

ポリアクリル酸塩の固相及び濃厚溶液における水和に関する研究

平岡, 教子

<https://doi.org/10.11501/3054270>

出版情報 : 九州大学, 1990, 工学博士, 論文博士
バージョン :
権利関係 :

ポリアクリル酸塩の固相及び濃厚溶液
における水和に関する研究

平岡 敏子

①

ポリアクリル酸塩の固相及び濃厚溶液 における水和に関する研究

平岡教子

目次

第 1 章 緒論	
1.1 本研究の目的	1
1.2 本研究に関連した従来の研究	2
1.2.1 イオン性高分子の固体物性に及ぼす水和 の影響	2
1.2.2 イオン及び低分子の水和	7
A. イオンの水和	7
B. 水素結合による水和	10
C. 疎水性水和	12
1.2.3 高分子の水和	13
A. 合成高分子電解質の水和	13
B. 生体高分子の水和	15
1.2.4 結合水の測定法	19
1.3 本研究の概要	22
文献	23
第 2 章 ポリアクリル酸塩の合成	
2.1 ポリアクリル酸の合成	27
2.1.1 原料の精製	27
2.1.2 ポリアクリル酸の合成	27
2.1.3 ポリアクリル酸の分子量の測定	27
2.2 ポリアクリル酸塩の調製	27
2.3 対イオンの性質	29
文献	31

第3章 ポリアクリル酸塩の濃厚溶液における部分
モル体積

3.1	緒言	3 2
3.2	測定方法	3 3
3.3	水の部分モル体積	3 4
3.4	高分子のみかけの部分モル体積	4 1
3.5	本章のまとめ	4 5
	文献	4 6

第4章 吸着

4.1	緒言	4 7
4.2	測定方法	4 8
4.2.1	平衡吸着量の測定	4 8
4.2.2	ガラス転移温度の測定	4 8
4.3	転移温度の測定結果	4 8
4.4	吸着等温線	6 1
4.4.1	吸着等温線	6 1
4.4.2	平衡吸着量と中和度の関係	6 3
4.4.3	平衡吸着量と自由体積の関係	6 9
4.4.4	平衡吸着量と対イオンの関係	7 2
4.5	吸着等温式	7 3
4.5.1	吸着等温式の種類	7 3
4.5.2	BET吸着等温式	7 4
4.5.3	分極理論 (Hoover and Mellon の取り扱い)	7 7
4.5.4	Flory-Hugginsの溶液論	7 9
4.5.5	HailwoodとHorrobinの式	8 3
4.6	クラスター関数	8 5
4.7	本章のまとめ	9 0
	文献	9 2

第5章	重量法によるポリアクリル酸塩の結合水の定量	
5.1	緒言	95
5.2	測定方法	96
5.3	乾燥過程	96
5.4	結合水の量と存在状態	102
5.5	本章のまとめ	109
	文献	110
第6章	DSCによるポリアクリル酸塩の結合水の定量	
6.1	緒言	111
6.2	測定方法	112
6.3	融解曲線	113
6.3.1	水分含量に伴う氷の融解曲線の変化	113
6.3.2	融点と対イオン及び中和度の関係	115
6.4	不凍水	117
6.4.1	不凍水の定量	117
6.4.2	乾燥から求めた結合水とDSCからの不凍水	121
6.5	収着した水と結合水	126
6.5	本章のまとめ	127
	文献	128
第7章	結合水の存在状態 - NMRによる検討	
7.1	緒言	129
7.2	実験方法	129
7.2.1	CW NMR	129
7.2.2	パルスNMR	130
7.3	CW NMRによる半値幅と水分量	131
7.3.1	半値幅と対イオンの関係	131
7.3.2	半値幅と中和度の関係	134

7.3.3	半値幅と温度の関係	136
7.4	CW NMRによる化学シフトと水分量	136
7.4.1	化学シフトと対イオンの関係	136
7.4.2	化学シフトと中和度との関係	139
7.5	パルスNMRによる緩和曲線の観察と分離	143
7.6	スピン-格子緩和時間(T_1)と水分子の運動性	151
7.6.1	T_{11} と対イオン及び中和度との関係	151
7.6.2	T_{12} と対イオンの関係	154
7.6.3	T_{12} と中和度との関係	157
7.6.4	T_{12} と自由体積との関係	162
7.6.5	T_{12} と温度との関係	164
7.7	収着した水の易動性, 並びに物性値に及ぼす水分の影響	166
7.8	ポリアクリル酸塩の水和モデル	168
7.9	本章のまとめ	171
	文献	172
結論		173

第1章 緒論

1.1 本研究の目的

イオン性高分子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及びその構造と物性の関係は、アイオノマーやポリアクリル酸を用いてEisenbergら¹⁾により、アイオネンポリマーや高分子コンプレックスを用いて、筒井²⁾や土田ら³⁾により、その他多くの研究者により研究され、多面的な知見が集積されている⁴⁻⁸⁾。しかし、その固体物性に及ぼすクーロン力の影響は、まだ明らかにされていない点も多い。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、固体中の静電場の効果が多様であることと、イオン性高分子の大きな吸湿性である。乾燥の状況ないしイオンの水和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。

一方、イオン性高分子の水和の研究は、高分子電解質溶液として希薄溶液について行われている^{9, 10)}。高分子電解質は解離基を持っているので希薄水溶液では解離が起こり、高分子鎖の形態や対イオンの状態は解離が生じない濃厚溶液とは異なると考えられる。また、高分子電解質の希薄水溶液では高分子イオンと低分子イオンと水の相互作用に関する多くの理論が提出されているが、濃度が少し高くなると理論からの著しいずれが生じることが知られている。

これまで希薄溶液は溶液物性で、固相におけるものは固体物性でとそれぞれ別の分野の研究者たちが研究を行い、その中間の濃厚溶液は両方の研究者があまり研究を行わなかった分野である。また、既存の測定法や装置は溶液または固体に適したものであり、濃厚溶液の測定は非常に困難であることもこの分野の研究の発展を妨げている。

本研究は、イオン性高分子であるポリアクリル酸塩を合成し、対イオン種と中和度を変化させ、濃厚溶液および固相における水和に及ぼすクーロン力の影響を検討することを目的とした。

1. 2 本研究に関連した従来の研究

1. 2. 1 イオン性高分子の固体物性に及ぼす水和の影響

高分子中にイオン性基を導入することによって、その物理的性質が著しく変化することはよく知られている。イオン性高分子のガラス転移温度 (T_g) については、Eisenbergら^{1, 6)}によって系統的に研究されており、 T_g を q/a (q : 対イオンの電荷 (電子の数), a : アニオンとカチオンの中心間距離 (イオン半径の和)) に対してプロットすると図1-1のような直線関係が成立することが見出されている。このような

直線関係が成立するのは、アニオンの配位球からカチオンを取り除くために必要な仕事 q/a と T_g の間に相関関係が存在するためであると説明している。この T_g と q/a の関係において、ポリリン酸塩系では部分及び完全中和物とも同一直線になるが、ポリアクリル酸塩では別の直線になる。また、 $q/a \rightarrow 0$ の外挿によって得られたポリアクリル酸の T_g は -67°C であり実測された値 ($102 \sim 106^\circ\text{C}$) と大きく異なっている。こ

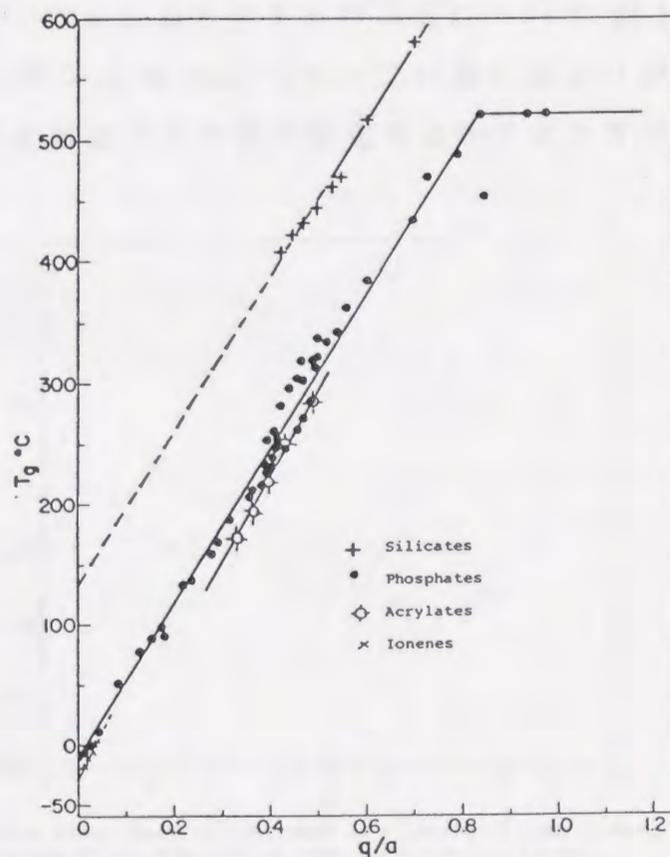


Fig. 1-1 T_g versus q/a for various ion-containing systems. ⁶⁾

の差は、ポリアクリル酸の酸基が水素結合によって剛直なダイマーまたはオリゴマーを形成し、高分子のセグメントの運動がかなり妨げられるため生じると説明している。実測値にくらべて外挿値が低くなる原因としては、Eisenbergらの説明のほかに次の可能性もある。イオン性基を導入することにより、物性値が大きく変化すると同時に吸湿性が大きく増加する。それゆえ、わずかの水分が物性値に大きな影響を及ぼすため

に低い外挿値が得られたとも考えられる。

イオン性高分子の物性値に及ぼす水吸収の影響は、アイオノマーにおいて多く研究されている。MatsuuraとEisenberg¹¹⁾はアクリル酸エチルとアクリル酸コポリマーの種々の金属塩を合成し、これらのアイオノマーのガラス転移温度を吸収した水の関数として決定した。水含量が少ない時水分量の増加に伴ってT_gは急速に低くなるが、水含量が多くなるとT_gの減少速度は次第に遅くなると報告している。また、9から49モル%アクリル酸ナトリウムにおいて、水分量の増加に伴ってT_gはどの中和物も同じ線にのって減少する。セシウムとナトリウム塩について、図1-2に示すように、水含量2H₂Oモル/ion pairでカーブに折れ曲がりが生じる。この曲がり、イオンと水分子の会合が変化するかイオンクラスターが転移するかどちら

らかのためと説明している。このことは、イオン性高分子の物性値に及ぼす水分含量の影響は直線的ではなく、ある水分量でイオンと水との相互作用が変化することと、イオン含量によりイオン凝集の状況が異なることを示している。

Longworthら¹²⁾によ

り、エチレンをベースとしたアイオノマーの弾性率に及ぼす水分の影響がまとめられている。ポリエチレンカルボキシレートアイオノマーでは、高い相対湿度にさらされた後、弾性率は乾燥状態の値から50%低下すると報告されている。乾燥メタクリル酸ナトリウムコポリマーは α と β の動力学的緩和ピークを持ち、 α 緩和温度は約60℃であり、イオンクラスターのガラス-ゴム転移とみなされている。他方、 β 緩和は-20

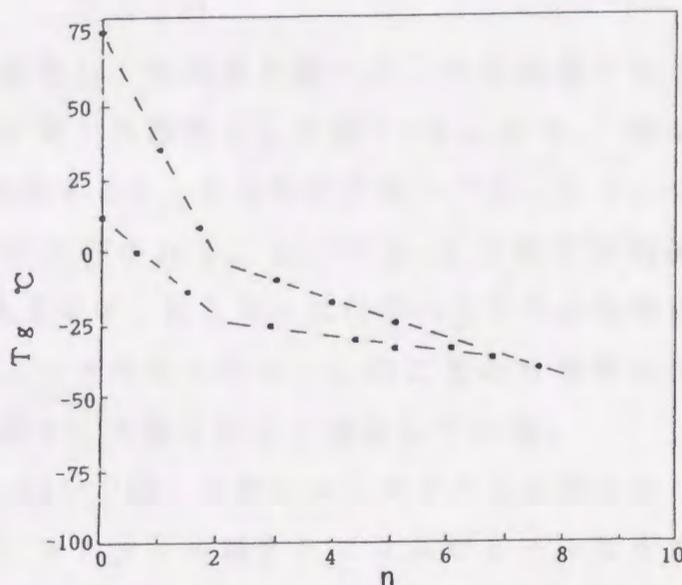


Fig.1-2 Glass-transition temperature as a function of water content, expressed as the number(n) of water molecules per ion pair: (■), 16.3% cesium methacrylate; (●), 24.7% sodium methacrylate.¹¹⁾

から -30°C であり、低密度ポリエチレンにおける β 緩和と同じ温度である。吸湿により、 α 緩和の温度を 0°C まで、 β 緩和を -50°C まで低下させ、これらの緩和強度を増加させると報告している。誘電緩和において、水は分離したピークとして観察され、吸湿試料では新たに -40°C に水の緩和ピークが出現する。そして、水の吸収量が多くなるにつれて、ピーク強度が増加し、その増加は孤立したカルボン酸塩と溶媒和した水分子に関係があるとされている。

これらの研究のほかにも、イオン性高分子において T_g や弾性率などの物性値に及ぼす水分の影響は数多く調べられているが、水吸収とイオン転換率の関係を調べた報告は少なく、わずかにBonottoとBonnerの文献¹³⁾があるにすぎない。彼らはエチレン-アクリル酸コポリマー

$$\left[\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{0.938}\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{0.062}\text{COOH} \right]$$
の対イオンを種々の%でLi,

Na, K, Ca, Mgに変化し、水吸収を調べた。その結果を対イオン転換率(COOH \rightarrow COOM)の関数として図1-3に示す。図から明らかのように、よく水を吸収するKとNa塩のグループと、Li, Ca, Mg塩のグループの2つに大別される。K, Na, Li塩では転換率と水吸収の間には加成性が成立せず、KとNa塩は30%と50%転換で、Li塩は50%転換でクニックがみられる。このことから水吸収はイオンの種類と凝集の2つの因子に支配されると結論している。

また、EisenbergとNavratil¹⁴⁾は、スチレン-メタクリル酸コポリマーのナトリウム塩において、メタクリル酸ナトリウムが6モル%を越えた時イオンクラスターが形成されることを見出した。それゆえ、これらの物質の水収着挙動は、メタクリル酸ナトリウムの量がこの6モル%より多いか少ないかによって異なると報告している。6モル%より低いイオン含量において、収着量はナトリウム当り約1水分子であり、約300時間で平衡に到達する。他方、6モル%より高いイオン含量において、収着量はナトリウムイオン当り約5水分子で大体一定になるが、数千時間後でさえも平衡には到達しない。この系において、6モル%以上のイオン転化では粘弾性の時間-温度重ね合わせも成立せず、このイオン含量でイオンがクラスター化を開始することを示唆している。Eisenbergら

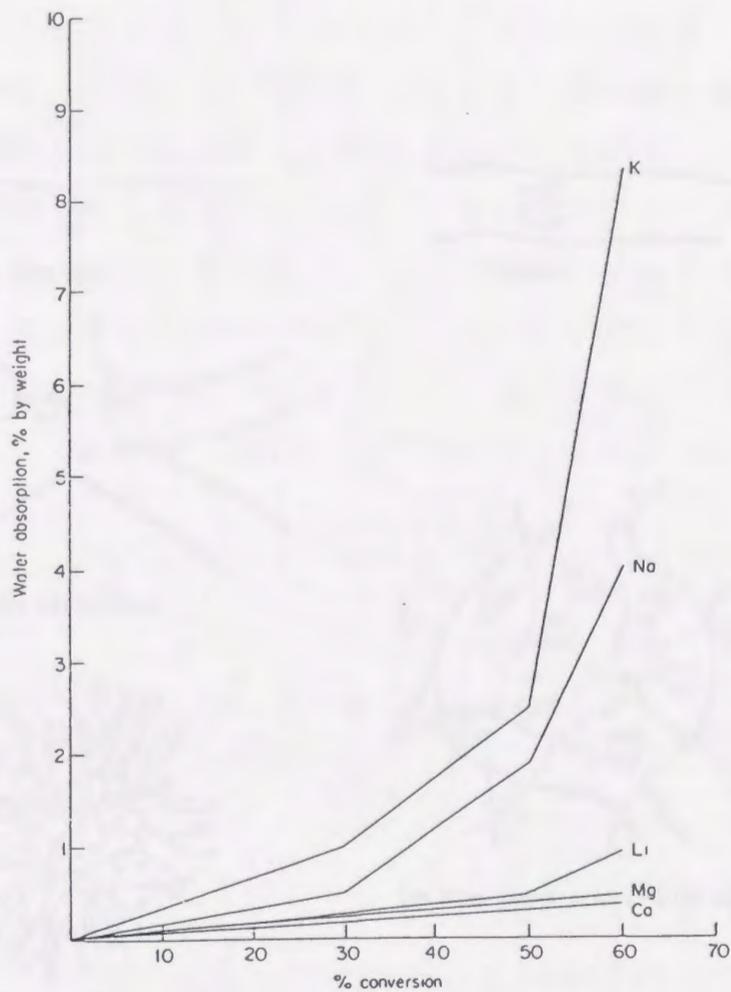


Fig.1-3 Effect of cation on water absorption of salts of ethylene-acrylic acid copolymers.⁴⁾

この研究は、BonottoとBonnerが提唱した水の収着にはイオン凝集が重要な因子であるという見解を支持している。

イオン性高分子であっても、アイオノマーはイオン含有量が少なく、疎水基に囲まれているので、イオン凝集の仕方が本研究のポリアクリル酸塩とはかなり異なると考えられる。アイオノマーの構造については、Longworth¹⁵⁾やBonotto¹³⁾らにより図1-4のように提唱されている。また、アイオノマーの構造と物性はMacknight¹⁶⁾らにより詳細に述べられているので、ここでは省略する。

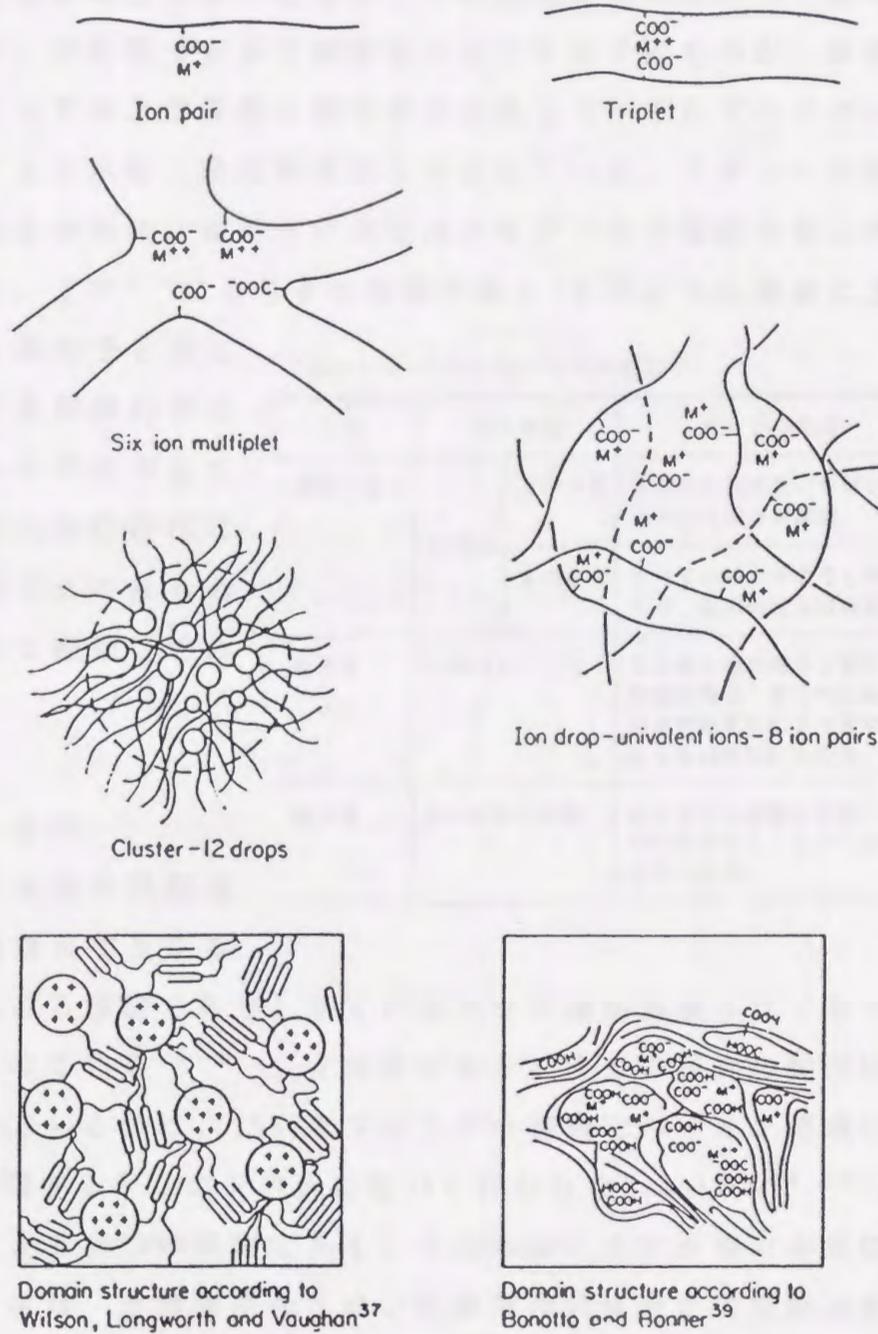


Fig.1-4 Some representations of ionic polymers.⁴⁾

1. 2. 2 イオン及び低分子の水和

水の中に溶質分子が溶け込むと、溶質分子と水分子との間の相互作用によって、溶質分子の周りの水分子の配向の仕方や熱運動の激しさの程度が純水中とは異なるようになる。この現象を水和という。溶質がイオンであるか、不対電子をもつ酸素原子などを分子にもつか、非極性基をもつかによって水と溶質間の相互作用は異なり、それぞれイオン水和、水素結合による水和、疎水性水和と呼ばれている。イオンへの静電的相互作用による水和は、通常水の体積減少を伴うので電縮水和と呼ばれることがある。上平¹⁷⁾によりその特徴が表1-1のように簡潔にまとめられている。高分子と水との相互作用を問題にする場合、これらの水和をすべて考慮に入れなければならないので、これらの水和について概括してみる。

Table 1-1 水和による水分子の応答¹⁷⁾

分子	相互作用		水分子の応答
無機イオン	静電的	正の水和	水分子の熱運動が束縛され、イオンの周りに配向。
		負の水和	水分子は純水中よりも動きやすく、配向の仕方は乱雑。
極性基	水素結合		極性基1個の場合；正の水和数個の場合；分子内に極性基の空間的配列により正の水和にも負の水和にもなる。
疎水基	疎水性相互作用		水分子の熱運動は束縛され、正の水和をするイオンとは異なる仕方で配向。

A. イオン水和

イオンの水和の問題は古くから物理化学及び溶液化学における課題であり、多くの膨大な知識が集積されており、成書にまとめられている¹⁸⁻²⁷⁾。その中でも今日までの研究の動向に大きな影響を与えているのは、1957年ファラデー協会でのイオン溶液における相互作用に関するシンポジウムにおいて行われたSamoilov^{28, 29)}とFrankとWen³⁰⁾による2つの報告である。それらはイオン水和の本質に関するもので、前者は“水溶液中のイオンに最近接の水分子の交換は水の中の水分子交換よりももっとしばしば起こる”という負の水和という新しい概念の提起を含むものであり、後者はFrank-Wenモデルの提起である。その後も両者の提起をふまえ、モデルの改良などが行われている。この両者のイオン水和のモデルを次にまとめる。

(i) Samoilovのモデル

Samoilovは、水和現象を水分子の並進運動の変化、すなわち純水中で水分子が隣り合った平衡位置へ移動する速度と、イオンに最近接の水分子が平衡位置へ移動する速度の変化としてとらえた。彼は粘性媒体中におけるイオンの移動度と自己拡散係数に関するNernst式から次の式を導いた。

$$\frac{1}{u_i} \frac{du_i}{dT} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D_w} \frac{dD_w}{dT} = \frac{\Delta E_i}{RT^2} \frac{1}{1 + \alpha \exp(\Delta E_i/RT)} \quad (1-1)$$

ここで、 u_i は無限希釈におけるイオンの移動度、 D_w は純水中の水の自己拡散係数、 ΔE_i はイオンに最近接の水分子がイオンに隣接していない他の平衡位置へ並進するときの活性化エネルギー E_i と、純水中で水分子が隣接した平衡位置へ並進するときの活性化エネルギー E_0 との差、 α は係数で通常は無機イオンに対しては0.33の値が与えられている。式(1-1)の左辺の各量を測定して、 ΔE_i を求めることができる。Samoilovは、この ΔE_i がイオンの水和を定量的に表現する基本量であることを示した。

水分子がイオンの最近接位置に滞在する時間を τ_i 、バルクの水分子が平衡位置に滞在する時間を τ とすると、次の関係が成立する。

$$\tau_i / \tau \approx \exp(\Delta E_i / RT) \quad (1-2)$$

式(1-2)から

$$\Delta E_i > 0 \quad \text{ならば} \quad \tau_i / \tau > 1 \quad (1-3)$$

$$\Delta E_i < 0 \quad \text{ならば} \quad \tau_i / \tau < 1 \quad (1-4)$$

従って、 $\Delta E_i > 0$ の場合は、イオンに最近接の分子は純水中よりも動きにくく、イオン-水の結合が強くなる。 $\Delta E_i < 0$ の場合は純水中よりもかえって動き易く、イオン-水の結合は弱くなる。Samoilovは前者を正の水和、後者を負の水和と名付けた。この ΔE_i の大きさはイオンの特性(半径、荷電と水和核構造)に依存しており、図1-5のように1価アルカリ金属の結晶イオン半径の関数として示される。 ΔE_i の正と負の

変化は半径1.1Åで起こる。負の水和という現象が現れるのは、水の液体構造の特徴に関係がある。水は基本的には水類似構造を持っているが、水の中にイオンが入ると、イオンの最近接位置の水はイオンの電場による構造破壊効果と、イオンへの配向効果と両方を受ける。前者は水分子を自由にさせる効果をもたらす、後者はイオンへ束縛する効果をもたらす。従って、水分子の移動度として両者は逆の効果であり、この両者の兼ね合いにより、正の水和か負の水和を生ずるのである。破壊効果が勝っている時、負の水和が現れる。

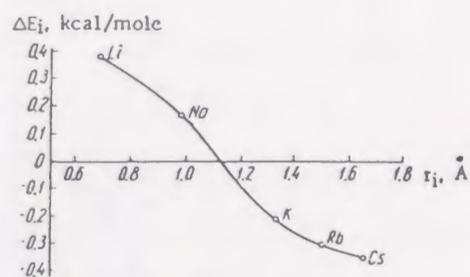


Fig. 1-5 Dependence of ΔE_i on ionic radius.²⁹⁾

ii) Frank-Wenのモデル

彼らのモデルは、これまでいくつか提案されていたモデルが連続媒体の中にいくつかの水分子と結合した球状イオンという立場に立っていたのに対し、構造型をもつ水を溶媒として考えた点に大きな相違がある。すなわち、媒体としての水は水素結合によりある程度の構造を持っているが、イオンを導入すると、イオンと水分子の相互作用により水素結合が壊され、いくつかの水分子はイオンの周囲にかなり強固なかつ整然とした配列をもって水和層を形成する。このモデルは、図1-6にみられるように、イオンの周りにA、B、Cの3つの異なった水の領域を想定する。最内層のA領域では、水はイオン-双極子相互作用によりイオンに強く引きつけられ配向している。この領域に存在する水は、C領域のバルク層の水より動きにくく、Samoilovのいう水分子の並進の活性化エネルギーが大きいことになる。イオンの電場の強さはイオンの中心からの距離に逆比例するから、水分子の配向の程度も距離が遠くなるにつれて弱くなる。しかし、イオンに配向したA領域は連続的にC領域へと続くのではない。なぜなら、イオンに配向した水分子の構造は、バルクの水構造と異なるからである。そのために、A領域とC領域の間に構造型

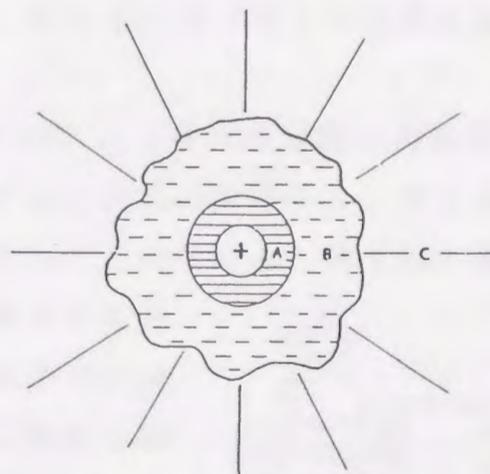


Fig.1-6—A simple model for the structure modifications produced by a small ion. A, region of immobilization of water molecules; B, region of structure breaking; C, structurally "normal" water. 33)

の低いB領域が存在すると考えた。このB領域では、イオンと水分子の相互作用はさほど強くなく、水の水素結合構造は破壊されるが、十分強固な水和層を形成することはできず、むしろ水分子はかなり無秩序に配列している。A領域とB領域の相対的な大きさから、そのイオンを構造形成イオン、あるいは構造破壊イオンと呼んでいる。

以上のFrank-Wenのモデルは、Samoilovの動的なモデルを図式的に表したものとみることができる。すなわち、正の水和に対応するのがA領域であり、イオンの電場による構造破壊効果が現れるのがB領域であるとみなせる。

B. 水素結合による水和

水はプロトン供与体としても、プロトン受容体としても作用する。従って、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ などの極性基をもった有機化合物は、水分子との間で水素結合を形成するため、すなわち水素結合による水和のため、一般によく水に溶ける。もちろんこの場合、エネルギー的見地からみれば、溶質が水に溶けるためには、溶質と水の水素結合による相互作用が溶質分子間及び溶媒分子間の相互作用を上回ることが必要である。従って、同族列の化合物では炭素数がふえると溶解度は

減少するが、一つの分子内に導入される極性基の数がふえると溶解度は増加するとは限らない。極性基の増加はその空間配置を複雑に変えるためである。

Bezrukovら³¹⁾は種々のアミノ酸の水溶液中の自己拡散係数の濃度及び温度依存性を測定した。これらの結果から、アミノ酸分子の周りの水分子の滞在時間を計算することができる。例として図1-7³²⁾に α -及び β -アラニンの水和モデルを示す。

25℃における純水中の水分子の瞬間的な平衡位置における滞在時間は $\tau_0 = 1.7 \times 10^{-12} \text{sec}$,

回転の相関時間は $\tau_c = 2.5 \times 10^{-12} \text{sec}$ であるから、 α -アラ

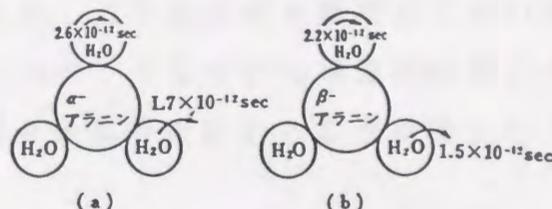


Fig.1-7 α -アラニン(a)と β -アラニン(b)の周りの水分子の状態(濃度1mol%)³²⁾

ニンの周りの水分子の運動状態は純水中とはほぼ等しいが、 β -アラニンの周りの水分子の滞在時間も回転の相関時間も純水中のそれよりも短い。従って、 β -アラニンの周りの水分子は純水中よりもかえって動きやすい状態にある。この結果は、有機分子の水和を考える場合には、極性基の空間的配置が分子の水和に重要な影響をもっていることを示している。

極性基を数個持っている分子が、その極性基の空間的配置が水の構造とうまく一致しない場合には、その分子は水の構造を壊すように働く。すなわち各々の極性基の周りに水分子が配向する際、その水分子は、ほかの水分子との水素結合を切断しなければならない。この場合は、水素結合と水素結合の競合であり、力の大きさはあまり変わらない。従って、その分子に接している水分子と他の水分子との水素結合を切断することはできるが、その分子の周りに十分長い時間配向させるほど力が大きくない。結果として周りの水分子は純水中よりも動き易くなる。このタイプの代表的な化合物は尿素である。以上のような水素結合による水和は、前述のイオンの水和より弱いと考えられている。

C. 疎水性水和

低級の炭化水素，クロロホルム，希ガスが低温の水溶液中で五角12面体のガス水和物（クラスレート水和物）を作ることが知られている。FrankとEvans³³⁾はメタンやエタンなどの炭化水素や，ネオンやアルゴンなどの不活性気体の溶解度のデータから，これらの物質が水に溶けた場合とベンゼンや四塩化炭素などの通常の液体に溶けた場合の熱力学的諸量に大きな差異のあることを見出した。これは炭化水素周辺に高い構造性を持つ水が生成するためと考えられた。そしてこの構造性の高い水の会合体をiceberg（氷山），また疎水性基周辺に生じる水構造という意味で疎水性水和とも呼ばれている。

タンパク質水溶液中でのタンパク質の構造を決める因子として，水素結合，S-S結合，イオン残基，van der Waals力などが考えられていたが，1954年，Kauzmann³⁴⁾はタンパク質の疎水基同志の相互作用がタンパク質の水溶液中での構造に大きく寄与していることを指摘した。そして水溶液中での疎水基同志が凝集する現象を疎水結合と呼んだ。疎水結合の性質を明らかにするために，KauzmannはFrankら³³⁾のデータから炭化水素を無極性の溶媒から水に移す時の自由エネルギー，エンタルピー，エントロピー変化を求めた。脂肪族炭化水素はいずれもエンタルピーは負（発熱反応），芳香族炭化水素はほとんど0である。しかし，自由エネルギーはいずれも大きな正の値を示し，自由エネルギー的には不利であることを示している。これはエントロピー項の大きな負の値に原因がある。炭化水素や炭化水素基をもつ化合物は，水溶液中でcage-like構造をもつ偽結晶状のクラスレートを形成するため，エントロピーは減少し，活量は大きくなり，自由エネルギーは増大する。それゆえタンパク質の疎水性残基は水中につき出た形でunfoldingして存在するよりもタンパク質内部で凝集している方が安定となり，これが水中でhelicalなタンパク質構造を維持するのに寄与していると考えられる。

NemethyとScheraga³⁵⁾は，図1-8に示すように炭化水素の周りはクラスターと単量体水分子で囲まれ（完全なクラスターで覆われているのではない），最近接の水分子のみが図1-9のように炭化水素と相互作用

用をもつモデルを提出している。彼らは炭化水素が水に接近して会合すると氷状構造が破壊されるので、炭化水素同志が会合していた方が自由エネルギー的に安定であるために疎水結合が生まれると考えた。この疎水性水和はタンパク質の3次元構造の発現や安定性に関して研究され、理論的にも発展してきたものである。

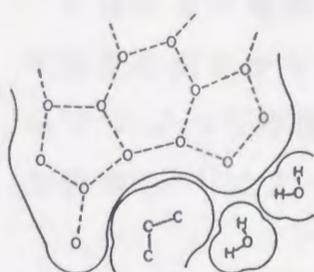


Fig.1-8 Schematic cross section of a hydrogen-bonded water cluster near a hydrocarbon solute molecule, indicating the formation of a partial cage around the solute. The O—H...O hydrogen bonds are represented by broken lines. The heavy lines correspond to the surfaces defined by the van der Waals contact radii of the molecules involved.³⁵⁾

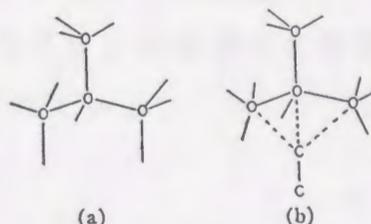


Fig.1-9 (a) Four-fold coordination of a fully hydrogen-bonded water molecule in ice or in a cluster of the pure liquid. (b) Increase in coordination number of the same molecule to five on introduction of a non-polar solute nearest neighbor. The dotted lines do not correspond to bonds, but represent the increase in coordination.³⁵⁾

1. 2. 3 高分子の水和

高分子溶液中の水の構造として考えられるものは、低分子水溶液と特別異質のものはないが、溶質の高分子性のため際立って出現する場合が多い。高分子の水和としても、基本的には先の“低分子の水和”の項で述べた3つの水和を考えればよい。高分子の水和は、古くからタンパク質や多糖類などの生体高分子において研究され、生体系での機能発現のメカニズムとの関連により非常に興味を持たれている。合成高分子電解質は生体系ほど複雑ではないのでそのモデル系として、静電相互作用をもつ溶液系の物理化学的基礎研究として発展してきた。

A. 合成高分子電解質の水和

高分子がポリアクリル酸ナトリウムやポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどの電解質である場合に、電縮水和が重要となる。高分子イオンの電縮水和に関する理論的研究はきわめて少なく、わずかにConwayら³⁶⁾

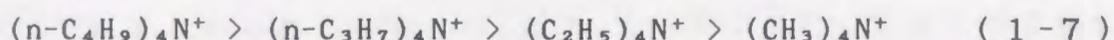
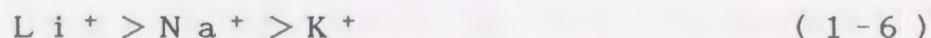
の理論があるのみである。Conwayらは、高分子イオンによる電縮的な水和を2層に分けて考えた。第1層のイオンに近い所では溶媒の誘電率が5以下となり強い誘電飽和をうけており、その外層には水分子が分極を受けており、そこではKirkwoodの誘電体理論が成立している領域であるとした。種々の理論的考察から彼は電縮的な水和現象は高分子イオンの場合には解離基が短い間隔で多数密集しているために、低分子イオンの場合よりも強く現れると結論している。

合成高分子電解質の水和の研究は、希薄水溶液における部分モル体積や活量の測定から多くなされている。そしてそれらは、伊勢³⁷⁾や大久保ら³⁸⁾によって総説されている。高分子イオンの部分モル体積はConway³⁸⁾や伊勢ら³⁹⁾によって次のように表されている。

$$\bar{V}_p = V_{int,p} + H_p + E_p \quad (1-5)$$

ここで、 $V_{int,p}$ は空隙を含めての高分子イオンの実体積、 H_p は高分子イオンに存在する疎水基の周りの水和による寄与、 E_p は解離基による静電的水和による寄与である。低分子イオンの場合には一般に E_p 項のみに関心が集められ、 H_p 項はあまり考えられなかった。しかし、高分子イオンになるとメチレン基やベンゼン環などの疎水基が存在するので、これらの周りの水の構造変化による溶質の溶液中における見かけ上の体積変化を考慮に入れることが必要になる。実験または報告されている値を用いて、 E_p 及び H_p の値がそれぞれ求められた。伊勢らはこのように高分子イオンの水和現象に対して、イオンの周りの水和と疎水基の周りの水和とに分けて考え、それぞれの寄与を算出した。このことは、高分子物質に対する水和現象をicebergまで含めて考えるべきであることを示したものである。また、Zanaら⁴⁰⁾は、高分子イオンによる電縮、特に対イオンと高分子イオンとが特定の配位をして結合するための脱水和現象を、対イオンを変化させて調べた。

伊勢ら⁴¹⁾は、ポリリン酸塩水溶液の浸透圧係数 ϕ から平均活量係数 γ を求めた。 ϕ は対イオン種により大きく変動し、 ϕ と γ はいずれも次の順序で変化する。



これらの順序は、他の高分子電解質、ポリスチレンスルホン酸塩⁴²⁾、ポリエチレンスルホン酸塩⁴³⁾の場合にも見出されている。対イオンによる ϕ 値の変化の程度は、対応する低分子電解質に比較してはるかに顕著である。例えば塩酸塩でも(1-6)、(1-7)の順位は成立するが、変化の程度は ϕ 値の10%以内であるのに対して、ポリリン酸塩の場合では300%にも達している。これら ϕ と γ 値の対イオンによる変化は静電的な効果だけでは説明できない現象であり、水の構造が対イオンにより系統的に変化するためと考えられる。順位(1-6)は主に電縮効果に、順位(1-7)は主に疎水性水和の効果によるものとされている。電縮水和、疎水性水和のいずれによっても水分子の自由度が失われるので、溶媒の活量は減少する。従って、ギブス-デュエムの関係により溶質の活量は増大し、その結果、 ϕ と γ が増加するわけである。すなわち(1-6)の順位で電縮水和が、(1-7)の順位で疎水性水和の現象が起こっていると考えられる。

以上のように、高分子電解質溶液において電縮水和が重要であると考えられていたが、同時に疎水性水和も無視出来ない存在であることが見出されている。

B. 生体高分子の水和

生物学の急激な進歩によって、生体中において水が重要な役割を果たしていることが認識されるようになった。たとえば前に述べたように、タンパク質の三次元構造に対する疎水結合の寄与はよく知られている。この疎水結合は水が三次元の網目構造を持っていることに起因するものであり、生体中での水の役割及び機能を水の構造の観点から研究することが必要になってきた。生体中には生体高分子、無機イオン、有機イオンなどのさまざまな物質が共存しており、これらの物質は水和をしてい

る。生体高分子の水和については以前からきわめて多くの研究が行われており、種々の水和モデルが提出されている。また、それらは総説^{31, 32, 44-56)}にまとめられている。ここではその中で主としてタンパク質に関する例について述べる。

MrevlishviliとPrivalov⁵⁷⁾は、DNAとプロコラーゲンなどの生体高分子に少量の水を加え、0℃以下における熱容量の測定を行なった。水の量がDNAの乾燥重量あたり0.5g以下の時は、温度によって熱容量は変化しないが、0.75g以上になると、熱容量に極大値が生じ、水の量が増すとともに極大値は0℃の方へずれる。このことは吸着された水は、0℃以下でも凍結しないことを示している。

近年、NMRは生体高分子の水和の研究によく用いられているが、緩和時間に関するZimmermanとBrittinの理論⁵⁸⁾をはじめタンパク質の水和に適用したのはDaskiewiczら⁵⁹⁾である。彼らは20℃で未変性及び変性したオヴァルブミン水溶液の T_1 と T_2 を測定し、 $1/T_1$ と $1/T_2$ はタンパク質濃度(C)に比例し、次式で表されることを見出した。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1w}} + k_1 C \quad (1-8)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2w}} + k_2 C \quad (1-9)$$

ここで、 T_{1w} 、 T_{2w} は純水のスピン-格子緩和時間及びスピンスピン緩和時間であり、 $T_{1w} = T_{2w} = 2.7 \text{ sec}$ である。未変性及び変性オヴァルブミンについて、それぞれ $k_1 = 3.07$ 、 $k_2 = 6.80$ 及び $k_1 = 12.4$ 、 $k_2 = 100.4$ であった。これらの値から、タンパク質に結合している水分子の相関時間を求めるために次の仮定を行った。

i) タンパク質の水和水に属していない水分子のプロトンは、純水中のプロトンと同じ緩和時間を持っている。

ii) タンパク質に結合している水分子は、タンパク質分子と同じ相関時間を持っている。

iii) タンパク質のプロトンは非常に短い T_1 を持っており、従って、

周りの水分子のプロトンとの交換速度は非常に遅いので観察にかからない。

それぞれの相に属する水分子の量と緩和時間を Zimmerman と Brittin 理論により求めた。以上のモデルを 2 相 (または状態) モデルと呼んでいる。

Sussman ら⁶⁰⁾は、タラの魚肉を高分解能 NMR を用いて 0℃ から -20℃ までの温度で測定し、不凍水量をシグナルのピーク面積から求めた。更に、広幅 NMR で -20℃ 以下の温度について定性的な測定をして、不凍水のシグナルは -68℃ まで観測されたが、-70℃ で消失したと報告している。

Kuntz ら⁶¹⁾は種々のタンパク質と核酸水溶液を液体窒素の温度に急冷し、次いでこれらの凍結した溶液を -35℃ に保って NMR (60MHz) スペクトルを測定した。純粋な氷の線幅は 10⁵Hz であるのに対し、それらは 500~1000Hz 程度の比較的狭い線幅である。こうして、これらのタンパク質中には -35℃ でも凍らない水が存在することを見出した。その水和量はタンパク質 1g 当り水 0.3~0.5g であり、核酸の場合はタンパク質の水和量の 3~5 倍であった。彼らはタンパク質の水和に関して表面水和とトラップされた水を考慮したモデルを考えた。

Koenig と Schilinger⁶²⁾はタンパク質に結合している水をより詳しく研究し、Dasykiewicz らの 2 状態モデルをさらに発展させた。彼らはタンパク質水溶液の T₁ の Larmor 振動数依存性を測定し、タンパク質と相互作用をしている水は次の 2 つの状態にあると考えた。

i) 結合水 これらの水分子の回転の相関時間は ~10⁻⁹sec であり、タンパク質表面の極性基との相互作用により運動はある程度束縛されている。この水は T₁ の高振動数領域の分散を示す。

ii) 分子自身の回転が束縛されている水 T₁ の低振動数領域の分散に基づく部分で、タンパク質自身の τ_c に等しく、10⁻⁵~10⁻⁷sec である。これらの水分子は μ sec のオーダーの間、タンパク質に結合している。

Blicharska ら⁶³⁾は卵白水溶液のプロトンのスピン-格子時間を測定

し、水和水の大部分は $\sim 10^{-9}$ secの相関時間を持っていて、タンパク質自身の運動に関してある程度の自由度を持っていると結論している。つまり、タンパク質に近接している水分子は疎水基または極性基などの影響をうけて運動の自由度はある程度失われており、その意味で構造化しているが、決してタンパク質に堅く結びつけられていないことを示している。

HarveyとHoekstra⁶⁴⁾はリゾチームに吸着した水の誘電緩和特性を $0 \sim 0.6 \text{ g H}_2\text{O/g protein}$ の水分量で測定した。誘電率と誘電損失は水の吸着量とともに変化し、どちらも $0.3 \text{ g H}_2\text{O/g Protein}$ のところで折り目を生じる。この吸着量はリゾチーム分子を丁度1分子層の水で覆った割合に対応している。リゾチームに吸着された水は2つの状態で存在していると考えることができる。第2層の分散は -25°C で消失するが、第1層のリゾチームと直接結合している水による分散は -70°C まで存在する。次に、緩和時間は温度とともに増加し、活性化エンタルピーは負であった。これは温度の上昇とともに水素結合が形成され、水の運動が束縛されることを示している。それで局所的な構造化が増し、エントロピーは負になる。これは温度が上昇するにつれて、水分子の熱運動が増して、タンパク質表面で水分子が水素結合をし易い配向を取るためと考えることができる。

以上の結果から、上平³²⁾はタンパク質水溶液中の水は次のような3つの状態からなると結論している。

i) A層 タンパク質に直接接している水分子で、極性基または解離基のまわりで配向している。そのため熱運動は強く束縛されている。タンパク質と一緒に運動するので、 τ_c は $10^{-5} \sim 10^{-7}$ secのオーダーである。B層の水分子との交換は十分長い時間必要である。A層の水は -70°C でも凍らない。

ii) B層 第2層以下の水分子で、A層の水分子の配向のため、ある程度配向している。その熱運動はタンパク質分子の運動と独立であるが、普通の水よりは動きにくく、 τ_c は 10^{-9} secのオーダーである。この層の水は -25°C 附近まで凍らない。

iii) C層 普通の状態の水

さらに、上平は上の結果を図式的に図1-10のように示している。図には、タンパク質の周りに水が一様に束縛されているように描いてあるが、実際にはむしろ極性基の周りに局所的に束縛されていると考えられる。同様のモデルはほかの生体高分子、たとえばDNA⁶⁵⁾や多糖類⁶⁶⁾にも提案されている。このタンパク質の水和モデルは、それ以後種々の高分子の水和を論じる際引用されており、生体高分子のみならず合成高分子の水和の研究にも大きな貢献をしているといえよう。

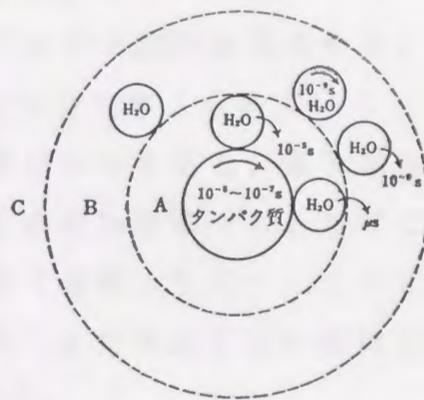


Fig.1-10 タンパク質の水和³²⁾

1. 2. 4 結合水の測定法

結合水の厳密な定義はいまだなされていないが、一般的に自由水は比較的純水に近い性質を示す水であり、結合水は純水より強い分子間相互作用により何らかの束縛状態にある水を総称している。なお、束縛状態にある水でも結晶水とは化学量論的でない点で区別される。従って、無生物界の水和水、吸着水、またミクロには可動性の毛管水や沸石水も広義の結合水と考えてよいだろう。この何らかの束縛状態にある水は、その束縛の程度や相互作用の種類や程度の違いにより、また視点の違いにより、“結合水” “水和水” “構造水” “不凍水”などの異なった呼称が用いられてきた。

“結合水”とは狭義には結合の様式に視点をおいた呼称であり、たとえば水素結合のような分子間力によって水が極性基に結合したような場合をいう。一般には分子運動の速さの相違（束縛の自由度）を時間スケールで考えて扱う場合が多く、結合によって水の分子運動の自由度が失われ、束縛された状態の水を呼んでいる。近年広義には前述したように束縛状態にある水全体の総称として結合水を使っている。

“構造水”は分子間の幾何学的な関係に視点をおいてみた場合の呼称のしかたであり、溶質の周りの水の構造状態をみたものである。溶質の存在によって、純水の氷様 (icelike) 構造の状態が破壊され、再配向して、よりエントロピーの低い structural order な水になると考えられる。この時、水の運動は束縛され氷結しにくくなっている。

“水和水”は電荷間のクーロン力のような分子間力に視点をおいた呼びかたで、イオン性水和水と疎水性水和水とに分けて考えられている。

“不凍水”は水の氷点に視点をおいた呼びかたである。系と相互作用している水は氷結しにくくなっており、この系を冷却すると 0℃ に至っても氷結せず、0℃ よりはるかに低い温度 (通常 -5℃ ~ -15℃ の広い範囲) に至り氷結する。しかし、この時、まだ氷結しない液体状態の水が存在し、これを不凍水と呼んでいる⁵⁶⁾。

表 1-2 に永嶋⁶⁷⁾によってまとめられた結合水の測定法を示す。表 1-2 にはあげられていないが、その他に重量法もある。結合水の測定法には結合水の種々の性質を利用した様々な方法があるが、その測定法によって測定対象となる物理量が違うので、得られる結果にもかなりの相違が生じる。従って、結合水の測定結果について論議するときには、どの測定手段を用いたかが前提となる。個々の詳しい測定法は多くの成書^{68, 69)}にまとめられているので、ここでは省略する。

Table 1-2 結合水の測定方法⁶⁶⁾

方法	利用している結合水の性質
氷点降下	溶媒としての働かないこと
吸着等温線 (蒸気圧)	蒸気圧が低いこと(水分活性)
熱分析	凍結しにくいこと(凍結点)
カロリメトリー	比熱が異なる
膨張	0℃以下に冷却しても凍らない
浸透圧	溶媒として作用しない(水分活性)
拡散	拡散定数の違い
NMR	回転の相関時間の違い(緩和時間 T_1 , T_2 の違い)
誘電率	回転の相関時間の違い(誘電率, ϵ' 自由水=78.5, ϵ' 結合水=2~6)
誘電分散	回転の相関時間の違い(共鳴周波数, f 自由水= 10^{10} cps, f 結合水= $10^7 \sim 10^9$ cps)
電子スピン共鳴	回転の相関時間の違い(常磁性ラジカルをプローブとして)
けい光	粘度(けい光物質をプローブとして, 対象:細胞内の水)
赤外線	振動状態(水素結合)
音速	圧縮率の違い(β 自由水 > β 結合水, 対象: 溶液)
超音波吸収	緩和現象
X線回折	規則性(対象:結晶, 液体の場合は 動径分布関数)
塩化コバルト法	蒸発しにくいこと

1. 3 本研究の概要

本研究は、イオン性高分子の諸物性に及ぼす水分の影響を解明する基礎研究として、固相及び濃厚溶液における水和を検討した。イオン性高分子としては、構造が簡単で対イオンを容易に変化させられるポリアクリル酸を用いた。

第2章では、ポリアクリル酸塩の合成について述べた。ポリアクリル酸は分子量や分子量分布による相違を除くため、何回かに分けて合成したものを均一に混合した。以下の章の実験では全てこれを用いた。対イオンをアルカリ金属Li, Na, K, Rb, Csで交換し、イオン間距離を変化させた。また、対イオンの性質についても若干の考察を行った。

第3章においては、水和における熱力学的取扱いに必要な部分モル体積を求めた。また、水の部分モル体積を検討し、水和状況を論じた。

第4章では、水和の研究における最も古典的で基礎的な方法である収着をとりあげた。測定結果を今まで報告されている収着式に適用し、議論した。含水ポリアクリル酸塩のガラス転移温度を測定し、系がガラス状態とゴム状態の時の収着状況及び収着した水分子の存在状態の違いを検討した。また、対イオンによる収着機構の相違も議論した。

第5, 6章では、イオン性高分子は非常に多くの水を吸収し保持するので、その水の保持量つまり結合水の定量を行った。まず、5章では簡便で迅速な方法として古くから知られている重量法を用いた。次に、6章においては、最近、不凍水(結合水)の定量によく用いられているDSC法で行った。両者の方法から求めた結合水量を低分子イオンにおける水和数と対比し、ポリアクリル酸塩に束縛された水分子の束縛サイトを推測した。

第7章では、結合水の易動性と存在状態をCW及びパルスNMRにより調べた。対イオンによる水分子の束縛状態の相違を明らかにするとともに、第4章において測定した収着した水分子の易動性及び濃厚溶液における水和状態についても考察した。

最後に結論を付した。

文献

1. A. Eisenberg, J. Polym. Sci., Polym. Symp., **45**, 99 (1974).
2. 筒井, “アイオネンポリマーと高分子間コンプレックスに関する研究” 九州大学博士論文
3. E. Tsuchida and K. Abe, Adv. Polym. Sci., **45**, 1 (1982).
4. L. Holliday, “Ionic Polymers”, Applied Science Pub. LTD London (1975).
5. A. Rembaum and E. Selegny eds, “Polyelectrolytes and their Applications”, D. Reidel Publishing Company, Netherland (1975).
6. A. Eisenberg and M. King, “Ion-Containing Polymers”, Academic Press Inc. New York (1977).
7. A. D. Wilson and H. J. Prosser eds., “Developments in Ionic Polymers-1”, Applied Sci. Pub. LTD, New York (1983).
8. A. D. Wilson and H. J. Prosser eds., “Developments in Ionic Polymers-2”, Elsevier Applied Sci. Pub. LTD, London (1986).
9. S. A. Rice and Nagasawa, “Polyelectrolyte Solutions”, Academic Press, New York (1961).
10. F. Oosawa, “Polyelectrolytes”, Dekker, New York (1971).
11. H. Matsuura and A. Eisenberg, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **14**, 1201 (1976).
12. R. Longworth, in “Ionic Polymers(L. Holliday. Ed.)Chap.2”, Applied Sci. Pub., London (1973).
13. S. Bonotto and E. F. Bonner, Macromolecules, **1**, 514 (1968).
14. A. Eisenberg and M. Navratil, J. Polym. Sci., Polym. Letters, **10**, 537 (1972).
15. F. C. Wilson, R. Longworth and D. J. Vaughan, Polym. Preprints, **9**, 505 (1968).
16. H. W. J. Macknight and T. R. Earnest Jr, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., **16**, 41 (1981).

17. 上平恒, 化学 36 (4), 257 (1981).
18. O. Ya. サモイロフ著 (上平恒訳) “イオンの水和”, 地人書館, (1967).
19. D. Eisenberg and W. Kauzmann, “The Structure and Properties of Water”, The Clarendon Press, Oxford (1969).
20. F. J. Millers, Chem. Rev., 71, 147 (1971).
21. 中垣正幸編, “水の構造と物性”, 化学の領域 106号 (1974).
22. 日本化学会編, “化学総説 No.11 イオンと触媒”, 学会出版センター (1976).
23. 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹著, “液体の構造と性質”, 岩波書店, (1976).
24. 鈴木啓三著, “水および水溶液”, 共立出版, (1980) p.162
25. ガーネイ著 (菊池真一監修), “イオン溶液論”, 産業図書, (1977).
26. J. N. マレル, E. A. バーチャ著 (中西浩一郎他訳), “液体と溶液”, ワイリー・ジャパン, (1984).
27. 大瀧仁志著, “溶液化学”, 裳華房, (1985).
28. O. Ya. Samoïlov, Discuss. Faraday Soc., 24, 141 (1957).
29. O. Ya. Samoïlov, “Water in Biological Systems Volume 1 (Edit by L. P. Kayushin)”, consultants Bureau, New York (1969) p.20
30. H. S. Frank and W.-Y. Wen, Discuss. Faraday Soc., 24, 133 (1957).
31. 上平恒, 蛋白・核酸・酵素 21 (7), 575 (1976).
32. 上平恒, 表面 13 (5), 297 (1975).
33. H. S. Frank and M. W. Evans, J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
34. W. Kauzmann, Adv. Protein Chem., 14, 1 (1959).
35. G. Nemethy and H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 36, 3401 (1962).
36. B. E. Conway et al., Phil. Trans. Roy. Soc. London, ser. A

- 256 , 389 (1964).
37. 伊勢, 高分子化学 27 (300), 193 (1970).
 38. 大久保, 伊勢, 化学の領域 106号 (増刊), 135 (1974).
 39. N. Ise, Adv. Polym. Sci., 7, 536 (1971).
 40. C. Tondre and R. Zana, J. Phys. Chem., 76, 3451 (1972).
 41. N. Ise and T. Okubo, J. Phys. Chem., 71, 1886 (1967).
 42. N. Ise and T. Okubo, J. Phys. Chem., 72, 1361 (1968).
 43. N. Ise and K. Asai, J. Phys. Chem., 72, 1366 (1968).
 44. L. P. Kayushin ed., "Water in Biological Systems Vol.1"
(Translated from Russian), Consultants Bureau, New York
(1969).
 45. I. D. Kuntz and W. Kauzmann, Adv. Protein Chem., 28, 239
(1974).
 46. R. Cooke and I. D. Kuntz, Ann. Rev. Biophys. Bioeng., 3,
95 (1974).
 47. I. C. Watt and R. L. D'Arcy, J. Polym. Sci., Symposium
No.55, 155 (1976).
 48. B. Pullman and K. Yagi, "Water and Metal Cations in
Biological Systems", Japan Scientific Societies Press,
Tokyo (1980).
 49. B. E. Conway, "Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics"
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1981).
 50. S. P. Powland ed., "Water in Polymers(ACS Symposium Seireis
127)", American Chemical Society (1980).
 51. 今井, 大井, 岸本, 永沢, 右衛門左 共編 "生体高分子とイオン
(化学増刊37)" 化学同人, 京都 (1968).
 52. 野口肇, 化学と生物 9 (9), 558 (1972).
 53. 野口肇, 蛋白・核酸・酵素 21 (7), 565 (1976).
 54. 伊勢典夫, 蛋白・核酸・酵素 21 (7), 583 (1976).
 55. 鈴木啓三, 蛋白・核酸・酵素 21 (7), 591 (1976).

56. 片山誠二, 化学の領域, **37**, (2), 100 (1982).
57. G. M. Mrevlishvili and P. L. Privalov, "Water in Biological System" L. P. Kayushin ed., (Translated from Russian), Consultants Bureau, A Division of Plenum Publishing Corporation, New York., (1969) p.63
58. J. R. Zimmerman and W. E. Brittin, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1328 (1957).
59. O. K. Daszkiewicz, J. W. Hennel, B. Lubas and T. W. Szczepkowski, *Nature*, 200, 1006 (1963).
60. M. V. Sussman and L. Chin, *Science*, **151**, 324 (1966).
61. I. D. Kuntz, T. S. Brassfield, G. D. Law and G. V. Purcell, *Science*, **163**, 1329 (1969).
62. S. H. Koenig and W. E. Schillinger, *J. Biol. Chem.*, **244**, 3283 (1969).
63. B. Blichavska, Z. Florkowski, J. W. Hennel, G. Held and F. Noack, *Biochim. Biophys. Acta.*, **207**, 381 (1970).
64. S. Harvey and P. Hoekstra, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2978 (1972).
65. B. Lubas and T. Wilezok, *Biopolymers*, **10**, 1267 (1971).
66. D. Woesner and B. S. Snowden, Jr., *J. Coll. Int. Sci.*, **34**, 290 (1970).
67. 永嶋伸也, ぶんせき (6), 344 (1979).
68. 高分子学会高分子と吸湿委員会編, "材料と水分ハンドブック-吸湿・防湿・調湿・乾燥", 共立出版 (1968)
69. 高分子学会編 "高分子と水分", 幸書房 (1972)

第2章 ポリアクリル酸塩の合成

2.1 ポリアクリル酸の合成

2.1.1 原料の精製

アクリル酸（和光純薬製，特級）は，重合禁止剤の銅粉末及びヒドロキノン少量を加えて減圧蒸留した。開始剤の過酸化ベンゾイル（BPO）（和光純薬製，特級）は，クロロホルムに溶かしメタノールで再沈澱した。溶媒トルエン（和光純薬製，一級）は，金属ナトリウムを加えて還流後蒸留した。

2.1.2 ポリアクリル酸の合成

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BPOを加え，90℃でラジカル重合により合成した。PAAは何回かに分けて合成し，分子量の大体同じものを選んで混合して試料とした。

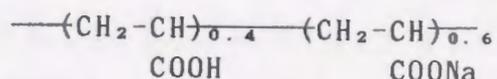
2.1.3 ポリアクリル酸の分子量の測定

合成したPAAの粘度をジオキサン溶液中30℃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¹⁾を用いて計算し，116,000であった。以下の章の実験には全てこのPAAを使用した。ジオキサン（和光純薬製，特級）は金属ナトリウムを加えて還流し，蒸留して用いた。

2.2 ポリアクリル酸塩の調製

PAAは減圧下で恒量になるまで乾燥し，1Nの水溶液とし，ファクターを水酸化ナトリウム水溶液で決定した。水酸化アルカリは水酸化リチウム，水酸化ナトリウム，水酸化カリウム（以上和光純薬製，特級），水酸化ルビジウム，水酸化セシウム（以上キシダ化学製，特級）の市販品をそのまま用いた。

1 N の P A A 水溶液に計算量の 1 N 水酸化アルカリ水溶液を加え，中和度の異なる（6, 9, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 100 の 9 種）P A A 1 価アルカリ金属塩水溶液を得た。この水溶液を乾燥し，実験の目的に応じた水分 % の試料を調製した。これらの高分子を以後その対イオン種により L i P A , N a P A , K P A , R b P A , C s P A と略称する。また中和度は数字を付して，N a P A 6 0 のように表わす。部分中和物のくり返し単位の分子量は，例えば N a P A 6 0 の時には



として計算した。各塩のそれぞれの中和物のくり返し単位の分子量を表 2-1 に示す。高分子の絶乾重量は 1 N P A A のファクターと分子量から計算した。

Table 2-1 Repeat unit molecular weights of PAA salts with different degrees of neutralization.

neutralization %	LiPA	NaPA	KPA	RbPA	CsPA
6	72.419	73.382	74.348	77.131	79.977
9	72.597	74.041	75.491	79.664	83.934
15	72.953	75.361	77.777	84.732	91.848
30	73.843	78.658	83.490	97.401	111.632
45	74.732	81.955	89.204	110.07	131.417
60	75.623	85.252	94.917	122.739	151.201
75	76.513	88.550	100.631	135.408	170.986
90	77.403	91.847	106.344	148.077	190.770
100	77.996	94.045	110.153	156.523	203.96

2.3 対イオンの性質

ポリアクリル酸にLi, Na, K, Rb, Csの5つのアルカリ金属イオンを対イオンとして導入した。ここで、対イオンの性質についてまとめておく。表2-2に原子の基底状態における電子配置を示す。K, Rb, Csと原子半径が大きくなると、d軌道にあきができる。また、RbとCsはd軌道電子を持っている。

表2-3にイオン半径とイオン化ポテンシャルを示す。イオン半径から各イオンの表面電荷密度を計算し、Liを1とすると、 $Li(1) > Na(0.4) > K(0.2) > Rb(0.16) > Cs(0.13)$ となり、CsはLiの約8分の1になる。イオン化ポテンシャルから、イオン半径が大きいほどイオンになり易い、すなわち、解離しやすいことがわかる。さらに、解離の状況を詳しく知るために、酢酸の解離度を表2-4に示す。表中の Λ はモル伝導率、 Λ_0 は無限希釈度におけるモル伝導率である。第3章で議論するように、高分子電解質になると対イオン束縛などが起こり、低分子より解離度は小さいと考えられる。

Table 2-2 原子の基底状態における電子配置²⁾

周期	原子番号	原子	K		L		M			N				O				P			
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	
1	1	H	1																		
2	3	Li	2	1																	
3	11	Na	2	2	6	1															
4a	19	K	2	2	6	2	6	—	1												
5a	37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1								
6a	55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	1				

Table 2-3 Properties of counter ions for PAA salts.

ion	Pauling ionic radii (Å)	Electro-negativity (Pauling)	Ionization Potential (kJ/mol)
Li	0.60	1.0	520.1
Na	0.95	0.9	495.8
K	1.33	0.8	418.8
Rb	1.48	0.8	403.0
Cs	1.69	0.7	375.7

表 2-4 Ostwald の希釈律の検討^{a)} (酢酸, 25°C, $\Lambda_0=387.9$)⁴⁾

c mol·dm ⁻³	Λ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	解離度 % [100 α = 100(Λ/Λ_0)]	$K \times 10^5$ mol·dm ⁻³
1.011	1.443	0.372	1.405
0.2529	3.221	0.838	1.759
0.06323	6.561	1.694	1.841
0.03162	9.260	2.389	1.846
0.01581	13.03	3.360	1.846
0.003952	25.60	6.605	1.843
0.001976	35.67	9.20	1.841
0.000988	49.50	12.77	1.844
0.000494	68.22	17.60	1.853

a) D. A. MacInnes, T. Shedlovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1429 (1932).

2.4 本章のまとめ

分子量や分子量分布の影響を除くため、本研究の試料であるポリアクリル酸をまとめて合成した。対イオンをアルカリ金属で交換し、イオン間隔を変化させた。

文献

1. S. Newman, W. R. Krigbaum, C. Laugier, and P. J. Flory,
J. Polym. Sci., 14, 451 (1954).
2. 山口一郎, “物理化学 I” 朝倉 (1987).
3. 日本化学会編 “実験化学ガイドブック”, 丸善, 東京 (1984).
4. W. J. M. Moore (藤代亮一訳) “物理化学(上)(第4版)”, p.436
東京化学同人 (1977).

第3章 ポリアクリル酸塩の濃厚溶液における部分モル体積

3.1 緒言

低分子電解質希薄水溶液のイオンの部分モル体積は、溶液中で生じるイオン-イオン，イオン-溶媒，溶媒-溶媒相互作用を説明する有効な手段である。特にイオン-イオン相互作用を考慮する必要のない無限希釈下における電解質の部分モル体積は、イオン-溶媒間の相互作用を研究する上で大切である。また、電解質溶液の部分モル体積の濃度依存性は、イオン-イオン相互作用を研究するために用いられている。水溶液中には正負両イオンが対になって存在しているので、求められる部分モル体積は両者の和である。これを各イオンの部分モル体積に分けるのにいろいろ便宜的な手段が用いられている。Fajansら¹⁾は Cl^- と NH_4^+ の両イオンの体積を等しいと仮定した。また、部分モル体積はそれぞれのイオンの成分の和に等しいという加成性が成立することが見出されている。この仮定と加成性を用いて求めた各イオンのモル体積が、表3-1のようにまとめられている。 Li^+ 、 Na^+ 、 F^- などの小さいイオンのモル体積は負になり、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ とイオンが大きくなるにつれて、正の値になっている。イオンのモル体積が負の値をとるのは、水分子のいくつかがいオンとかなり強固に結合したため、元来比較的すき間の多い水構造が壊れ、イオンの周りでかなり密に充填した構造をとるので溶液全体の体積が減少したものと解釈されている²⁾。負の値を示すイオンは水分子と強い相互作用を持つと考えられている。このイオンのモル体積が負の値

Table 3-1

ϕ_v VALUES FOR INDIVIDUAL IONS IN AQUEOUS SOLUTION AT 25° IN Cc./EQUIVALENT¹⁾

H^+	0.2	F^-	-1.8
Li^+	-0.9	Cl^-	18.0
Na^+	-1.7	Br^-	25.1
K^+	8.4	I^-	36.7
Rb^+	13.7	OH^-	-4.8
Cs^+	21.1	NO_3^-	29.4
NH_4^+	18.0	ClO_3^-	35.1
OH_3^+	18.3	BrO_3^-	36.4
Ag^+	-1.2	IO_3^-	25.1
Tl^+	9.4	ClO_4^-	44.5
$\frac{1}{2}\text{Be}^{++}$	-7	MnO_4^-	ca. 42
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{++}$	-10.7	HSO_4^-	26.5
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{++}$	-9.5	HCO_3^-	22.3
$\frac{1}{2}\text{Sr}^{++}$	-9.2	CNS^-	40.6
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{++}$	-6.6	HCOO^-	26.3
$\frac{1}{2}\text{Mn}^{++}$	-7	CH_3COO^-	40.5
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{++}$	-9	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{--}$	-1.4
$\frac{1}{2}\text{Co}^{++}$	-9	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{--}$	7.7
$\frac{1}{2}\text{Cu}^{++}$	-13.3	$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	ca. 17
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{++}$	-13	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{--}$	ca. 8
$\frac{1}{2}\text{Cd}^{++}$	-6.6	$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{--}$	9.1
$\frac{1}{2}\text{Hg}^{++}$	-10	$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$	36.7
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{++}$	-14		
$\frac{1}{4}\text{Al}^{+++}$	-14.3		
$\frac{1}{4}\text{Fe}^{+++}$	-10		

であるということは、第1章で述べたSamoilovの正の水和に対応するものである。また、Millerら³⁾も別の仮定を用いてイオンの部分モル体積を算出し、値はやや異なるがFajansと同様な結果を報告している。

高分子電解質溶液においても同様の研究⁴⁻¹⁸⁾が行われているが、第1章にも述べたようにその数は少なく、研究者により報告された値は異なっている。高分子電解質の場合には、一般的に部分モル体積はそれぞれのイオンの成分の和に等しいという加成性が成立しないことが、TondreとZana¹⁴⁾によって指摘されている。彼らは高分子電解質の特異性は高分子鎖への対イオンのサイトの結合の結果であり、この結合にさいし脱水現象をともなうため部分モル体積の加成性が成立しないとしている。高分子電解質では高分子鎖上にならんだ多数の電荷のため強い静電場が形成されている。そして静電場により対イオンが束縛され、低分子電解質と異なった性質を示す^{11, 19)}。この対イオン固定現象を静電的結合とサイトの結合の2つに分けて考え、ポリイオンと対イオンの部分モル体積を検討している。

ポリアクリル酸及びその1価アルカリ金属塩の希薄水溶液の部分モル体積は、伊勢と大久保⁷⁾、TondreとZana¹⁴⁾、及びその他の研究者^{4, 5)}によって報告されている。その値は対イオン束縛の評価の仕方によりかなり異なる。しかも、これら高分子電解質の部分モル体積の研究は、ほとんど希薄水溶液においてなされている。高分子電解質濃厚溶液では実験上の困難さ、また種々の相互作用が混在し部分モル体積の評価が困難になるため、ほとんど研究が行われていない。しかし、高分子電解質の濃厚溶液及び固相での水和を研究するための熱力学的取り扱いには、部分モル体積の測定が必要である。また、部分モル体積自身、水和の直接的評価に有益であると考えられる。濃厚系での部分モル体積を希薄溶液からのそれと比較することも興味がある。

3. 2 測定方法

第2章で合成したPAA塩の水分含量を変化させ、密度を測定した。

約 25 cm³のハーバード型比重瓶を用いて、25℃で行った。媒質には高分子及び水と溶け合わず、揮発性の低いp-キシレンを用いた。p-キシレン（和光純薬製、特級）は金属ナトリウムで乾燥した後、減圧蒸留により精製した。

3.3 水の部分モル体積

密度の測定結果を水分含量の変化に対して図3-1に示す。水分含量は、対イオンの違いを明確にするため、高分子のくり返し単位当りの水モルで表している。いずれの塩においても、密度は水分含量の増加に伴って小さくなり、中和度の増加に伴って大きくなっている。

測定した密度から水の部分モル体積を(3-1)式で表される溶液の平均モル体積 V_m を用いて求めた。

$$V_m = V / (n_1 + n_2) \quad (3-1)$$

ここで、 V は全体積、 n_1 及び n_2 は水と高分子のモル数である。

(3-1)式を部分モル体積の定義 $V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$

に代入して整理すると、

$$V_m = x_2 (dV_m / dx_2) + V_1 \quad (3-2)$$

になる。ここで、 x_2 は高分子のモル分率である。

水及び高分子の部分モル体積(V_1 及び V_2)は、 V_m を x_2 に対してプロットし、その接線の切片から求められる。こうして求めた V_1 を図3-2に示す。水と高分子のくり返し単位当りの分子量が大きく異なるため、プロットは x_2 の小さな値に限られ、 $x_2=1$ への外挿はわずかな実験誤差によって大きな影響をうけるので、ここでは V_2 の値は求めず、その代わりにみかけの部分モル体積(ϕ_2)を求め、議論に用いることにした。高い水分含量では、 ϕ_2 は V_2 とほとんど同じとみてさしつかえない。

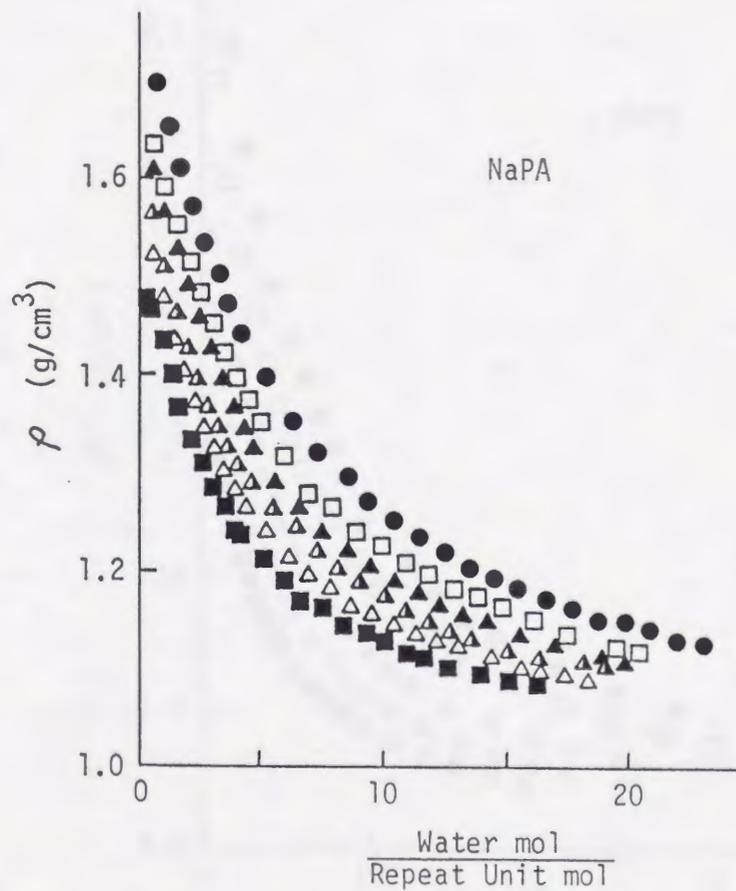
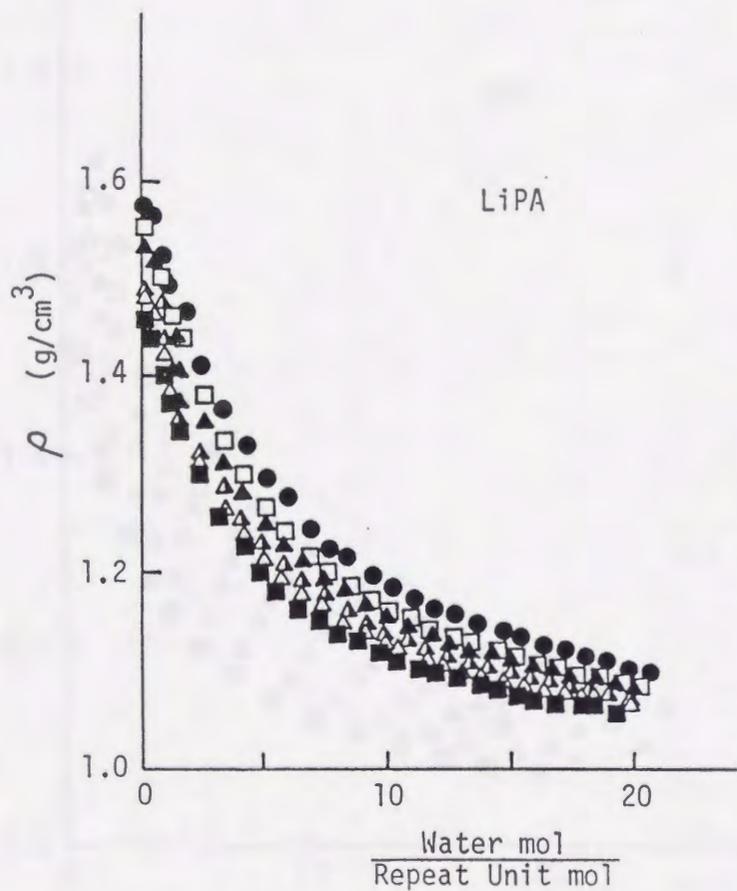


Fig. 3-1a Densities of aqueous solutions of PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C : 0○, 15■, 30△, 45▲, 60▲, 75□, 100%●.

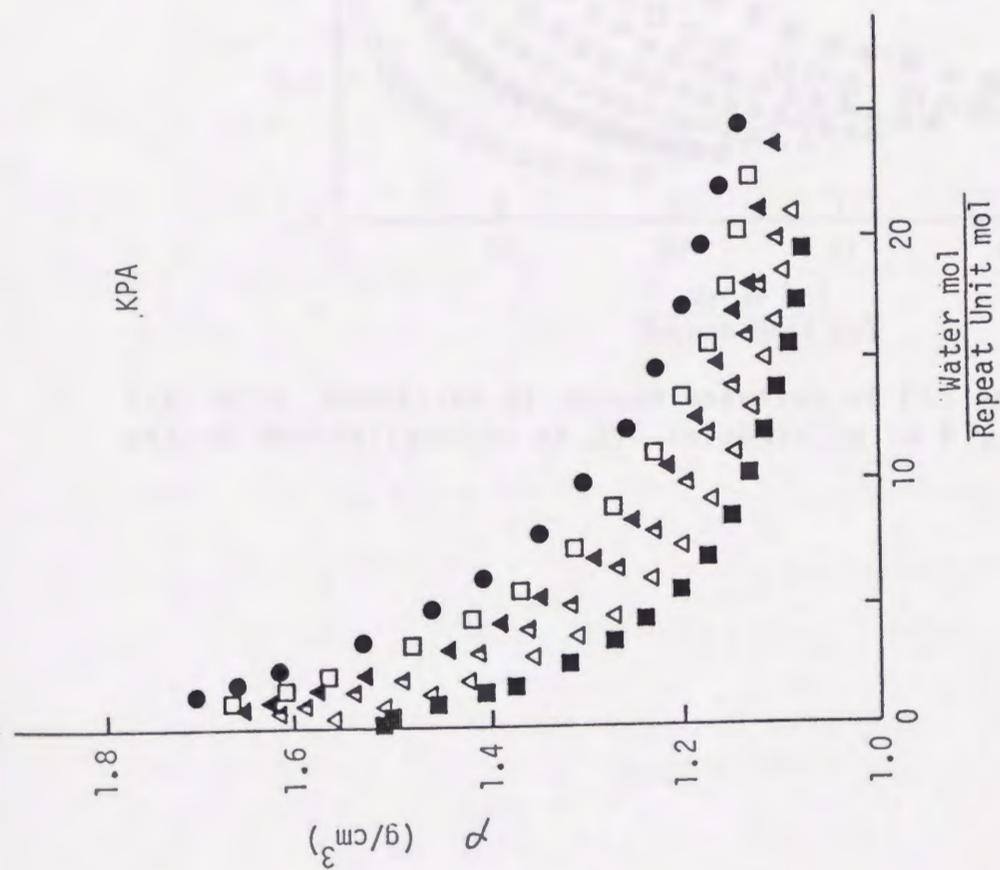
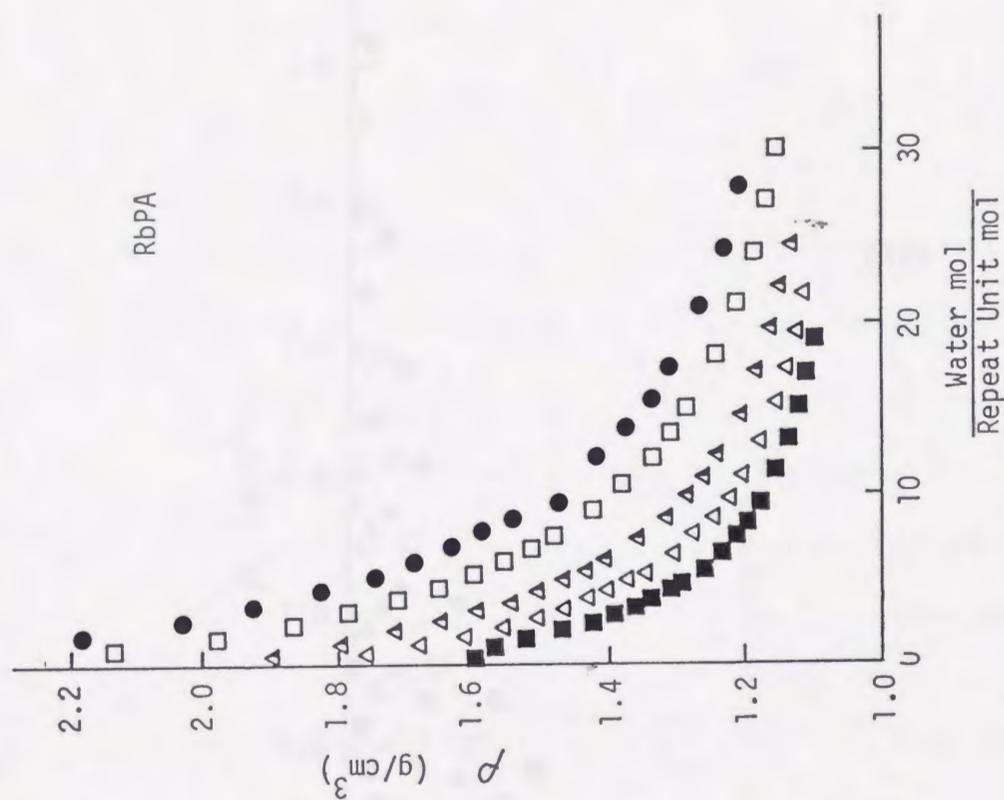


Fig. 3-1b Densities of aqueous solutions of PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C (symbols as in Fig. 3-1a).

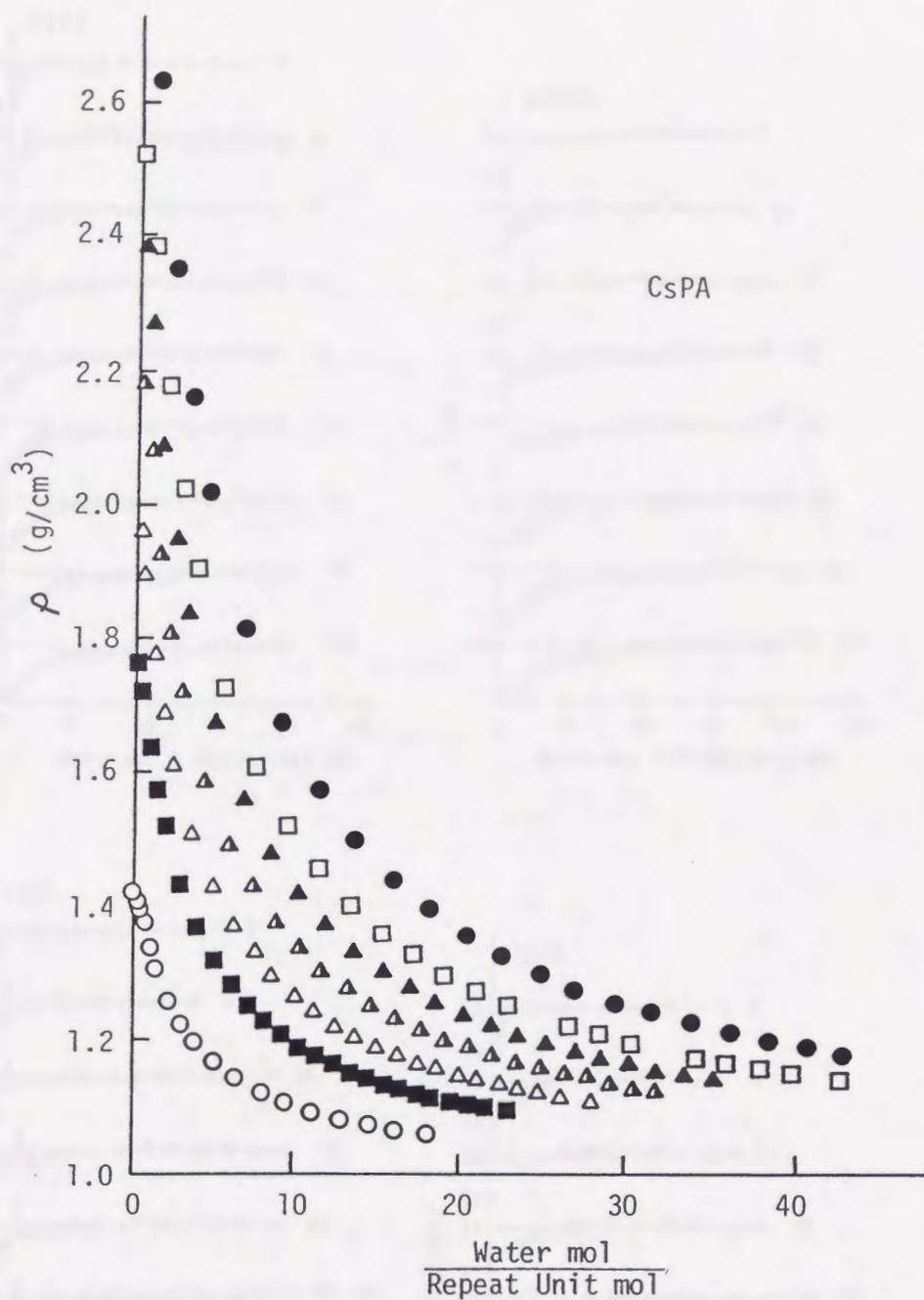


Fig. 3-1c Densities of aqueous solution of PAA salts with different of neutralization at 25°C (symbols as in Fig. 3-1a).

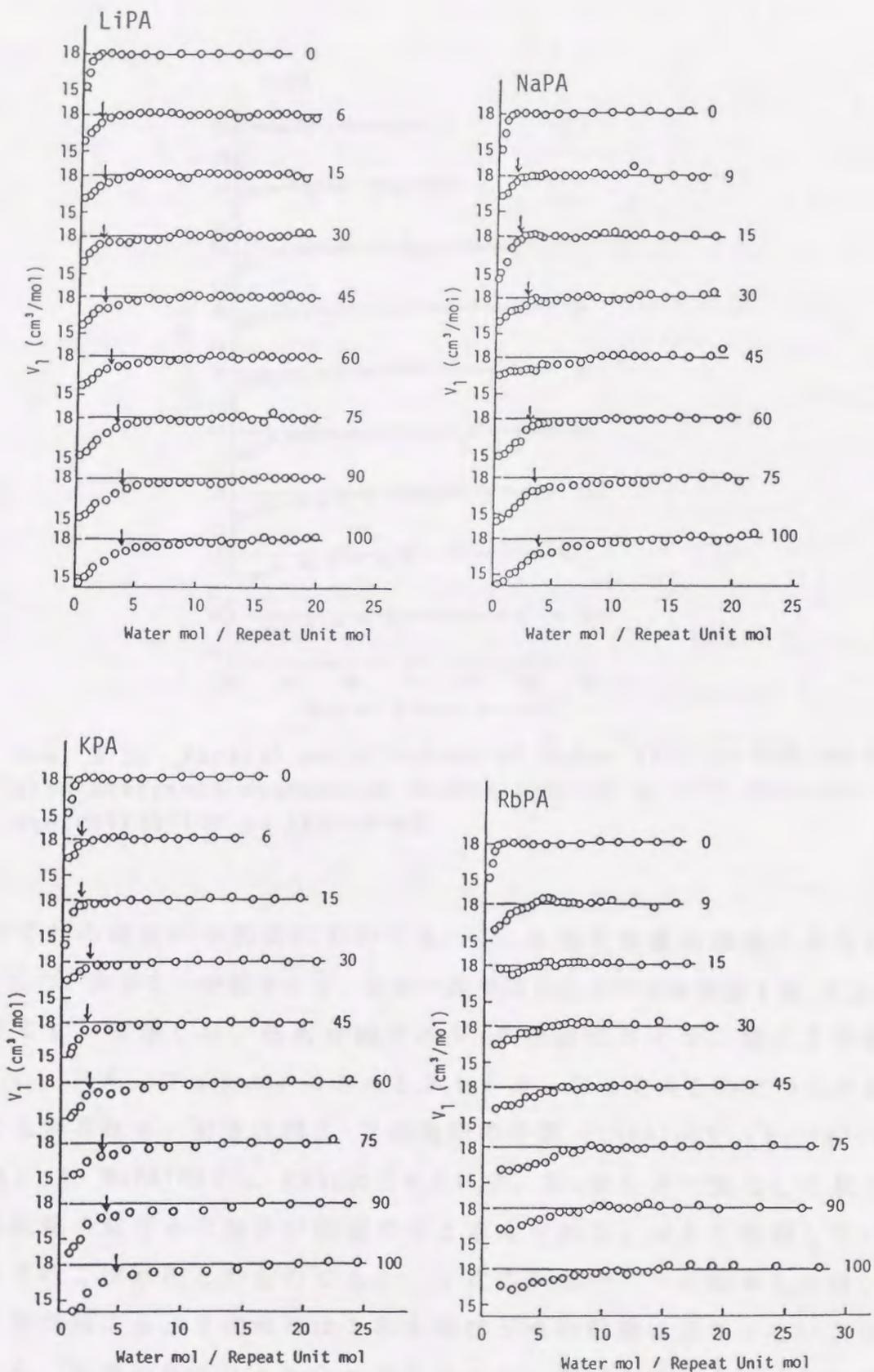


Fig. 3-2a Partial molar volume of water (V_1) in PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C. Percent neutralization as indicated.

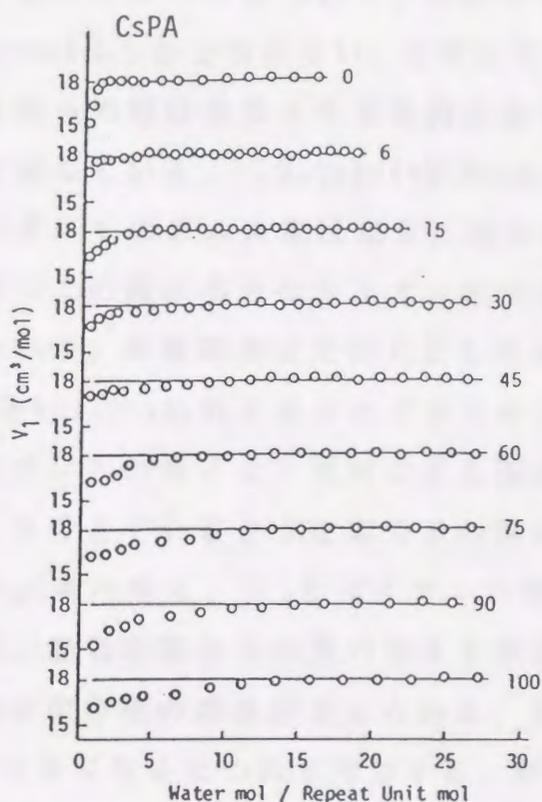


Fig. 3-2b Partial molar volume of water (V_1) in PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C. Percent neutralization as indicated.

いずれの塩及び中和度においても、 V_1 は水分含量の増加とともに大きくなり、やがて一定値をとる。その一定値は自由水のモル体積 18.02 cm^3 (25°C) に等しい。低水分域での V_1 の挙動は対イオン種により異なり、LiPA, NaPA, KPAとRbPA, CsPAとの2つのグループに大別される。前者は図3-2の矢印の位置 {LiPA100で $(\text{H}_2\text{O mol} / \text{くりし単位mol}) = 4$, NaPA100で4, KPA100で4.5} で、 V_1 が大きく変化しており、水和状態の異なる水分子が出現すると考えられる。大きく収縮している水分子は1次水和したものであり、1次の水和サイトが飽和した後、2次水和が起こる。2次水和は1次水和ほど水の収縮は大きくないことがわかる。後者のRbPAとCsPAのグループは1次と2次水和の境がはっきりしてない。

十分低い水分含量で、 V_1 の値を比較することは興味がある。LiPA, NaPA, KPAのグループについて、それらの値は水和水の収縮のため $18.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$ よりかなり小さい。反対にRbPAとCsPAグループについて、それらの値は前者より比較的大きく、水和水による体積収縮が小さいことを示している。 $(\text{H}_2\text{O mol}/\text{くり返し単位 mol})=1$ における V_1 値(もちろんそこではすべてのPAA塩は完全に固体状態である)を、表3-2に示す。一般にこの値は小さな対イオン半径を持つLiPAが一番小さいと予測されるが、実験結果は予測に反してKPAに水和水した水分子の V_1 が一番小さい。 V_1 は対イオンとポリイオンサイトによる水の静電収縮及びポリイオンへの対イオン束縛による脱水和によって決定されると考えられる。今考えているような高分子の濃い濃度ではイオンペアは解離してない。それゆえ、 V_1 と対イオンの間に見出される関係を理解するためには、静電収縮以外の他の効果を考えなければならない。この効果としては自由体積の効果が考えられる。PAA塩の自由体積は、対イオン半径が大きくなるにつれて増加する。静電収縮が減少すると V_1 は大きくなるが、自由体積が増加すると、水分子はその空隙に入り込むので V_1 は小さくなる。KPAの V_1 の最小値はこの2つの相反する効果のバランスであると考えられる。

水和水に関係している全水分子数は、図3-2において V_1 が一定値($18.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$)になる水分含量から推測できる。その数は大体において対イオン半径が大きくなるにつれて、多くなっている。一般に

Table 3-2
Partial Molar Volume of Water in PAA Salts in the Solid State¹⁰⁾

Neutralization (%)	LiPA	NaPA	KPA	RbPA	CsPA
0	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9
6	16.7	16.7*	17.0	---	17.3
15	16.5	16.0	16.4	17.0	16.7
30	16.6	16.8	16.7	16.3	16.7
45	16.2	16.8	15.8	16.2	16.8
60	16.0	14.9	15.3	---	16.0
75	15.4	14.7	15.2	15.6	16.2
90	15.2	---	14.4	15.8	15.5
100	14.9	14.5	14.2	16.0	16.1

*The value is for a sample 9% neutralized.

低分子イオンの希薄水溶液において、イオン半径が小さいほど、その高い電荷密度のため、水和数は多いと考えられている。高分子濃厚溶液における上記の逆の現象は興味深い。TondreとZana¹⁴⁾は希薄溶液におけるポリアクリル酸塩のみかけの部分モル体積の測定から対イオン束縛の量を算出し、表3-3に示す結果を与えている。この表より、希薄溶液でさえかなりの対イオン束縛があり、対イオン半径が大きくなるほど、対イオン束縛は少なくなることがわかる。本研究の V_1 が一定値になる濃度では表3-3の値よりも束縛量は多いと考えられる。対イオン半径が大きいほど、系の中にはフリーの対イオンやカルボキシルイオンが沢山存在し、測定される水和数は多くなる。これらの観点から、希薄溶液についての一般的概念は、濃厚溶液系に適用されないと考えられる。

Table 3-3 Lower Bound for the Fraction of Bound Counterions¹⁴⁾

Salt	Polyion	
	PAA	MA-MVE
Li	0.21	0.24
Na	0.22	0.21
K	0.22	0.25
Rb	0.15	0.16
Cs	0.11	0.08

LiPA, NaPA, KPAの1次水和数も、

対イオン半径が大きくなるにつれて多くなる傾向にある。このような超濃厚溶液及び固相では、カルボキシレートイオンペアは周りの比較的低い誘電率のため、ほとんど解離していないと考えてよい。それゆえ、この傾向はポリイオンへの対イオン束縛では説明できない。従って、1次水和は非解離のカルボン酸塩の金属原子で生じ、束縛される水分子の数は金属原子上の有効な水和サイトによって決定されると考えられる。

3.4 高分子のみかけの部分モル体積

測定した密度から高分子のみかけの部分モル体積(ϕ_2)を(3-3)式により求めた。ここで高分子の分子量はくり返し単位当りの分子量を使用した。

$$\phi_2 = \frac{M_2}{d_0} - \frac{M_2(d - d_0)}{d_0 C_2} \quad (3-3)$$

d : 高分子水溶液の密度

d_0 : 水の密度 (0.99705g/cm³)

M_2 : 高分子のくり返し単位当りの分子量
(部分中和物は平均分子量)

C_2 : 高分子の濃度 (g/cm³)

計算した ϕ_2 の値を水分含量に対して図3-3に示す。いずれの塩においても、 ϕ_2 の値は水分含量の増加とともに減少している。中和度の増加に伴い、この減少量は大きくなっている。これはポリ塩の解離の増加に基づいている。さらに水分含量が増加すると、イオンの水和が飽和し、 ϕ_2 は一定値に到達する。この一定値を各塩の100%中和物について表3-4に示す。また水分含量が減少するにつれて、ポリイオンは対イオンを束縛し、電縮水和水を解放するため、 ϕ_2 値は増加する。 ϕ_2 の挙動は対イオン種によって異なっている。図3-3からわかるように、LiPAにおいて、100%中和物(LiPA100)の ϕ_2 は部分中和物より小さい。一方、CsPAにおいて、CsPA100の ϕ_2 は部分中和物より大きい。他の塩は両者の中間的挙動を示し、各中和度の ϕ_2 はある点で交差している。そのような挙動は種々の効果、例えば、対イオンの大きさ、静電収縮の程度、ポリイオンの対イオン束縛による水和水の解放などの結果である。 ϕ_2 は対イオンの体積が増加するにつれて大きくなり、静電収縮が強くなるにつれて、また、イオンペアーの解離の増大に伴う水和の増加につれて小さくなる。

表3-4には、比重瓶法によって希薄溶液からTondre¹⁴⁾と伊勢⁷⁾らが求めた ϕ_2 値を一緒に示している。本研究においてかなり濃い溶液から求めた ϕ_2 と希薄溶液からのそれは大体一致しているが、全体的に希薄溶液からの値の方が小さい。それは解離の相違によるものと考えられる。

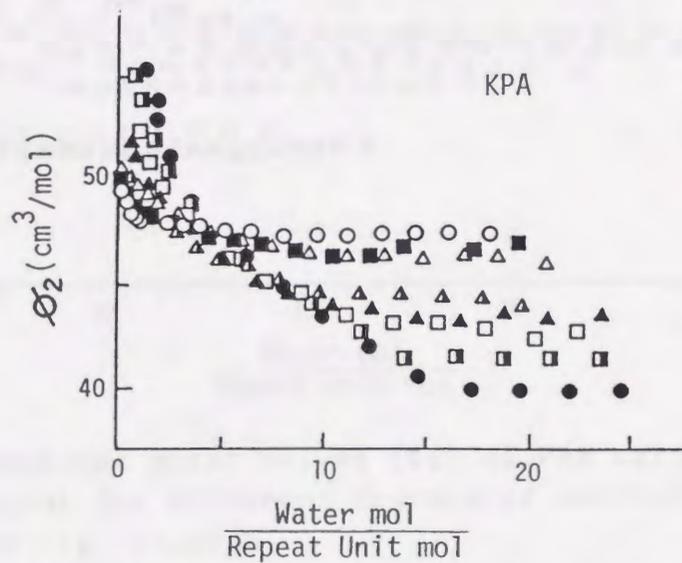
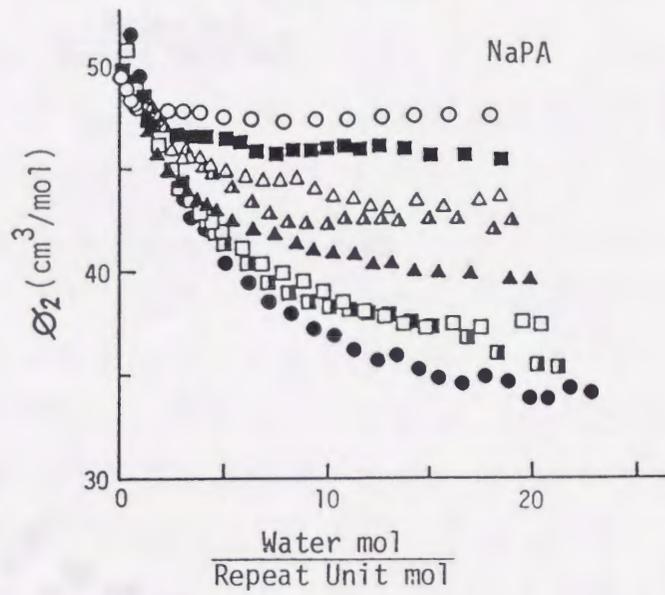
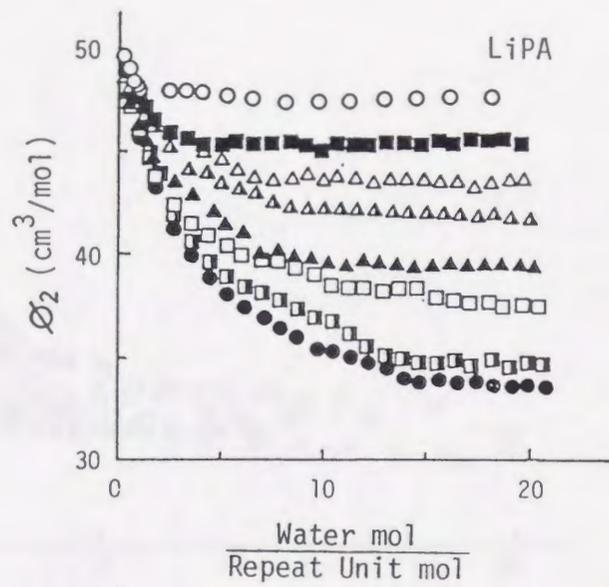


Fig. 3-3a Apparent molar volume (ϕ_2) of PAA salts at 25°C vs. water content for different degrees of neutralization : 0○, 15■, 30△, 45▲, 60▲, 75□, 90■, 100%●.

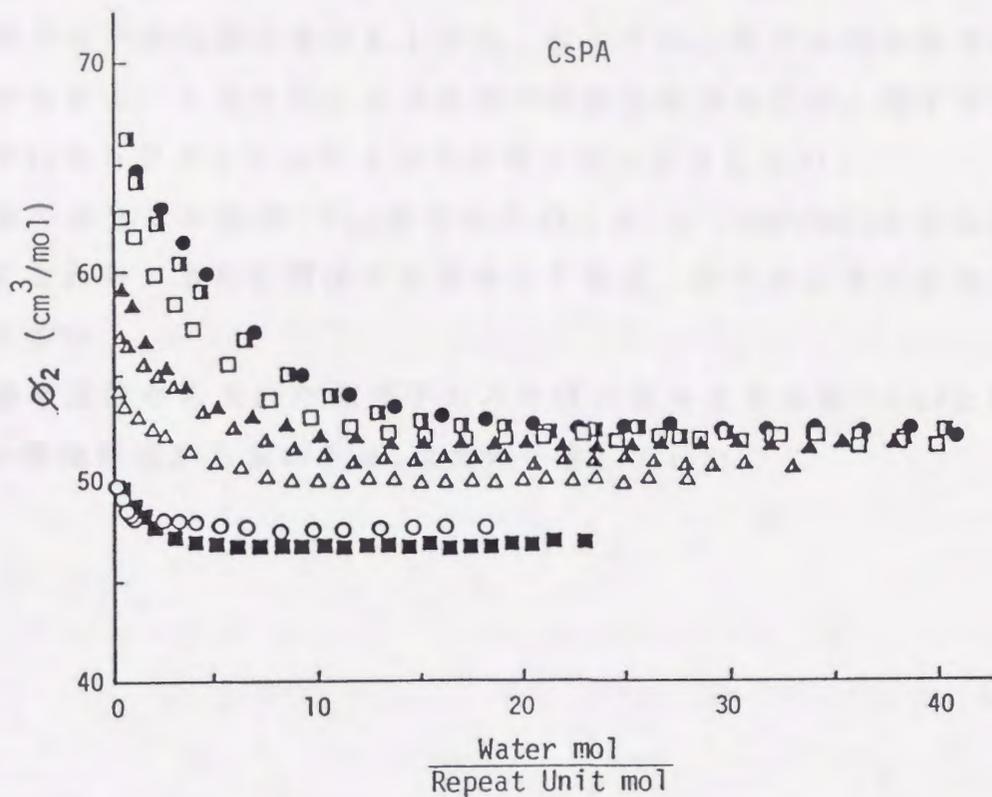
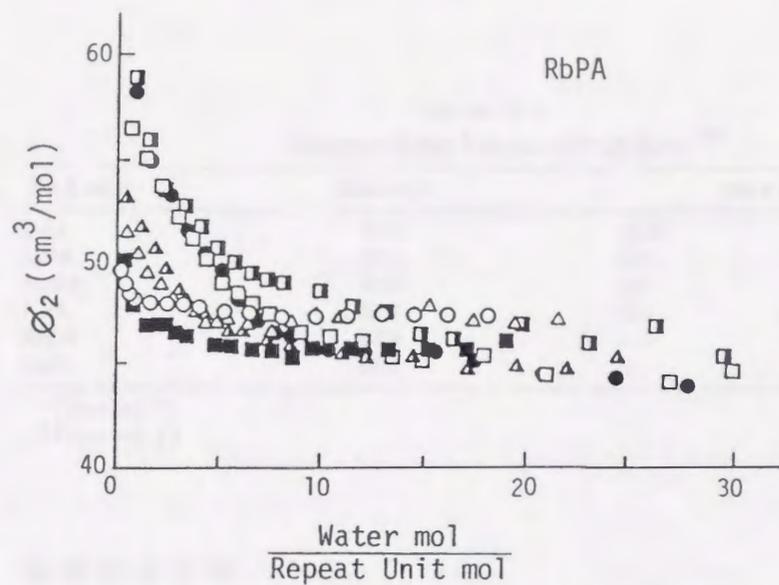


Fig. 3-3b Apparent molar volume (ϕ_2) of PAA salts at 25°C vs. water content for different degrees of neutralization (symbols as in Fig. 3-2a).

Table 3-4
Apparent Molar Volumes of PAA Salts¹⁸⁾

PAA salts	This work		other results
PAA	47.6	47.8 ^a	46.7 ^b
LiPA	33.6	33 ^a	28.1 ^b
NaPA	33.8	33 ^a	28.8 ^b
KPA	39.9	43 ^a	38.2 ^b
RbPA	43.0	---	41.4 ^b
CsPA	52.3	---	47.6 ^b

^a From ref. 7

^b From ref. 14

3.5 本章のまとめ

ポリアクリル酸アルカリ金属塩の濃厚溶液及び固相における密度測定から、以下のことがわかった。

(1) 対イオン半径が小さいLiPA, NaPA, KPAは水分子の静電収縮が大きく、1次水和と2次水和の明確な境があるが、対イオン半径が大きいRbPAとCsPAはその境がはっきりしない。

(2) 水の部分モル体積(V_1)が自由水の $18.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$ になる水分含量、すなわち、水和に関する全水分子数は、対イオン半径が大きくなるほど多い。

(3) 濃厚溶液から求めた高分子のみかけの部分モル体積(ϕ_2)と他の研究者が希薄溶液から求めた ϕ_2 は大体一致していた。

文献

1. K. Fajans, O. Johnon, J. Am. Chem. Soc., **64**, 668 (1942).
2. 大瀧仁志, “溶液化学”, 裳華房 (1985).
3. F. J. Millers, “Water and Aqueous Solutions(R.A.Horne ed.)”, John Wiley & Sons, New York (1972) p.519.
4. B. E. Conway, J. E. Desnoyers, and A. C. Smith, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **256**, 389 (1964).
5. A. Ikegami, J. Polym. Sci., **A2**, 907 (1964).
6. J. E. Desnoyers, R. E. Verrall and B. E. Conway, J. Chem. Phys. **43**, 243 (1965).
7. N. Ise and T. Okubo, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4527 (1968).
8. P. Roy-Chowdhury, J. Appl. Polym. Sci., **12**, 751 (1968).
9. P. Roy-Chowdhury, J. Polym. Sci., PartA-2, **7**, 1451 (1969).
10. P. Roy-Chowdhury and K. M. Kale, J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2937 (1970).
11. N. Ise, Adv. Polym. Sci., **7**, 536 (1971).
12. L. Lawrence and B. E. Conway, J. Phys. Chem., **75**, 2353 (1971).
13. L. Lawrence and B. E. Conway, J. Phys. Chem., **75**, 2362 (1971).
14. Tondre and R. Zana, J. Phys. Chem., **76**, 3451 (1972).
15. A. J. Begala and U. P. Strauss, J. Phys. Chem., **76**, 254 (1972).
16. K. Gekko and H. Noguchi, macromolecules, **7**, 224 (1974).
17. R. Zana, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **18**, 121 (1980).
18. K. Hiraoka and T. Yokoyama, J. Polym. Sci., Part B **24**, 769 (1986).
19. S. A. Rice and N. Nagasawa, “Polyelectrolyte Solutions” Academic Press, New York (1961) p.427.

第4章 収着

4.1 緒言

高分子物質への水分子の収着に関する研究は天然高分子，特にタンパク質の構造解析，生命現象の解明の面からと，また，天然高分子，レイヨン，アセテートなどの半合成高分子及び合成高分子の繊維としての応用の面から発展してきた。

固体タンパク質による水蒸気収着の研究はBull¹⁾により推進され，McLarenとRowen²⁾に，またKuntzとKauzmann³⁾により総説されている。HopfenbegとStannett⁴⁻⁹⁾らはポリ塩化ビニル，ポリオキシメチレン，ポリアクリロニトリルなどの高分子中への水蒸気の拡散，透過や収着挙動の研究を行なった。ポリアクリロニトリル中への水の収着等温式へZimmとLundbergのクラスター積分¹⁰⁾を適用し，相対蒸気圧0.6以上で水分子はクラスター化することを見出した。また，種々の高分子のクラスター化傾向をFlory-Huggins¹¹⁾の溶媒-高分子相互作用パラメーター χ_1 の蒸気活量依存性と明白に関係づける手法を示した。PuffrとSebenda¹²⁾はポリアミドの収着を研究し，最初に収着された水分子は非結晶領域で2つのアミド基の酸素原子と水素結合するというモデルを提唱した。Starkweather¹³⁾は，ZimmとLundbergのクラスター積分を，他の研究者が測定した種々の高分子の収着等温式に適用した。またナイロン66中の水収着をクラスターと粘弾性転移との関連で検討した結果，先のPuffrとSebendaのナイロン収着のモデルを支持し，この時点からクラスター化が始まると結論している¹⁴⁾。滝沢¹⁵⁾はポリ-L-グルタミン酸ソーダ，ポリビニルアルコールなどの水収着を調べ，合成高分子の収着に関して総説している。水の収着については高分子学会からも成書にまとめられている^{16, 17)}。

さらに，近年種々の合成樹脂において水収着による物性低下などの問題が起こり¹⁸⁾，その方面からも研究が進められている。

以上のように，収着については古くから種々の知識が集積されているが，高分子電解質に関する収着の研究¹⁹⁻²³⁾は少ない。本研究ではP A

Aの対イオン及び中和度を系統的に変えて、収着に及ぼすクーロン力の影響を検討した。収着の問題に関連しては収着及び脱着の速度論、膜透過速度の問題もあるが、本章では平衡収着に限って測定し議論することとする。

4.2 測定方法

4.2.1 平衡収着量の測定

第2章で合成し中和した試料を恒量になるまで乾燥した。重量を測定し、計算により絶乾高分子量及びその時の水分量を求めた。約1gの試料を細かく碎き、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中に入れた。デシケーターごと25℃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の各相対蒸気圧で測定した。

4.2.2 ガラス転移温度の測定

4.2.1と同様にして試料を乾燥し、絶乾高分子及び水分量を求めた。その後試料を小片に粉碎し、DSC測定用アルミパンの中に入れた。高湿度雰囲気中で吸湿させ、水分%を5~40wt%の間に調整した後、アルミパンを密封した。さらに、収着状態を均一にするために、80℃の乾燥器中に一昼夜放置後徐冷した。試料のガラス転移温度(Tg)は理学電機製卓上型熱分析装置の高温型及び低温型示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度5℃/min、チャートスピード10mm/minで測定した。低温型の場合は-100℃まで冷却後、昇温した。

4.3 ガラス転移温度の測定結果

各塩のTg測定結果を、水分%に対して図4-1から図4-5に示す。どの塩もすべての中和度において、水分量の増加とともにTgは低下している。LiPAとNaPAは同じ水分量では中和度の増加とともにTgは高くなったが、対イオンがKPA, RbPA, CsPAと大きくなる

と、高水分域では中和度が増加しても T_g は変化しないか低下している。イオン含有高分子の構造と T_g の関係は、第1章で述べたように Eisenbergら²⁴⁾ 及び筒井²⁵⁾ により詳細に検討されているので、ここではその構造と T_g の関係は議論しないで、 T_g が 25°C 及び 100°C になる水分%を求め表4-1及び表4-2に示す。これらの値は、後に述べる平衡収着及び乾燥の議論に際して用いる。

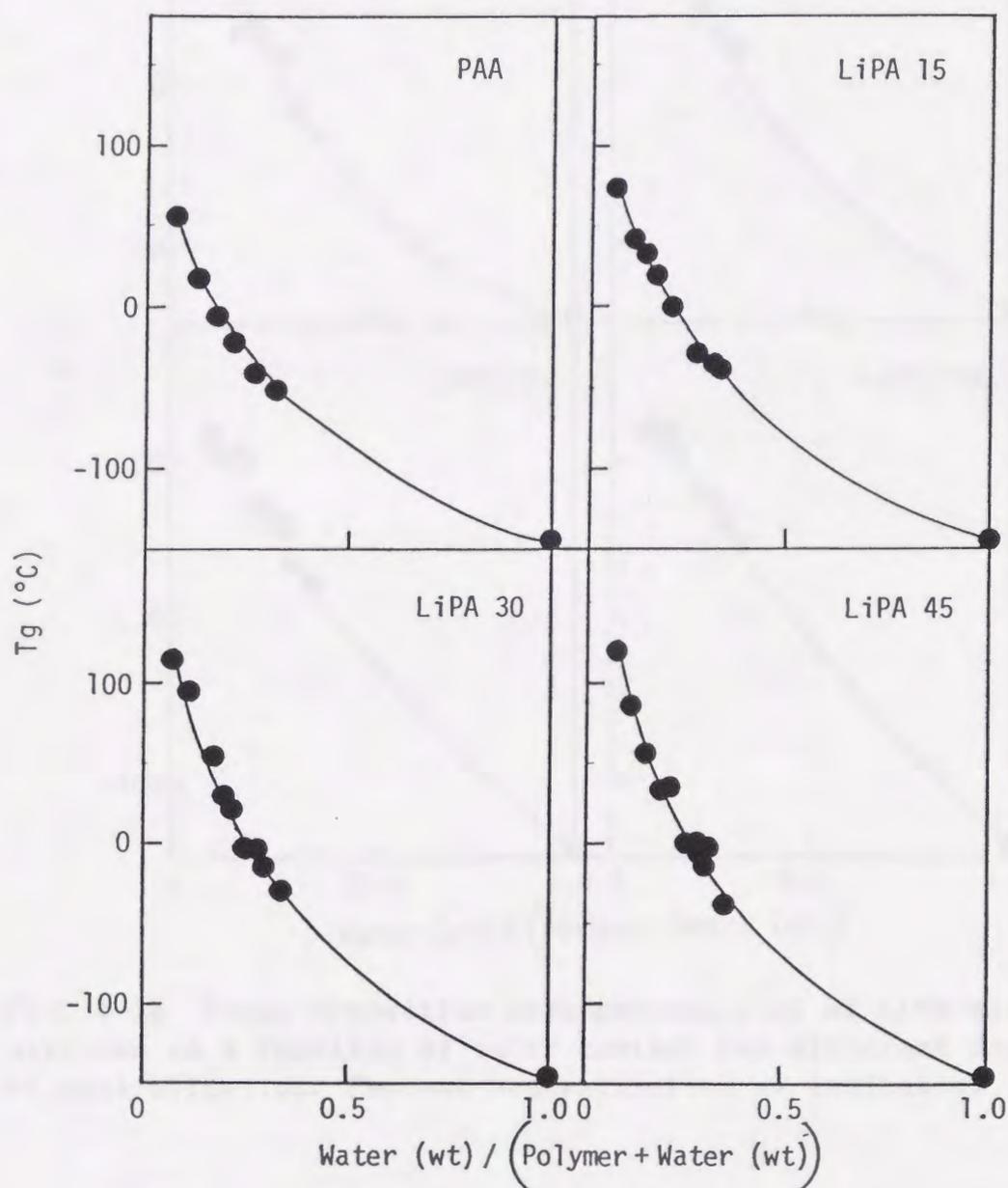


Fig. 4-1a Glass transition temperatures (T_g) of LiPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

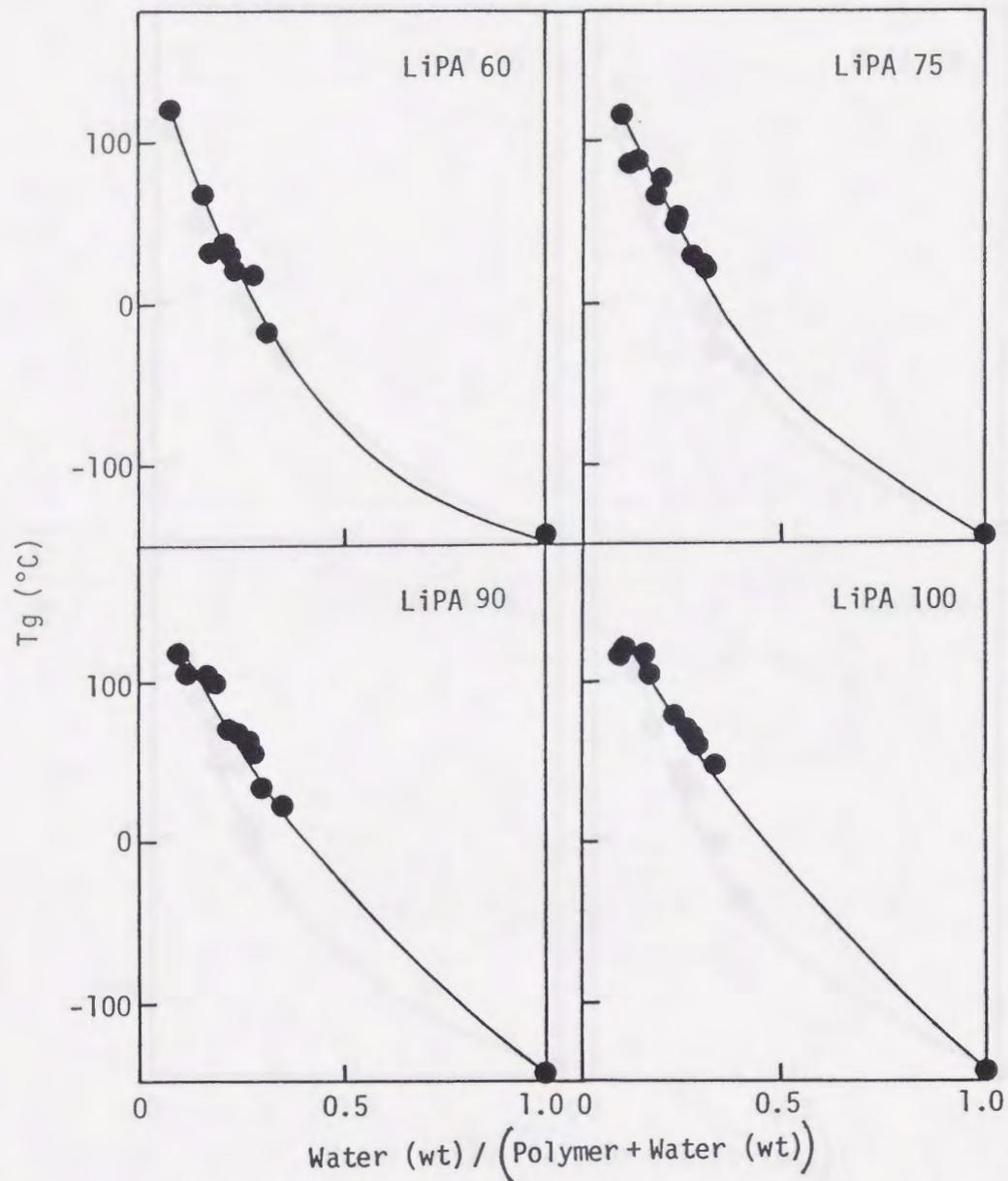


Fig. 4-1b Glass transition temperatures (T_g) of LiPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

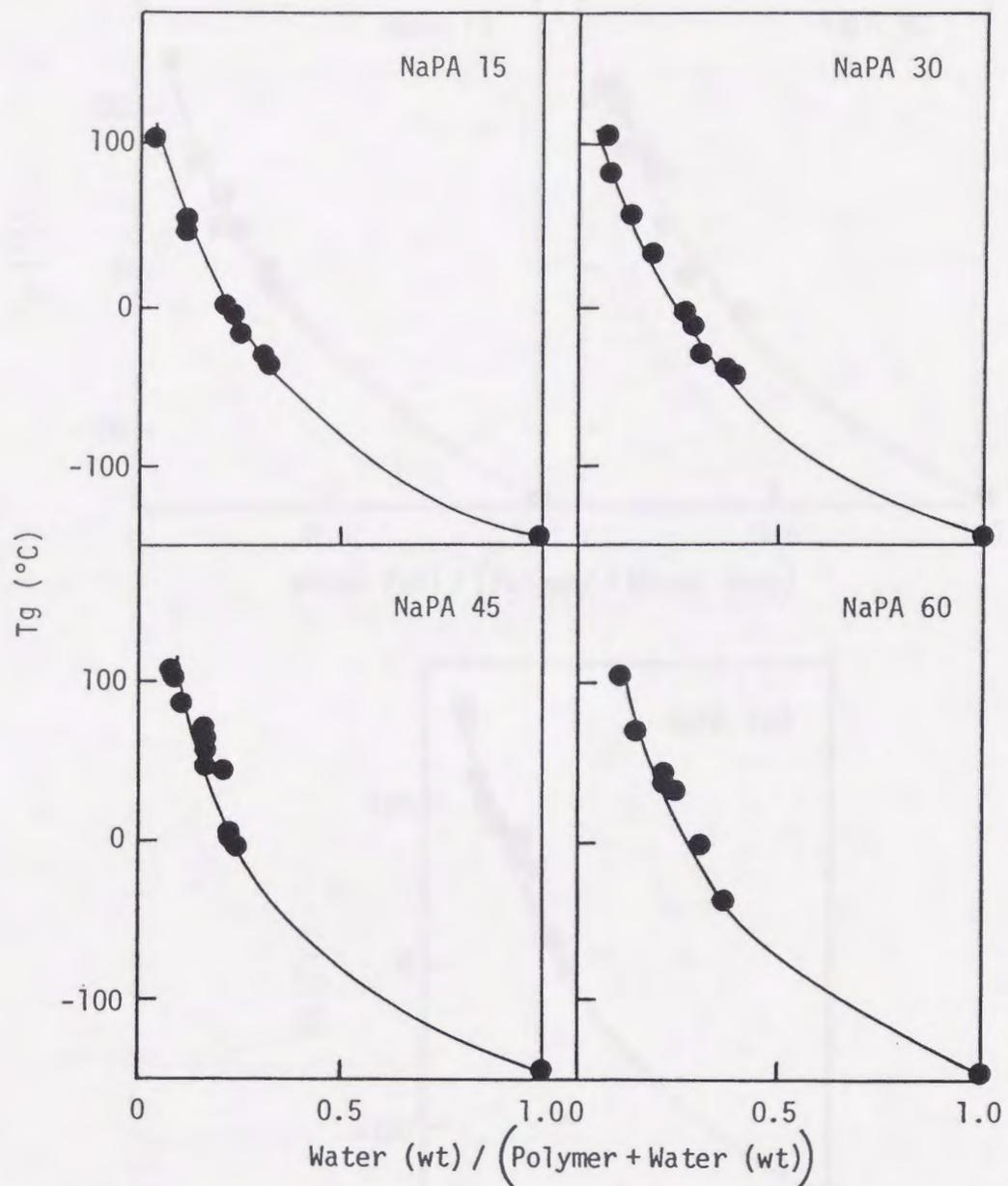


Fig. 4-2a Glass transition temperatures (Tg) of NaPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

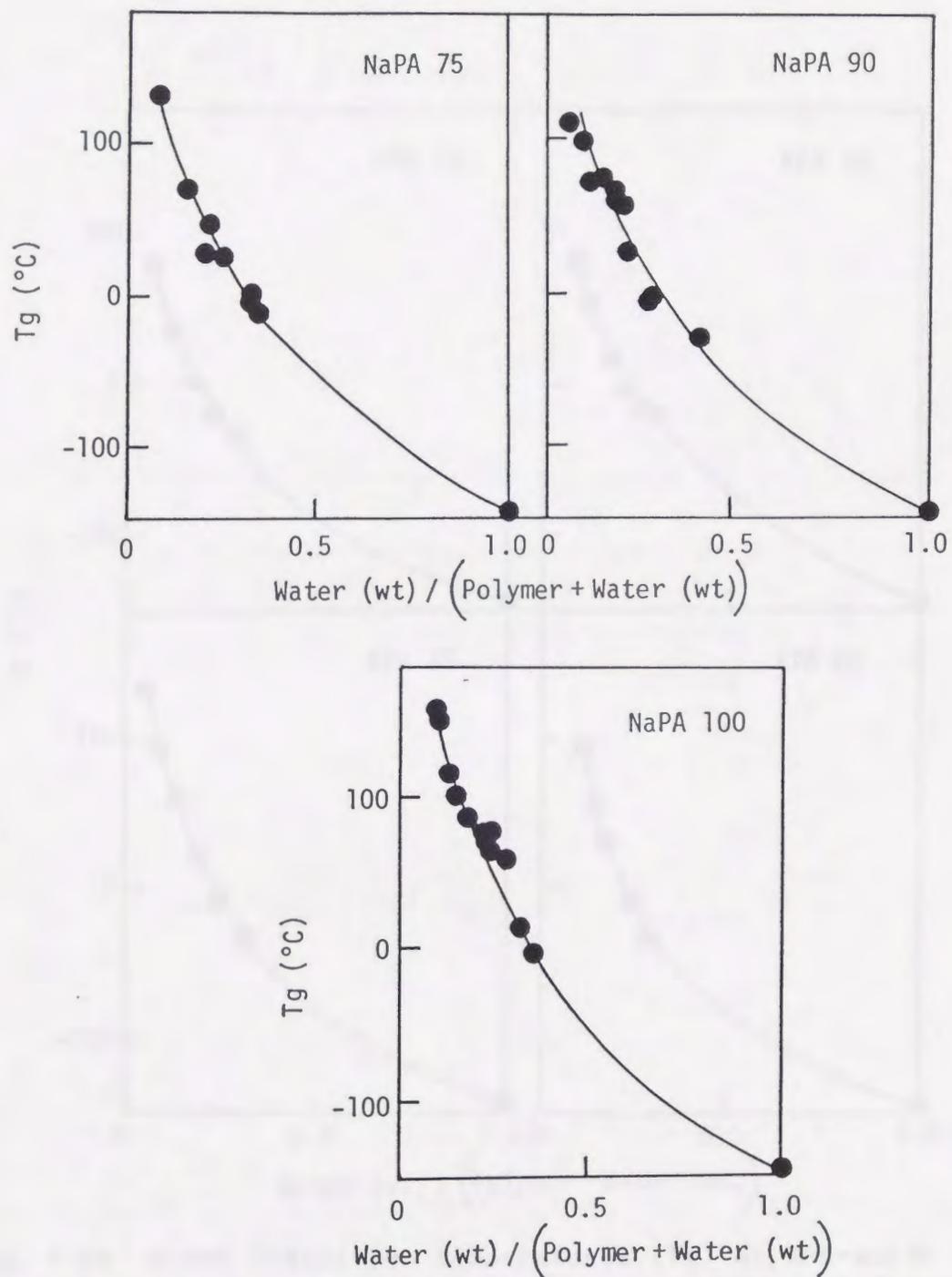


Fig. 4-2b Glass transition temperatures (T_g) of NaPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

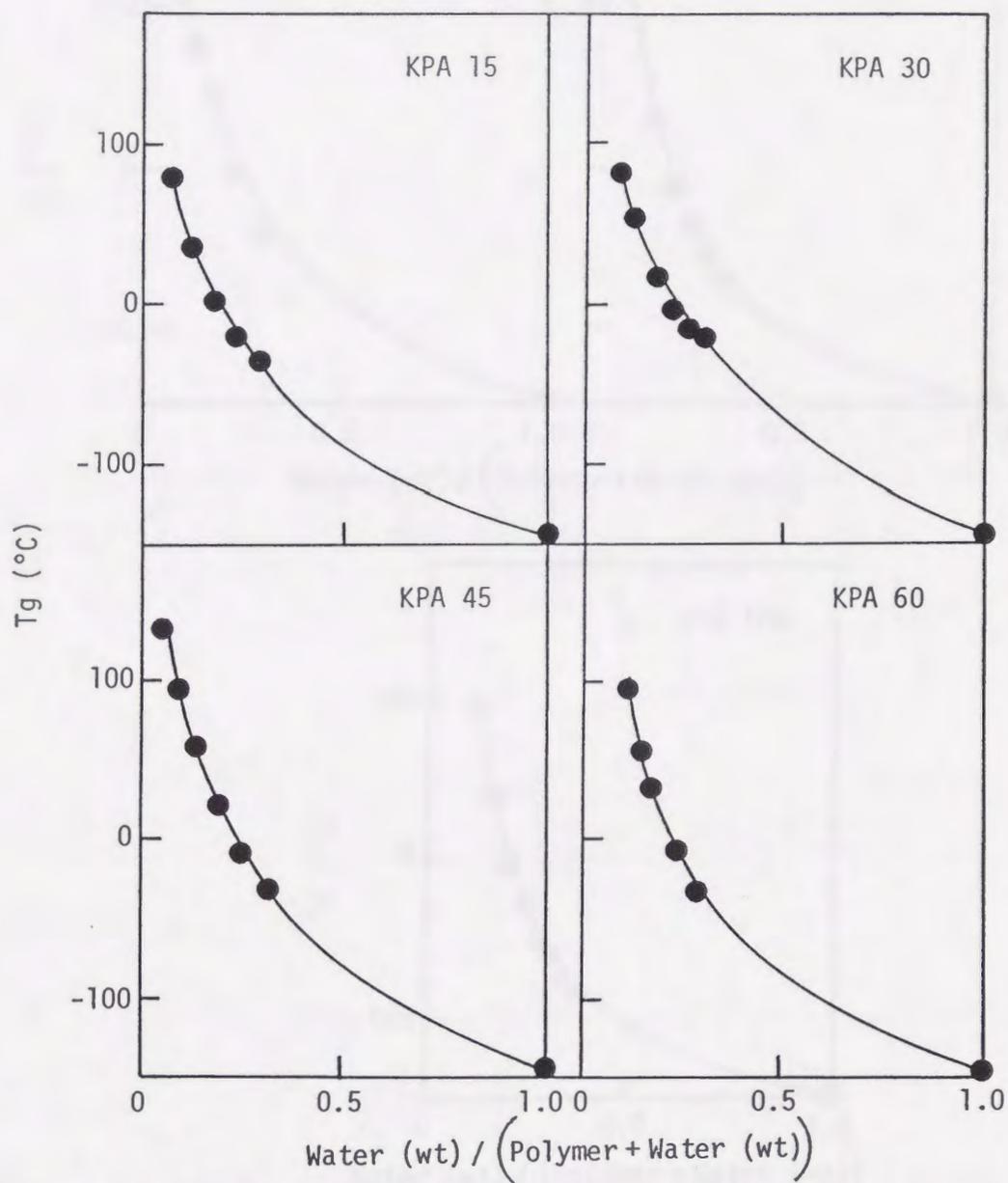


Fig. 4-3a Glass transition temperatures (T_g) of KPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

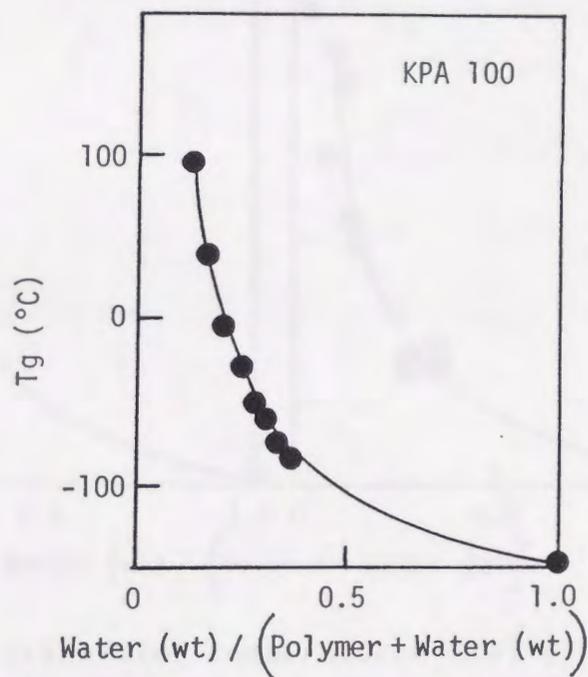
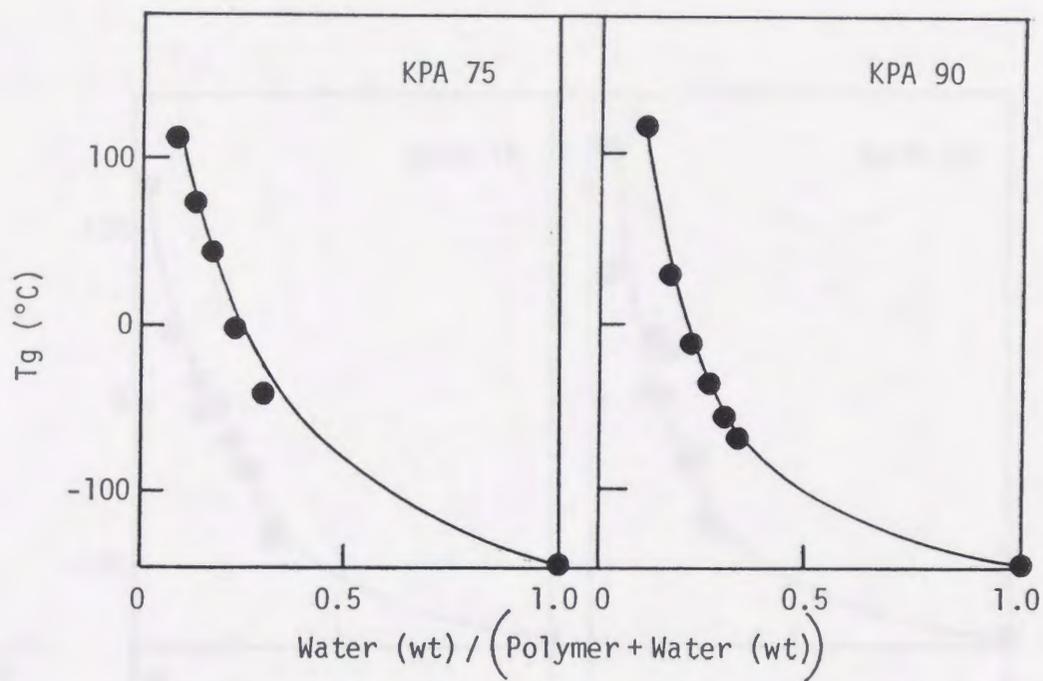


Fig. 4-3b Glass transition temperatures (T_g) of KPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

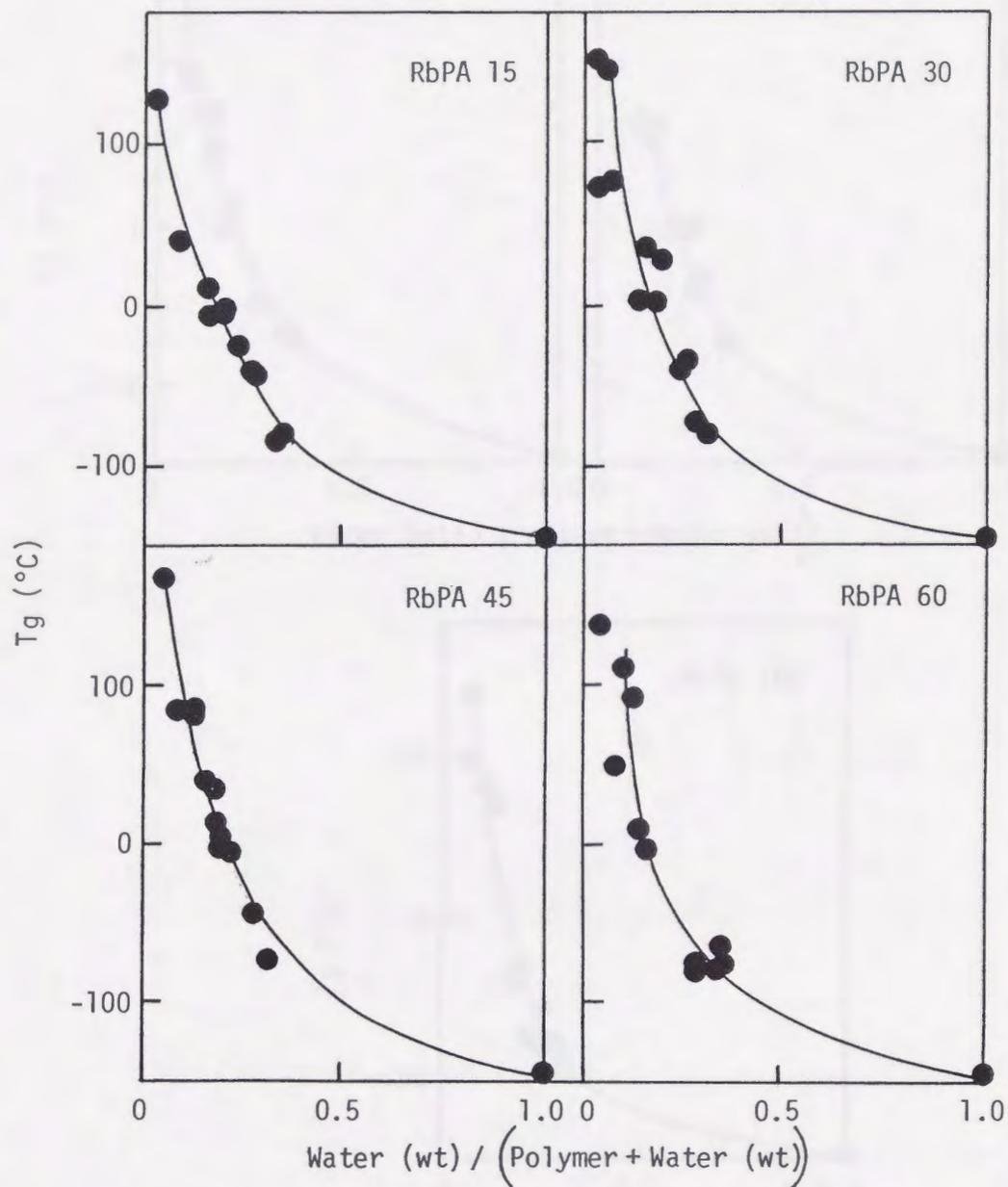


Fig. 4-4a Glass transition temperatures (T_g) of RbPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

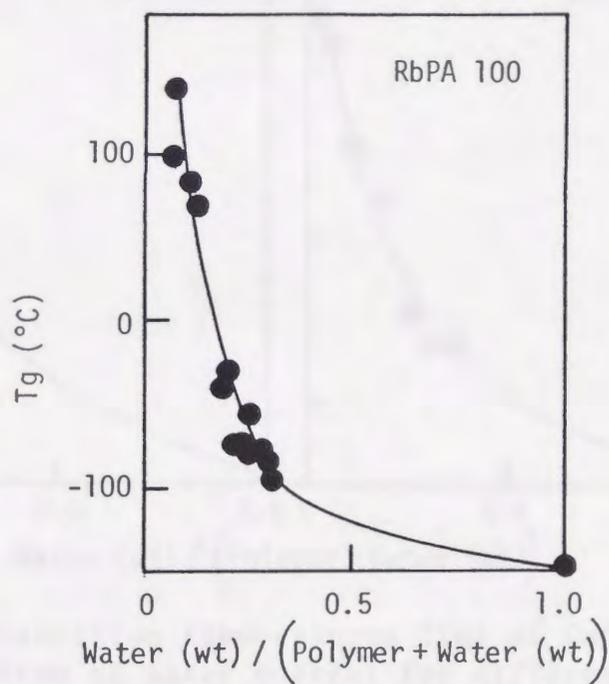
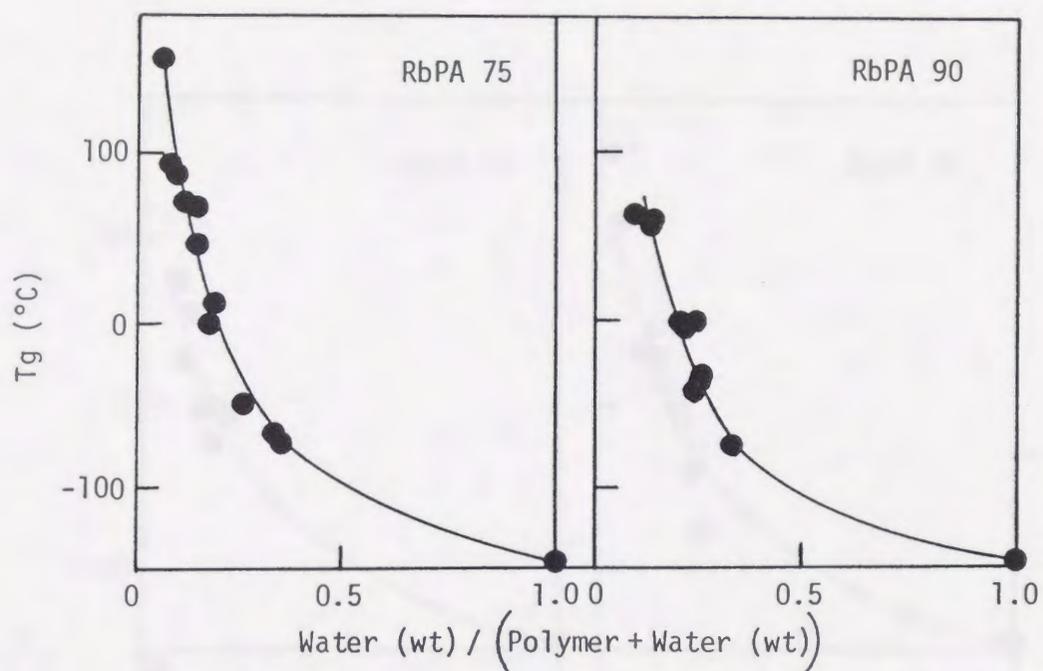


Fig. 4-4b Glass transition temperatures (Tg) of RbPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

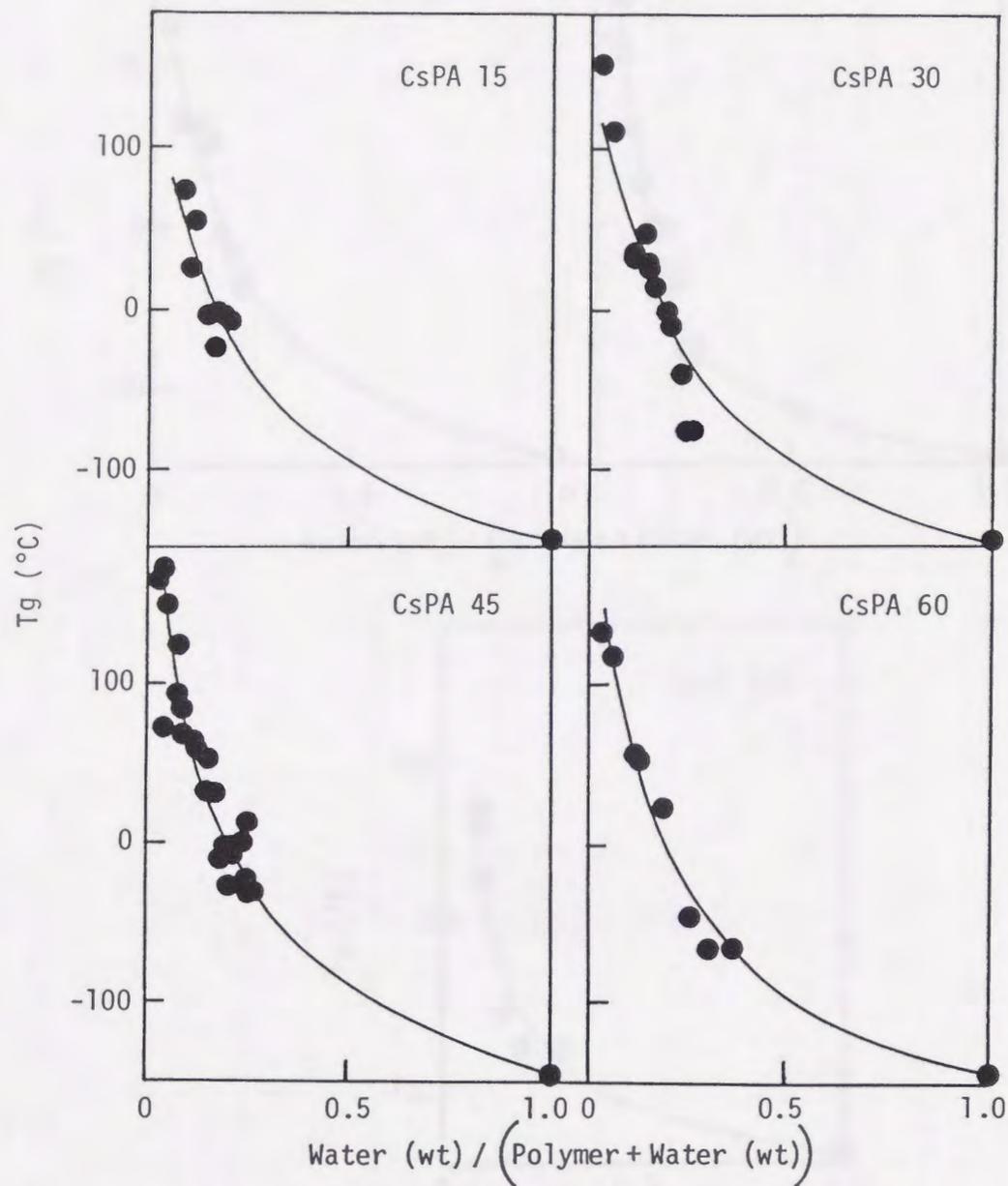


Fig. 4-5a Glass transition temperatures (Tg) of CsPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

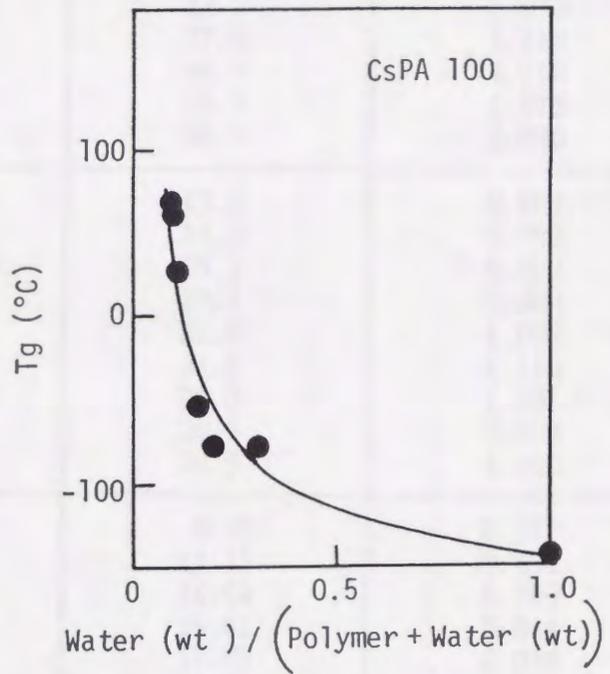
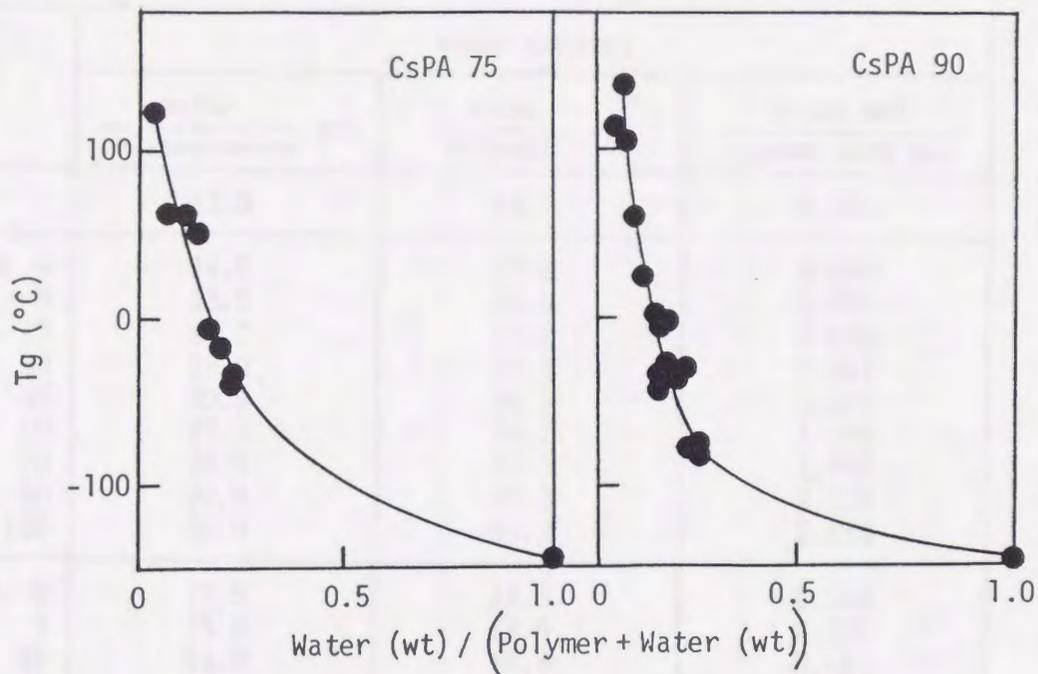


Fig. 4-5b Glass transition temperatures (Tg) of CsPA-water mixtures as a function of water content for different degrees of neutralization. Percent neutralization as indicated.

Table 4-1 Water content where glass transition temperature reaches 25°C for PAA salts with different degrees of neutralization.

	water content		
	$\frac{\text{water}}{\text{polymer+water}}$ wt%	$\frac{\text{water}}{\text{polymer}}$ wt%	$\frac{\text{water mol}}{\text{repeat unit mol}}$
PAA	12.5	14.3	0.571
LiPA 6	14.5	17.0	0.682
9	13.5	15.6	0.629
15	14.7	17.2	0.698
30	19.0	23.5	0.961
45	20.8	26.3	1.089
60	23.5	30.7	1.290
75	28.5	39.9	1.693
90	33.0	49.3	2.116
100	38.0	61.3	2.654
NaPA 6	12.5	14.3	0.582
9	15.0	17.6	0.725
15	14.0	16.3	0.681
30	17.0	20.5	0.894
45	18.5	22.7	1.033
60	21.8	27.9	1.319
75	23.5	30.7	1.510
90	25	33.3	1.575
100	28.0	38.9	2.030
KPA 6	12.0	13.6	0.563
9	12.5	14.3	0.599
15	13.2	15.2	0.657
30	16.0	19.1	0.883
45	18.0	22.0	1.087
60	17.5	21.2	1.118
75	18.0	22.0	1.226
90	17.0	20.5	1.209
100	17.0	20.5	1.252
RbPA 6	8.0	8.70	0.372
9	10.0	11.11	0.491
15	13.0	14.94	0.703
30	13.5	15.61	0.844
45	15.0	17.65	1.078
60	13.0	14.94	1.018
75	15.0	17.65	1.326
90	16.0	19.05	1.566
100	14.0	16.28	1.414
CsPA 6	12.0	13.64	0.605
9	13.5	15.61	0.272
15	12.2	13.90	0.708
30	13.2	15.21	0.942
45	15.0	17.65	1.287
60	15.5	18.34	1.540
75	12.5	14.29	1.356
90	12.0	13.64	1.444
100	11.0	12.36	1.399

Table 4-2 Water content where glass transition temperature reaches 100°C for PAA salts with different degrees of neutralization.

	water content		
	$\frac{\text{water}}{\text{polymer+water}}$ wt%	$\frac{\text{water}}{\text{polymer}}$ wt%	$\frac{\text{water mol}}{\text{repeat unit mol}}$
PAA	—	—	—
LiPA 9	—	—	—
15	4.0	4.17	0.169
30	8.0	8.70	0.356
45	10.5	11.73	0.487
60	10.5	11.73	0.492
75	12.5	14.29	0.607
90	15.0	17.65	0.758
100	17.0	20.48	0.887
NaPA 9	—	—	—
15	3.0	3.19	0.129
30	4.5	4.71	0.206
45	10.0	11.11	0.505
60	11.0	12.36	0.585
75	12.0	13.64	0.670
90	12.5	14.29	0.728
100	15.5	18.34	0.958
KPA 9	—	—	—
15	4.0	4.17	0.180
30	6.0	6.38	0.296
45	7.8	8.46	0.419
60	9.0	9.89	0.521
75	9.2	10.13	0.566
90	11.0	12.36	0.730
100	13.0	14.94	0.914
RbPA 9	5.0	10.0	0.442
15	4.2	4.38	0.206
30	5.0	5.26	0.285
45	9.5	10.50	0.642
60	7.5	8.11	0.552
75	7.0	7.53	0.566
90	8.5	9.29	0.764
100	9.0	9.89	0.859
CsPA 9	3.5	3.63	0.169
15	6.0	6.38	0.325
30	4.2	4.38	0.272
45	4.7	4.93	0.360
60	7.5	8.11	0.681
75	7.5	8.11	0.770
90	9.0	9.89	1.047
100	7.5	8.11	0.918

4.4 収着等温線

4.4.1 収着等温線

各塩の25℃での収着等温線を図4-6に示す。どの塩においても若干の形の違いはあるが、Brunauerの分類²⁶⁾に従えば親水性高分子の特徴をあらわすⅡ型のシグモイド型であった。その形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。

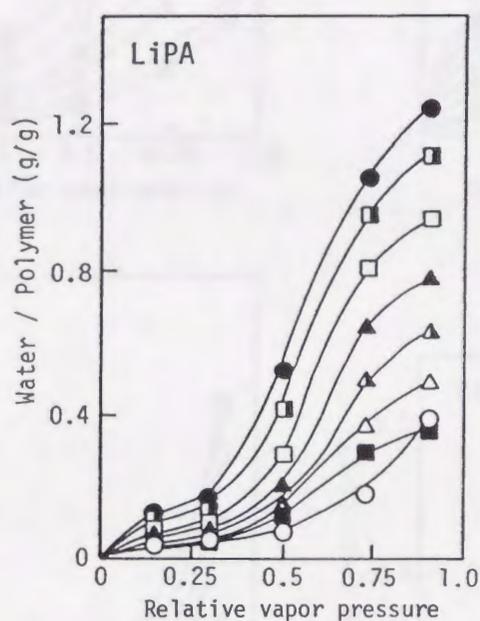


Fig. 4-6a Sorption isotherms of water for PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C : 0○, 15■, 30△, 45▲, 60●, 75□, 90■, 100%●.

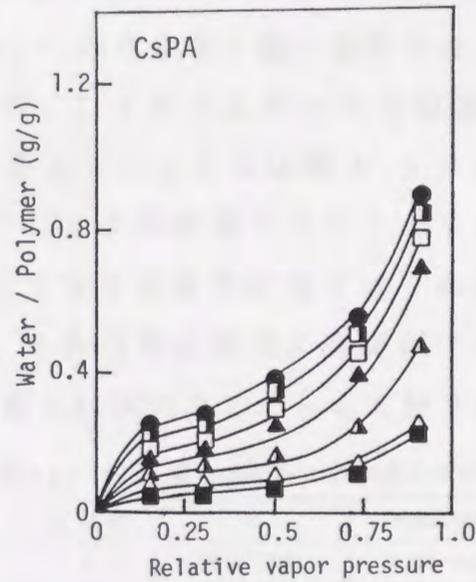
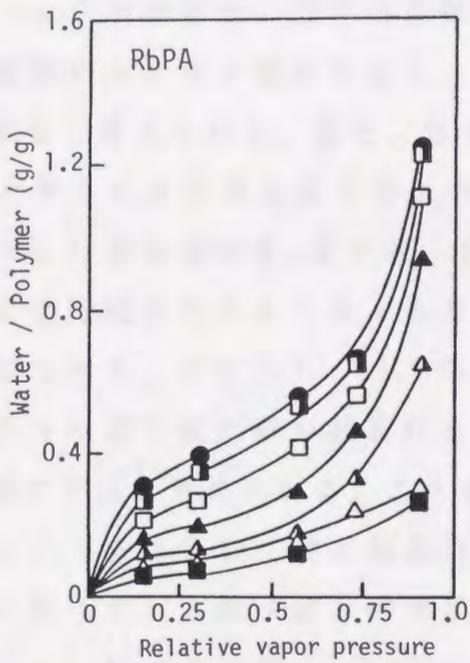
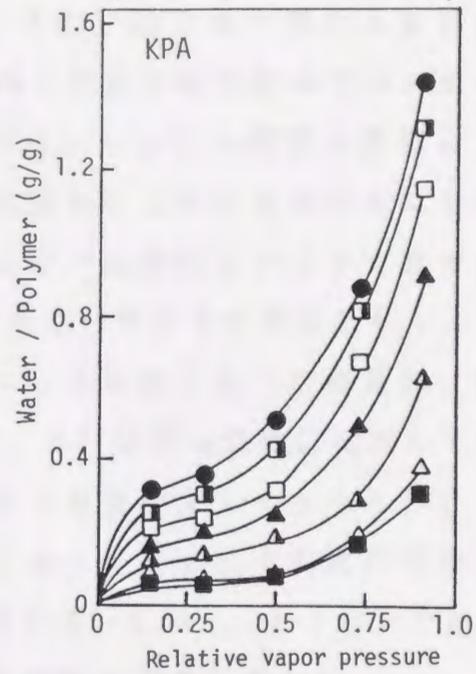
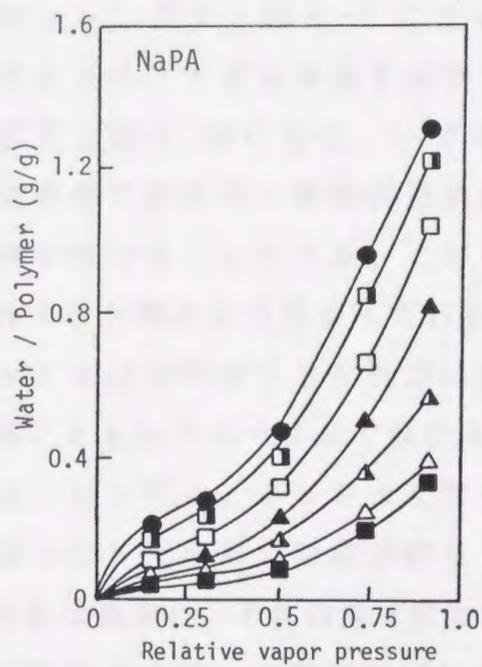


Fig. 4-6b Sorption isotherms of water for PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C (symbols as in Fig.4-6a).

4.4.2 平衡収着量と中和度の関係

図4-6のそれぞれの相対蒸気圧における平衡収着量を中和度に対してプロットし直すと図4-7になる。また、対イオン種による違いを明確にするため、平衡収着量を高分子のくり返し単位モル当りの水モルに取り直すと図4-8になる。いずれの塩においても低相対蒸気圧では上に凹の曲線であるが、高相対蒸気圧になるとともに低中和度におけるクニックがはっきりしてくる。このクニックの位置とクニックまでの挙動は、対イオン種により異なっている。小さい対イオン半径をもつLiPAとNaPAは中和度33%付近にクニックを生じる。収着量は、中和度の増加とともにクニックまでは徐々に、それ以降は急激に増加している。KPA, RbPA, CsPAと対イオン半径が大きくなると、クニックの位置は25%中和付近に移動し、クニックまでは中和度の増加とともに収着量は減少し、それ以降は増加している。しかし、LiPAとNaPAでみられたように、中和度に対して加成性が成立してない。

クニックの存在は、以下の考察を導く。低中和度では、中和されていない過剰のカルボン酸が存在し、対イオンの周りを取り囲み、収着を困難にすると考えられる。また、対イオンへのカルボン酸の配位の仕方は、その大きさにより異なると考えられる。LiPAとNaPAは図4-9のように八面体配位を、KPA, RbPA, CsPAは図4-10のように体心立方配位をとると考えると、クニックの位置33%と25%中和が説明できる。すなわち、33%と25%中和までは対イオンの周りは過剰のカルボン酸に取り囲まれるが、それ以降は配位に空席ができ水和を容易にすると考えられる。これらの配位は次のことから支持される。

NaClのようなイオン結晶は、Table 4-3 種々の配位数に対する半径比の限界²⁷⁾

一般に陽イオンと陰イオンの半径比 (r^+/r^-) によって表4-3²⁷⁾に示すような配位数と形をとることが知られている。カルボン酸のOとLi

配位数	形	半径比の限界
3	平面三角形	0.155~0.225
4	正四面体	0.225~0.414
6	正八面体	0.414~0.732
8	立方体	>0.732

の半径比は0.455, Naでは0.720, Kでは1.01, Rbでは1.12, Csでは1.28である。PAA塩とイオン結晶は完全に同じ

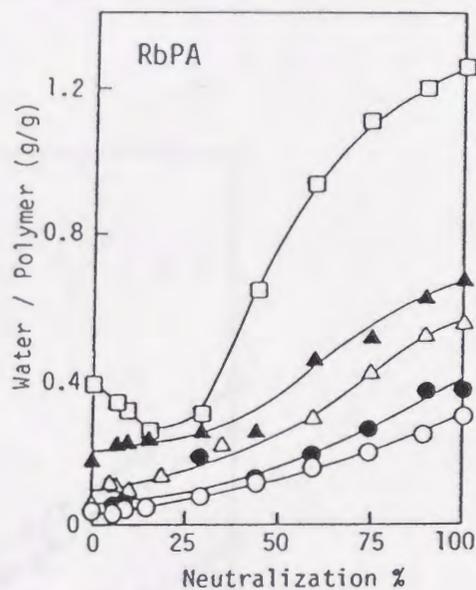
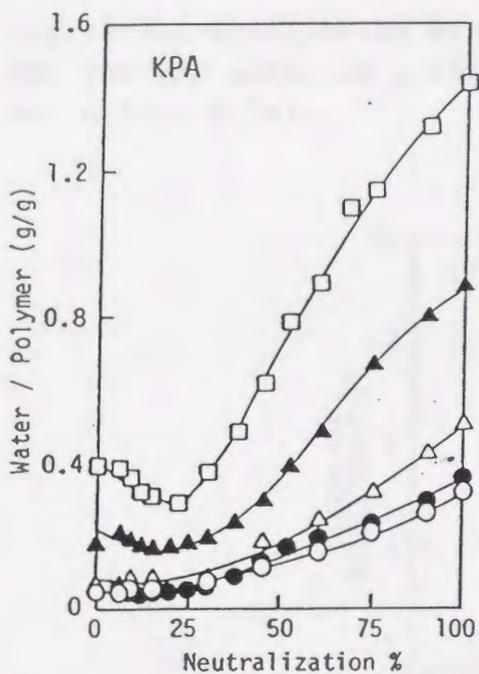
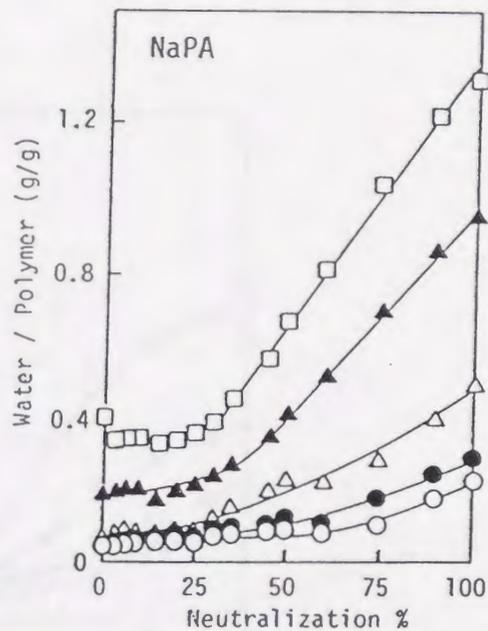
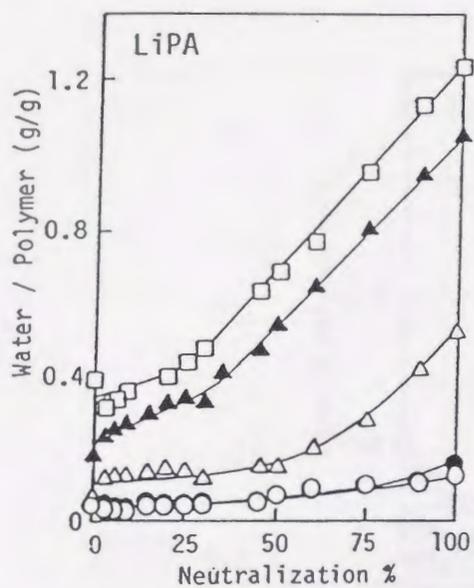


Fig. 4-7a Equilibrium water uptake (water g/polymer g) at 25°C for PAA salts as a function of neutralization % : relative (vapor) pressure, 0.15○, 0.3●, 0.5△, 0.73▲, 0.9□.

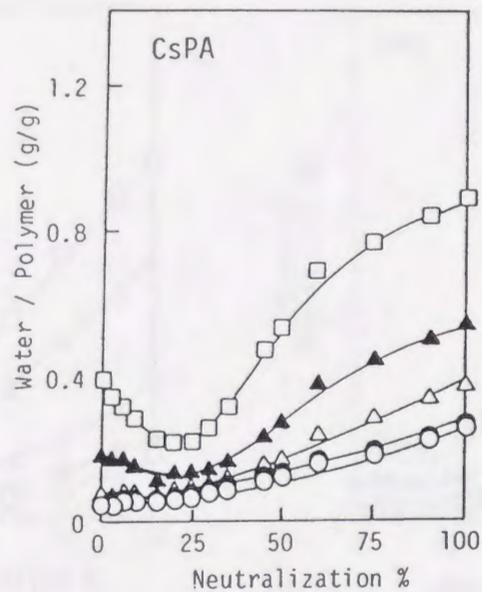


Fig. 4-7b Equilibrium water uptake (water g/polymer g) at 25°C for PAA salts as a function of neutralization % (symbols as in Fig. 4-7a).

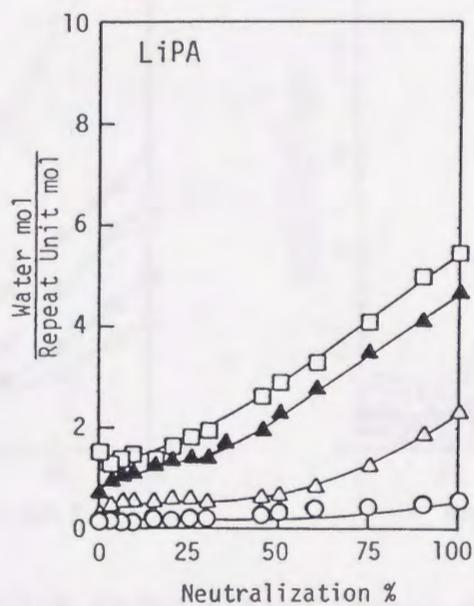


Fig. 4-8a Equilibrium water uptake (water mol/repeat unit mol) at 25°C for PAA salts as a function of neutralization % : relative (vapor) pressure, 0.15○, 0.3●, 0.5△, 0.73▲, 0.9□.

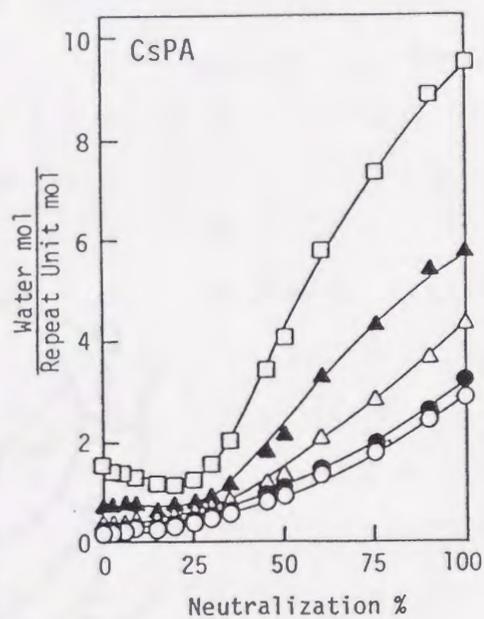
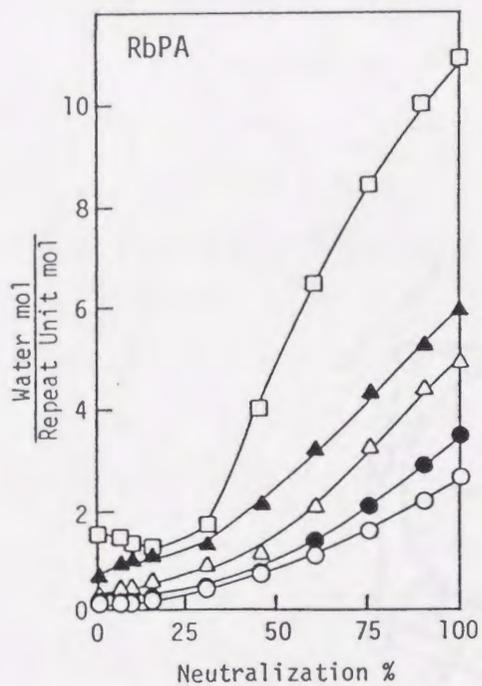
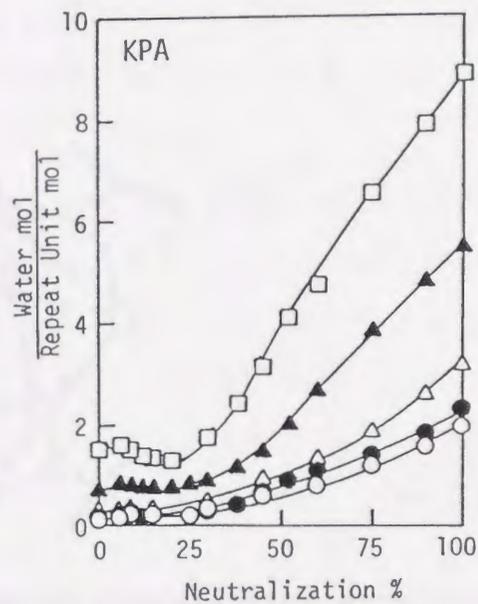
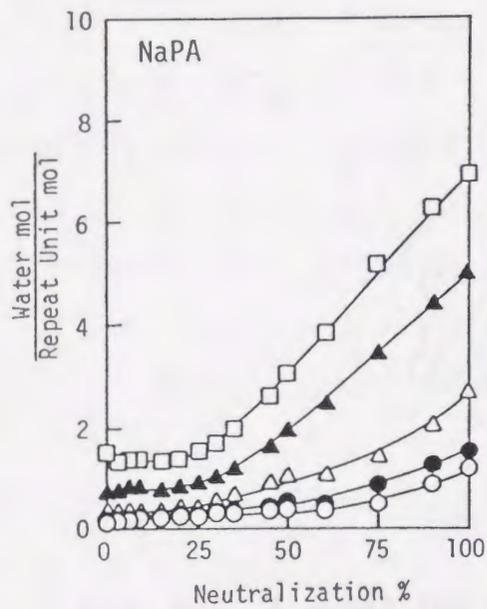


Fig. 4-8b Equilibrium water uptake (water mol/repeat unit mol) at 25°C for PAA salts as a function of neutralization % (symbols as in Fig. 4-8a).

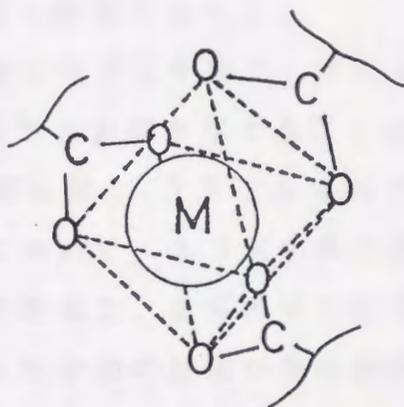


Fig. 4-9 A model for the octet coordination structure of metal atom (the state of $1/3$ neutralization is illustrated).

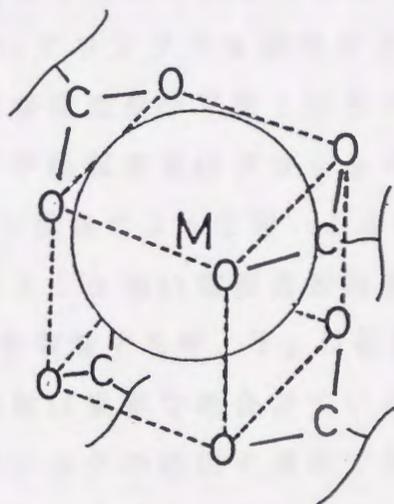


Fig. 4-10 A model for the body-centered cubic coordination structure of metal atom (the state of $1/4$ neutralization is illustrated).

構造をとるわけではないが、イオンを取り巻く配位の状況は類似と考えられ、LiPAとNaPAは正八面体配位を、KPA, RbPA, CsPAは立方体をとると考えてもよいようである。また、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ の結合半径や結合角を考慮に入れて、カルボキシル酸素を頂点とする多面体の内接球を考えても、上記の結果になった。

このようにカルボン酸における中和度、そして金属イオンとカルボキシル基の配位が物性に大きな影響を与えることは、BonottoとBonner²⁸⁾の報告にもみられる。彼らは1.33モル%エチレン-アクリル酸コポリマーのナトリウム塩において、33%中和で弾性率が最大になると報告している。彼らはこの現象を、金属イオンに対するカルボキシル基の空間は重要であり、33%中和の空間が物理的特性に最も適する立体配座を形作るためと説明している。この結果と見解は、本研究と類似している。他方、高分子電解質の水収着におけるこのようなクニックの存在は、従来気づかれていなかった現象である。

一般に、極性高分子において収着量は極性基濃度に比例することが知られている。LeederとWattら²⁹⁾は羊毛ケラチンにおける収着実験において、各相対蒸気圧ともアミノ基濃度と平衡収着量は直線関係にあり、平衡収着量は極性基濃度で決定されると報告している。また、Thompson HughesとFordyce¹⁹⁾はポリアクリル酸やポリアクリル酸ナトリウムなどの水溶性高分子の収着速度及び平衡とガラス転移の関係を調べ、次のように報告している。平衡収着量は存在するイオン化単位の数の増加につれて増加し、カルボン酸基のような弱いイオン化単位を含むものより、カルボキシレート基のような強い電解質置換基を含む高分子の方が大きい。高分子が有機分子を収着する時、Tgは拡散過程へ強い影響を与え、特にTg以下で起る拡散は異常な場合が多いが、水収着の場合は一般的概念は成り立たず、フィックの法則が適用できる。しかし、イオン化グループを持つ水溶性高分子中の水の拡散は異常であり、イオンの性質によるものである。

以上のことからすると、本研究のようにポリアクリル酸にアルカリ金属イオンを導入した系においては、イオン濃度が低い時、対イオンとカ

ルボキシ基との間に対イオンの大きさにより異なった安定な配位構造が存在し、一般の極性基の収着とは異なった挙動をされると考えられる。

低中和度でのクニック以後は、小さい対イオン半径をもつLiPA, NaPAにおいては、平衡収着量は中和度と加成性が成立しており、収着能力は主としてイオンのクーロン力に基づくと考えられる。しかし、対イオン半径がK, Rb, Csと大きくなると加成性を示さず、クーロン力の他にも収着に影響する因子があることを示唆している。この因子について次の項で考察を行う。

4. 4. 3 平衡収着量と自由体積の関係

イオン半径が大きくなると、イオンのかさばりのための隙間が多くなる。この隙間が水の収着を容易にすると考えられる。この隙間を、古くから低分子液体の粘性挙動を説明するために導入されている、自由体積の概念を用いて考えてみよう。この概念では、物質1g当りの体積すなわち比容 v は占有体積 v_0 と自由体積 v_f との和であるとし、占有体積としては van der Waals半径で表される分子の体積と振動に関する体積の和を考え、それ以外を自由体積とする。この自由体積の理論は、高分子とくに非晶性高分子の粘度及び緩和時間の温度依存性を理解するために用いられている。自由体積分率 $f = v_f/v$ は、温度とともに直線的に増加すると考えられている。ある温度 T での自由体積分率 f は式(4-1)になる。

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (4-1)$$

ここで、 f_g はガラス転移温度(T_g)における自由体積分率であり、大部分の高分子系について 0.025 ± 0.003 である。Bueche³⁰⁾はポリメチルメタクリレート-ジエチレンフタレート系において T_g と自由体積の関係を検討し、高分子-可塑剤系において自由体積の加成性が成り立つとして計算した T_g の理論曲線と実験値とがよく一致することを見出した。高分子-可塑剤系において、自由体積の加成性が成り立つと

すると式(4-1)は式(4-2)になる。

$$f = \{0.025 + \alpha_2(T - T_{g2})\} \phi_2 + \{0.025 + \alpha_1(T - T_{g1})\} \phi_1 \quad (4-2)$$

ここで、 ϕ_2 、 ϕ_1 は高分子及び可塑剤の体積分率、 T_{g2} 、 T_{g1} は高分子及び可塑剤の T_g 、 α_2 、 α_1 は高分子及び可塑剤の自由体積の膨張係数である。高分子-可塑剤系においてもその T_g において $f_v = 0.025$ とすると式(4-2)は式(4-3)になる。

$$\begin{aligned} f &= 0.025 + \alpha_2(T - T_g)\phi_2 + \alpha_1(T - T_g)\phi_1 \\ &= 0.025 + (\alpha_1\phi_1 + \alpha_2\phi_2)(T - T_g) \end{aligned} \quad (4-3)$$

ここで、 T_g は高分子-可塑剤系の T_g である。自由体積分率は $(T - T_g)$ の関数になることがわかる。本研究のようなPAA及びPAA塩に水が収着した系の場合にも高分子-可塑剤系と考えて(4-2)式が適用できる。そこで、平衡収着量を $(T - T_g)$ (T は収着の測定温度 25°C 、 T_g は含水試料のガラス転移温度)に対してプロットすると、図4-11のように相対蒸気圧 $0.3 \sim 0.9$ で直線関係が得られる。また同じ自由体積ではCsPA < RbPA < KPAの順に平衡収着量は増加している。このことは、対イオンが大きくなっても、収着を左右するのは自由体積のみではなく、イオンのクーロン力にもよることを示している。同様のプロットをLiPAとNaPAにおいても試みたが、両者は直線関係を示さなかった。

$(T - T_g)$ が負の時は高分子はガラス状態であり、正の時はゴム状態である。もちろん、いずれの塩及び中和度においても相対蒸気圧 0.15 で収着する前の乾燥高分子の T_g は測定温度($T = 25^\circ\text{C}$)より高く、高分子はガラス状態である。相対蒸気圧が高くなると、高分子は水分子を収着して、系の T_g は低下し、測定温度では高分子はゴム状態になる。高分子への水収着において、ガラス状態かゴム状態かは収着の機構的相

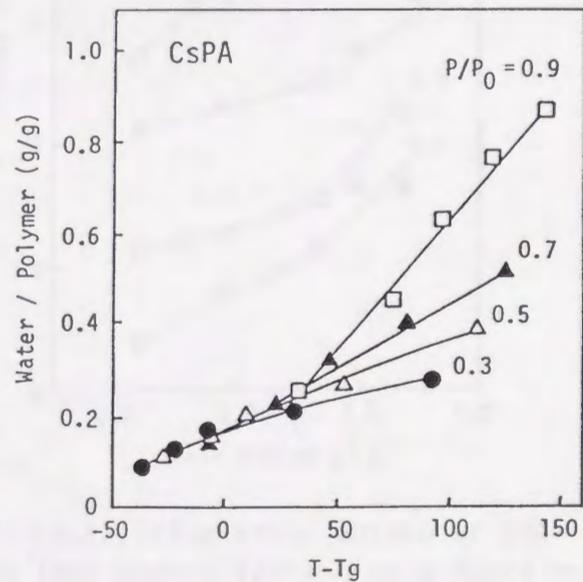
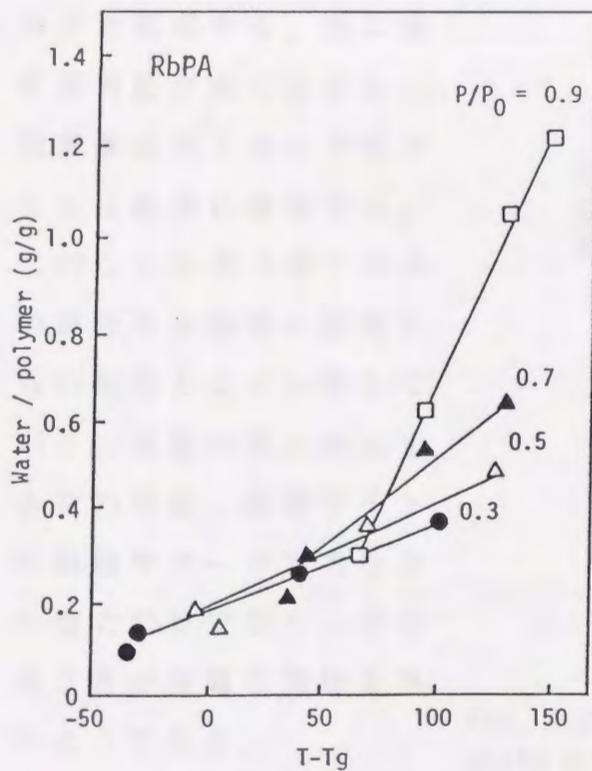
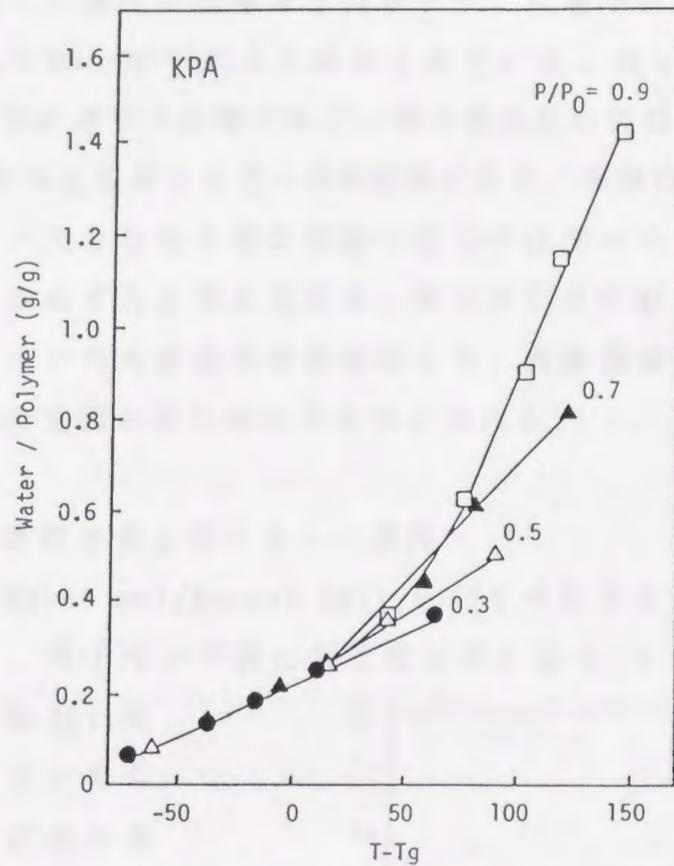


Fig. 4-11 Equilibrium water uptake of KPA, RbPA, and CsPA as a function of free volume fraction ($T-T_g$). Relative (vapor) pressure as indicated.

違はほとんどなく、速度には影響を及ぼすが、収着平衡への影響はほとんど無視されるとBrown³¹⁾により総説されている。図4-11にみられるように、高分子がガラス状態の時には相対蒸気圧に関係なく、KPA, RbPA, CsPAともほとんど一本の直線にのり、平衡収着量も少ない。

以上のように、大きな対イオンを持つ高分子はクーロン力に加えて自由体積が収着を左右すると考えられる。ポリアクリル酸アルカリ金属塩において、対イオンの大きさや中和度により、表面電荷密度や自由体積が変化し、収着の主因もまた変わると考えられる。

4.4.4 平衡収着量と対イオンの関係

平衡収着量 (Water mol/Repeat Unit mol) をそれぞれの塩の100%中和物について、対イオン半径に対して示すと図4-12になる。いずれの相対蒸気圧においても、大きい対イオンをもつPAAの方が沢山の水分分子を収着する。特に相対蒸気圧が高くなると、収着量は対イオン半径とともに急激に増加する。このことは第3章での水の部分モル体積の観察からの結果とよく一致している。収着の量を決定するためには、収着サイトの極性やクーロン力などの能力だけでなく、その大きさが重要な意味を持つようである。

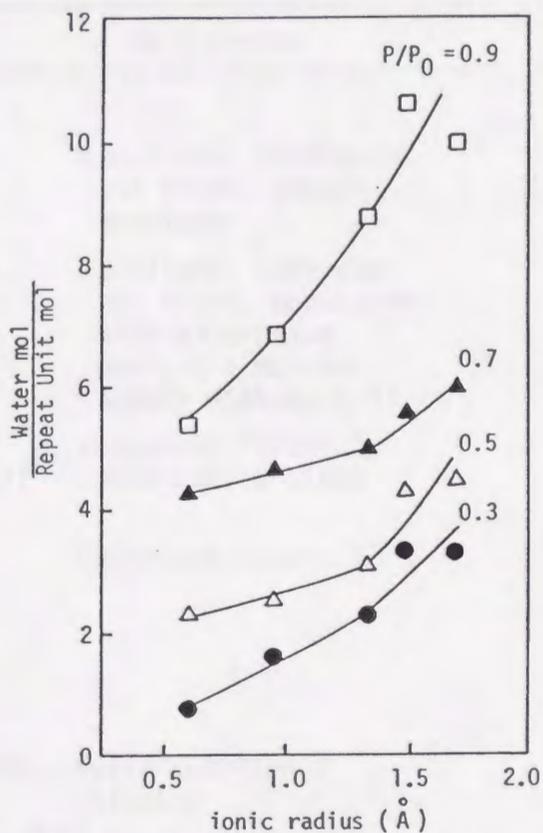


Fig. 4-12 Equilibrium water uptake of PAA salts with 100% neutralization as a function of ionic radius of counter ion. Relative (vapor) pressure as indicated.

4.5 吸着等温式

4.5.1. 吸着等温式の種類

吸着の結果に対して与えられる分子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4-4に示すように表面と溶解モデルに大別される。表面モデルは一般に表面への吸着を仮定して立てられたものであり、その式は吸着等温式と呼ばれている。しかし、本研究ではこれらの吸着式を吸着に用いたので、吸着等温式と統一的に呼ぶことにした。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吸着式に適用し、どのモデルにあてはまるかを、また、そのモデルから吸着の状況を検討した。

Table 4-4 Some sorption isotherms.

Type	Assumptions
I. Surface	
Langmuir	Localized, independent sites, single monolayer
BET(Brunauer et al., 1938) ^{3,2)}	Localized, independent sites, monolayer with adsorption heat, Q + multilayers with heat Q'
Frenkel Halsey Hill (FHH) Adamson (1967) ^{3,3)}	Condensed "liquid" film mobile sites
Polarization theory Hoover and Mellon (1950) ^{3,4)}	Polarized layers
II. Solution	
Flory(1953) ¹¹⁾	
Hailwood and Horrobin (1946) ^{3,5)}	Solid solution + binding
D'Arcy and Watt (1970) ^{3,6)}	Solid solution + 2 types of binding, 1 weak
Schwarz(1970) ^{3,7)}	Cooperative binding

4.5.2 BET 吸着等温式

BET 吸着式³²⁾は単分子層のLangmuir吸着式を多分子層吸着に展開したものであり、局在座席による吸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。

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} x \quad (4-4)$$

ここで、 x は相対蒸気圧、 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である。(4-4)式の $\frac{x}{n(1-x)}$ を縦軸に、 x を横軸にプロットして図4-13を得た。

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、相対蒸気圧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)を計算した結果を表4-5に示す。対イオン半径の大きい方が単分子層 n_m に吸着している水分子数は多く、吸着座席が多いことがわかる。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。

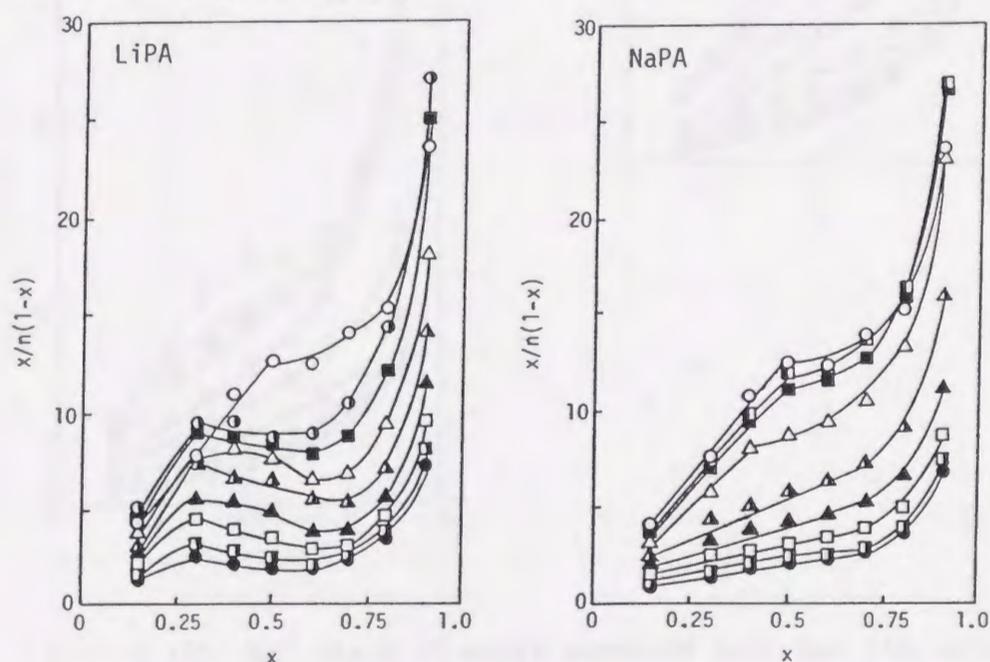


Fig. 4-13a BET plots of water sorption data for PAA salts with different degrees of neutralization: 0○, 6●, 9□, 15■, 30△, 45△, 60▲, 75□, 90■, 100%●.

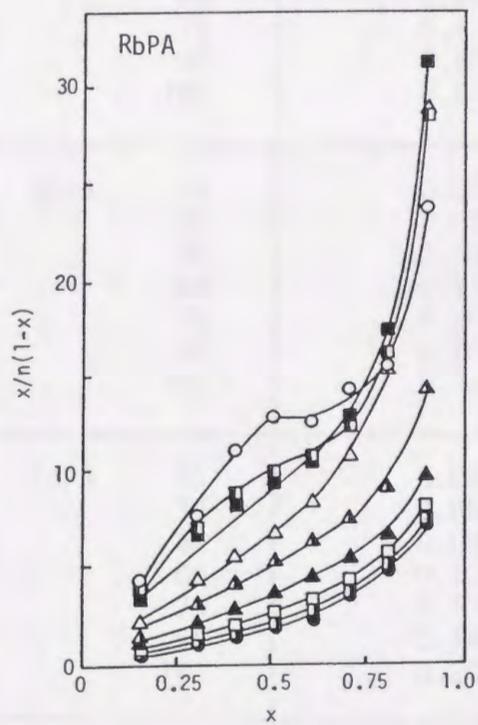
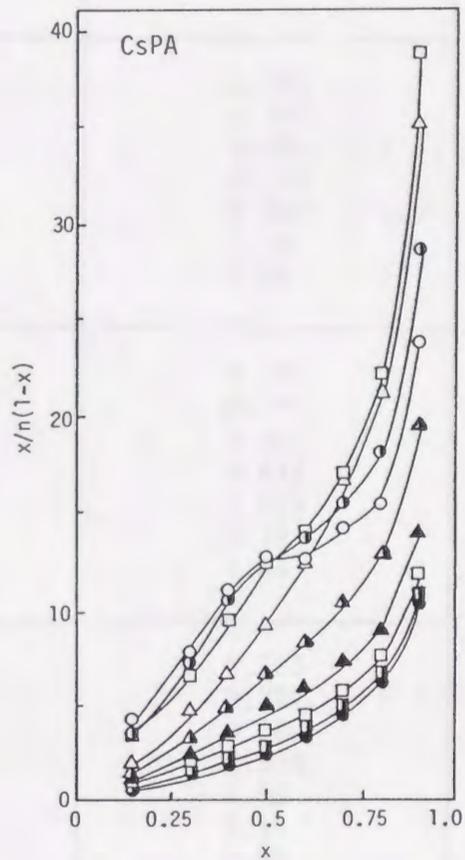
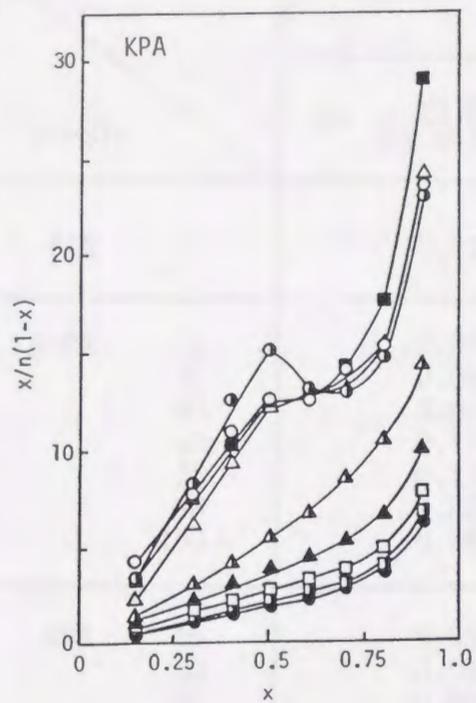


Fig. 4-13b BET plots of water sorption data for PAA salts with different degrees of neutralization (symbols as in Fig. 4-13a).

Table 4-5 Values of BET constant n_m .

sample		n_m	
		in $\frac{\text{Water g}}{\text{dry polymer g}}$	in $\frac{\text{Water mol}}{\text{Repeat Unit mol}}$
PAA		0.0384	0.154
NaPA	15	0.0461	0.193
	30	0.0550	0.240
	45	0.0977	0.444
	60	0.122	0.577
	75	0.179	0.880
	90	0.227	1.16
	100	0.247	1.29
KPA	15	0.0385	0.166
	30	0.0413	0.191
	45	0.0944	0.467
	60	0.128	0.674
	75	0.175	0.978
	90	0.202	1.19
	100	0.235	1.44
RbPA	15	0.0475	0.223
	30	0.0728	0.394
	45	0.108	0.660
	60	0.137	0.933
	75	0.200	1.50
	90	0.260	2.14
	100	0.333	2.89
CsPA	15	0.0482	0.246
	30	0.0563	0.349
	45	0.0826	0.603
	60	0.109	0.915
	75	0.137	1.30
	90	0.164	1.74
	100	0.204	2.31

4.5.3 分極理論 (Hoover and Mellonの取り扱い)

HooverとMellon³⁴⁾は、タンパク質に関する水の吸着データがBradley³⁸⁾によって導出された等温式(4-5)によって最もよく記述されることを見出した。

$$\ln(P_0/P) = K_2 K_1^n \quad (4-5)$$

ここで、 P/P_0 は相対蒸気圧、 n は吸着量(dry base weight %), K_1 は吸着気体の分極率に関係した定数であり、吸着サイトに関する吸着分子の分布を特性づける項を含んでいる。 K_2 は被吸着固体の極性基に関係した定数である。HooverとMellonはこれを式(4-6)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。

$$\log \log(P_0/P) = \log K_2 + n \log K_1 \quad (4-6)$$

この理論は、吸着は高分子の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図4-14に示す。どの塩も、ある相対蒸気圧を境に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蒸気圧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。

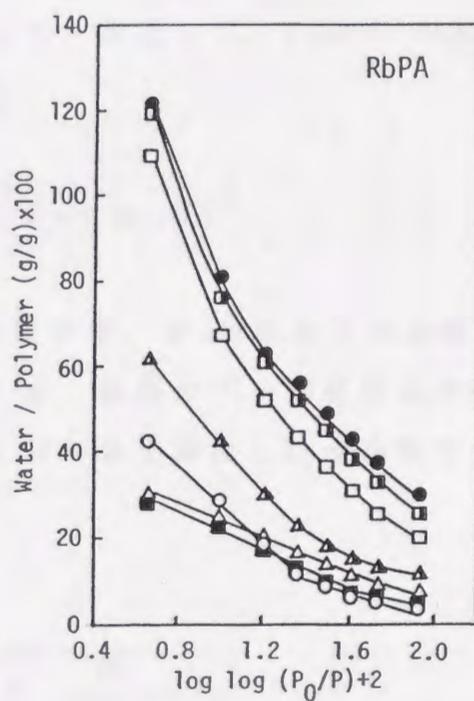
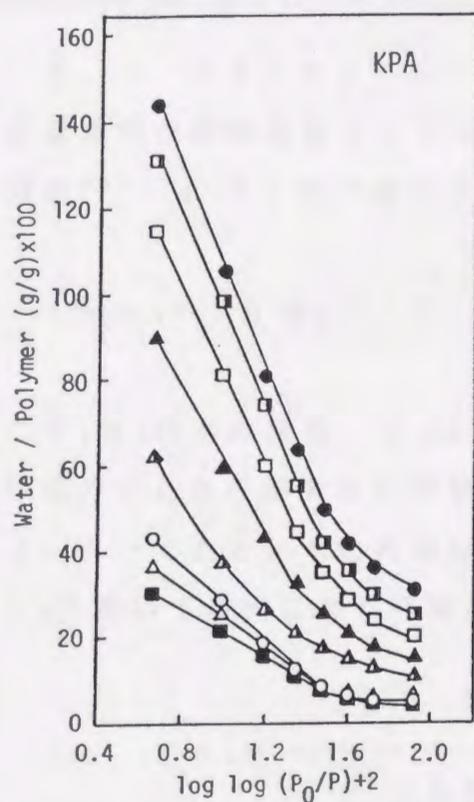
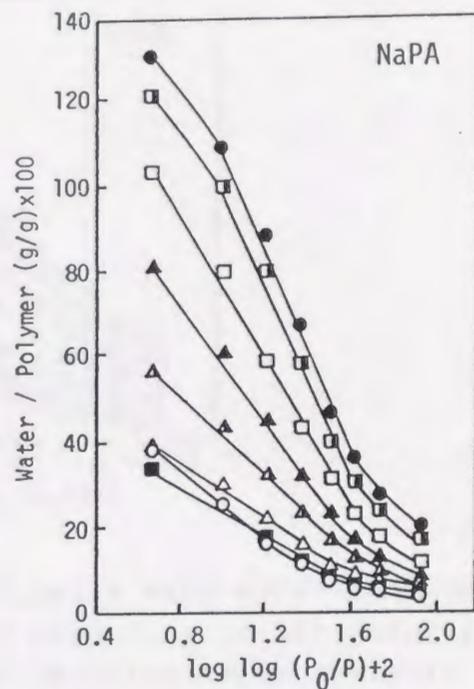
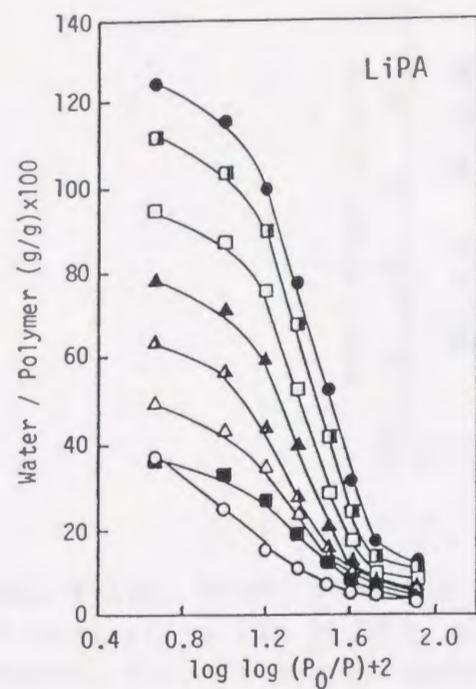


Fig. 4-14a Water sorption by PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C, plotted according to the polarization theory. P_0/P is the reciprocal of relative vapor pressure.
 : neutralization 0○, 15■, 30△, 45▲, 60▲, 75□, 90□, 100%●.

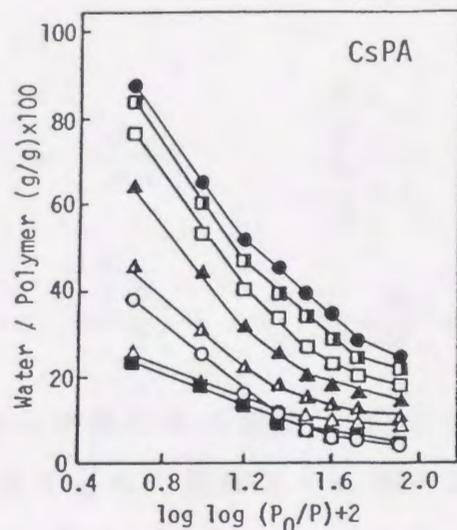


Fig. 4-14b Water sorption by PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C, plotted according to the polarization theory. P_0/P is the reciprocal of relative vapor pressure. (symbols as in Fig. 4-14a).

4.5.4 Flory-Huggins の溶液論

収着過程が溶解過程として取り扱えたと仮定して、Flory-Huggins の溶液論¹¹⁾(4-7)式の適用を試みた。

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - 1/r)\phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \quad (4-7)$$

ここで、 a_1 は水の活量、 ϕ_1 は水の体積分率、 ϕ_2 は高分子の体積分率、 r は高分子と水の部分モル体積の比、 χ_1 は高分子-溶媒相互作用のパラメーターである。水の体積分率 ϕ_1 は3章で算出した水の部分モル体積 V_1 を用いて次式により計算した。

$$\phi_1 = \frac{\rho V_1}{18.015 \left(1 + \frac{W_p}{W_w} \right)}$$

高分子と水の部分モル体積の比 r は次式により計算した。

$$r = \frac{V_2}{V_1} = \frac{\phi_2}{\phi_1} \cdot \frac{\frac{W_w}{M_w}}{\frac{W_p}{M_p}}$$

$$= \frac{\phi_2}{\phi_1} \cdot \frac{W_w}{W_p} \cdot \frac{M_p}{M_w}$$

ここで、 W_p と W_w は高分子及び水の重量、 M_p と M_w は高分子及び水の分子重量である。 χ_1 は高分子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 が正の場合は高分子同志、水分子同志の方がエネルギー的に安定であり、 χ_1 が負の場合は高分子と水の接触の方が安定であることを示す。

計算した χ_1 の値を相対蒸気圧に対してプロットすると、図4-15を得る。 χ_1 と相対蒸気圧の関係は、LiPAとNaPAが、RbPAとCsPAが大体同じであり、KPAは両者の中間である。いずれの塩においても、 χ_1 は45%中和までは相対蒸気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、相対蒸気圧が高くなると 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蒸気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(4-7)が適合できるかどうかを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、代表的無極性高分子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

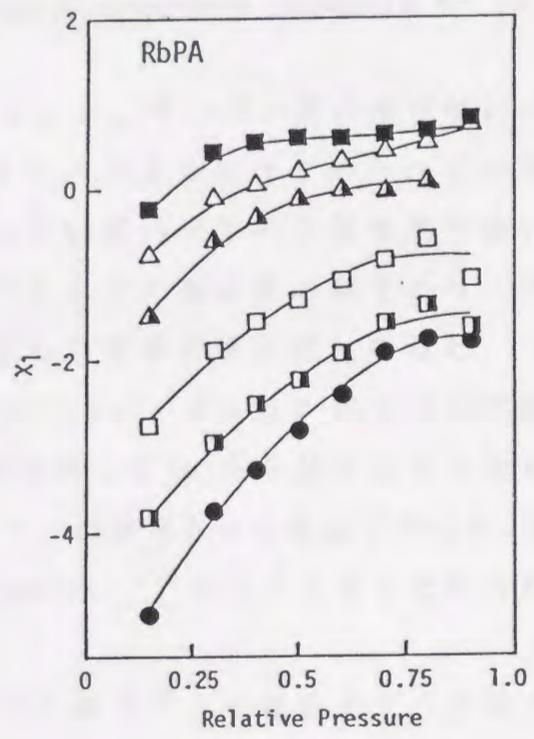
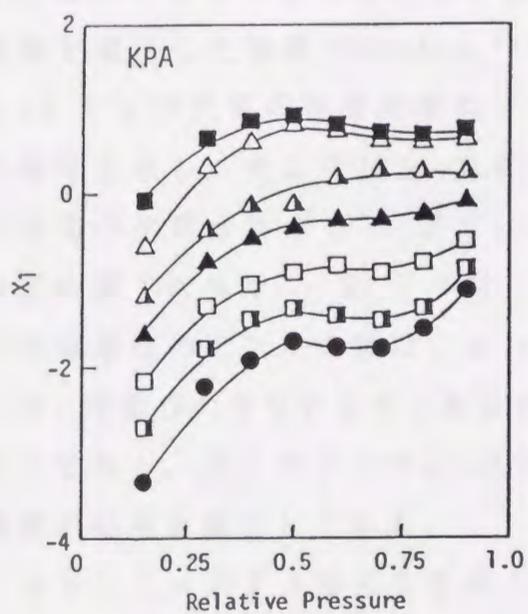
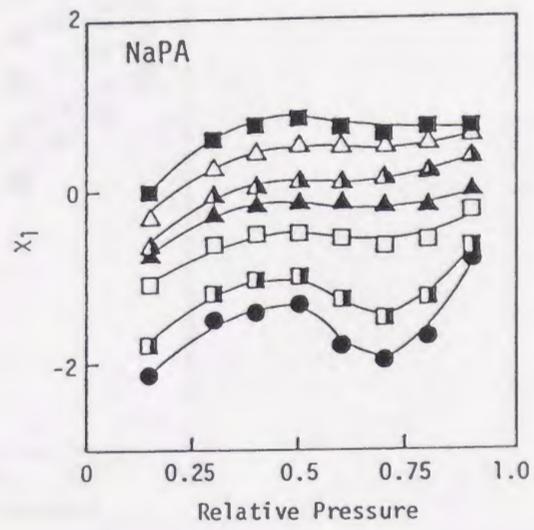
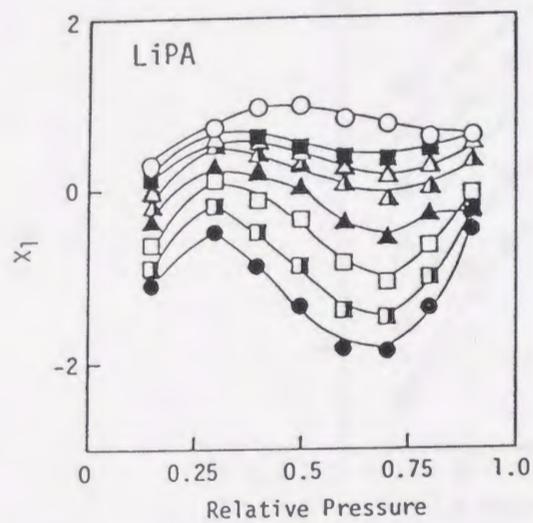


Fig. 4-15a Water sorption by PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C, plotted as Flory-Huggins interaction parameter χ_1 versus relative (vapor) pressure : neutralization 0○, 15■, 30△, 45▲, 60▲, 75□, 90■, 100%●.

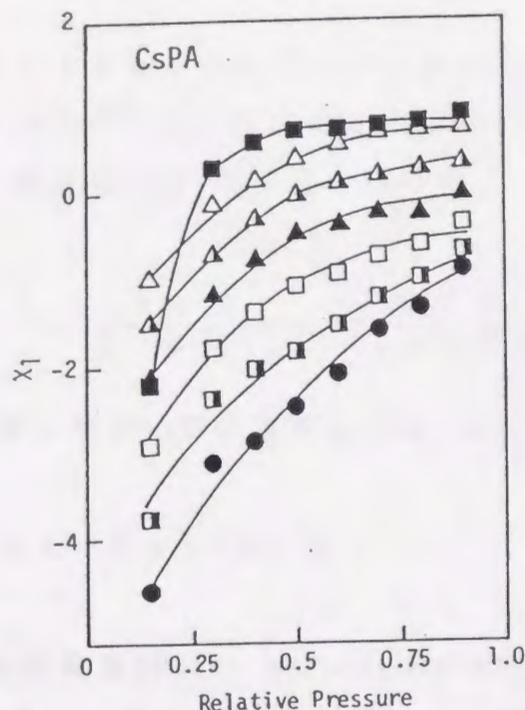


Fig. 4-15b Water sorption by PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C, plotted as Flory-Huggins interaction parameter χ_1 versus relative (vapor) pressure (symbols as in Fig. 4-15a).

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³⁾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、すなわち高相対蒸気圧になると、一定の正の値(大体 $\chi_1 = 0.55$ 以上)に近づく。サルミンのような可溶性で強塩基性のタンパク質は、 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Razumovskii³⁹⁾によってもまとめられ、同様の結果を報告している。

RbとCsのような大きな対イオンを持つ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4.2.3分極理論からの結果とよく一致している。

4.5.5 HailwoodとHorrobinの式

HailwoodとHorrobin³⁵⁾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(4-8)式を導いた。

$$\frac{nM}{18} = \frac{\alpha x}{1 - \alpha x} + \frac{\alpha \beta x}{1 + \alpha \beta x} \quad (4-8)$$

(4-8)式を解析しやすい形に直すと(4-9)式になる。

$$A + Bx - Cx^2 = x/n \quad (4-9)$$

ここで、 n は平衡吸着量(Water wt/polymer wt)、 x は相対蒸気圧、 M は高分子の作用単位の分子量、 α 、 β 、 A 、 B は定数である。 x と x/n の関係は図4-16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4-16からわかるようにPAA塩はこのモデルに適合しない。

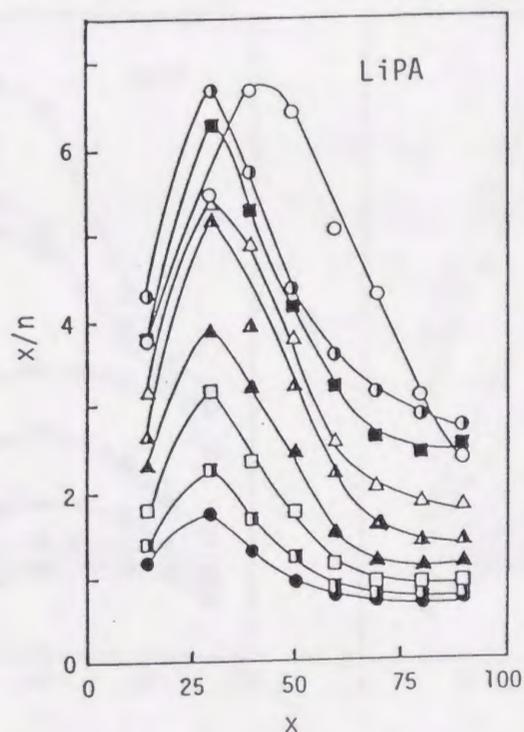


Fig. 4-16a Water sorption by PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C, plotted according to Hailwood and Horrobin equation: neutralization 0○, 60●, 15■, 30△, 45▲, 60▲, 75□, 90■, 100%●.

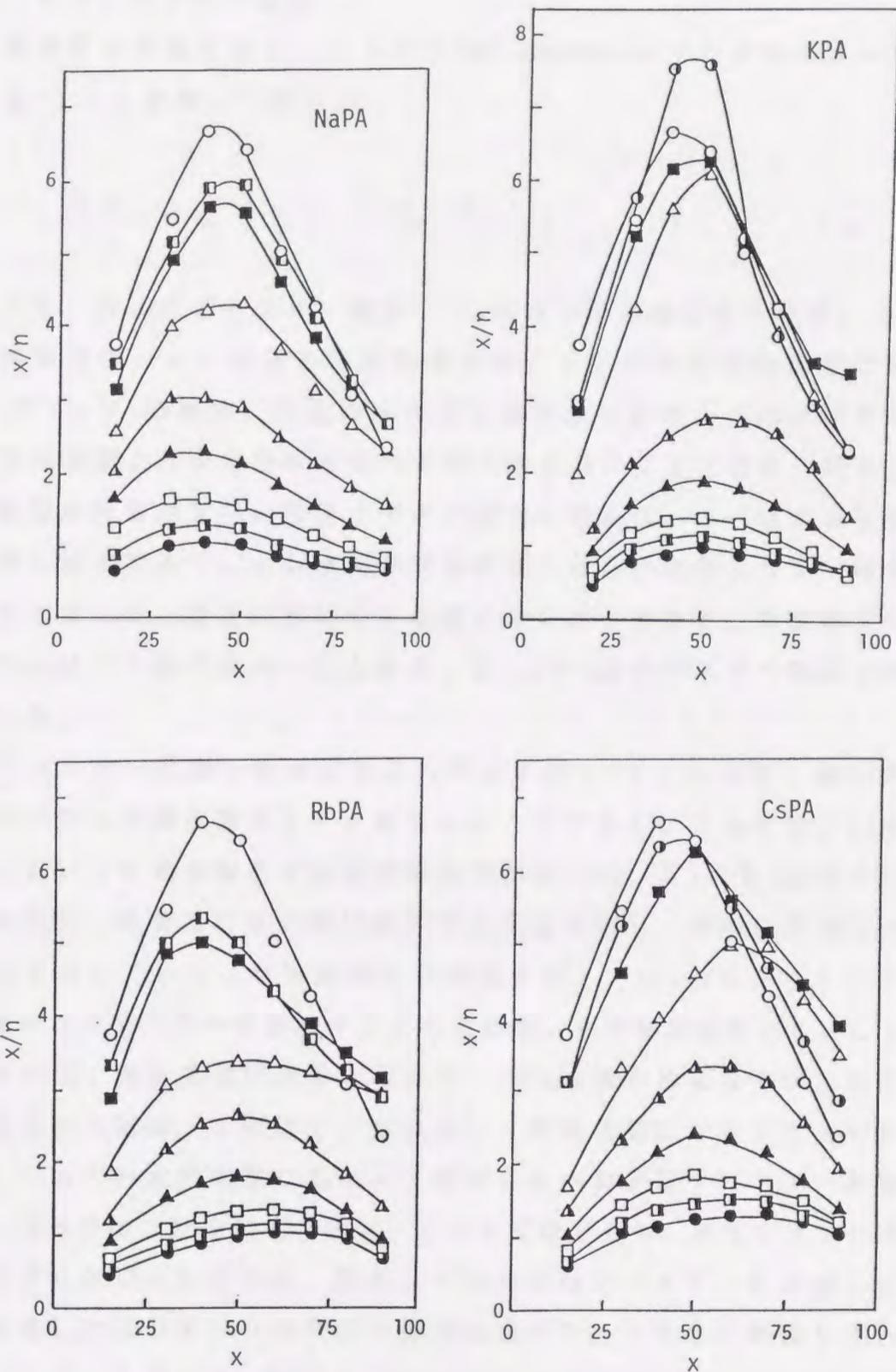


Fig. 4-16b Water sorption by PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C, plotted according to Hailwood and Horrobin equation (symbols as in Fig. 4-16a).

4.6 クラスタ関数

水分子の存在状態を，さらにZimmとLundberg¹⁰⁾のクラスタ理論式(4-10)を用いて調べた。

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -\phi_2 \left[\frac{\partial (a_1/\phi_1)}{\partial a_1} \right]_{P,T} - 1 \quad (4-10)$$

ここで， G_{11} はクラスタ積分， V_1 は水分子の部分モル体積， ϕ_1 は水の体積分率， ϕ_2 は高分子の体積分率， a_1 は水分子の活量である。 $\phi_1 G_{11}/V_1$ の量は，任意の水分子1個をとりあげ，その水分子の近傍で平均濃度より余分な水分子の平均の数を示すことになる。従って，もし吸着水同志が互いに集まりやすい傾向にあれば， G_{11} は大きな正の値になるはずであり，もし吸着水同志がばらばらに吸着しやすい傾向にあるならば， G_{11} は逆に負の大きな値になるはずである。理想溶液の場合は G_{11} は -1 分子容の一定となる。 G_{11}/V_1 はクラスタ関数と呼ばれている。

クラスタ関数と相対蒸気圧の関係を図4-17に示す。図中の矢印は系の T_g が測定温度 25°C になるところである。PAA及びいずれの塩においても低中和度では相対蒸気圧が低い時， G_{11}/V_1 は大きい負の値になり，吸着した水分子は高分子と相互作用し，系中に分布していることを示している。相対蒸気圧が増加すると， $G_{11}/V_1 > -1$ になり，吸着水はクラスタを形成するようになる。高中和度になると，LiPAを除いて，相対蒸気圧が低い時は G_{11}/V_1 は負の値になるが，ある相対蒸気圧からほぼ -1 近辺で一定になり，溶液状態になると考えられる。LiPAのみ全中和度にわたって吸着した水分子はクラスタを形成する。NaPAでは中和度75%，KPAでは60%，RbPAとCsPAでは30%以上になると，吸着した水分子はクラスタを形成しない。

吸着した水分子のクラスタ形成は系の T_g と大きく関係しているようである。クラスタ関数を $(T - T_g)$ に対してプロットすると図4-18になる。 $T - T_g = 0$ を境にして，負の方は高分子はガラス状態であり，正の方はゴム状態である。クラスタは，高分子がガラス状態の

時形成するが、ゴム状態になると破壊する。低い相対蒸気圧ですぐにゴム状態になる高分子に収着した水分子はクラスターを作らず、溶解することがわかる。

クラスター関数をガラス状態の高分子への気体の収着に適用することの妥当性については疑問が生じるかも知れない。なぜならば、統計熱力学は原理的に平衡の状態を取り扱っているのに対し、高分子のガラス状態は真の平衡状態ではないからである。しかし、Zimmのクラスター関数は収着する分子の活量-濃度関係から計算され、同種の分子がクラスターを作る、あるいは相互に分かれる傾向の尺度を与えるものであって、収着平衡は前提としていても、収着のマトリックスについてはなんらの制限はない。すなわち、クラスター関数は収着平衡におけるいかなる2成分系にも適用できるものであり、高分子のガラス状態における収着平衡に適用することに問題はない。これに基づき、Zimmのクラスター関数の有用性を積極的に評価したLundbergをはじめ、各種の高分子について、ガラス状態、ゴム状態、溶液状態を問わず、クラスター関数は収着分子の分散状態の尺度の判定に用いられている。関連する文献の要点を以下に記す。

中島ら⁴⁰⁻⁴²⁾は、アクリルニトリル-アクリルアミド共重合体などの極性高分子についてその組成とクラスター形成の有無を系統的に調べ、クラスター形成を極性基間の状態との関連で論じている。アクリル酸塩のような水溶性高分子のクラスター関数についての記述は、ほとんど見当たらない。わずかにStarkweather⁴³⁾が、ポリビニルピロリドンのような水に溶解する高分子はほとんどクラスター化をしないか、ランダム混合からはずれるかであると報告している。彼はクラスター化は疎水性-親水性の張力に関係づけられるとしている。また、クラスター関数と T_g との関係に関する報告も少ない。Miyagiら⁴⁴⁾はポリビニルアルコールへの水蒸気収着の測定結果をクラスター関数を用いて解析し、ポリビニルアルコールによる水蒸気の収着の機構は収着量の増加に伴う系の T_g の変化と密接に関係すると報告している。一般に極性高分子では、水分子と極性基の間の強い相互作用のため、クラスター化は起こりにくいと

考えられている。反対に、比較的極性が弱いか、あるいは無極性の高分子では、吸着された水分子のクラスター化は起こり易い状況となる¹⁵⁾。極性高分子においても、ガラス転移温度以下では、主鎖のミクロブラウン運動は凍結されているので、吸着された水分子は内部の極性基まで到達出来ず、外部の極性基に吸着した水分子の上にさらに水分子が吸着し、クラスターを形成する。しかし、系がガラス転移温度以上になると、凍結されていた運動が活発になり、高分子内部まで吸着が可能になる。その結果、PAA及びその塩のような水溶性高分子は水に溶けてしまうことになる。従って、水溶性高分子はT_g以下のガラス状態においてのみしかクラスターを形成しないと考えられる。

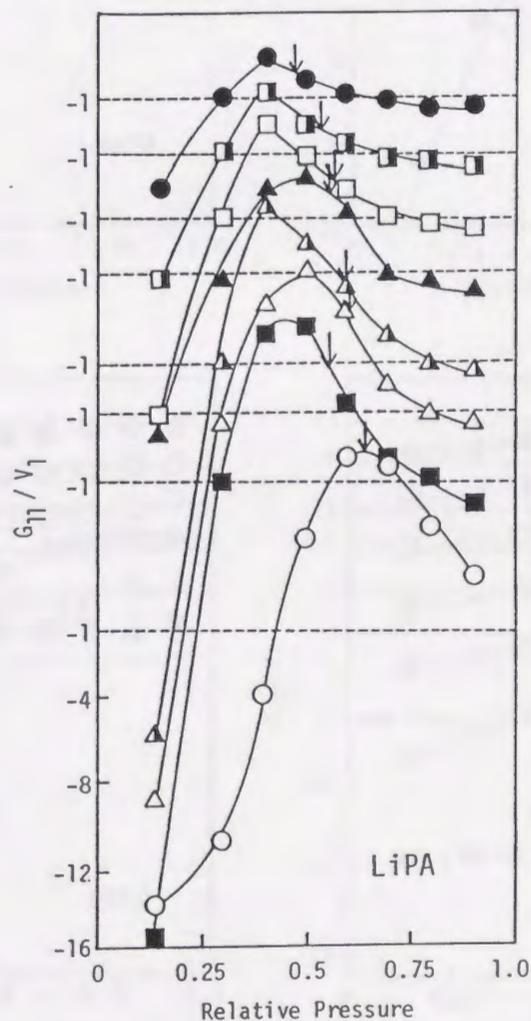


Fig. 4-17a Plots of clustering function (G_{11}/V_1) of sorbed water vs. relative (vapor) pressure for PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C : 0○, 15■, 30△, 45△, 60▲, 75□, 90■, 100●. The arrows indicate the points where T_g reaches measurement temperature.

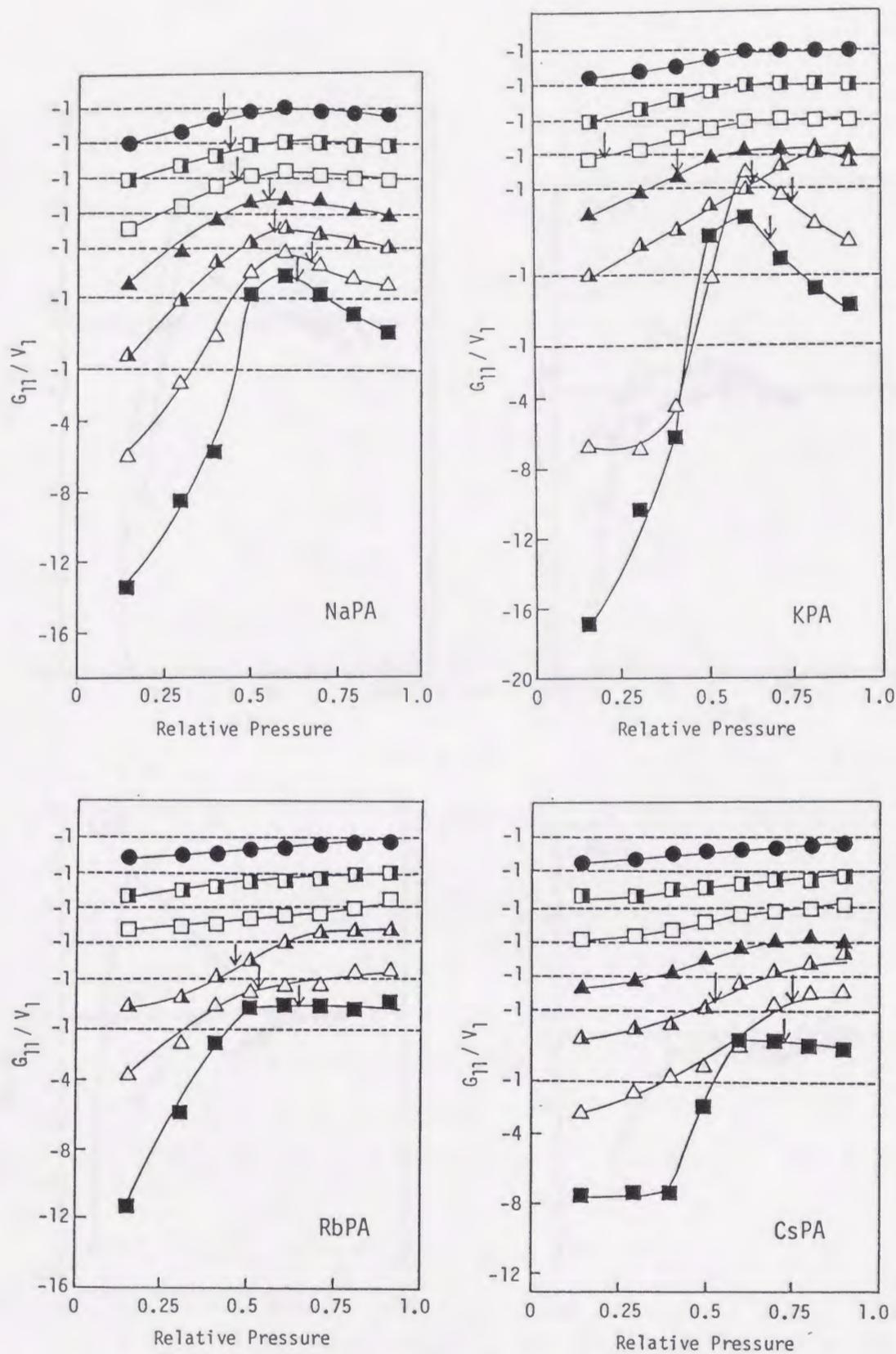


Fig. 4-17b Plots of clustering function (G_{11}/V_1) of sorbed water vs. relative (vapor) pressure for PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C (symbols and arrows as in Fig. 4-17a).

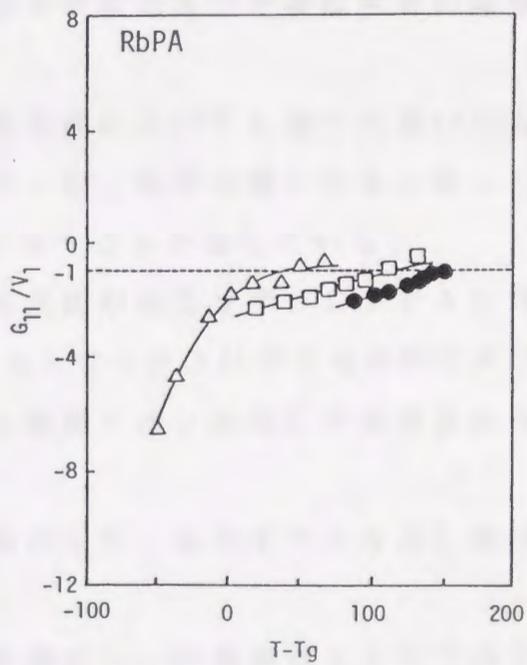
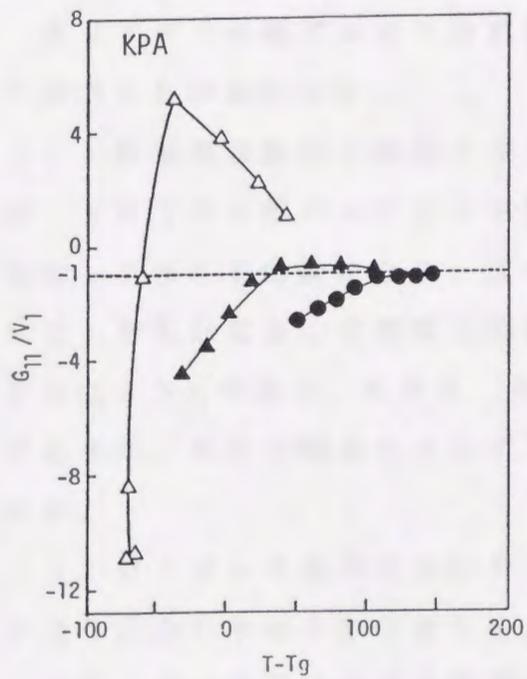
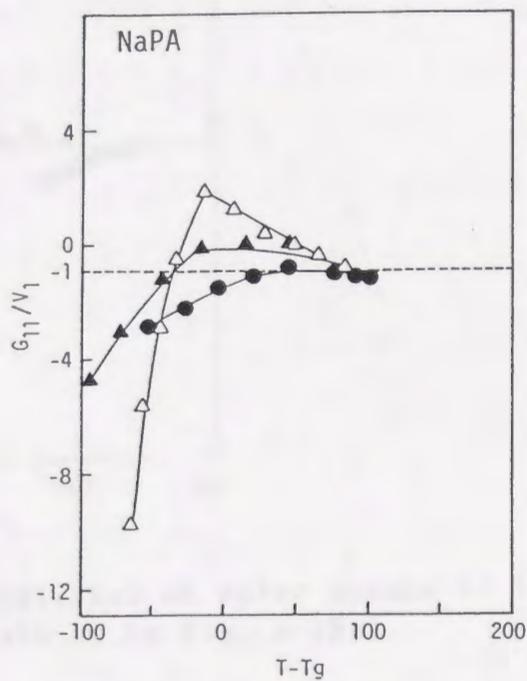
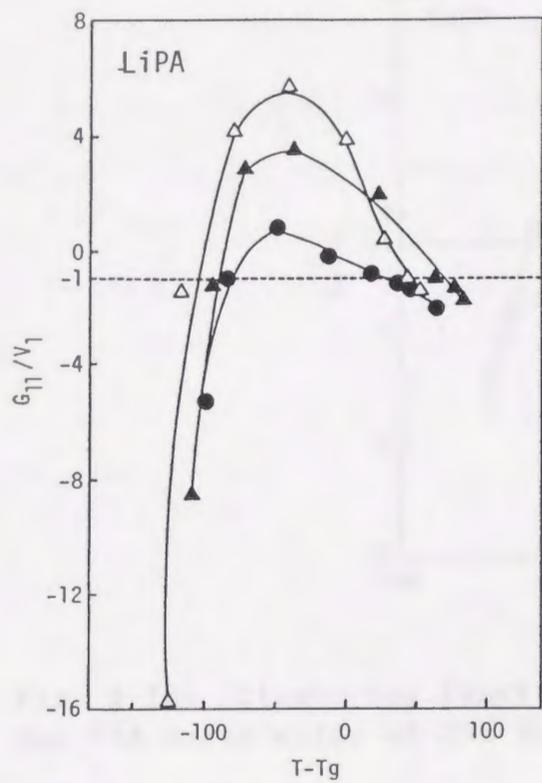


Fig. 4-18a Clustering function (G_{11}/V_1) of water versus ($T-T_g$) for PAA salts-water at 25°C : neutralization 30 Δ , 60 \blacktriangle , 100% \bullet .

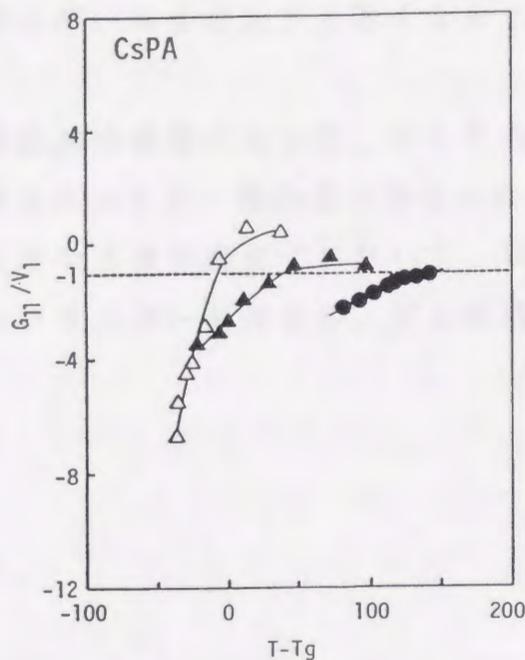


Fig. 4-18b Clustering function (G_{11}/V_1) of water versus ($T-T_g$) for PAA salts-water at 25°C (symbols as in Fig. 4-18a).

4.7 本章のまとめ

ポリアクリル酸アルカリ金属塩の収着等温線及び平衡収着量の考察より次のことがわかった。

(1) 収着等温線はどの対イオン，中和度においても若干の違いがあるが，BETのⅡ型のシグモイド型であった。高中和度になるに従って典型的シグモイド曲線になり，親水性が増すことを示している。

(2) 平衡収着量と中和度の間には加成性が成立せず，LiPAとNaPAは33%中和で，KPA，RbPAとCsPAは25%中和でクニックを生じ，その中和度でカルボン酸と金属イオンの間に安定構造が存在する。

(3) 対イオン半径が大きいPAA塩の方が，高分子のくり返し単位モル当り沢山の水分子を収着する。

また，含水試料のガラス転移温度を測定し，収着温度25°Cで高分子がガラス状態かゴム状態かを検討した。収着の結果を種々の理論式に適用し，収着状況を考察し，次の結果を得た。

(1) 小さい対イオンを持つLiPAとNaPAにおいては、収着の主因はクーロン力であるが、対イオンが大きくなると自由体積もその因子となる。

(2) 種々の収着等温式の適用において、RbPAとCsPAは一般の極性高分子と似た傾向を示すが、他の塩は異なった傾向を示す。

(3) PAA塩のような水溶性高分子において、収着した水分子は系がガラス状態の時にはクラスターを作るが、ゴム状態になると破壊する。

文献

1. H. B. Bull, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1499 (1949).
2. A. D. McLaren and J. W. Rowen, J. Polym. Sci., **7**, 289 (1951).
3. I. D. Kuntz, Jr and W. Kauzmann, Adv. Protein Chem., **28**, 239 (1974).
4. H. Yasuda and V. Stannett, J. Polym. Sci., **57**, 907 (1962).
5. J. L. Williams, H. B. Hopfenberg, and V. Stannett, J. Macromol. Sci.-Phys., **B3** (4), 711 (1969).
6. J. A. Orofino, H. B. Hopfenberg and V. Stannett, J. Macromol. Sci. Phys., **3** (4), 777 (1969).
7. G. Ranade, V. Stannett, and W. J. Koros, J. Appl. Polym. Sci., **25** (10), 2179 (1980).
8. V. Stannett, M. Haider, W. J. Koros and H. B. Hopfenberg, Polym. Eng. Sci., **20** (4), 300 (1980).
9. D. K. Yang, W. J. Koros, H. B. Hopfenberg and V. T. Stannett, J. Appl. Polym. Sci., **30**, 1035 (1985).
10. B. H. Zimm and J. L. Lundberg., J. Phys. Chem., **60**, 425 (1956).
11. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1953).
12. R. Puffr and J. Sebenda, J. Polym. Sci.: Part C, **16**, 79 (1967).
13. H. W. Starkweather, Polym. Lett., **1**, 133 (1963).
14. H. W. Starkweather, Jr, "Water in Polymers, S.P. Rowland ed. ACS Symposium Ser.127", Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. (1980) p.433
15. 滝沢章, 繊維と工業 **3**, 360 (1970).
16. 高分子学会編, "高分子と水分", 幸書房, 東京 (1972).
17. 高分子学会, 高分子と吸湿委員会編, "材料と水分ハンドブック

- 吸湿・防湿・調湿・乾燥 — , 共立 (1968).
18. C. Carfagna and A. Apicella, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28** (9), 2881 (1983).
 19. L. J. Thompson Hughes and D. B. Fordyce, *J. Polym. Sci.*, **XXIII**, 509 (1956).
 20. K. Hiraoka and T. Yokoyama, *Polym. Bull.*, **2**, 183 (1980).
 21. K. Hiraoka, M. Gotanda, and T. Yokoyama, *Polym. Bull.*, **2**, 631 (1980).
 22. K. Hiraoka and T. Yokoyama, *Polym. Bull.*, **3**, 225 (1980).
 23. K. Hiraoka and T. Yokoyama, *Polym. Bull.*, **4**, 285 (1981).
 24. Eisenberg, *J. Polym. Sym.*, **45**, 99 (1974).
 25. 筒井哲夫, “アイオネンポリマーと高分子間コンプレックスに関する研究”九州大学博士論文
 26. S. Brunauer, “The Physical Adsorption of Gases and Vapors” Oxford Univ. Press (1945) p.140
 27. C. F. Bell and K. A. K. Lott 著 (奥野久輝訳) “無機化学” 東京化学同人 (1976).
 28. S. Bonotto and E. F. Bonner, *Macromolecules*, **1**, 510 (1968).
 29. J. D. Leeder and I. C. Watt, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3280 (1968).
 30. F. N. Kelley and F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **50**, 549 (1961).
 31. G. L. Brown, “Water in Polymers”, S. P. Rowland eds, ACS (1980) p.441.
 32. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
 33. A. W. Adamson, “Physical Chemistry of Surfaces”, Wiley(interscience), New York (1967).
 34. S. R. Hoover and E. F. Mellon, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2562 (1950).

35. A. J. Hailwood and S. Horrobin, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**
84 (1946).
36. R. L. D'Arcy and I. C. Watt, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1236
(1970).
37. G. Schwarz, *Eur. J. Biochem.*, **12**, 442 (1970).
38. R. S. Bradley, *J. Chem. Soc.*, 1467 (1936).
39. L. P. Razumovskii, V. S. Markin and G. Ye. Zaikov,
Polym. Sci. U.S.S.R., **26**, (1984).
40. 中島, 片野, 磯部, *繊維学会誌*, **32** (1), 31 (1976).
41. 中島, 服部, 宇野, *繊維学会誌*, **32** (12), 535 (1976).
41. 中島, 牛腸, *日本化学会誌*, (10), 1431 (1978).
43. H. W. Starkweather, *Macromolecules*, **8**, 476 (1975).
44. Z. Miyagi and K. Tanaka, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 259
(1979).