

NETSUSOKUTEI 6(2) 50-52 (1979)

DSCによる高分子
吸着水の測定

畠山立子*, 中村邦雄**, 畠山兵衛***

(昭和54年3月17日受理)

Determination of Bound Water Contents
Adsorbed on Polymers
by Differential Scanning CalorimetryTatsuko Hatakeyama*, Kunio Nakamura**
and Hyoe Hatakeyama***

The amounts of three different types of water adsorbed on polymers containing hydrophilic groups were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The first type is non-freezing water the glass transition of which was detected in DSC. The second type corresponds to a kind of bound water, which was detected as a crystallization peak in the vicinity of 225K (Peak II). The peak appeared when the water content exceeded the critical amounts of non-freezing water. The enthalpy of the crystallization of Peak II increased gradually with increasing water content and then saturated at a certain amount of water. The third type is free water, the crystallization peak (Peak I) of which was found at the same temperature of that of pure water.

From the enthalpies of the crystallization of the above two peaks and the known weight of adsorbed water, it is possible to calculate the quantities of both free water (Peak I) and bound water (non-freezing + Peak II).

* 繊維高分子材料研究所：〒221横浜市神奈川区沢渡4

Research Institute for Polymers and Textiles,
4 Sawatari, Kanagawa-ku, Yokohama 221** 神奈川県工業試験所：〒221横浜市金沢区昭和町
Industrial Research Institute of Kanagawa
Prefecture, Showamachi, Kanazawa-ku, Yokohama 221

*** 製品科学研究所：〒144東京都大田区下丸子4-21-2

Industrial Products Research Institute, 4-21-2,
Shimomaruko, Ota-ku, Tokyo 144

天然高分子をはじめ多くの合成高分子は親水性基をもち、通常は水が吸着された状態でその機能を発揮している場合が多い。従来、高分子への水の吸着は等温吸着法によって測定されてきた。すなわち、適当な水蒸気圧の雰囲気中に絶乾試料をさらし、時間とともに増大する重量を記録する。吸着曲線の形から吸着機構を推定するとともに、曲線の初期勾配からいわゆるBrunaues, Emmet, Tellerの理論式(BETの式)より、水の吸着状態の議論をしてきた¹⁾。この古典的な方法は、初期状態についての正確な情報を提供するという一面があるが、他方実験に時間と手数がかかること、自由水と束縛水の分離が不正確であるなど、不可避の難点をも含んでいる。

近年スピンパルスNMRにより、蛋白質、多糖類などに吸着した水に数種の緩和時間の異なるものがあることが見出され、吸着水の構造変化が実証されるようになった²⁾。カロリメトリーではセルロース繊維に吸着した水の定量を試みた結果が報告されている³⁾。

本ノートにおいては、吸着水の定量的な評価を熱分析により比較的簡便にできることを示す。すなわち、水酸基、アミド基などを含む高分子、およびその関連化合物の吸着水の相転移を測定した結果、一般的な傾向が得られ、測定法として利用できるものと考えた。

熱分析装置としては、パーキンエルマー社製の示差走査熱量計DSC-II型に低温セルを装置したものを主として用い、第二セイコー社製示差走査熱量計SSC-560を一部の実験に用いた。測定に際しては、空気中の水分がセルに付着しないよう十分留意した。温度および熱量の較正には純水を用いた。

測定試料はTable 1に示すように、主として水酸基を有する天然物および合成高分子、二、三のモデル物質を測定の対象とした。合成高分子は測定を容易とするため無定形物を合成した。また親水基の数を制御する目的で水酸基をブロックして、ランダム共重合体を調製した。

これらの試料は乾燥秤量後、DSC液体用の密封パンにのせ、適当な調湿デシケータ中で加湿、または直接マイクロシリンジで水分を加えて、密封後マイクロバランスで秤量した。試料の種類によっては、吸湿状態の均一性を得るため、室温より高い温度で数時間から数十時間処理した後室温に戻して測定に供した。

水分率を逐次変えた試料を室温から200 Kまで降温すると、まず水分率がある一定の値になるまでは測定感度に十分検知される水分量でも、DSC曲線上にどのような転移も観測されない。この一定の特定水分率は試料の種類、化学構造や高次構造によってことなり、例えば、4-オキシスチレンの場合3.0%、結晶化度45.8%(X線測定)のウッドセルロースの場合17.6%である。この特

Table 1 Samples used in this experiment

Synthetic	Natural
○ 4-hydroxystyrene	celluloses
○ 4-acetoxystyrene	cotton
	wood
○ partially hydrolyzed polymers of 4-acetoxy- styrene	linen
	jute
○ 4-hydroxy-3-methoxy- styrene	viscose rayon
○ 4-acetoxy-3-methoxy- styrene	polynosic
	cupra rayon
○ partially hydrolyzed polymers of 4-acetoxy- 3-methoxystyrene	cellulose derivatives
○ styrene-hydroxystyrene copymers	acetate rayon
	triacetate rayon
vinylalcohol	● glucose
	● cellobiose
	● (other oligosacchrides)
	● xylose
	● xylobiose

○ amorphous detected by the x-ray diffractometry

● amorphous samples made by freeze-drying.

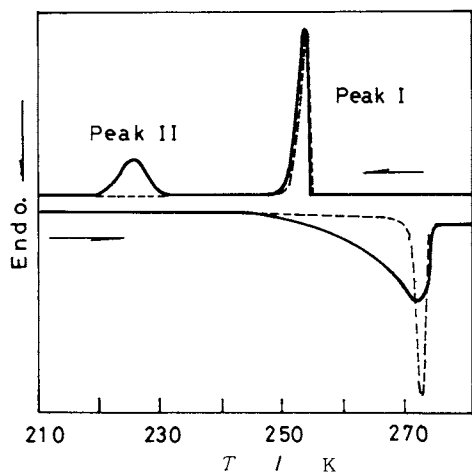


Fig. 1 Schematic DSC curve of water adsorbed on hydrophilic polymers

----- pure water
 ——— adsorbed water

性値を過ぎると、Fig. 1に示す模式的なDSC曲線のうち、低温側の広幅のピークIIに当たる部分が出現する。このピークIIの温度は吸着サイトとなる試料の種類によって多少ことなるが、ほぼ220~230 Kの間にあらわれる。水分率の増加によって、4-オキシスチレンのようにほぼ一定の温度にとどまっている場合と、セルロースに典型的な例がみられるように、高温側へ移行する場合がある。一般に、ピークIIは親水性基の数がくり返し単位当たり少ないときは、広幅で単純な形をしており、D-

グルコースのように水の吸着サイトが多い場合には複雑な形を示すようになる。ピークIIの熱量は、水分率とともに増大するが、これもその試料の特性値で平衡に達し、それ以上水分率をあげても変化しない。但し、この平衡になる値は、親水性基の濃度に依存している⁴⁾。

ピークIIの熱量が平衡に達した水分率で、新たに高温側にFig. 1に示すように鋭いピークIが出現する。この結晶化ピークは純水の結晶化ピークに比べて、図に示すようにやや低温に裾をひくが、ほぼ一致した形状をしている。以後水分率の増大はピークIのみを増大させる。

ピークIおよびピークIIという明確に分離した結晶化曲線に比べて、Fig. 1に示されるように融解は広幅な単一ピークとして観測される。水分率、試料の種類によっては低温側に明らかな肩がみられる場合もある。いずれも250 K付近より吸熱がはじまり、純水の融解ピークに比べて著しい非対称性を示すのが特色である。

以上述べた吸着水の水分量と結晶化温度および結晶化の熱量の関係を模式的に示すとFig. 2のようになる。

これらのDSC測定結果から、もし測定する試料の水分の絶対重量さえ分っていれば、三種類の水の定量化が可能である。すなわち、後述するように一次の相転移としては検知できない水(いわゆる non-freezing water)、ピークIIとして観測される純水とことなった構造を持つ水、およびピークIとして観測される自由水である。non-freezing waterとピークIIを加えたものがいわゆる束縛水(bound water)と考えられる。束縛水がマトリックスとしての高分子の親水性基と水素結合し

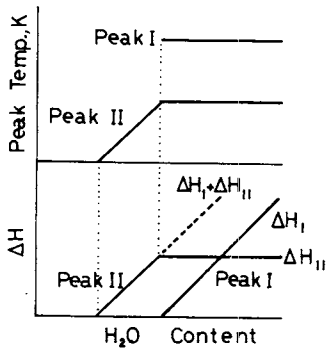


Fig. 2 Summary of results on peak temperature and ΔH of crystallization vs. water contents.

ているものと仮定すれば、モル比の計算から親水性基当たりの水分子の数、または吸着確率を計算することは容易である。但し、天然高分子のようにその高次構造が複雑な場合には単純に処理することは難しい。しかし、例えばオリジンの異なるセルロースの結晶化度と上記の束縛水の量の間にはきれいな逆比例関係が成り立ち、非晶領域が吸着サイトとなることを裏付けている。また副次的な結果としては、従来経験的に定められてきた各種セルロースの公定水分率 (official regain) は、まさに定量化された束縛水そのものであることが確かめられた⁵⁾。

簡便に束縛水の定量化をのぞむ場合は、ピーク I およ

びピーク II が出現する水分率で、一点測定を行えばおよそその値が得られる。データの再現性は DSC 測定そのものより、試料の調製法、如何に均一に水分を吸着させるか、にかかっている。

なお、non-freezing water については、第二セイコー社 DSC によりピーク II の低温側に明らかなガラス転移が認められ、水のそれ⁶⁾よりは高く、試料の種類、水分率によって移動することを付記する。

謝 辞

DSC を貸与された第二セイコー社に感謝する。

文 献

- 1) 高分子学会編 “高分子と水” p. 10~16, 幸書房, 1972
- 2) 例えば, M. F. Froix and R. Nelson, *Macromolecules* **8**, 726 (1975)
- 3) F. C. Magne, H. J. Portas and H. J. Wakeham, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1896 (1947)
- 4) 中村邦雄, 畠山立子, 畠山兵衛, “第 16 回高分子と水に関する討論会” 要旨 p. 1, 於東京 10 月 (1978)
- 5) 中村邦雄, 畠山立子, 畠山兵衛, “第 8 回纖維連合研究発表会” 要旨 p. 39, 於東京 11 月 (1978)
- 6) M. Sugisaki, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 2591 (1968)