

高分子吸着水の蒸発挙動

Evaporation Behaviors of the Waters Adsorbed on Polymers

許斐毅志, 杉浦弘子

1. はじめに

高分子に吸着した水分子の易動性, すなわち束縛の程度を評価する方法¹⁾として, 異なったエネルギー状態のプロトン測定する NMR 法^{2), 3)}, 吸着水の乾燥速度を求める重量分析法¹⁾, さらに外力すなわち遠心力や吸引力下に保持される水(WRV; Water Retention Value)を求める法¹⁾などがあるが, ここでは主に吸着水の蒸発熱を検討した結果について述べる。

我々は, ポリアミド類の親水機能と構造との関連の研究において, アミド基の吸着能および吸着水の束縛性, すなわち易動性が, アミド基をとりまく構造によって異なることを報告した⁵⁾⁻⁷⁾。その中で, Nakamura や Hatakeyama ら^{8), 9)}による DSC 法に順じて行った, ナイロン 2, 3, 4, 6, ケブラーおよびノメックスの吸着水の凍結・融解挙動の検討の結果, 不凍水が単分子層吸着水の量を上まわり, ポリマーの極性基とほぼ同量存在すること, また束縛水(不凍水と束縛凍結水)は極性基の約 2.5 倍もの量(この値は飽和水蒸気圧下における平衡吸湿度に近い)に達することが明らかとなった。これらの結果から, 量的にみて吸着水の蒸発熱の定量と吸着水量による蒸発熱の差の評価の可能性が示唆された。

2. 実験条件の検討

吸着水の蒸発熱の測定においては, 自然蒸発と加熱による強制蒸発が共存するため, 蒸発熱に対する昇温速度因子の検討が必要である。Fig.1 は, 蒸留水の蒸発熱を昇温速度を変えて測定した結果で, 昇温速度の逆数に対してプロットした。昇温速度が小さい場合, 水の自然蒸発は DSC 曲線のベースラインにかくれ, 蒸発吸熱ピークとして検知されず蒸発熱は小さくなる。また, 昇温速度が大なるとき, 自然蒸発による未検知の蒸発熱は小さ

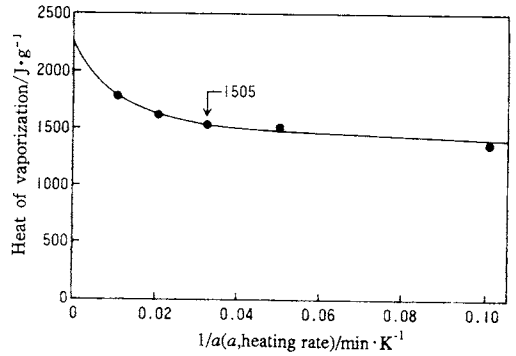


Fig. 1 Heat of vaporization of pure water as a function of reciprocal heating rate.

Table 1 Effect of vaporizing conditotion on the heat of vaporization of water adsorbed on nylon 3¹⁾

sealing condition of sample pen	numbers of holes made in sealing	measread heat of vaporization of water ²⁾ (J · g ⁻¹)
open		2109
sealed state	10	2736
sealed state	5	2799

1) moisture regain, 5.8-9.1 wt.%; heating rete, 30°C · min⁻¹.

2) average value (n=5).

くなり検出される水の蒸発熱は増大する(外挿値は純水の蒸発熱 2255 J · g⁻¹ となる)。本実験で, 昇温速度毎分 30°C の条件では, 蒸留水の蒸発熱は通常の蒸発熱 2255 J · g⁻¹ よりも小さい 1504 J · g⁻¹ として比較される。さらに, 蒸発熱の測定値を左右する要因として, 吸湿ポリマー(粉末や繊維)の測定パンへの充填状態がある。すなわち蒸発による吸熱量が測定パンや計器に効率よく伝達されねばならない。Table 1 は, (1)測定パンの蓋がない完全開封状態, (2)測定パンに密封蓋をして吸湿ポリマーをパンに圧着し, 10個または5個の針穴をあけた状態で, ナイロン 3 粉末(粒度 100 μ)について蒸発熱を測定した結果である。開封状態に比して圧着状態では, 蒸発熱は高く定量され, 穴数では大差がないことが確認され, 以下昇温速度毎分 30°C, 穴数 5 個の実験条件で行った。

3. 各種ポリマーに吸着した水の蒸発熱

吸着水分子の蒸発熱は, 高分子の極性基による束縛が増すに伴い, 自由水の蒸発熱よりも大きくなり, また束縛の程度は高分子の極性基の種類によっても異なると考

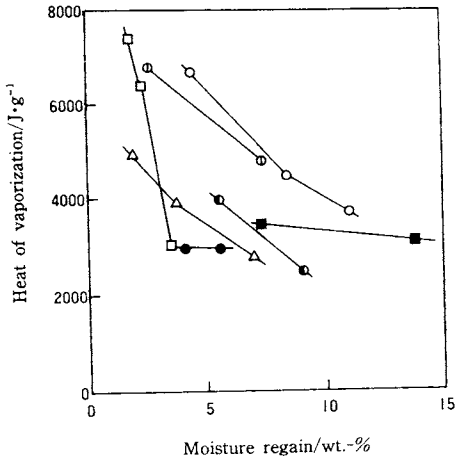


Fig. 2 Plot of heat of vaporization of adsorbed water on several polymers vs. moisture regain. (○), Nylon 4; (◇), Nylon 6; (●), Nomex; (●), Kevlar; (□), PET-PAA (COOH); (△), PET-PAA (COO NH₄); (■), PET-PAA (COO Na).

えられる。Fig. 2は、ナイロン4、ナイロン6、ノメックス、ケブラー（以上粉末）およびポリエチレンテレフタレート（1.5d繊維）にポリアクリル酸を18.3%グラフトしたもの（PET-PAA (COOH)）、さらにこれをナトリウム塩（PET-PAA (COONa)）やトリエチルアミン塩（PET-PAA (COONe₃H)）としたもの¹⁰への吸着水について、蒸発熱を検討した結果である。試料はいずれも50~100 μ 粒度の粉末とし、所定の相対湿度（45, 65, 95% R. H）に調湿されたデシケーター中で平衡吸湿状態とした試料について行い、一方並行実験として同条件の吸湿量を求めた。いずれのポリマーの吸着水においても、2090 J \cdot g⁻¹以上の蒸発熱が得られ、通常の純水の1504 J \cdot g⁻¹（昇温速度毎分30 $^{\circ}$ C）よりも大きく、ポリマー極性基による吸着水の束縛が認められる。また、いずれのポリマーについても、吸着水の蒸発熱は吸湿量の増加とともに減少する傾向がみられ、このことはポリマーの束縛が小さい水、さらに自由水の割合が吸着水の中で増すことを示唆している。次に、極性基濃度はそれぞれのポリマーについて異なるので、非晶部に存在する極性基当りに結合する水分子の数、すなわち $v \cdot [18 \cdot S(1 - \alpha)]^{-1}$ (mol \cdot mol⁻¹) に対して蒸発熱を比較し、これを Fig. 3に示した。ここで、 v 、 α 、および S はそれぞれ吸湿量 (g \cdot g⁻¹)、結晶化度および極性基濃度 (mol \cdot g⁻¹) で、ナイロン6、ナイロン4、ノメックス、ケブラーではアミド基、グラフト化ポリエステルでは各塩を極性濃度とした（ポリアミド類の末端アミノ基とカルボ

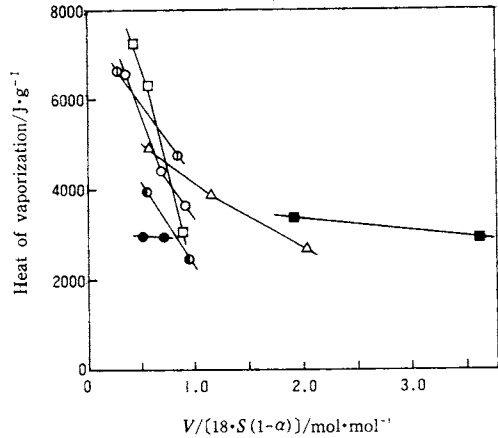


Fig. 3 Plot of heat of vaporization of adsorbed waters on several polymers vs. ratio of moisture regain to concentration of functional group in amorphous region (mol/mol). (○), Nylon 4; (◇), Nylon 6; (●), Nomex; (●), Kevlar; (□), PET-PAA (COOH); (△), PET-PAA (COO NH₄); (■), PET-PAA (COO Na).

ン酸は量的に少く、これを省略した)。結晶化度⁶⁾は、ナイロン6 0.45、ナイロン4 0.43、ノメックス 0.37、ケブラー 0.48とし、ポリアクリル酸グラフト化（18.3%）ポリエステル各塩は、グラフト部分が非晶として算出した。興味あることに、結合水分子の数が1以下では、ポリマー極性基の作用が大きくなり、吸着水の蒸発に大きなエネルギーを要することがわかる。また、上記の数が1以上では、ほぼ2500~2900 J \cdot g⁻¹の値を示した。さらに、芳香族ポリアミド、特にケブラーの吸着水は他のポリマーのそれらと比較して、ややゆるく極性基に束縛されていると推定される。

上記の結果に関連して、吸着水の易動性を評価する他の方法として、¹H NMR法（日本電子(株)製 FX-90 Q）による結果を Fig. 4に示した。Odajima²⁾やOgiwara³⁾らは、それぞれクワの紙と軟硬質木材のケミカルパルプに吸着した水の高分解能 NMR スペクトルの半値幅が、吸湿量の増大に伴い減少することを報告した。すなわち低吸湿量では、水分子はポリマーに強く束縛された状態にあるが、高吸湿量では束縛が少なく分子運動が盛んな自由水が多く含まれることを示した。Fig. 4において、いずれのポリマーの吸着水のスペクトル半値幅も吸湿量の増大に伴い狭小化し、束縛状態から自由水の多いスペクトルへと移行するが、ケブラーのそれは他のポリマーに比して若干小さく、比較的易動性の高い水分子として存在することを示している。これらの結果は、前に示した蒸発熱の結果とよく符合するものである。

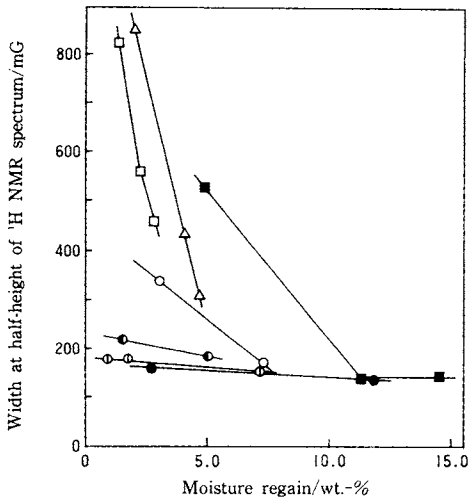


Fig. 4 Plot of full width at half-height of ¹H NMR spectra of the water adsorbed on several polymers vs. moisture regain. (○), Nylon 4; (◇), Nylon 6; (●), Nomex; (●), Kevlar; (□), PET-PAA (COOH); (△), PET-PAA (COO NH₄); (■), PET-PAA (COO Na).

4. おわりに

種々のポリマーに吸着した水の蒸発熱を測定条件、ポリマーの極性基の種類および濃度の面より比較検討した。蒸発熱の絶対値については、測定条件の点で問題が残る

が、ポリマー間の相対的な比較値としては比較評価が可能である。吸湿量や極性基の種類と吸着水の蒸発熱の関係の結果は、¹H NMRによる実験結果とよい相関性を示した。

文 献

- 1) S. P. Rowland, Ed., "Water in Polymer", ACS Symp. Ser. 127, Am. Chem. Soc. Washington, D.C., 1980 p. 273.
- 2) A. Odajima, *J. Phys. Soc. Japan* **4**, 308 (1959).
- 3) Y. Ogiwara, H. Kubota, S. Hayashi and N. Mitomo, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1689 (1969); Y. Ogiwara and H. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, 303 (1970).
- 4) M. A. Frommer and D. Lancet, *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 1295 (1972).
- 5) 許斐毅志, 松野栄子, 高村晴美, *織学誌* **46**, 281 (1990).
- 6) 許斐毅志, 山本之子, *織学誌* **46**, 281 (1990).
- 7) 許斐毅志, 山本之子, *織学誌* **46**, 433 (1990).
- 8) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Polymer* **24**, 871 (1983).
- 9) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Text. Res. J.* **51**, 607 (1981).
- 10) 許斐毅志, 杉浦弘子, 坂田桂子, *高分子論文集* **48**, 587 (1991).