

収着理論を用いたポリアクリル酸塩の 収着等温線の解析

平岡教子*・横山哲夫*

Analyses of Sorption Isotherms of Poly (acrylic acid) Salts according to Sorption Theories

by

Kyoko HIRAOKA* and Tetsuo YOKOYAMA*

The water sorption was studied for poly (acrylic acid) alkali-metal salts (Li, Na, K, Rb and Cs) with different degrees of neutralization. The equilibrium sorption isotherms give sigmoidal curve in the all cases of measurements. The sorption isotherms were analyzed according to several sorption theories-BET, polarization, Flory-Huggins, and Hailwood and Horrobin theories. BET plots gave straight lines in the range of 0 to 0.5 relative vapor pressure except LiPA. It was found that PAA salts with large counter ions had more sorption sites than those with small counter ions. It was seen from the analyses using polar and Flory-Huggins theories that RbPA and CsPA behaved like ordinary polar polymers.

1. はじめに

イオン性高分子であるポリアクリル酸及びその塩は強いクーロン相互作用が導入されており、種々の興味ある性質を示す。イオン含有量の相違による物理的性質の違いなどが多くの研究者により論じられている¹⁾。しかし、その固体物性に及ぼすクーロン力の影響はまだ明らかでない点が多い。また、報告された物性値も、研究者によってかなりの相違がある。これらの研究を複雑にしている主な原因は、イオン性高分子の大きな吸湿性であり、乾燥ないし水和の状況の相違がイオン間相互作用に大きく影響していることは明らかである。水和の研究法には移動度、エントロピー、圧縮率、密度、誘電率の測定などがあるが²⁾、本研究では収着を取り上げた。

ポリアクリル酸やそのナトリウム塩の収着の実験は数多くなされているが³⁾、対イオン及び中和度を系統的に変化させた例は少ない。本研究はポリアクリル酸に一価アルカリ金属イオンを導入し、またその中和度を変化させ、クーロン相互作用の異なる高分子を試料として用いた。

収着の結果に対して分子論的説明のため多くの理論的モデルが提唱されている。それらの理論的研究は表面と溶解モデルに大別される。ポリアクリル酸塩について得られた実験値をそれぞれの収着理論に適用し、どのモデルにあてはまるかを、また、そのモデルから水和の状況を検討した。

平成元年9月30日受理

*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

2. 実験

2. 1 試料の調製

ポリアクリル酸 (PAA) は、アクリル酸のトルエン溶液 (約10wt%) に約0.6wt% のペンゾイルペルオキシドを加え、90°C でラジカル重合により合成した。合成した PAA の粘度をジオキサン溶液中30°C で測定した。分子量は、測定した粘度から $[\eta] = 8.5 \times 10^{-4} M^{1/2}$ の式⁴⁾を用いて計算し、約11万であった。

PAA は減圧下で恒量になるまで乾燥し、1N の水溶液とした。その水溶液に計算量の 1N 水酸化アルカリ (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH) 水溶液を加え、中和度の異なる (15, 30, 45, 60, 75, 90, 100 の 7 種類) PAA 1価アルカリ金属塩水溶液を得た。これらのポリマーを以後その対イオン種により LiPA, NaPA, KPA, RbPA, CsPA と略称する。また中和度は数字を付して、NaPA60のように表わす。

2. 2 平衡収着量の測定

PAA 塩を恒量になるまで乾燥後、重量を測定し、計算により絶乾ポリマー量及びその時の水分量を求めた。約1g の試料を細かく砕き、予め恒量にしておいたポリ容器に量り取り、調湿剤とともにデシケーターに入れた。デシケーターごと25°C に調整した恒温槽中に放置し、一週間ごとに秤量した。重量変化が試料の重量の0.05%以下になった時を収着平衡とした。調湿剤に

はグリセリン水溶液を用い、0.15, 0.3, 0.5, 0.73, 0.9 の各相対圧で測定した。

3. 測定結果

平衡収着量の測定結果を図1～5に示す。収着等温線は、どの塩においても若干の形の違いはあるが、親水性高分子の特徴を表すシグモイド形であった。その型は低中和度ではやや上に凹の曲線であるが、高中和度になるに従って典型的シグモイド曲線になる。このことは、中和度の増加に伴い親水性が増加することを示している。

4. 収着等温線の解析

4. 1 BET 収着等温式

BET 収着式⁵⁾ (式(1)) は単分子層の Langmuir 収着式を多分子層吸着に拡張したものであり、局在座席による収着モデルに則ったものである。これは比較的親水性の高分子に対して、相対蒸気圧はほぼ0～0.5の範囲で適用されるものである。

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} x \quad (1)$$

ここで、 x は相対圧、 n は吸湿量 (water g/dry polymer g)、 n_m は単分子吸着量、 C は吸着熱に関する定数

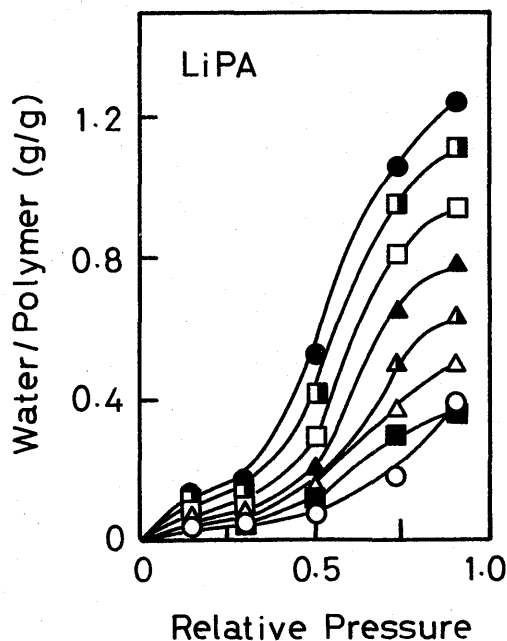


Fig. 1 Sorption isotherms of water for LiPA at 25°C: neutralization 0○, 15■, 30△, 45▲, 60●, 75□, 90●.

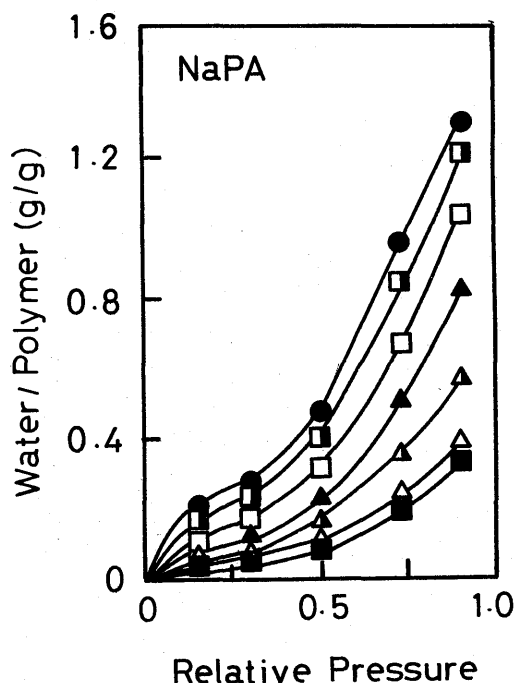


Fig. 2 Sorption isotherms of water for NaPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

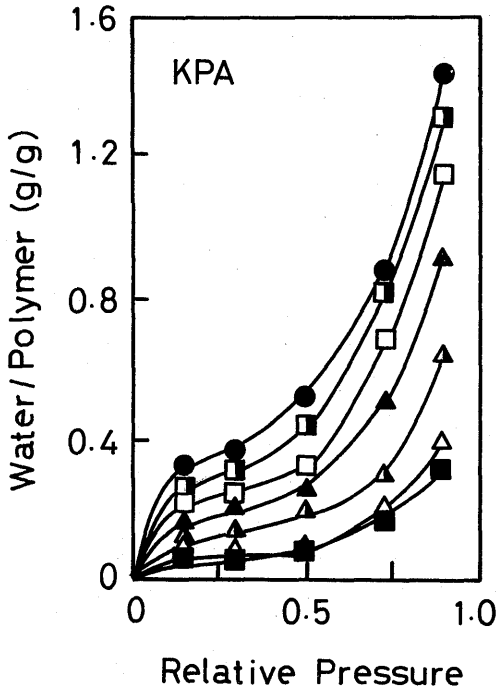


Fig. 3 Sorption isotherms of water for KPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

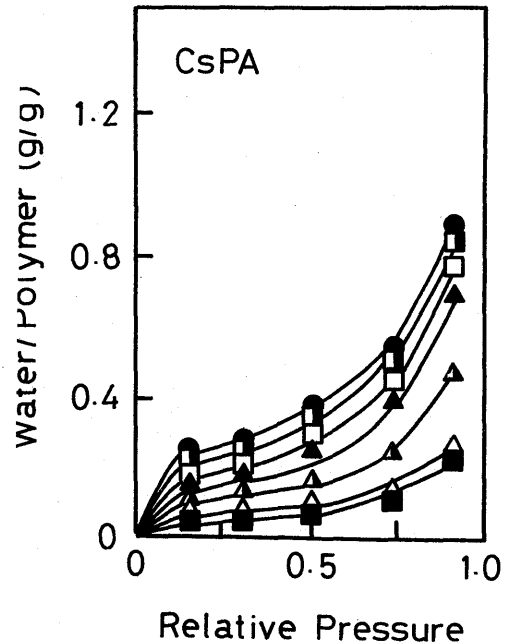


Fig. 5 Sorption isotherms of water for CsPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

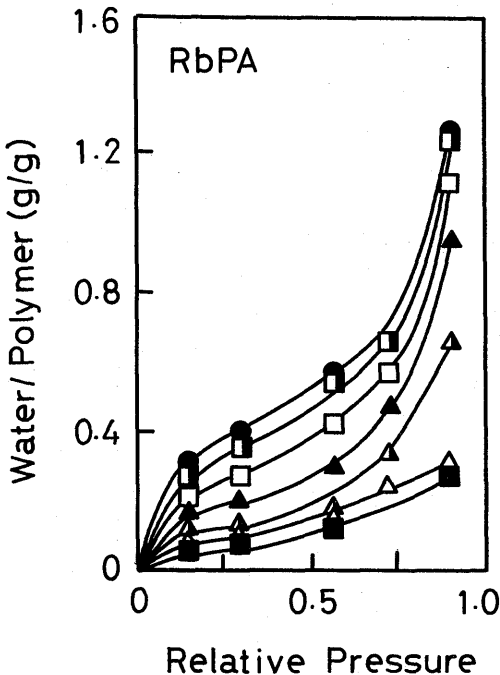


Fig. 4 Sorption isotherms of water for RbPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

である。(1)式の $\frac{x}{n(1-x)}$ を縦軸に、 x を横軸にプロットし、LiPA, KPA, CsPA について図 6～8 に示す。

BET プロットにおいて、LiPA のみ直線を示す領域はなかったが、他の塩はいずれの中和%においても、相対圧 0.5 付近まで直線であった。切片と傾きから n_m (単分子吸着量) を計算すると、対イオン半径の大きい方が単分子層 n_m に収着している水分子数は多く、収着座席が多かった。この表面理論から想像される物理的様子は、強く結合した水の単一相をゆるやかに結合した水の多くの相が蔽っているものである。

4. 2 分極理論 (Hoover と Mellon の取り扱い)

Hoover と Mellon⁶⁾ は、タンパク質に関する水の収着データが Bradley⁷⁾ によって導出された等温式 (2) によって最もよく記述されることを見出した。

$$\ln(P_0/P) = K_2 K_1^n \quad (2)$$

ここで、 P/P_0 は相対圧、 n は収着量 (dry base weight %), K_1 は収着気体の分極率に related した定数であり、収着サイトに関する収着分子の分布を特性づける項を含んでいる。 K_2 は被収着固体の極性基に related した定数である。Hoover と Mellon はこれを式 (3) の形に書き直し、軸が正の位置になるように $\log \log (P_0/P) + 2$ と n のプロットを行った。

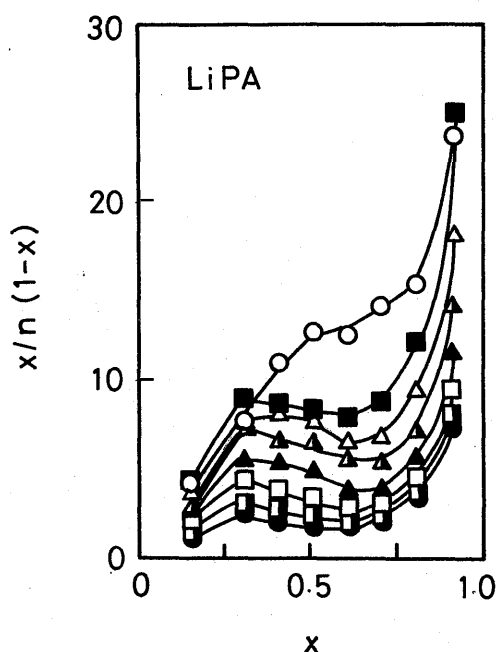


Fig. 6 BET plots of water sorption data for LiPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

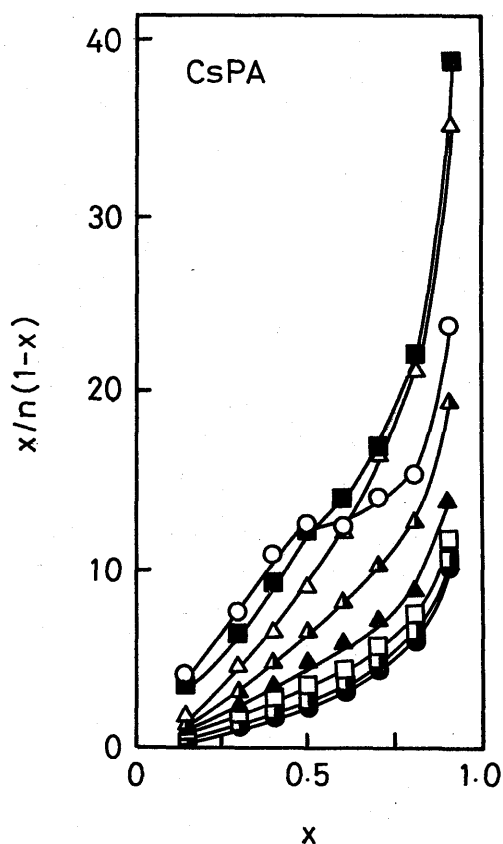


Fig. 8 BET plots of water sorption data for CsPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

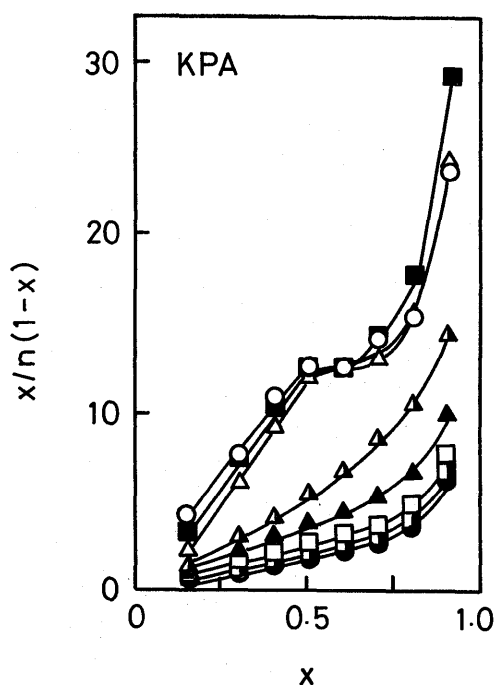


Fig. 7 BET plots of water sorption data for KPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

$$\log \log(P_0/P) = \log K_2 + n \log K_1 \quad (3)$$

この理論は、吸着は高分子極性基においてのみ起ると考え、極性表面が吸着体を分極させて吸着し、その分極された吸着層がさらに次の吸着分子を分極させて吸着し、多分子層を形成させるというものである。

PAA 塩にこの式を適用した結果を LiPA, KPA, CsPA について図 9～11 に示す。どの塩もある相対圧を境に 2 つの直線に分かれるが、対イオン半径が大きい方が全体的に直線性がよい。Hoover と Mellon はカゼインや絹、羊毛などのタンパク質において、このプロットは相対圧 0.95～0.05 の全領域にわたって直線になり、この理論が適用できるとしている。タンパク質の極性基(アミド基)と PAA 塩のようなイオン性基とは吸着の機構は異なるようである。また、大きい対イオン半径をもつ PAA 塩の方が、一般の極性高分子に類似の挙動を示すことがわかる。

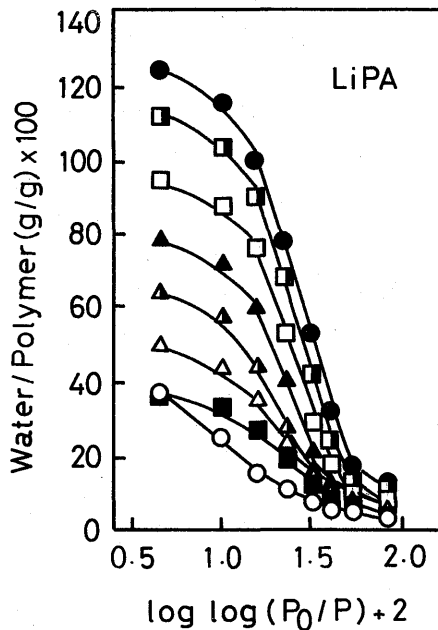


Fig. 9 Water sorption by LiPA at 25°C plotted according to the polarization theory (symbols as in Fig. 1).

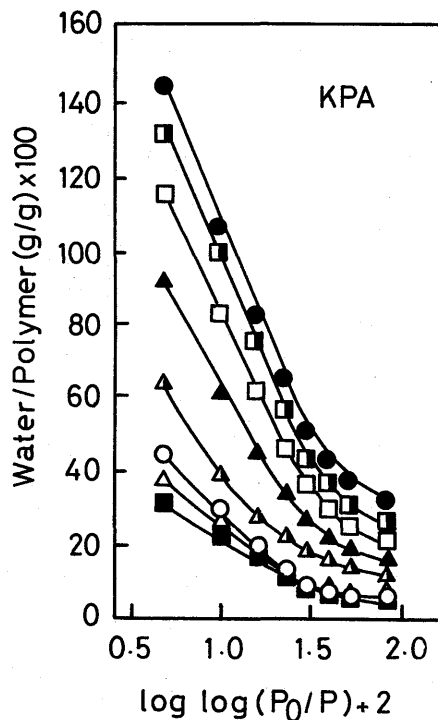


Fig. 10 Water sorption by KPA at 25°C plotted according to the polarization theory (symbols as in Fig. 1).

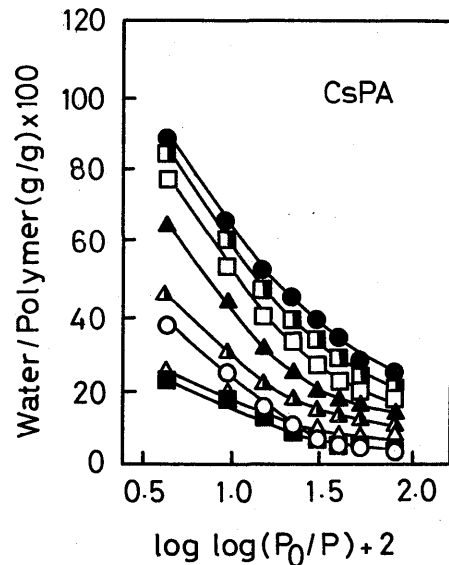


Fig. 11 Water sorption by CsPA at 25°C plotted according to the polarization theory (symbols as in Fig. 1).

4. 3 Flory-Huggins の溶液論

収着過程が溶解過程として取り扱えると仮定して、Flory-Huggins の溶液論⁹⁾ (4) 式の適用を試みた。

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - 1/r) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \quad (4)$$

ここで、 a_1 は水の活量、 ϕ_1 は水の体積分率、 ϕ_2 はポリマーの体積分率、 r はポリマーと水の部分モル体積の比、 χ_1 はポリマー—溶媒相互作用パラメーターである。水の体積分率 ϕ_1 は先に報告⁹⁾ した水の部分モル容積 V_1 を用いて計算した。

χ_1 はポリマーと水の接触エネルギー変化 $\Delta\omega_{12}$ に関係しており、 $\Delta\omega_{12}$ が正ならば χ_1 も正になり、 $\Delta\omega_{12}$ が負ならば χ_1 も負になる。すなわち、 χ_1 が正の場合はポリマー同志、水分子同志の方がエネルギー的に安定であり、 χ_1 が負の場合はポリマーと水の接触の方が安定であることを示す。

計算した χ_1 の値を相対圧に対してプロットすると、LiPA, KPA, CsPA について図12~14になる。 χ_1 と相対圧の関係は、LiPA と NaPA が、RbPA と CsPA が大体同じであり、KPA は両者の中間であった。いずれの塩においても、 χ_1 は45%中和までは相対圧が高くなるにつれて正の値になるが、それ以上の中和%では全ての負の値である。LiPA, NaPA, KPA はいずれの中和%においても、 χ_1 は組成の全範囲にわたって一定ではなく、複雑な変化をしている。RbPA と CsPA に

おいては、相対圧が高くなると χ_1 は一定になり、その一定値は中和%の増加とともに高相対圧の方にずれている。

Flory-Huggins 理論は有機溶媒中での高分子の研究によく用いられており、 χ_1 が組成の広い範囲にわたって一定かどうかで、式(4)が適合できるかどうか判断するものである。ゴム-ベンゼン系では、 χ_1 は明らかに広い濃度範囲にわたって一定であり、無極性溶液に対しては実験値とかなりよく一致することが知られている。 χ_1 は正則溶液で確立されているものであり、代表的無極性ポリマーと溶媒についてその値は大体0.3~0.5である。極性があってもそれがあまり大きくないかぎり、一般に正則溶液は実際の溶液に対してかなりよい近似となるが、分子の極性が大きくなると近似できなくなる。タンパク質の水収着にこの理論を適用した結果がKuntzら¹⁰⁾により次のようにまとめられている。 χ_1 とタンパク質の体積分率のプロットは高いタンパク質濃度で強い負の曲率を示し、そこでは χ_1 自身はほとんどの場合負の値であり、タンパク質の体積分率が0.8以下、すなわち高相対圧になると、一定の正の値(大体 $\chi_1 = 0.55$ 以上)に近づく。Salmine のような大変可溶性で高く荷電したタンパク質は χ_1 の値は決して0.55以上にならない。一方、不溶性のポリアミドであるナイロンは研究された組成で常に0.55以上である。ポリアミドの χ_1 は Razumovskii¹¹⁾ によってもまとめられ、同様の結果が報告されている。

図12~14からすると、Rb と Cs のような大きな対イ

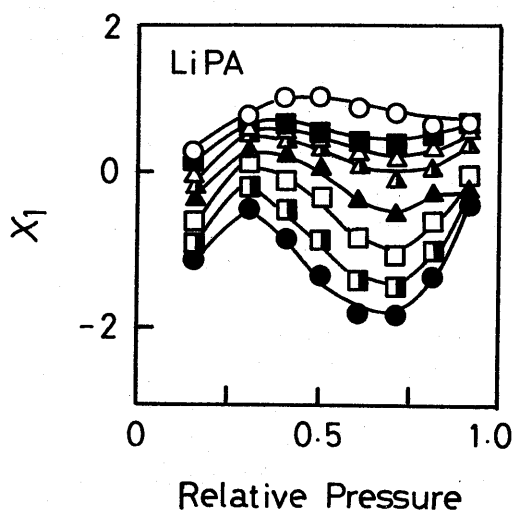


Fig. 12 Flory-Huggins interaction parameter χ_1 from water sorption for LiPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

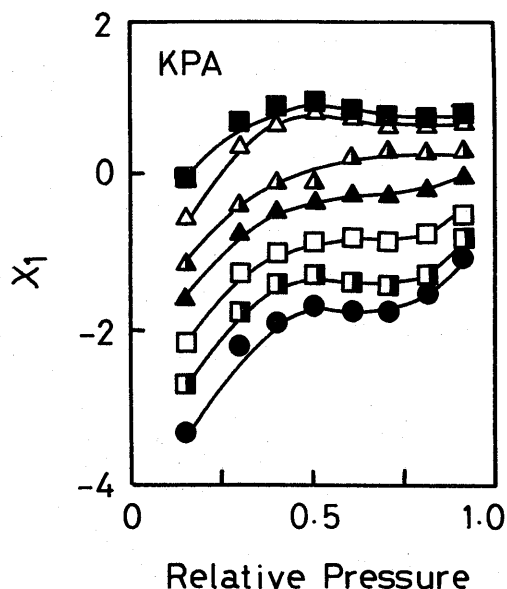


Fig. 13 Flory-Huggins interaction parameter χ_1 from water sorption for KPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

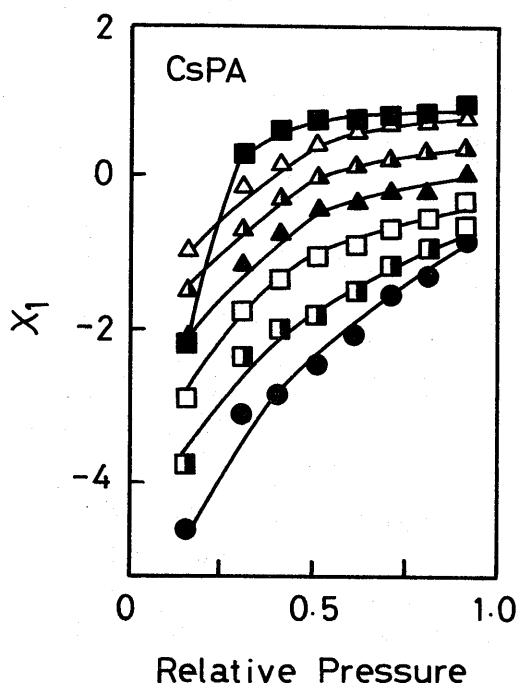


Fig. 14 Flory-Huggins interaction parameter χ_1 from water sorption for CsPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

オンを持つ PAA 塩はタンパク質のような極性高分子と似た挙動を示し、Flory-Huggins の溶液論が適用できる。しかし、Li と Na のような小さな対イオンを持つ PAA 塩は電荷密度が高くクーロン力が強くなるので極性高分子と違った挙動をし、この理論は適用できない。この結果は前述した分極理論からの結果とよく一致している。

4. 4 Hailwood と Horrobin の式

Hailwood と Horrobin¹²⁾ は、高分子と水は solid solution と水蒸気の 2 相で存在すると仮定し(5)式を導いた。

$$\frac{nM}{18} = \frac{\alpha x}{1-\alpha x} + \frac{\alpha\beta x}{1+\alpha\beta x} \quad (5)$$

(5)式を解析しやすい形に直すと(6)式になる。

$$A+Bx-Cx^2 = x/n \quad (6)$$

ここで、 n は平衡収着量 (Water g/polymer g)、 x は相対圧、 M は高分子の作用単位分子量、 α 、 β 、 A 、 B は定数である。 x と x/n の関係は図15~17になった。Hailwood と Horrobin は定数 α 、 β から羊毛、絹などについて ΔH_{sol} 、 ΔH_{chem} 、 ΔS_{sol} 、 ΔS_{chem} を算出し論議しているが、図15~17からわかるように PAA 塩はこのモデルに適合しない。

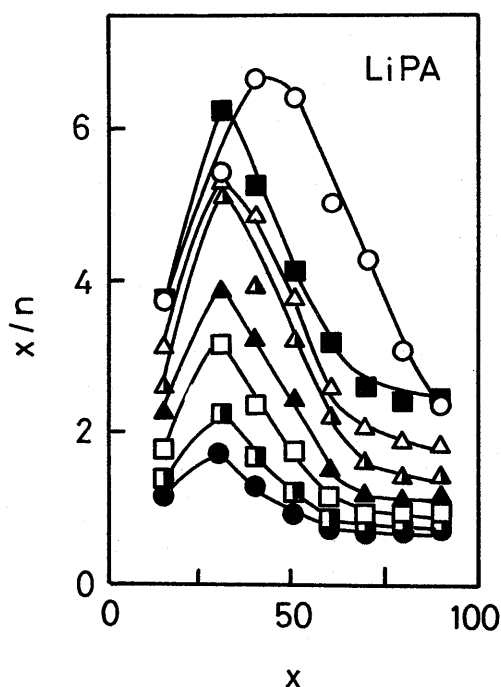


Fig. 15 Hailwood and Horrobin plots of water sorption data for LiPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

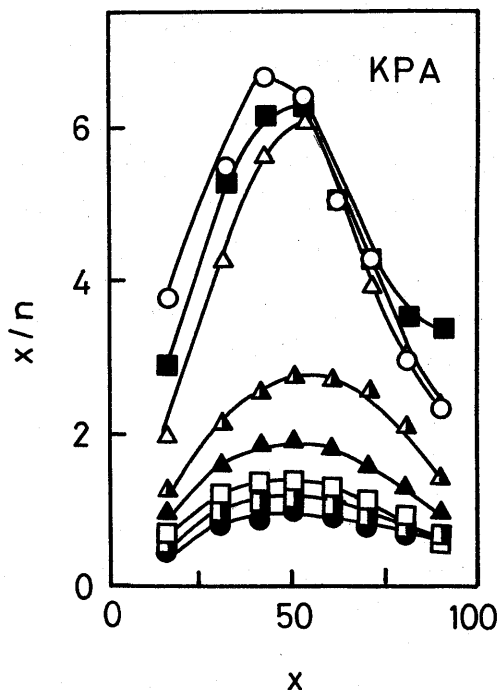


Fig. 16 Hailwood and Horrobin plots of water sorption data for KPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

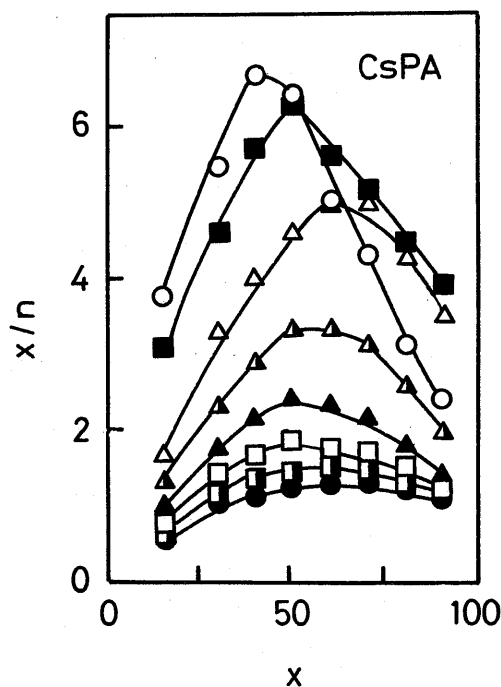


Fig. 17 Hailwood and Horrobin plots of water sorption data for CsPA at 25°C (symbols as in Fig. 1).

5. おわりに

機構の異なるいくつかの収着理論に基づいて、PAA 塩の収着等温線を解析したが、いずれもその収着挙動をうまく説明できなかった。PAA 塩は強いクーロン力が導入されているので、クーロン力を考慮に入れた理論が必要と考えられる。しかし、BET プロットから、PAA 塩の対イオン半径が大きい程、収着座席が多いことが分かった。また、同じ一価のアルカリ金属では対イオンが大きくなる程クーロン力が弱くなるので、分極及び Flory-Huggins 理論の適用において、対イオンが大きい PAA 塩は一般の極性高分子と似た挙動を示した。

参考文献

- 1) A. D. Wilson and H. J. Prosser ed., "Development in Ionic Polymers-1" (1983) App. Sci. Pub..
- 2) 日本化学会編 "イオンと溶媒" (化学総説 No. 11), (1976) 東京大学出版会.
- 3) 高分子学会編, "高分子と水分" (1972) 幸書房.
- 4) S. Newman, W. R. Krigbaum, C. Laugier, and P. J. Flory, J. Polym. Sci., **14**, 451 (1954).
- 5) S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
- 6) S. R. Hoover and E. F. Mellon, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 2562 (1950).
- 7) R. S. Bradley, J. Chem. Soc., 1467 (1936).
- 8) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1953).
- 9) K. Hiraoka and T. Yokoyama, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., **24**, 769 (1986).
- 10) I. D. Kuntz, Jr. and W. Kauzmann, Adv. Protein Chem., **28**, 239 (1974).
- 11) L. P. Razumovskii, V. S. Markin, and G. Ye. Zaikov, Polym. Sci., U. S. S. R., **26**, (1984).
- 12) Hailwood and Horrobin, Trans. Faraday Soc., **42B**, 84 (1946).