

ポリアクリロニトリル共重合体フィルムの 膨潤性の予測^{†1}

後藤昭彦* 高橋誠恵**
桑原信弘* 窪田健二*

Prediction of Swelling Behaviour of Polyacrylonitrile Film in Organic Liquid

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

A peculiar swelling behavior of polyacrylonitrile (PAN) - polymethyl acrylate (PMA) copolymer film in a solvent of moderate dipole moment was studied using light scattering, diffusivity of solvent, and differential scanning calorimetry (DSC). Since this polymer exhibits clouding with formation of swelling domains, the rate of swelling was studied by turbidity light scattering measurement. The rate increased with a constant ratio as a function of temperature irrespective of the kinds of solvent. The minimum temperature to observe clouding was measured as transition temperature (T_c) by DSC. The rate of swelling and diffusivity of solvent depended on the differential temperature from T_c irrespective of the kinds of solvent.

Keywords : Polyacrylonitrile, Swelling process, Swelling pressure, Diffusion coefficient, Transition temperature, Differential scanning calorimetry (DSC)

ポリアクリロニトリル共重合体フィルムに観察される中間的な極性を持つ溶媒による特異な膨潤挙動を光散乱と溶媒の拡散性、示差走査熱量測定 (DSC) により研究した。この膨潤挙動では、ポリマー内部の組成の不均一なドメインが膨潤するために、光散乱による白化が観察される。光散乱の測定により得られた膨潤ドメインの成長速度は、溶媒の種類によらず、温度上昇により一定の割合で増加することが認められた。白化現象が観察される最低温度、つまり膨潤をおこす最低温度は、DSC により限界温度として観察され、この温度を基準に膨潤速度及び拡散係数の温度特性を取ると、溶媒によらず同一の特性を示した。

キーワード : ポリアクリロニトリル、膨潤過程、膨潤圧、拡散係数、限界温度、DSC

* 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2報」とする。

1. 緒言

近年の環境保全や資源保護に関する問題で廃棄物に関して、色々な面で検討され最善の道が模索されている¹⁾。我々は塗料業界、接着剤業界などにおいて溶剤系を主とした材料用の包装材料の瓶・缶からプラスチックへの転換を目的として、プラスチックの耐薬品性を検討してきた。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であるポリアクリロニトリルが挙げられる。ホモポリマー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²⁾。しかしながら、ホモポリマーのポリアクリロニトリルと異なり実用性の高い弾性体との共重合ポリアクリロニトリルは³⁾、ある種の溶剤に対し特異な膨潤挙動が起り、ホモポリマーに備っていた耐薬品性を損う。この特異な膨潤挙動を持つポリアクリロニトリル共重合体の各種の溶剤に対する耐薬品性を予測することは、溶剤用の包材の開発には重要であり、実用性を未知の薬剤に対して評価する場合に於いて、ある特定の物理量（膨潤を起こす限界温度）により膨潤状態をスケーリング*して評価する方法を考察する。

2. 実験

2.1 試料調製

試料は三井東圧化学(株)提供の粉体及びペレット状のポリアクリロニトリル70wt%、メチルアクリレート25wt%、ブテン5wt%の

共重合体で、メルトフローインデックス(MFR)は3.3g/10minである。厚み30 μ mのフィルムをインフレーション法で得た。

2.2 光散乱の実験

光源にHe-Neレーザー、検出器にフォトダイオードを用いて、10~70℃の間で ± 0.05 ℃に制御された水浴中にセットされた試料フィルムと溶媒を封入したガラス製セルへレーザー光を通し、フィルムに直角に通過する透過光の強度を時間変化と共に測定した。

2.3 示差走査熱量測定(DSC)

DSCの測定は(株)島津製作所製のDSC-50を用いた。粉状のポリアクリロニトリル樹脂と溶剤を液体用クリンプセルに封印して、約-20℃から、1℃毎分の加熱速度で測定した。

3. 結果と考察

ポリアクリロニトリル共重合体は、特定の中間的極性を持つ溶媒（例えばメタノール）に対して、アクリロニトリル成分は貧溶媒で膨潤しないが、それに対して重合時のモノマー反応性比の差に起因して生じたMA等の共重合体成分の多い不均一組成の弾性体に対しては良溶媒である。その為たとえ貧溶媒であっても溶媒が浸透すると弾性体が膨潤球体として樹脂内部で成長する。外観上は、膨潤球体により光が散乱して白く濁る。それに伴いポリマーの弾性強度は、低下して機械強度を失う⁴⁾。

この弾性体の膨潤過程は、光散乱の研究により、膨潤のサイズとその密度の時間変化を追跡することで得られ、その詳細については

* scaling law : 次元解析と無関係な相似法則

すでに報告した⁴⁾。つまり、膨潤球体の成長は、初期のランダムに分散した弾性体の集合の大きさから、溶剤による膨潤で、時間と共に成長する。そして膨潤による弾性体中のポリマー濃度が下がり低下する膨潤圧と、周囲の硬いポリアクリロニトリル成分が拡張することにより増加する変形エネルギーが平衡に達すると成長は停止する。一定時間後は膨潤体の全密度が増加するのみで、大きさの変化は極めて小さくなる。従って初期の膨潤体の成長速度は、膨潤球が光を散乱して白濁することによる濁度変化により追跡ができる。

光散乱の観測からは、濁度 τ は次式で得られる。

$$\tau = L^{-1} \ln \left(\frac{I_0}{I_r} \right) \quad (1)$$

L は散乱媒体を光学的に通過する長さで、 I_0 は入射光強度、 I_r は透過光強度である。膨潤過程にあるフィルムの濁度は、入射光と透過光の強度から決定できる。そして濁度と散乱体の半径 R および密度 N は次の関係式で表わされる。

$$\tau = r \cdot N \quad (2)$$

$$k = \frac{r}{\pi R^2} \quad (3)$$

$$\tau = k \pi R^2 \cdot N \quad (4)$$

r は、散乱断面積で粒子1個当りの濁度に相当する量であり、 k は r と幾何学的断面積との比で表される散乱係数である。式 (4) より、膨潤過程の初期の段階では R の増加が優先しているため、膨潤開始時の τ の傾き $\Delta \tau$ は、粒子の成長率を表している (Fig. 1 参照)。現実の各種溶媒に対して、 $\Delta \tau$ の温度依存性を Fig. 2 に示した。この結果から明らかなこと

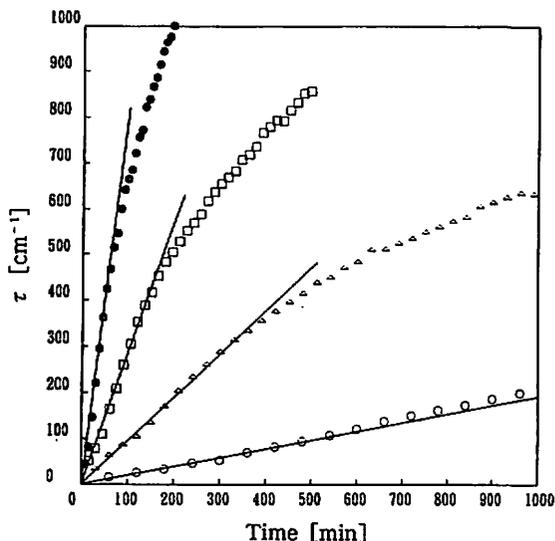


Fig. 1 τ as a function of the elapsed time swollen at 35 (○) ; 40 (□) ; 45 (△) ; 50 °C (●), respectively

は、溶媒の種類に依らず、傾きが一定で、膨潤球体の成長の温度依存度が等しいことを表している。

膨潤球が成長する駆動力 f は、膨潤圧 (浸透圧 Π) から周囲のポリアクリロニトリル成分の変形応力 S を差し引いた力となる (S はヘルムホルツの自由エネルギーで表わされ、理想状態ではエントロピー変化の項のみに依存する)。

$$f(T) = \Pi - \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (5)$$

T は絶対温度、 l は変形量である。浸透圧は、貧溶媒系の場合直接測定により評価できないので、浸透圧の代わりに拡散係数を用いる。浸透圧と相対的の化学ポテンシャル $\Delta \mu$ は、溶媒の部分モル体積を \bar{V} とすると、 $-\Pi \bar{V} = \Delta \mu$ の関係がある。そして拡散係数は Eyring の理論から $D = D_0 \exp(-\Delta \mu / T)$ の関係にあるので、拡散係数と浸透圧は次の

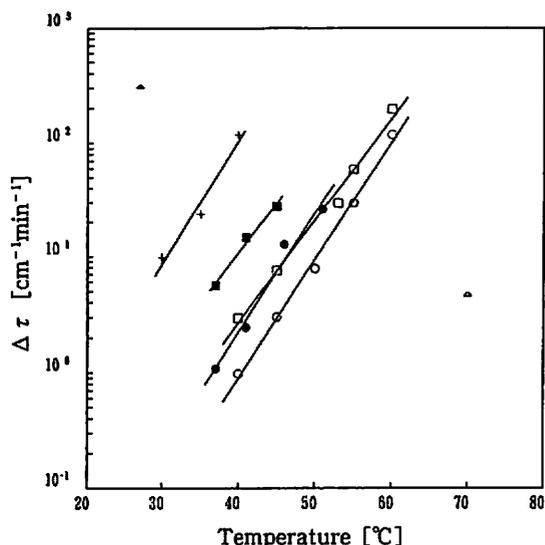


Fig. 2 $\Delta \tau$ as a function of the temperature. Samples are PAN films in respective solvent : (○) : methanol, (△) : ethanol, (□) : methyl ethyl keton, (●) : methyl acetate, (▲) : methyl formate, (■) : chloroform, (+) : methyl chloride.

関係にある。

$$\Pi = \left(\frac{T}{\bar{V}}\right) \ln \left(\frac{D}{D_0}\right) \quad (6)$$

一方、変形応力Sは、弾性体の場合、ヤング率Eと $E = (\partial S / \partial \ell)_T$ の関係にあるので、式 (5) は次式の関係になる。

$$f(T) = \left(\frac{T}{\bar{V}}\right) \ln \left(\frac{D}{D_0}\right) - E(T) \quad (7)$$

ここで、議論しているポリアクリロニトリル共重合体の様なガラス転移 T_g (約 80°C) 以下のガラス状態にあるポリマーのヤング率 $E(T)$ の温度依存性は、Table 1 に示したように小さい。故に膨潤の駆動力 $f(T)$ は、膨潤圧 (拡散係数で評価) に強く依存する。従って膨潤球の成長率 $\Delta \tau$ とその駆動力 $f(T)$

Table 1 Young's modulus of polyacrylonitrile copolymer

Temperature °C	Young's modulus MPa
10	2920
20	2900
30	2890
40	2570
50	2470
60	2300

Young's modulus : measured according to ASTM-D882

は、同一の温度依存を示すことになる。現実の各種溶媒に対して、Dの温度依存性を Fig. 3 に示した。明らかに、各溶媒に対して Fig. 2 と同様の温度依存度を示している。従ってDもまた $\Delta \tau$ と同様、PANの膨潤性を表す良い指標である。

また、式 (7) から、温度が下ることによりDは低下して、 $E(T)$ は増加する性質がある

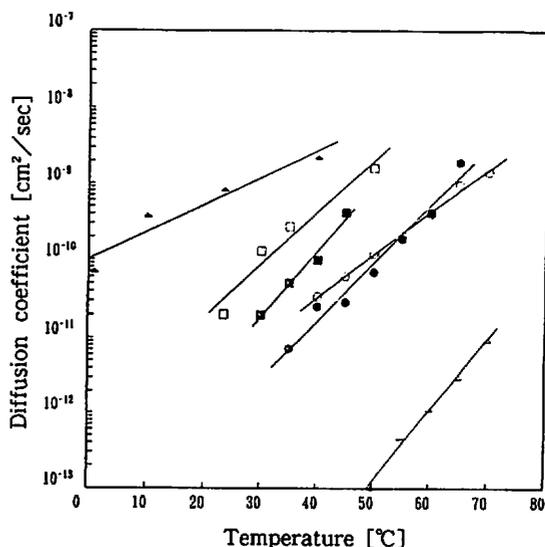


Fig. 3 Diffusion coefficient as a function of the temperature. The symbols are the same as in Fig. 2

ので、 $f(T) = 0$ となる限界温度 T_c が存在する事を示している。この温度以下では $f(T) < 0$ となり膨潤をおこさないことになる。仮にポリマーと溶媒の混合物を低温状態から温度上昇させて浸透圧を高めて行った場合、限界温度 T_c を越えた時点で、膨潤が開始され、膨潤による比熱より多い熱吸収が、観察されるはずである。実際、この限界温度 T_c はDSCの測定により、Fig. 4のように観察される。観察される各種溶媒の限界温度 T_c をTable 2に掲げた。

DSCより観察されるこの限界温度とポリアクリロニトリル共重合体の膨潤速度（白化速度）及び拡散係数（膨潤圧）との関係を示すために、Fig. 2、Fig. 3の結果を T_c 基準に補正して、偏差 ΔT ($T - T_c$) に対するプロットをFig. 5、Fig. 6に取り直した。式(7)から各種溶媒の T_c における拡散係数は $E(T)$ の温度依存性が小さい故に、ほぼ等しくなる

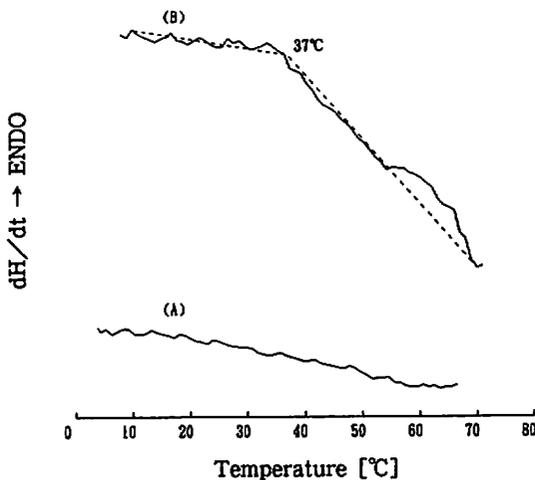


Fig. 4 Typical thermogram of polyacrylonitrile
Samples : (A) initial PAN copolymer
powder, and (B) mixture of copolymer
and methyl acetate.

Table 2 The transition temperature of mixture of polyacrylonitrile and solvent determined by DSC

Solvent	Transition temperature	
	°C	
Methanol	40	
Ethanol	60	
Methyl ethyl ketone	34	
Methylene chloride	22	
Methyl acetate	37	
Methyl formate	7	
Chloroform	30	

事を表しており、実験値からも確認される (Fig. 6 参照)。また取り扱っている溶媒はポリアクリロニトリル共重合体に対して貧溶媒であるので、ポリマー～溶媒間の相互作用は小さいので、ポリマー中の溶媒は、熱運動による拡散が優先して、各種溶媒の拡散の温度依存性はほぼ等しいと見る事ができる。そのことは、Fig. 6で、 D vs. ΔT の関係が、溶媒によらず一致する事から確認される。従って、ポリアクリロニトリル共重合体中の膨潤球体の ΔT に対しての膨潤速度は、溶媒の拡散係数のほぼ等しい事から、ポリマー中へ溶媒が等しく広がるので、膨潤球体の数 N の増加は一致し、また各種溶媒の膨潤の駆動力 $f(T)$ も、ほぼ等しいので膨潤球体の半径 R の成長速度も等しいと見る事ができる。従って、式(4)で表された光散乱で観測される膨潤速度 $\Delta \tau$ は、Fig. 5に観察されるように、 ΔT に対して一致する。この結果から、明らかにように各種溶媒による白化を伴う膨潤現象が限界温度からの温度差に応じて膨潤圧が一定の割合で変化して同じ時間スケールで進行する事を表している。

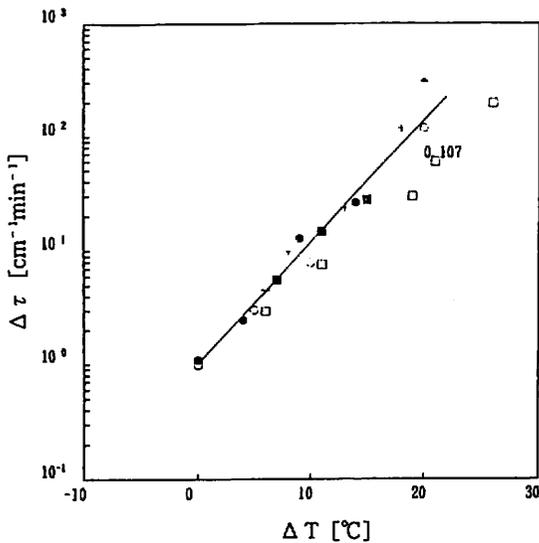


Fig. 5 $\Delta \tau$ as a function of the deviation of transition temperature. The symbols are the same as in Fig.2

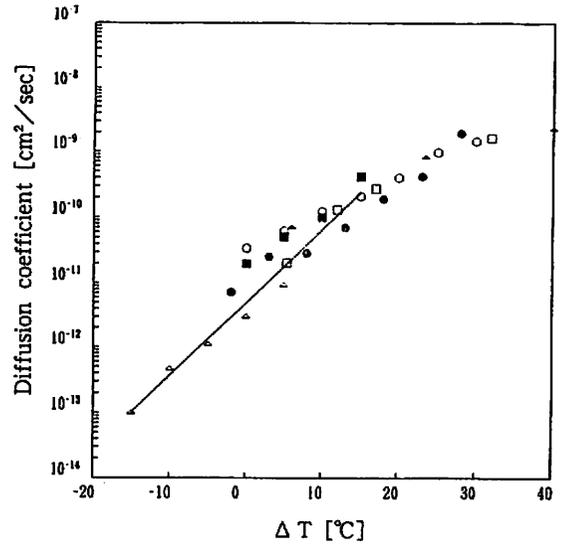


Fig. 6 Diffusion coefficient as a function of the deviation of transition temperature. The symbols are the same as in Fig. 2

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異な膨潤現象は、光散乱の測定により成長速度が観測され、 T_g 以下のガラス状態において樹脂内部の膨潤体の膨潤圧（拡散係数で評価可能）と周囲のアクリロニトリル成分の変形エネルギーとの間でバランスしながら進行する。DSCの測定より得られたバランス点である限界温度 T_c からの温度差 $\Delta \tau$ により、膨潤挙動は温度に対して $\Delta \tau \sim (\Delta T)^{0.107}$ の関係でスケーリング出来る。この限界温度以下では特異な膨潤はおこさないで、未知の薬品の耐薬品性が予測できる。

<引用文献>

- 1) 石田修、コンバーテック、5, 23 (1993)
- 2) J. Brndrup and E. H. Immergut, editors. "Polymer Handbook", Wiley, third edition (1989)
- 3) P. R. Lund. Tappi Proc. Polym. Laminations Coat. Conf., 1990, 33 (1990)
- 4) A. Goto, N. Kuwahara, H. Sato, and K. Kubota. Polym. International, 35, 219 (1994)

(原稿受付 1994年8月12日)

(審査受理 1995年5月 8日)