡散則と圧力との関係

ΔV^* の内容からはずれるが、最後に de Gennes の拡散則に対する圧力の効果について述べる。de Gennes は蛇行理論から式(4) または式(5)で表される拡散則を提案し、この提案は前述のように Cavenish グループの Klein らによって実験的に証明された [16]。

筆者らの行った実験結果からは上の式に現れる M^2 または N^2 という指数関係が圧力の影響を受けるかどうかについて検討を加えることができる。まず大気圧下では Fig. 12 に示すように線状(鎖状)の拡散種について式(5)が実験誤差内でよく成立し、これは Klein らの得た結果と同じである。しかし高圧力下では Fig. 13 のように、式(5)における N のべき指数(これを B_2 と置く)の絶対値は圧力の増加とともに増加する。Fig. 13 の挙動は P の単位を bar (= 0.1 MPa) として式(8)により表すことができる。

$$B_2 = -2.10 - 0.000942 P \quad (8)$$

このように大気圧下で成立する式(5)における N のべき指数-2は2.5 kbarの圧力下では-4.44となり D の N -依存性がより鋭敏になる。ここに得られた de Gennes の拡散則における分子量または炭素数に対する指数の圧力依存性の理由については筆者らには不明であり、理論を待たなければならない。

Fig. 12. Relationship between $\ln D_0$ and $\ln N$ at the atmospheric pressure for the diffusion of linear aliphatic esters in bulk medium density polyethylene at 90 °C. Three triangle symbols denote glycerides.

Fig. 13. Plot of $\ln D$ vs. $\ln N$ under constant pressures for linear esters C_N with $N \leq 45$ (without phenyl stearate).

Antonietti ら [22] はポリスチレン中の自己拡散における上述の指数の温度依存性をしらべ、208 °C における -2.02 が 150 °C 付近において -2.45 に変化する結果を得ている。この場合も理論的説明はまだであるが、圧力増加も温度低下もどちらも系のガラス転移温度を低める方向である点が共通している。

6. おわりに

以上に紹介した筆者らの研究により、 ΔV^* が拡散種の占有体積 V_w 、その形体および基質の可塑性の状態により鋭敏に影響される量であることが明らかになった。たとえば Fig. 2 に見られるような効果は、 ΔV^* が V_w に対してわずかに 13~19% にすぎないような H_2O による膨潤効果の大きいナイロン6 中での芳香族系拡散種の拡散の場合にも、拡散種の V_w や形の効果が膨潤の効果に隠されることなく明瞭に現れる [8]。しかし以上に得られた実験結果に定量的な説明を加える場合、式(3)における $V_{f,local}$ に対する理論的または実験的評価が困難であったために、定量的な説明においてはなはだ詰めのあまいものになってしまった。 $V_{f,local}$ の存在のために研究の面白味がかなり影響されたと考えている。高分子基質におけるガラス転移や自由体積の問題は一般に取扱いのむずかしい分野である。冒頭に述べた ΔV^* に対する批判と考えあわせて、筆者らとしては本稿に紹介した種々の興味深い実験事実が将来の課題の中に生かされれば幸いである。

参考文献

- [1] 浅野 努：高圧力の科学と技術, **2**, 125-131 (1993), “遅い熱異性化反応における溶媒粘度効果.”
- [2] R.A.Assink: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 227-237 (1977), “The Concentration and Pressure Dependence of the Diffusion of Dichloro-difluoromethane in Poly(dimethyl siloxane).”
- [3] A.R.Rennie, F.R.S. Tabor: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A383**, 1-14 (1982), “Diffusion in molten polymers: the influence of hydrostatic pressure.”
- [4] T. Shibusawa, T. Iijima: *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1553-1561 (1970), “The Diffusion of Nonion-ic Penetrants in Polyamide.”
- [5] R.H. Peters: *Textile Chemistry, Vol. III, The Physical Chemistry of Dyeing*, Elsevier Scientific, 1975, Chap. 6.
- [6] 伊藤泰輔, 勢田二郎, 浦川 宏, 藤田伸介: 繊維学誌, **37**, T-103-T-107 (1981), “多層膜法小型拡散セルの試作”
- [7] 浦川 宏, 弘光清人, 勢田二郎, 伊藤泰輔: 繊維学誌, **44**, 243-249 (1988), “薄膜拡散源を用いる多層膜法による拡散係数の測定”
- [8] T. Ito, J. Seta, H. Urakawa: *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 557-573 (1987), “Effects of pressure and solvent on the diffusion of aromatic compounds through polymers.”
- [9] 伊藤泰輔, 勢田二郎: 繊維学誌, **42**, T-169-T-176 (1986), “芳香族分子の占有体積について.”
- [10] S.D. Hamann: *High Pressure Physics and Chemistry*, Academic Press, 1963, chaps. 7, 8.
- [11] R.C. Koeller, H.G. Drickamer: *J. Chem. Phys.*, **21**, 267-273 (1953), “The Effect of Pressure on Self-Diffusion in Carbon Disulfide.”
- [12] G.J. Kettle: *Polymer*, **18**, 742-743 (1977), “Variation of the glass transition temperature of nylon-6 with changing water content.”
- [13] T. Ito, I. Takizawa, H. Urakawa: *Mem. Fac. Eng. Design, Kyoto Inst. Technol.*, **41**, 16-29 (1994), “Effect of Water in Polymer Substrate on the Diffusion of Dye.”
- [14] J. Klein: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2057-2064 (1977), “Diffusion of Long Molecules through Solid Polyethylene.”
- [15] P.G. de Gennes: *J. Chem. Phys.*, **55**, 572-579 (1971), “Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles.”
- [16] J. Klein, B.J. Briscoe: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A365**, 53-73 (1979), “The diffusion of long-chain
- [17] 相沢勝久, 勢田二郎, 伊藤泰輔: *Polym. Prepr. Jpn.*, **33**, 2447-2450 (1984), “ポリエチレンにおけるラウリルステアレートの拡散に対する圧力の効果”
- [18] T. Ito, K. Aizawa, J. Seta: *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 1224-1240 (1991), “Diffusion of linear aliphatic esters in polyethylene as a function of chain length of the esters, pressure and temperature.”
- [19] E.A. Moelwyn-Hughes: *The Kinetics of Reactions in Solution*, Clarendon Press, Oxford, 1947, Chap. 11.
- [20] 勢田二郎, 北口 保, 伊藤泰輔: 繊維学誌, **39**, T-51-T-57 (1983), “ナイロン6 繊維中の染料拡散における拡散係数および拡散の活性化体積の異方性.”
- [21] J.D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1970.
- [22] M. Antonietti, J. Coutandin, H. Sillescu: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, 525-528 (1984), “Chain length and temperature dependence of 2 self-diffusion coefficients in polystyrene.”

[1993年12月24日受理]