総説

高圧力下的高分子固体における 拡散および収着

伊藤泰輔^{*1}・勢田二郎^{*2}

1. はじめに

高分子固体中の拡散および収着に関する研究については、大気圧下において従来多くの成果が得られており、これらについては、Crankら¹⁾およびBueche²⁾に詳しい。本稿では、重要な物理化学変数としての圧力を上述の研究に導入するとき、どのような新しい結果と知見が得られるかについて述べる。

まず、高圧力下の等温過程に対しては、Gibbsの自由エネルギー変化 ΔG の圧力依存性を求めれば、式(1)により系の体積変化 ΔV を知ることができる。

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \quad (1)$$

式(1)の体積項を用いて拡散および収着を論じる方法は、従来の温度を変化させて得られるエネルギー項やエントロピー項による議論に比べ、この分野において新しい方法である。この方法の特徴は、変化の過程に対し、 ΔV を通して幾何学的思考を可能にする点にある。

従来の研究としては、Assink(1977)の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研究³⁾がある。また筆者らは、1981年より⁴⁾、以下に述べる研究を行っている。一方、TaborらのCavendishグループは、ポリエチレン(PE)中の鎖状分子の拡散に対する圧力効果について優れた研究を発表した(1982)⁵⁾。

2. 反応速度論および平衡論における圧力効果

化学反応(2)に対する圧力 P の効果は、式(3)の速度定数 k に対する効果および式(4)の平衡定数 K に対する効果を通して定量化でき⁶⁾、それぞれ反応の活性化体積 $\Delta V^\ddagger$ および反応に伴う体積変化 ΔV が得られる^{*a}。

Diffusion and Sorption in Polymers under High Hydrostatic Pressure

TAISUKE ITO^{*1} and JIRO SETA^{*2}

Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology

京都工芸繊維大学工学部

^{*1} 教授(工博), ^{*2} 研究生(工博)

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T \quad (3)$$

$$\Delta V = -RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T \quad (4)$$

式(2)の $X^\ddagger$ は遷移状態論⁸⁾に基づく活性錯合体を表わし、また $\Delta V^\ddagger$ および ΔV は、それぞれ式(5)および式(6)に書いたように、反応種と活性種または生成種に関する部分モル体積($\bar{V}$)の差により定義⁶⁾される。

$$\Delta V^\ddagger = \bar{V}_{X^\ddagger} - a\bar{V}_A - b\bar{V}_B - \cdots \quad (5)$$

$$\Delta V = r\bar{V}_R + s\bar{V}_S + \cdots - a\bar{V}_A - b\bar{V}_B - \cdots \quad (6)$$

3. 拡散の活性化体積 $\Delta V^\ddagger$ および収着の ΔV

われわれの拡散および収着の場合、まず式(3)に対応し、式(7)を誘導できる⁹⁾。

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T \quad (7)$$

ここに $\Delta V^\ddagger$ は拡散の活性化体積を表わし^{*b}、 D は高分子固体中における拡散種(diffusant)の拡散係数である。この場合、 $\Delta V^\ddagger$ は、局所領域⁹⁾につき、遷移状態における拡散種の部分モル体積($\bar{V}^\ddagger$)から同じく原状態における部分モル体積($\bar{V}_R$)を引いたものである。

$$\Delta V^\ddagger = \bar{V}^\ddagger - \bar{V}_R \quad (8)$$

本稿では、高分子マトリックス中における拡散の遷移状態は、Eyring流に考えて^{2,8)}、拡散種の直傍に拡散種を収容できる大きさのEyringの孔(EH)が生じた状態であると定義する。本稿で扱うように、拡散種と高分子との間に強い相互作用の伴わない^{*c}系では、この考え

^{*a} 式(3)および式(4)の適用にあたっては、用いる濃度の単位(容量モル濃度、重量モル濃度、モル分率など)および高圧下の*in situ*測定であるか、高圧下で反応を進め、装置上の理由から濃度のみは除圧後の大気圧下測定であるかに注意する必要がある。この点については、最近のHamannおよびle Nobleの指摘⁷⁾を参照されたい。

^{*b} 以下の本稿では、記号 $\Delta V^\ddagger$ (または ΔV)は、いずれも拡散(または収着)に関して用いることにする。

^{*c} 本稿で用いる芳香族系拡散種(分散染料)は、高分子鎖に対し、静電作用を伴わないところの収着(染着)の相互作用を有し、拡散種であると同時に収着種でもある。

方により実験事実をうまく説明できる。ところで上述のEHの体積は近似的に拡散種自身の幾何学的占有体積に等しいと置いてよい。一方、直傍EHの体積中には、原状態に既に存在する自由体積の寄与が含まれる。この自由体積の寄与を、拡散種1モルにつき $V_{f, local}$ と置けば、式(9)のように書くことができる。

$$\Delta V^k + V_{f, local} = V_D \quad (9)$$

ここに V_D は、モル当りの拡散種の幾何学的占有体積である。式(9)は、原系の自由体積分率が大きくなるほど、遷移状態を得るのに必要な、原状態を超えての体積増加、すなわち ΔV^k が小さくなることを表わしている。

次に収着に関しては、本稿では、収着種(sorbate)の濃度について、溶液相における濃度 $[M_s]$ と高分子相中における濃度 $[M_f]$ との間に、式(10)で表わされるNernstの分配則が成立するような相互作用の弱い系を扱うことにする。

$$K = \frac{[M_f]}{[M_s]} \quad (10)$$

この場合には、分配係数 K をそのまま式(4)に用いることができる。また得られる ΔV は、収着前後における収着種の部分モル体積の変化である。

4. V_D の評価について

前述のように、 ΔV^k の結果を議論するには、拡散種の固有の幾何学的占有体積 V_D を知る必要がある。 V_D を評価するには2通りの方法が考えられる。1つは、空間における分子の最も密な充填の状態を表わすところの結晶において、分子1個の占める平均体積を用いる方法であり、これを得るには、単位胞の体積を単位胞に含まれる分子の数で除してもよいし(V_X)、また、結晶の密度を直接測ってもよい(V_ρ)。いずれにしても実験によって得られる実測値である。 V_D を評価する他の1つは、分子のvan der Waals接触模型の正味体積 V_{net} を計算する方法であり、これには、従来、Kitaigorodskii ($V_{Ki.}$)¹⁰⁾やEdward ($V_{Ed.}$)¹¹⁾によって独特の方法が考案されて来たが、筆者らは高速計算機を用いて直接に計算するところの格子点法($V_{lp.}$)を考案¹²⁾した。また、本稿で扱うような簡単な芳香族系分子の場合には、vdW模型の平面シルエットの面積に厚さ3.49 Åを乗じると、かなり良い精度で V_X に一致する体積(V_W)の得られることがわかった¹³⁾。この方法は、拡散種のX線解析データが未知であったり、きれいな単結晶を入手できない場合に便利である。

元来、vdW半径は、結晶中の隣接非結合原子間の中心距離を整理して帰納された数値である¹⁴⁾。球の充填からも容易に想像できるように、 V_{net} は V_X より死空間(dead

space)の分だけ小さく、 $V_{net} = kV_X$ ($k < 1$)の関係にある。 k は充填密度¹⁰⁾と呼ばれる。

5. 高圧力下における拡散および収着の測定

高分子に関する高圧力下拡散および収着の研究に必要な圧力は、現在5 kbar以下の値により十分に目的を達することができる。この程度の圧力を有する圧力媒体は、市販の10 kbar油圧ポンプ¹⁵⁾により直接につくることができ、また圧力媒体の搬送に外径3 mm、内径0.64 mmの簡単に曲げることのできる高圧導管¹⁶⁾を用いれば、高圧容器を高圧下にシーソー運動させることもできる⁴⁾。

次に拡散係数の測定について述べる。実験的には、拡散種の気体(または混合気体)、溶液または固溶体に高分子固相を接触させ、界面に生じる拡散種濃度の階段関数(step function)を出発点とし($t=0$)、これが拡散により拡がるので、時間 t の後に得られる濃度分布を観測すれば D を求めることができる。濃度分布を高圧下に*in situ*測定することは現在の技術ではむずかしく、除圧後の大気圧下に行われる。濃度分布の測定には、図1のように¹⁷⁾、試料よりスライスした薄片試料について顕微分光法により直接に走査測定する方法と、逆に厚さ数 μm ～数10 μm の薄層(フィルム)を予め20～30層に重ねた多層膜試料を用い、拡散後、試料を単位層に解離して測定する方法¹⁸⁾が行われている。後者の多層膜法については、図2のように多層膜の片面側より拡散を行う方法¹⁸⁾と、図3のように、最初拡散種を多層膜のほぼ中心に置いた、なるべく薄い1枚の膜中にブレンドもしくは溶液からのキャストなどによって閉じ込めることにより得られる δ 関数型の濃度分布から拡散を開始する方法¹⁹⁾が行われている。またフィラメント試料に対する拡散の場合には、フィラメントの中心軸に垂直に切った薄片の顕微鏡もしくは投影鏡観察により得られる表面から拡散フロントまでの距離(x)を、拡散時間の平方根 $\sqrt{t}$ に対

図 1¹⁷⁾

- (a) 分岐ポリエチレン薄片中につくられたステアラムド濃度の階段関数。
- (b) 130℃, 5.22×10^4 秒後の濃度分布。破線はFick型拡散による理論曲線。

図2 多層膜法片側拡散により得られた濃度分布に対する計算機処理¹⁸⁾

縦軸：相対濃度，横軸：換算距離 $x/(2\sqrt{t})$ 。p-ニトロアニリン水溶液 / PET, 100°C, 200 bar, $t = 54$ min. 副図は D の濃度依存性を示す。

図4 拡散フロント法²⁰⁾

縦軸：表面から拡散フロントまでの距離，横軸：拡散時間の平方根

6. 活性化体積に対する拡散種の占有体積の効果

式(8)は $\Delta V^* = V_D - V_{f, local}$ のように書き換えられる。これより、 ΔV^* は V_D の影響を受け、 V_D の増加とともに増加することがわかる。これは大きな占有体積を有する拡散種の拡散を活性化するのに、大きな体積のEHの準備が必要であることを意味する。 ΔV^* はまた $V_{f, local}$ により影響を受け、 $V_{f, local}$ の減少とともに V_D に漸近する。

図5は、ポリエチレンテレフタレート(PET)中における芳香族系拡散種の水溶液からの拡散に対する圧力の効果を示す。このように $\ln D$ と P との間には、測定範囲の圧力において直線の関係が得られ^{*d}、直線の勾配より式(7)を用いて ΔV^* を得ることができる。 ΔV^* の圧力依存性は現在の精度では認められない。図5において、大気圧下の D と拡散種の V_D との関係を論じるのもおもしろいが、ここではこれには触れぬこととし、図6に、 ΔV^* に対する拡散種の V_w (V_D として V_w を用いた)の効果¹⁸⁾を示す。このように ΔV^* は期待のとおりに V_w の増加とともに増加する。この増加は、拡散種をアントラキノン系とアゾ系とに分ければ、それぞれについてほぼ直線的であることがわかる。 ΔV^* と V_w との間の直線関

*d このような直線の関係は、実験結果に対する W. L. F. 式の適用による処理を無意味にする¹²⁾。

図3 多層膜の中心層から両側へ向っての拡散により得られた濃度分布¹⁹⁾

ラウリルステアレート / 中密度PE, 90°C, 1000 bar, 968 min. 実線は Fick 型拡散による理論曲線。

して目盛り，得られる直線の勾配から D を得る方法²⁰⁾も用いられている(図4)。

次に高圧下の収着については、O-リングを嵌めたテフロン栓付の試験管に拡散種溶液と試料フィルムを入れ、これを高圧容器に入れて、定温定圧下に収着平衡を得た後、大気圧下に $[M_f]$ と $[M_s]$ の測定が行われている²¹⁾。

図5 $\ln D$ vs. P 図¹⁸⁾

拡散種の略号: pNA (*p*-ニトロアニリン), pAAB (*p*-アミノアゾベンゼン), 4'-N-4 DMAAB (4'-ニトロ-4-ジメチルアミノアゾベンゼン), DO1 (C. I. Disperse Orange 1), DR7 (C. I. Disperse Red 7), IAA (1-アミノアントラキノン), DR15 (C. I. Disperse Red 15), DV1 (C. I. Disperse Violet 1), DB1 (C. I. Disperse Blue 1)。

係が、 V_w を回転排除体積に置き換えることなしに得られた点は注目される。これは、図5に用いた芳香族化合物が非結晶領域を拡散する場合には、分子軸の回転が高分子鎖との分子間引力の網目のために束縛を受けることを意味すると考えられ、収着状態に関する2色性の研究²²⁾などから考えても、これは想像できるところである。次に同じ値の V_w で比較すると、アントラキノン系拡散種の方がアゾ系に比べてより大きな ΔV^* が必要である

図6 ポリエチレンテレフタレート中の拡散における ΔV^* と V_w との関係¹³⁾

拡散種の略号については図5の説明参照。

が、これはより細長い形体と多少の柔軟性を有するアゾ系拡散種の方が、タテ・ヨコ比が小さくて剛直なアントラキノン系よりも、高分子鎖との充填効率がよいと考えられる。図6の破線は $\Delta V^* = V_w$ を示すから、 V_w と ΔV^* との差は前述の考察から $V_{f, local}$ を与える。局所領域における原状態の自由体積分率に対応する自由体積が仮にゆらいでひと塊りとなり、これを核として活性化に用いられたEHが生じたものとする、図6の上述の $V_{f, local}$ を定量的にも説明できる¹³⁾。図6とよく似た結果は、ナイロン6 (Ny6) (90°C) についても得られた²⁸⁾。図6のPETでは $\Delta V^*/V_w$ は0.44~0.69の範囲にあり、 ΔV^* は拡散種自身の体積の44~69%に相当するが、Ny6の場合は、 $\Delta V^*/V_w$ の値はわずかに0.13~0.19であった。これは、Ny6がPETに比べて親水性であり、水により膨潤したNy6の非結晶領域において、 T_g の低下により、原状態に既に存在する高いレベルの自由体積の寄与を受けて、 V_w に比べてはるかに小さな ΔV^* によ

表1 種々の高分子に対する拡散種の水溶液からの拡散における ΔV^*

高分子	拡散種		水中膨潤度 (w/w%)	ΔV^* (cm³/mol)		$\Delta V^*/V_w$	
	M. W.	V_w (cm³/mol)		80°C	100°C	80°C	100°C
PET	pNA 138.1	99	0.15 (100°C)	—	90.9±4.8	—	0.92
CTA	pAAB 197.2	158	2.5 (100°C)	—	28.8±1.0	—	0.18
Ny6	pAAB 197.2	158	6.2 (80°C)	19.7±0.6	12.8±1.9	0.12	0.08
CDA	pAAB 197.2	158	7.5 (80°C)	20.9±0.5	—	0.13	—
CELL	DY12 680.7	406	98.6 (100°C)	—	18.4±0.6	—	0.05

PET: ポリエチレンテレフタレート, CTA: セルローストリアセテート, Ny6: ナイロン6, CDA: 第2次酢酸セルロース, CELL: セロハン(セルロースII), pNA: *p*-ニトロアニリン, pAAB: *p*-アミノアゾベンゼン, DY12: C.I. Direct Yellow 12 (Chrysophenine G)

り拡散種が活性化を受けたことによると考えられる。このような小さな寄与の ΔV^* にもかかわらず、Ny 6 に関し、アントラキノン系とアゾ系との間の挙動の区別までも含めて、PET におけると酷似した結果の得られたことは興味深く、 ΔV^* を通しての拡散の機構に対する幾何学的考察が有効であることを物語る。しかし、反面、 ΔV^* は高分子マトリックスの微細構造にはあまり影響されないことが、延伸倍率を変えた Ny 6 フィラメントに対する 1, 4, 5, 8-テトラアミノアントラキノンの拡散における ΔV^* の結果からわかっている²⁰⁾ (拡散係数自身は延伸倍率にきわめて鋭敏である²⁰⁾)。

表 1 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¹²⁾ (温度は図 6 と異なる)。PET から Ny 6 へかけて、高分子の親水性がわずかに増加すると、 $\Delta V^*/V_w$ が著しく減少し、 H_2O 分子の可塑化作用の大きな効果が、圧力効果においてもやはり明確に現われる。

7. ΔV^* に対する膨潤の効果

図 7 は拡散種と高分子との組合せを *p*-ニトロアニリン(pNA)/PET に固定し、拡散種を溶解する溶媒にブタノール(BuOH)- H_2O の混合溶媒を用いることによって、高分子マトリックスの膨潤度(重量膨潤度)を系統的に変えて得られた ΔV^* の結果²⁴⁾ である。図の結果を見ると、純 H_2O 側の組成においては、わずかの膨潤度の増加にしたがって、 ΔV^* が著しく減少し、 ΔV^* が膨潤度に鋭敏であることがわかる。これは膨潤に伴う T_g 低下に誘起された $V_{f, local}$ の効果によるものである。一方、純 BuOH 側組成においては、膨潤度の変化(あまり変化しない)と ΔV^* の変化とは定性的な対応を見せてはいるが、定量的には、 ΔV^* の値は、純 H_2O 側の挙動から期待されるより明らかに大きく、特別な溶媒効果の存在を示唆する。

図 7 ΔV^* に対する膨潤度の影響²⁴⁾

8. ΔV^* に対する溶媒効果

図 8 は溶媒効果に関する結果²⁵⁾ を示す。ここでは *p*-アミノアゾベンゼン(pAAB)/第 2 次酢酸セルロース(CDA)の系について、拡散種を溶解する溶媒として、 $n-C_nH_{2n+1}OH$ ($n=3\sim 8$) の直鎖アルコール、ベンゼンおよび H_2O のいずれも純溶媒を用いた。まずベンゼンと H_2O に関する結果を比較すると、両者における膨潤度と ΔV^* との関係は、 $V_{f, local}$ と膨潤度との正の相関から予測される期待とは逆であることがわかる。また直鎖アルコールに関する結果を見ると、膨潤度はアルコールの種類によりあまり変らないのに、 ΔV^* は、アルコールの炭素数の増加とともに、炭素数 1 の増加について約 $6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ずつ規則正しく増加している。これらの結果は、溶媒が関与する溶媒効果によるものと考えられる。この溶媒効果は、pAAB のベンゼンなどの有機溶媒に対する溶解度が、 H_2O に対する場合に比べて顕著に高いことから暗示されるように、拡散種に対する溶媒和の差による効果として説明できる。すなわち、拡散種に対する強い溶媒和が、膨潤した非結晶領域においても保

図 8 ΔV^* に対する溶媒効果²⁵⁾

横軸：直鎖アルコール $n-C_nH_{2n+1}OH$ における炭素数。

持され、一方拡散種は、この溶媒和により有効占有体積を増すものと考えられる。直鎖アルコールに関する結果は、炭素数1の増加に伴うアルコール分子の10 cm³/molに相当するvdW体積の増加¹⁰⁾に対応するものと考えられる。さらに、須田らの得ている²⁰⁾炭素数の増加に伴う拡散の活性化エネルギーの規則的な増加も、図8のように規則正しく増加する $\Delta V^\ddagger$ の生成に必要な自由エネルギーの増加に対応する結果と考えられる。

9. 高分子に対するpAABの収着における 圧力の効果—収着の ΔV —

図9は、Ny 6に対するpAABの、大気圧から2500 barまでの各圧力における70℃の水溶液からの等温収着線の結果²¹⁾である。図から明らかなように、pAAB/Ny 6/H₂Oの系について大気圧下で成立することが知られている²⁷⁾Nernstの分配則は、高压の下でもよく成立する。非結晶領域に対する分配係数 K は、大気圧の下で425であった。 K は圧力により増加し、2500 barにおいて、大気圧下の値の1.66倍に相当する707であった。この結果にle Chatelierの原理を適用すると、収着の ΔV は明らかに負である。

ΔV を求めるために、図10に、51~99℃までの各温度において、 $\ln K$ vs. P の関係を求めた²¹⁾。このよう

図9 pAAB/Ny 6/H₂O系における
等温収着線の圧力依存性²¹⁾

に、 $\ln K$ と P との関係は実験誤差の範囲で直線の関係にあり、直線の勾配の温度依存性は認められず、式(4)より求めた ΔV の平均値は、 -5.5 cm³/molとなった。この結果は、 ΔV は相互作用の総和の結果であり、なかでも疎水結合の生成は正の ΔV を伴う(たとえばベンゼンを水の構造の中から純ベンゼン相に移すときの ΔV は $+6.5$ cm³/molである²⁸⁾)ことが明らかである^{28,29)}から、単純には議論できないものの、pAABのNy 6に対する収着において、分子間引力による非結合原子間距離の接近による体積減少が優勢であることを示す結果として合理的に解釈できる。 K はまた温度の増加とともに減少し、例えば大気圧下では、51℃において738、99℃において194であった。このように収着は発熱で、標準収着熱(ΔH°)として -6.9 kcal/molが得られた²¹⁾。

図10 各温度における分配係数 K の
圧力依存性²¹⁾

さて上に得られたpAABのNy 6に対する収着における圧力効果の結果を、一例として、アルコールや有機酸における圧力効果より観測された水素結合の生成に伴う ΔV の値(蟻酸³⁰⁾につき -7 cm³/mol、1-ブタノール³¹⁾につき -4.6 cm³/mol)と比較すると、pAABのNy 6に対する分子間引力による収着が、“水素結合1~2個分”のレベルであることがわかる。水素結合生成に伴う ΔH° は -4 kcal/mol程度であるから、 ΔV による比較と ΔH° による比較との間に矛盾は生じない*。

次に図11は、水、ベンゼン、*n*-プロパノール、*n*-ペンタノールおよび*n*-ヘプタノールを溶媒とした場合のCDAに対するpAABの収着における圧力効果を示す結

*ここに述べた議論は、「pAABのNy 6に対する結合は水素結合による」と主張している³⁹⁾のではない。

図 11 pAABの第2次酢酸セルロースに対する80°Cでの収着平衡における分配係数 K' の圧力依存性と溶媒効果³⁴⁾

果³⁴⁾である。縦軸に示した K' は、 K との間に $K' = K(1 - x_0)/\rho$ の関係にある (x_0 : 体積結晶度, ρ : 試料の密度)。図 11 の結果を見ると、 H_2O に関する結果 ($\Delta V = -48 \text{ cm}^3/\text{mol}$) は、図 10 の Ny 6 についての同じく水に関する結果より絶対値において約 13% 小さいが、ほぼ似た結果であるのに、ベンゼン等有機溶媒に対する ΔV の結果は負ではあるが、パッチ測定に由来すると考えられる図に見られる実験誤差を考慮すれば $0 \sim -1.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の小さな値であり、上述の H_2O に関する結果と際立って対照的である。有機溶媒について得られた結果は、収着種(同時に拡散種)周囲の化学的環境が、収着前後で似ていることを意味するが、このことは前節(8)の $\Delta V^\ddagger$ に対する溶媒効果の説明に述べたこれらの有機溶媒分子による溶媒和の機構とよく符合し、また水溶液

からの場合に比べて著しく小さな K' 値 ($1 \sim 2$) (表 2)とも矛盾しない。表 2 は、種々の高分子について得られた ΔV の結果¹²⁾をまとめたものである。

10. ポリエチレン融体および固体中の鎖状分子の拡散における $\Delta V^\ddagger$

高分子の濃厚溶液、融液(および固体³⁶⁾)における鎖状分子の拡散は、de Gennes によれば³⁶⁾、いわゆる蛇行(reptation)の機構(R機構)により進行する。このように共有結合連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禁止されるので、鎖の移動は自己の長さに沿う方向にのみ許される。鎖状分子にとってのこの型の移動の機構としては、貯め長さ(stored length)(SL)を提供する欠陥が、ちょうど尺取虫のように鎖に沿ってゆらぎ、それが鎖末端で放出される結果起こるとする機構が提案³⁶⁾されており、これは又、Reneker³⁷⁾がPEラメラの厚化を説明する際にも用いた機構である。

さて上述に従うとすれば、本稿で扱うように、PEの融体および固体における鎖状分子の拡散の活性化の機構は、鎖に沿うSLの移動に対する活性化にあると考えられるので、 $\Delta V^\ddagger$ はSL1個に対応し、したがって、前節までに扱って来たように、拡散種自身の大きさ、すなわち鎖状拡散種分子の長さには関係しないことになる。

PE融体¹⁷⁾および固体^{35,38)}中の鎖状分子の拡散については、Cavendishグループの研究者の功績が非常に大きい。まず、Kleinら¹⁷⁾は、PE融体(176°C)において、いずれも線状のアルキルアミド*[†]、脂肪族エステル*[†]および重水素化PEのDを測定し、これらの拡散種の炭素数をNとして、Nの30から1500の範囲において、 $D \propto N^{-2.1 \pm 0.1}$ の関係を得た。この結果は、蛇行の理論(管模型理論)の帰結である $D \propto M^{-2}$ (Mは鎖状拡散種の分子量)³⁶⁾に対する最初の実験的証明となった。

さらにTaborら⁵⁾は、線状PE融体(150°C)におけるステアラミド(SAM) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONH}_2$ (炭素数18)、

ベヘニルベヘネート(BB) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ (Oも鎖員と見なして炭素数45)および重水素化PE(DPE)(重量平均炭素数260)の拡散に対する圧力効果を測定し、図12の結果を得た。前節までと全く同じ考え方に基づき、図12より得られた $\Delta V^\ddagger$ はそれぞれ 25.9 ± 5 (SAM), 29.5

表 2 pAABの収着における ΔV

高分子	溶 媒	温度 (°C)	分 配 係 数		ΔV (cm^3/mol)
			K' (大気圧)	K (大気圧)	
Ny 6	H_2O	80	178	303	-5.3
PET	H_2O	130	72	223	-6.8
CDA	H_2O	80	423	—	-4.8
	ベンゼン	80	0.93	—	-1.3
	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	80	1.41	—	-0.8
	$n\text{-C}_8\text{H}_{11}\text{OH}$	80	1.27	—	(0.6)
	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	80	1.95	—	-0.8

*[†] 微細スリット走査IR法により濃度分布を測定するため、 n -炭化水素分子のまん中付近又は末端に、アミド又はエステル形でカルボニル基をラベルした。

図12 線状PE融体(150℃)中の鎖状分子の拡散における $\log_{10} D$ vs. P の関係⁵⁾

a ステアラミド(炭素数18), b: ペヘニルペヘネート(同45), c: 重水素化線状PE(同260)。

± 5 (BB) および 52.4 ± 5 (DPE) 各 cm^3/mol であった。

次に図13は、筆者ら¹⁹⁾が、多層膜法により、中密度PEに対するラウリルステアレート(LS) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ (炭素数31)の拡散(90℃)について得た $\ln D$ vs. P のプロットの結果である。この図からは

図13 中密度PE固体(90℃)中のラウリルステアレート(炭素数31)の拡散における $\ln D$ vs. P の関係¹⁹⁾

$\Delta V^\ddagger = 59 \text{ cm}^3/\text{mol}$ が得られ、図12の結果とともに表3にまとめた。この表から明らかなように、 $\Delta V^\ddagger$ は V_{Ki} の大きさに対して20%(DPE, 150℃)~21%(LS, 90℃)の範囲にある。またSAMよりBBへ、およびSAMよりDPEへかけて、鎖の炭素数はそれぞれ2.5倍および14.4倍に増加しているのに、これに伴う $\Delta V^\ddagger$ の増加はそれぞれ1.1倍および2.0倍であり、このように $\Delta V^\ddagger$ は鎖長にはほとんど依存せず、第6節図6の結果と著しい対照をなす。本節の結果については少なくとも2つの原因が同時に作用している。1つは $V_{f, \text{local}}$ の寄与、1つは前述したところのR機構である。PEは T_g の低い高分子であるので(たとえば最近の結果では $T_g = 235 \sim$

表3 PEおよびポリプロピレン(PP)の融体あるいは固体中の鎖状分子の拡散における $\Delta V^\ddagger$

高分子	鎖状分子	炭素数* N	V_{Ki} (cm^3/mol)	温度 (℃)	$\Delta V^\ddagger$ (cm^3/mol)	$\frac{\Delta V^\ddagger}{V_{\text{Ki}}}$	文 献
HDPE	SAM	18	199.7	150	25.9	0.13	5)
	BB	45	466.0	150	29.5	0.063	
	DPE	260	2677	150	52.4	0.020	
	D2EHP	—	250	150	42.8	0.17	
MDPE	LS	31	321.8	90	59	0.18	19)
LDPE	SAM	18	199.7	120	42.2	0.21	5)
	SAM	18	199.7	150	33.1	0.17	
	BB	45	466.0	120	48.2	0.10	
PP	BB	45	466.0	190	53.6	0.12	5)

* 主鎖酸素原子1個を含める。

HDPE: 高密度PE, MDPE: 中密度PE, LDPE: 低密度PE,

SAM: ステアラミド $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONH}_2$, BB: ペヘニルペヘネート $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$,
DPE: 重水素化高密度PE(重量平均炭素数260),

LS: ラウリルステアレート $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$,

D2EHP: ジ(2-エチルヘキシルフタレート) $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2$

240 K³⁹⁾), $V_{f, local}$ は大きいはずであり, Tabor らは温度 200~220℃において ΔV^* → 0 を予測している⁹⁾。 ΔV^* が鎖長の影響を受けない理由は, 前述のごとく R 機構の適用により合理的に説明することができる。

鎖状分子の拡散における ΔV^* 研究の興味の中心は, ΔV^* を通し, R 機構を幾何学的に考察することにあるが, このように $V_{f, local}$ の介在のために折角の ΔV^* もその解析が妨げられる。表 3 に得られた ΔV^* の値を, 飽和炭化水素におけるメチレン基の体積増分¹⁰⁾ 10.0 cm³/mol で割れば, 本来ならば (すなわち $V_{f, local}$ がもし十分に小さければ), SL による R 機構における SL の鎖長を推定できる。表 3 の結果では, その値は, メチレン基の数において 2.6~5.6 個である。この数は, Reneker ら⁴⁰⁾ が報告している PE 結晶中の SL のコンホメーションに含まれるメチレン基の数にはほぼ等しい。

11. おわりに

高分子固体における高圧力下の拡散および収着に関する研究について, 主に筆者らの研究を中心にまとめた。この研究は現在学術的な興味が中心である。実験の方法は, 一貫してマクロな濃度測定を基本としており, 分子分光法により得られる分子間結合に関するより具体的な情報に欠けるうらみがあるが, 従来の成果の上に, いくつかの新しい基礎的知見を加えることができたと思う。また新しい分子分光的発展が望まれる次第である。

文 献

- 1) J. Crank, G. S. Park 編, "Diffusion in Polymers", Academic Press, London (1968).
- 2) F. Bueche, "Physical Properties of Polymers", Interscience, New York, chap. 4 (1962).
- 3) R. A. Assink, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 227 (1977).
- 4) T. Ito, J. Seta, H. Urakawa, S. Fujita, *Sen-i Gakkaishi*, **37**, T-119 (1981).
- 5) A. R. Rennie, D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. London*, **A383**, 1 (1982).
- 6) S. D. Hamann, "High Pressure Physics and Chemistry" (ed. R. S. Bradley), Academic Press, Vol. 2, chaps 7, 8 (1963).
- 7) S. D. Hamann, W. J. le Noble, *J. Chem. Educ.*, **61**, 658 (1984).
- 8) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, New York, chap. 9 (1941); 長谷川繁夫, 平井西夫, 後藤春雄共訳, 「絶対反応速度論」, 吉岡書店, 第 9 章 (1974).
- 9) R. C. Koeller, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **21**, 267 (1953).
- 10) A. I. Kitaigorodskii, "Organic Chemical Crystallography", Consultants Bureau, New York (1961).
- 11) J. T. Edward, *J. Chem. Educ.*, **47**, 261 (1970).
- 12) 勢田二郎, 「高分子固体における芳香族化合物の拡散および収着に対する圧力の効果に関する研究」, 学位論文 (京都大学) (1984).
- 13) J. Seta, T. Ito, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T-214 (1982).
- 14) S. C. Nyburg, "X-ray Analysis of Organic Structures", Academic Press, London (1961), chap. 7.
- 15) 光高圧機器 (株), 広島市西区中広町 3 丁目 16-6, KP10B 型。
- 16) Harwood Engineering Co., Inc., Walpole, Mass., Catalog of Fittings and Tubing.
- 17) J. Klein, B. J. Briscoe, *Proc. Roy. Soc. London*, **A365**, 53 (1979).
- 18) 伊藤泰輔, 勢田二郎, 浦川 宏, 藤田伸介, 織学誌, **37**, T-103 (1981).
- 19) 相沢勝久, 勢田二郎, 伊藤泰輔, 第 33 回高分子討論会, 仙台 (1984), 要旨集, p. 2447.
- 20) 勢田二郎, 北口 保, 伊藤泰輔, 織学誌, **39**, T-51 (1983).
- 21) 勢田二郎, 伊藤泰輔, 織学誌, **39**, T-342 (1983).
- 22) 小林靖二, 「染色系の基礎化学」, 新染色加工講座, Vol. 3 (飯島俊郎編), 共立 (1972), pp. 32~45.
- 23) 勢田二郎, 荻野 毅, 伊藤泰輔, 織学誌, **40**, T-263 (1984).
- 24) 勢田二郎, 北口 保, 伊藤泰輔, 織学誌, **40**, T-86 (1984).
- 25) 勢田二郎, 竹野美奈, 島田太郎, 伊藤泰輔, 織学誌, **41**, T-125 (1985); 勢田二郎, 竹野美奈, 伊藤泰輔, 織学誌, **40**, T-221 (1984).
- 26) 須田昌男, 李圭澤, 日化, **1975**, 1398.
- 27) 飯島俊郎, 「染色系の基礎化学」, 新染色加工講座, Vol. 3 (飯島俊郎編), 共立 (1972), pp. 251~280.
- 28) G. Némethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3401 (1962).
- 29) 飯島俊郎, 関戸 実, 工化, **71**, 1199 (1968).
- 30) K. Suzuki, Y. Taniguchi, T. Watanabe, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1918 (1973).
- 31) E. Fishman, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **24**, 548 (1956).
- 32) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", Appendix B, Freeman (1960).
- 33) 飯島俊郎, 織学誌, **40**, P-180 (1984).
- 34) 勢田二郎, 嶋 浩孝, 田口淳二, 伊藤泰輔, 織学誌, **41**, T-241 (1985).
- 35) J. Klein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2057 (1977).
- 36) P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).

- 37) D. H. Reneker, *J. Polym. Sci.*, **55**, S39 (1962).
38) J. Klein, B. J. Briscoe, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2065 (1977).
39) S. Chang, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **43**, 43 (1973).
40) D. H. Reneker, B. Fanconi, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4144 (1975).
(昭和60年2月28日受理)

第8回(財)デサントスポーツ科学振興財団学術研究課題募集 学術研究課題公募要項

主 催：財団法人デサントスポーツ科学振興財団

応 募 資 格：①体育学，健康科学，人間工学，被服科学，運動施設工学等健康の増進と体力の向上に関わる学術，及びその他スポーツ振興に寄与する学術研究に関する講座をもった大学，及びこれに準ずる研究機関に所属する個人またはグループ

②高校生から幼児までの教育機関に奉職しており，①に前述した分野で研究または調査活動を積極的に行っている個人またはグループ

学術研究課題の内容：本財団の主旨に添ったものであり，その研究を助成することによって調査・研究の発展・充実が期待されるものであること

応 募 方 法：応募者は所定の申請用紙に研究テーマ，目的，内容及び期待される成果等を簡潔に書き，昭和61年2月28日(必着)までに下記宛提出すること(応募者多数の場合は，申請用紙コピーでも可)
応募書類送付先・資料の請求及び問合せ：

〒546 大阪市東住吉区今川5丁目1-32 (株)デサント商品研究室内

財団法人 デサントスポーツ科学振興財団

電話 06-705-1638

助成者の決定通知：研究助成の対象として採択された研究者に対し，本財団より書面にて本人宛通知する。

助 成 金 の 交 付：研究内容に応じ，最優秀入選100万円，優秀入選50万円，入選30万円，佳作入選20万円を昭和61年7月31日までに交付する。(件数約25件)

報 告 書 の 提 出：選考の結果，助成金の交付を受けた者は，交付金額に応じ所定の原稿用紙30～35枚(図表類を含む)の研究成果報告書を昭和61年11月30日までに本財団に提出すること。

留 意 事 項：研究結果の報告を主とした場合でも何等かの結論や主張を体系的に述べるよう留意すること。
また，客観性を具えた内容と記述であるよう留意されたい。

そ の 他：①研究成果の報告書は，選考委員により査読の上，昭和62年6月発行予定の機関誌「デサントスポーツ科学」Vol.8に掲載する。

②研究助成の対象として採択された研究課題に対する助成金の配分は，本財団において決定する。

③入選者より提出していただく成果報告書の著作権は，本財団に帰属する。当該報告書の他への発表は，必ず当財団の承認を得た上，「デサントスポーツ科学Vol.8」より引用の旨を併記すること。また，「デサントスポーツ科学 Vol.8」発行以前に他への発表は原則として差し控えること。やむを得ない場合には，必ず事前に当財団まで連絡のこと。

④記入は，必ず黒のペンまたはボールペン，タイプライター，ワードプロセッサを使用のこと。