

一般論文

ポリアクリロニトリル共重合体フィルムの 有機溶媒中における膨潤挙動^{†1}

後藤昭彦* 高橋誠恵**
桑原信弘* 窪田健二*

Swelling Behaviour for Polyacrylonitrile Copolymer Films in Organic Solvents

Akihiko GOTŌ*, Makoto TAKAHASHI**,
Nobuhiro KUWAHARA*, Kenji KUBOTA*

Polyacrylonitrile (PAN) - polymethyl acrylate (PMA) copolymer film was swollen not only in solvents with high dipole moment but also in solvents with moderate dipole moment, whereas PAN homopolymer film was swollen to a lower extent. PAN copolymer was swollen in a solvent with intermediate dipole moment increased in surface roughness and became frosty by an increase with the degree of haze from 16 to 30%. This frosty phenomenon could be caused by the large local fluctuations in the index of refraction. Swelling temperature dependence of PAN copolymer was interpreted in terms of a solvent molecular volume and interaction parameters associated with solubility parameter, hydrogen bond, and dipole moment.

Keywords : Polyacrylonitrile, Swelling process, Solubility parameter, Dipole moment, Hydrogen bond, Molecular volume, Diffusion coefficient

ポリアクリロニトリル共重合体フィルムは、ホモポリマーに対しては膨潤をおこさないような中間的な極性の溶媒によっても膨潤をおこす。この膨潤には、樹脂内部での不均一性を示す屈折率のゆらぎによる光を強く散乱させる白濁現象がともなっている。それはアクリロニトリル以外の共重合体組成物の膨潤に原因するとみられる。このような膨潤の特徴は、溶媒の溶解性パラメーター、水素結合性、双極子モーメントの要素を持つ相互作用パラメーター及び溶媒の分子容に依存して、膨潤の温度依存性が変化する。

キーワード : ポリアクリロニトリル、膨潤過程、溶解性パラメーター、双極子モーメント、水素結合、分子容、拡散係数

* 群馬大学工学部 (〒376 群馬県桐生市天神町1-5-1) : Department of Biological and Chemical Engineering, Faculty of Technology, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma, 376 **タマポリ (株) 加工研究所 (〒370-05 群馬県邑楽郡千代田町新福寺249-2) : Technical Processing Research Institute, Tamapoly Co. Ltd., 249-2, Shinpukuji, Chiyoda-cho, Oura-gun, Gunma, 370-05

^{†1}本報を「ポリアクリロニトリル共重合体フィルムの膨潤性に関する研究 第1報」とする。

1. 緒言

ニトリル基を多く含むポリアクリロニトリル共重合体フィルムはガスバリア性と耐薬品性を特徴としている。ゆえに、包装市場に於いて多くの応用例が探査された^{1) 2)}。当初は、工業用・家庭用化学薬品、殺虫剤や除草剤といった農業薬品、インキとかニス等の包装材料として開発が進められた。その様な中において、近年の環境保全や資源保護に関する問題、特に廃棄物に関して塗料業界、接着剤業界など溶剤系を主とした業界に於ける廃棄物問題から、ポリアクリロニトリルは注目すべき材料と考えられる。なぜならば一般家庭向けの塗料、接着剤に関しては規制が年々厳しくなっていて、水系、無溶剤化へと転換が進められ、保管・貯蔵用の包装材もプラスチック化が進み、一般家庭廃棄物として処理が可能となってきている。それに反し印刷・建築業向けと言った業務用の塗料・接着剤に関しては、使用者の管理の元で廃棄することが義務付けられた管理体制があること、性能、コスト、機械適性、後処理工程の適性等の全ての面に十分な素材が得られていないと言う理由から水系、無溶剤化は進んでいないのが現状であ

り、保管・貯蔵の材料としては、安全性の高い金属缶が主流を締めている。しかし、実際には使用済み残渣の付着した金属缶の廃棄には多くの問題³⁾を抱えていて、焼却廃棄が可能な包装材料であるプラスチック転換化が望まれている。

これらの包装材料のプラスチック転換化には溶剤による溶解、浸透、膨潤、クレージングと言った問題が立ちはだかっており実際には困難を要している。これらの問題を解決する為の対象物質として一般的な溶剤に対して比較的安定な材料のポリアクリロニトリルが上げられる。ホモのポリアクリロニトリルは一部の極性の高い特殊な溶剤に対してのみ溶解することが報告されている⁴⁾。しかしながら、ホモのポリアクリロニトリルの耐薬品性は極めて良いが、包装材料として使用するには、機械特性が脆い、溶融成型性に乏しいなど実用化するには問題の多い材料である。そのため実用的樹脂として供給されるのはメチルアクリレート等の弾性体と共重合される。しかしながらポリアクリロニトリル共重合体は含まれる弾性体の影響によりある種の溶剤に対し特異な膨潤挙動を起し、ホモポリマーに備っていた耐薬品性を損なう (Table 1

Table 1 Change of physical properties by the swelling effect

| Status | Sample | | | | | | |
|-----------------------|---------------|-------------------|---------|--------|-------------|-------------------|---------|
| | PAN copolymer | | | Volume | Homopolymer | | |
| | Haze | Young's Modulus | Density | | Haze | Young's Modulus | Density |
| % | MPa | g/cm ³ | % | % | MPa | g/cm ³ | |
| (1) Initial | 16 | 2900 | 1.17 | 100 | 4 | 2800 | 1.15 |
| (2) Swelling by Me OH | 30 | 900 | — | 135 | 4 | 2900 | — |
| (3) Dryness after (2) | 52 | 2900 | 1.13 | 103 | 4 | 2800 | 1.15 |

Haze was measured by ASTM-D1003 and Young's modulus by ASTM-D882

参照)。この特異な膨潤挙動についてはLund⁶⁾により、現象が報告されたが、薬品(溶剤)の特性とポリマーの特性との関係は明らかにされなかった。本報では、溶剤の特性値とポリアクリロニトリルフィルムの膨潤性の関係を報告する。

2. 実験

2.1 試料調整

ポリアクリロニトリル(PAN)共重合体樹脂は、三井東圧化学(株)より提供を受けた(BAREX)。共重合体の組成はアクリロニトリル70wt%、メチルアクリレート25wt%、ブタジエン5wt%である。その合成方法は、2段階のエマルジョン重合であり、1段階目にアクリロニトリルとブタジエンを共重合させ、2段階目で得られた樹脂を核にアクリロニトリルとメチルアクリレートをグラフト共重合させる⁶⁾。樹脂のメルトフローインデックス(MFI)は、3.3g/10minである(200°C, ASTM-D1238)。フィルムにはインフレーション法により厚み30 μ m及び50 μ mに成型した。

PANホモポリマーは、安定剤を取り除いたアクリロニトリルと開始剤に過硫酸アンモニウムと硫酸ナトリウムを使用し、水溶液中35°Cで重合した。得られたPANの粘度平均分子量(Mv)は、約121,000である。フィルムは10%のジメチルホルムアミド(DMF)溶液から、溶媒キャスト法により作成した。

ポリメチルアクリレート(PMA)ホモポリマーは、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリルを開始剤にしてメチルアクリレートをベンゼン中60°Cで溶液重合した。その後、反応混

合物を凍結乾燥した。PMAの粘度平均分子量(Mv)は、約109,000である。PMAフィルムは、粉体ポリマーを80°C、圧力200kg/cm²でプレスして得た。

2.2 膨潤実験

3種類のポリマー(PAN共重合体、PANホモポリマー、PMA)について、各種溶媒により10から70°Cの範囲で、溶解・膨潤実験を行った。膨潤実験においては、ポリマーを溶媒中に24時間以上浸漬し、少なくとも1ヶ月経過して変化のないとき、膨潤しない溶媒と判定した。それぞれのフィルムに対する溶解性の違いにより、実験を行った溶媒について3種類に分類することが出来た。まず、PANのホモポリマーと共重合体の両方を溶解または膨潤させる極性の高い溶媒をAタイプとする。PANホモポリマーはまったく変化しないが、共重合体は膨潤してフィルムを白濁させる中間的な極性の溶媒⁷⁾をBタイプと分類する。PANのホモポリマーと共重合体共に影響を受けない溶媒をCタイプとした。PMA樹脂は、40°Cより高い温度でしか膨潤しないアルコールと四塩化炭素を除いて25°Cでほとんどの溶媒に溶解した。

2.3 曇度(Haze)

フィルムのヘーズ値を、自動デジタルヘーズメーター(NDH-20D、日本電色(株)製)を使用しASTM-D1003に従い測定した。

2.4 電子顕微鏡

フィルムのモルホロジーを走査型電子顕微鏡(SEM)、JST-T20を使用して観察した。

3. 結果と考察

3.1 膨潤性による有機溶剤の分類

PAN共重合体フィルムの特徴は、例えば35℃以上でメチルアルコールに浸すと白濁して、柔軟になるが、低温に於いては観測されない。またPANホモポリマーの場合はその様な変化はまったく観察されない。白濁現象がおこるといことは、樹脂内部に可視光線を散乱させる大きさの屈折率の「ゆらぎ」が生じている事を意味しており、ホモポリマーにはこの現象が観察されないので、共重合体の成分(MA)に起因した局所的な膨潤がおこっていると推察できる。(MAは問題にしている溶媒に対して全て溶解あるいは膨潤をおこす。)このことは、Fig. 1のフィルム表面の電子顕微鏡写真より、膨潤後は不均一さが増して、平滑性を失っている事から確認さ

れる。フィルムのこのような挙動を元にして溶媒をA、B、Cの3種類に分類して、Table 2とTable 3に掲載した。

一般的にポリマーの溶解性(膨潤性)を取り扱う場合、溶解性パラメーター(δ)を使用する。しかしながら、このパラメーターのみでの適用は、非極性ポリマーに関しては良い一致をみるが、ポリアクリロニトリルのような極性の高いポリマーに関しては、必ずしも一致しない。そこでCrowleyら⁹⁾により議論されたように、溶解性パラメーター(δ)以外に、水素結合性(γ)、双極子モーメント(μ)のパラメーターを導入して、3つのパラメーターにより、ポリマーの溶解性を取り扱う(Table 3)。Rigbi⁹⁾は、膨潤剤に関して同じ手法で解析を行った。

この方法を元に、 δ と μ のパラメーターを軸にしたPANの溶解性のマップをFig. 2に、

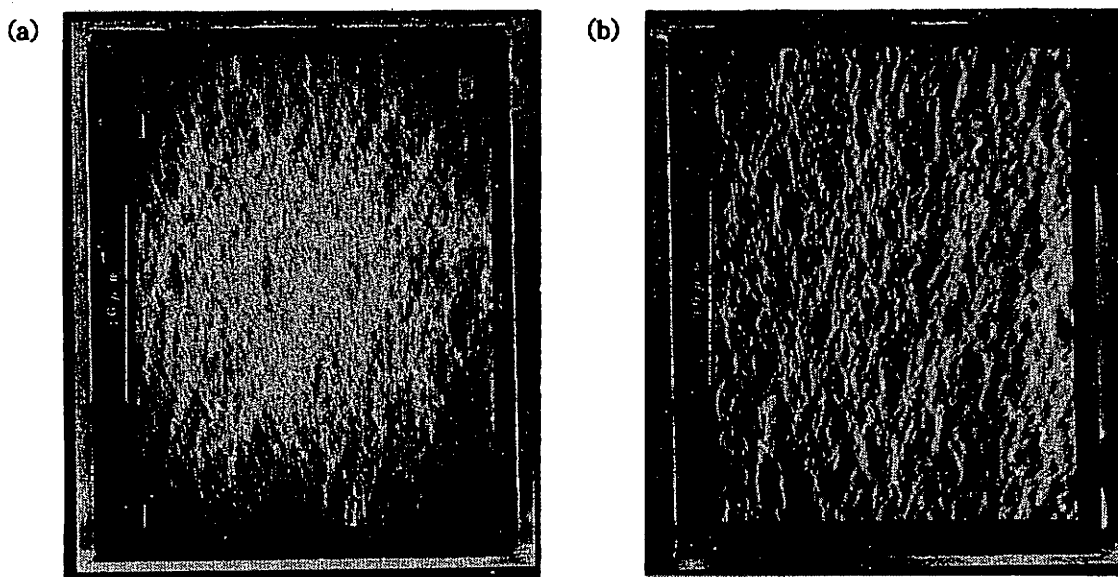


Fig. 1 Electron micrographs of PAN copolymer film
 (a) Surface of original film
 (b) Film surface swollen by methyl alcohol

Table 2 Classification of solvents by swelling characteristics for PAN polymer

| Category | Effect of swelling | | | Typical solvents |
|----------|--------------------|-----------------|--------|---|
| | PAN copolymer | PAN homopolymer | PMA | |
| A | D or S | D or S | D | DMSO, DMF, Nitrobenzene |
| B | P and F | Non-effect | D or S | Acetone, Methyl alcohol, Methyl acetate |
| C | Non-effect | Non-effect | D | Benzene, Toluene |

D : Dissolve, S : Swelling (transparency), P : Pliability, F : Frosty

または δ と γ を軸にした PAN の溶解性のマップを Fig. 3 に表した。ここで Table 3 に示した 3 つのパラメーターの内 γ の値は、Gordy^{10) 11) 12)} による IR スペクトルを使った水素結合強度に応じたベンゼンからの波長シフトにより表される値である。Figs. 2, 3 中の実線と破線は、PAN ホモポリマーを溶かした場合における溶解性の境界と膨潤性の境界をそれぞれが表している。ただし Fig. 3 中の破線で表した膨潤性の境界は、双極子モー

メント μ の影響を強く受けて、 μ が大きいと広がる傾向があるため、あいまいな境界線となっている。境界線の計算の方法は Crowley ら⁹⁾ が行った方法に従い、各種の良溶媒-貧溶媒混合系の組成比率を変化させて、境界条件に達する混合比率を求めて算出した。

例えば、DMF の様な良溶媒の PAN ホモポリマー溶液に、エチルアルコールの様な貧溶媒を、ポリマーが溶解限界に達するまで滴定することで境界点を確認でき、混合率を得

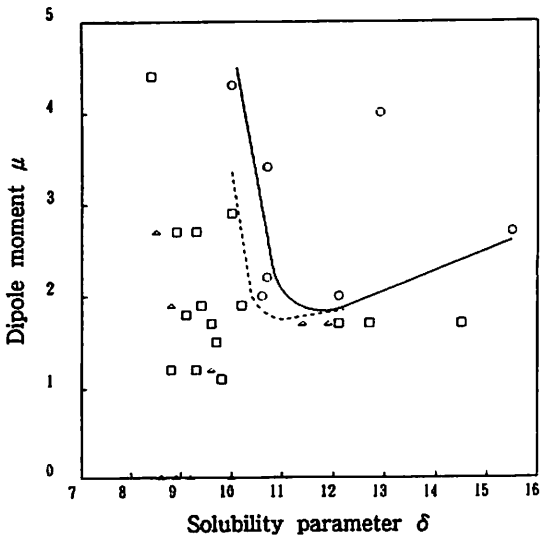


Fig. 2 Solubility of PAN polymer as functions of δ and μ
Symbols O, \square , and Δ denote A, B, and C type solvents, respectively

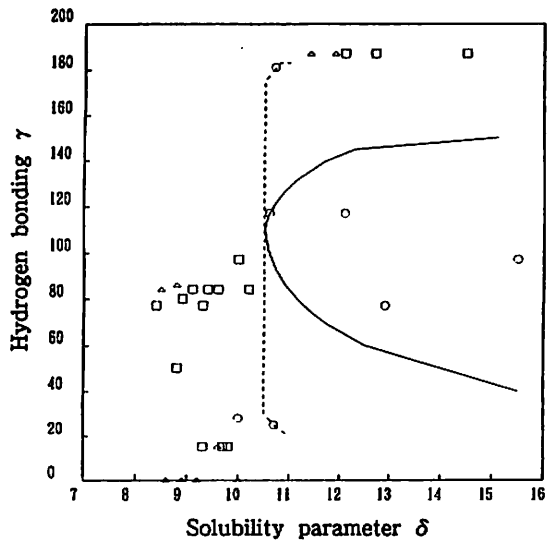


Fig. 3 Solubility of PAN polymer as functions of δ and γ
Symbols O, \square , and Δ denote A, B, and C type solvents, respectively

Table 3 Solubility of three kinds of polymers for several organic solvents

| Category | Solvent | Solubility | | | Quoted data ^{a)} | | |
|----------|----------------------|------------|-------------|-----|--|-------------------------------------|--------------------------|
| | | PAN | PAN | PMA | Solubility hydrogen dipole | | |
| | | Copolymer | Homopolymer | | Parameter δ $\sqrt{\text{cal}/\text{cm}^3}$ | Bonding γ $\Delta \nu$ | Moment μ Debye |
| A | Dimethyl sulfoxide | D | D | D | 12.9 | 77 | 4.0 |
| A | Dimethyl formamide | D | D | D | 12.1 | 117 | 2.0 |
| A | Diethyl formamide | S | S | D | 10.6 | 117 | 2.0 |
| A | Pyridine | S | S | D | 10.7 | 181 | 2.2 |
| A | Nitromethane | D | S | D | 10.7 | 25 | 3.4 |
| A | Nitrobenzene | S | S | D | 10.0 | 28 | 4.3 |
| B | Benzonitrile | S | N | D | 8.4 | 77 | 4.4 |
| B | Methyl alcohol | P & F (40) | N | S | 14.5 | 187 | 1.7 |
| B/C | Ethyl alcohol | P & F (70) | N | S | 12.7 | 187 | 1.7 |
| B/C | Benzyl alcohol | P & F (70) | N | S | 12.1 | 187 | 1.7 |
| C | Propyl alcohol | N | N | S | 11.9 | 187 | 1.7 |
| C | n-Butyl alcohol | N | N | S | 11.4 | 187 | 1.7 |
| A | Butyrolactone | D | D | D | 15.5 | 97 | 2.7 |
| B | Acetone | P & F (20) | N | D | 10.0 | 97 | 2.9 |
| B | Methyl ethyl ketone | P & F (40) | N | D | 9.3 | 77 | 2.7 |
| B/C | Methyl propyl ketone | P & F (50) | N | D | 8.9 | 80 | 2.7 |
| B/C | Methyl butyl ketone | P & F (70) | N | D | 8.5 | 84 | 2.7 |
| B | Methyl formate | P & F (10) | N | D | 10.2 | 84 | 1.9 |
| B | Methyl acetate | P & F (40) | N | D | 9.6 | 84 | 1.7 |
| B | Ethyl formate | P & F (40) | N | D | 9.4 | 84 | 1.9 |
| B/C | Ethyl acetate | P & F (60) | N | D | 9.1 | 84 | 1.8 |
| B/C | Diethyl carbonate | P & F (70) | N | D | 8.8 | 50 | 1.2 |
| B/C | Propyl acetate | P & F (70) | N | D | 8.8 | 86 | 1.9 |
| B | Ethylene dichloride | P & F (30) | N | D | 9.8 | 15 | 1.1 |
| B | Methylene dichloride | P & F (40) | N | D | 9.7 | 15 | 1.5 |
| B | Chloroform | P & F (40) | N | D | 9.3 | 15 | 1.2 |
| C | Trichloroethane | N | N | D | 9.6 | 15 | 1.2 |
| C | Carbon tetrachloride | N | N | S | 8.6 | 0 | 0 |
| C | Carbon disulfide | N | N | | 10.0 | 0 | 0 |
| C | Benzene | N | N | D | 9.2 | 0 | 0 |
| C | Toluene | N | N | D | 8.9 | 0 | 0 |

D : Dissolve ; S : Swelling and transparency ; P & F : Pliability and frosty ; N : No effect
Number in parentheses shows the lowest temperature treated

る。そしてマップ上でDMFとエチルアルコールの位置を直線で結び、混合率に応じた位置にプロットして境界点を得る。膨潤境界は、膨潤状態からさらに、貧溶媒を加えて、樹脂の状態変化より確認した。Figs. 2, 3の結果よりPANホモポリマーの様な高い極性を持つポリマーは、極性の高い溶媒(Aタイプ)により良く溶ける事を表している。B、Cタイプの溶媒は、マップ上のPANホモポリマーの不溶領域に混在して配置している。Table 3に示した溶解性の結果を比較すると、アルコール、ケトン、エステル等の同族の溶媒については、PAN共重合体は炭素数の多い溶媒ほど膨潤し難い傾向を示している。このことが、 δ と γ の近い溶媒でもBタイプの溶媒とCタイプの溶媒がFigs. 2, 3中の膨潤境界域に沿って混在する理由である。従って溶媒の分子量は議論している系の膨潤にとって重要な因子である。

Flory-Hugging理論の見解を使ってA、B、Cそれぞれのタイプの違いに付いて考えてみる。Flory-Huggingの平均場理論より混合の自由エネルギー(F)は次式に従う。

$$\left(\frac{F}{T}\right)_{\text{site}} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{(1-\phi)}{M} \ln (1-\phi) + \chi \phi (1-\phi) \quad (1)$$

ここでNはポリマーの鎖あたりのモノマー数、Mは溶媒のモノマー数で、 ϕ はNモノマーの体積分率、Tは絶対温度、 χ はFloryの相互作用パラメーターである。M=1の時、式(1)は簡素化される。

$$\left(\frac{F}{T}\right)_{\text{site}} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1}{2} \phi^2 (1-2\chi) \quad (2)$$

そして、 χ と δ (溶解性パラメーター)の関係は次の式の通りである。

$$\chi = \chi_s + \left(\frac{V}{RT}\right) (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (3)$$

ここでVは分子容、 χ_s は双極子モーメントあるいは水素結合に帰属する混合のエントロピーの補正項である。PANの δ_A は、約13と算定される(単位 $\sqrt{\text{cal}/\text{cm}^3}$)。式(2)と(3)から、たとえPANと同じ溶媒の δ 値が近いとしても、それらの間の双極子モーメントあるいは水素結合性の差が大きいほど χ_s とFが大きくなり、Table 3とFigs. 2, 3に示した様にPANの溶解性は小さくなり、Figs. 2, 3の境界線が現れる。

膨潤の駆動力は、膨潤圧すなわち浸透圧(II)である。IIは、化学ポテンシャルの差($\Delta\mu$)により次式で得られる。

$$\begin{aligned} a^3 \Pi &= -\Delta\mu = -\frac{\partial (F_{\text{site}}/\phi)}{\partial (1/\phi)} \\ &= \phi^2 \frac{\partial}{\partial \phi} (F_{\text{site}}/\phi) \end{aligned} \quad (4)$$

a^3 は単位格子あたりの体積である。式(1)を微分して式(4)に代入するとIIは次の様に表わされる。

$$a^3 \frac{\Pi}{T} = \frac{\phi}{N} + \frac{1}{M} \left(\ln \frac{1}{(1-\phi)} - \phi \right) - \chi \phi^2 \quad (5)$$

議論している膜の系では、溶媒はポリマーに対して貧溶媒であるので $\chi \gg 1/2$ で、ポリマーはわずかししか膨潤していないので $\phi \sim 1$ であり、Nは少なくとも1000以上の大きさを持つので式(5)は、次式で概算される。

$$a^3 \frac{\Pi}{T} \simeq -\frac{1}{M} (\ln (1-\phi) + 1) - \chi \quad (6)$$

式(6)は、溶媒分子の大きさが大きくなるほど、 Π (膨潤圧)は小さくなることを現している。しかしながら、貧溶媒中の Π を直接観察する事は難しいので、化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ (すなわち $-a^3\Pi$)より起こるポリマー中の溶媒の流れを観察して次の関係にある拡散係数(D)を得て式(6)の関係を確認する。実験的拡散係数は、Arrhenius型の温度依存性を示す。

$$D = D_0 \exp(-E/T) \quad (7)$$

Eは活性化エネルギーである。ここで拡散を溶媒分子の格子間の拡散ジャンプとして、1次元運動として捕えると、拡散ジャンプの平均距離を λ (格子間ジャンプであればa)とすると拡散係数(D)は次式となる。

$$D = \lambda^2 \exp(-\Delta\mu/T) \quad (8)$$

さらに、 $-\Delta\mu = a^3\Pi$ と式(6)の関係から次のようになる。

$$D = \lambda^2 \exp\left(\frac{1}{M}(\ln c_0 + 1) + \chi\right) \quad (9)$$

c_0 は溶媒の濃度で $1-\phi$ と置き換えた。溶媒のモノマー数を実験的値の分子容Vに置き換えて、 $1/V$ と拡散の初期濃度 c_0 を一定にして測定した種々の溶媒の拡散係数との関係をFig. 4に示した。ここでシンボル●、▲、■はエステル化合物を表しており、また膨潤性も同時に評価するために、明確な数値化ができないが白濁を示す最低温度(Tf)に応じて、 $Tf < 30$ をシンボル○または●、 $30 < Tf < 55$ を△または▲、 $Tf > 55$ を□または■にして表示した。この結果から拡散係数は同じ官能基を持つ溶媒の鎖の長さが長いほど小さくな

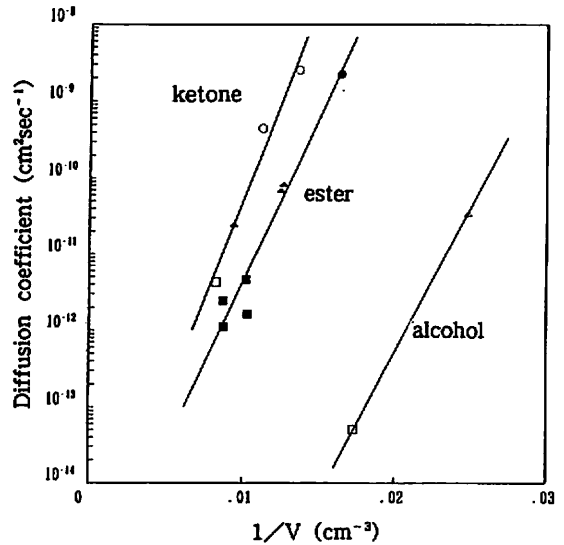


Fig. 4 Diffusion coefficient as a function of $1/V$. Filled symbols denote ester. Symbols of circle, triangle and square denote swelling degrees of $Tf < 30$, $30 < Tf < 55$, and $Tf > 55$, respectively

り、官能基の違い、つまり χ の差に応じて直線はシフトしている。また、膨潤性は、 $Tf < 30$ のとき $D > 10^{-10}$ 、 $30 < Tf < 55$ のとき $10^{-10} > D > 10^{-11}$ 、 $Tf > 55$ のとき $D < 10^{-11}$ と拡散係数に対応している事を示している。

この概念は他の方法によっても支持されていて^{13) 14)}、同じ様な観察が、Shimodaら¹⁵⁾によって実験されたポリエチレンと炭化水素の系において適用できる。Okunoら¹⁶⁾は、また膜分離の技術に於いて、全ての2成分アルコールの小さいサイズのアルコールが混合物ポリ塩化ビニル膜に優先的に浸透する事を報告した。彼等の得られた透過係数と膨潤度を $1/V$ に対してプロットを取り直すと直線関係が得られることから、他の系での式(9)の妥当性を示している。

4. 結 論

ポリアクリロニトリル共重合体の各種溶媒による特殊な膨潤現象は、3つのパラメーター δ 、 γ 、 μ で表されるポリマー～溶媒間の相互作用パラメーター χ の大きさに依存し、また拡散係数で間接的に求められる膨潤圧は、溶媒の $1/V$ に比例する事が予測された。

<引用文献>

- 1) H. C. Park and C. R. Ashcraft, *J. Plast. Film Sheeting*, **1**, 95 (1985)
- 2) S. Woods, *Can. Packag.*, **39**, 48 (1986)
- 3) 石田修, *コンバーテック*, **5**, 23 (1993)
- 4) J. Brndrup and E. H. Immergut, editors. "Polymer Handbook", Wiley, third edition (1989)
- 5) P. R. Lund, *Tappi Proc. Polym. Laminations. coat., conf.*, 1990, 33 (1990)
- 6) T. A. Solak and J. T. Duke, *U. S. Pats*, 3,426,102
- 7) B. Qian, Z. Wu, P. Yung., and J. Qin, *Int. Polym. Process*, **1**, 123 (1987)
- 8) J. D. Crowley, G. S. Teagure. JR, and J. W. Lowe. JR, *J. Paint Techq.*, **38**, 269 (1966)
- 9) Z. Rigbi, *Polymer*, **19**, 1229 (1978)
- 10) W. Gordy, *J. Chem. Physics*, **7**, 93 (1939)
- 11) W. Gordy, *J. Chem. Physics*, **8**, 170 (1940)
- 12) W. Gordy, *J. Chem. Physics*, **9**, 204 (1941)
- 13) T. P. Gall, R. C. Lasky, and E. J. Kramer, *Polymer*, **31**, 1491 (1990)
- 14) S. R. Lusting and N. A. Peppas, *J. Appl. Polym.*, **36**, 735 (1988)
- 15) M. Shimoda, T. Matsui, and Y. Osajima, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **34**, 535 (1987).
- 16) H. Okuno, K. Morimoto, and T. Uragami, *Polym. Bull.*, **28**, 683 (1992)

(原稿受付 1994年6月16日)

(審査受理 1995年3月16日)