

MAGICIAN 養成講座

Materials Genome/Informatics and Chemo-Informatics Activate Networks

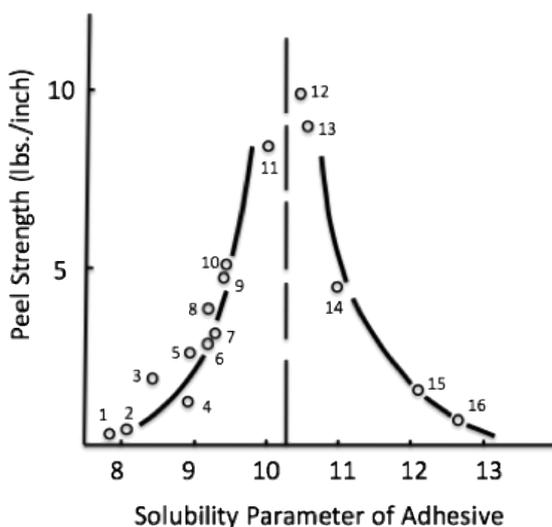
第 3c 回カーボン素材の複合化と溶解度パラメータ

2018.11.27 横浜国大非常勤講師 山本博志

炭素繊維は、世界シェア 60%以上を日本が握る素材である。20 世紀には、ケイ素が産業のメシと呼ばれていたが、21 世紀は炭素の時代とも言われる。フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなど様々なカーボン素材が実用化している。第 3b 回でも触れたように、パッキン用の素材には充填剤としてカーボンブラック(CB)が配合されるが、同じ量を使ったとしても出来上がったパッキンの性能には差が出る。こうした CB はメーカーごとに性能がまちまちで、その差は第一原理計算などしたところで何もわからない。つまり、演繹的には CB の違いはわからないが、帰納的には、破断強度、破断伸度に対する係数比として得られる。マテリアル・インフォマティクス(MI)の観点から見れば、最適処方設計において、中身がブラックボックスの CB であっても使いこなすことは可能ではある。しかし、それでは工学的ではあるが科学的ではないので、もう少し掘り下げて考えてみよう。

カーボン素材の溶解度パラメータ

カーボン素材といったときに、カーボン単独で使われる用途はあまり多くないように思える。かといって、ガラス、セラミック、金属にカーボン素材を混ぜて使う例は非常に少なく、ほとんどの場合ポリマーと混ぜて使うのではなからうか。単に黒色をつけ光の遮蔽に使う用法から、繊維強化、導電性など高機能性材料としての用法まで幅広く使われている。こうしたポリマーとの複合化を考える場合、ポリマーとの相互作用を表す指標が必要になる。



上図は、PET フィルムを、様々な溶解度パラメータ (SP 値) の接着剤で接着した時のピール強度を示している。この結果から、PET の SP 値は 10.3 (現在の単位系では 20.6) であるとされた。ある素材 (PET) と他の素材 (接着剤) の相互作用を表す指標として、溶解度パラメータ (SP 値) は優れている。しかし、その算出方法は簡単ではない。

低分子の溶媒であれば、下式で算出する事ができる。

$$SP = \sqrt{(Hv - RT) / MVol}$$

Hv: Heat of Vaporization @25°C, R: Gas Constant

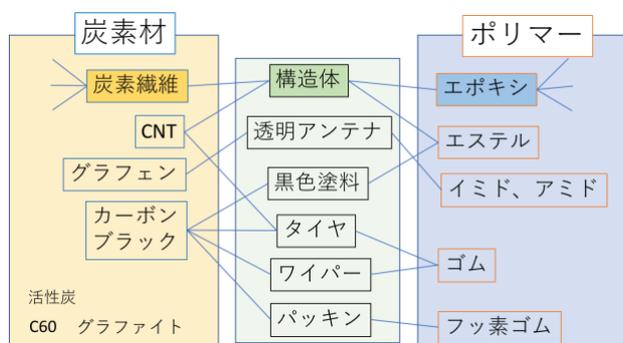
MVol: Molecular Weight/Density@25°C

しかし、蒸発潜熱を測定できないポリマーやカーボン素材無機物などの溶解度パラメータは、SP 値が既知の化合物を用いて挟み撃ち法で求めるのが一般的である。先の論文では接着剤の SP 値が既知であるとしているが、一般的には接着剤の SP 値自体も SP 値既知の溶媒を使って、溶解性試験を行って決定する。筆者の利用するのは Hildebrand の SP 値ではなく、Hansen の SP 値 (HSP 値) であるが、やり方は同じである。

炭素繊維は CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic) 炭素繊維強化プラスチックとして、航空機、燃料電池車などに使われている。炭素繊維とプラスチックの相互作用を大きくするためには、炭素繊維の HSP 値を知る必要がある。ところがいろいろ調べたが、炭素繊維の HSP 値を挟み撃ち法で決めるのに十分な実験データは見つからなかった。

そこで、炭素材一般に拡張し、炭素材料の HSP 値を検討することにする。ポリマーの場合には HSP が既知の溶媒で溶解性試験を行い、ハンセンの溶解球を求めれば良い。炭素材料の場合、完全に溶解せず、分散しているだけの場合も多い。そうした分散状態を評価する方法として、沈降速度を取る場合と、沈降し終わった沈降高さで取る場合の 2 種類がある。沈降速度で取る場合には、例えば、4 時間、8

時間、24時間、3日間後の分散状態を見て、X、△、○、◎などと評価する。この方法を取る研究も多いが、溶媒の比重、粘度などにも依存するので注意が必要である。沈降高さで評価する方法は後に説明する。



炭素材料としては、例えば車両用には上記のようなものが使われている。本来は、溶解性試験・分散試験を行い、HSPiP ソフトウェアを用いてハンセンの溶解球を求め、その中心を材料のHSP 値とするのであるが、ソフトを使わない簡便法として良溶媒のHSP 値の平均値を採用することにする。

グラフェンのHSP 値

グラフェンは、最初はセロハンテープをグラファイトに貼り付け、テープに付着した剥離されたグラファイトから見出された。その後、溶媒法が開発された。

Science 331, 568 (2011)

Jonathan N. Coleman, et al.

この溶媒法の開発にはHSP の技術も使われている。

	dD	dP	dH	dHacid	dHbase
N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)	18	9.4	7.4	0.1	7.4
o-Dichlorobenzene (o-DCB)	19.4	4.6	3.8	2.7	2.7
1-Chloronaphthalene (CN)	20.2	3.9	4.7	0.1	4.7
平均	19.2	6.0	5.3	1.0	4.9

良溶媒の平均をとると、上記のテーブルようになる。

フラーレン(C60)のHSP 値

フラーレンの溶解度に関しては様々な溶媒を使った実験値が公開されている。分子間力入門、講談社サイエンティフィック 西尾元宏著から良溶媒を取ってくると次のようなテーブルになる。

Solvent	dD	dP	dH	dHacid	dHbase
クロロナフタレン	20.2	3.9	4.7	0.1	4.7
フェニルナフタレン	20	2.5	4	0.1	4
1-メチルナフタレン	19.5	3.1	4.6	0.1	4.6
o-ジクロロベンゼン	19.4	4.6	3.8	2.7	2.7
テトラリン	18.4	1.8	3.1	0.1	3.1
1,2,4-トリクロロベンゼン	19.8	5.6	4	2.9	2.9
クロロベンゼン	18.4	3.9	4.6	0.1	4.6
平均	19.4	3.6	4.1	0.9	3.8

カーボンナノチューブ(CNT)のHSP 値

CNT の溶解度に関しては東レの特許 JP 2010-18696 を参照した。

Solvent	dD	dP	dH	dHacid	dHbase
テトラヒドロナフタレン(THN)	18.4	1.8	3.1	0	3.1
安息香酸エチル	17.6	7	4.2	0	4.2
o-ジクロロベンゼン	19.4	4.6	3.8	2.7	2.7
クロロベンゼン	18.4	3.9	4.6	0	4.6
THN:o-DCB=1:1	18.9	3.2	3.45	1.35	2.9
o-DCB:THN:CB=16:42:42	18.224	5.314	4.304	0.432	4.128
平均	18.5	4.3	3.9	0.7	3.6

活性炭のHSP 値

活性炭に関しては、よく吸着する化合物の平均を採用した。

	dD	dP	dH	dHacid	dHbase
NITROBENZENE	18.8	8.2	6	0.1	6
TETRACHLOROETHANE	17.9	5.4	3.7	3.6	1.1
TETRACHLOROETHYLENE	18.1	6.1	1.2	0.1	1.2
STYRENE	17.5	2.4	3.8	0.1	3.8
XYLENE	17.8	2.7	3.5	0.1	3.5
TOLUENE	17.6	2.8	4.4	0.1	4.4
平均	17.95	4.6	3.8	0.7	3.3

これらの炭素素材のHSP 値をまとめると以下のテーブルのようになる。

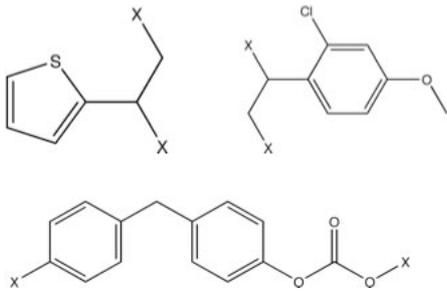
	dD	dP	dH	dHacid	dHbase
活性炭	18.0	4.6	3.8	0.7	3.3
C60	19.4	3.6	4.1	0.9	3.8
Graphene	19.2	6.0	5.3	1.0	4.9
CNT	18.5	4.3	3.9	0.7	3.6
平均	18.8	4.6	4.3	0.8	3.9

非常に単純な方法で平均化したものではあるが、炭素素材としては驚くほど同じようなHSP 値となる事が明らかになる。従ってデータのない炭素繊維に関しても [dD, dP, dH]=[18.8, 4.6, 4.3] 辺りであると考えても良い。ここで特徴的なのは、dD の値が大きい事だ。ハンセンの溶解度パラメータのうち、dD : 分散項は溶媒の屈折率に依存する項である。屈折率が高くなる溶媒は、芳香環を持つ化合物、硫黄や塩素を持つ化合物である。グラフェンやC60 など縮合環化合物と相性の良い化合物が芳香環を持つことは“似たものは似たものを溶かす”というHSP の原理に即しており理解しやすい。しかし、ここで言う、似たものとは、“似たHSP をもつ”と言う事である。硫黄や塩素は化学構造的には似ていないが、HSP 的には似たものとして材料設計に多大な知見を与えてくれる。

ポリマー設計

それでは、炭素素材と相性の良いポリマーはどんなものがあるだろうか？

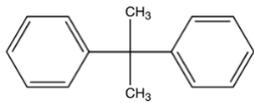
dD 19-22, dP 5-8, dH 3-7 に入るポリマーを、HSPiP から検索すると、39 種類のポリマーがヒットする。代表的なポリマーの例を示すと、以下のようなものになる。



図中のXはポリマーの繰り返し単位を示している。上の二つはラジカル重合性のポリマーで、下のポリマーはポリ・カーボネートの一種になる。

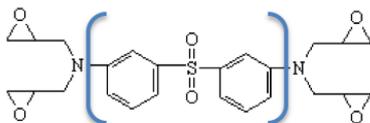
ボーイング 787 に採用された炭素繊維の CFRP はエポキシ樹脂が採用されている。エポキシ樹脂は3次元架橋されたポリマーで、寸法安定性、耐熱性などが非常に優れたポリマーである。エポキシ樹脂は、エポキシ環を含む主剤と、アミンなどのエポキシ環と反応する硬化剤の組み合わせで用いる。

もっとも汎用的なエポキシの主剤はビスフェノールA 骨格を持つ化合物である。



[dD, dP, dH]=[17.8, 1.3, 2.4]となるので、全体的に HSP の値が炭素素材よりも小さくなる。毒性とかを無視するのであれば、こうした骨格に塩素を導入して dD の値を大きくするという分子設計が可能になる。また、炭素繊維に染み込ませることを考えるのであれば、エポキシの粘度も非常に重要なファクターになる。通常分子の対称性が高くなると粘度は高くなるので、非対称の構造の方が好ましい。

実際には小西の開発した次のエポキシが採用された。



骨格部分の HSP は[dD, dP, dH]=[19.3, 10.7, 6]となり、dD の値は炭素素材に非常に近いものとなる。また、対称性が崩れているので粘度も低いと思われる。これは、硫黄を導入することで dD を高くした設計である。しかし、SO₂を導入することで、dP の値が 10.7 と少し大きくなりすぎている。さらに性能をあげるエポキシ樹脂の設計を考える上で重要な指標を与えてくれる。

考えうる骨格を全て書き出し、HSP を計算する。炭素素材に近い HSP 順にソートして特許を書いてしまうなどの使い方がなされている。YMB では化合物の粘度も（精度はあま

り高くないが）計算値が出力されるので骨格を選定する際の指標になる。

このように、炭素素材とポリマーの相互作用を考える上で HSP は非常に役に立つ技術である事がお分かりいただけると思う。

ポリアクリロニトリル(PAN)の溶媒設計

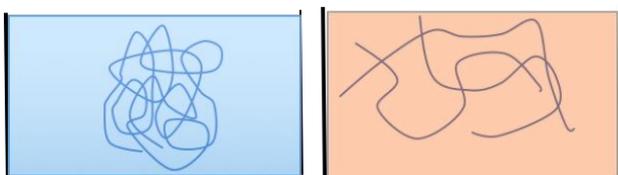
炭素繊維はポリアクリロニトリル(PAN)の溶液を紡糸して蒸し焼きにして作成される。PAN の溶媒設計はどのようにして達成できるか HSP を利用して考えてみよう。PAN の溶媒としては、例えば東レはジメチルスルホキサイド(DMSO)中で溶液重合する方法を取っている。三菱レーヨンでは水中で懸濁重合し、ジメチルアセトアミド(DMAc)溶媒で紡糸している。帝人は塩化亜鉛の水溶液中で溶液重合しその塩化亜鉛の水溶液から紡糸を行なっている。このように、PAN の溶媒としては DMSO や DMAc のような極性溶媒を使うのが一般的である。それでは極性溶媒といってもどのような溶媒を使ったときに炭素繊維の性能としては最高になるのだろうか？ それに対しては一般的なガイドラインは存在しないように思える。PAN を溶解する溶媒や、溶解しない溶媒に関しては、Polymer handbook や PolyInfo などの DB、書籍などから情報は取ってくる事ができる。そうした情報を元に先行他社よりもさらに良い紡糸用の溶媒を設計するのに materials informatics を使うとどんな事ができるか？ が次のテーマだ。

良溶媒	貧溶媒
DMSO	MeS=OBu
(CH ₃) ₂ NCOH	HCONH ₂
CNEtOEtCN	HCON(Et) ₂
HOCH ₂ CN	CN(CH ₂) ₆ CN
HOCH ₂ CH ₂ CN	CH ₃ OCH ₂ CN
CN(CH ₂) ₄ CN	CH ₃ OEtCN
CNEtSEtCN	NC(CH ₂) ₆ CN
CH ₃ CN	EtOH
gamma-butyrolactone	MeOH
1,4-Dioxane-2-one	diethyl ether
ethylene carbonate	propyl formate
Propylene Carbonate	acrylonitrile
epsilon-caprolactam	diethyl sulfoxide
N,N-Diethylthioformamide	toluene
Cyanoacetic acid	bis(2-hydroxyethyl)sulfoxide
N,N'-dimethylacetamide	dimethyl oxamide
Fumaronitrile	hexamethylene diamine
1,3,3,5-tetracyanopentane	methoxyacetamide
1,1,1-trichloro-3-nitro-2-propane	methyl thiocyanate,
3,4-Dinitrophenol	
Tetramethylene Sulfoxide	
Dimethyl Sulfone	
1,4-dioxane	
N-methyl-2-pyrrolidone	
Hexafluoro Isopropanol	
bis(4-cyanobutyl)sulfone	
Chloroacetonitrile	
Dimethyl Phosphite	
2-hydroxyethyl methyl sulfone	
methylene dithiocyanate	
2-oxazolidone	

例えば良溶媒と貧溶媒には上のテーブルの様な溶媒があ

る事がわかる。

知りたいのは、溶解の状態である。あるポリマーを溶媒に溶解した時に、たとえ同じ量溶解したとしても溶解の状態は異なる。



模式図で示せば上図のようになる。

左の図では、ポリマー鎖は丸まって、なんとか溶けている状態で、右図は鎖を大きく広げている状態を示している。この違いは物性値としてはどこに現れるだろうか？

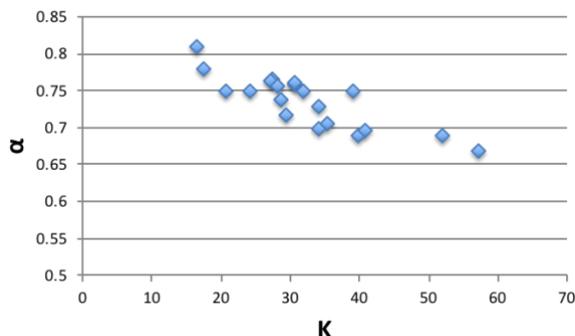
学生に質問しても簡単に答えられる様にこの違いは粘度に現れる。

Mark-Houwink 式では固有粘度を $[\eta]$ とした時に下式で固有粘度を表す事ができる。

$$[\eta] = K * MW^\alpha$$

K と α は系特有の定数で、 MW はポリマーの分子量になる。

α が 0.5 で貧溶媒、1.0 で良溶媒になる。



K と α には上図の様な大まかな相関があるので、溶解の状態を示す指標としては、 α が分かれば良い。つまり、先のテーブルの良溶媒の α が得られれば、後はソートして α の大きいものを皆特許に書いてしまえばよい。materials informatics や materials genome など悠長な事を言っている事はない。MG/MI と書いた時に、こうした欲しいデータのビッグ・データが揃っていれば話は簡単である。もしくは、第一原理計算で出てくる計算値で代用できれば優先順位はつけられる。問題は α のビッグデータは存在しないし、第一原理計算で優劣をつけるのは難しい点だ。現状で入手できる α は下のテーブルに記載した 7 溶媒がせいぜいであった。現状の機械学習の問題点そのものであるが、やりたい事は、1000 種の α のデータがあって 7 つの未知の α を予測したいのではなく、7 つの既知の α から 1000 種の α を予測したいのだ。そこで、 α を予測する堅牢な式が必

要になる。

name	α
Butyrolactone	0.74
DMF	0.757
DMAc	0.764
DMSO	0.753
Ethylene Carbonate	0.718
HydroxyAcetonitril	0.702
MeOH	0.5

それでは実際に α の予測式を構築してみよう。

Solvent	Exp.	dD	dP	dH	dHAcid	dHbase	Mol. Volume
N,N-dimethylacetamide	0.764	17.6	13.3	7.2	0.1	7.2	95.89
DMF	0.757	17.3	16	8.2	0.4	8.2	78.5
DMSO	0.753	18.3	17.6	8.5	0.1	8.5	84.27
gamma-butyrolactone	0.74	17	14.4	7.9	0.1	7.9	81.07
ethylene carbonate	0.718	17.5	25.9	10.5	0.1	10.5	67.56
HOCH2CN	0.697	17.9	24.9	26.6	14.4	22.4	52.16
MeOH	0.5	16.1	14.2	29.6	18.8	22.9	39.17
Dimethyl Phosphite	18.1	7.6	19.9	0.2	19.9	96	
2-hydroxyethyl methyl sulfone	17.8	22.4	17.6	5.9	16.5	97.42	
CNtOEtCN	16.8	16.6	7.9	1.1	7.9	121.27	
Hexafluoro Isopropanol	13.7	5.8	10.1	5.6	8.5	110.18	
3,4-Dinitrophenol	20.6	14.1	12.4	10.3	6.9	124.44	
epsilon-caprolactam	18.7	10.8	7	1	6.9	108.87	
CN(CH2)4CN	16.6	14.9	6.6	2	6.3	114.55	
N-methyl-2-pyrrolidone	18	9.4	7.4	0.1	7.4	98.1	
Tetramethylene Sulfoxide	18.9	13.9	7	0.1	7	100.25	
1,4-dioxane	17.3	8.5	9	0.1	9	86.57	
1,4-Dioxane-2-one	17.4	16.4	10.3	0.1	10.3	85.85	
methylene dithiocyanate	21.2	19.7	7.2	1.3	7	93.26	
Propylene Carbonate	16.9	20.3	7.7	0.1	7.7	85.31	
Dimethyl Sulfone	16.8	21.7	10	0.1	10	83.4	
(CH3)2NCOH	17.3	16	8.2	0.4	8.2	75.6	
Fumaronitrile	18	22.2	10.3	3.3	9.8	78.56	
Chloroacetonitrile	17.5	19.5	9.1	3.6	8.3	63.89	
2-oxazolidone	19.9	22.4	16.1	12.5	10	69.32	
Cyanoacetic acid	17.9	20.3	23.2	17.1	15.6	69.16	
CH3CN	15.8	18	9.9	2.9	9.5	53.43	
HOCH2CH2CN	17.4	19.5	20.6	10.4	17.8	68.88	

この α は PAN がどれだけ溶媒中で鎖を広く広げているかを示す尺度なので、溶解性を表すハンセンの溶解度パラメータ (HSP) と相関があると考えられる。そこで良溶媒の HSP と分子体積の値を加えたテーブルを作成する。そして HSP を用いて α を予測する式を構築する。大事な点は変数 6 個を全部使う必要はない点だ。 α の実験値と各カラムを図に描き、相関の低いカラムは除外しても構わない。変数選択重回帰法を用いて自動的に変数を選んで構わない。そして堅牢な式を作る事が大事だ。データはたかだか 7 個しかない。その 7 つが良く線に乗る様な推算式は実はいくつも存在する。相関係数が高くなる式をいくつか作成し、予測値がいつも高くなる溶媒を選んでみよう。

推算式として 3 種類、HSP 理論から計算される HSP 距離 (距離が短いほどポリマーと溶媒の HSP 差が小さい=よく溶ける) を以下のテーブルにまとめた。この結果は自分で構築した予測式が異なれば当然異なる。粘度や logKow など好きな値、分子軌道計算結果などをいれても良い。同じ 6 項目から作成しても、3 種類の式で結果が大きく変わるものがあるのが判るだろう。筆者がどれを選択するかといえば、この 4 つの計算値のうち、3 つ以上で Good と判定された溶媒を選ぶ。そして、可能であれば、PAN を溶解する溶媒として、HSP の範囲を指定してパラメータ特許を作成する。

Solvent	Exp.	Calc.	Calc2	Calc3	Distance
Dimethyl Phosphite		0.46	0.62	1.04	14.9
2-hydroxyethyl methyl sulfone		0.69	0.81	0.82	6.5
1,4-dioxane		0.74	0.74	0.81	12.6
CNEtOEtCN		0.75	0.81	0.80	7.1
1,4-Dioxane-2-one		0.72	0.72	0.79	5.3
N-methyl-2-pyrrolidone		0.78	0.75	0.79	11.9
epsilon-caprolactam		0.78	0.80	0.78	10.7
N,N-dimethylacetamide	0.764	0.77	0.76	0.76	8.9
Tetramethylene Sulfoxide		0.77	0.76	0.76	8.1
Dimethyl Sulfone		0.72	0.73	0.76	5.2
gamma-butyrolactone	0.74	0.75	0.75	0.75	8.2
DMSO	0.753	0.74	0.74	0.75	4.7
DMF	0.757	0.75	0.76	0.74	6.7
(CH3)2NCOH		0.75	0.76	0.74	6.7
CN(CH2)4CN		0.78	0.83	0.74	9.1
Hexafluoro Isopropanol		0.76	0.79	0.74	18.0
Propylene Carbonate		0.74	0.75	0.72	6.2
ethylene carbonate	0.718	0.73	0.72	0.72	6.7
methylene dithiocyanate		0.75	0.80	0.71	6.5
Fumaronitrile		0.72	0.83	0.70	3.5
HOCH2CH2CN		0.65	0.76	0.70	9.1
CH3CN		0.73	0.83	0.69	7.2
Chloroacetonitrile		0.74	0.81	0.65	4.4
HOCH2CN	0.697	0.70	0.70	0.63	15.4
MeOH	0.5	0.50	0.50	0.50	19.4
3,4-Dinitrophenol		0.77	0.38	0.40	6.8
Cyanoacetic acid		0.67	0.31	0.30	11.3
2-oxazolidone		0.72	0.37	0.29	4.9

この様に、データ数が少ない系で、堅牢な式を作成すると
言った時に、様々な識別子を駆使して、予測式をいくつも
作成して、どの予測式でも高い性能になるものを選ぶとい
うのは鉄則だと思う。存在しないビッグデータを夢見て機
械学習を行うより、YMB の吐き出す識別子を組み合わせ
て100 種類の子予測式を立てる機能の方がよほどありがたい
と思うのは筆者だけだろうか？

YMB が 40 種類の識別子を溶媒ごとに作成するなら、その中
の 4 つを選ぶ組合せは ${}_{40}C_4=91390$ 通りある。全てを重回
帰計算する手間など、現在のコンピュータの性能からすべ
ばたやすいものであろう。

PAN ポリマーの蒸し焼き

PAN は熱をかけても溶融しないポリマーである。そこで
先に述べた様に溶媒に溶解して紡糸する。糸を引いた後、
溶媒を飛ばすか、水などで抽出するかで、乾式、湿式に分
かれる。そうしてできた PAN の糸を蒸し焼きにしてニトリ
ル基を環化させて炭素繊維にする。

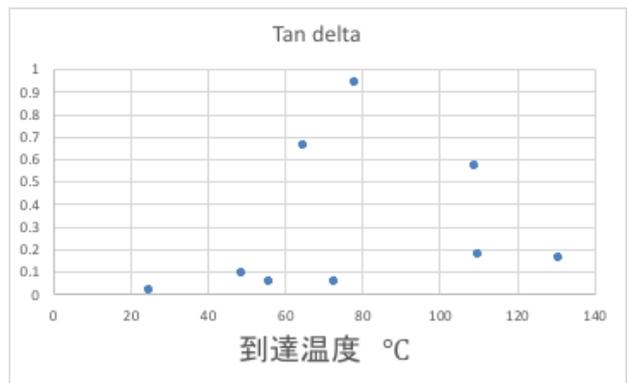
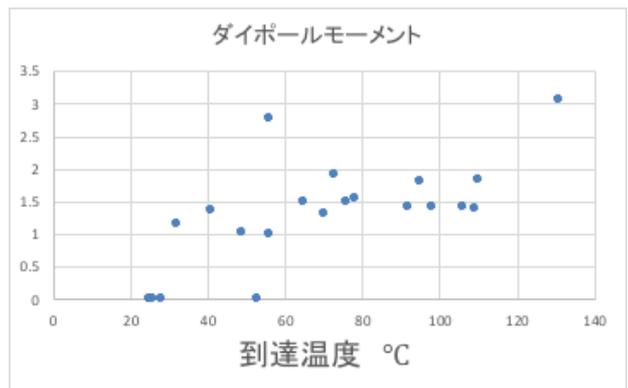
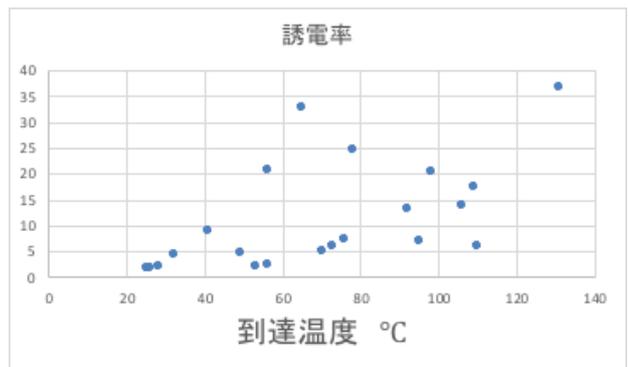
最近のプロジェクトの概要を読んだところ、蒸し焼きの前
段階としてマイクロウェーブで加熱すると炭素繊維の出
来がよくなるとあった。マイクロウェーブによる加熱に関
しても HSP で理解できるので、ここで取り上げよう。

様々な溶媒に MW を 1 分間照射して到達した温度の実験値
がある。MW のエネルギーを運動エネルギーに変換する時の
効率の尺度と言えよう。残念ながらニトリル化合物はテー
ブルにない。それではプロピルニトリルの到達温度を予測
してみよう。

良く、水のダイポールモーメントが MW の振動と良く合う
ので水がグルグル回転してその摩擦熱で加温されるとか
いう説明があるが、多分間違っている。最近の学説では、
MW によって原子の結合距離や結合角が大きく変位して、そ

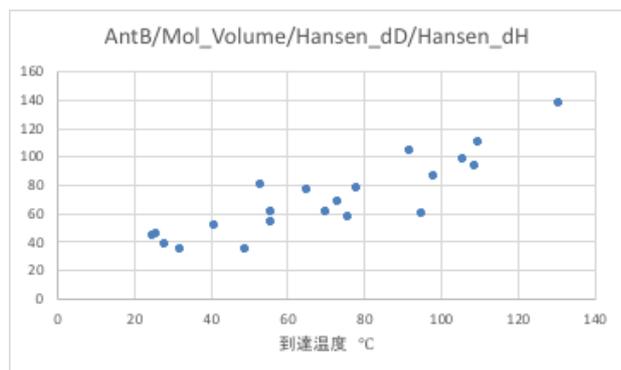
れが標準に戻る時に熱に変わると、エントロピー説が優勢
の様だ。それであれば、メラミン樹脂の様なポリマーが電
子レンジに使用できない(高分子が回転して摩擦熱はないだろ
う)理由もわかる。

Solvent	1min	誘電率	ダイポールモーメント	Tan delta	誘電損失
methanol	65	32.7	1.48712	0.659	21.483
Ethanol	78	24.55	1.55558	0.941	22.866
1-Propanol	98	20.33	1.42472		15.216
n-Butanol	109	17.51	1.38944	0.571	9.764
1-Pentanol	106	13.9	1.41101		
1-Hexanol	92	13.3	1.40976		
1-Chlorobutane	76	7.39	1.4965		
1-Bromobutane	95	7.07	1.82131		
Acetic acid	110	6.15	1.83389	0.174	1.079
Ethyl acetate	73	6.02	1.90629	0.059	0.354
Dichloromethane	41	8.93	1.36321		
Chloroform	49	4.806	1.01547	0.091	0.437
Acetone	56	20.7	2.78251	0.054	1.118
DMF	131	36.71	3.05855	0.161	6.07
Ethyl ether	32	4.335	1.14854		
1,4-Dioxane	53	2.209	0.00418		
n-Butyl amine	70	4.88	1.31488		
Tripropylamine	56	2.38	0.99569		
n-Hexane	25	1.8799	0.00019	0.02	0.038
n-Heptane	26	1.924	0.00189		
Carbon tetrachloride	28	2.228	0.00266		



誘電率やダイポールモーメントなどとは大まかには相関があるが、プロピルニトリルの誘電率 27.2 から考えると 60-120°C、ダイポールモーメント 4.02 から考えると 140°C 以上になってしまう。

また、tan delta や誘電損失の値は見つからなかった。そこで、YMB が吐き出す物性値を組み合わせていくつかの式を構築し、プロピルニトリルの到達温度を予測してみる。



例えば、AntB/Mol_Volume/Hansen_dD/Hansen_dH の 4 項目を使うと上図のような予測式が得られる。

予測値	Descriptors
95.3	AntB/Mol_Volume/Hansen_dD/Hansen_dH/Thermal_Conductivity
96.7	AntB/Mol_Volume/Hansen_dD/Hansen_dH
87.1	Mol_Volume/Hansen_dD/Hansen_dHdo/log_Viscosity
99.3	AntC/Min_minus_Charge/Std_Heat_of_Formation/Hv(@BP_KJ/mol)
74.6	AntB/Mol_Volume/Hansen_dP/Min_minus_Charge/Std_Gibbs_E_of_Formation
88.6	Mol_Volume/Hansen_HSP

色々な識別子の組み合わせで計算すると、おおよそ 85-100°C ぐらいの値となることがわかる。プロピルニトリルの沸点は 97°C なので、ほぼ沸点まで加熱される。誰か試してくれると良いのだが。

この様に予測式を立てて考えると、紡糸された PAN を、本焼成かける前に MW をかけてニトリル基を十分に動かしておく事が炭素繊維を作る上で非常に大事なのではないかと見当がつくことになる。

乳酸を脱水縮合して作るポリ乳酸の製造プロセスでは、マイクロウェーブによる反応の加速が成功している。これは反応で出てくる水も MW で加熱され蒸気となって系外に出るからでもあるが、何より、乳酸自身が同じ方法で計算すると、160°C に到達するくらい MW を良く吸収するからであろう。

課題：

先ほどの PAN の良溶媒に関して、MW で加熱しやすい順にソートしてみよう。

雑記

ちなみに鉛筆で紙に書いたものが何故消しゴムで消えるのだろうか？鉛筆の炭素素材はグラファイトである。この

グラファイトが紙（セルロース）と分散力のみで付着している。グラファイトの HSP は [dD, dP, dH]=[18.8, 4.6, 4.3] とする。消しゴムはポリ塩化ビニル [19.2, 7.9, 3.4] に可塑剤 DOP [16.6, 7.3, 1] を大量に入れて柔らかくしたものである。このポリ塩化ビニルとグラファイトの HSP がセルロース [24.3, 19.9, 22.4] よりも非常に近いので、グラファイトは紙から離れ、消しゴムの方へ移ると説明されている。

産業革命の発祥の地、イギリスは煙の都として知られていた。石炭を燃料に蒸気機関が発達し、PM2.5 が大いにばら撒かれたのだろう。メアリーポピンズの世界である。多くの労働者は炭鉱掘りになるか煙突掃除人になるしかなかったのかもしれない。その産業革命も今や第 4 次とか 5 次とか言われている。ビッグデータとか無いものねだりしている暇があったら少しでも情報の取り扱い方を学んで、時代の流れに食らいつくることが必要だと思う。