

## 高分子粘着剤 : 溶媒系の相互拡散係数に関する研究

小淵, 茂寿

<https://doi.org/10.11501/3130963>

---

出版情報 : 九州大学, 1997, 博士 (工学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :



高分子粘着剤—溶媒系の相互拡散係数に関する研究

小 淵 茂 寿



①

# 高分子粘着剤—溶媒系の相互拡散係数 に関する研究

小 淵 茂 寿

# 目次

第1章 緒言	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	2
1.3 本論文の構成	2
第2章 既往の研究	4
2.1 相互拡散係数データの所在	4
2.2 相互拡散係数の測定法に関する研究	4
2.2.1 吸収法	4
2.2.2 透過法	10
2.2.3 濃度分布測定法	10
2.2.4 ガスクロマトグラフ法	11
2.3 相互拡散係数の決定法に関する研究	11
2.3.1 Penetration Period よりの決定法	13
2.3.2 Regular Regime よりの決定法	16
2.3.3 濃度分布の相似性に基づく方法	19
2.4 相互拡散係数の推算法に関する研究	21
2.4.1 自由体積理論による方法	22
2.4.2 分子モデルによる方法	24
2.5 本章のまとめ	26
使用記号	28
引用文献	32
第3章 濃度依存性相互拡散係数の決定方法	36
3.1 基礎式	36
3.2 見かけの拡散係数の値	39
3.3 平衡濃度と見かけの濃度の関係	39



3.4	他の関数形を用いた決定方法との比較 . . . . .	42
3.5	計算手順 . . . . .	42
3.6	本章のまとめ . . . . .	46
	使用記号 . . . . .	47
	引用文献 . . . . .	49
第4章	石英スプリング法による高分子粘着剤-溶媒系の相互拡散係数の測定	50
4.1	試料 . . . . .	50
4.1.1	溶媒 . . . . .	50
4.1.2	高分子粘着剤 . . . . .	50
4.1.3	フィルムの作製 . . . . .	50
4.2	測定装置 . . . . .	51
4.3	測定方法 . . . . .	53
4.4	測定データの解析 . . . . .	54
4.4.1	相互拡散係数の計算例 . . . . .	59
4.4.2	Vrentasらの解析法との比較 . . . . .	63
4.5	測定結果 . . . . .	63
4.6	本章のまとめ . . . . .	78
	使用記号 . . . . .	79
	引用文献 . . . . .	81
第5章	自由体積理論による相互拡散係数の推算	82
5.1	基礎式 . . . . .	82
5.2	パラメータの決定方法 . . . . .	82
5.2.1	比容積 $\hat{V}_1^0$ および $\hat{V}_2^0$ . . . . .	83
5.2.2	臨界空孔比容積 $\hat{V}_1^*$ , $\hat{V}_2^*$ およびオーバーラップファクター $\gamma_1$ , $\gamma_2$ . . . . .	85
5.2.3	相互作用パラメータ $\chi$ . . . . .	87
5.2.4	パラメータ $D_0$ , $E$ および $\xi$ . . . . .	107

5.3	相関結果	107
5.3.1	アクリル粘着剤-酢酸エステル系の相関結果	107
5.3.2	アクリル粘着剤-ケトン系の相関結果	107
5.4	パラメータ $D_0$ の考察	107
5.5	パラメータ $D_0$ 、 $E$ および $\xi$ の推定	115
5.5.1	パラメータ $D_0$ および $E$	115
5.5.2	パラメータ $\xi$	118
5.5.3	推定された $D_0$ 、 $E$ および $\xi$ による相互拡散係数の相関	123
5.6	パラメータの推定手法の提案	123
5.6.1	相互作用パラメータ $\chi$	125
5.6.2	エネルギーパラメータ $E$	126
5.6.3	臨界空孔モル体積の比 $\xi$	131
5.6.4	定数 $D_0$	131
5.6.5	溶媒の臨界空孔比容積 $\hat{V}_1^*$	135
5.6.6	溶媒のオーバーラップファクター $\gamma_1$	135
5.7	相互拡散係数の推算	135
5.8	本章のまとめ	144
	使用記号	145
	引用文献	147
第6章 結言		149
付録		152
Appendix 1	相互拡散係数の相関プログラム (Marquardt 法を用いたパラメータ $D_0$ 、 $E$ 、 $\xi$ の決定)	153
Appendix 2	相互拡散係数の推算プログラム	168
謝 辞		178



# 第1章 緒言

## 1.1 本研究の背景

粘着テープは、包装、固定接合用、医療用、電気絶縁用として幅広く利用されている。粘着テープは、基材(高分子フィルムや紙、布など)の上に粘着剤溶液(高分子粘着剤と溶媒からなる溶液)を塗布し、乾燥することにより製造されている。例えば、絆創膏などの医療用テープは、高分子粘着剤中に少しでも溶媒が残存すると、肌がはれたりして人体に悪影響を与える。また、高分子粘着剤中に薬剤を包含せた狭心症用粘着テープは、人体に有効な薬剤成分の飛散は可能な限り小さくしたいが、有害な溶媒はできるだけ取り除く必要がある。したがって、乾燥過程において、溶媒を極めて低いレベルまで、それも短時間で除去できるかが生産性を向上させる上で重要な鍵となる。また、乾燥装置は、製造設備コストの中でも大きな割合を占めており、さらには、熱エネルギーを大量に使用するためランニングコストのしめる割合も高い現状にある。ところが、乾燥装置の設計条件や操作条件などの設定は、経験的になされている場合が多く、最適な条件の設定がなされているとは言えない。以上のようなことから、乾燥装置の合理的な設計や最適な操作条件をシミュレートするには乾燥過程の理論的な解析がなされなければならない。乾燥過程の理論的な解析を行うには、基礎データとして、高分子中の溶媒の相互拡散係数データが必要とされる。

ところで、一般に高分子-溶媒系の相互拡散係数は溶媒濃度に依存し、特に溶媒濃度が低いところでは数オーダーにわたる変化を示し、小さな値をとる場合もめずらしくはない。したがって、溶媒濃度が低い領域の拡散係数データは特に重要となる。しかし、高分子と溶媒の組み合わせは、非常に多く存在するため、相互拡散係数データは工業的に代表的な系に限定され、十分な蓄積がなされているとは言えない。また、実際に必要される系での相互拡散係数データを入手することは非常に困難な現状にあり、広い温度および濃度範囲にわたり相互拡散係数を表現できる工学的に有用な推算法が切望されている。

## 1.2 本研究の目的

上述した理由から、本研究では基礎データ蓄積のため、高分子粘着剤-溶媒系の相互拡散係数を測定する。高分子粘着剤は、最近注目されている医療用テープに用いられているアクリル系粘着剤を使用する。一方、拡散媒体としては、代表的な溶媒である酢酸エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル）類およびケトン類（アセトンおよびメチルエチルケトン）を選択し、系統的な相互拡散係数のデータを蓄積する。また、相互拡散係数と同様に分離装置設計の基礎データとして重要となる活量データの蓄積もあわせて行う。これらの系統的なデータの解析から、相互拡散係数および活量に関する溶媒分子のサイズや構造の違いによる影響についての検討が可能となる。

また、高分子-溶媒系の相互拡散係数は、一般的に濃度に依存する場合が多い。相互拡散係数は、拡散方程式を適当な初期および境界条件のもとで解くことにより求められるが、相互拡散係数が濃度に依存する場合、理論解を得ることが困難であるので、種々の近似解法が提案されている。しかし、計算過程が複雑であったり、図微分を多用するため煩雑であったりする。そこで、平板一次元拡散に対し、濃度依存性相互拡散係数を容易に決定する簡便法を提案する。

さらに、得られた相互拡散係数データを、自由体積モデルに基づいて推算する。その際、モデルパラメータを容易に入手できる物性値より推定する工学的に有用な推定手法を提案する。以上が本研究の課題である。

## 1.3 本論文の構成

本論文の構成は、以下のようである。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、高分子粘着剤-溶媒系の相互拡散係数の所在、測定法、決定法および推算法に関する既往の研究について述べる。

第3章では、高分子粘着剤フィルムへの溶媒の収着あるいは脱着速度データから、濃度依存性相互拡散係数を決定する方法を提案する。



第4章では、高分子粘着剤-溶媒系の相互拡散係数の測定について述べる。

第5章では、自由体積理論に基づく推算式を用い、高分子粘着剤-溶媒系の相互拡散係数の推算を試みる。その際、推算式に含まれるパラメータを容易に入手できる溶媒の物性値より見積もる工学的に有用な推定手法を提案する。

第6章は、本研究の結論である。

## 第2章 既往の研究

### 2.1 相互拡散係数データの所在

本研究で目的とする高分子濃厚系の相互拡散係数のデータの所在を、Table 2.1 に示した。高分子については、工業的に代表的なポリスチレンやポリ酢酸ビニルなどに対するデータが比較的によく測定されている。しかし、共重合体に対し、測定されたデータは少なく、共重合体の組成を系統的に変え測定されたデータとしては、岩井<sup>26, 27)</sup>らのポリスチレン-ポリブタジエン共重合体のデータぐらいである。また、溶媒の無限希釈濃度での溶媒の種類を変えた系統的なデータとしては、Arnould ら<sup>1)</sup>のポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレートに対するデータがあるが、有限の溶媒濃度での溶媒を系統的に変えて測定されたデータは少なく、十分なデータの蓄積がなされているとは言えない現状にある。

### 2.2 相互拡散係数の測定法に関する研究

本研究で対象とした高分子-溶媒系の相互拡散の概念図を Fig.2.1 に示す。Fig.2.1 の  $D$  は相互拡散係数（移動速度の尺度となる）を表し、本研究で対象とする物性値である。高分子希薄系の相互拡散係数の測定法には、拡散物質の量を直接測定する隔膜セルによる方法<sup>54)</sup>や拡散セルによる方法<sup>39)</sup>がある。また、拡散により生じる濃度や濃度勾配の変化を光学的手法により測定する方法として光干渉法<sup>47)</sup>などがある。高分子濃厚系の相互拡散係数の測定法には、吸収法、透過法、濃度分布測定法およびガスクロマトグラフ法等がある。以下の節では、本研究で目的とする高分子濃厚系の測定法について述べる。

#### 2.2.1 吸収法

吸収法は、一定温度、一定圧力の低分子蒸気中に高分子フィルムを置き、フィルムに収着あるいはフィルムから脱着された低分子の質量を時間の関数として測定する方法である。この方法は、測定温度においてかなり高い蒸気圧を持ち、対象とする高分子に対してある程度の溶解度を有する低分子に適



Table 2.1 Mutual diffusion coefficient data for binary polymer-solvent systems

Polymer	Solvent	Temp. [°C]	Concentration	Ref.	
PS	Benzene	130~160	0	48	
	Benzene	110~140	0~0.15 wt %	40	
	Toluene	25~178	0~1.0 wt %	64	
	Toluene	110,140	0	40	
	Toluene	110~178	0~70wt %	16	
	Toluene	130~160	0	48	
	Ethylbenzene	115.5~178	0~70wt %	15	
	Ethylbenzene	115,130,140	0	40	
	m-Xylene	130,150,175	1.30~15.2wt %	25	
	n-Octane	150,175	0.86~4.93wt %	25	
	n-Nonane	130,150,175	1.03~10.4wt %	25	
	Cyclopentane	21	0~25wt %	6	
	Tetrahydrofuran	20.8	a	3	
	SBR	Tetradecane	25,44,60	a	23
	SBR(30)	Ethylbenzene	100,130	1.74~16.8wt %	27
SBR(45)	Ethylbenzene	100,130	1.15~14.9wt %	27	
SBR(77)	Ethylbenzene	100,130	1.23~13.9wt %	27	
SBS	Toluene	70~120	0	17	
	MEK	70~120	0	17	
	Heptane	70~120	0	17	
PE	n-Propylbenzene	30,40,50	0~20vol %	14	
	Mesitylene	30,40,50	0~25vol %	14	
	n-Butylbenzene	30,40,50,60	0~23vol %	14	
	Prehnitene	30,40,50,60	0~26vol %	14	
	Toluene	30,40,50	0~25vol %	14	
	Benzene	30,40	0~17vol %	14	

a : concentration range is not clearly reported

Table 2.1 Mutual diffusion coefficient data for binary polymer-solvent systems(continued)

Polymer	Solvent	Temp.[°C]	Concentration	Ref.
EPDM	TMP	25,44,60	a	23
PP	Dichloromethane	110	0~0.06 wt %	57
PET	EG	265,270,275	a	34
PB	Ethylbenzene	80,100,130	1.58~26.4wt %	26
	n-Nonane	80,100,130	1.55~19.0wt %	26
NR	Dichloromethane	20~60	0	22
	Chloroform	20~60	0	22
	Carbon tetrachloride	20~60	0	22
	Benzene	20~60	0	22
	o-Xylene	20~60	0	22
	p-Xylene	20~60	0	22
Neoprene	Dodecane	25,44,60	a	23
PMDA-ODA	NMP	30~90	a	7
	Water	23	RH75 %	35
PMA	Methyl acetate	20~65	0	63
	Methyl acetate	15~65	0~10wt %	16
PMMA	Toluene	130,140,160	0~10wt %	29
	Benzene	150~170	0	1
	Toluene	150~170	0	1
	Ethylbenzene	150~170	0	1
	Methanol	120~160	0	1
	Acetone	130~170	0	1
	Methyl acetate	140~170	0	1
	Ethyl acetate	150~170	0	1
	Propyl acetate	150~170	0	1
Toluene	25	0~3 wt %	4	

a : concentration range is not clearly reported



Table 2.1 Mutual diffusion coefficient data for binary polymer-solvent systems(continued)

Polymer	Solvent	Temp.[°C]	Concentration	Ref.
PVAc	Chlorohorm	35,45	5~45wt %	30
	Toluene	40,80,110	0~40wt %	30
	Toluene	35,40,47.5	0.3~16wt %	16
	Toluene	80~110	0	1
	Benzene	70~110	0	1
	Ethylbenzene	70~110	0	1
	Cyclohexane	70~110	0	1
	Hexane	90~110	0	1
	Heptane	90~110	0	1
	Octane	90~110	0	1
	Nonane	90~110	0	1
	Methanol	50~100	0	1
	Acetone	60~110	0	1
	Methyl acetate	60~110	0	1
	Ethyl acetate	60~110	0	1
	Propyl acetate	70~110	0	1
	Butyl acetate	80~110	0	1
	Amyl acetate	80~110	0	1
	o-Xylene	80~110	0	1
	m-Xylene	80~110	0	1
	p-Xylene	80~110	0	1
	Hexane	90~110	0	1
	2-Methyl pentane	90~110	0	1
	2,3 Dimethyl butane	90~110	0	1
	2,2 Dimethyl butane	90~110	0	1
	1,3,5-Hexatriene	90~110	0	1
	1,4-Hexadiene	90~110	0	1
	1-Hexene	90~110	0	1
	trans-2-Hexene	90~110	0	1
	trans-3-Hexene	90~110	0	1

Table 2.1 Mutual diffusion coefficient data for binary polymer-solvent systems(continued)

Polymer	Solvent	Temp.[°C]	Concentration	Ref.
PVC	pentyl Phthalate	80,90,100	a	55
	hexyl Phthalate	60~100	a	55
	heptyl Phthalate	80,90,100	a	55
	octyl Phthalate	70~100	a	55
	nonyl Phthalate	80,90,100	a	55
	decyl Phthalate	80,90,100	a	55
	DOP	60~100	a	56
PC	Dye	202	0.06~1.16wt %	5
	Dichloromethane	140	0~10wt %	66
PDMS	OMCTS	150,175,200	0	2
	DMCPS	150,175,200	0	2
	DMCHS	150,175,200	0	2

a : concentration range is not clearly reported

< Abbreviation of polymer and solvent in Table 2.1 >

EPDM	Ethylene propylene diene terpolymer	PVAc	Polyvinyl acetate
NR	Natural rubber	PVC	Polyvinylchloride
PB	Polybutadiene	SBR	Styrene butadiene rubber
PC	Polycarbonate	SBS	Styrene-butadiene-styrene copolymer
PDMS	Polydimethylsiloxane	EG	Ethylene glycol
PE	Polyethylene	DMCHS	Decamethylcyclopentasiloxane
PET	Polyethylene terephthalate	DMCPS	Dodecamethylcyclohexasiloxane
PMA	Polymethylacrylate	DOP	Bis(2-ethylhexyl)phthalate
PMMA	Polymethylmethacrylate	MEK	Methyl ethyl ketone
PMDA-ODA	Promellitic dianhydride-4, 4'-oxydianiline	NMP	n-Methyl pyrrolidinone
PP	Polypropylene	OMCTS	Octamethylcyclotetrasiloxane
PS	Polystyrene	TMP	2,2,4-Trimethylpentane



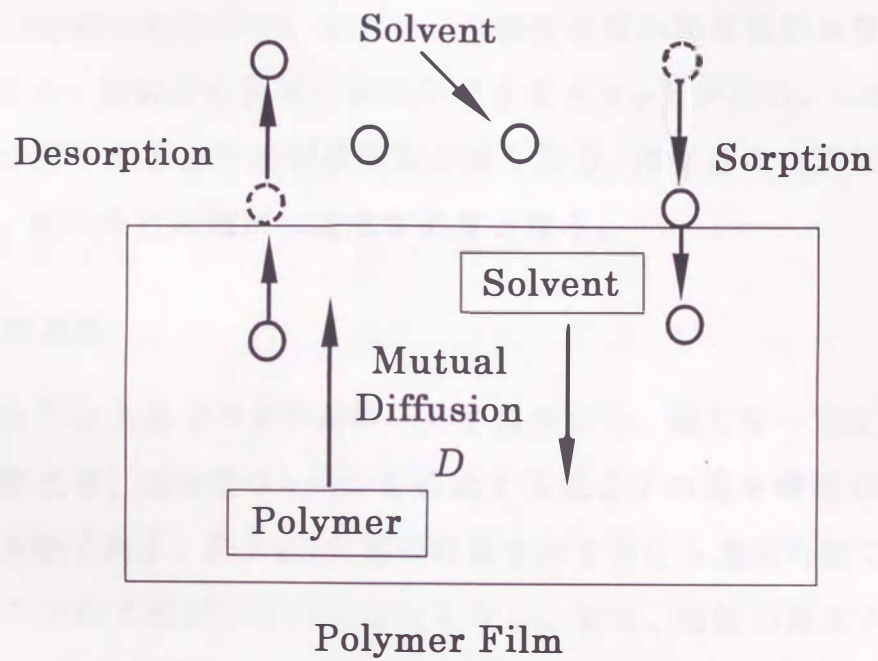


Fig.2.1 Mutual diffusion for polymer - solvent system  
(Schematic diagram)

用される。フィルムの質量変化を測定するのに石英スプリングを利用する石英スプリング法<sup>46)</sup>や電子天秤を用いた電子天秤法<sup>49)</sup>がある。石英スプリング法は、高分子フィルムを石英スプリングに吊るし、一定圧力の低分子蒸気と接触させてスプリングの伸びを経時的に測定する。得られた時間に対するフィルムの質量変化データから相互拡散係数が求められる方法である。質量測定に電子天秤を用いたものが、電子天秤法である。電子天秤法は、自動測定が可能であるが、高温域での測定には工夫が必要とされる。これらの方法は簡単な測定原理に基づいているため、信頼性の高い相互拡散係数データが得られる。また、溶解度も同時に測定ができるメリットがある。しかし、フィルムの厚みが厚すぎると平衡到達時間が長くなり、薄すぎると測定時間が短すぎるなど、測定条件の選択に注意が必要となる。

### 2.2.2 透過法

透過法<sup>32)</sup>は高分子フィルム的一方を真空にし、他方を一定圧力の低分子蒸気に接触させ、高分子フィルムを透過する低分子の量を時間の関数として測定する方法である。非フィック型の収着を示す系にも適用可能であるが、溶解度を他の方法で測定しなければならない。また、溶媒の濃度が高くなると、フィルムの保持が困難になるなどの短所がある。

### 2.2.3 濃度分布測定法

高分子中の拡散分子の濃度分布を測定し、濃度分布の解析より相互拡散係数を決定する方法<sup>21, 36, 53)</sup>である。拡散物質の濃度分布の時間変化を測定するために、フィルムをスライスして、薄いフィルム中の拡散物質の濃度を定量する方法<sup>36)</sup>、予めサンドイッチ状の膜を用意しておき、この膜を各層に分けてその層における拡散物質の濃度を知る方法<sup>21)</sup>、ガラス棒を芯にして、これにフィルムを巻き付けて、濃度分布を知りたい時刻にこのフィルムをほどいて調べる方法<sup>53)</sup>などがある。サンドイッチ法やガラス芯を使う方法では、フィルム間にすきまができないように密着させなくてはならない、拡散物質によりフィルムが溶解してはがせなくなる等々の条件下でしか適用できない。こ



これらの方法は、濃度分布を測りたい薄いフィルムを作製するまでに拡散物質の損失があり、濃度分布の測定が精度があまりよくない。

#### 2.2.4 ガスクロマトグラフ法

高分子を薄膜状に塗布したカラムを用意し、キャリアガス中に溶媒を注入して得られる溶媒の溶出曲線の解析から相互拡散係数  $D$  を求める方法<sup>1, 40)</sup>で、溶媒濃度が小さい無限希釈濃度での相互拡散係数を求めることができる。キャリアガスの流量が大きい場合、短時間での測定が可能であるが、カラムの作製条件、キャリアガス流量、サンプル注入等の条件に左右されやすく、精度のよいデータを収集するには工夫が必要とされる。

### 2.3 相互拡散係数の決定法に関する研究

高分子-溶媒系の相互拡散係数は温度のほか濃度にも依存し、とくに溶媒濃度の小さな範囲では数オーダーにわたる変化を示すこともしばしばである。このような場合、相互拡散係数は、通常高分子フィルムの等温下での収着あるいは脱着実験から得られる速度データの解析より、濃度の関数として求められる。ここで収脱着実験とは、フィルムあるいは平板試料の濃度を均一に保ち、一定蒸気圧中にさらしその質量変化を測定する方法である。収脱着実験では、高分子フィルムに収着あるいは脱着された溶媒質量が時間の関数として測定され、平均濃度が求められる。このデータをもとに実験開始時からある時間までにフィルムに収着あるいは脱着された溶媒量  $M_t$  と実験開始時から平衡時までに収着あるいは脱着された溶媒量  $M_\infty$  の比が時間  $t$  の平方根をフィルム厚みの  $1/2$  (フィルム片面のみが蒸気にさらされている場合はフィルム厚み) で割った値に対しプロットされる。この曲線を収着に対し収着曲線、脱着に対し脱着曲線と呼ぶ。典型的な収脱着曲線の例を Fig.2.2 に示す。フィック型拡散の場合、Fig.2.2 に示すように収脱着曲線には直線状の期間と次第に直線から逸脱し上に凸の曲線を描く期間が存在する。この収脱着曲線の直線状の期間は高分子フィルム中心での濃度が初期濃度を保っている期間であり、Penetration Period<sup>51)</sup> と呼ばれる。直線から逸脱する期間は、中心濃度が次第に

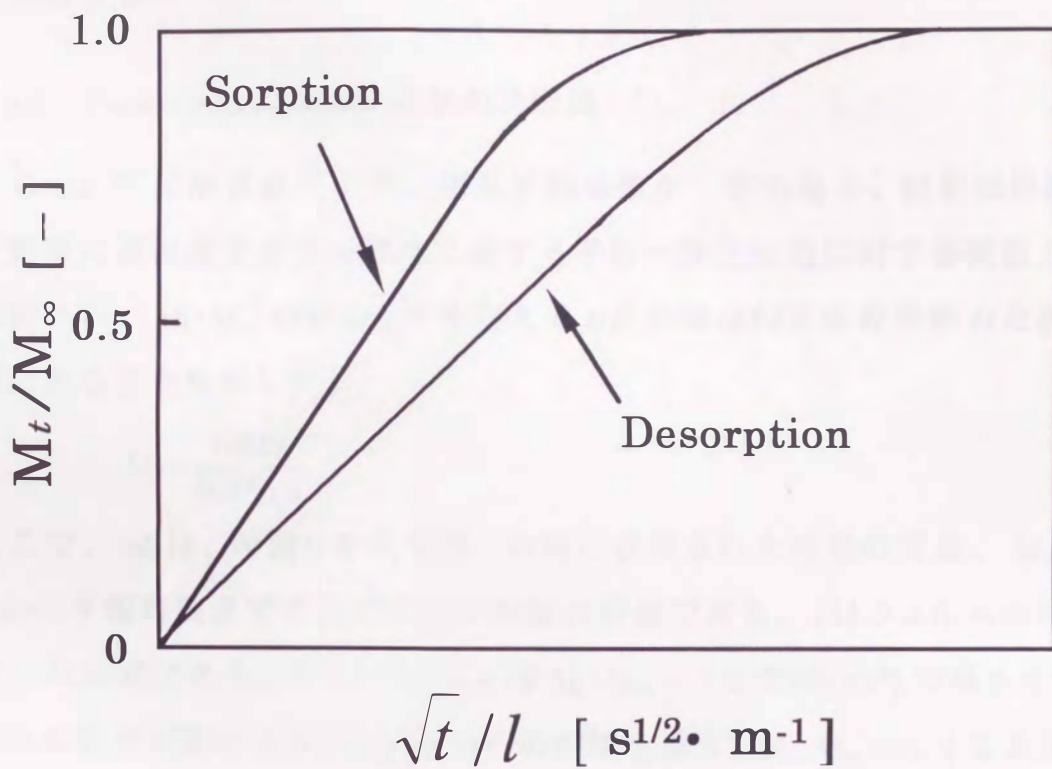


Fig.2.2 Typical sorption and desorption curves



変化し初期濃度によらず平均濃度のみにより速度過程が支配される期間であり、Regular Regime<sup>51)</sup> と呼ばれる。また、直線状から上に凸の曲線に変化する期間が存在する。この期間は Transition Period<sup>51)</sup> と呼ばれている。本節では、収着あるいは脱着速度データから濃度依存性相互拡散係数を計算する代表的な方法について、収脱着曲線の直線期間から相互拡散係数を求める方法、続いて直線から外れる期間から求める方法および、両者の期間より求める方法を紹介する。

### 2.3.1 Penetration Period よりの決定法

Crank<sup>10)</sup> は溶媒濃度に対し相互拡散係数が一定の場合、初期溶媒濃度が0で瞬時に表面濃度が平衡濃度に達する平板一次元拡散に対する拡散方程式の解析から、 $M_t/M_\infty$  の値が1/2を与える  $t/l^2$  の値は相互拡散係数  $D$  と次式の関係にあることを示した。

$$D = \frac{0.049}{(t/l^2)_{1/2}} \quad (2.1)$$

ここで、 $M_t$  は、時間0から時間  $t$  の間に収着された溶媒の質量、 $M_\infty$  は時間0から平衡時間までに収着された溶媒の質量である。 $l$  はフィルムの厚みであり、 $t$  は時間である。また、 $(t/l^2)_{1/2}$  は  $M_t/M_\infty = 1/2$  での  $(t/l^2)$  の値を示す。フィルムの収着実験から  $M_t/M_\infty$  vs.  $t/l^2$  の曲線を描き、 $M_t/M_\infty = 1/2$  なる点に対応する  $(t/l^2)$  の値を読みとることで相互拡散係数  $D$  が求められる。相互拡散係数が濃度に依存する場合、式(2.1)の左辺の相互拡散係数は、次式で表される平均相互拡散係数<sup>8, 10)</sup>  $\bar{D}$  で与えられる。

$$\bar{D} = \frac{1}{C_e} \int_0^{C_e} D dC \quad (2.2)$$

ここで  $C$  は溶媒濃度、 $C_e$  は平衡時の溶媒濃度である。したがって、種々の平衡濃度  $C_e$  に対して行われた収着実験データから式(2.1)を用いて  $\bar{D}$  を求め  $C_e \bar{D}$  と  $C_e$  の関係を得て、この  $C_e \bar{D}$  vs.  $C_e$  の曲線を図微分することで相互拡散係数を求めることができる。

Long<sup>ら<sup>33, 46)</sup></sup> は同じ濃度範囲で行われた収着および脱着実験から得られる式(2.2)の  $\bar{D}$  の値を収着に対して  $\bar{D}_s$ 、脱着に対して  $\bar{D}_d$  とするとその算術平

均  $(D_s + D_d)/2$  の値が式 (2.2) の右辺のよい近似を与えるとして相互拡散係数を求めた。しかし、この方法は相互拡散係数の濃度依存性が強い場合、大きな計算誤差を生ずる。

また、Crank ら<sup>9, 10)</sup>は見かけ上  $D$  を一定として得られる拡散係数  $\bar{D}$  (これを見かけの相互拡散係数と呼ぶ) を次式で定義した。

$$\bar{D} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{d(M_t/M_\infty)}{d(\sqrt{t}/R)} \right)^2 \quad (2.3)$$

ここで、 $R$  はフィルム厚みの  $1/2$  である。式 (2.3) の  $\bar{D}$  の値がどのような平均値で表されるかについて詳細な検討を行った結果、相互拡散係数の濃度依存性によらず、次式で示す荷重平均によってよい近似が得られることを提案した<sup>9, 10)</sup>。

収着に対しては、次式となる。

$$\bar{D}_a = p C_e^{-p} \int_0^{C_e} C^{p-1} D(C) dC \quad (2.4)$$

脱着に対しては、次式となる。

$$\bar{D}_d = q C_0^{-q} \int_0^{C_0} (C_0 - C)^{q-1} D(C) dC \quad (2.5)$$

ここで、 $p$  および  $q$  はパラメータであり、 $C_0$  は初期溶媒濃度である。Crank は相互拡散係数が実験の濃度範囲で 200 倍変化する場合においても、収着に対し  $p=1.67$ 、脱着に対し  $q=1.85$  の値が見かけの相互拡散係数のよい近似を与えることを報告している。岸本ら<sup>31)</sup>は式 (2.5) から相互拡散係数を求めるために、相互拡散係数の濃度依存性の型に次の多項式を用いた。

$$D = D_0 + k_1 C + k_2 C^2 + \dots \quad (2.6)$$

ここで、 $D_0$  と  $k_1, k_2, \dots$  は未知の定数である。式 (2.6) を式 (2.5) に代入し、積分を行うと次式を得る。

$$D = D_0 + k'_1 C + k'_2 C^2 + \dots \quad (2.7)$$

$$k_1 = 2.85 k'_1, \quad k_2 = 5.486 k'_2, \quad k_3 = 8.871 k'_3 \quad \dots \quad (2.8)$$



岸本らは、実験から得られる  $\bar{D}$  vs.  $C_0$  データに対し式 (2.7) を用いてフィッティングを行い、定数  $D_0$  と  $k_1, k_2 \dots$  を決定し、式 (2.6) から濃度の関数として相互拡散係数を求めた。

この方法の欠点としては、フィッティング精度に依存することである。

Vtenats ら<sup>59)</sup>は濃度依存性を示す相互拡散係数に対して、次式で示す指数関数を用いて計算する方法を提案した。

$$D(C^*) = D(0) \exp(kC^*) \quad (2.9)$$

$$C^* = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} \quad (2.10)$$

ここで、 $D(0)$  は溶媒の初期濃度における相互拡散係数、 $k$  は定数である。Vrentas らは Wagner の解<sup>65)</sup>を用いて、見かけの相互拡散係数  $\bar{D}$  に対し、次式の関係を得た。

$$\bar{D} = \frac{D(1)}{1 + 0.177 \ln [D(1)/D(0)]^2} \quad (2.11)$$

ここで、 $D(1)$  は溶媒の平衡濃度における相互拡散係数である。定数  $k$  の値によらず式 (2.9) の  $D(C^*)$  の値と式 (2.11) の  $\bar{D}$  の値を等しくする  $C^*$  の値を検討した結果、 $0 \leq k \leq 3.0$  (すなわち  $1 \leq D(1)/D(0) \leq 20$ ) のとき  $\bar{D}/D(0)$  と  $D(C^*)/D(0)$  は  $C^* = 0.7$  とすることで 5% 以内で一致し、 $-2.3 < k < 0$  ( $0.1 < D(1)/D(0) < 0$ ) のとき  $C^* = 0.56$  が 5% 以内で一致することを示した。また、 $k$  が正か負の判定は、収着曲線の初期における  $M_t/M_\infty$  vs.  $\sqrt{t}/R$  の直線関係が  $(M_t/M_\infty)^2 \geq 0.33$  であれば正、 $(M_t/M_\infty)^2 \leq 0.33$  であれば負となることを示した。

以上のことから、相互拡散係数を決定する手順を示すと以下のようになる。まず、実験より得られる収着曲線から式 (2.3) を用いて  $\bar{D}$  の値を求め、同時に  $k$  の値が正か負を決定する。 $k > 0$  の場合  $C^* = 0.7$  として、式 (2.10) から  $C$  を求めると次式で表される。

$$C = 0.7(C_e - C_0) + C_0 \quad (2.12)$$

式 (2.12) の  $C_0$  および  $C_e$  は、次式から求められる。

$$C_0 = \frac{M_0}{v_p M_p + v_s M_0} \quad (2.13)$$

$$C_e = \frac{M_\infty + M_0}{v_p M_p + v_s (M_\infty + M_0)} \quad (2.14)$$

ここで、 $M_p$ は高分子の質量、 $M_0$ は時間 $t=0$ での溶媒の質量である。 $v_p$ は高分子の比容積、 $v_s$ は溶媒の比容積である。また、質量分率 $w$ あるいは溶媒含有率 $u$ は次式から計算することができる。

$$w = \frac{Cv_p}{1 - Cv_s + Cv_p} \quad (2.15)$$

$$u = \frac{w}{1 - w} \quad (2.16)$$

以上の手順により、溶媒の質量分率 $w$ あるいは溶媒含有率 $u$ と相互拡散係数 $D$ の関係を決定することができる。なお、 $k < 0$ の場合は $C^* = 0.56$ として同様の手順を繰り返せばよい。

この方法の利点は、収脱着曲線の初期部の勾配を求める以外、図微分を含まないことである。短所としては、相互拡散係数が数倍程度しか変化しない比較的濃度の狭い範囲での実験を行わなくてはならぬことがある。以上述べた Penetration Period よりの決定法は、いずれも収着や脱着に対して、フィルムの厚みの変化に対する考慮がなされていない。また、ひとつの実験に対しひとつの勾配しか得られないため、多くの実験を必要とすることが挙げられる。

### 2.3.2 Regular Regime よりの決定法

Schoever ら<sup>51, 52)</sup>は収縮座標系を用いて、相互拡散係数が濃度とともに増加する系に対して、等温脱着実験から濃度と相互拡散係数の関係を求める方法を提案した。脱着実験から平均溶媒含有率 $\bar{u}$ に対する脱着速度 $F$ を求め、初期濃度 $u_0$ と脱着速度の積 $u_0F$ を平均濃度に対してプロットすると、初期濃度によらずこの曲線がひとつにまとまる領域があることを見いだした。この領域を Regular Regime と呼ぶ。Fig.2.3 に $u_0F$  vs.  $\bar{u}$  の一例を示した。種々の脱着実験結果からこの領域に対し、Schoever らは平均濃度 $\bar{u}$ と $u_0F$ が次式で相関されることを示した。

$$\overline{Sh_d} = \frac{2u_0F}{\bar{u}D_r} = 2.18 + 2.85 \left[ \frac{d \ln(u_0F)}{d \ln \bar{u}} \right]^{0.3} \quad (2.17)$$

$$\overline{D_r} = \frac{1}{\bar{u}} \int_0^{\bar{u}} D_r du \quad (2.18)$$



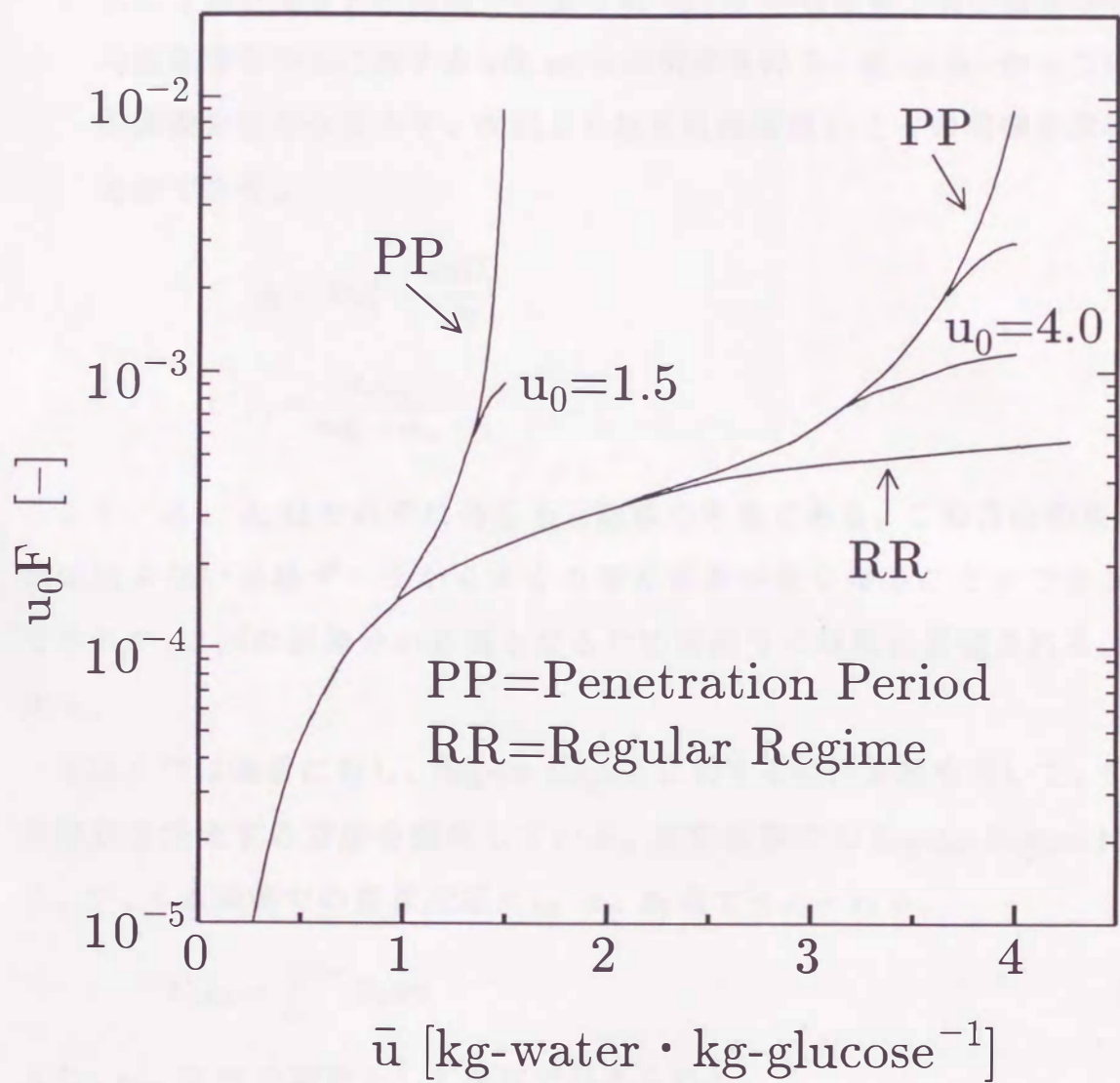


Fig.2.3 Regular regime curve for glucose-water system

これにより、相互拡散係数を計算する手順を示すと、次のようになる。

1. 初期濃度を変えて得られた脱着曲線より  $u_0F$  vs.  $\bar{u}$  のプロットを行い、種々の初期濃度に対する  $u_0F$  vs.  $\bar{u}$  の曲線が合流した曲線を得る。
2. 次にこのプロットの図微分により式 (2.17) の右辺第2項の値を求め、平均溶媒含有率  $\bar{u}$  に対する  $\bar{u}\overline{D_r}$  vs.  $\bar{u}$  の関係を得る。式 (2.18) からこの関係を図微分を行うことで、次式より相互拡散係数  $D$  と  $u$  の関係を求めることができる。

$$D_r = D\rho_s^2 = \frac{d\bar{u}\overline{D_r}}{d\bar{u}} \quad (2.19)$$

$$\rho_s = \frac{d_s d_m}{u d_s + d_m} \quad (2.20)$$

ここで、 $d_s$ 、 $d_m$  はそれぞれ高分子と溶媒の密度である。この方法の利点は、比較的少ない実験データから多くの相互拡散係数を得ることができることであるが、2回の図微分が必要となるため図微分の精度に影響される欠点がある。

吉田ら<sup>68)</sup>は脱着に対し、Regular Regime に対する特性関数を用いて、相互拡散係数を決定する方法を提案している。定常状態での Regular Regime に対する、フィルム表面での質量流速  $F_{s,RR}$  は、次式で与えられる。

$$F_{s,RR} = \int_0^{m_{cs}} D_r dm \quad (2.21)$$

また、 $m_{cs}$  は  $\bar{m}$  の関数として次式で与えられる。

$$\bar{m} \int_0^{m_{cs}} D_r dm - \int_0^{m_{cs}} \left( \int_m^{m_{cs}} D_r dm \right) dm = 0 \quad (2.22)$$

ここで、 $\bar{m}$  は無次元溶媒含有率であり、 $m_{cs}$  はフィルム中心での無次元溶媒含有率である。非定常状態における Regular Regime での質量流速  $F$  と定常状態における質量流速の比を、次式で定義する。

$$\Gamma_{RR} = \frac{F}{F_{s,RR}} \quad (2.23)$$



相互拡散係数の濃度依存性の型に種々の関数形を用いて、式 (2.23) の  $\Gamma$  の値について検討した結果、この値が比較的狭い範囲にあることを見いだした。べき乗型 ( $D_r = m^a$ ) の場合には、次式のように与えられる。

$$\frac{\pi^2}{8} < \Gamma_{RR} < \frac{e}{2} \quad ; 0 < a < \infty \quad (2.24)$$

以上のことから、相互拡散係数を求める手順は以下のようになる。まず、相互拡散係数の濃度依存性の型を仮定する。未知の関数形として比較的自由度の高い次の関数形を採用する。

$$D_r = \sum_{n=0}^N c_n m^n \quad (2.25)$$

ここで、 $c_n$  ( $n = 0, 1, \dots, N$ ) は定数である。式 (2.25) を式 (2.21) に代入し積分を行い式 (2.23) の関係を用いて次式が得られる。

$$F = \Gamma_{RR} \sum_{n=0}^N \frac{c_n}{n+1} m_{cs}^{n+1} \quad (2.26)$$

また、 $m_{cs}$  に対しては、式 (2.22) から次式の関係を得る。

$$\sum_{n=0}^N c_n m_{cs}^{n+1} \left( \frac{\bar{m}}{n+1} - \frac{m_{cs}}{n+2} \right) = 0 \quad (2.27)$$

式 (2.26) の  $\Gamma_{RR}$  の値を  $\pi^2/8$  として、実験から得られる Regular Regime での特性関数データ ( $F$  vs.  $\bar{m}$ ) を用いて、式 (2.26) と式 (2.27) を解くことで、定数  $c_n$  ( $n = 0, 1, \dots, N$ ) の値が決定され、式 (2.25) から相互拡散係数が求められる。この方法もひとつの脱着曲線から、広い濃度範囲の相互拡散係数データを得ることが可能である。短所としては、特性関数データを得るのに図微分を多用し、また採用するデータ点の数が解析精度に影響を及ぼすことが挙げられる。

### 2.3.3 濃度分布の相似性に基づく方法

佐野ら<sup>50)</sup>らは Schoever らの収縮座標系を使用し、濃度分布の相似性に基つき、脱着過程の Penetration Period および Regular Regime の両方の領域から相互拡散係数の濃度依存性によらず、広い濃度範囲にわたり相互拡散係数を求め

る方法を提案した。まず、Penetration Period からの計算方法について述べ、次に Regular Regime での計算方法について述べる。

(1) Penetration Period からの計算

佐野らは Penetration Period に対し、次式から相互拡散係数が計算できることを示した。

$$D_0 \rho_{s0}^2 = \frac{X \gamma}{2} \beta'^2 \quad (2.28)$$

$$X = \frac{0.807 - 0.470 f_{PP}}{1 - 0.99 f_{PP}} \quad (2.29)$$

$$\gamma = 1 + 2 \frac{d \ln \beta'}{d \ln u_0} + \frac{d \ln X}{d \ln u_0} \quad (2.30)$$

$$= \frac{0.233 f_{PP}^2}{(1 - f_{PP})(0.807 - 0.470 f_{PP})} \quad (2.31)$$

ここで  $\beta'$  は、脱着曲線  $E$  vs.  $\sqrt{\tau}$  の初期領域での勾配であり、 $D_0 \rho_{s0}^2$  は  $u_0$  での  $D \rho_s^2$  の値を示す。これより相互拡散係数を求める手順は、次のようになる。

1. 異なる初期濃度で行われた脱着曲線 ( $E$  vs.  $\sqrt{\tau}$ ) の初期領域での勾配から  $\beta'$  の値を求め、初期濃度  $u_0$  に対して両対数グラフにプロットし、この図の図微分より傾き  $d \ln \beta' / d \ln u_0$  の値を求める。
2. 次に式 (2.30) の第3項を無視し  $\gamma$  を求め、式 (2.31) から第1次近似として  $f_{PP}$  を計算する。また、この  $f_{PP}$  の値を用いて式 (2.29) から  $X$  を計算し、 $X$  vs.  $u_0$  の両対数プロットを行い、これより  $d \ln X / d \ln u_0$  の値を求める。
3. ステップ2で求めた  $d \ln X / d \ln u_0$  の値を式 (2.30) に代入し、式 (2.31) から第2近似として  $f_{PP}$  の値を求める。以上の操作を傾き  $d \ln X / d \ln u_0$  が変化しなくなるまで繰り返す。この傾きが変化しなくなった点での  $X$  と  $\gamma$  の値を用いて、式 (2.28) より  $D_0 \rho_{s0}^2$  の値を求め、 $\rho_{s0}^2$  の値で割ることにより初期濃度  $u_0$  に対する相互拡散係数  $D$  が求められる。

(2) Regular Regime からの計算方法

Regular Regime に対し、平衡濃度が0の脱着実験データの解析から相互拡散係数に対し、次式の関係があることを見いだした。



$$D\rho_{sc}^2 = 0.50f_{RR}^{0.40} \frac{d(u_0F')}{d\bar{u}} \quad (2.32)$$

$$\frac{1}{f_{RR}} = 1 + 0.643 \frac{d \ln \bar{u}}{d \ln u_0F'} - 0.1 \left( \frac{d \ln \bar{u}}{d \ln u_0F'} \right)^2 \quad (2.33)$$

$$u_c = \frac{\bar{u}}{f_{RR}} \quad (2.34)$$

これより相互拡散係数を求める手順は、次のようになる。

1. 初期濃度  $u_0$  を変えた脱着曲線より  $u_0F'$  vs.  $\bar{u}$  のプロットを行い、種々の初期濃度に対する  $u_0F'$  vs.  $\bar{u}$  の曲線が合流した曲線を得る。
2. 次に、この図の図微分より  $d \ln(u_0F')/d \ln \bar{u}$  の値を求め式 (2.33) および式 (2.32) から  $f_{RR}$  と  $D\rho_{sc}^2$  を計算する。さらに式 (2.34) からフィルム中心に対する濃度  $u_c$  を求め、この  $u_c$  に対する  $\rho_s$  の値を式 (2.20) より求めることで、相互拡散係数が計算される。

この方法のメリットは両期間の計算方法を組み合わせることで、少ない実験点で広い濃度域にわたる相互拡散係数が得られ、また相互拡散係数の濃度依存性の型によらない点にある。デメリットとしては、平衡濃度が0の脱着実験よりのデータにのみ適用でき、 $0.5 < f_{PP}$  あるいは  $f_{RR} < 0.9$  の範囲のみで有効であることにある。また、山本ら<sup>67)</sup>は、Schoeverらの収縮座標系を用いCrankの提案した荷重平均相互拡散係数から、両期間の情報を利用して相互拡散係数を求める方法を示した。この方法も広い期間にわたり少ない実験点から相互拡散係数を求めることができるが、収着に対して初期濃度が0、脱着に対して平衡濃度が0の実験データにしか適用できないデメリットがある。

## 2.4 相互拡散係数の推算法に関する研究

相互拡散係数は、高分子製造装置等の設計を行うための基礎データとして必要不可欠であるにもかかわらず、高分子と溶媒の組み合わせは非常に多種にわたるため、実際の設計にあたり必要とする系のデータを得ることは困難である。また、特定の系におけるデータがある場合でも、温度や濃度範囲が限定される場合が大半であり、実験を行って必要とするデータを入手せざるを

得ない現状にある。そこで、相互拡散係数を求めるための推算法が必要になる。推算法は、自由体積理論と分子モデルに基づく方法が挙げられる。この節では、これらの方法について述べる。

#### 2.4.1 自由体積理論による方法

藤田<sup>19, 20)</sup>は、高分子溶液中に存在する自由体積と相互拡散係数との関係を論じた自由体積理論を展開し、高分子と溶媒からなる2成分系における相互拡散係数  $D$  は、次式で表されることを示した。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{B_d \beta \phi_1}{(v_f^0)^2 + \beta v_f^0 \phi_1}\right) \quad (2.35)$$

ここで、 $B_d$ 、 $\beta$ は定数、 $v_f^0$ は純高分子の自由体積分率、 $\phi_1$ は溶媒の体積分率である。藤田の推算式は非極性か、あるいは比較的極性の弱い低分子の拡散にはよく適応するが、水のような極性がある低分子の拡散を十分に説明できなかった。Vrenats と Duda<sup>16, 58, 60, 61, 62)</sup>は、藤田の推算式で相互拡散係数を十分に表現できなかった点を改良した推算式を提案した。2成分系の相互拡散係数  $D$  は、統計力学を用いると次式で表現される<sup>61)</sup>。

$$D = \frac{D_1 \rho_2 \hat{V}_2 \rho_1}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P} = D_1 x_2 \frac{d \ln a_1}{d \ln x_1} \quad (2.36)$$

ここで、 $D_1$ は2成分系における成分1の自己拡散係数、 $\rho_i$ は成分*i*の密度、 $\hat{V}_2$ は成分2の部分比容積、 $\mu_1$ は2成分系での成分1の1モルあたりの化学ポテンシャル、 $R$ はガス定数、 $T$ は絶対温度、 $P$ は圧力である。 $a_1$ は成分1の活量、 $x_i$ は成分*i*のモル分率である。また、添字1および2はそれぞれ溶媒と高分子を表す。ここで、2成分系における成分1の自己拡散係数  $D_1$  は、自由体積理論によると次式で与えられる。

$$D_1 = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma(w_1 \hat{V}_1^* + \xi w_2 \hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FV}}\right) \quad (2.37)$$

ここで、 $D_0$ は定数、 $E$ はひとつの分子がその周囲の分子から受ける引力に打ち勝つために必要とされるエネルギーである。また、 $\gamma$ は自由体積の重なりを補正するためのオーバーラップファクター、 $w_i$ は成分*i*の質量分率、 $\hat{V}_i^*$ は成分*i*の1ジャンプに要する臨界空孔比容積、 $\hat{V}_{FV}$ は2成分系の単位質量あた



りの平均空孔自由体積、 $\xi$ は高分子ジャンプ単位の臨界モル体積に対する溶媒のジャンプ単位の臨界モル体積の比である。Vrentas らは、混合物中の溶媒の化学ポテンシャルは、次式の Flory-Huggins 式<sup>18)</sup>で表現できるとした。

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT (\ln(1 - \phi_2) + \chi\phi_2^2 + \phi_2) \quad (2.38)$$

ここで、 $\chi$ は相互作用パラメータ、 $\mu_1^0$ は純成分1の1モルあたりの化学ポテンシャル、 $\phi_i$ は成分*i*の体積分率である。したがって、式(2.36)、(2.37)と式(2.38)から2成分系に対する相互拡散係数を与える式は、次式で表現できる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi\phi_1) \exp\left(-\frac{w_1\hat{V}_1^* + \xi w_2\hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FV}/\gamma}\right) \quad (2.39)$$

なお、平均空孔自由体積は次式で与えられる。

$$\frac{\hat{V}_{FV}}{\gamma} = \frac{K_{11}}{\gamma} w_1 (K_{21} + T - T_{g1}) + \frac{K_{12}}{\gamma} w_2 (K_{22} + T - T_{g2}) \quad (2.40)$$

$$\phi_1 = \frac{w_1\hat{V}_1^0}{w_1\hat{V}_1^0 + w_2\hat{V}_2^0} \quad (2.41)$$

ここで、 $K_{11}$ 、 $K_{12}$ 、 $K_{21}$ 、 $K_{22}$ は自由体積パラメータ、 $\hat{V}_i^0$ は成分*i*の比容積、 $T_{gi}$ は成分*i*のガラス転移温度である。Vrentas らは、ポリスチレン-トルエン系、ポリスチレン-エチルベンゼン系に適用し広い温度、濃度範囲で良好な結果を得ている。岩井ら<sup>25, 26, 27, 28)</sup>は平均空孔自由体積は次式で与えられると考えた。

$$\frac{\hat{V}_{FV}}{\gamma} = w_1 \frac{\hat{V}_1^0 - \hat{V}_1^*}{\gamma_1} + w_2 \frac{\hat{V}_2^0 - \hat{V}_2^*}{\gamma_2} \quad (2.42)$$

Doolittle<sup>13)</sup>の提案した粘性方程式から粘度データを用いて臨界空孔比容積 $\hat{V}_i^*$ の値を求め、ポリスチレン-炭化水素系、ポリブタジエン-炭化水素系、スチレン-ブタジエン共重合体-エチルベンゼン系に適用し良好な結果を得ている。また、Mossnerら<sup>38)</sup>は、式(2.36)の活量項を与える式に Misovichら<sup>37)</sup>が ASOG グループ寄与モデルをもとに開発したモデル (ASOG-VSP) を用いて、相互拡散係数を推算する方法を提案している。

$$x_2 \frac{d \ln a_1}{d \ln x_1} = \left( \frac{(e/\Omega_1^\infty)w_2}{w_1 + (e/\Omega_1^\infty)w_2} \right)^2 \quad (2.43)$$

ここで、 $\Omega_1^\infty$ は質量分率基準の無限希釈での成分1の活量係数である。これらの自由体積理論に基づく推算式は、多くの高分子-溶媒系に対して適用され、有用であることが確認されているが、多くのパラメータを含むため、これらのパラメータを見積もる方法が重要となる。パラメータを見積もる方法<sup>24, 69)</sup>は、いくつか提案されているものの、相互拡散係数データを必要とし、推算精度が十分でない現状にある。

#### 2.4.2 分子モデルによる方法

Paceら<sup>41, 42, 43, 44, 45)</sup>は、高分子と拡散物質の分子構造および複雑な拡散過程を考慮した拡散モデル(分子モデル)を用いて、相互拡散係数を推算する方法を提案した。Paceらは、Di Benedetto<sup>11, 12)</sup>のモデルを基礎にして、まず単純なペネトラント(溶媒)に対するモデル<sup>41)</sup>を提出し、ついで複雑な分子形状を持つペネトラントに拡張した<sup>44)</sup>。単純なペネトラント(直径 $d$ からなる)に対する拡散係数は、次式で与えられる。

$$D_d = 9.10 \times 10^{-8} \frac{\bar{L}^2}{\lambda^2} \left(\frac{\epsilon^*}{\rho^*}\right)^{5/4} \left(\frac{\beta}{m^{*2}}\right)^{1/4} \frac{d'}{\partial \Delta E / \partial d} \exp(-\Delta E/RT) \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \Delta E = & 5.23 \left(\frac{\beta}{d'}\right)^{1/4} \left(\frac{\epsilon^* \rho^*}{\lambda^2}\right)^{3/4} \left\{ 0.077 \left[\left(\frac{\rho^*}{\rho}\right)^{11} (\rho - 10d') - \rho^* \left(\frac{\rho^*}{\rho^* + d}\right)^{10}\right] \right. \\ & \left. - 0.58 \left[\left(\frac{\rho^*}{\rho}\right)^5 (\rho - 4d') - \rho^* \left(\frac{\rho^*}{\rho^* + d}\right)^4\right] \right\}^{3/4} \quad (2.45) \end{aligned}$$

$$d' = d + \rho^* - \rho \quad (2.46)$$

ここで、 $D_d$ は高分子基準の simple penetrant の固有拡散係数である。 $\bar{L}^2$ はジャンプ距離の2乗平均、 $m^*$ は高分子鎖あたりの平均分子量、 $\Delta E$ は拡散の活性化エネルギー、 $\beta$ は単位長さあたりの平均有効屈曲係数、 $d$ は溶媒直径、 $\epsilon^*$ は骨格成分の Lennard-Jones' エネルギーパラメータ、 $\rho$ は平衡時の鎖間距離、 $\rho^*$ は高分子鎖の有効 van der Waals 直径、 $\lambda$ は骨格成分の軸方向長さである。Paceらは、長さ $l$ 、幅 $w$ 、厚さ $d$ 、からなる複雑な形状のペネトラント分子に対して前述の式を拡張した。複雑な形状分子に対する推算式は、次式で表される。

$$D_P(C, T) = D_P(0, T) F_1(E^+, w', \mu') F_2(\Delta' - w', \mu') \quad (2.47)$$



ここで、 $D_P(C, T)$ は濃度  $C$ 、温度  $T$  での高分子基準の固有拡散係数、 $D_P(0, T)$ は高分子基準の無限希釈での固有拡散係数であり、次式で与えられる。

$$D_P(0, T) = D_d(P_{20})^m \quad (2.48)$$

$$P_{20} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{n\Lambda^0}{RT}} r\right) \quad (2.49)$$

$$\Lambda^0 = \frac{4\epsilon^*}{\lambda\rho^*} \left(\frac{\rho^*}{\rho}\right)^6 [23.3\left(\frac{\rho^*}{\rho}\right)^6 - 14.5] \quad (2.50)$$

$$m = \frac{2l \cos \theta}{\rho^*} + 1 \quad (2.51)$$

ここで、 $n$ はペネトラントを横切る Lennard-Jones 鎖の数、 $r$ はペネトラントを包んでいる高分子鎖がペネトラント分子を放しスライドさせるための変位、 $m$ は鎖の数、 $\theta$ は高分子の軸方向とペネトラントの拡散方向とのなす角度である。また、 $D_d$ は式(2.44)により与えられる。さらに右辺の残りの項は、それぞれ次式で表現される。

$$\begin{aligned} \frac{P_1}{P_{10}} &= F_1(E^+, w', \mu') = \exp\left(\frac{2w' - 4}{\mu'}\right) \\ &+ \frac{4}{E^+ \mu' + 2} \left\{ \exp\left[E^+ \left(1 - \frac{w'}{2}\right) - \frac{2 - w'}{\mu'}\right] - \exp\left(\frac{2w' - 4}{\mu'}\right) \right\} \\ &+ \frac{4}{(E^+ \mu' + 2)^2} \left\{ \exp\left[E^+ \left(1 - \frac{w'}{2}\right)\right] - \exp\left(\frac{w' - 2}{\mu'}\right) \right\}^2 \end{aligned} \quad (2.52)$$

$$F_2(\Delta' - w', \mu') = 1 + (P_{20})^{-m} \left(\frac{\Delta' - w'}{\mu'}\right)^2 \quad (2.53)$$

$$\Delta' = \left[ \left(\frac{30}{11} - \delta'\right)^2 - \frac{2r}{\delta'^2 d'} \left(\frac{15}{11}\right)^4 \right]^{1/2} + \delta' \quad (2.54)$$

$$\delta' = \frac{15\delta}{11X_0} \quad (2.55)$$

$$E^+ = \frac{\Delta E}{RT} \quad (2.56)$$

$$w' = \frac{15w}{11X_0} \quad (2.57)$$

$$\mu' = \frac{15\lambda}{11X_0 m^* c_{eff}} \left( \alpha - \frac{wm^* c_{eff}}{\lambda} \right) \quad (2.58)$$

$$X_0 = \left( \frac{176\beta d'^2}{5\Delta E} \right)^{1/3} \quad (2.59)$$

$$c_{eff} = \frac{c}{2} \left( \frac{w + 2/\pi(l - w)}{\rho^*} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.60)$$

ここで、 $l$ は溶媒の長さ、 $w$ は溶媒の幅、 $d$ は溶媒の厚みである。また、 $c$ は高分子 1g あたりの溶媒のモル数、 $\delta$ はペネトラント中心と鎖との接点までの

距離、 $\alpha$ は高分子の非結晶分率で、 $\Delta E$ は式(2.45)、 $d'$ は式(2.46)より与えられる。高分子基準の固有拡散係数 $D_P(C, T)$ と相互拡散係数 $D(C, T)$ の間には、次式で示す関係<sup>19)</sup>がある。

$$D(C, T) = D_P(C, T)(1 - \phi_1) \quad (2.61)$$

以上の式より相互拡散係数の推算ができる。Paceらの分子モデルでは拡散分子の重なりや衝突を考慮していないため、比較的低濃度領域では良好な結果が得られるが、高濃度領域では実測値との偏差は大きくなる。また、このモデルも多くのパラメータを含み、これらのパラメータを入手できる物性値から決定できる系は限定される。

## 2.5 本章のまとめ

相互拡散係数データについては、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニルなどの工業的に代表的な高分子に対して比較的多くのデータが報告されていることがわかる。しかし、その他の高分子や特に共重合体に対する系統的なデータの報告例は少ない。測定法については、高分子濃厚系の相互拡散係数を測定するには、簡単な測定原理に基づき、広い温度範囲に対して使用でき、信頼性の高いデータが得られる石英スプリング法が有効である。決定法については、収着および脱着曲線の正確な傾きが得られるのは、Penetration Periodであるが、Penetration Periodからの従来の方法は、フィルム厚みの変化に対する考慮がなされていないなど十分とは言えない。推算法に関しては、自由体積理論に基づく方法が有用であるが、推算式に含まれるパラメータを推定する研究は十分とは言えない。

本研究では、以上の点を考慮し、高分子には共重合体であるアクリル粘着剤、溶媒には酢酸エステル類およびケトン類を取り上げ、アクリル粘着剤-溶媒系の相互拡散係数を石英スプリング法により測定し、系統的なデータを蓄積する。その際、フィルムの厚みの変化を考慮した収縮座標系に基づき、石英スプリング法により得られた収着および脱着曲線の初期部の勾配を用いて、濃度依存性相互拡散係数を簡便に決定する方法を提案する。つぎに、これら



の系統的なデータを用いて、自由体積理論に基づく推算式のパラメータを決定し、パラメータを容易に入手できる物性値より見積もる工学的に有用な推定手法を提案する。

## Nomenclature

$a_1$	= activity of component 1	[-]
$B_d$	= constant in eq.(2.35)	[-]
$C$	= solvent concentration	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$C_e$	= solvent concentration at equilibrium	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$C_0$	= initial solvent concentration	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$c$	= mole of solvent per gram of polymer	[mol·g <sup>-1</sup> ]
$c_n$	= constant in eq.(2.25)	[-]
$D$	= mutual diffusion coefficient	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D_d$	= polymer-fixed diffusion coefficient for simple solvent	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D_0$	= preexponential factor in eq.(2.39)	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D_1$	= self diffusion coefficient of solvent	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D(0)$	= mutual diffusion coefficient corresponding to $C_0$	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D(1)$	= mutual diffusion coefficient corresponding to $C_e$	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D_P(C, T)$	= polymer-fixed diffusion coefficient	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D_P(0, T)$	= polymer-fixed diffusion coefficient at infinite dilute state	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$\bar{D}$	= average mutual diffusion coefficient	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D_r$	= reduced mutual diffusion coefficient	[-]
$d$	= thickness of solvent	[nm]
$d_m$	= density of solvent	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$d_s$	= density of polymer	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$E$	= critical energy per mole needed to overcome attractive forces	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta E$	= activation energy of diffusion	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$F$	= reduced mass flux of solvent	[-]
$F'$	= mass flux of solvent	[kg·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$K_{11}$	= free volume parameter in eq.(2.40)	[m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$K_{12}$	= free volume parameter in eq.(2.40)	[m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$K_{21}$	= free volume parameter in eq.(2.40)	[K]



$K_{22}$	= free volume parameter in eq.(2.40)	[K]
$k$	= constant in eq.(2.9)	[-]
$\overline{L^2}$	= mean-square jump displacement of solvent	[m]
$l$	= length of solvent	[nm]
$l$	= thickness of film	[m]
$M_p$	= mass of polymer	[kg]
$M_t$	= mass of solvent at time $t$	[kg]
$M_0$	= mass of solvent at $t=0$	[kg]
$M_\infty$	= equilibrium uptake of solvent	[kg]
$m$	= number of chain	[-]
$m_{cs}$	= reduced solvent content at center of film	[-]
$\overline{m}$	= reduced average solvent content	[-]
$m^*$	= average molecular weight per chain element	[dalton]
$n$	= number of Lennard-Jones' chain centers lying across the solvent	[-]
$P$	= pressure	[Pa]
$p$	= weighting parameter in eq.(2.4)	[-]
$q$	= weighting parameter in eq.(2.5)	[-]
$R$	= half-thickness of film	[m]
$R$	= gas constant	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$r$	= chain displacement	[nm]
$T$	= absolute temperature	[K]
$T_{gi}$	= glass transition temperature of component $i$	[K]
$t$	= time	[s]
$u$	= solvent content	[kg-solvent·kg-polymer <sup>-1</sup> ]
$u_c$	= solvent content at film center	[kg-solvent·kg-polymer <sup>-1</sup> ]
$u_e$	= solvent content at equilibrium	[kg-solvent·kg-polymer <sup>-1</sup> ]
$u_0$	= initial solvent content	[kg-solvent·kg-polymer <sup>-1</sup> ]
$\overline{u}$	= average solvent content	[kg-solvent·kg-polymer <sup>-1</sup> ]
$\hat{V}_{FV}$	= average hole free volume per unit mass of mixture	[m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]

$\hat{V}_i^0$	= specific volume of component $i$	$[\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$
$\hat{V}_i^*$	= specific critical hole free volume of component $i$ required for a jump	$[\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$
$\hat{V}_2$	= partial specific volume of component 2	$[\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$
$v_f^0$	= free volume fraction of polymer	$[-]$
$v_p$	= specific volume of polymer	$[\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$
$v_s$	= specific volume of solvent	$[\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$
$w$	= width of solvent	$[\text{nm}]$
$w$	= mass fraction of solvent	$[-]$
$w_i$	= mass fraction of component $i$	$[-]$
$x_i$	= mole fraction of component $i$	$[-]$
$\alpha$	= noncrystalline fraction of polymer	$[-]$
$\beta$	= average effective single chain-bending modulus per unit length	$[\text{J} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$\gamma$	= average overlap factor for mixture	$[-]$
$\delta$	= distance measured from the solvent center to the point of interlocking	$[\text{nm}]$
$\epsilon^*$	= average Lennard-Jones' energy parameter of backbone element	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$\theta$	= angle between the molecular axis and the normal to the local chain axis	$[\text{deg}]$
$\lambda$	= mean backbone element separation measured along chain axis	$[\text{nm}]$
$\mu_1$	= chemical potential of component 1 for binary system per mole	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$\mu_1^0$	= chemical potential of pure component $i$ per mole	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$\xi$	= ratio of critical molar volume of solvent jumping unit to critical molar volume of polymer jumping unit	$[-]$
$\rho$	= equilibrium chain separation	$[\text{nm}]$



- $\rho_i$  = density of component  $i$  [kg·m<sup>-3</sup>]  
 $\rho^*$  = effective van der Waals's diameter of polymer chain [nm]  
 $\phi_i$  = volume fraction of component  $i$  [-]  
 $\chi$  = Flory interaction parameter [-]  
 $\Omega_1^\infty$  = mass fraction activity coefficient of component 1 at infinite dilution [-]

< Subscript >

- 0 = refers to initial value  
 1 = component 1  
 2 = component 2

< Superscript >

- = refers to average value

## References

1. Arnould, D. and R.L. Laurence: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 218 (1992)
2. Baltus, R.E., M.M. Alger and T.J. Stanley: *Macromolecules*, **26**, 5651 (1993)
3. Brown, W. and R.M. Johnsen: *Macromolecules*, **18**, 379 (1985)
4. Brown, W. and R. Rymden: *Macromolecules*, **21**, 840 (1988)
5. Byers, G.W.: *Macromolecules*, **26**, 4242 (1993)
6. Caneba, G.T. and D.S. Soong: *Macromolecules*, **19**, 369 (1986)
7. Chang, Y. Lun and J.H. Jou: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **32**, 2143 (1994)
8. Crank, J. and G.S. Park: *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 240 (1949)
9. Crank, J.: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1632 (1955)
10. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Oxford Univ. Press, Oxford (1975)
11. Di Benedetto, A.T.: *J. Polym. Sci. A*, **1**, 3459 (1963)
12. Di Benedetto, A.T.: *J. Polym. Sci. A*, **1**, 3477 (1963)
13. Doolittle, A.K.: *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951)
14. Doong, S.J. and W.S.W. Ho: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1050 (1992)
15. Duda, J.L., Y.C. Ni and J.S. Vrentas: *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 689 (1978)
16. Duda, J.L., J.S. Vrentas, S.T. Ju, and H.T. Liu: *AIChE J.*, **28**, 279 (1982)
17. Farid, N., J.L. Duda and I.H. Romdhane: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3556 (1995)
18. Flory, P.J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, N.Y. (1953)
19. Fujita, H.: *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **3**, 1 (1961)



20. Fujita, H.: "Diffusion in Polymers", Chapt.3, Academic Press, London (1968)
21. Garvie, W. and S.M. Neale : *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 335 (1938)
22. Guo, C.J., D.D. Kee and B. Harrison: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1525 (1992)
23. Harogopad, S.B. and T.M. Aminabhavi: *Macromolecules*, **24**, 2598 (1991)
24. Hong, Seong -Uk: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2536 (1995)
25. Iwai, Y., M. Kohno, T. Akiyama and Y. Arai: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 837 (1987)
26. Iwai, Y., S. Maruyama, M. Fujimoto, S. Miyamoto and Y. Arai: *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 773 (1989)
27. Iwai, Y., S. Miyamoto, K. Nakano and Y. Arai: *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 480 (1990)
28. Iwai, Y., S. Miyamoto, H. Ikeda, Y. Arai, S. Kobuchi and Y. Sano: *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 322 (1993)
29. Ju, S.T., J.L. Duda and J.S. Vrentas: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3735 (1981)
30. Ju, S.T.: "Oscillatory and Transient Sorption Studies of Diffusion in Polyvinyl Acetate", Ph.D. Dissertation, The Pennsylvania State Univ. (1981)
31. Kishimoto, A. and Y. Enda: *J. Polym. Sci.*, **A**, 1, 1799 (1963)
32. 高分子学会・高分子と水に関する委員会編: "高分子と水分", p.61, 幸書房 (1972)
33. Kokes, R.J., F.A. Long, and J.L. Hoard: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1711 (1952)
34. Lee, K.J., D.Y. Moon, O.O. Park and Y.S. Kang: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **30**, 707 (1992)
35. Lim, B.S., A.S. Nowick, K.W. Lee and A. Viehbeck: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **31**, 545 (1993)

36. Long, F.A. and I. Watt : *J. Polym. Sci.*, **21**, 554 (1956)
37. Misovich, J.M. and E.A. Grulke and R.F. Blanks: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1036 (1985)
38. Mossner, L.S. and E.A. Grulke: *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 923 (1988)
39. Ohlm, L.: *Z. Phys. Chem.*, **50**, 311 (1905)
40. Pawlisch, C.A., A. Macris and R.L. Laurence: *Macromolecules*, **20**, 1564 (1987)
41. Pace, R.J. and A. Datyner: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **17**, 437 (1979)
42. Pace, R.J. and A. Datyner: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **17**, 453 (1979)
43. Pace, R.J. and A. Datyner: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **17**, 465 (1979)
44. Pace, R.J. and A. Datyner: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **17**, 1675 (1979)
45. Pace, R.J. and A. Datyner: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **17**, 1693 (1979)
46. Prager, S. and F.A. Long: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4072 (1951)
47. Robert, M.S.: *AIChE J.*, **11**, 452 (1965)
48. Romdhane, I.H. and P. Donner: *AIChE J.*, **39**, 625 (1993)
49. Roussis, P.P.: *Polymer*, **22**, 1058 (1981)
50. Sano, Y. and S. Yamamoto: *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 331 (1990)
51. Schoever, W.J.A.H.: Ph.D. Thesis, Technical Univ. Eindhoven, The Netherlands (1976)
52. Schoever, W.J.A.H. and H.A.C. Thijssen: *AIChE Symp. Series*, **73**, 12 (1977)
53. 関戸実, 飯島俊郎, 高橋晟 : 工業化学雑誌, **68**, 524 (1965)
54. Stokes, R.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2243 (1950)



55. Storey, R.F., K.A. Mauritz and B.D. Cox: *Macromolecules*, **22**, 289 (1989)
56. Storey, R.F., K.A. Mauritz and B.B. Cole: *Macromolecules*, **24**, 450 (1991)
57. Vittoria, V., F.D. Candia and V. Capodanno: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **24**, 1009 (1986)
58. Vrentas, J.S. and J.L. Duda: *Macromolecules*, **9**, 785 (1976)
59. Vrentas, J.S., J.L. Duda and Y.C. Ni: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **15**, 2039 (1977)
60. Vrentas, J.S. and J.L. Duda: *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1715 (1977)
61. Vrentas, J.S. and J.L. Duda: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **15**, 403 (1977)
62. Vrentas, J.S. and J.L. Duda: *AIChE J.*, **25**, 1 (1979)
63. Vrentas, J.S. and J.L. Duda: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **17**, 1085 (1979)
64. Vrentas, J.S., J.L. Duda, H.C. Ling and A.C. Hou: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **23**, 289 (1985)
65. Wagner, C.: *J. Metals Trans.*, **4**, 91 (1952)
66. 山本浩司, 伊積孝, 荒井康彦: 化学工学論文集, **15**, 1038 (1987)
67. Yamamoto, S., M. Hoshika and Y. Sano: *Drying* **85**, 490 (1985)
68. Yoshida, M., H. Imakoma and M. Okazaki: *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 720 (1991)
69. Zielinski, J.M. and J.L. Duda: *AIChE J.*, **38**, 405 (1992)

### 第3章 濃度依存性相互拡散係数の決定方法

高分子粘着剤-溶媒系の相互拡散係数は、一般的には濃度依存性を示す。そのため、収脱着データからの相互拡散係数の計算は複雑になる。前章で紹介したように多くの研究者<sup>6, 7, 10, 11, 12, 13)</sup>により濃度依存性相互拡散係数を決定する方法が提案されているが、計算が煩雑であったり、適用濃度範囲が限定されるなどの短所を持っている。そこで、本研究では濃度依存性がべき乗であると仮定し、平板に対する Penetration Period での相互拡散係数の簡便な決定方法を提案した<sup>3)</sup>。

#### 3.1 基礎式

Schoever や Thijssen<sup>9, 10)</sup> および Liou と Bruin<sup>4, 5)</sup> により提案された、収縮座標系に基づく平板における拡散方程式は、次式で表される。

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \phi} \left( D_r \frac{\partial m}{\partial \phi} \right) \quad (3.1)$$

$$\phi = \int_0^r \rho_s dr / d_s R_s \quad (3.2)$$

$$\tau = \frac{D_0 \rho_{s0}^2 t}{(d_s R_s)^2} \quad (3.3)$$

$$D_r = \frac{D \rho_s^2}{D_0 \rho_{s0}^2} \quad (3.4)$$

$$m = u/u_0 \quad (3.5)$$

$$\rho_s = \frac{d_s d_m}{u d_s + d_m} \quad (3.6)$$

ここで  $u$  は溶媒含有率、 $D$  は相互拡散係数、 $r$  は拡散距離、 $t$  は時間、 $R_s$  は乾燥状態における平板の厚みの  $1/2$  である。また、 $d_s$  と  $d_m$  はそれぞれ高分子と溶媒の密度である。 $u_0$  は初期溶媒含有率であり、 $u_e$  は平衡時の溶媒含有率である。 $D_0 \rho_{s0}^2$  は、初期溶媒含有率に対する  $D \rho_s^2$  の値を示す。また、初期境界条件は次式で表される。

$$m = 1 \quad ; \quad \tau = 0 \quad (3.7)$$

$$m = m_e \quad ; \quad \phi = 1 \quad (3.8)$$

$$\partial m / \partial \phi = 0 \quad ; \quad \phi = 0 \quad (3.9)$$



ここで、 $m_e$ は平衡時の無次元溶媒濃度である。高分子フィルムでの収脱着に対し、フィルム中心での溶媒濃度が一定に保たれる期間が存在する。この期間を Penetration Period と呼ぶ。この期間において、収脱着過程は半無限媒体中での拡散過程と見なされるので、Boltzmann 変数を導入することにより、式(3.1)は次式で与えられる。

$$2\eta \left( \frac{dm}{d\eta} \right) + \frac{d}{d\eta} \left( D_r \frac{dm}{d\eta} \right) = 0 \quad (3.10)$$

$$\eta = \frac{1-\phi}{2\sqrt{\tau}} \quad (3.11)$$

また、初期境界条件は、次のように書き改められる。

$$m = 1 \quad ; \quad \eta = \infty \quad (3.12)$$

$$m = m_e \quad ; \quad \eta = 0 \quad (3.13)$$

ところで、式(3.10)において  $\eta = 0$  から  $\eta = \infty$  までの積分は、次のようになる。

$$D_{re} \frac{dm}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = \int_{m_e}^1 2\eta dm = \beta = \text{constant} \quad (3.14)$$

また、式(3.1)  $\phi = 0$  から  $\phi = 1$  まで積分し、変数変換すると次式が得られる。

$$F \equiv \frac{dE}{d\tau} = \frac{1}{(1-m_e)(2\sqrt{\tau})} D_{re} \frac{dm}{d\eta} \Big|_{\eta=0} \quad (3.15)$$

ここで、 $F$ は収着速度（脱着においては脱着速度）であり、 $D_{re}$ は  $m = m_e$  での  $D_r$ の値を示す。また、 $E$ は実験の開始から終了までに収着あるいは脱着した溶媒量に対するある時刻までに収着あるいは脱着した溶媒量の比を表し、次式で定義される。

$$E \equiv \frac{1-\bar{m}}{1-m_e} \quad (3.16)$$

$$\bar{m} \equiv \int_0^1 m d\phi \quad (3.17)$$

したがって、式(3.14)および式(3.15)より次の関係式が得られる。

$$\frac{dE}{d\sqrt{\tau}} = \frac{\beta}{1-m_e} \quad (3.18)$$

Penetration Period では、 $E$  は拡散係数の濃度依存性に無関係に  $\sqrt{\tau}$  に比例する。拡散係数が一定の場合、式 (3.1) は、Crank<sup>2)</sup>により解析的に次のように解かれている。

$$E = 2(D_r\tau)^{\frac{1}{2}} \left\{ \pi^{-\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \left( \frac{n}{\sqrt{D_r\tau}} \right) \right\} \quad (3.19)$$

$D_r$  が濃度に依存する場合、 $\frac{\pi}{4} \left( \frac{dE}{d\sqrt{\tau}} \right)^2$  の値が見かけの無次元拡散係数  $D_{r,\text{app}}$  とみなされる。

$$D_{r,\text{app}} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{dE}{d\sqrt{\tau}} \right)^2 \quad (3.20)$$

ここで、下添字 app は見かけの値を示す。Crank は積分平均拡散係数が見かけの拡散係数の良い近似を与えると報告している。また、Vrentas ら<sup>12)</sup>は拡散係数の濃度依存性の型に指数型を使用した場合の見かけの拡散係数に対応する濃度を求める方法を提案した。本研究では、拡散係数の濃度依存性の型にべき乗を仮定し、見かけの無次元拡散係数に対応する無次元濃度  $m_{\text{app}}$  と無次元平衡濃度  $m_e$  の関係を求める。

$$D_r = (u/u_0)^a = m^a \quad ; \quad a > 0 \quad (3.21)$$

式 (3.15) および式 (3.21) を式 (3.20) に代入し整理することで見かけの無次元拡散係数は次式で与えられる。

$$D_{r,\text{app}} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{1}{1-m_e} D_{re} \frac{dm}{d\eta} \Big|_{\eta=0} \right)^2 \quad (3.22)$$

Penetration Period において、 $D_r = m^a$  型で  $m_e = 0$  の場合については Coumans<sup>1)</sup> が  $F$  と  $E$  の関係について検討し、 $F$  と  $E$  の積がべき数  $a$  と相関されることを報告している。Coumans により与えられた相関は、次式で与えられる。

$$D_{r,\text{app}} = \frac{\pi\beta^2}{4} = \left( \frac{1.42}{a+1.42} \right)^{1.98} \quad (3.23)$$

また、式 (3.21) から見かけの無次元拡散係数に対応する無次元濃度  $m_{\text{app}}$  は、次のようになる。

$$m_{\text{app}} = (D_{r,\text{app}})^{\frac{1}{a}} \quad ; \quad a > 0 \quad (3.24)$$



### 3.2 見かけの拡散係数の値

拡散係数の濃度依存性の型を表すべき数  $a$  をパラメータとして、 $m_{\text{app}}$  と  $m_e$  の関係を式 (3.10) の数値解析を行い求めた。無次元拡散方程式 (3.10) を初期および境界条件式 (3.12) および式 (3.13) 式のもとで4次のRunge-Kutta法を用いて数値的に解析した。はじめに、パラメータ  $a$  と無次元平衡濃度  $m_e$  を設定し、次に  $dm/d\eta|_{\eta=0}$  の値を仮定し、式 (3.13) の条件のもとで数値積分を行った。そして、式 (3.12) の条件を満足するように  $dm/d\eta|_{\eta=0}$  の値を変更することにより  $dm/d\eta|_{\eta=0}$  の値を決定した。 $dm/d\eta|_{\eta=0}$  の値の変更には二分法を用いた。また、 $\eta \rightarrow \infty$  で  $m = 1 \pm 10^{-6}$  以下になったときを収束とした。積分刻み間隔は  $10^{-7}$  とすることで十分な積分精度が得られることを確認した。

この  $dm/d\eta|_{\eta=0}$  の値を式 (3.22) に代入することで見かけの拡散係数  $D_{r,\text{app}}$  を計算した。また見かけの拡散係数に対応する濃度  $m_{\text{app}}$  は、式 (3.24) から決定した。 $m_e = 0$  の場合は式 (3.23) を用い同様に求めた。

### 3.3 平衡濃度と見かけの濃度の関係

Fig.3.1 および Fig.3.2 に収着および脱着に対する解析結果を示す。べき数  $a$  の値が1より小さいとき、 $m_{\text{app}}$  vs.  $m_e$  の曲線は上に凸の形を示し、 $a$  が2より大きい場合には、下に凸の形状を示すことがわかった。また、 $a$  が1のとき Fig.3.1 および Fig.3.2 からわかるように、ほぼ直線関係を示すことがわかる。 $a$  が1の場合の  $m_{\text{app}}$  vs.  $m_e$  の関係は次式でよく近似できた。

収着の場合 ( $1 \leq m \leq m_e$ )

$$m_{\text{app}} = 0.625m_e + 0.375 \quad (3.25)$$

脱着の場合 ( $0 \leq m \leq 1$ )

$$m_{\text{app}} = 0.649m_e + 0.351 \quad (3.26)$$

さらに、 $0.5 \leq m_e \leq 2$  で  $0 < a \leq 5$  の場合、 $m_{\text{app}}$  vs.  $m_e$  の関係は  $a$  の値に対しほとんど変化せず式 (3.25)、(3.26) での計算誤差は5%以内である。山本ら<sup>1)</sup>は Crank<sup>2)</sup>により提案された荷重平均拡散係数が、収着に対して荷重パラメー

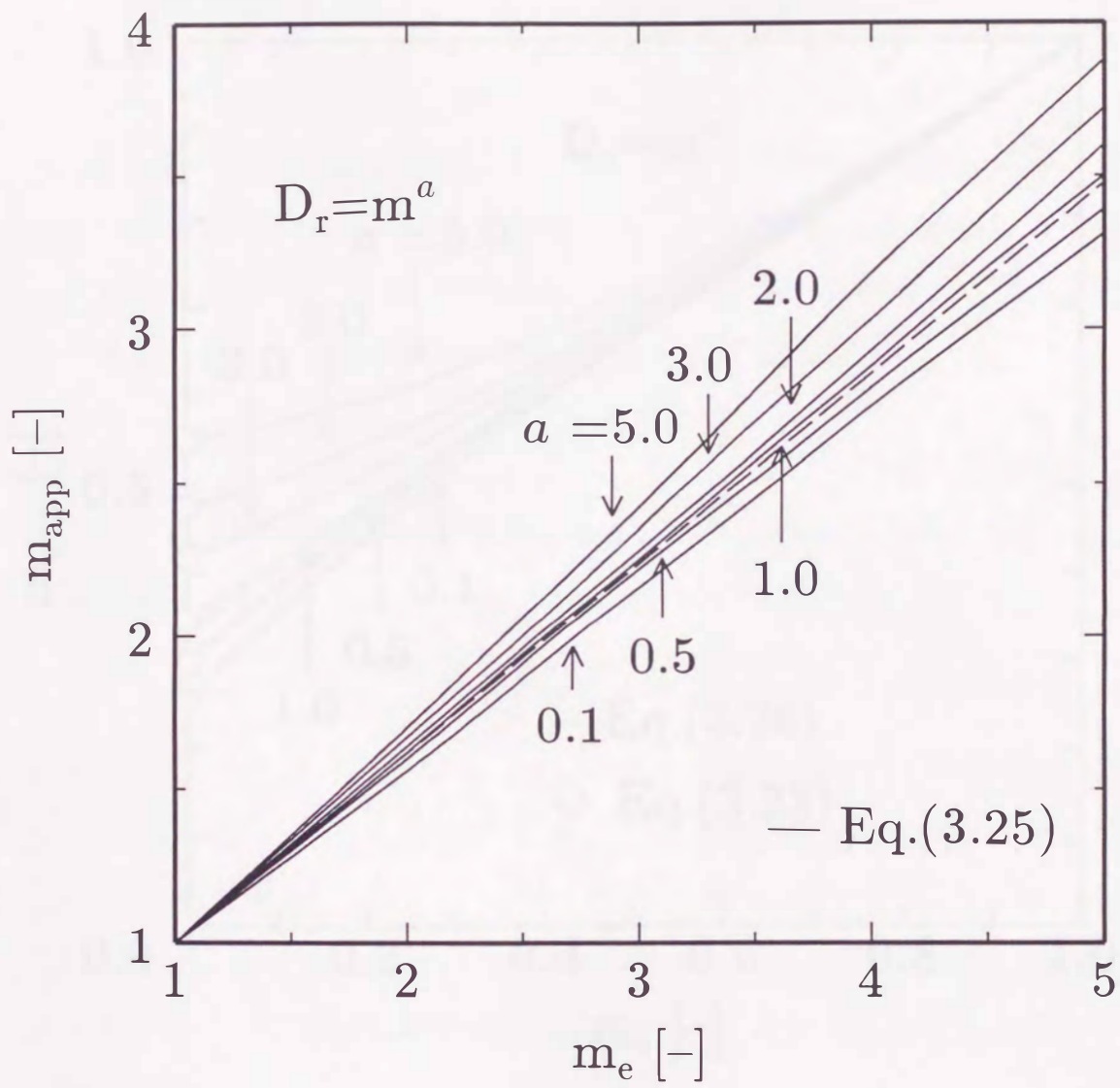


Fig.3.1 Relationship between  $m_{app}$  and  $m_e$  for sorption



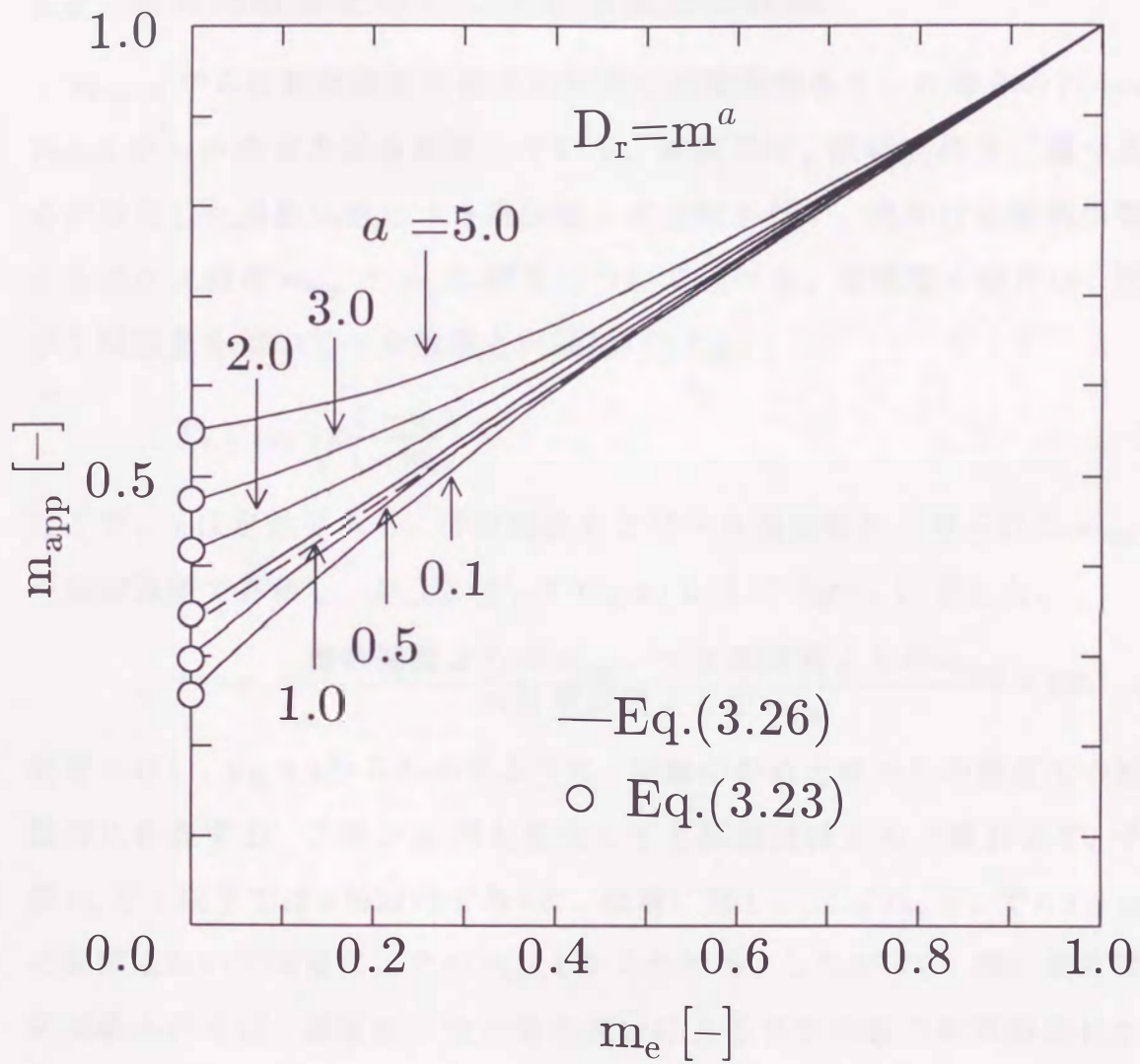


Fig.3.2 Relationship between  $m_{app}$  and  $m_e$  for desorption

タ1.67、脱着に対して1.85の値を採用することにより、種々の $D_r$ の型に対してみかけの無次元拡散係数のよい近似を与えることを報告している。 $a=1$ の直線関係はこれらの結果からも導出され、本計算法は有効であることが確認された。

### 3.4 他の関数形を用いた決定方法との比較

Vrentas<sup>12)</sup>らは拡散係数の濃度依存性に指数関数を用いた場合の Penetration Period からの決定方法を提案している。本節では、収縮座標系に基づきかれらが採用した指数関数とべき乗関数との比較を行い、見かけの拡散係数を与える無次元濃度 $m_{app}$ と $m_e$ の関係について述べる。指数型の解析は、次式で示す関数形を用いてべき乗型と同様に行った。

$$D_r = \exp\left(k \frac{1-m}{1-m_e}\right) \quad (3.27)$$

ここで、 $k$ は定数である。指数関数およびべき乗関数から得られた $m_{app}$ の値を相対誤差で評価し、 $D_{re}$ に対してFig.3.3およびFig.3.4に示した。

$$Error = \frac{\text{指数関数よりの } m_{app} - \text{べき乗関数よりの } m_{app}}{\text{べき乗関数よりの } m_{app}} \times 100 \quad (3.28)$$

収着に対し、Fig.3.3からわかるように、実験の始めと終わりの濃度での拡散係数の比を表す $D_{re}$ の値が20倍も変化しても誤差はほとんど変わらず、平衡濃度 $m_e$ が5以下では6%以内であった。脱着に対し、 $0.1 \leq D_{re} \leq 1$ で $0.3 \leq m_e \leq 1$ の範囲において同様なことがFig.3.4からわかる。したがって、狭い濃度間隔での実験を行えば、濃度依存性の型の違いによる拡散係数の計算誤差はかなり小さくなる。

### 3.5 計算手順

前節で述べた結果から、濃度の増加につれ拡散係数 $D\rho_s^2$ が単調に増加する系については、容易に拡散係数を計算することができる。拡散係数の計算手順をまとめると、以下のようになる。



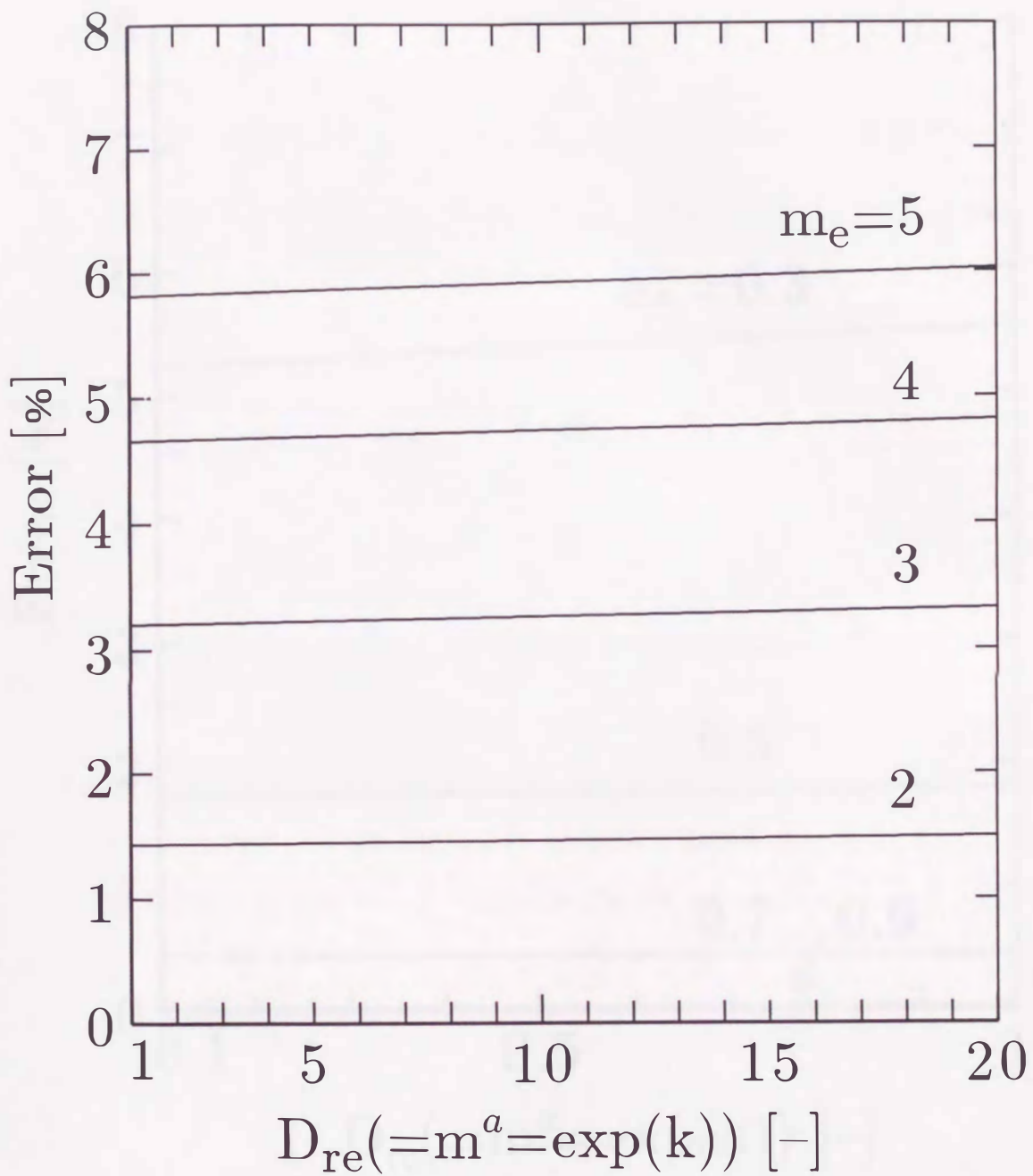


Fig.3.3 Calculated errors for method of Vrentas *et al.* for sorption

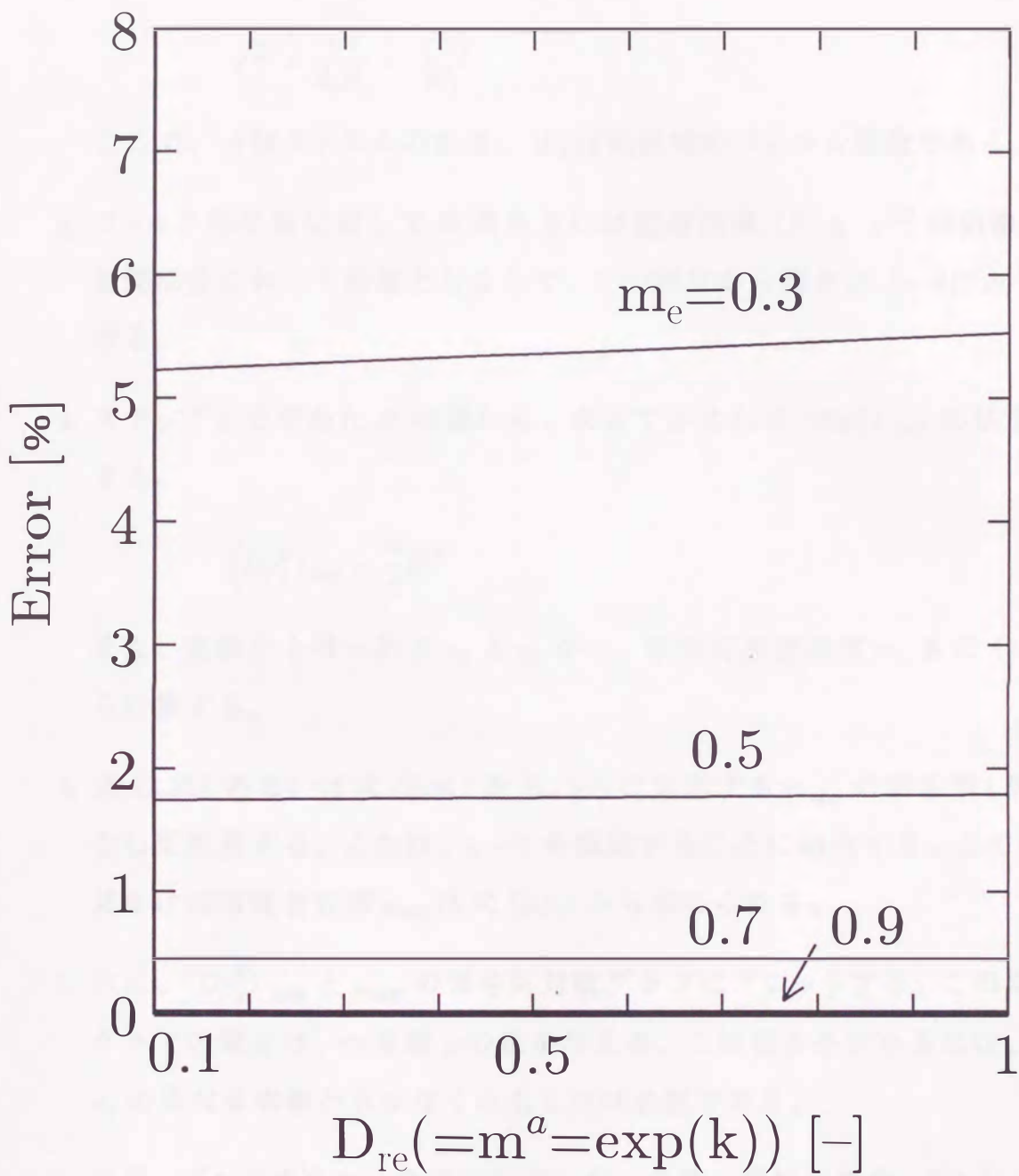


Fig.3.4 Calculated errors for method of Vrentas *et al.* for desorption



1.  $u_0$  と  $u_e$  の異なるフィルムの収着あるいは脱着実験から時間に対する平均溶媒含有率  $\bar{u}$  の変化を計算する。これらから、次式で示される  $\sqrt{\tau'}$  と式 (3.16) の  $E$  の値を計算する。

$$\sqrt{\tau'} = \frac{\sqrt{t}}{d_s R_s} = \frac{\sqrt{t} A}{W_s} \quad (3.29)$$

ここで、 $A$  はフィルムの面積、 $W_s$  は絶乾時のフィルム質量である。

2. フィック型拡散に対して収着あるいは脱着曲線 ( $E$  vs.  $\sqrt{\tau'}$  の曲線) は、初期部分において直線となるので、この部分から傾き  $\beta'$  ( $= dE/d\sqrt{\tau'}$ ) を得る。
3. ステップ 2 で求めた  $\beta'$  の値から、次式で示される  $(D\rho_s^2)_{\text{app}}$  の値を計算する。

$$(D\rho_s^2)_{\text{app}} = \frac{\pi}{4} \beta'^2 \quad (3.30)$$

また、実験から得られる  $u_0$  と  $u_e$  から、無次元溶媒濃度  $m_e$  を式 (3.5) から計算する。

4. 式 (3.25) あるいは式 (3.26) から、 $m_e$  に対応する  $m_{\text{app}}$  の値を第 1 次近似として計算する。これは、 $a = 1$  を仮定することに相当する。この場合、見かけの溶媒含有率  $u_{\text{app}}$  は式 (3.5) から求められる。
5. 次に、 $(D\rho_s^2)_{\text{app}}$  と  $u_{\text{app}}$  の値を両対数グラフにプロットする。この両対数グラフの傾きは、べき数  $a$  の値を与える。この傾きを求めるには、 $u_0$  と  $u_e$  の異なる実験から少なくとも 2 点は必要である。
6. ステップ 5 で求めた  $a$  の値が仮定した  $a$  の値と異なる場合、 $(D\rho_s^2)_{\text{app}}$  vs.  $u_{\text{app}}$  プロットから得られる  $a$  の値に対する  $m_{\text{app}}$  の新しい値を、Fig.3.1 あるいは Fig.3.2 を用いて、第 2 近似として求める。この操作を新しい  $a$  の値と前の  $a$  の値が一致するまで繰り返す。
7. 式 (3.6) に  $u_{\text{app}}$  の最終値を代入し濃度  $\rho_s$  を計算する。最後に  $(D\rho_s^2)_{\text{app}}$  の値を  $\rho_s^2$  で割ることにより、拡散係数  $D$  を求める。

なお、 $a$  の値が 1 と異なる場合、Fig. 3.1 あるいは Fig. 3.2 を用いて  $a$  に対する新しい  $m_{app}$  の値を求めるが、その際種々の  $a$  の値に対する  $m_{app}$  と  $m_e$  の関係を詳細に求めておく必要があり、また図より値を読みとるので幾分煩雑になる。そこで、脱着の場合に対し、数値解析から得られた  $m_e$  に対する  $m_{app}$  の関係を検討し、次式で近似することができた。

$$m_{app} = m_e^{b_1} + b_2(1 - m_e)^{b_3} \quad ; \quad 0 < a \leq 7 \quad (3.31)$$

$$b_1 = 0.837 - 0.535a + 0.691a^{0.9} \quad (3.32)$$

$$b_2 = \left( \left( \frac{1.42}{1.42 + a} \right)^{1.98} \right)^{1/a} \quad (3.33)$$

$$b_3 = 1.183 + 0.060a - 0.252a^{0.25} \quad (3.34)$$

上式による  $m_{app}$  の近似誤差は  $0 < a \leq 7$  の範囲において 0.27% 以内である。

### 3.6 本章のまとめ

本章では収縮座標系に基づき拡散係数の濃度依存性の型にべき乗を用い、相互散係数が溶媒濃度の増加につれ単調に増加するような系に対し Penetration Period から情報を利用して濃度依存性拡散係数を決定する新しい計算法を開発した。初期勾配を得る際以外には図微分を含まず、比較的簡単に拡散係数を決定することができ工学的に有効であると思われる。



## Nomenclature

$A$	= area of film	$[\text{m}^2]$
$D$	= mutual diffusion coefficient	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
$D_r$	= reduced mutual diffusion coefficient	$[-]$
$D_{r,\text{app}}$	= apparent reduced mutual diffusion coefficient	$[-]$
$D_{r,e}$	= reduced mutual diffusion coefficient corresponding to $u_e$	$[-]$
$d_m$	= density of solvent	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$d_s$	= density of solid	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$E$	= relative amount of solvent adsorbed or desorbed	$[-]$
$F$	= reduced sorption or desorption rate	$[-]$
$k$	= constant in eq.(3.27)	$[-]$
$m$	= reduced solvent content	$[-]$
$m_{\text{app}}$	= apparent reduced solvent content	$[-]$
$m_e$	= reduced solvent content at equilibrium	$[-]$
$\bar{m}$	= average reduced solvent content	$[-]$
$R_s$	= half-thickness of slab in dried state	$[\text{m}]$
$r$	= diffusional distance	$[\text{m}]$
$u$	= solvent content	$[\text{kg-solvent} \cdot \text{kg-solid}^{-1}]$
$u_{\text{app}}$	= apparent solvent content	$[\text{kg-solvent} \cdot \text{kg-solid}^{-1}]$
$u_e$	= solvent content at equilibrium	$[\text{kg-solvent} \cdot \text{kg-solid}^{-1}]$
$u_0$	= initial solvent content	$[\text{kg-solvent} \cdot \text{kg-solid}^{-1}]$
$\bar{u}$	= average solvent content	$[\text{kg-solvent} \cdot \text{kg-solid}^{-1}]$
$t$	= time	$[\text{s}]$
$W_s$	= solid weight in dried state	$[\text{kg-solid}]$
$\beta$	= value defined by eq.(3.14)	$[-]$
$\beta'$	= initial slope of sorption or desorption curve	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}]$
$\eta$	= variable defined by eq.(3.11)	$[-]$

$\rho_s$	= value defined by eq.(3.6)	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$\rho_{s0}$	= value of $\rho_s$ corresponding to $u_0$	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$\tau$	= variable defined by eq.(3.3)	[-]
$\tau'$	= value defined by eq.(3.29)	[m <sup>4</sup> ·s·kg <sup>-2</sup> ]
$\phi$	= variable defined by eq.(3.2)	[-]

< Subscript >

app	= refers to apparent value
e	= refers to equilibrium value
s	= refers to solid
0	= refers to initial value

< Superscript >

-	= refers to average value
---	---------------------------



## References

1. Coumans, W.J.: Ph.D. Thesis, Technical Univ. Eindhoven, The Netherlands (1986)
2. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Oxford Univ. Press, Oxford (1975)
3. Kobuchi, S., Y. Sano and S. Yamamoto: *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 193 (1995)
4. Liou, J.K. and S. Bruin: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **25**, 1209 (1982)
5. Liou, J.K. and S. Bruin: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **25**, 1221 (1982)
6. Sano, Y., S. Kobuchi and S. Yamamoto: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17**, 997 (1991)
7. Sano, Y. and S. Yamamoto: *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 331 (1990)
8. Sano, Y., S. Yamamoto, K. Watanabe and T. Kimura: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **9**, 1 (1983)
9. Schoever, W.J.A.H.: Ph.D. Thesis, Technical Univ. Eindhoven, The Netherlands (1976)
10. Schoever, W.J.A.H. and H.A.C. Thijssen: *AIChE Symp. Series*, **73**, 12 (1977)
11. Yamamoto, S., M. Hoshika and Y. Sano: *Drying* **85**, 490 (1985)
12. Vrentas, J.S., J.L. Duda and Y.C. Ni: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **15**, 2039 (1977)
13. Yoshida, M., H. Imakoma and M. Okazaki: *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 720 (1991)

## 第4章 石英スプリング法による高分子粘着剤—溶媒系の相互拡散係数の測定

石英スプリング法によりアクリル粘着剤に対する種々の溶媒の相互拡散係数を測定した。温度範囲は、40~60℃である。また、測定データの解析には、3章で提案した解析法<sup>2)</sup>を適用し相互拡散係数を求めた。その際、Vrentasらの解析法<sup>4)</sup>との比較検討も行った。

### 4.1 試料

#### 4.1.1 溶媒

実験に用いた溶媒（拡散物質）は、和光純薬工業製の試薬であり、それぞれ酢酸メチル：98wt %以上、酢酸エチル：99.5wt %以上、酢酸 n-プロピル：97wt %以上、アセトン：99.5wt %以上、メチルエチルケトン：99wt %以上の高純度であり、精製せずにそのまま使用した。

#### 4.1.2 高分子粘着剤

使用したアクリル粘着剤は、モル比が、メタクリル酸 2-エチルヘキシル：アクリル酸 2-エチルヘキシル：メタクリル酸ドデシル = 8：1：1の共重合体であり（積水化学工業株式会社より提供）、重量平均分子量は50万である。また、ガラス転移温度は-14.5℃である。

#### 4.1.3 フィルムの作製

実験に使用したアクリル粘着剤フィルムは、以下のようにして作製した。アクリル粘着剤試料を、90~100℃で2日間真空乾燥し、揮発性の不純物を除去した。これを、厚み $5 \times 10^{-5}$ m、直径 $5 \times 10^{-2}$ mのアルミ板上に取り、その上に厚み約 $1 \times 10^{-3}$ mのテフロンシートを被せたのち、両面を金属板ではさみ、荷重をかけて、90~100℃、約24時間、真空下で圧着させ、フィルム状にした。フィルム厚みは、アルミ板とテフロンシートの間にはさみ込むスペーサーの厚みを変えることで調整した。次に、上面のテフロンシートをはぎ取り、ひずみ



と不純物を除去する目的で、さらに、90~100℃、24時間真空乾燥したのち、所定のサイズにカットして測定試料として用いた。粘着剤フィルムの重量は、切り出したアルミ板+フィルムの重量から、アルミ板の重量を差し引くことで決定した。なお、フィルムの支持体として用いたアルミ板の重量は、厚み $5 \times 10^{-5} \text{m}$ 、直径 $5 \times 10^{-2} \text{m}$ のアルミ板の重量からフィルムを切り出した残りのアルミ板の重量を差し引くことで求めた。実験に使用したフィルム試料のサイズは、約 $2 \times 10^{-2} \text{m}$ 角で、厚みは、 $2.10 \sim 2.80 \times 10^{-4} \text{m}$ であった。

## 4.2 測定装置

本研究で用いた測定装置を、Fig.4.1に示す。①は空気浴恒温槽であり、その中にガラス製の平衡カラム②(内径 $6.5 \times 10^{-2} \text{m}$ 、高さ $4.5 \times 10^{-1} \text{m}$ )とバッファ③(直径 $1.75 \times 10^{-1} \text{m}$ 、容積約 $3 \times 10^{-3} \text{m}^3$ )、および溶媒フラスコ④(容積約 $1.2 \times 10^{-3} \text{m}^3$ )が設置されている。平衡カラム②、バッファ③、溶媒フラスコ④は、ガラス管(外径 $1.2 \times 10^{-2} \text{m}$ 、肉厚 $1.5 \times 10^{-3} \text{m}$ )で接続されている。バッファ③は、カラム内の圧力を瞬時に目的とする平衡圧力にするために設置されている。平衡カラム②は、 $\pm 0.1 \text{℃}$ で温度制御可能である。平衡カラムの上部の蓋に設けられたフックに、石英スプリング⑤と石英スプリングの伸びを測定する際の基準位置を示す細いガラス棒が吊るされる。また、測定試料⑥は、石英スプリングの下端のフックに吊るされる。石英スプリングは、藤原製作所製の最大荷重 $3 \times 10^{-4} \text{kg}$ 、巻き径 $1.3 \times 10^{-2} \text{m}$ 、巻き数150巻きのものを使用した。石英スプリングの伸びは②のカセットメーターで、最小目盛り $1.0 \times 10^{-5} \text{m}$ で読みとることができる。溶媒フラスコ④は、ジャケット式になっており、循環水の温度を変えることで、溶媒の発生蒸気圧を制御できる。また、⑦は恒温水槽浴で、測定温度条件により、ヒーター⑨とクーラー⑧を切り替えて使用できる。恒温水槽の温度制御は、 $\pm 0.05 \text{℃}$ で可能である。平衡カラムの圧力は、圧力指示計⑩(真空理工社製VA-2076S-6型)で読み取ることができる。脱気は、コールドトラップ⑪を通して、真空ポンプ(真空理工社製G-50D型、真空度 $10^{-3} \text{Torr}$ )で行われる。平衡カラム②と溶媒フラスコ④の温度は、クロメルアルメル熱電対により、デジタル指示記録計で測定される。⑭、⑮、⑯、⑰は、ストップコックであり、高真



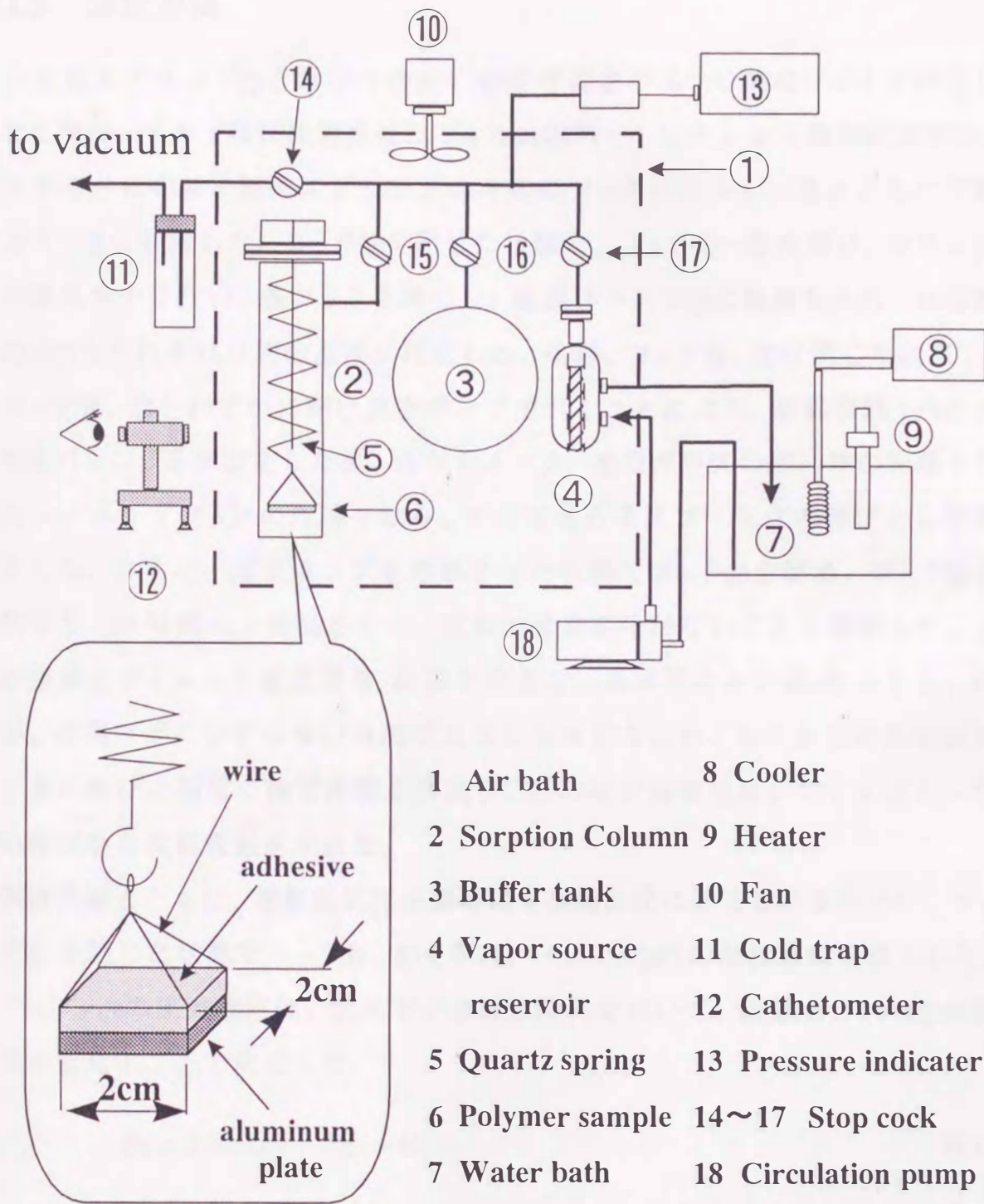


Fig.4.1 Sorption apparatus



空用のテフロンコック(草野計器(株)製)を使用している。

### 4.3 測定方法

石英スプリング⑤とガラスの細い棒を平衡カラム②の蓋のフックに吊るした。次に、アルミ板に圧着させたフィルム試料を、ステンレス製の針金で作った支持台にのせ、石英スプリングの下端のフックに吊るし、蓋とともに平衡カラム②に設置した。コック⑰を閉じた状態で、コック⑭～⑯を開け、カラム内の脱気を十分行い、各コックを閉じた。溶媒フラスコ④に溶媒を入れ、恒温槽①と⑦をそれぞれ目的の温度に設定した。なお、コック⑤、⑯は閉じた状態で、コック⑭、⑰をわずかに開け真空ポンプで引くことにより、溶媒容器④内の脱気を行った。系が安定した後、カセットメーター⑫でガラスの細い棒の先端と石英スプリングフックの先端を読み、その差を石英スプリングの伸びとして測定した。さらに、真空ポンプを作動させた状態でコック⑰を閉め、コック⑭を開けて、24時間以上脱気を行い、試料の質量変化がないことを確認した。この質量をフィルムの絶乾質量(溶媒を含まない高分子のみの質量)とした。なお、石英スプリングの伸びは測定温度に依存するため、あらかじめ測定温度ごとに伸びと荷重の検定曲線を作成し、この検定曲線を用いて、スプリングの伸びから試料質量を求めた。

実験開始とともに、溶媒蒸気圧を瞬時に平衡蒸気圧に達せしめるために、コック⑤を閉じた状態でコック⑯、⑰を開け、バッファ③内に溶媒蒸気を導入した。バッファ③の圧力設定は、次式で示される関係を用いて、溶媒フラスコ④の温度を変えることで決定した。

$$P_B = 0.356(P_T - P_C) + P_T \quad (4.1)$$

ここで、 $P_B$ はバッファ③の蒸気圧、 $P_C$ は収着あるいは脱着実験を始める前の平衡カラムの蒸気圧、 $P_T$ はその実験における平衡蒸気圧である。

コック⑯を閉じ、溶媒フラスコの温度を目的とする平衡蒸気圧を与える温度に再設定し、安定させたのち、コック⑤、⑯を同時に開き、この時を実験の開始として、石英スプリングの伸びの時間変化をカセットメーター⑫で測定した。石

英スプリングの伸びが変化しなくなった時点で平衡に達したとみなして、コック⑤～⑦を閉じ、溶媒フラスコの温度を変更し、次のステップの測定に移った。

#### 4.4 測定データの解析

脱着実験により得られたフィルムの質量変化データから、次式の値を計算することで、脱着曲線を得た。Fig.4.2 に脱着曲線の一例を示す。

$$\sqrt{\tau} = \frac{\sqrt{tA}}{W_s} \quad (4.2)$$

$$E = \frac{W_t - W_0}{W_e - W_0} = \frac{\bar{u} - u_0}{u_e - u_0} \quad (4.3)$$

ここで、 $t$  は時間、 $A$  はフィルム面積、 $W_s$  は絶乾時のフィルム質量、 $W_t$  は時刻  $t$  でのフィルム質量、 $W_0$  は時刻 0 でのフィルム質量、 $W_e$  は平衡時のフィルム質量、 $\bar{u}$  は時刻  $t$  での平均溶媒含有率、 $u_0$  は初期溶媒含有率、 $u_e$  は平衡時の溶媒含有率である。

Fig.4.2 からわかるように脱着曲線の初期の部分は直線であり、それに続く部分は上に凸の曲線であることから、Fick 型の拡散であることが確認される。従って、脱着曲線より初期勾配を求め、3 章で提案した解析方法を適用して濃度依存性相互拡散係数を求めた。なお、相互拡散係数の計算に必要とされるアクリル粘着剤の比容積  $\hat{V}_2^0$  は、比重瓶を用いて測定<sup>3)</sup>した値を、温度の 2 次式で近似した。

$$\frac{1}{\hat{V}_2^0} = 1000.0 - 0.726(T - 273.15) + 6.090 \times 10^{-4}(T - 273.15)^2 \quad (4.4)$$

Table 4.1 に測定された値を、Fig.4.3 には、比容積と温度の関係を示した。Fig.4.3 の黒丸は実測値を、実線は近似式による計算線を示す。式 (4.4) による計算誤差は、0.03 % 以内である。また、溶媒の比容積は、次に示す Francis<sup>1)</sup> の式より計算した値を用いた。

$$\frac{1}{\hat{V}_1^0} = B_1 - B_2(T - 273.15) - \frac{B_3}{B_4 - (T - 273.15)} \quad (4.5)$$

ここで、 $\hat{V}_1^0$  は、溶媒の比容積であり、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ 、 $B_4$  は、溶媒により決まる定数で Table 4.2 に本研究で使用した溶媒の定数を示した。



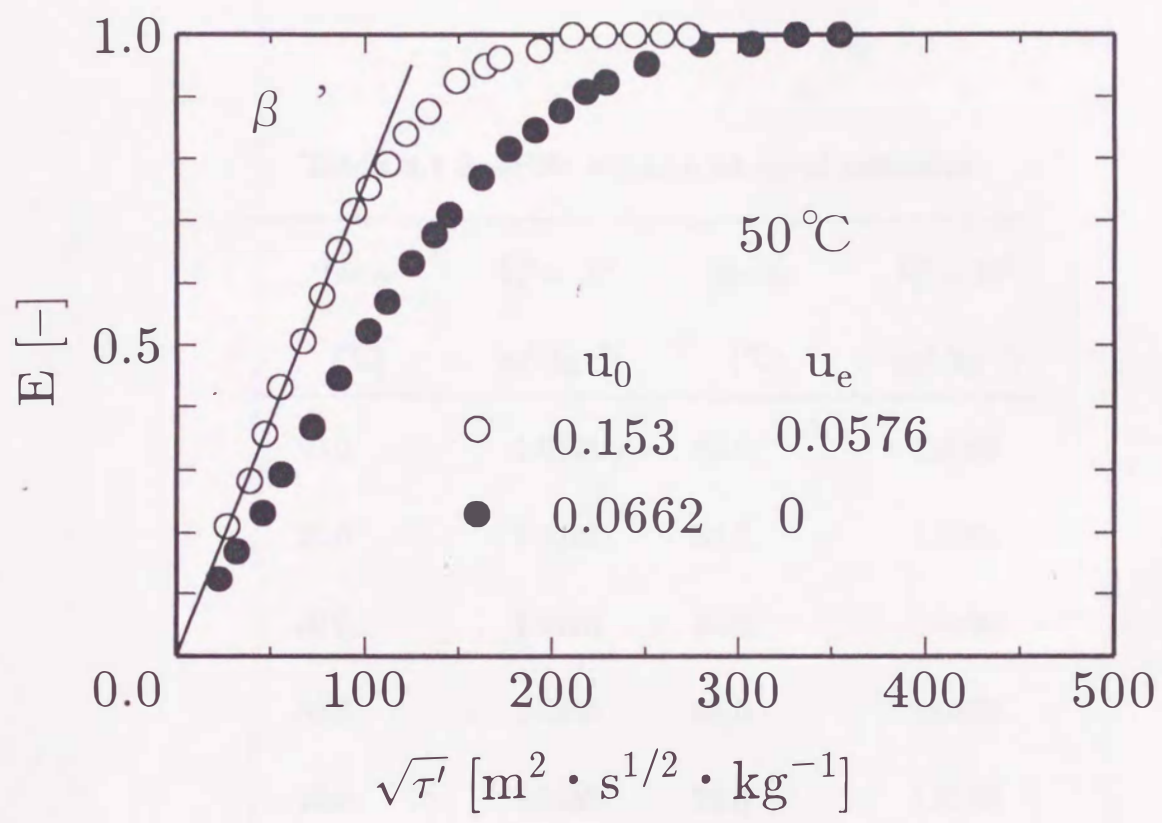


Fig.4.2 Desorption curves for acryl adhesive-ethyl acetate system at 50 °C

Table 4.1 Specific volume of acryl adhesive

Temp. [°C]	$\hat{V}_2^0 \times 10^3$ [m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]	Temp. [°C]	$\hat{V}_2^0 \times 10^3$ [m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]
20.0	1.0142	50.0	1.0468
25.0	1.0182	55.0	1.0386
30.0	1.0210	60.0	1.0428
35.0	1.0254	65.0	1.0476
40.0	1.0283	70.0	1.0500
45.0	1.0327	75.0	1.0542



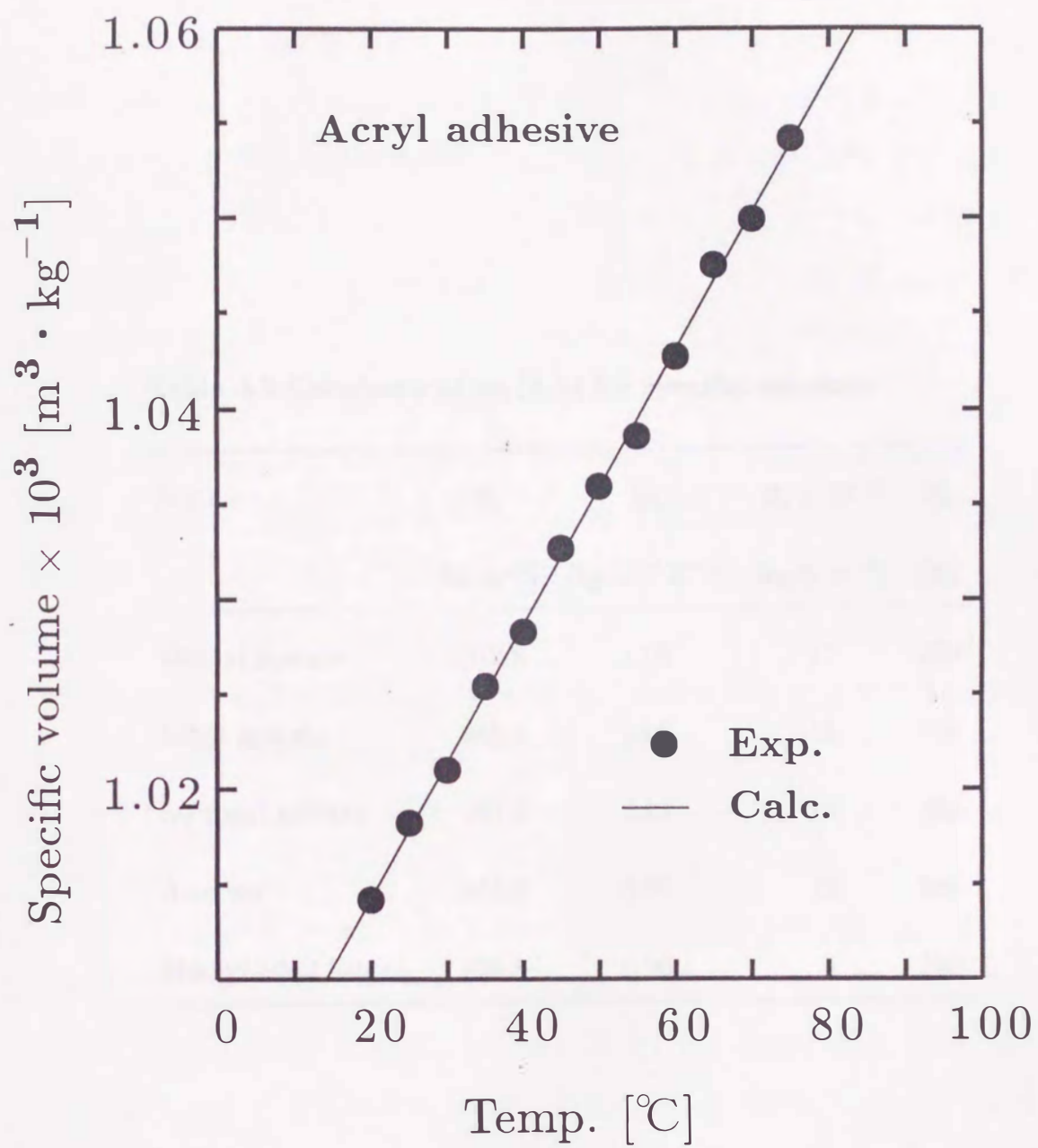


Fig.4.3 Specific volume of acryl adhesive

Table 4.2 Constants of eq.(4.5) for specific volumes

Solvent	$B_1$	$B_2$	$B_3 \times 10^{-3}$	$B_4$
	[kg·m <sup>-3</sup> ]	[kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	[kg·K·m <sup>-3</sup> ]	[K]
Methyl acetate	1012.8	1.08	15	280
Ethyl acetate	965.8	1.06	12	291
n-Propyl acetate	951.3	0.98	13	323
Acetone	855.5	0.96	12	280
Methyl ethyl ketone	838.8	0.96	4	290



#### 4.4.1 相互拡散係数の計算例

Fig.4.2 に示したアクリル粘着剤-酢酸エチル系 50 °C における脱着曲線より相互拡散係数を求めてみる。Fig.4.2 の 2 つの脱着曲線 ( $u_0 = 0.0662$  および  $0.153$ ) より、初期勾配  $\beta'$  を求めると  $u_0 = 0.0662$  では、 $\beta' = 5.21 \times 10^{-3}$ 、 $u_0 = 0.153$  では、 $\beta' = 7.41 \times 10^{-3}$  であった。次に、式 (3.30) より  $D\rho_s^2$  の値を計算した。また、式 (3.5) より無次元平衡濃度  $m_{app}$  を計算し、この  $m_e$  に対する無次元濃度  $m_{app}$  の値を第一次近似 ( $a = 1$  と仮定したことになる) として、式 (3.26) を使用して計算した。 $u_0 = 0.0662$  では  $u_e = 0$  であり、 $m_{app} = 0.351$ 、 $u_0 = 0.153$  では  $u_e = 0.0576$  であるので、 $m_{app} = 0.595$  が得られた。 $u_{app}$  の値を式 (3.5) より求め、 $D\rho_s^2$  と両対数グラフにプロットし、このプロットの傾きより  $a = 0.54$  の値を得た。最初に仮定した  $a$  の値 1 と値が異なるので、 $a = 0.54$  での新しい  $m_{app}$  の値を式 (3.31) ~ (3.34) より求め、 $u_{app}$  を計算し、 $(D\rho_s^2)_{app}$  とプロットすることで  $a = 0.50$  の値を得た。さらに、同様の計算を行い、 $(D\rho_s^2)_{app}$  と  $u_{app}$  のプロットを行うとその傾きは変わらなかったため、 $a = 0.50$  の時の  $u_{app}$  の値より、式 (3.6) から  $\rho_s$  の値を求め、 $(D\rho_s^2)_{app}$  の値を  $\rho_s^2$  で割ることにより相互拡散係数  $D$  を求めた。以上の計算例を Table 4.3 に、また、Fig.4.4 には、 $(D\rho_s^2)_{app}$  vs.  $u_{app}$  のプロットを示した。また、同様の計算を行い、酢酸エチル系の各実験より得られた  $(D\rho_s^2)_{app}$  vs.  $u_{app}$  の関係を Fig.4.5 に示した。Fig.4.5 中の白抜き記号 (○、□、△) は、第 1 近似の値を示し、塗りつぶした記号 (●、■、▲) は  $a$  の傾きの変化がなくなった時の値を示す。 $a$  の値はいずれも 3 回の繰り返し計算で収束した。Fig.4.5 からわかるように、同じ温度では、実験の濃度範囲において  $a$  の値は変化せず一定であった。しかし温度の変化につれ  $a$  の値は、小さな値を示した。他の系についても濃度に対して、同様に  $a$  の値は一定であったが、温度の上昇につれ、 $a$  の値は酢酸エチル系と同様に小さな値を示すことが確認された。

Table 4.3 Calculated results of mutual diffusion coefficients  
for acryl adhesive-ethyl acetate system at 50 °C

	$u_0 = 0.0662$	$u_0 = 0.153$
$u_0$	0.0662	0.153
$u_e$	0	0.0576
$m_e$	0	0.376
$\beta'$ [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$ ]	$5.21 \times 10^{-3}$	$7.41 \times 10^{-3}$
$(D\rho_s^2)_{\text{app}}$ [ $\text{kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$2.13 \times 10^{-5}$	$4.31 \times 10^{-5}$
$m_{\text{app,first}}(a = 1)$	0.351	0.595
$m_{\text{app,second}}(a = 0.54)$	0.307	0.588
$m_{\text{app,third}}(a = 0.50)$	0.303	0.591
$u_{\text{app,first}}$	0.0232	0.0910
$u_{\text{app,second}}$	0.0203	0.0900
$u_{\text{app,third}}$	0.0200	0.0903
$\rho_s$ [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	944	877
$D$ [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$2.39 \times 10^{-11}$	$5.60 \times 10^{-11}$
$w$	0.0196	0.0828



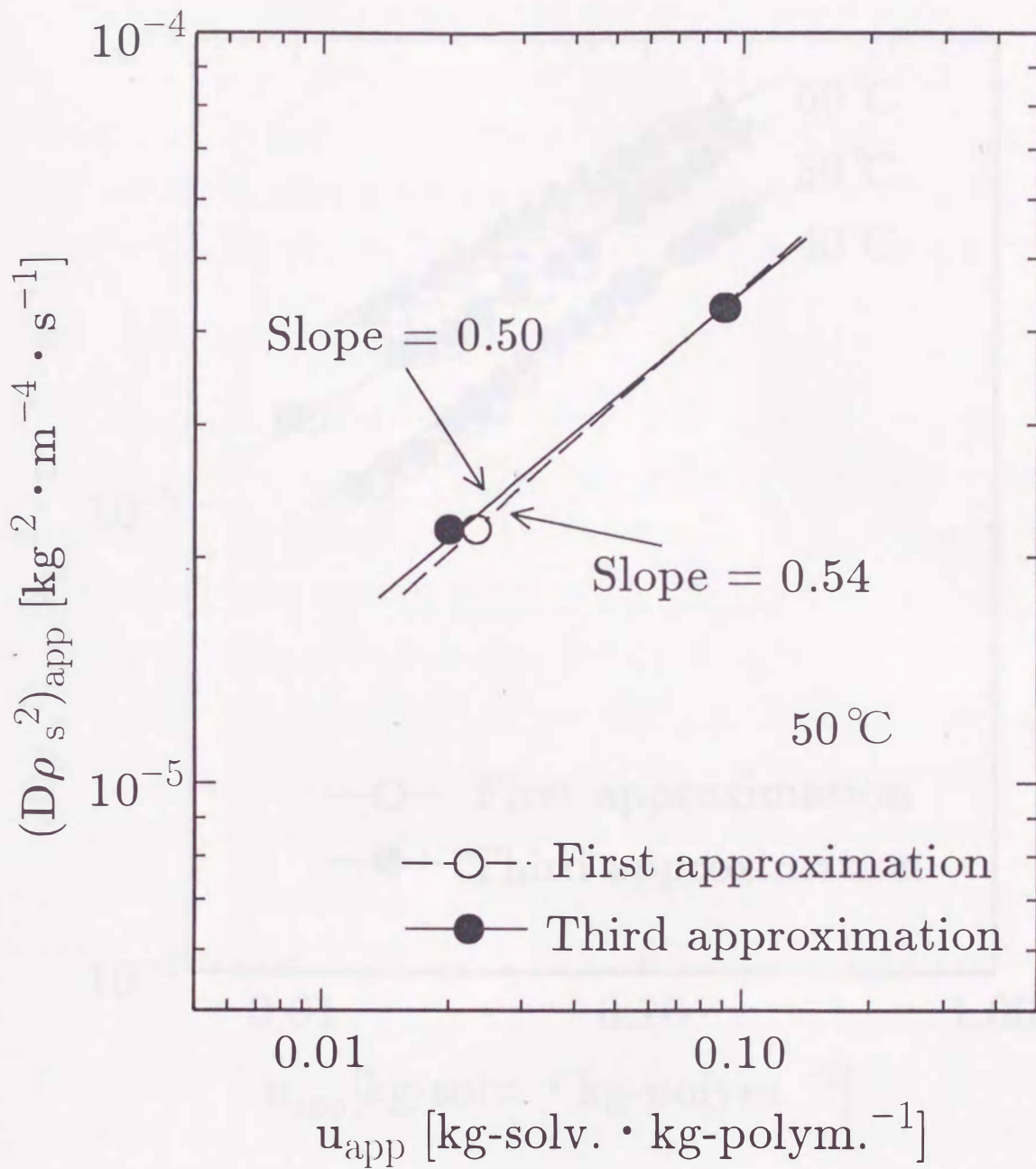


Fig.4.4 Relationship between  $(D\rho_s^2)_{app}$  and  $u_{app}$  for acrylic adhesive-ethyl acetate system at  $50^\circ\text{C}$

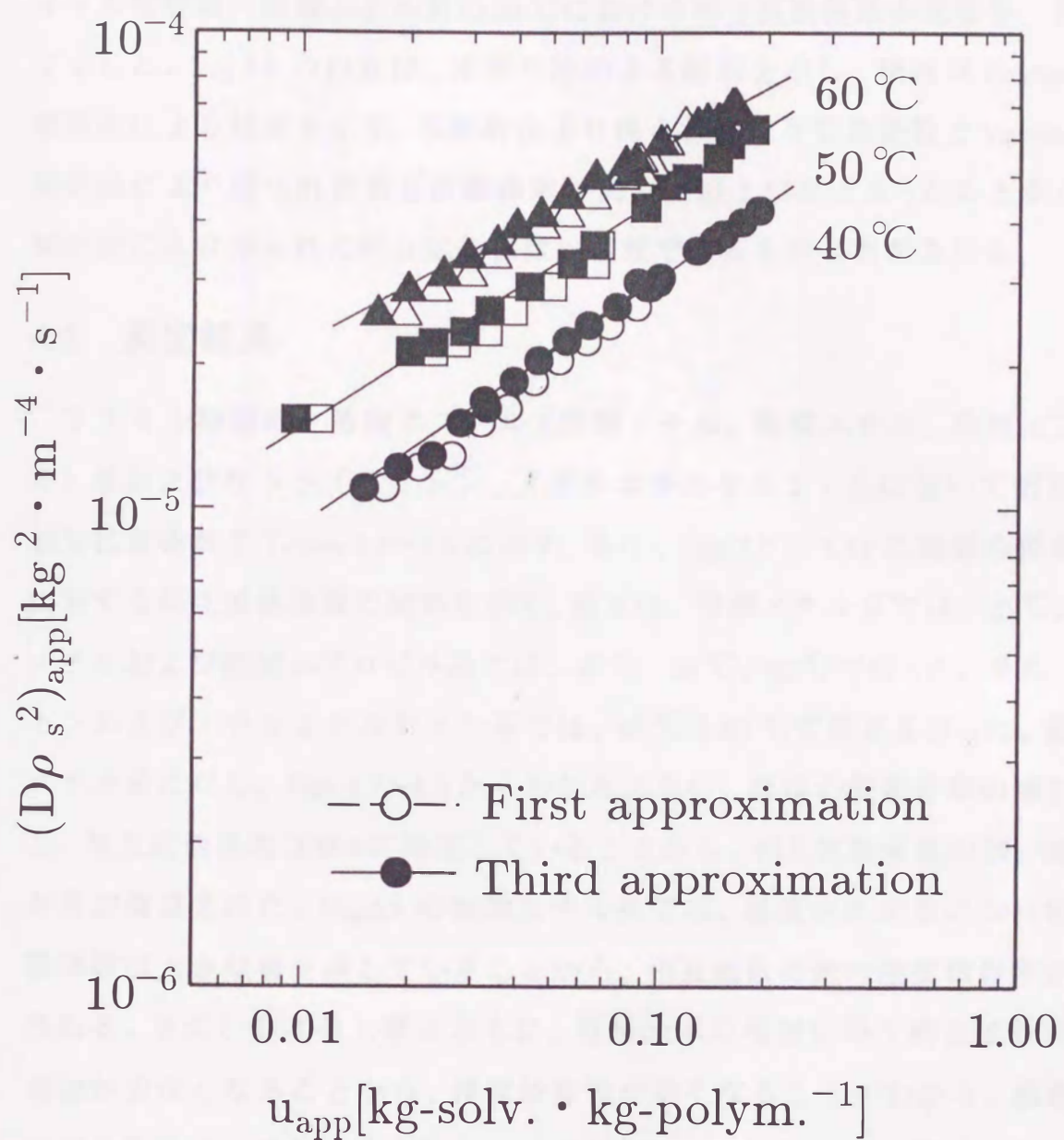


Fig.4.5 Relationship between  $(D\rho_s^2)_{app}$  and  $u_{app}$  for acryl adhesive - ethyl acetate system at various temperatures



#### 4.4.2 Vrentas らの解析法との比較

Fig.4.6 に、Vrentas ら<sup>4)</sup>の解析法と本研究で提案した解析法<sup>2)</sup>から得られたアクリル粘着剤-酢酸エチル系の50℃における相互拡散係数の比較を一例として示した。Fig.4.6の白丸は、本解析法による結果を示し、黒丸はVrentas らの解析法による結果を示す。本解析法より得られた相互拡散係数とVrentas らの解析法により得られた相互拡散係数は同一曲線上にまとまったことから、本解析法により得られた相互拡散係数は信頼できるものと判断される。

#### 4.5 測定結果

アクリル粘着剤-酢酸エステル(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル)系およびケトン(アセトン、メチルエチルケトン)系において測定した相互拡散係数を Tables 4.4~4.8 に示す。また、Figs.4.7~4.14 に溶媒の質量分率に対する相互拡散係数の関係を示す。測定は、酢酸メチル系では、40℃、酢酸メチルおよび酢酸n-プロピル系では、40℃、50℃、60℃で行った。また、アセトンおよびメチルエチルケトン系では、40℃と50℃で測定を行った。酢酸エステル系に対し、Figs.4.7~4.9 からわかるように、溶媒の質量分率の増加に対し、相互拡散係数は徐々に増加していることから、相互拡散係数の弱い濃度依存性が確認された。Fig.4.8 の酢酸エチル系では、温度があがるにつれ相互拡散係数は大きな値を示していることから、相互拡散係数の温度依存性が確認される。また、温度の上昇とともに、質量分率の増加に伴う相互拡散係数の増加が少なくなることから、濃度依存性が弱くなることがわかる。酢酸n-プロピル系についても同様の傾向が確認された。Fig.4.10 は、40℃における溶媒の違いによる酢酸エステル系での相互拡散係数の比較を示す。酢酸エステル系では、分子量が大きくなるにしたがって相互拡散係数は小さな値を示し、分子量依存性が確認される。Figs.4.11~4.14 は、ケトン系に対する測定結果を表す。Fig.4.11 は、アセトン系、Fig.4.12 はメチルエチルケトン系における測定結果である。ケトン系についても、酢酸エステル系と同様に、温度依存性と弱い

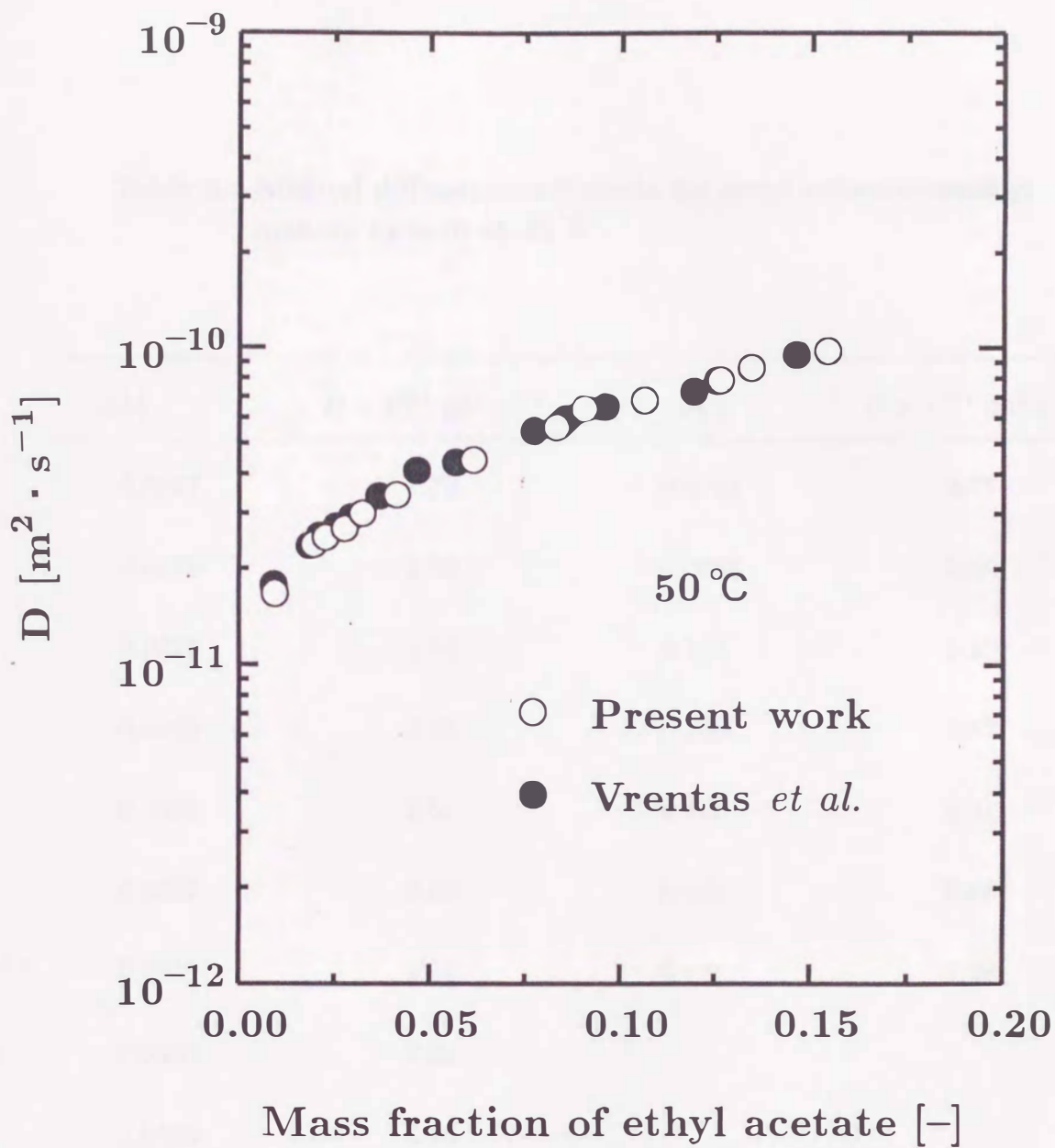


Fig.4.6 Comparison between mutual diffusion coefficients determined by present and Vrentas methods for acryl adhesive - ethyl acetate system at 50 °C



Table 4.4 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive-methyl acetate system at 40 °C

$w[-]$	$D \times 10^{11} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$w[-]$	$D \times 10^{11} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
0.0127	1.79	0.0784	4.77
0.0173	2.09	0.0888	5.55
0.0222	2.13	0.101	5.89
0.0249	2.38	0.106	5.87
0.0304	2.51	0.118	6.41
0.0337	2.82	0.120	6.66
0.0340	2.82	0.131	7.28
0.0400	3.06		
0.0443	3.16		
0.0558	3.66		

Table 4.5 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive-ethyl acetate system

40 °C		50 °C		60 °C	
$w$	$D \times 10^{11}$	$w$	$D \times 10^{11}$	$w$	$D \times 10^{11}$
[-]	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	[-]	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	[-]	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
0.0148	1.20	0.00951	1.68	0.0159	2.86
0.0183	1.34	0.0196	2.39	0.0193	3.24
0.0226	1.43	0.0227	2.51	0.0241	3.52
0.0270	1.70	0.0276	2.68	0.0281	3.89
0.0313	1.91	0.0322	2.99	0.0337	4.21
0.0319	1.84	0.0412	3.44	0.0380	4.62
0.0376	2.13	0.0536	3.96	0.0442	4.96
0.0438	2.39	0.0613	4.43	0.0518	5.52
0.0520	2.67	0.0828	5.60	0.0616	6.20
0.0594	2.93	0.0934	6.39	0.0735	6.81
0.0701	3.29	0.106	6.80	0.0758	6.52
0.0796	3.80	0.126	7.88	0.0781	7.00
0.0842	3.75	0.134	8.61	0.0905	7.85
0.0905	4.00	0.154	9.72	0.112	9.04
0.112	4.79			0.118	9.35
0.124	5.21			0.126	9.53
0.130	5.44			0.133	10.1
0.145	5.97			0.137	10.6
0.159	6.56				



Table 4.6 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive-n-propyl acetate system

40 °C		50 °C		60 °C	
<i>w</i>	$D \times 10^{11}$	<i>w</i>	$D \times 10^{11}$	<i>w</i>	$D \times 10^{11}$
[-]	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	[-]	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	[-]	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
0.0188	0.715	0.0192	1.39	0.0177	2.57
0.0218	0.820	0.0237	1.54	0.0228	2.66
0.0262	0.934	0.0286	1.84	0.0233	2.85
0.0309	1.02	0.0336	1.91	0.0256	2.93
0.0362	1.19	0.0393	2.09	0.0273	3.04
0.0447	1.40	0.0483	2.35	0.0325	3.17
0.0485	1.51	0.0545	2.54	0.0340	3.24
0.0578	1.69	0.0657	3.10	0.0357	3.37
0.0699	2.05	0.0698	3.23	0.0374	3.43
0.0879	2.65	0.0807	3.60	0.0456	3.71
0.0997	3.10	0.0883	4.05	0.0466	3.79
0.105	3.24	0.101	4.17	0.0522	4.15
0.121	3.74	0.125	4.78	0.0542	4.23
0.126	3.88	0.135	5.95	0.0637	4.53
0.136	3.84	0.165	5.91	0.0691	4.69
0.144	4.36	0.205	6.58	0.0705	4.80
		0.219	7.67	0.0984	5.25
				0.0997	6.22
				0.116	6.29
				0.172	9.39

Table 4.7 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive-acetone system

40 °C		50 °C	
$w[-]$	$D \times 10^{11}[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$w[-]$	$D \times 10^{11}[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
0.0254	1.83	0.0225	2.62
0.0300	1.98	0.0255	2.86
0.0347	2.27	0.0352	3.31
0.0386	2.57	0.0396	3.94
0.0454	2.66	0.0475	4.21
0.0574	3.34	0.0573	5.14
0.0754	4.05	0.0780	6.52
0.0853	4.74		
0.0948	5.36		



Table 4.8 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive-methyl ethyl ketone system

40 °C		50 °C	
$w[-]$	$D \times 10^{11}[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$w[-]$	$D \times 10^{11}[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
0.0231	1.20	0.0146	2.02
0.0292	1.51	0.0171	2.26
0.0369	1.79	0.0213	2.36
0.0506	2.47	0.0253	2.60
0.0591	2.94	0.0291	2.68
0.0708	3.21	0.0339	3.03
0.0977	4.12	0.0410	3.35
0.122	5.51	0.0465	3.68
		0.0562	4.21
		0.120	6.82

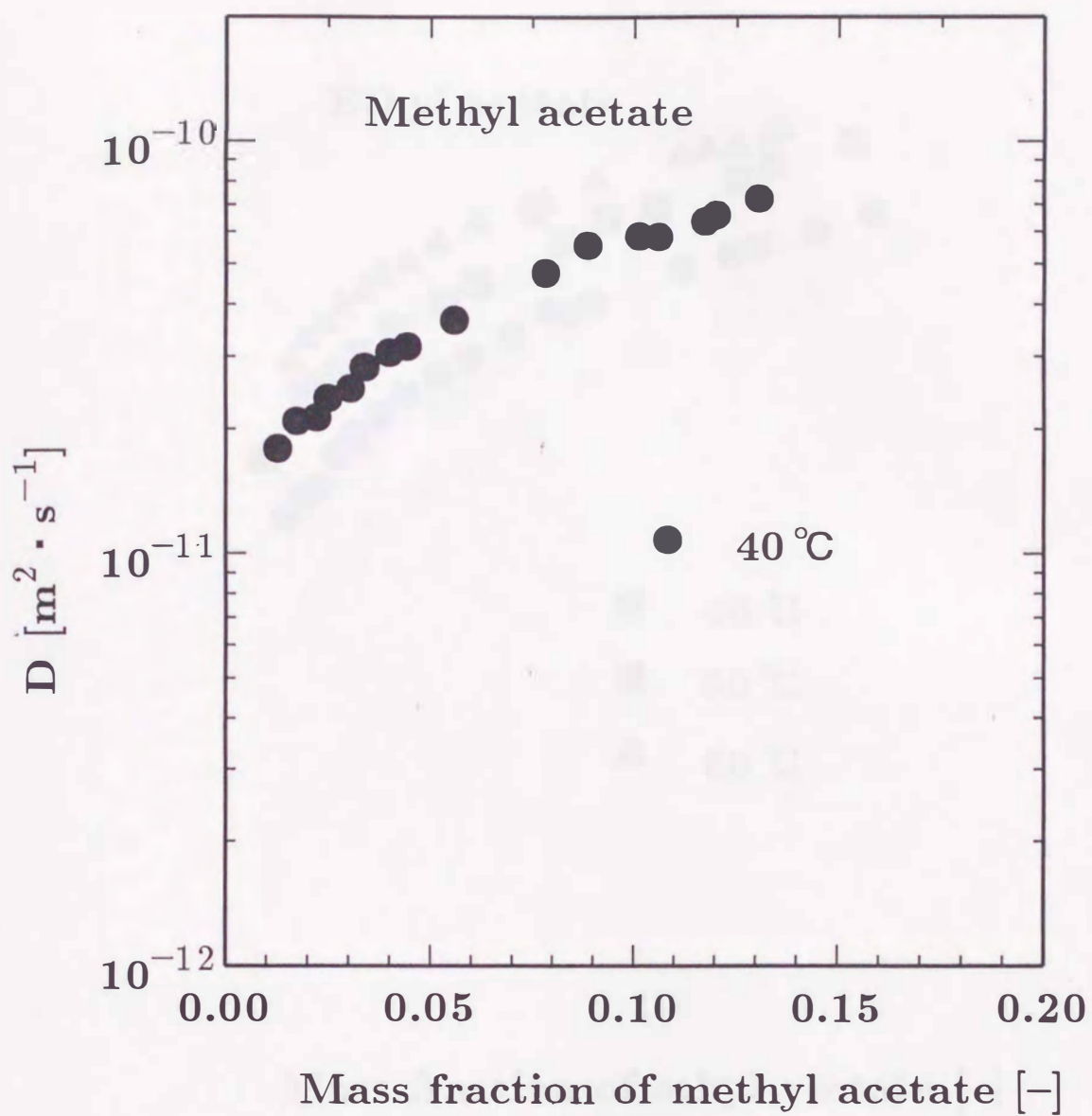


Fig.4.7 Mutual diffusion coefficients for acrylic adhesive - methyl acetate system



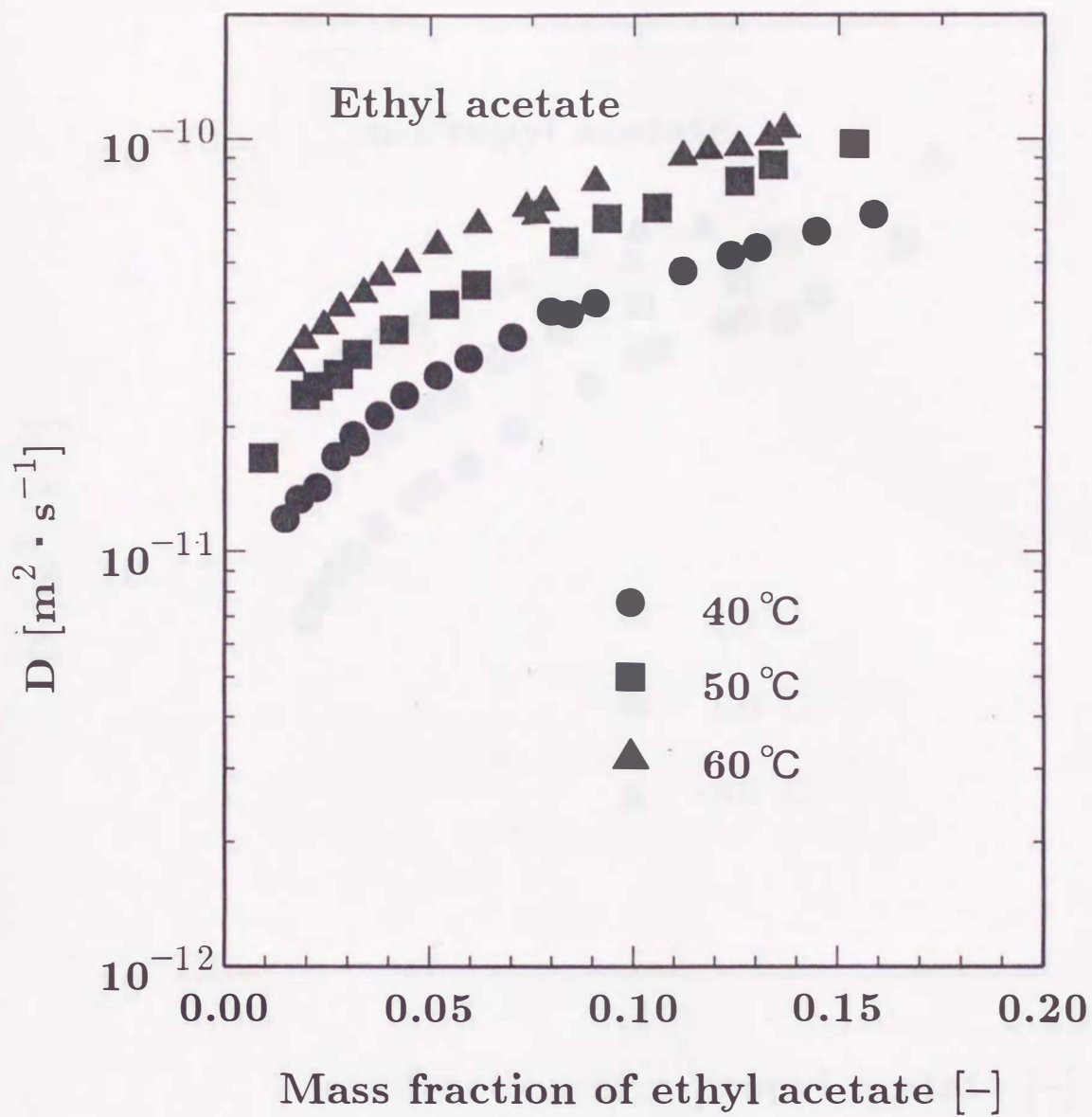


Fig.4.8 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive - ethyl acetate system

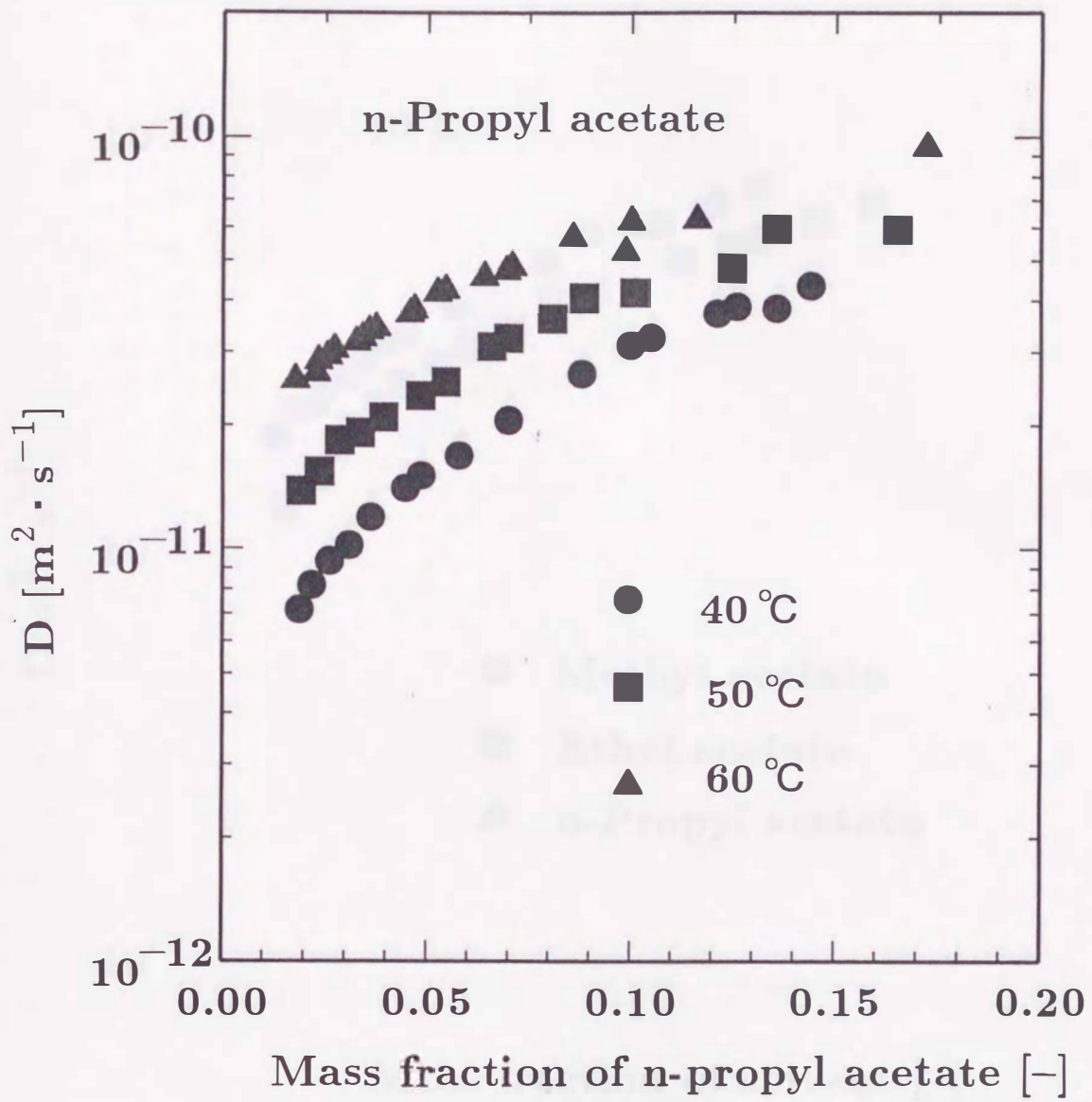


Fig.4.9 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive - n-propyl acetate system



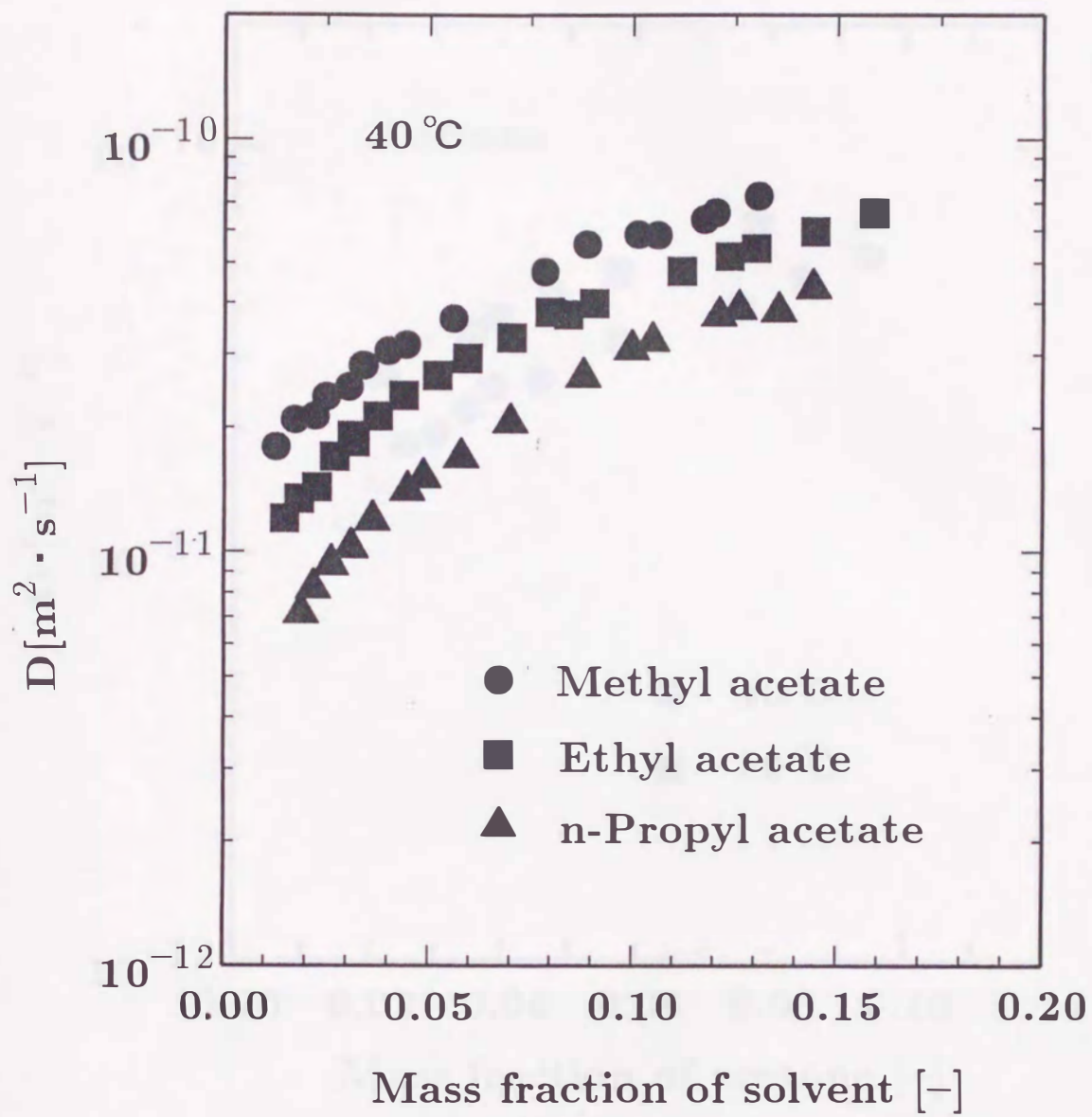


Fig.4.10 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive - acetate ester systems at 40 °C

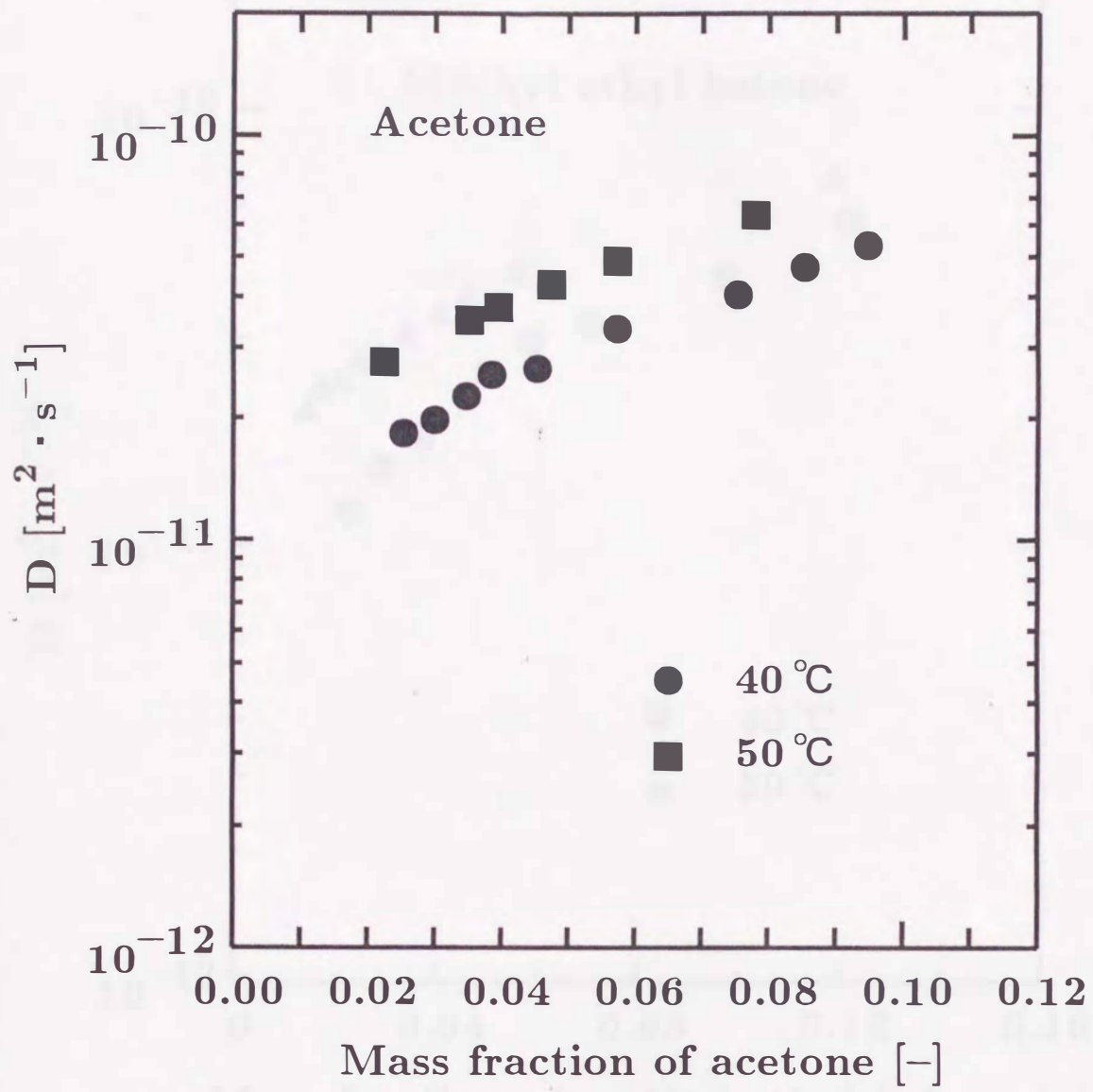


Fig.4.11 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive - acetone system



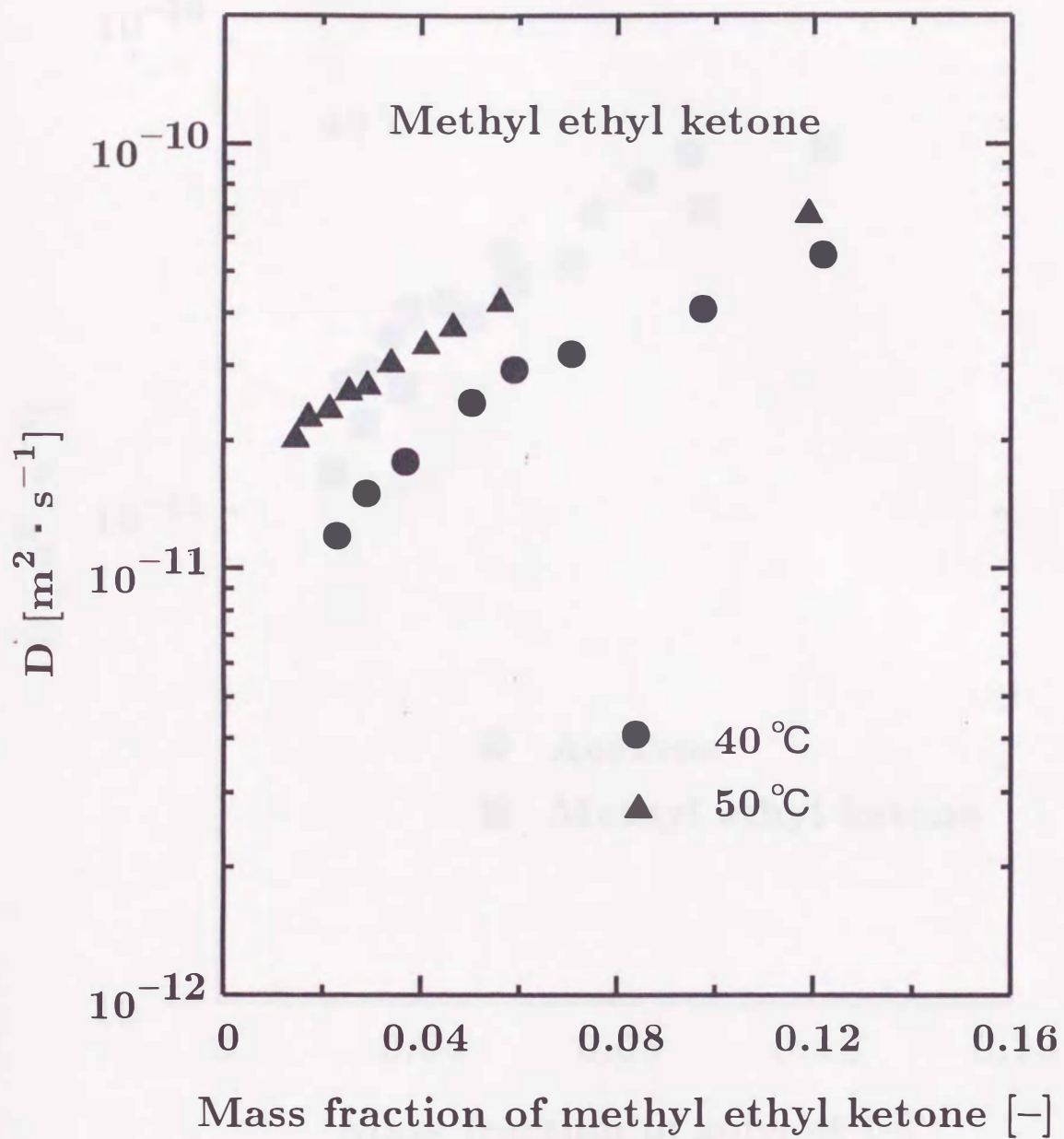


Fig.4.12 Mutual diffusion coefficients for acrylic adhesive - methyl ethyl ketone system

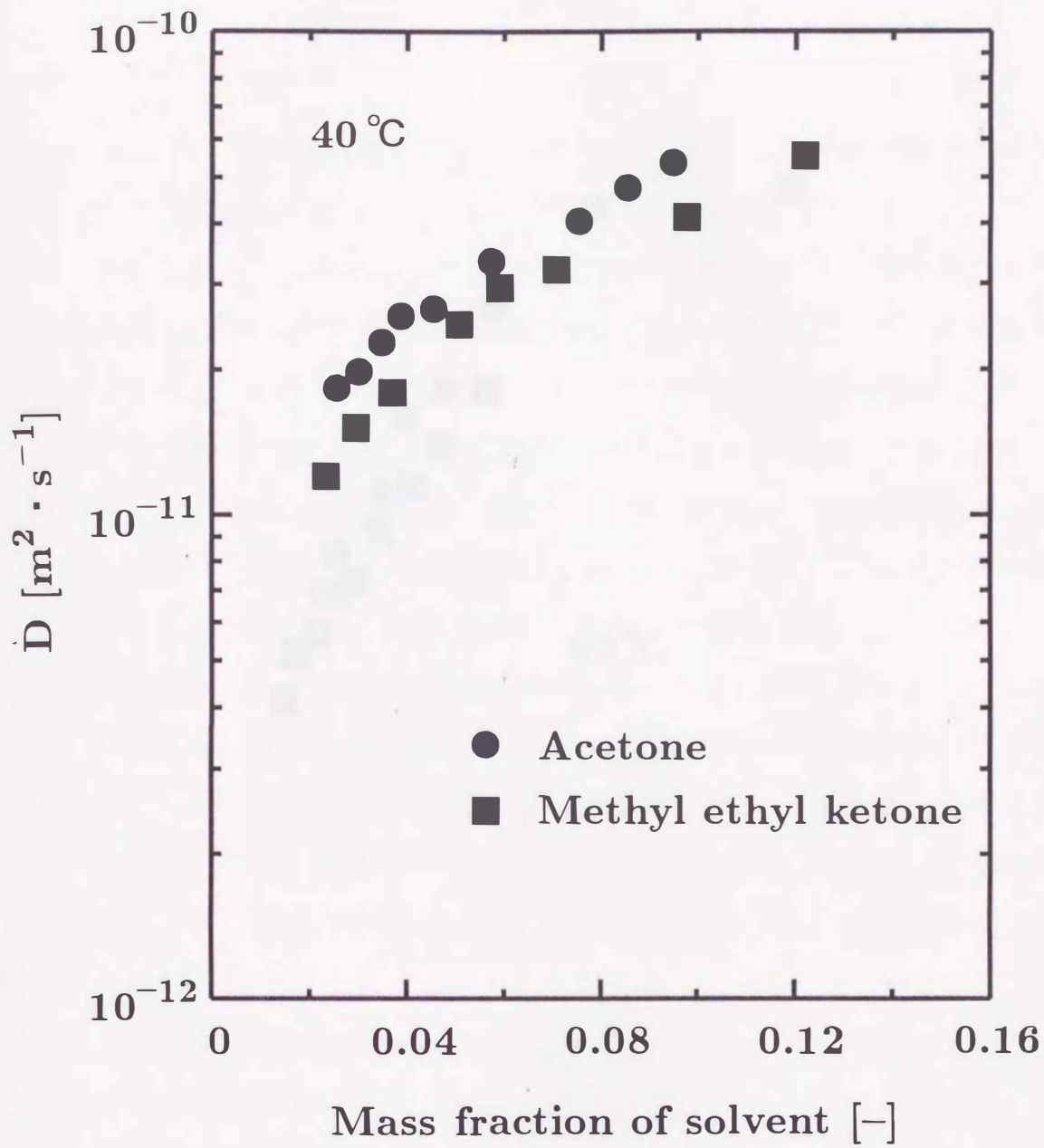


Fig.4.13 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive - ketone systems at 40 °C



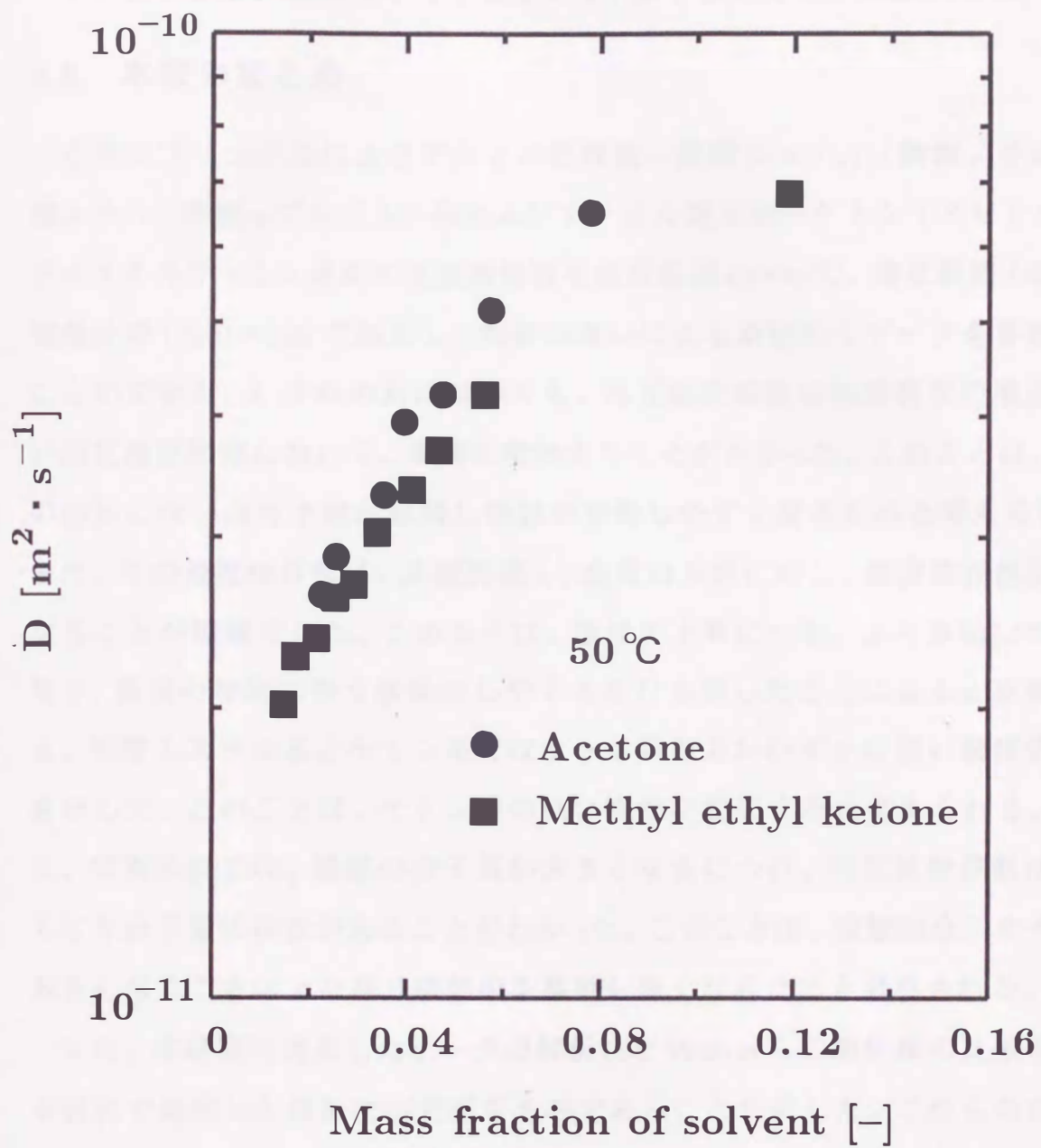


Fig.4.14 Mutual diffusion coefficients for acryl adhesive - ketone systems at 50 °C

濃度依存性が確認された。また、Figs.4.13~4.14 は溶媒の違いによる相互拡散係数を示すが、各温度に対して、メチルエチルケトンの相互拡散係数がアセトンの相互拡散係数より小さな値を示し、分子量依存性が確認された。

#### 4.6 本章のまとめ

石英スプリング法によりアクリル粘着剤-酢酸エステル(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル)系およびアクリル粘着剤-ケトン(アセトン、メチルエチルケトン)系の相互拡散係数を温度範囲40~60℃、濃度範囲(溶媒の質量分率)0.01~0.22で測定し、溶媒の違いによる系統的なデータを蓄積することができた。いずれの系においても、相互拡散係数は溶媒濃度の増加に伴い測定濃度範囲において、単調に増加することがわかった。このことは、濃度の増加に伴い高分子鎖が膨潤し溶媒が移動しやすくなるためと考えられる。また、その濃度依存性は、比較的弱く、温度の上昇に対し、濃度依存性が弱くなることが確認できた。このことは、温度の上昇につれ、より移動しやすくなり、濃度の増加に伴う移動のしやすさを打ち消したことによると推察される。酢酸エステル系とケトン系ではケトン系の方がわずかに強い濃度依存性を示した。このことは、ケトン系の強い極性に起因すると考えられる。さらに、同族系統では、溶媒の分子量が大きくなるにつれ、相互拡散係数は小さくなり分子量依存性があることがわかった。このことは、溶媒の分子サイズが大きくなることにより高分子鎖中を移動し難くなるためと考察される。

また、本研究で提案したデータの解析法とVrentasらの解析法の比較を行い本研究で提案した解析法が有用なものであることを示した。これらの定量的な知見は、粘着テープ製造設備における乾燥工程などの理論的な解析を行うための基礎データとして有用であると思われる。



## Nomenclature

$A$	= area of film	$[m^2]$
$B_1$	= constant in eq.(4.5)	$[kg \cdot m^{-3}]$
$B_2$	= constant in eq.(4.5)	$[kg \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}]$
$B_3$	= constant in eq.(4.5)	$[kg \cdot K \cdot m^{-3}]$
$B_4$	= constant in eq.(4.5)	$[K]$
$D$	= mutual diffusion coefficient	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
$E$	= relative amount of solvent adsorbed or desorbed	$[-]$
$P_B$	= vapor pressure of buffer	$[Pa]$
$P_C$	= vapor pressure of equilibrium column	$[Pa]$
$P_T$	= equilibrium vapor pressure at experimental condition	$[Pa]$
$u_e$	= solvent content at equilibrium	$[kg \cdot solvent \cdot kg \cdot solid^{-1}]$
$u_0$	= initial solvent content	$[kg \cdot solvent \cdot kg \cdot solid^{-1}]$
$\bar{u}$	= average solvent content	$[kg \cdot solvent \cdot kg \cdot solid^{-1}]$
$T$	= absolute temperature	$[K]$
$t$	= time	$[s]$
$\hat{V}_1^0$	= specific volume of solvent	$[m^3 \cdot kg^{-1}]$
$\hat{V}_2^0$	= specific volume of polymer	$[m^3 \cdot kg^{-1}]$
$W_e$	= mass of polymer film at equilibrium	$[kg]$
$W_s$	= mass of polymer in dried state	$[kg \cdot polymer]$
$W_t$	= mass of polymer film at time $t$	$[kg]$
$W_0$	= mass of polymer film at $t = 0$	$[kg]$
$w$	= mass fraction of solvent	$[-]$
$\tau'$	= value defined by eq.(4.2)	$[m^4 \cdot s \cdot kg^{-2}]$

< Subscript >

e = refers to equilibrium value

s = refers to polymer

0 = refers to initial value

1 = solvent

2 = polymer

< Superscript >

- = refers to average value



## References

1. Francis, A.W: *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 37 (1959)
2. Kobuchi, S., Y. Sano and S. Yamamoto: *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 193 (1995)
3. 東畑平一郎, 城塚正, 小島和夫: "化学工学実験", p.39, 産業図書 (1967)
4. Vrentas, J.S., J.L. Duda and Y.C. Ni: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **15**, 2039 (1977)

## 第5章 自由体積理論による相互拡散係数の推算

相互拡散係数は、高分子フィルム製造装置等の設計を行うための基礎データとして必要不可欠であるにもかかわらず、高分子と溶媒の組み合わせは非常に多種にわたるため、実際の設計にあたり必要とする系のデータを求めることは困難である。そこで、容易に入手できる物性値から相互拡散係数を求めるための推算法が必要になる。本研究では、推算法のひとつである自由体積理論を取りあげ、アクリル粘着剤-酢酸エステル系およびケトン系の相互拡散係数の推算を試み、推算式に含まれるパラメータの推定について検討した

### 5.1 基礎式

Vrentas と Duda<sup>5, 23, 25, 26, 27</sup>の自由体積理論によると、溶媒(1)と高分子(2)からなる2成分系の相互拡散係数  $D$  は、2.4.1 節で示したように、次式で表現される。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi\phi_1) \exp\left(-\frac{w_1\hat{V}_1^* + \xi w_2\hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FV}/\gamma}\right) \quad (5.1)$$

ここで、 $D_0$  は定数、 $E$  はひとつの分子がその周囲の分子から受ける引力に打ち勝つために必要とされるエネルギー、 $R$  はガス定数、 $T$  は絶対温度、 $\gamma$  は自由体積の重なりを補正するためのオーバーラップファクター、 $w_i$  は成分  $i$  の質量分率、 $\hat{V}_i^*$  は成分  $i$  の1ジャンプに要する臨界空孔比容積、 $\xi$  は高分子ジャンプ単位の臨界空孔モル体積に対する溶媒のジャンプ単位の臨界空孔モル体積の比である。また、 $\hat{V}_{FV}$  は2成分系の単位質量あたりの平均空孔自由体積、 $\chi$  は Flory の相互作用パラメータ、 $\phi_1$  は溶媒の体積分率である。式(5.1)を用いて相互拡散係数を求めるには、 $\hat{V}_1^*$ 、 $\hat{V}_2^*$ 、 $\chi$ 、 $D_0$ 、 $E$ 、 $\xi$ 、 $\hat{V}_{FV}$  のパラメータを決定する必要がある。次節では、これらのパラメータの決定方法について述べる。

### 5.2 パラメータの決定方法

Vrentas らは、溶媒(1)および高分子(2)の自由体積は、次の温度依存型の粘度式から求められるとした。



$$\ln \eta_i = \ln A_i + \frac{\gamma \hat{V}_i^* / K_{1i}}{K_{2i} - T_{gi} + T} \quad (i = 1, 2) \quad (5.2)$$

ここで、 $\eta_i$ は成分*i*の粘度、 $A_i$ は定数、 $K_{1i}$ および $K_{2i}$ は自由体積の温度依存性を表すパラメータ、 $T_{gi}$ は成分*i*のガラス転移温度である。そして、2成分系の平均空孔自由体積は次式で与えられるとした。

$$\frac{\hat{V}_{FV}}{\gamma} = \frac{K_{11}}{\gamma} w_1 (K_{21} + T - T_{g1}) + \frac{K_{12}}{\gamma} w_2 (K_{22} + T - T_{g2}) \quad (5.3)$$

これに対し、岩井ら<sup>12, 13, 14, 15)</sup>は、溶媒および高分子の自由体積を、Doolittle<sup>4)</sup>の提案した体積依存型の粘度式を用いて次式で与えた。

$$\ln \eta_i = \ln A_i + \frac{\gamma_i \hat{V}_i^*}{V_{FV,i}} \quad (i = 1, 2) \quad (5.4)$$

$$V_{FV,i} = \hat{V}_i^0 - \hat{V}_i^* \quad (5.5)$$

ここで、 $\hat{V}_i^0$ は成分*i*の比容積である。また、岩井らは、2成分系の平均空孔自由体積を次式で与えた。

$$\frac{\hat{V}_{FV}}{\gamma} = w_1 \frac{\hat{V}_1^0 - \hat{V}_1^*}{\gamma_1} + w_2 \frac{\hat{V}_2^0 - \hat{V}_2^*}{\gamma_2} \quad (5.6)$$

岩井らの方法では、純成分の粘度データから $\hat{V}_i^*$ の値が同時に求められるので、Vrentasらの式に比べて、パラメータの数が少なく済む利点がある。そこで、本研究では、岩井らの提案した方法によりパラメータの求めることにした。本研究で使用したアクリル粘着剤のガラス転移温度は $-14.5^\circ\text{C}$ であり、測定温度は $40\sim 60^\circ\text{C}$ であるので自由体積理論に基づく岩井らの方法が適用できる。

### 5.2.1 比容積 $\hat{V}_1^0$ および $\hat{V}_2^0$

自由体積理論により、相互拡散係数の推算を行うには、温度の関数として溶媒および高分子の比容積が必要である。溶媒については、次式で示されるFrancis<sup>9)</sup>の式より比容積を求めた。

$$\frac{1}{\hat{V}_1^0} = B_1 - B_2(T - 273.15) - \frac{B_3}{B_4 - (T - 273.15)} \quad (5.7)$$

ここで、 $B_1\sim B_4$ は溶媒により決まる定数で、Table 5.1に使用した各溶媒の値を示した。なお、メチルエチルケトン（以下MEKと略す）については、実験

Table 5.1 Constants of eq.(5.7) for specific volumes

Solvent	$B_1$	$B_2$	$B_3 \times 10^{-3}$	$B_4$
	[kg·m <sup>-3</sup> ]	[kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	[kg·K·m <sup>-3</sup> ]	[K]
Methyl acetate	1012.8	1.08	15	280
Ethyl acetate	965.8	1.06	12	291
n-Propyl acetate	951.3	0.98	13	323
Acetone	855.5	0.96	12	280
Methyl ethyl ketone	838.8	0.96	4	290



より得られた密度データと文献値<sup>21)</sup>の値を、非線形最小2乗法より Francis の式にフィットすることで、その定数を決定した。適用温度範囲は、-32~75 °C で、平均誤差約0.1%である。また、高分子の比容積は、本研究で比重瓶を用いて測定した密度データを用いて、最小2乗法により温度の関数として、次式で近似して使用した。

$$\frac{1}{\hat{V}_2^0} = 1000.0 - 0.726(T - 273.15) + 6.090 \times 10^{-4}(T - 273.15)^2 \quad (5.8)$$

適用温度範囲は、20~75 °C で、平均誤差は0.03%である。

### 5.2.2 臨界空孔比容積 $\hat{V}_1^*$ 、 $\hat{V}_2^*$ およびオーバーラップファクター $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$

溶媒の臨界空孔比容積  $\hat{V}_1^*$  とオーバーラップファクター  $\gamma_1$  は、非線形最小2乗法を用いて、式(5.4)、(5.5)に文献の粘度データ<sup>29)</sup>をフィッティングすることで決定した。Table 5.2に決定したパラメータの値を示した。アクリル粘着剤の臨界空孔比容積  $\hat{V}_2^*$  およびオーバーラップファクター  $\gamma_2$  は、動的溶融粘弾性測定装置(RDA-II、レオメトリック社製平行プレート)を用いて測定した貯蔵剪断弾性率  $G'$  から時間-温度の重ね合わせの原理<sup>7)</sup>を用いて、シフトファクター  $a_T$  を求めることにより決定した。粘弾性測定に使用したアクリル粘着剤試料は、アクリル粘着剤を酢酸エチルに溶解させた溶液を、テフロン板上に塗布し、常温で3日間程自然乾燥させた後、90~100 °C で2日間真空乾燥させて作製したフィルムを、直径25mm、厚み1.18mmの大きさに切り出したものを用いた。高分子の粘度を  $\eta_2$  とするとシフトファクター  $a_T$  の間には、次式の関係が成立する。

$$\ln a_T = \ln\left(\frac{\eta_2 T_r \rho_{r,2}}{\eta_{r,2} T \rho_2}\right) \div \ln \eta_2 - \ln \eta_{r,2} \quad (5.9)$$

ここで、 $T_r \rho_{r,2} / T \rho_2$  の値が1にほぼ等しい場合、式(5.4)、(5.9)より次式が得られる。

$$\ln a_T = \frac{\gamma_2 \hat{V}_2^*}{V_{FV,2}} - \frac{\gamma_{r,2} \hat{V}_2^*}{V_{FV,r,2}} \quad (5.10)$$

ここで、下添字  $r$  はシフトファクターを求めるときの基準となる温度を示す。また、 $r$  の添字のついた値は、すべてその温度での値を示す。本研究では、

Table 5.2 Parameters for free volume of solvent

Substance	$\hat{V}_1^* \times 10^3$ [m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]	$\gamma_1$ [-]
Methyl acetate	0.824	0.536
Ethyl acetate	0.852	0.620
n-Propyl acetate	0.871	0.692
Acetone	0.967	0.505
Methyl ethyl ketone	0.963	0.595



$T_r \rho_{r,2} / T \rho_2 \doteq 1$  として、各温度に対して測定された  $G'$  の値よりシフトファクター  $a_T$  と温度の関係を求め、非線形最小 2 乗法を用いて、式 (5.10) のデータフィットを行うことで、 $\gamma_2$  と  $\hat{V}_2'$  の値を決定した。なお、測定範囲での  $T_r \rho_{r,2} / T \rho_2$  の変化は 1~1.1 内であり、この項による影響はほとんどないことを確かめた。決定された値は、Table 5.3 に示した。Table 5.4 には、実験より得られた角周波数  $\omega$  に対する貯蔵剪断弾性率  $G'$  の値を示した。また、Table 5.5 には、基準温度を 20.8 °C ( $T_r=293.95\text{K}$ ) として求めたシフトファクターの値を示した。Fig. 5.1 は、角周波数  $\omega$  に対する貯蔵剪断弾性率の関係を示す。Fig. 5.2 は、基準温度を 20.8 °C として、重ね合わせの原理を用いて得られた合成曲線を、Fig. 5.3 は、シフトファクターと温度の関係をそれぞれ示す。Fig. 5.2 からわかるように測定温度範囲において、各温度で測定された貯蔵剪断弾性率はひとつの曲線にまとめられていることから、得られたシフトファクターと温度の関係は、健全であると考えられる。

### 5.2.3 相互作用パラメータ $\chi$

Flory の相互作用パラメータ  $\chi$  は、高分子粘着剤フィルムの収着実験より得られた活量データを用いて、次の Flory-Huggins 式<sup>8)</sup>に最小 2 乗フィットすることで決定した。

$$a_1 = P_1/P_1^0 = \phi_1 \exp(1 - \phi_1 + \chi(1 - \phi_1)^2) \quad (5.11)$$

ここで、 $a_1$  は溶媒の活量、 $P_1$  と  $P_1^0$  はそれぞれ溶媒の蒸気圧と飽和蒸気圧である。活量を求める際、溶媒の飽和蒸気圧は、Antoine 式より求めた。なお、Antoine 定数は、文献値<sup>16)</sup>より入手した値を用いた。実験より得られた活量データの値を、Tables 5.6~5.10 に、Figs. 5.4 ~5.8 に活量と平衡濃度の関係を示した。本研究で測定した系では、Figs. 5.4 ~5.8 からわかるように活量の温度依存性はほとんど見られず、 $\chi$  の値は、温度依存性を無視できるとして決定した。各溶媒に対して決定された  $\chi$  の値を Table 5.11 に示した。