ポリアクリロニトリル中におけるモデル分散染料の拡散

(昭和 44 年 2 月 13 日 受理)

森田 全三・石川新一郎・Talukder M. A. HOSSAIN・飯島 俊郎^{*1}

p-ニトロアニリン (1), *p*-アミノビフェニル (2) および *p*-アミノアゾベンゼン (3) のポリアクリロニトリル (PAN: Vonnel W) 中における拡散を広い温度範囲で、フィルム巻層法でしらべた。3 種の penetrant とも拡散の濃度分布曲線は Fick 型である。拡散係数は PAN のガラス転移温度 T_g に相当する 72~75°C 付近で急激に変化し、 T_g 以上の拡散係数は T_g を基準温度とする WLF 式によって表わすことができる。拡散係数の大きさは (1) > (2) ≃ (3) であるが、活性化エネルギーは 3 種の penetrant ともほとんど同じであり、拡散はポリマーセグメントの熱運動によってほとんど支配される。表面濃度は T_g 付近で極大をもち、 T_g 以上では次第に減少する。 T_g 以下では温度と共に減少し、極小がみられる。

1 緒 言

ポリマー中における penetrant の拡散がそのポリマーのガラス転移温度 T_g に関連することは、種々のポリマー-penetrant 系について広く知られている¹⁾。染色系すなわち水で膨潤したポリマー-染料系については金丸の現象論的考察があり²⁾、アセテート、トリアセテートなどについての研究が行なわれている^{3,4)}。

ポリアクリロニトリル (PAN) 中における拡散は、カチオン染料を用いて、Rosenbaum が詳細に調べ、PAN の T_g 上下で染料の拡散に急激な変化があること、 T_g 以上における拡散係数は T_g を基準温度とする WLF 式でよく表わされることを示した。

Talukder らは PAN-Malachite Green (MG) 系で Rosenbaum と同様の結果を得た⁹⁾ (ただし拡散係数には濃度依存性があり、WLF 式の 2 定数 C_1 , C_2 にも差がある)。さらに *m*-ニトロアニリン (*m*NA) についても同様の研究を行ない、*m*NA と MG について異なった T_g , C_1 , C_2 の値を得た¹⁰⁾。

カチオン染料の拡散には PAN の熱的性質のほか、PAN の酸性末端基と染料カチオン間の相互作用が関係するが、適当な pH 領域と penetrant を選べば、酸性末端基とイオン結合しない penetrant の拡散を通して、PAN の熱的性質を調べることが可能である。

ここでは分子の大きさを大きく変化した場合の非イオン性 penetrant の拡散を調べ、MG と *m*NA にみられた T_g , C_1 , C_2 の差を検討する。そのため分子の末端にアミノ基をもち、ベンゼン核やアゾ基の導入によって分子の大きさを変えた *p*-ニトロアニリン (*p*NA), *p*-アミノビフェニル (*p*ABP), *p*-アミノアゾベンゼン (*p*AAB) の 3 種の penetrant を選んだ。リン酸緩衝液

により pH を 6.8 にすれば、3 種ともイオン化しない条件下で拡散実験を行なうことができる。ここでは 3 種の penetrant の無限浴からの PAN フィルム巻層への拡散を広い温度範囲にわたって調べ、WLF 式によって拡散係数の温度依存性を検討し、MG, *m*NA の結果と比較し、PAN の熱的性質とポリマー中における低分子の拡散との関係を研究する。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 PAN フィルム PAN フィルムは前報と同様にボンネル W バラ毛 (三菱レイヨン(株)) をジメチルホルムアミドに溶解し、ガラス板上に塗布、乾燥して作った¹⁰⁾。このフィルムをわら半紙上で 3×33cm に切断し、温水中で泡の入らないように巻層を作り、98°C、24 時間の熱水処理を行なった。所定処理後、そのまま水中で徐冷し、わら半紙にはさんで乾燥後ミニコム電気膜厚計 (東京精密(株)製) で長さ方向に 10 箇所厚さを測り、その算術平均によって厚さを求め、供試フィルムとした。ただし厚さのばらつきの少ないもののみを使用した¹⁰⁾。

2.1.2 penetrant 供試 penetrant は *p*-ニトロアニリン ($pK_a = 1.0$, 25°C)¹¹⁾、*p*-アミノビフェニル ($pK_a = 4.2$, 29°C)¹¹⁾、*p*-アミノアゾベンゼン ($pK_a = 2.8$, 25°C)¹¹⁾ で、いずれも和光純薬工業(株)の試薬特級品をそのまま用いた。

2.2 フィルム巻層

熱水処理したフィルムを温水中で直径 1cm のガラス管に巻きつける。表面についた小さな泡をおとしながら巻けば、巻層の間に気泡が入らないようにできる。フィルムの末端を細いガラス棒でおさえ、モメン糸でとめる。このフィルム巻層を拡散実験に用いる。

2.3 外浴の調整

*p*NA 0.2 g, *p*ABP 0.05 g, *p*AAB 0.04 g に 0.25 mol/l KH_2PO_4 - 0.25 mol/l Na_2HPO_4 緩衝液をそれぞれ 4, 10, 10 ml 加え、全体をそれぞれ 200, 500, 500 ml とする。これらを入れた 200 ml および 500 ml 用拡散ビンを所定温度の恒温槽中に入れて、完全に penetrant を溶解させて外浴とした。この濃度は PAN フィルム上の penetrant の吸光度が広い温度範囲で適当な値の範囲内 (第 1 層で 0.5~1.5 程度) にあって、無限浴の条件になるように予備実験から決定した。

11) D. D. Perrin, "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution", Butterworths, London (1965)。

*1 Zenzo MORITA, Shin-ichiro ISHIKAWA, Toshiro IJIMA
東京工業大学工学部: 東京都目黒区大岡山。

- 1) 例えば, R. F. Boyer, *Rubber Chem. Technol.* 36, 1303 (1963)。
- 2) 金丸 競, 工化, 63, 1503 (1960)。
- 3) B. S. Sprague, *J. Polymer Sci., Part C*, 25, 159 (1967)。
- 4) 岩堀英太郎, 飯島俊郎, 岡崎光雄, 織学誌, 24, 118 (1968)。
- 5) S. Rosenbaum, *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 1225 (1963)。
- 6) S. Rosenbaum, *Textile Res. J.*, 34, 291 (1964)。
- 7) F. L. Goodwin, S. Rosenbaum, *ibid.*, 35, 439 (1965)。
- 8) S. Rosenbaum, *J. Polymer Sci., Part A*, 3, 1949 (1965)。
- 9) Talukder M. A. Hossain, 前田弘邦, 飯島俊郎, 森田全三, 工化, 71, 872 (1968)。
- 10) Talukder M. A. Hossain, T. Iijima, Z. Morita, H. Maeda, *J. Appl. Polymer Sci.* (in press)。

2.4 拡散実験

2.3 で調整した penetrant 水溶液に 2.2 で作った PAN フィルム巻層を入れ、所定温度で、所定時間拡散させた。拡散時間は *p*AAB の場合 98°C で 50~150 分、65°C で 22~25 日の程度であり、*p*NA の場合 95°C で 60~120 分、60°C で 11~18 日程度である。拡散後は巻層表面を蒸留水ですばやく洗い、フィルムをわら半紙にはさんで乾燥させた後、島津自記分光光度計 SV-50 A でフィルムをガラス板または石英板にはさんで、最大吸収波長で吸光度を測定した。フィルム上における各 penetrant の最大吸収波長はそれぞれ *p*NA 377 mμ, *p*ABP 288 mμ, *p*AAB 393 mμ である。フィルムの干渉により吸収スペクトルに波形が生じた場合は、その平均値をとった。

2.5 吸着量の測定

拡散と同じ penetrant 水溶液にボンネルバラ毛を入れ、95°C で2日間吸着させた後、50% エタノールで抽出して吸光度を測定し、吸着量を求めた。PAN フィルム上の他の温度における吸着量はこの 95°C における吸着量の値を基準にして、Beer の法則を仮定し、拡散実験の表面濃度から換算した。

3 結果

拡散は一つの温度について3種の時間について行なったが、これに Boltzmann 変換 $x/2\sqrt{t} = \eta$ (x : 距離 [cm], t : 時間

図1 *p*-アミノアゾベンゼンの拡散の濃度分布 (95°C, $D = 2.28_8 \times 10^{-8}$ cm²/min)

○: 120 min, □: 145 min, △: 185 min, 実線: (1) 式の理論曲線

図2 拡散係数の温度変化

○: *p*NA, △: *p*ABP, □: *p*AAB

図3 吸着量の温度変化

○: *p*NA 1.0 g/l, △: *p*ABP 0.10 g/l, □: *p*AAB 0.080 g/l, pH 6.8: 0.005 mol/l-KH₂PO₄-0.005 mol/l-Na₂HPO₄ buffer soln.

[min])を行なうと、三つの拡散の濃度分布曲線を一つの曲線に重ね合わせることができる。この場合濃度 C [mol/kg] は表面濃度 C_0 (外挿により決定) との比 C/C_0 で表わした。一例を図1に示す。拡散係数 D [cm²/min] の計算は、この $C/C_0 \sim \eta$ 曲線より等間隔の η に対する C_i/C_0 を求め、 C_{i+1}/C_i から関戸-松井の方法により行なった¹²⁾。3種の penetrant についての $\log D \sim 1/T$ (T : 絶対温度) プロットを図2に示す。平衡吸着量は各温度における単位厚さあたりの C_0 の平均値を決定し、2.5の方法で求め、図3に示す。

4 考察

4.1 濃度分布

拡散係数が一定の場合の濃度分布は

$$\frac{C}{C_0} = \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (1)$$

で表わされる。ただし

$$\text{erfc} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \frac{e^{-\xi^2}}{\sqrt{Dt}} d\xi \quad (2)$$

である。関戸-松井の方法は(1)式を用いて拡散係数を求めているが、図1に示すように、測定値は(1)式の理論曲線とよく適合している。すなわち *m*-ニトロアニリンの場合と同様に、PAN-モデル分散染料系でも、拡散は Fick 型であり、他繊維の場合と同様に分散染料の拡散係数は濃度依存性をもたない¹³⁾。

4.2 拡散係数の温度変化

図2に示すように、3種の penetrant とも 73°C 付近で $\log D \sim 1/T$ 曲線に急激な変化がみられる。これは前報の *m*NA¹⁰⁾ や MG⁹⁾ の結果と非常によく似ているが、 T_g は前者のそれに近く、penetrant のイオン性と大きさの差が T_g にあらわれているように思われる。拡散係数の大きさは全温度範囲で p NA > p ABP $\approx$ p AAB であり、分子量の大きいほど拡散係数は小さいといえる。これは他の繊維中における染料の拡散において広くみとめられている通りである¹³⁾。拡散にあらわれる T_g は *m*NA を含めて、みな 73°C 付近にあり、非イオン性 penetrant の場合分子量や拡散係数には大きな依存性はないものと思われる。 $\log D \sim 1/T$ 曲線は T_g 以下では 10 kcal/mol 程度の非常に小さい拡散の活性化エネルギーを示す。これも MG や *m*NA の場合と同様である^{9, 10)}。しかし 60°C の拡散係数は 65~73°C の直線よりかなり下に

13) 例えば、関戸 実, 森田全三, “高分子工学講座, 第12巻”, 地人書館 (1966) 1.6 節。

12) 関戸 実, 松井健一, 織学誌, 20, 778 (1965)。

はずれており、この温度以下ではまた拡散の活性化エネルギーが大きくなることが予想されるが、これ以上低い温度の実験がむりであるなどの点からあまり確かではない。ただしもしこの通りならば、Mears が見出した ポリ酢酸ビニル中のガスの拡散の転移領域における小さな活性化エネルギーと同じ現象であり、興味深い¹⁴⁾。

一方 T_g 以上では $\log D \sim 1/T$ 曲線はいずれも上に凸であり、他のポリマー-penetrant 系の拡散でほとんどが直線であるのと比較して、PAN に特有の著しい特徴である。 T_g 以上の $\log D \sim 1/T$ 曲線は MG や mNA の場合^{9,10)} と同様に、 T_g を基準温度とする WLF 式

$$\log a_T = \log \frac{D_{T_g}}{D_T} = -\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g} \quad (3)$$

によってよく表わすことができる¹⁵⁾。ここで D_{T_g} , D_T は温度 T_g および T における拡散係数、 C_1 , C_2 は定数、 a_T はシフトファクターである。最小自乗法によって、各 penetrant の C_1 , C_2 を計算した結果 (表 1) を図 4 に示す。この C_1 , C_2 は T_g 以上で水中において、PAN がまったく一定の吸水量を示すときには、自由体積の割合や膨張係数に関係づけられ¹⁶⁾、他の系の値と比較できるが、この前提を実験で確かめていないので、ここでは議論しない。ただし mNA を含めて、非イオン性 penetrant 間では、 C_1 , C_2 がともに、分子量とともに大きくなる傾向がみられる。カチオン染料の拡散には、主としてポリマーの末端が関係するのに対して、非イオン性 penetrant の場合は主としてポリマーの主鎖の熱運動が関係しているので、イオン性の違いはこの主鎖と末端基の差がでてくるものと思われる (ただし大きさの因子も加わっている)。

T_g 以上における拡散の活性化エネルギー E_d は (3) 式を $1/T$ に関して微分して (4) 式のように示される¹⁵⁾。 T_g における各

$$E_d = \frac{2.303 RC_1 C_2 T^2}{(C_2 + T - T_g)^2} \quad (4)$$

penetrant の E_d を表 1 に示す。この値や図 2 からみて、拡散の活性化エネルギーは非イオン性 penetrant 間でほとんど差がなく、ポリマーの挙動 (ポリマーセグメントの熱運動) だけにほとんど依存していることがわかる。これは蛍光染料のポリマー中に

図 4 WL 式への適合性

—○—: pNA, —□—: pAAB, —△—: pABP
ただし曲線は表 1 の数値を代入した (3) 式を示す

表 1 PAN 中の拡散への WLF 式の適用

penetrant	T_g (°C)	C_1	C_2 (deg)	f_g^a	$\Delta\alpha^a$ (deg ⁻¹)	T_g における活 性化エネルギー (kcal/mol)
pNA	75	3.20	19.2	0.135	7.04×10^{-3}	93
pABP	72	5.85	36.7	0.074	2.02×10^{-3}	88
pAAB	75	5.25	34.2	0.083	2.40×10^{-3}	85
mNA ¹⁰⁾	72	4.03	24.5	0.108	4.41×10^{-3}	90
MG ⁹⁾	80	2.23	6.53	0.195	2.99×10^{-2}	196
MG など ⁸⁾	56	10.75	28.50	0.040	1.41×10^{-3}	197
(WLF 式)	—	17.44	51.60	0.025	4.8×10^{-4}	—

a) f_g : fractional free volume, $\Delta\alpha$: T_g の上下における体膨張係数の差,
 $C_1 = 1/2.303 f_g$, $C_2 = f_g / \Delta\alpha^{15)}$

における回転拡散が、ほとんどポリマーの挙動のみによっているの
とよく対応している¹⁶⁾。

4.3 表面濃度の温度変化

実験上の制約から各 penetrant の浴濃度は同一でないが、図 3
にみられるように、その温度変化はほとんど同じ傾向をもっている。
表面濃度は拡散における T_g よりも少し低温側のところに極大をもち、
更に低温側に極小をもつことが観察される。これは T_g 以下ではポリマー
の熱運動が凍結されて、有効表面積が減少したためであると思われる。

(1969 年、日本化学会第 22 年会講演)

16) 例えば、J. Seki, 織学誌, 24, 555, 562 (1968)。

14) P. Mears, J. Am. Chem. Soc., 76, 3415 (1954).

15) M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955).