

【技術分類】 2 - 1 - 5 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 化学的性質

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 2 - 1 - 5 - 1 耐薬品性 (規格試験法)

【技術内容】

有機高分子多孔質体の耐薬品性は、1)侵入した薬品が有機高分子の結合を切断することによる力学的性質 (引っ張り強さ、伸びなど) や外観品質の低下と、2)溶剤による溶解・膨潤に伴う物理的性質 (融点、ガラス転移点など) 力学的性質 (ヤング率など) 寸法、外観品質の低下に大別される。

分解反応で最も重要なのは加水分解反応で、主鎖中に-O-、-COO-、-CONH-結合があるプラスチックは結合が切断されやすい。高分子の結晶性や配向などの物理構造、温度条件にも影響される。

一方、溶解性はプラスチックと溶剤の極性によって左右され、極性が近いほど溶解性が高い。溶解性の尺度として、分子間結合力を示す CED(凝集エネルギー密度:cohesive energy density)の平方根で示される SP(solubility parameter)が使われ、SP 値が近いほど溶解性が高い。表 1 と表 2 にプラスチックおよび溶剤の SP 値を示す。

耐薬品性は、薬品に浸漬する前後の試験片の質量、寸法、外観の変化で評価する。表 3 に JIS、ISO および ASTM の規格試験法を比較して示す。標準薬品としては、比較的普遍性のある代表的な薬品や溶剤が規格に示されている。

【図】

表 1 各種プラスチックの SP 値

略 号	ポリマー名称	SP (理論)	(実測値)
PTFE	ポリ四ふっ化エチレン	6.2	
PE	ポリエチレン	8.1	7.9
PP	ポリプロピレン	8.1	
PS	ポリスチレン	9.12	8.6
PMMA	ポリメタクリル酸メチル	9.25	9~9.5
PVAC	ポリ酢酸ビニル	9.4	
PVC	ポリ塩化ビニル	9.6	9.5
PC	ポリカーボネート	9.8	
PET	ポリエチレンテレフタレート	10.7	
EP	エポキシ	11.0	
POM	ポリアセタール	11.2	
PAN	ポリアクリロニトリル	12.75	
PA	ポリアミド (ナイロン 66)	13.6	

出典:「プラスチック加工技術ハンドブック」、1995 年 6 月 12 日、高分子学会編、日刊工業新聞社発行、1474 頁 表 3.20 各種プラスチックの SP 値

表 1 の説明: SP 値は、 $(SP)^2 = CE_0 = \Delta E / V = (\Delta H - RT) / V = d(CE) / M$ で示される。

ΔE : 蒸発エネルギー(kcal/mol)、 V : モル体積(cm^3/mol)、 ΔH : 蒸発エネルギー(kcal/mol)、

R : ガス定数、 M : グラム分子量(g/mol)、 T : 絶対温度(K)、 d : 密度(g/cm^3)、 CE : 凝集エネルギー(kcal/mol)

表 2 各種溶剤の SP 値

溶 剤	SP	溶 剤	SP	溶 剤	SP
n-ブタン	6.6	ブチラール	9.0	二硫化炭素	10.0
n-ペンタン	7.0	ベンゼン	9.2	ピリジン	10.8
n-ヘキサン	7.2	テトラヒドロフラン	9.2	ニトロエタン	11.1
トリエチルアミン	7.3	トリクロロエチレン	9.3	n-ブタノール	11.1
エチルエーテル	7.7	メチルエチルケトン	9.3	イソプロピルアルコール	11.2
シクロヘキサン	8.3	クロロホルム	9.4	アセトニトリル	11.9
酢酸イソブチル	8.3	メチルイソブチルケトン	9.5	アニリン	11.9
アミルベンゼン	8.5	テトラクロロエタン	9.5	ジメチルホルムアミド	12.0
酢酸ブチル	8.5	酢酸メチル	9.6	酢酸	12.6
四塩化炭素	8.6	イソアミルアルコール	9.6	エタノール	12.8
エチルベンゼン	8.7	塩化メチレン	9.7	エチレングリコール	14.2
トルエン	8.9	アセトン	9.8	メタノール	14.8
酢酸エチル	9.0	セロソルブ	9.9	水	23.4

出典：「プラスチック加工技術ハンドブック」、1995 年 6 月 12 日、高分子学会編、日刊工業新聞社
発行、1474 頁 表 3.21 各種溶剤の SP 値

表 2 の説明：代表的な溶剤の SP 値

表 3 耐薬品性に関する規格試験法の比較

		JIS K 7114	ISO 175	ASTM D 543
試験片	成形材料	直径 50±1 mm 厚さ 3±0.2 mm の円板	直径 50±1 mm 厚さ 3±0.2 mm の円板	直径 2" (50.8 mm) 厚さ 1/8" (3.2 mm) の円板
	板・シート	長さ 50±1 mm 幅 50±1 mm	抽出品 φ50±1 mm, 厚さ 3±0.2 mm 板 50±1 mm (一辺)	3" (76.2 mm) × 1" (25.4 mm)
	管・棒	当事者間の協定による	長さ 50±1 mm	
	加工法	成形加工または機械加工 切断面は平滑にする	成形加工または機械加工 切断面は平滑にする	機械加工で打ち抜き, No. 0 以下のヤスリかエ メリー布で仕上げる
状態調節		温度 23±5℃ 湿度 50±5% 48 時間以上	ISO 291 1. 20℃ 65% RH 2. 23℃ 50% RH 3. 27℃ 65% RH 82~94 時間	ASTM D 618 A 23±2℃ 50±5% RH 40 時間
試験条件	温度	23±2℃	23±2℃, 70±2℃	23±2℃
	期間	7 日	7 日 (標準)	7 日 (標準)
	液量	試験片の表面積 1 cm ² 当 たり 8±2 ml 以上		試験片の表面積 1 in ² 当 り 10 ml 以上. ただし抽 出や溶解がある場合は 40 ml 以上
	方法	1. 完全に浸漬 2. 24 時間ごとにかきま ぜ 3. 試験片は同一の場合 多数個入れてもよい		1. 底と壁に触れないよ うに吊す 2. 24 時間ごとにかきま ぜ
評価方法	質量変化率 M ₁ : 試験前 M ₂ : 試験後 の質量 (g)	$M(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100$	$M(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100$	$M(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100$
	乾燥後再状態 調節をした後 の質量 (M ₃)	$M(\%) = \frac{M_2 - M_3}{M_1} \times 100$	$M(\%) = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \times 100$	—
	表面積当りの 質量変化	$(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{M_2 - M_1}{S}$	$(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{M_2 - M_1}{S}$ $(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{M_3 - M_1}{S}$	$(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{M_2 - M_1}{S}$
	試験片の長さ 変化率	$L(\%) = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100$	$L(\%) = \frac{L_2 - L_1}{L_1}$ $L(\%) = \frac{L_3 - L_1}{L_1}$	$L(\%) = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100$
	試験片の厚さ 変化率	$T(\%) = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \times 100$	$T(\%) = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$ $T(\%) = \frac{T_3 - T_1}{T_1}$	$T(\%) = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \times 100$
	その他	外観変化	外観変化, 物理的性質	力学的性質, 外観変化

出典:「プラスチック加工技術ハンドブック」, 1995 年 6 月 12 日、高分子学会編、日刊工業新聞社発行、1475 頁 表 3.22 耐薬品性に関する規格試験法の比較

表 3 の説明: 規格として、JIS では K7114 に、ISO では R175 に、ASTM では D543 にそれぞれ制定されている。いずれも内容は類似している。

【出典 / 参考資料】

「プラスチック加工技術ハンドブック」, 1995 年 6 月 12 日、高分子学会編、日刊工業新聞社発行、1469 - 1483 頁

「プラスチック加工技術便覧」, 1969 年 12 月 5 日、プラスチック加工技術便覧編集委員会編、日刊工業新聞社発行、994 - 995 頁

【技術分類】 2 - 1 - 5 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 化学的性質

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 2 - 1 - 5 - 1 耐薬品性 (その他の評価方法)

【技術内容】

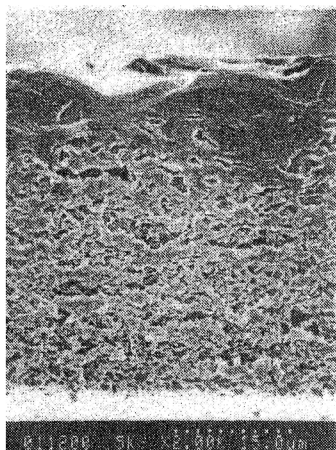
有機高分子多孔質体の耐薬品性に対しては、JIS、ISO、ASTM に評価条件および重量、長さ、厚さ等の評価方法が規定されているが、その他にも、目的に応じて種々の手法で耐薬品性が評価される。

図 1 には、屋外用の耐候性塗料として使用されるフッ素樹脂メラミン塗膜のアクリルメラミン塗膜との耐酸性の比較を FE-SEM 観察により行った例を示す。10%硫酸水溶液をサンプル表面に滴下し 70 で 1 時間加熱すると、アクリルメラミンでは塗膜が激しく多孔化し、膜圧が 1.5 倍以上に膨潤したが、フッ素樹脂メラミンでは断面形状および膜圧に大きな変化は認められない。また、アクリルおよびフッ素樹脂が硬化剤のメラミンとの反応後の塗膜に存在する、各々トリアジン環 815cm^{-1} とアンメリン構造 793cm^{-1} の吸収に着目し、酸処理温度および時間を変えて FT-IR 測定を行い、両樹脂での加水分解挙動を明らかにしている。

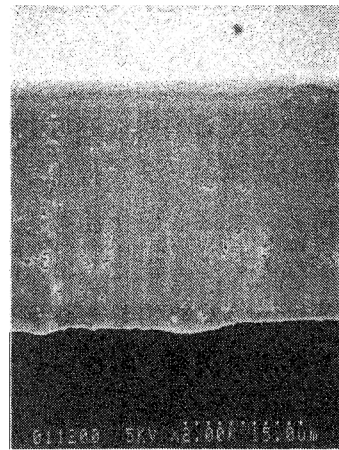
表 1 には、ポリスルホンアミド (PSA) 限外濾過膜の耐酸性および耐アルカリ性の、pH 1 の HCl 水溶液および pH 13 の NaOH 水溶液中での処理による検討結果の例を示す。アルカリ条件では膜の分解が起きたが、酸性条件では外見上の変化もなく、高い安定性を示した。

【図】

図 1 耐酸性試験後のアクリルメラミン塗膜とふっ素樹脂メラミン塗膜の SEM 写真



アクリルメラミン塗膜 (Photo1)



ふっ素樹脂メラミン塗膜 (Photo2)

出典：「ふっ素樹脂塗膜の耐酸性の研究」、「色材研究発表会講演要旨集 VOL.1993」、1993 年、木村功、朝倉潤子、宮崎信幸著、社団法人色材協会発行、15 頁 写真 耐酸性試験後のアクリルメラミン塗膜とふっ素樹脂メラミン塗膜の SEM 写真

図 1 の説明：ポリマー / メラミン = 100 / 30 の組成のアクリルメラミン塗膜とふっ素樹脂メラミン塗膜を、10%硫酸水溶液をサンプル表面に 0.3ml 滴下し 70 で 1 時間加熱処理し、FE-SEM 観察を行った。アクリルメラミン塗膜表面には塗膜の溶解と考えられる大きなボイドが観察されたが、フッ素メラミンには若干の荒れしか認められない。アクリルメラミンの断面 (Photo1) では、塗膜が激しく多孔化したが、フッ素樹脂メラミン (Photo2) では断面形状に大きな変化は認められない。

表 1 PSA 膜の耐酸性、耐塩基性

Medium	Sample No.	Soak time (h)	Soak temperature (°C)	Water flux* (ml/cm ² h)	Cut-off ^b (%)
HCl-water pH=1	2	40	45-50	47.6	90.7
	1	7	70	47.6	89.7
NaOH-water pH=13	1	40	45-50	63.7	18.8
	2	7	70	membrane broke	
Untreated membrane	1			35.4	97.0
	2			44.3	95.2

*Pressure 2.5 kg/cm², 20°C.

^bBovine serum albumin, mol.wt. 67,000.

出典：「Performance and structure of dry polysulfonamide(PSA) ultrafiltration Membranes.」
「Desalination VOL.62」, 1987 年 5 月、SUN X Z、ZHANG M、LU X R、GAO C J 著、ELSEVIER 発行、
361 頁 TABLE IV Stability of PSA membranes in acid and base. Reprinted with permission from
ELSEVIER.

表 1 の説明：サンプルを pH=1 の HCl 水溶液および pH13 の NaOH 水溶液に、25 で 96 時間、45-50
で 40 時間、70 で 7 時間浸せきした後、水透過流量とカットオフを測定した。酸性条件では水透過流
量とカットオフとも顕著な変化はなく、PSA 膜は高い耐酸性を示す。一方、高濃度アルカリ条件では
膜自体が分解し使用できない状態となる。

【出典 / 参考資料】

「ふっ素樹脂塗膜の耐酸性の研究」, 「色材研究発表会講演要旨集 VOL.1993」, 1993 年、木村功、
朝倉潤子、宮崎信幸著、社団法人色材協会発行、15 - 16 頁

「Performance and structure of dry polysulfonamide(PSA) ultrafiltration membranes.」,
「Desalination VOL.62」, 1987 年 5 月、SUN X Z、ZHANG M、LU X R、GAO C J 著、ELSEVIER 発行、
353 - 361 頁

【技術分類】 2 - 1 - 5 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 化学的性質

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 2 - 1 - 5 - 2 耐水性

【技術内容】

プラスチックは各種の化学物質に触れると、その物質を吸収し分子間の結合力を弱めることがある。化学結合の切断や架橋による化学構造の変化、層構造や結晶構造等の高次構造の変化、或いは可塑剤等の溶解流出による組成の変化により、寸法や外観の変化、力学的、物理的性質の変化を引き起こすことがある。化学物質が水の場合の安定性を耐水性といい、耐薬品性の一部と考えられ、通常吸水率として表現される。

プラスチックは水や湿気に曝されると、水分が材料内部に入り込み膨潤状態になる。膨潤状態では、体積が膨張し、力学的或いは電気的性質が変化する。膨潤は基本的には溶解と同じ物理現象であり、水を除去することでほぼもとの状態に戻る。吸水現象は、材料表面への水の吸着と、吸着した水の材料内部への拡散からなる。水分のプラスチックへの吸着性は、界面張力や温度に依存する。一般に、分子構造内に、-OH、-NH₂、-HSO₃、-COOH、-O-、-COO-、-CONH-などの官能基を含むと吸水しやすく、-CH₃、-C₆H₅、-R 等を含むと吸水しにくいことが知られている。

【図】

表 1 JIS と ISO の吸水率試験法の比較

			JIS K 7209	ISO R 62
試験片	成形材料		直径(一辺) 50±1 mm, 厚さ 3 ± 0.2 mm の円板または正方形の板	直径(一辺) 50±1 mm, 厚さ 3±0.2 mm の円板
	板・シート		一辺 50±1 mm の正方形の板, 厚さ 25 mm 以下は原寸, 25 mm 以上は 25 mm に削る	一辺 50±1 mm の正方形の板 厚さは原寸
	棒・管		長さ 50±1 mm	長さ 50±1 mm
	加工法		成形加工または機械加工 切断面はなめらかにする	成形加工または機械加工 切断面はなめらかにする
	試験片個数		3 個	3 個
状態調節			50±2℃ の恒温槽中で 24±1 時間乾燥し, デシケーター中で放冷する	50±2℃ の恒温槽中で 24±1 時間乾燥し, デシケーター中で放冷する
試験条件	A 法	温度	23±2℃ (または沸騰水)	23±0.5℃ (または沸騰水)
		時間	24±1 時間 (沸騰水は 30±1 分)	24±1 時間 (沸騰水は 30±1 分)
	B 法		試験後, 50±2℃ の恒温槽で 24±1 時間乾燥した後, デシケーター中で放冷した値を初期値とする. その他は A 法と同じ	試験後, 50±2℃ の恒温槽で 24±1 時間乾燥した後, デシケーター中で放冷した値を初期値とする. その他は A 法と同じ
評価方法	質量変化率 M ₁ : 試験前 M ₂ : 試験後の質量(g)		$M(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100$	$M(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100$
	乾燥後再状態調節をした後の質量 (M ₃)		$M(\%) = \frac{M_2 - M_3}{M_1} \times 100$	$M(\%) = \frac{M_2 - M_3}{M_1} \times 100$
	表面積当りの質量変化		$(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{M_2 - M_1}{S} = \frac{M_2 - M_3}{S}$	—

出典：「プラスチック加工技術ハンドブック」、1995 年 6 月 12 日、高分子学会編、日刊工業新聞社発行、1473 頁 表 3.19 JIS と ISO の吸水率試験法の比較

表 1 の説明：吸水率は、一定寸法の乾燥した試験片を水に浸漬し、所定時間後の重量増から算出する。JIS K7200 および ISO R62 に規定された吸水率の測定法を、比較して表に纏めた。材料中の水可溶物質の存在によって、A 法（可溶物質なし）と B 法（可溶物質有り）の二つの試験方法を規定している。

【出典 / 参考資料】

「プラスチック加工技術ハンドブック」、1995 年 6 月 12 日、高分子学会編、日刊工業新聞社発行、1469 - 1483 頁

「プラスチック加工技術便覧」、1969 年 12 月 5 日、プラスチック加工技術便覧編集委員会編、日刊工業新聞社発行、993 - 994 頁

【技術分類】 2 - 1 - 5 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 化学的性質

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 2 - 1 - 5 - 3 膨潤度

【技術内容】

プラスチックは各種の化学物質に触れると、その物質を吸収し体積を増加させることがあり、この現象を膨潤という。化学薬品および溶剤の場合には耐薬品性、水に対しては耐水性の評価項目として膨潤性が体積或いは重量の増加として評価される。(耐薬品性、耐水性の項参照)一般的に、化学物質は極性が近いほどプラスチックへの溶解が大きく、両者の組合せが重要である。

セルロース多孔質膜の膨潤において、膜の全容積(V_{tot})は、 $V_{tot} = V_c + V_w + V_s$ (V_c :セルロースの容積、 V_w :膜中の水の容積、 V_s :膨潤による体積増加)で示され、膨潤度 S は $S = V_{tot}/G_c$ (G_c :乾燥重量)から計算される。膜中の水の密度が、バルク水と同じであるとすれば多孔率(porosity) P_s は $P_s = V_w/V_{tot}$ から、膨潤比(swelling ratio) S' は $S' = W_{tot}/G_c$ から計算される。

表 1 に、9 種のセルロース膜の S, S', P_s および水の透過流量(J_w)、細孔半径、細孔密度(N)を例として示す。 P_s と $1/S$ の間には、 $P_s = 1 - (1/S) \rho_c (1 + V_s/V_c)$ 式で示される直線関係があり、その勾配から膜の 1~8 では V_s/V_c がほぼ同じ値となることが分かった。また、水の透過流量(J_w)は、膜多孔率(P_s)の増加に伴い直線的に増加する。

超臨界 CO_2 条件での反応には、 CO_2 条件で膨潤する担体が好ましく、そのような例として FOMA(1,1-dihydroperfluorooctyl methacrylate) を含有するスチレン共重合体がある。FOMA(1,1-dihydroperfluorooctyl methacrylate)を 25%含む樹脂の CO_2 圧の増加による膨潤の写真を図 1 に示す。FOMA を含まない樹脂では CO_2 圧を上げてほとんど膨潤が見られない。

【図】

表 1 膜の膨潤度、多孔性および水の透過流量

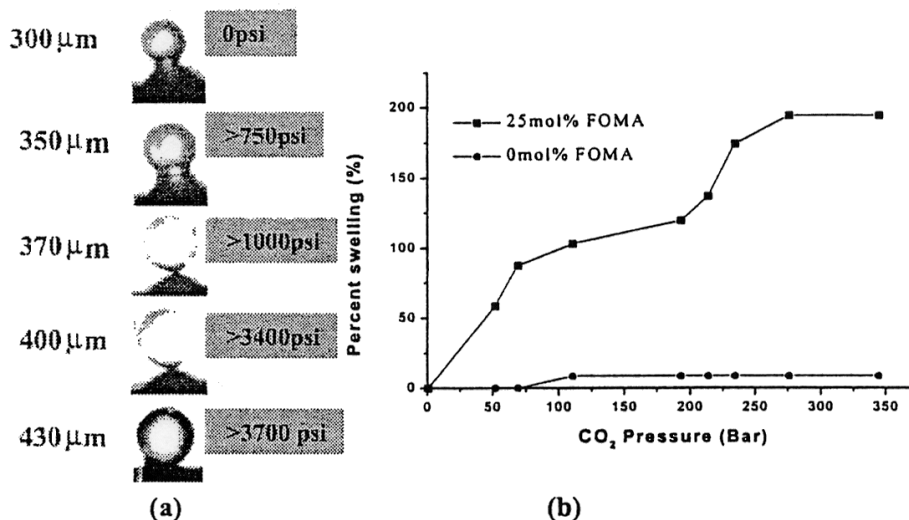
No.	S	S'	P_s	P	J_w			r	N^a
	(dm ³ /kg cellu- lose)	(kg swollen cellulose/ kg cellu- lose)	(-)	(-)	(×10 ⁻⁵ cm/sec)			(×10 ⁻⁷ cm)	(×10 ¹² cm ⁻²)
				$\mathcal{P}_{re}$ (×10 ⁵ Pa)					
					1.0	2.0	3.0		
1	1.48	1.51	0.362	0.274	1.32	2.63	3.74	1.17	6.38
2	1.44	1.50	0.343	0.255	1.28	2.60	-	1.16	6.04
3	1.56	1.60	0.397	0.309	1.59	3.24	4.81	1.21	6.73
4	1.57	1.59	0.395	0.307	1.50	2.94	4.48	1.20	6.76
5	1.36	1.38	0.329	0.241	1.26	2.55	4.07	1.20	5.35
6	1.39	1.42	0.318	0.230	1.15	2.22	3.53	1.16	5.42
7	1.47	1.54	0.360	0.272	1.37	2.81	-	1.17	6.31
8	1.58	1.61	0.406	0.318	1.47	3.03	4.49	1.18	7.22
9	1.55	1.64	(0.666)	(0.578)	3.03	6.11	8.87	(1.15)	(13.9)

$$^a P = N \pi r^2.$$

出典:「Anion permeability of cellulosic membranes. Part 1. Porosity of water-swollen membranes.」,「J Membr Sci VOL.46 NO.2/3」,1989 年 10 月、MORITA Z、ISHIDA H、SHIMAMOTO H、WEBER R、RYS P 著、ELSEVIER 発行、288 頁 Table.2 Degree of swelling, Porosity and flow rate of water for the membranes at 20 . Reprinted with permission from ELSEVIER.

表 1 の説明:9 種のセルロース膜の S, S', P_s および水の透過流量(J_w)、細孔半径、細孔密度(N)を示す。

図1 FOMA 含有スチレン共重合膜の CO₂ 条件下での膨潤挙動



出典：「Solid supports for carbon dioxide applications.」, 「Polym Prepr VOL.41 NO.2」, 2000 年 8 月、CRETTE S A、DESIMONE J M、CARBONELL R G、TUMAS W、BRADY J T 著、American Chemical Society 発行、1396 頁 Figure 1 (a) swelling evolution of a 300 μm particle containing 25mol% of FOMA as the CO₂ pressure is increased. Percent swelling versus CO₂ pressure. Reprinted with permission from American Chemical Society.

【出典 / 参考資料】

「Anion permeability of cellulosic membranes. Part 1. Porosity of water-swollen membranes.」, 「J Membr Sci VOL.46 NO.2/3」, 1989 年 10 月、MORITA Z、ISHIDA H、SHIMAMOTO H、WEBER R、RYS P 著、ELSEVIER 発行、283 - 298 頁

「Solid supports for carbon dioxide applications.」, 「Polym Prepr VOL.41 NO.2」, 2000 年 8 月、CRETTE S A、DESIMONE J M、CARBONELL R G、TUMAS W、BRADY J T 著、American Chemical Society 発行、1395 - 1396 頁