

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 :

5.1 緒言

重量法による結合水の定量は、高分子物質ではことに木材において、簡便で迅速な方法として古くから用いられている¹⁻³⁾。Ayer^{1, 2)}は種々の繊維-水系について、105℃で試料の重量減少を測定した。水の蒸発速度を試料のモル分率に対してプロットすると図5-1のようになり、最初にconstant-rate period(定速期間)があり、さらに2つのfalling-rate period(減速期間)が存在すると報告している。定速期間は物質の表面からの結合していない水の蒸発期間であり、この水は物質と化学的または物理的に結合していない水である。減速期間は系から結合水の蒸発期間に相当し、第1の減速期間は毛細管、即ち吸蔵水の蒸発であり、第2のそれは1次収着か水和した水の蒸発である。定速期間と第1の減速期間の交点は結合水の最大量を与え、2つの減速期間の交点は1次収着した水の量を与える。その値は他の方法で測定した値とよく一致していると報告している。筆者ら⁴⁾もポリアクリル酸ナトリウム塩の乾燥過程を調べて、すでに報告している。また、DSCを用いた水の蒸発熱の測定から、水分子の束縛状態の検討も行われている⁵⁾。

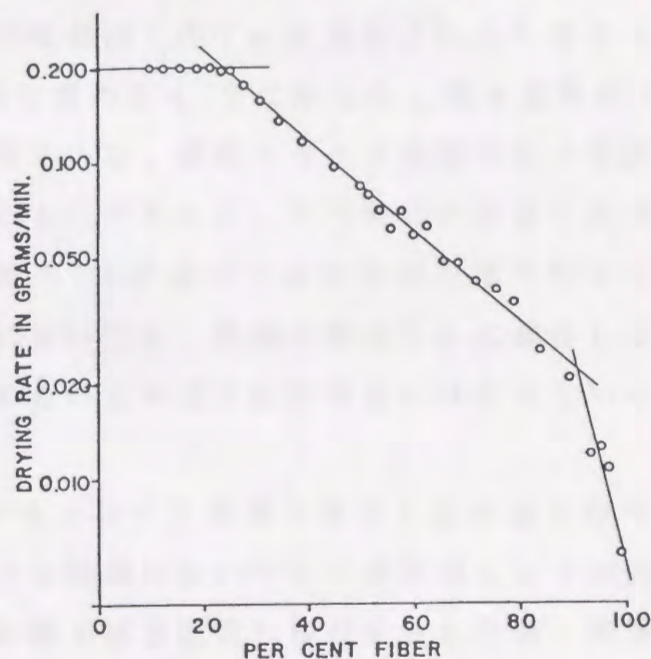


Fig.5-1 Plot of drying rate versus per cent oven-dry fiber for unbeaten southern pine kraft pulp²⁾

前章ではポリアクリル酸塩の収着挙動を検討した。本章では収着した水の存在状態を明らかにするため、いわゆる結合水をこの迅速で簡単な方法で定量し、併せて水の蒸発速度からの知見により、水分子の結合状態を考察することにした。

5. 2 測定方法

第2章で調製した1Nポリアクリル酸塩水溶液を、絶乾高分子量が約1gになるように、10~20ml用いた。予め恒量にしておいたポリ容器（ポリプロピレン製）にポリアクリル酸塩水溶液を入れ、100℃に保持した対流型乾燥器に静置した。所定時間ごとに取り出し、重量を測定した。

5. 3 乾燥過程

乾燥過程を図5-2に示す。乾燥過程において、試料は溶液から固体まで変化する。乾燥曲線の1番目の曲がりて全試料はすでに固体状態であった。この乾燥過程から水の蒸発速度を求め、試料のモル分率に対してプロットすると図5-3になる。

通常、固相における高分子の乾燥はその T_g に支配されると考えられている。図5-3の矢印は、第4章の表4-2に示した、含水試料の T_g が乾燥温度100℃に達する所である。試料がガラス状態になって高分子内部における拡散が律速となるのであれば、この矢印の位置で曲がりを生じなければならないが、図5-3の曲がり矢印の位置で生じていない。このことより、どの塩においても、蒸発速度は T_g に依存しないこと、すなわち、高分子内部における単純な拡散律速にはなっていないことがわかる。

図5-3の挙動は、Ayer¹⁾がセルロース繊維で見出した挙動と似ている。蒸発速度はどのポリアクリル酸塩においても定速期間と2つの減速期間に分かれる。定速期間から第1減速期間に移行する点と第1減速期間から第2減速期間に移行する点は、それぞれの期間の直線部分の交点とした。定速期間では表面蒸発が律速となり、内部から表面への水の拡散は速やかに起こり、自由水の減少領域と考えられる。自由水の蒸発は対イオンや中和度に影響されないことがわかる。2つの減速期間では蒸発速度は脱水和と拡散に支配されており、結合水の減少領域と考えられる。第1減速期間は高分子にゆるく束縛されている水分子の、第2減速

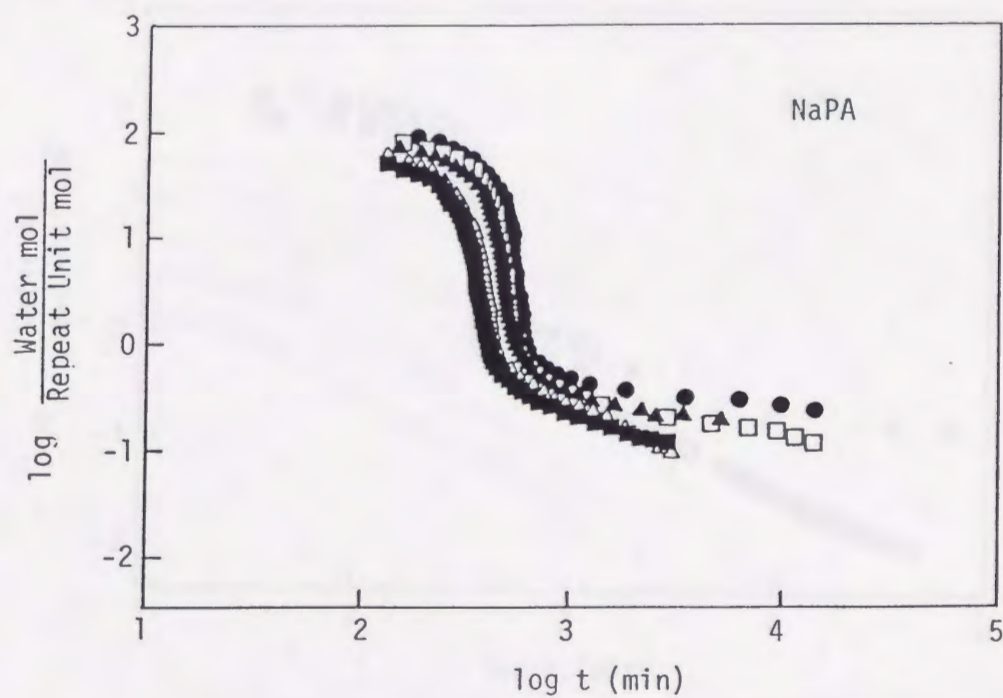
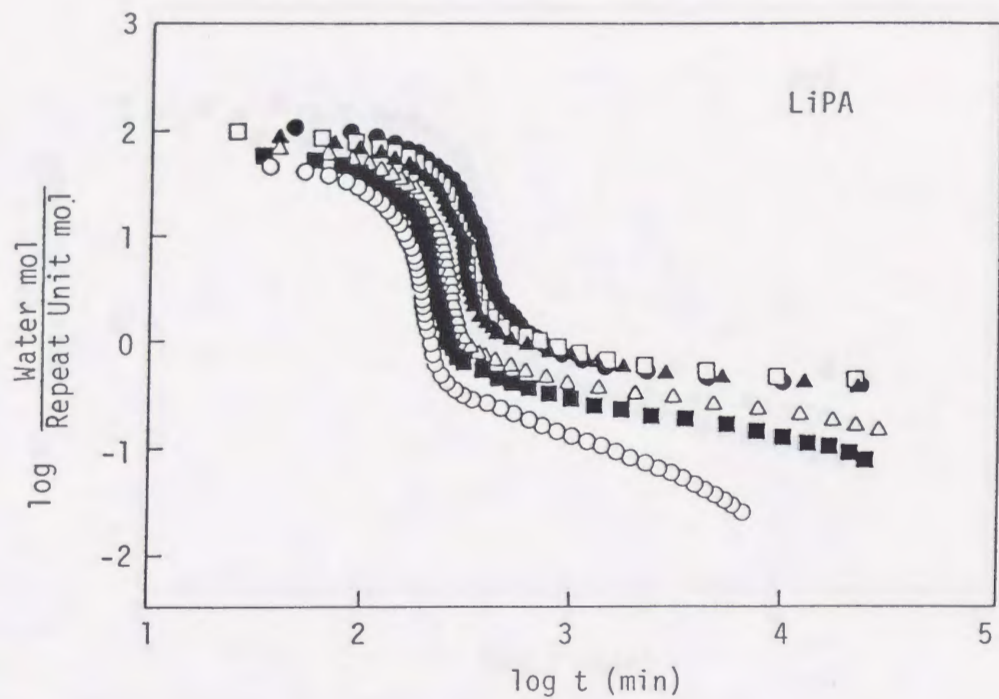


Fig. 5-2a Drying process curves at 100°C and 1 atm. for PAA salts with different degrees of neutralization : 0○, 15■, 30△, 60▲, 75□, 100%●.

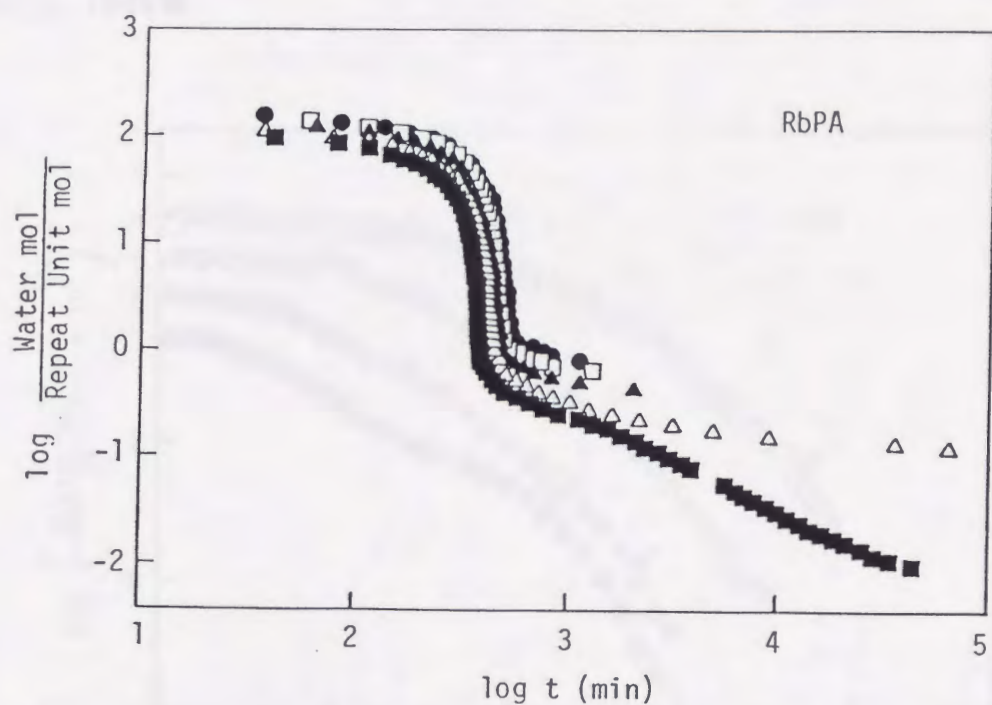
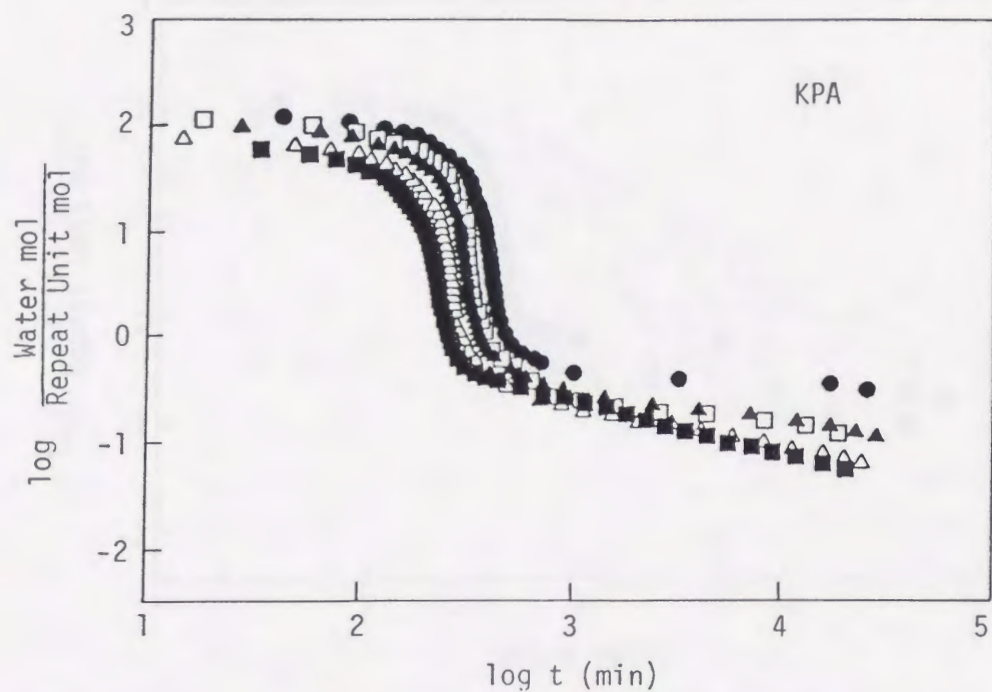


Fig. 5-2b Drying process curves at 100°C and 1 atm. for PAA salts with different degrees of neutralization (symbols as in Fig. 5-2a).

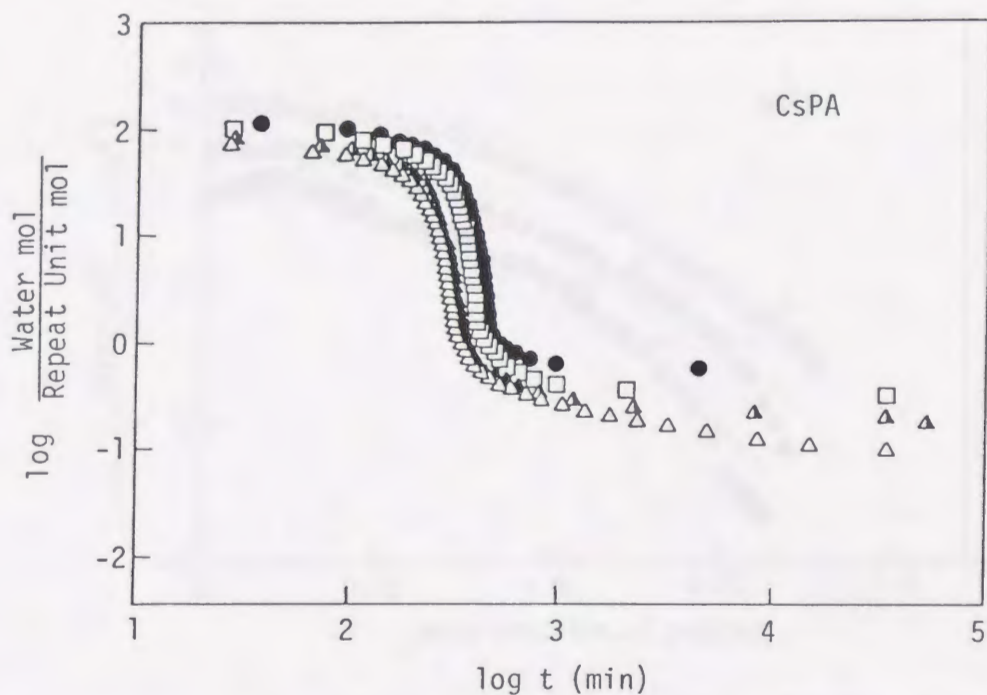


Fig. 5-2c Drying process curves at 100°C and 1 atm. for PAA salts with different degrees of neutralization : 30△, 45△, 75□, 100%●.

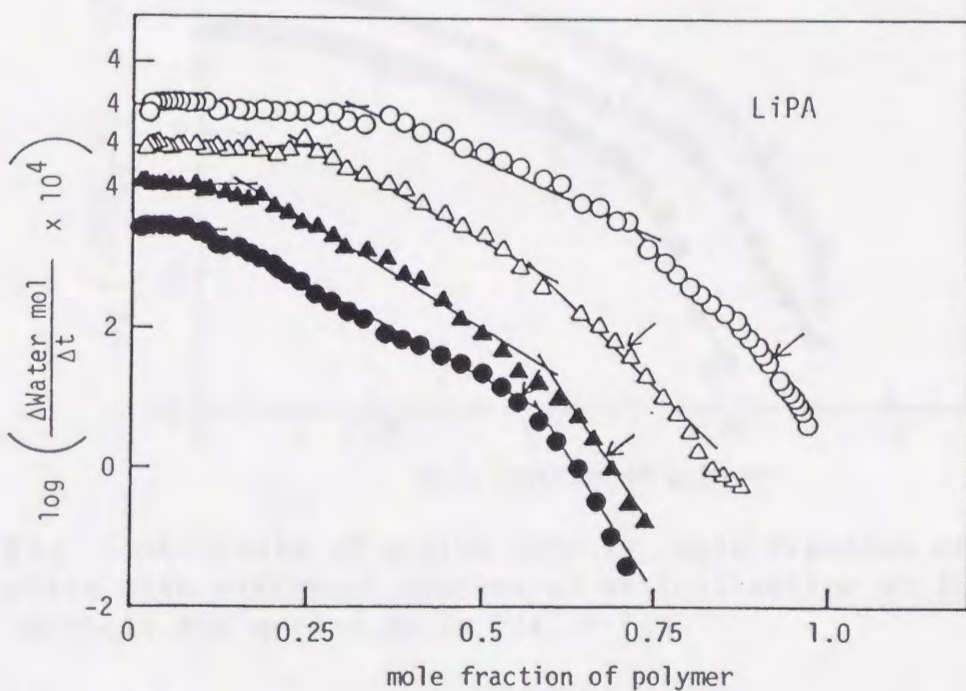


Fig. 5-3a Plots of drying rate vs. mole fraction of PAA salts with different degrees of neutralization at 100°C : 0○, 30△, 60▲, 100%●. The arrows indicate the points where T_g reaches drying temperature.

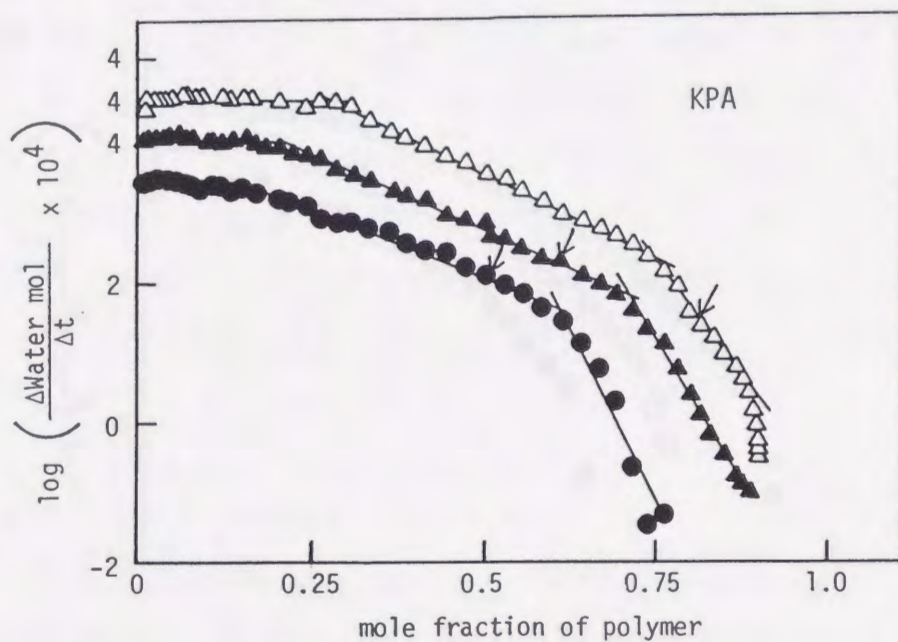
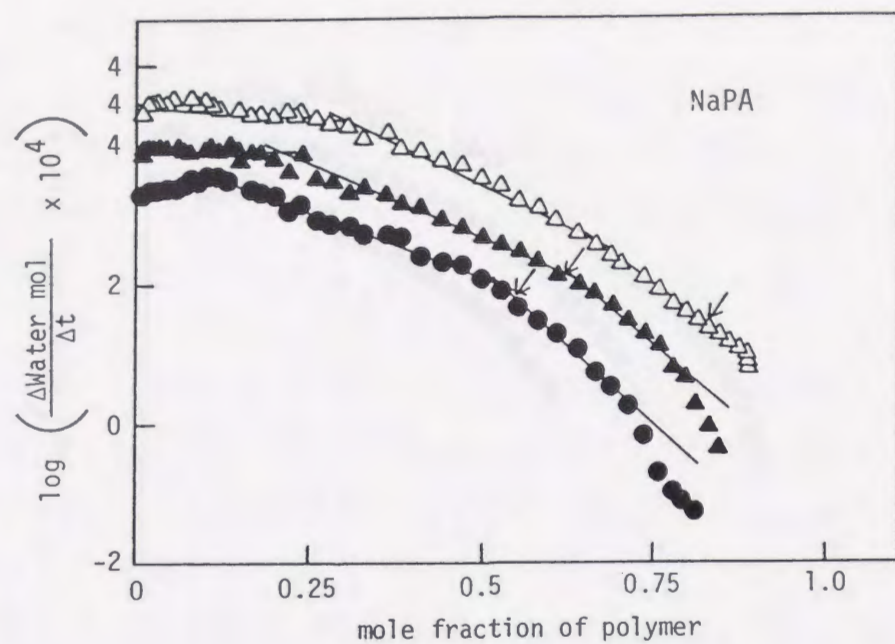


Fig. 5-3b Plots of drying rate vs. mole fraction of PAA salts with different degrees of neutralization at 100°C (symbols and arrows as in Fig. 5-3a).

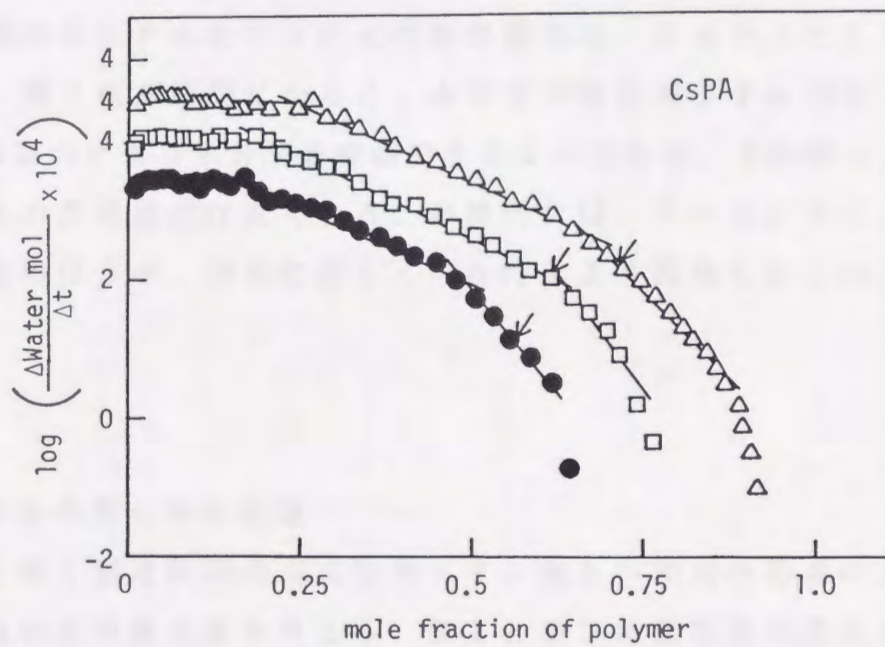
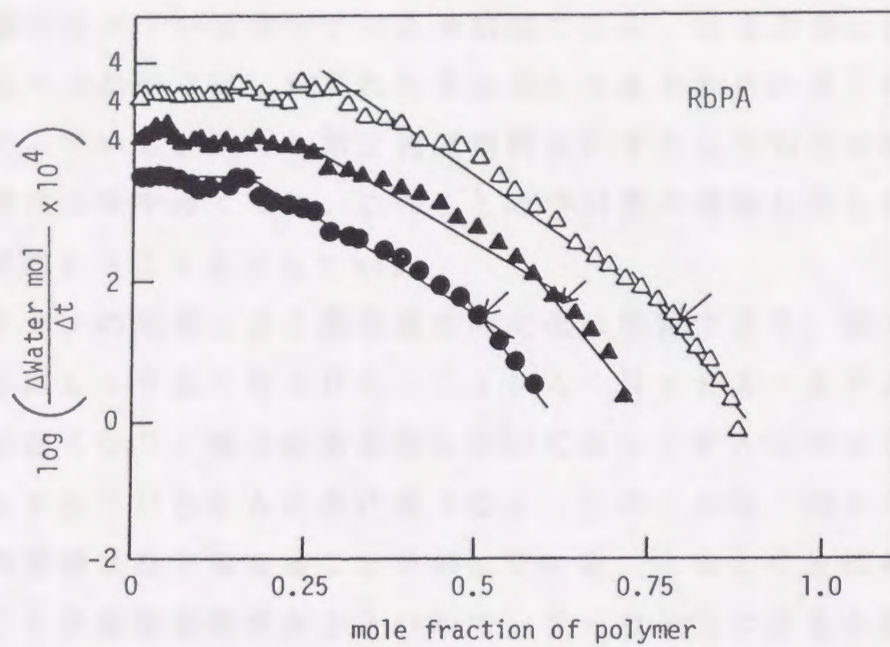


Fig. 5-3c Plots of drying rate vs. mole fraction of PAA salts with different degrees of neutralization at 100°C (symbols and arrows as in Fig. 5-3a).

期間は強く束縛されている水分子の蒸発期間である。定速期間と第一減速期間の交点での曲がりには、いずれの塩においても中和度の低下に伴って不明瞭になっている。第1と第2減速期間はいずれも中和度の増加とともに蒸発速度はやや遅くなる。このことは中和度の増加とともに、水分子を強く束縛することを示している。

一方、対イオンの相違による蒸発速度の変化は複雑であり、第1減速期間においては $LiPA < RbPA = CsPA < NaPA = KPA$ の順に蒸発速度は速くなり、第2減速期間においては $LiPA < NaPA = KPA < RbPA = CsPA$ の順に速くなる。このことは、対イオンにより水分子の束縛状態が異なることを示している。RbとCsは対イオン半径が大きく表面電荷密度が小さいので、クーロン力による水分子の束縛は弱くなる。しかし、イオンのかさばりのため空隙ができ、その中に水分子が捕らえられ、周りの極性雰囲気の中で固定される。それゆえ、第1減速期間のRbPAとCsPAの蒸発速度は、NaPAとKPAより遅くなる。第2減速期間になると、水分子の数は減少するので、NaとKもクーロン力により水分子を束縛できるようになる。それゆえ、NaPAとKPAの蒸発速度は遅くなる。最終的には、クーロン力によって束縛された水のほうが、空隙に捕らえられた水より蒸発しにくいことがわかる。

5.4 結合水の量と存在状態

定速期間と第1減速期間の交点是对イオン種と中和度の相違により移動するが、結合水の最大量を与える。第1と第2減速期間の交点也是对イオン種と中和度の相違により異なるが、高分子に強く束縛されている水分子の量を表している。その水分量を高分子のくり返し単位モル当りの水分子のモルで表して、表5-1と図5-4に示す。いずれの塩においても、結合水量は中和度と加成性が成立せず、50%付近にクニックが存在し、それ以降急激に増加している。

TsutsuiとMyers⁶⁾はポリアクリル酸及び種々の中和度のナトリウム塩

Table 5-1 Bound water and strongly bound water determined from drying at 100°C for PAA salts with different degrees of neutralization.

		bound	strongly bound
PAA		1.9	0.47
LiPA	9	2.4	0.53
	15	2.4	0.47
	30	2.9	0.63
	45	3.6	0.63
	60	4.8	0.75
	75	5.9	0.68
	90	6.8	0.67
	100	7.2	0.74
NaPA	6	2.1	0.70
	9	2.3	0.20
	15	2.2	0.48
	30	2.2	0.49
	45	2.5	0.43
	60	3.2	0.37
	75	4.0	0.43
	90	4.5	0.52
	100	5.4	0.68
KPA	6.1	1.9	0.65
	9.2	2.3	0.59
	15.3	2.2	0.56
	30.5	2.4	0.32
	45.8	2.6	0.40
	61	3.3	0.40
	76.3	3.5	0.37
	91.5	3.8	0.59
	100	4.2	0.61
RbPA	9.9	2.0	0.50
	16.5	2.2	0.45
	33	2.5	0.34
	49.4	2.8	0.54
	65.9	3.6	0.82
	82.4	4.6	1.0
	98.9	5.8	1.2
CsPA	6	2.2	0.59
	30	2.8	0.42
	45	3.0	0.56
	75	4.0	0.58
	100	5.1	1.1

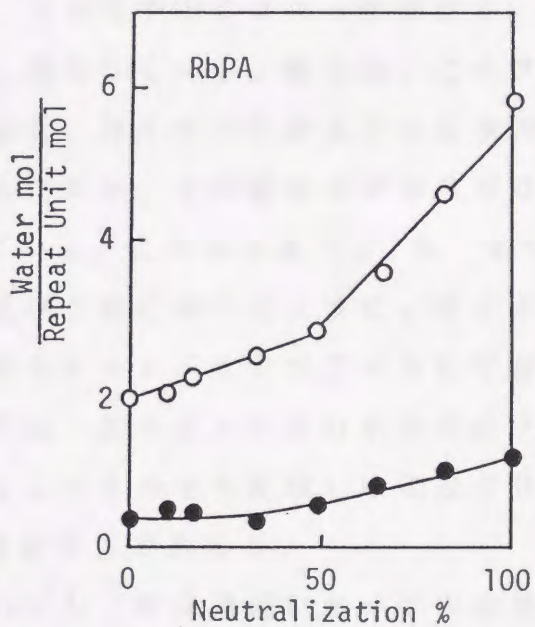
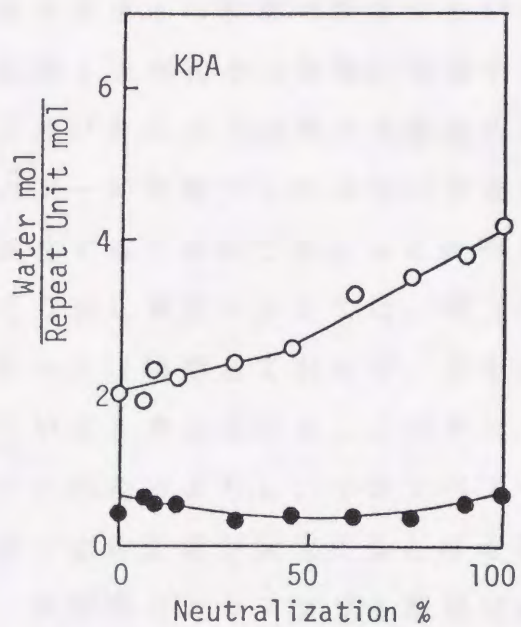
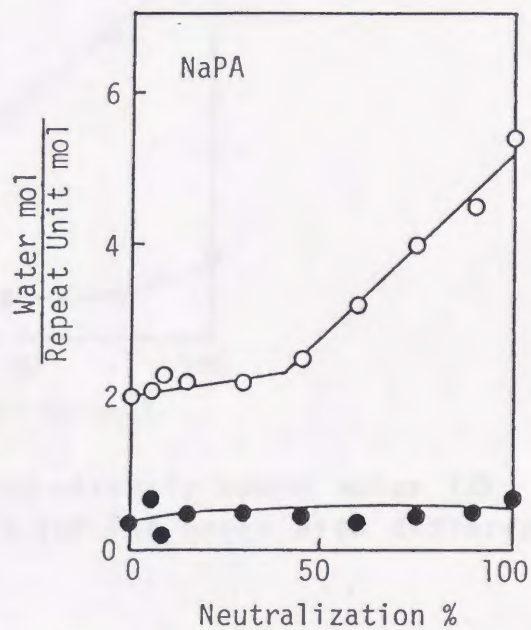
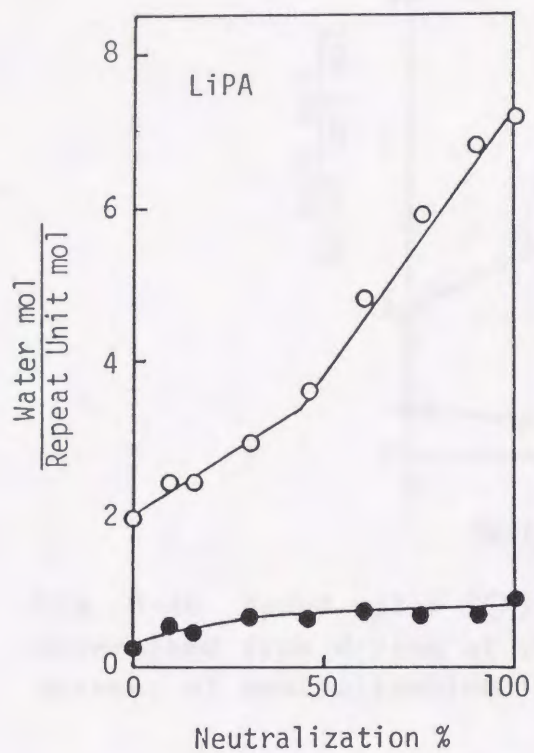


Fig. 5-4a Bound water (○) and strongly bound water (●) determined from drying at 100°C for PAA salts with different degrees of neutralization.

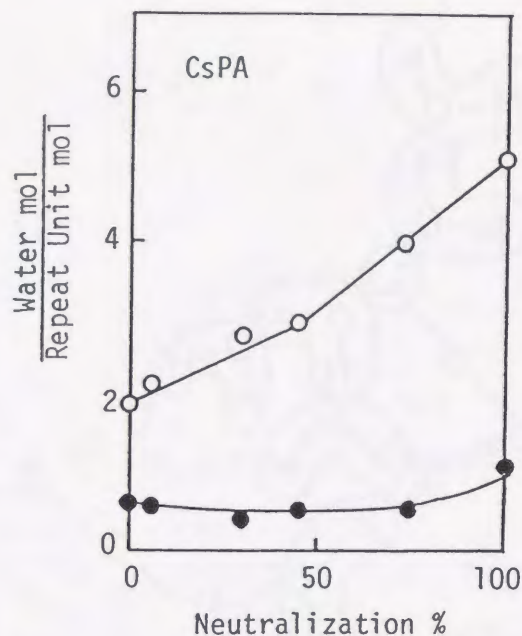


Fig. 5-4b Bound water (○) and strongly bound water (●) determined from drying at 100°C for PAA salts with different degrees of neutralization.

について、乾燥過程の超音波減衰及び重量損失を測定した。彼らも、1次水和水と中和度の関係において、50%中和でクニックが生じ、それ以降1次水和水は急激に増加すると報告している。彼らは、このクニック及びクニック以後の水和水の増加を、対イオンを含んでいる水のクラスターが乾燥フィルム中に存在するためか、立体配座が中和度50%で変化するためかで起こると説明している。この水分量(1.5 水モル/くり返し単位モル)では、第2章及び3章に述べたように、カルボキシレートは解離しておらず、カルボキシレートイオンペアーとして存在していると考えられる。このクニックは、対イオンを含む水分子のクラスターのためよりも、イオンペアーとして水分子を配位し中和度50%付近で立体配座が変化すると考える方が妥当であろう。

本研究のポリアクリル酸塩においても、乾燥過程において中和度50%付近で立体配座が変化すると考えられる。中和度50%付近で図5-5のような構造をとるが、中和度50%を越えると過剰のカルボキシレートができ、結合水は急激に増大する。この構造は、対イオンの電荷密度

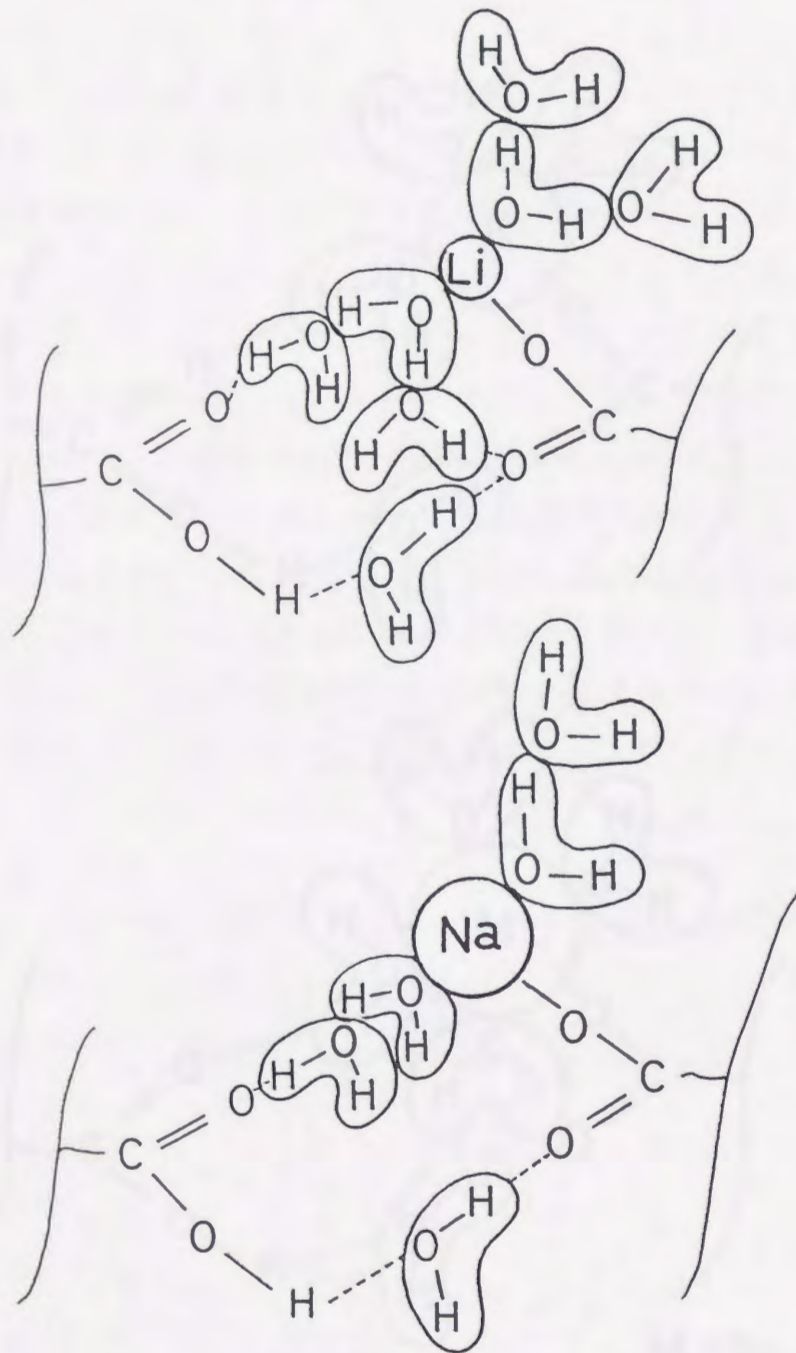


Fig. 5-5a Hydration model of PAA salts for the state of 50% neutralization proposed from drying data.

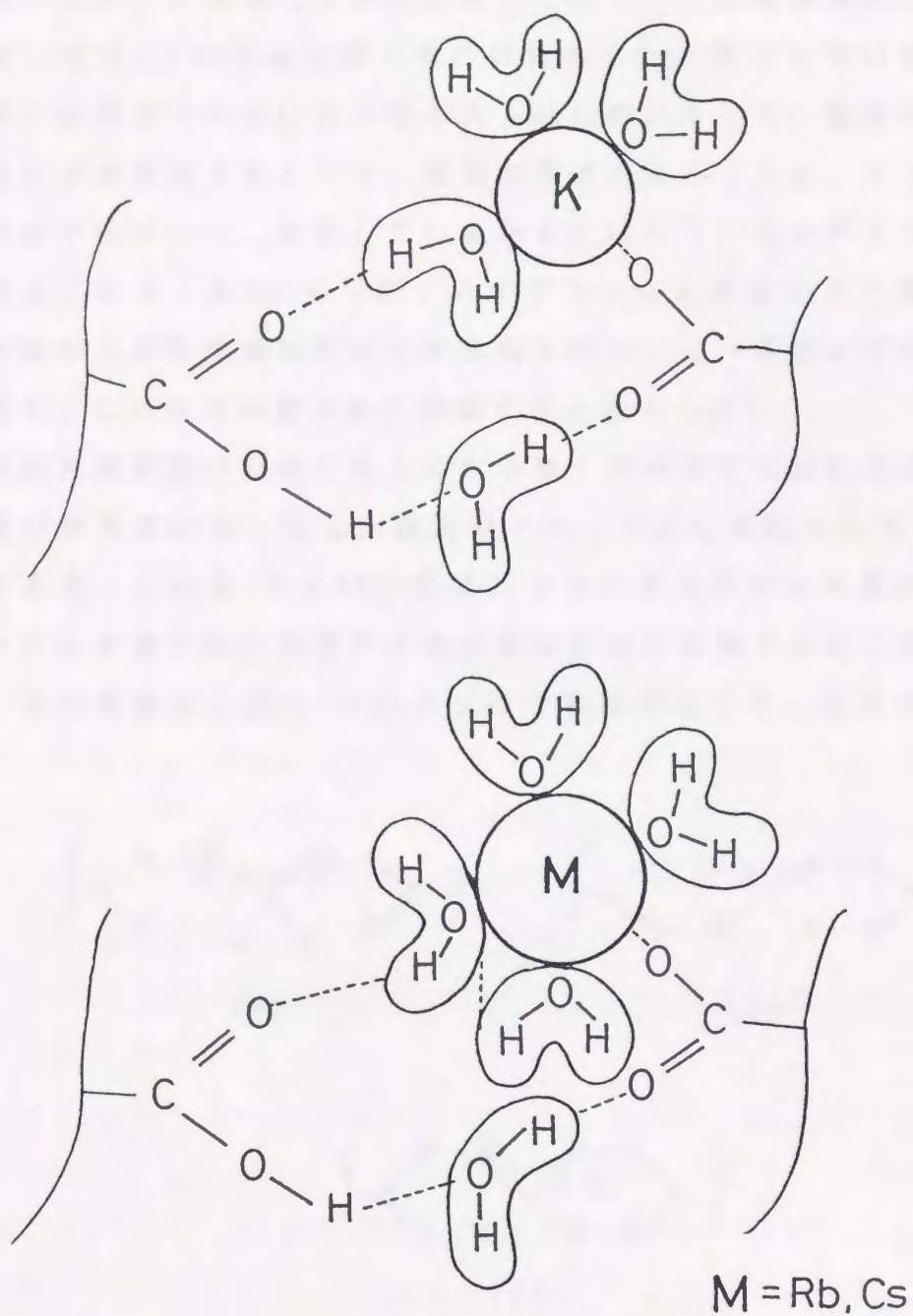


Fig. 5-5b Hydration model of PAA salts for the state of 50% neutralization proposed from drying data.

と大きさにより, LiPA, NaPA, KPA, RbPAとCsPAの4つのグループに分類できる。このことは5.3の乾燥過程の観察と一致する。図5-5の構造は第4章の収着のそれと異なっている。これは収着時には高分子の中に水分子が入り込むのに対して, 乾燥時には溶液から水分子が蒸発するという, 機構の相違のためである。ポリアクリル酸は溶液中において, 水和しているかまたはしていないダイマーとして存在することを, Simonら⁷⁾がIRやラマン分光測定により見出している。溶液からの乾燥過程ではこの水和したダイマー構造が安定構造として存在し, これからの脱水和に関係すると考えられる。

2つの減速期間の交点で与えられる強く束縛された結合水は, いずれの塩及び中和度においても大体高分子のくり返し単位モル当り0.5水モルである。この0.5という値は, 2つのカルボキシル基かカルボキシレートに束縛された水分子の脱水和は非常に困難であることを示している。その構造は, 図5-6のように中和度に応じて, 水分子が2つの

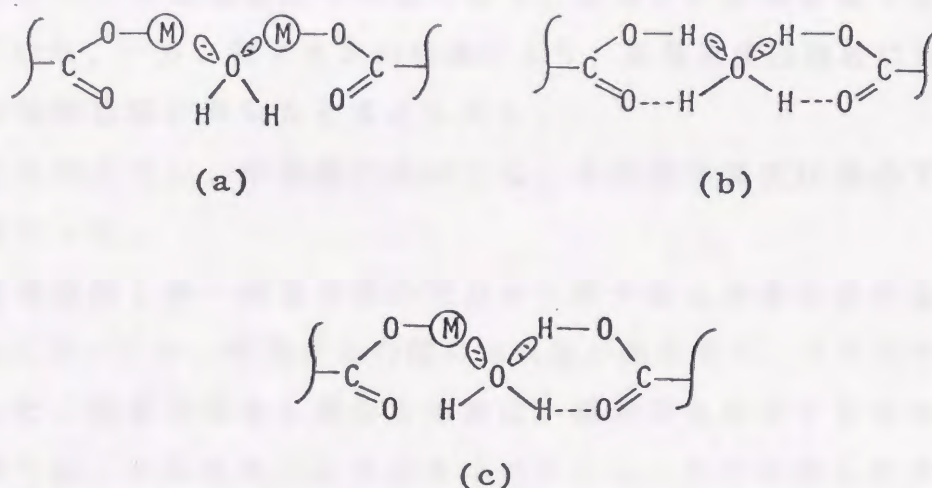


Fig. 5-6: Models for the states of water molecule bound by metal carboxylates (a), carboxyls (b), and carboxylate-carboxyl (c).⁴⁾

カルボキシル基に，1つのカルボキシル基と1つのカルボキシレートに，2つのカルボキシレートに配位していると想像される。その配位の強さは対イオン，中和度によって異なり，第2減速期間の蒸発速度に影響を及ぼすと考えられる。

5. 5 本章のまとめ

中和度の異なるポリアクリル酸アルカリ水溶液を100℃で乾燥させ，水の蒸発速度を検討し，次の結果を得た。

(1) 乾燥過程は始めに定速期間があり，その後2つの減速期間が存在した。定速期間は表面蒸発が律速となり，内部から表面への水の拡散は速やかに起こり，自由水の減少領域と考えられる。この期間の水の蒸発は対イオン種や中和度に影響されなかった。

(2) 2つの減速期間では水の蒸発速度は脱水和と拡散に支配されており，結合水の減少領域と考えられる。2つの減速期間において，中和度の増加に伴い，蒸発速度はやや遅くなり，水分子の束縛が強くなることを示していた。一方，対イオンの相違により，蒸発速度は複雑に変化し，水分子の束縛状態が異なると考えられる。

(3) どの対イオン，中和度においても，水の蒸発速度は系の T_g に支配されなかった。

(4) 定速期間と第一減速期間の交点から最大結合水量を求めると，いずれの塩においても，中和度との間に加成性が成立せず，50%でクニックが生じた。収着の場合と異なる挙動は，溶液から水分子を蒸発させる乾燥過程では，カルボキシル及びカルボキシレートで水和したダイマーが安定構造となるためと考えられる。

(5) 2つの減速期間の交点から求めた強く束縛されている結合水は，いずれの塩及び中和度においても，高分子のくり返し単位モル当り0.5水モルであった。このことは，2つのカルボキシル及びカルボキシレートによって束縛された水分子は，脱水和が非常に困難であることを示す。

文献

1. J. E. Ayer, *J. Polym. Sci.*, **21**, 455 (1956).
2. J. E. Ayer, *Tappi*, **41**, 237 (1958).
3. K.N.Law, J.J.Carceau, and B.V.Kokla, *Text. Res. J.*, **45**, 127 (1975).
4. K. Hiraoka and T. Yokoyama, *Polym. Bull.*, **3**, 225 (1980).
5. E. Berlin, P. G. Kliman, B. A. Anderson, and M. J. Pallansch, *Thermochim. Acta*, **2**, 143 (1971).
6. K. Tsutsui and R. Myer, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 310 (1980).
7. A. Simon, M. Miichklich, D. Kunath, and G. Heintz, *J. Polym. Sci.*, **30**, 201 (1958).

6.1 緒言

生体系中の水には、氷点以下になっても凍結しない成分の水の存在が知られている。この水を不凍水と呼び、普通の氷点で凍結するbulkな自由水と区別して考えられている。この不凍水は生体系の構成成分と強く相互作用しており、結晶しない水のこと、これはいわゆる結合水と等しいものと考えられる。

不凍水の定量には熱的方法が古くから用いられてきた。また、その後信頼度の高い装置が市販されるようになったこともあって、生体系のみならず、天然高分子—ムコ多糖類¹⁾やリグニン²⁾等、ハイドロゲルなどのゲル³⁾やイオン性高分子⁴⁾に応用されている。

生体系中の不凍水の定量には熱量計による水の比熱測定がしばしば用いられている。Halyら⁵⁾はネズミの尾のコラーゲンの比熱を測定し、4つの状態の水、①凍結しない水、②凍結するが、bulk waterと融解熱と氷点異なる水、③凍結し、bulk waterと融解熱が同じであるが、氷点が0℃よりやや低い水、④bulk waterと区別できない凍結する水、が存在することを報告している。Mrevlishviliら⁶⁾はDNAや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った。水の量がDNAの乾燥重量当り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、不凍水の定量に最もよく用いられているのがDSCである。Berlinら⁷⁾は牛のカゼインに結合している水の融解熱及び蒸発熱をDSCで測定し、結合水がタンパク質乾量当り50~60%存在することを見出した。中村と畠山ら^{8,9)}は主として水酸基を有する天然物及び合成高分子の不凍水量をDSCで測定し、水素結合などの構造との関連で議論している。彼らは、もし測定する試料中の水分の絶対量さえ分かっていたら、一次の相転移としては検知できない水(不凍水)、0℃より低温

側に凍結ピークが観測される純水と異なった構造を持つ水、及び0℃付近に凍結ピークが観測される自由水の三種類の水の定量が可能であると報告している。また、ハイドロゲル膜などの膜の研究が近年盛んになるにつれ、膜中の水和水の定量にもDSCがかなり用いられている^{3,10)}。

DSCによる融解熱、結晶化熱測定からの不凍水の定量法において、野口¹¹⁾が指摘しているように、算出操作にはそれぞれ種類の違う水の融解熱をどう見積もるかなどの問題があつて、完全な方法ではない。しかしながら、現段階で不凍水量が大体どの程度存在するのかを知るためには有効な方法といえるであろう。第5章では重量法によりポリアクリル酸塩の結合水を求めたが、他の方法で結合水を定量し、比較検討することは有意義と考えられる。本章ではDSCにおける水の融解曲線測定から系中の水分子の存在状態を推察し、融解熱から不凍水量を求め、第5章で求めた結合水と比較検討する。また、第4章で求めた平衡収着量及びクラスターと関連して結合水を検討することを目的とした。

6. 2 測定方法

第2章で調製した各中和度のポリアクリル酸アルカリ金属塩水溶液を乾燥した。この乾燥試料を砕き、表面水分を除去した後、DSC測定用アルミパンに量り込んだ。その試料にマイクロシリンジで水を加え、水分%を50～500%に調整した後、密閉した。試料を封入したアルミパンは、約80℃の恒温槽中に1昼夜放置し、高分子と水分子が均一になるようにした。測定には理学電機製卓上型熱分析装置、示差走査熱量計を使用した。液体窒素で約-100℃まで急冷し、昇温速度5℃/min、チャートスピード5mm/minで水の融解曲線を得た。水の融解熱はピーク面積から求めた。

6.3 融解曲線

6.3.1 水分含量に伴う水の融解曲線の変化

KPA60の種々の水分含量でのDSC曲線を図6-1に示す。他の対イオン、中和度でも吸熱ピーク的位置と強度は異なるが、同様な傾向を示した。水分含量が0.3 water g/dry polymer gの時は吸熱ピークは現れていない。このことは -100°C まで冷却しても凍らない水、不凍水、が存在することを示している。また、図6-1をみると2つの吸熱ピークがあり、不凍水以外にも自由水と異なった状態の水が存在することがわかる。高温側のピーク W_{f1} は大体 0°C 付近に存在し、ふつうの氷の融解ピークであり、それより低温側のピーク W_{f11} は、凍結するがふつうの氷の融点より低く、高分子にゆるく束縛されている水分子に相当するものと考えられる。このピーク W_{f1} と W_{f11} は重なっているので、 W_{f1} の左側の勾配の鋭い所(図6-1の右側の矢印の位置)をピーク W_{f1} の融解の開始温度 T_{m1} とし、ピーク W_{f11} の融解の開始温度(図6-1の左側の矢印)を T_{m2} として、KPA60についてそれらを図6-2に示す。 T_{m1} は水分含量の増加とともに上昇し、次第に 0°C に近づくので、 W_{f1} は高分子にほとんど束縛されていない自由水に近い水分子の融解ピークであると考えられる。 T_{m2} は水分量にかかわらずほとんど一定温度であり、その温度は 0°C よりもはるかに低い。それゆえ、 W_{f11} は高分子にゆるく束縛されている水分子の融解ピークと考えられる。この水も 0°C で融解しないので不凍水と呼ぶこともあるが、ここではこの水を、 -100°C まで冷却しても凍らない水と区別するために、中間水と呼ぶ。図6-2にはKPA60のみしか示していないが、対イオンと中和度が変わっても、 T_{m1} と T_{m2} の温度は変わるが、その傾向は大体同じであった。

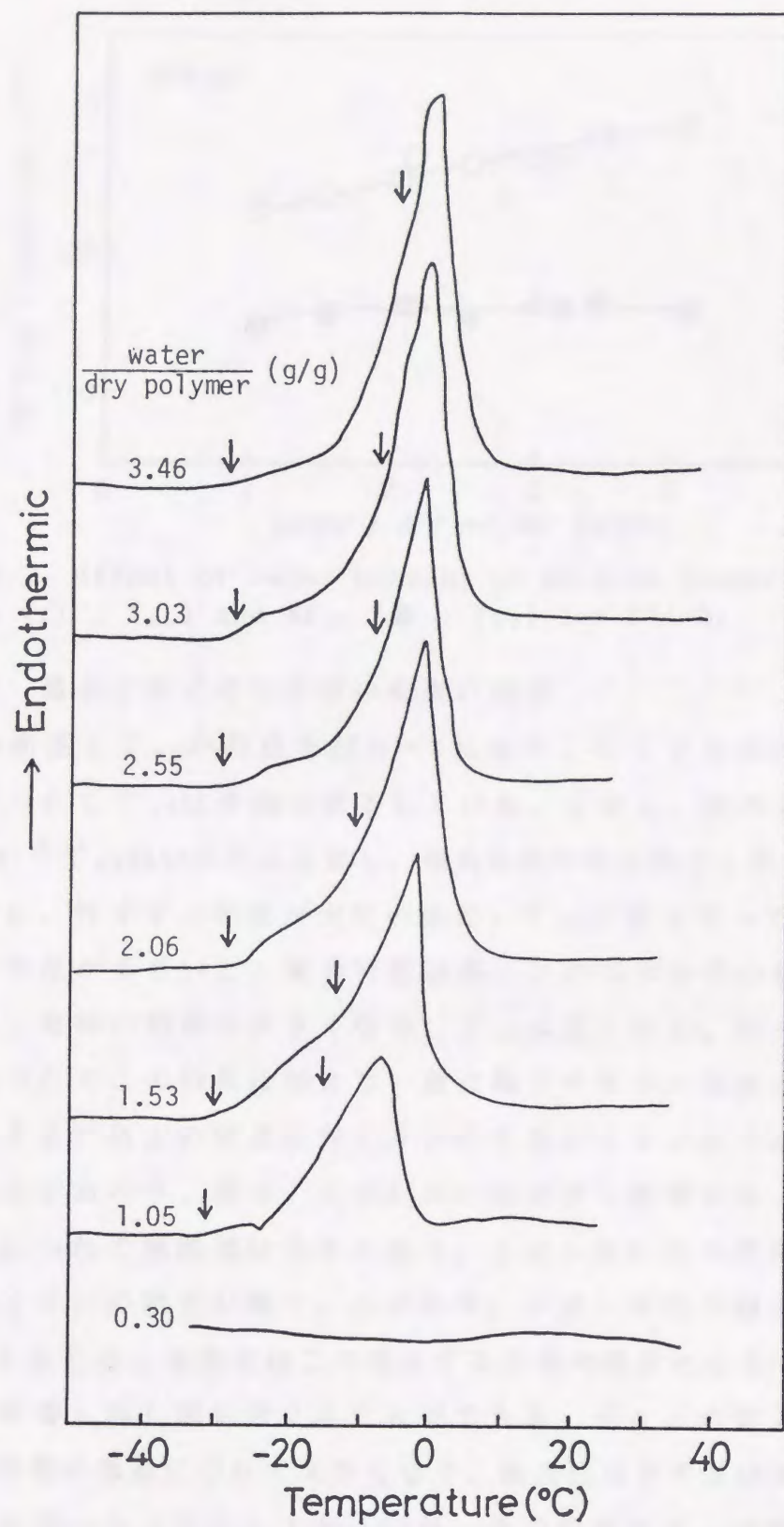


Fig. 6-1 DSC thermograms of KPA60 with different water contents. The arrows indicate the melting points of Wf_1 and Wf_{11} . The numerals indicate water content.

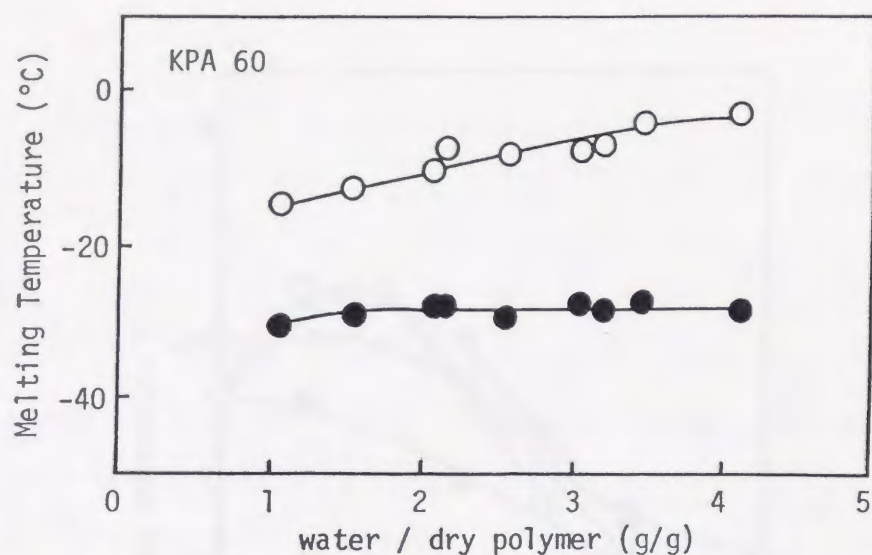


Fig. 6-2 Effect of water content on melting temperatures of Wf_1 (○ : T_{m1}) and Wf_{11} (● : T_{m2}) for KPA60.

6.3.2 融点と対イオン及び中和度の関係

各塩の中和度と T_{m2} の関係を図 6-3 に示す。LiPA のみは、中和度の増加につれて T_{m2} は単調に低下している。しかし、他のものは、低中和度において T_{m2} はいったん上昇し、極大を経た後に低下した。100% 中和になると、対イオン半径が大きいほど、 T_{m2} は低くなっている。

対イオン半径が小さいと、電荷密度は高く、かつ水分子の接近がより容易なので、電縮の効果は大きくなり、 T_{m2} は低くなる。対イオンが大きくなるにつれてこの効果は弱まり、融点降下の度合いは小さくなり、 T_{m2} は上昇する。以上の効果は対イオンの状態がイオン対でも自由イオンでも生じるであろう。他方、イオン対の解離度も影響する。イオンが大きくなるにつれて解離度は大きくなり、イオン対に比べて電縮効果の大きい自由イオンの割合が増す。この結果、イオン半径の増大は融点の低下の寄与も生じる。実際にはこの相反する効果の総計となるであろう。

中和度の影響も同じ様に考えることができる。イオンの導入による電縮効果は中和度の増加につれて大きくなり、融点は低下するはずである。しかし、前に述べたように LiPA 以外、低中和度で T_{m2} は極大を生じている。これはイオン導入にともなうカルボキシル基の減少で説明できる。低中和度では、第 4 章と 5 章で述べたように、カルボキシレート

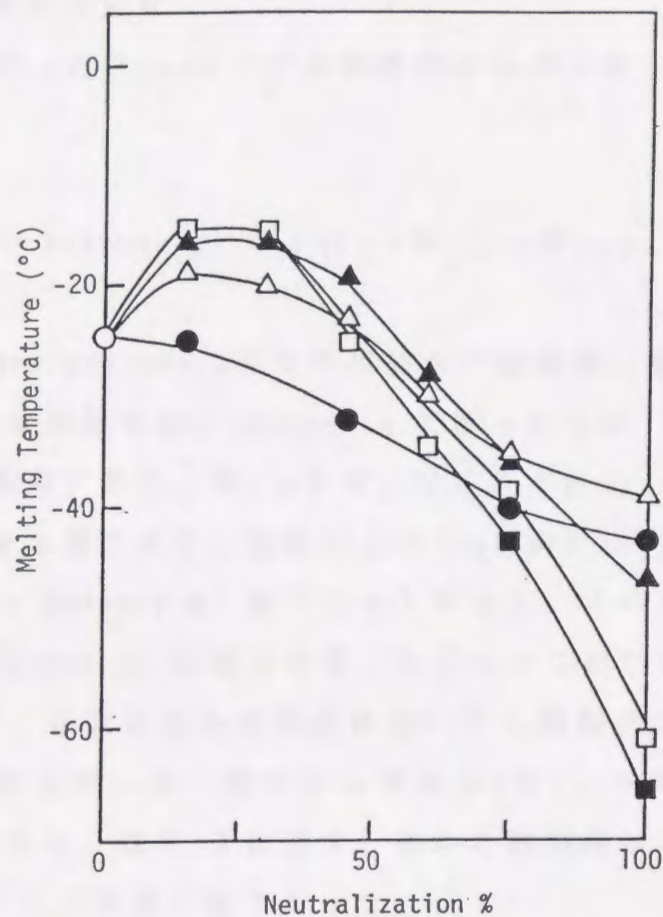


Fig. 6-3 Effect of neutralization % on the melting temperatures of $Wf_{11}(T_{m2})$ for PAA salts : PAAO, LiPA●, NaPA△, KPA▲, RbPA□, CsPA■.

($-COOM$)の金属原子Mには過剰の $-COOH$ が配位するため、溶質濃度の減少が生じる。このため融点降下の度合いが少なくなり、 T_m は上昇する。この上昇は金属イオンの配位席の飽和にいたるまで続き、飽和の後には中和度の増大にともなって溶質の濃度は増大し、融点は低下する。 T_{m2} と中和度の実際の関係は、これらの寄与の総計によるものであろう。

他方、Deodharら²⁾は木材中の水をDSCで調べ、毛細管に入った水は凍結しにくく、融点も低下すると報告している。Rb, Csなどの大きい対イオンをもつ高分子はかさばりが大きく、隙間の多い構造をしているので、融点は低下するとも考えられる。

6.4 不凍水

6.4.1 不凍水の定量

不凍水量を, W_{r1} と W_{r11} ピークの融解熱から式(6-1)に従って求めた。

$$\Delta H [\text{cal/dry polymer g}] = \Delta H_f (W_{t.o.t} - W_{nr}) \quad (6-1)$$

ここで, ΔH はdry polymer g当りの凍結水の融解熱, すなわち, W_{r1} と W_{r11} ピークの融解熱をdry polymer gで割ったもの, ΔH_f は凍結水の1g当りの融解熱であり, $W_{t.o.t}$ と W_{nr} はそれぞれdry polymer g当りの全水分量と不凍水量である。縦軸に ΔH (cal/dry polymer g)を, 横軸に $W_{t.o.t}$ (g/dry polymer g)をプロットすると, その横軸を切る点が W_{nr} (g /dry polymer g)に相当する。KPA60についてのプロットを図6-4に示す。各塩及び各中和度においても同様のプロットを行って, 横軸の切片から W_{nr} を, 傾きから凍結水($W_{r1} + W_{r11}$)の融解熱 ΔH_f を求めた結果を, 表6-1に示す。求めた融解熱は通常の水のそれ(79.5 cal/g)に大体近い値であった。

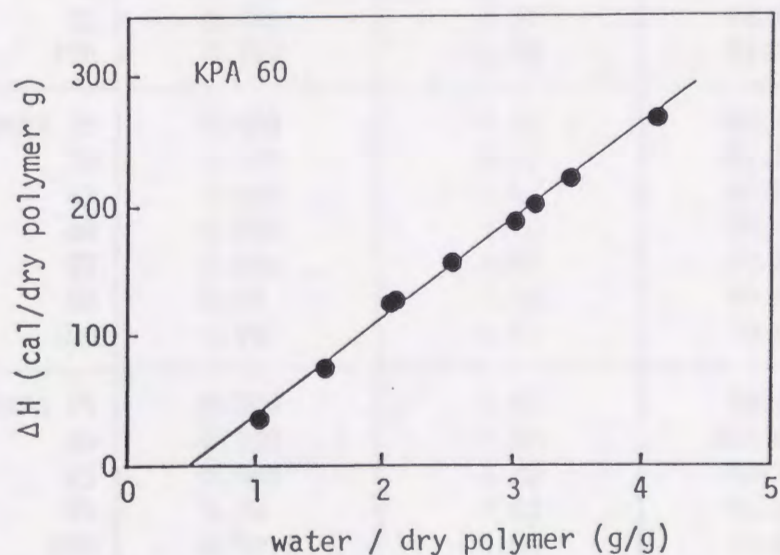


Fig. 6-4 The relationship between water content and heat of fusion of freezing water (ΔH) for KPA60.

Table 6-1 Nonfreezing water and heat of fusion of freezing water(ΔH) for PAA salts with different degrees of neutralization.

	nonfreezing		ΔH_f (cal/g)
	$\frac{\text{water g}}{\text{polymer g}}$	$\frac{\text{water mol}}{\text{repeat unit mol}}$	
PAA	0.314	1.26	73.6
LiPA 15	0.348	1.41	79.3
45	0.500	2.07	70.0
75	0.964	4.09	87.4
100	1.50	6.49	70.0
NaPA 15	0.509	2.13	78.5
30	0.442	1.93	74.6
45	0.659	3.00	77.3
60	0.800	3.79	72.5
75	0.839	4.12	71.8
100	1.07	5.59	71.3
KPA 15	0.211	0.911	77.7
30	0.340	1.58	77.4
45	0.241	1.19	74.9
60	0.492	2.59	75.2
75	0.591	3.30	66.3
90	0.771	4.55	74.8
100	0.782	4.78	71.5
RbPA 15	0.409	1.92	80.4
30	0.517	2.80	81.8
45	0.600	3.67	80.0
60	0.550	3.75	78.0
75	0.606	4.55	63.8
90	0.65	5.34	70.0
100	0.75	6.52	79.0
CsPA 15	0.200	1.02	78.6
30	0.239	1.48	108.6
45	0.304	2.22	80.7
75	0.32	3.04	81.0
100	0.50	5.66	70.0

凍結水の融解熱は, Yasudaら³⁾はハイドロゲル膜について78.6 cal/g, Ikedaら¹⁾はムコ多糖類について75.0~79.5 cal/g, Ohnoら⁴⁾はポリカチオン-ポリアニオンコンプレックスについて71.1 cal/gであると報告している。 ΔH_f のわずかの違いは, 種々の高分子-水系における相互作用の相違から生じる。Ohnoら⁴⁾は, ΔH_f の低い値は束縛水の氷構造が高分子鎖との相互作用によって部分的に歪むためであるとしている。中村ら⁵⁾は水の結晶化ピークから, W_{f1} はice I構造であり, W_{f2} はice I, Ic, II, IIIの4つの構造のうちのどれかであり, いずれにしてもその結晶のエンタルピーはice Iと6.6%しか変わらないとしている。ここではピーク W_{f1} と W_{f2} の融解熱を等しいとして定量したが, 誤差は少ないと考えられる。ピーク W_{f1} と W_{f2} の分離が困難であったので, 不凍水の定量だけ行った。

それぞれの塩の不凍水と中和度の関係を図6-5に示す。いずれの塩も不凍水の量は中和度と加成性を示さず, 第5章の乾燥の時と同様に50%中和付近にクニックがある。乾燥のところで述べたように, PAAは溶液状態ではダイマー構造が安定であるためと考えられる。しかし, このクニックは乾燥の時ほど明瞭ではなかった。

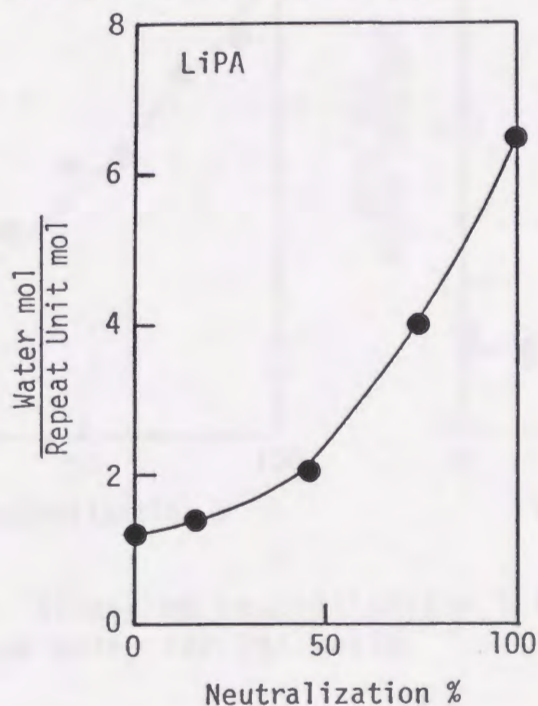


Fig. 6-5a Effect of neutralization % on the amount of nonfreezing water for PAA salts.

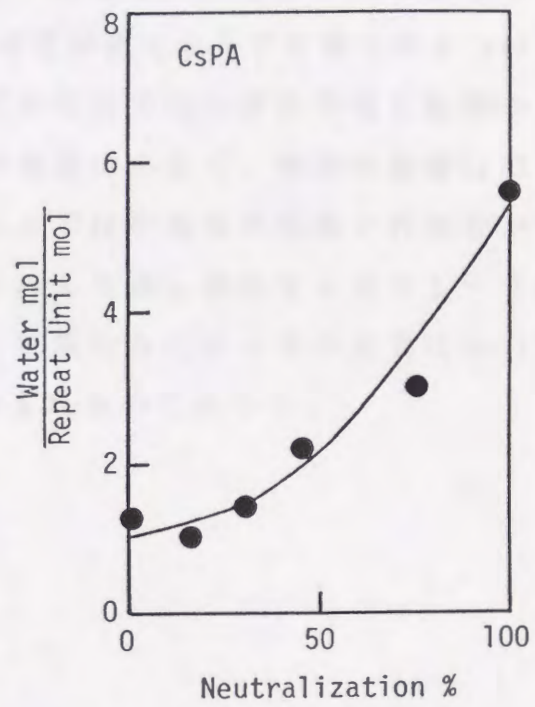
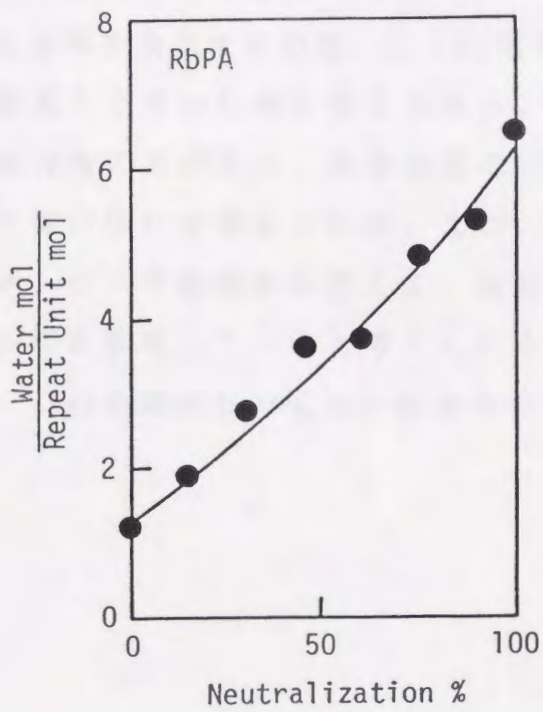
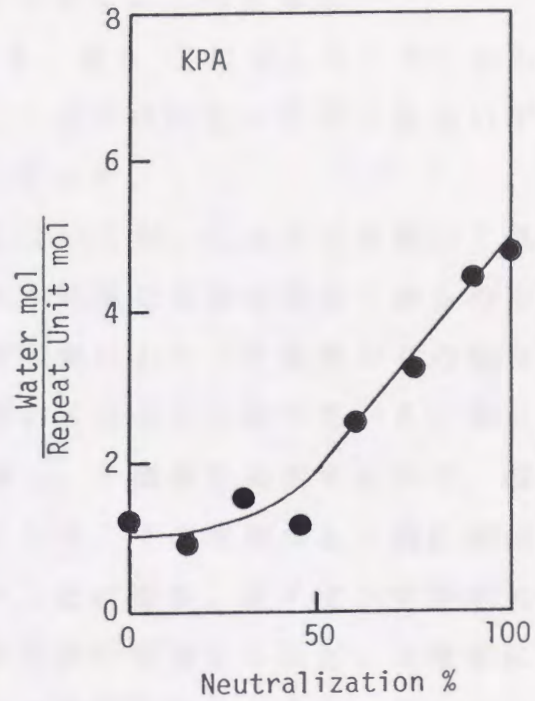
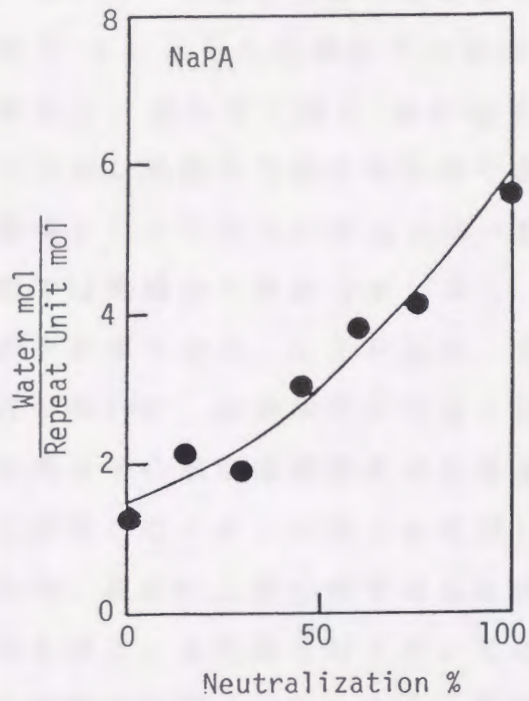


Fig. 6-5b Effect of neutralization % on the amount of nonfreezing water for PAA salts.

6.4.2 乾燥から求めた結合水とDSCからの不凍水

表5-1に示した乾燥からの結合水と、表6-1に示したDSCからの不凍水を、合わせて図6-6に示す。 $-COOH$ と $-COOM$ はいずれもくり返し単位当りのモル分率で表している。

乾燥とDSCからの値は大体一致しているが、LiPAを除いて低中和度では乾燥からの結合水が多く、高中和度になるとDSCからの不凍水の方が多くなる。LiPAは、全中和度にわたって乾燥からの結合水の方が多いが、高中和度になると両者の差は小さくなっている。DSCでは高分子の濃厚溶液をそのまま凍結し、不凍水を測定するので、部分的に解離したイオンの周りも水和しており、その水和水も一緒に検出するため、見かけ上多くの不凍水を持つことになる。対イオン半径が大きくなるほど、また同じ対イオンでは中和度が増加するほど、不凍水に及ぼす解離の影響は大きくなる。乾燥では束縛の強さが直接定量法に反映すると考えられる。LiPAにおいて、乾燥からの方がDSCより多くの結合水を検出するのは、Liは電荷密度が高く水分子を強く引きつけ、解離度も小さいためと考えられる。低中和度ではいずれの塩も乾燥からの結合水の方が多い。低中和度では解離度は小さく、解離の影響はほとんど受けないと考えられる。また、ここでは中間水の定量を行わなかったが、ピーク面積から考えて、高分子のくり返し単位モル当り1~2水モル程度存在していると考えられる。乾燥からの結合水の定量においては、この中間水もいくらか結合水に含まれるのであろう。

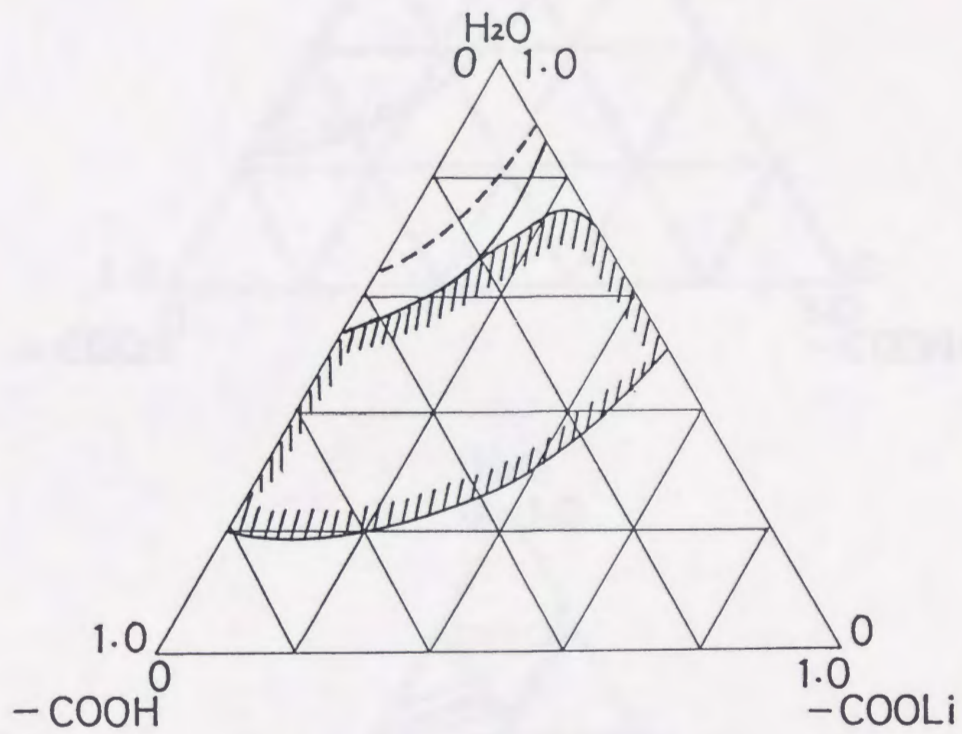



Fig. 6-6a Relation among nonfreezing water (—, from DSC), bound water (-----, from drying), and cluster region ( , from sorption) for PAA salts.

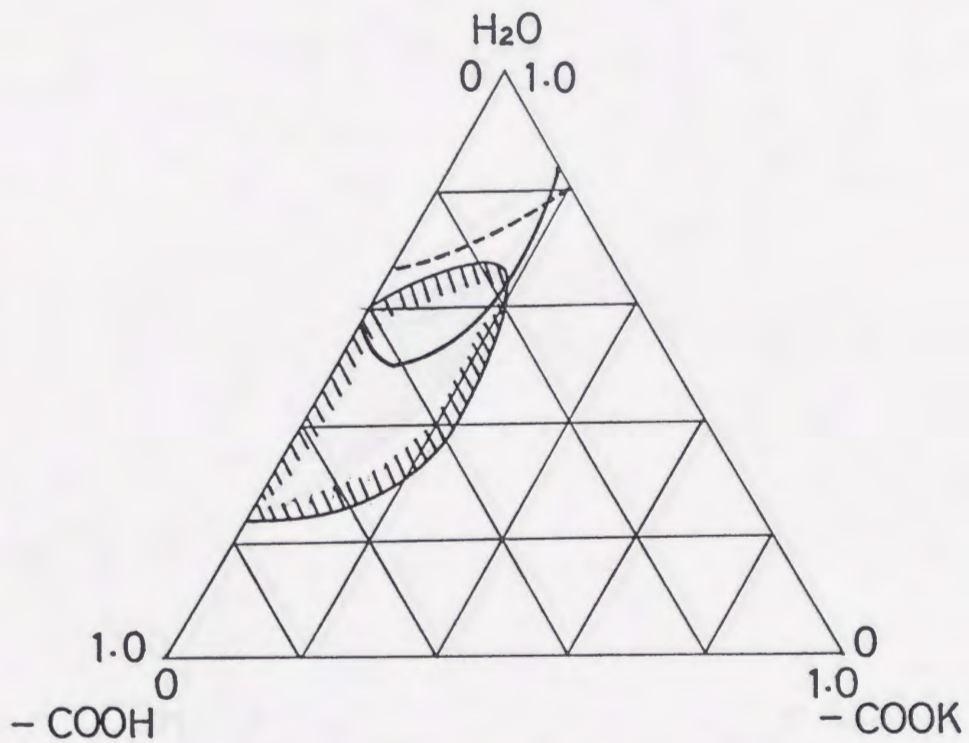
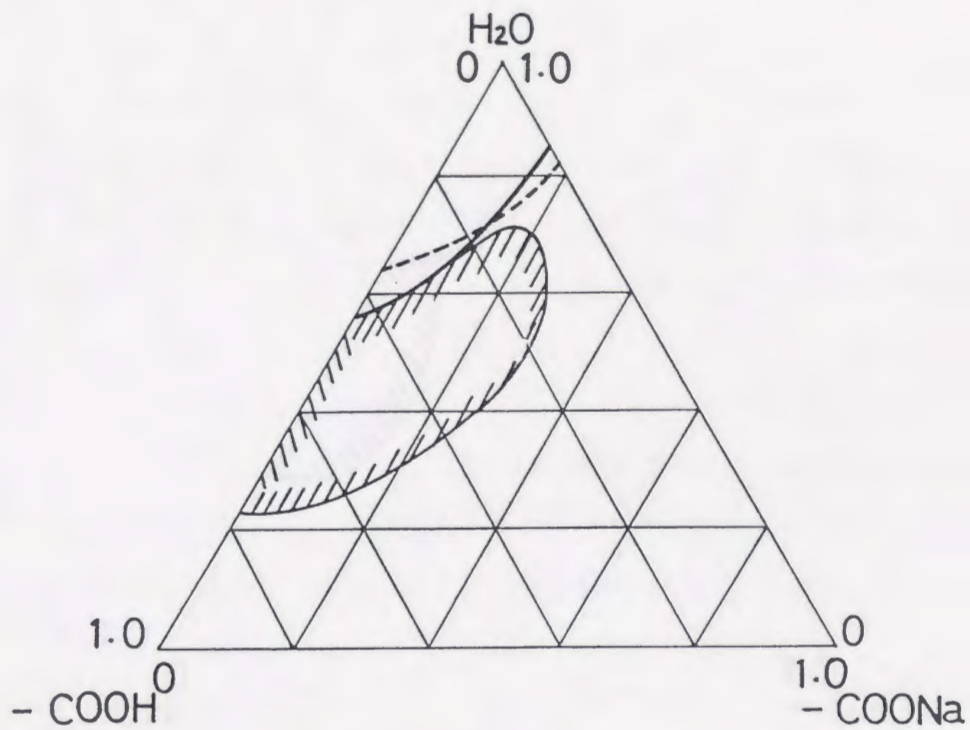



Fig. 6-6b Relation among nonfreezing water (—, from DSC), bound water (-----, from drying), and cluster region ( , from sorption) for PAA salts.

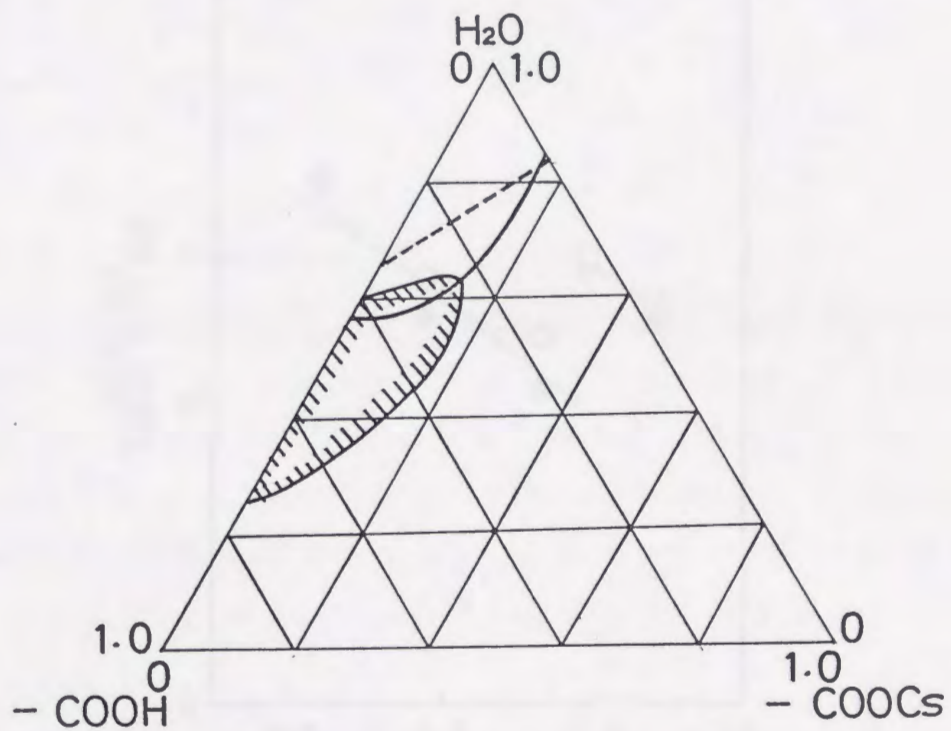
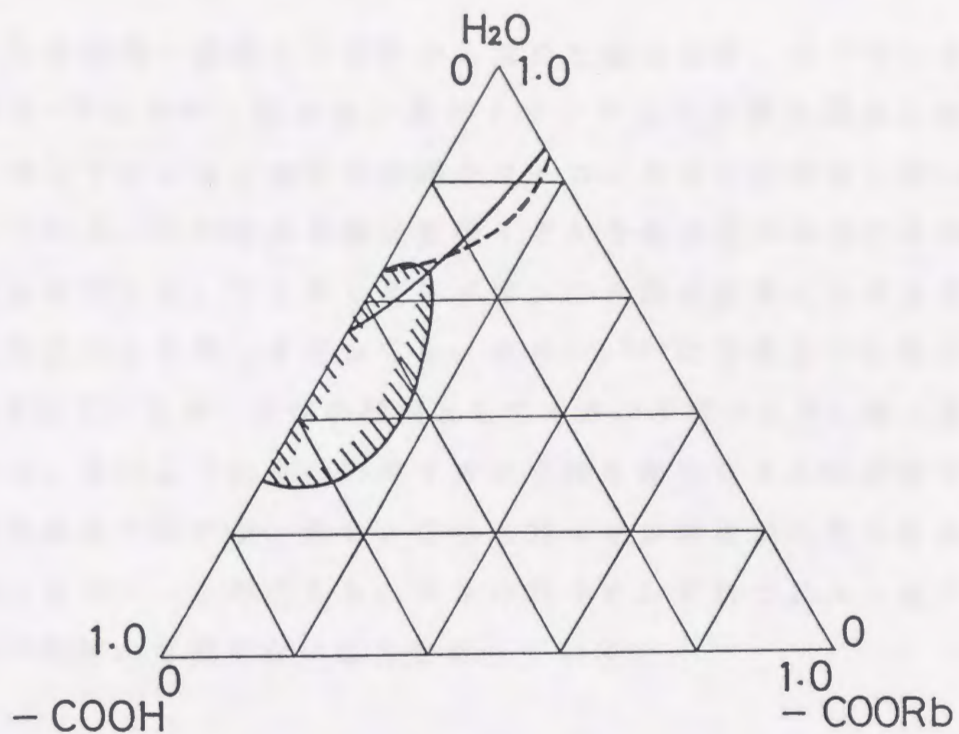


Fig. 6-6c Relation among nonfreezing water (—, from DSC), bound water (-----, from drying), and cluster region (shaded, from sorption) for PAA salts.

100%中和物の乾燥とDSCから求めた結合水を，対イオン半径に対して図6-7に示す。結合水の量がイオン半径と単調な関係にはないことは，高分子による水分子の束縛がクーロン力だけに依存しないことを意味している。この結合水量は無機イオンや低分子の場合の水和数に対応するものである。アルカリ金属イオンの希薄水溶液における水和数は，測定方法により同じイオンでも，表6-2¹²⁾に示すように異なった値が報告されているが，大体の傾向としてイオン半径が小さいほど多い。Li, Na, Kのように小さい対イオン半径を持つPAAは低分子イオンと同様の傾向を示すが，Rb, Csと対イオン半径が大きくなると異なった傾向を示す。このことも，大きい対イオンを持つPAAはクーロン力だけが束縛の主因でないことを示している。

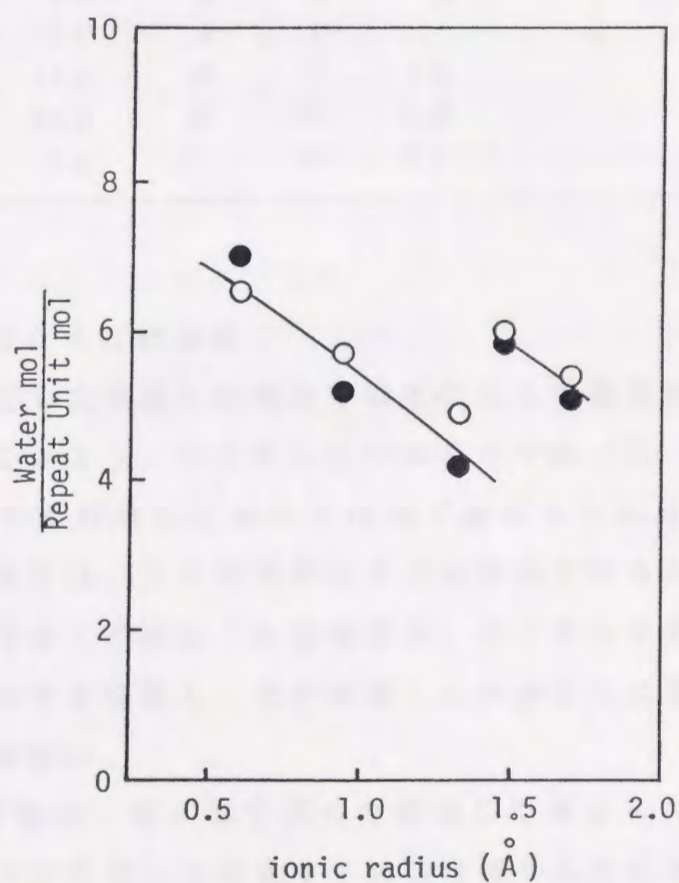


Fig. 6-7 Relation of nonfreezing water (○) and bound water (●) with the radii of counter ions of PAA salts with 100% neutralization.

Table 6-2 種々の方法によって求めたイオンの水和数¹²⁾

イオン	圧縮率とイ							
	オンの振動 ポテンシヤ ル	圧縮 率	エントロ ピー	移動 度	密度	NMR	NMR	X線
Li ⁺	4.5	5~6	5	3.5	2.5	4	3.4	4
Na ⁺	4.5	6~7	4	2.0	4.8	3.1	4.6	4
K ⁺	3.8	6~7	3		1.0	2.1	4.6	4
Rb ⁺	3.0		3			1.6	4.0	
Cs ⁺	2.5					1.0	3.9	
F ⁻	4.0	2.0	5		4.3	1.6		
Cl ⁻	2.2	0~1	3			0		6
Br ⁻	1.8	0	2			0		6
I ⁻	1.5	0	1			0		6
Ba ²⁺	11.0	16	8	5.0				
Mg ²⁺	10.0	16	13	10.5				
Ca ²⁺	9.0		10	7.5				

6.5 吸着した水と結合水

第4章で測定した吸着した水分子はどのような種類の水であろうか。ここで検討してみよう。LiPAとNaPAでは、R.H.90%までいずれの中和度でも吸着した水分子は全て結合水である。KPA, RbPA, CsPAでは、45%中和までは結合水であるが、高中和度になると結合水より多くの水分子を吸着する。対イオン半径の大きいPAA塩は多くの水分子を吸着し、その吸着した水分子には自由水まで含んでいることは興味深い。

図6-6の斜線は、第4章で調べた吸着した水分子のクラスター形成領域である。クラスターを形成するのは乾燥からの定量では結合水領域であり、DSCからの不凍水よりやや多い水分領域である。DSCにおいては、ここでは定量をしなかったが、中間水領域までクラスターを形成すると考えられる。自由水が出来始めると水分子同志の交換も活発に

なり、水分子はクラスターというよりむしろ溶液状態になると考えられる。これは、第4章で述べたように、クラスターの形成は系の T_g に関係していることと関連している。自由水はもはや可塑剤として働かないと考えられる。

6.6 本章のまとめ

ポリアクリル酸アルカリ金属塩-水系を -100°C まで冷却後、昇温し、DSCにより水の融解曲線を測定した。

(1) 系中には -100°C まで冷却しても凍らない水、すなわち不凍水、 $-20^\circ\text{C}\sim-70^\circ\text{C}$ に融点を持つ中間水、 0°C 付近に融点を持つ自由水の3種類の水分子が存在していた。

(2) 中間水の融点(T_{m2})は、LiPAのみ中和度の増加につれて単調に低下するが、他のものは低中和度においていったん上昇し、極大を経た後に低下した。中和度100%では、対イオン半径が大きいほど、 T_{m2} は低かった。これは対イオン及び中和度によってクーロン力、解離、イオンのかさばりが異なるためと考えられる。

(3) 水の融解熱から不凍水量を求めると、どの対イオンにおいても不凍水の量は中和度と加成性を示さず、50%中和付近にクニックが存在した。このクニックの位置は第5章の乾燥の場合と同じであった。

(4) 不凍水の量は第5章で求めた乾燥からの結合水と大体一致していたが、LiPAを除いて低中和度では乾燥からの結合水が多かった。高中和度になるとDSCからの不凍水の方が多かった。また、この結合水は、LiPA、NaPA、KPAでは低分子イオンの水和数に対応していた。

(5) 収着した水分子は、LiPAとNaPAでは、R.H.90%まですべて結合水である。KPA、RbPA、CsPAでは45%中和までは結合水であるが、高中和度になると結合水より多くの水分子を収着する。

(6) 収着した水分子のクラスターの形成には系の T_g が関係する。クラスターを形成している水分子は結合水及び中間水である。

文献

1. Y. Ikada, M. Suzuki and H. Iwata, ACS Sym. Ser. No.127
"Water in Polymers" (1980) p.287.
2. S. Deodhar and P. Luner, ACS Sym. Ser. No.127, "Water in
Polymers" (1980) p.273.
3. H. Yasuda, H. G. Olf, B. Crist, C. E. Lamaze and
A. Peterlin, in "Water Structure at the Water-Polymer
Interface", H. H. G. Jellinek ed., Plenum Press, Network-
London (1972) p.39.
4. H. Ohno, M. Shibayama, E. Tsuchida, Macromol. Chem., **184**
(15), 1017 (1983).
5. A. R. Haly and J. W. Snaith, Biopolymers, **10**, 1681 (1971).
6. G. M. Mrevlishvili and Privalov, in "Water in Biological
Systems, Vol.1", L. P. Kayushin ed., Consultants Bureau,
New York (1969) p.63.
7. E. Berlin, P. G. Kliman, and M. J. Pullansch, J. Colloid
Inter. Sci., **34**, 488 (1970).
8. K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, Textile Research
Journal, 607 (1981).
9. T. Hatakeyama, K. Nakamura, and H. Hatakeyama, Polymer, **23**,
1801 (1982).
10. M. A. Frommer and D. Lancet, J. Appl. Polym. Sci., **16**,
1295 (1972).
11. 野口, 農化, **52**, 49 (1978).
12. 鈴木啓三, "水および水溶液", 共立出版, 東京 (1980) p.179.

第7章 結合水の存在状態 - NMRによる検討

7.1 緒言

第5章と6章で結合水の定量を行ったが、その水がどのような束縛状態にあるのか、どの程度の力で束縛されているのかという水の状態分析が必要になる。第1章に述べたように、核磁気共鳴(NMR)法は結合水の定量にも用いられているが、量よりむしろ水の状態分析に最も有効な手段である。NMRによって得られる情報は化学シフトと緩和時間(T_1 , T_2 , 半値幅)である。連続波NMR(CW NMR)、広幅NMRと高分解能NMRが固体状態の物質に吸着された水和水の研究に応用され、相当の成果が得られている。特に濃厚タンパク質溶液^{1, 2)}中において氷点以下でも凍結しない水の存在を確認したことは高く評価されなければならない。低分子イオン水溶液においても、水分子の化学シフトについての知見が蓄積されている^{3, 4)}。

一方において、パルスNMRも1970年以来装置が進歩改善され、市販されるにつれて、生体細胞内の水^{5, 6, 7)}、ゲル中の水^{8, 9)}、食品中の水^{10, 11)}の存在状態を動的に解析する研究が盛んになり、水和水の分子運動の様相も次第に明らかになりつつある。このNMRによる水和水の研究については、第1章生体高分子の水和の項で詳しく述べたので、ここでは省略する。

本章ではポリアクリル酸塩に束縛された水分子のダイナミックな挙動をCW及びパルスNMRによって測定し、結合水の存在状態を明らかにすることを目的とした。

7.2 実験方法

7.2.1 CW NMR

第2章で調製した各中和度のPAAアルカリ金属塩の水分含量を50~300%に調整した。試料が粘稠なため、直径4mmの通常のNMR用試料管に直接入れるのが困難であった。そこで、図7-1に示すよう

に、ガラス細管に吸引充填したものをゴム栓及び接着剤（信越化学製シーラントKE42）で封じ、NMR用試料管に入れて測定中揺れ動かないように固定した。基準物質であるテトラメチルシラン(TMS)の四塩化炭素溶液をガラス細管とNMR用試料管の間に入れ、外部基準とした。NMRスペクトルは日本電子製100MHz核磁気共鳴分析計JNM-MH100を用いて測定した。測定温度を25°、0°、-10°、-18℃に変化させた。

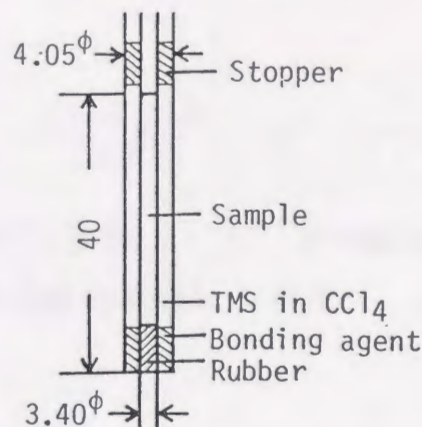


Fig. 7-1 Sample tube for CW NMR.

7. 2. 2 パルスNMR

内径8mmのNMR用試験管を用いて測定した。試料の水分量が高い時はそのまま管上部から流し入れ、低水分量になり流れにくくなった時は、管の底を切り、底から押し入れゴム栓で密封した。さらに、低水分量になり、試料が見かけ上固体となった時は細かく砕いて試料管に充填した。スピン-格子緩和時間(T_1)はプラクシス社製パルス核磁気共鳴分析装置(2.51キログウス, 10.72MHz)を用いて、90°- τ -90°パルス法、25℃と-15℃で測定した。この装置はNMRの吸収波形を解析して緩和時間を求めるのではないので、試料の均一性は強くは要求されない。上記の粉末及び粘稠な試料を試料管になるべく均一に充填する程度でよい。

まず、90°パルスをかけ、最大の誘導シグナル A_0 (1stパルスシグナル)を生じさせる。遅延時間 τ 後に2つ目の90°パルスをかけると、第2のシグナル A_τ (2ndパルスシグナル)が生じる。この A_τ の値は τ

の増加につれて増加し，次の式を満足する。

$$A_0 - A_\tau = A_0 \exp(-\tau/T_1) \quad (7-1)$$

両辺の対数をとると，

$$\log(A_0 - A_\tau) = \log A_0 - \frac{0.434}{T_1} \tau \quad (7-2)$$

になる。 $\log(A_0 - A_\tau)$ を τ に対してプロットし，その傾きから T_1 の値を求めた。高分子中の水素原子の緩和時間は十分短く，この測定に入っていない。

7.3 CW NMRによる半値幅と水分量

7.3.1 半値幅と対イオンの関係

半値幅は，スピンスピン緩和時間(T_2)の逆数に比例しており，分子運動が速ければ速いほど，狭くなる。一般に試料濃度が高くなると，溶液の粘度が高くなるため，シグナルの線幅は広くなる。本研究におけるPAA及びその塩の濃厚溶液では，高分子のHシグナルの線幅は広がってしまい観測できなかった。水のシグナルの線幅も，粘性の寄与のため広がると考えられる。線幅の広がりが粘性効果だけのためならば，それはほぼ同一の質量濃度において起こるはずである。図7-2に，100%中和したPAA塩について25℃で水分量を変化させたCW NMRスペクトルを示す。PAA及びその塩の水のシグナルの線幅の広がりは同一質量濃度で起こっておらず，粘性効果だけが線幅の広がりの原因ではないことを示している。LiPAとNaPAは，水分含量の低下に伴い線幅が広がっている。すなわち，高水分含量においてはプロトン交換の活発な自由水が多いため線幅は狭いが，試料の水分量の低下により自由水が減少し，相対的に束縛水が増加するため，線幅が広がることを示している。しかし，イオン半径の大きい対イオンを持つKPA，RbPA，CsPAは，水分含量が低下しても線幅はあまり広がらず，水のプロトン交換が活発に起こっていると考えられる。

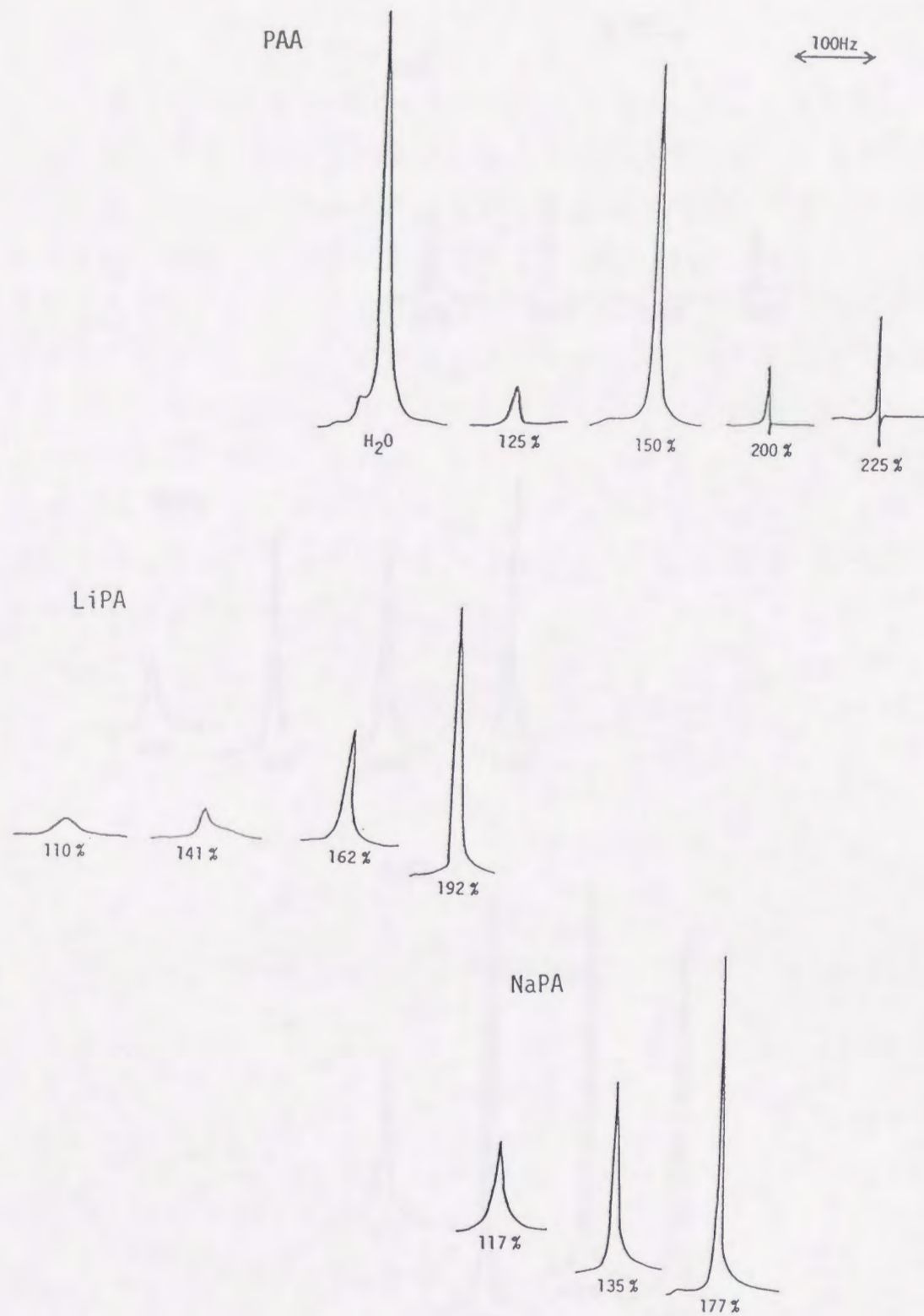


Fig. 7-2a Variation of CW NMR spectra with water content in PAA salts at 25°C. The figures indicate water content (g water/g dry polymer %).

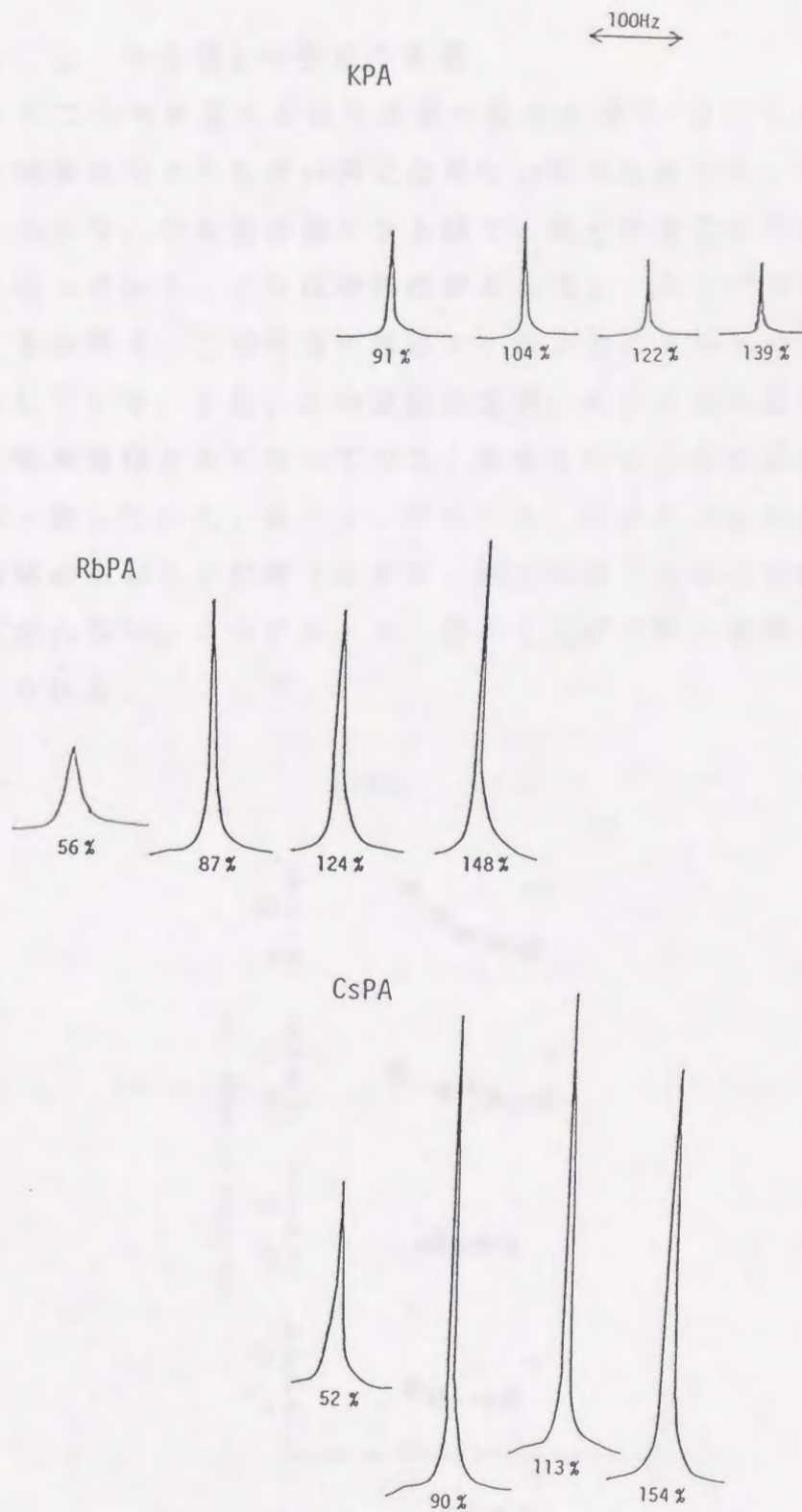


Fig. 7-2b Variation of CW NMR spectra with water content in PAA salts at 25°C. The figures indicate water content (g water/g dry polymer %).

7.3.2 半値幅と中和度の関係

25℃での中和度による半値幅の変化を図7-3に示す。低水分量になると固体になってしまい測定出来ない試料もあった。LiPAとNaPAにおいて、中和度が高くなるほど、低水分域での半値幅の広がりが大きくなっている。これは中和度が高いほど、多くの束縛水を保持すること、それゆえ、この両者の塩はクーロン力により水分子を束縛することを示している。また、この線幅が急激に広がる水分量は結合水に相当し、高中和度ほど多くなっており、乾燥とDSCから求めた結合水の値に大体一致していた。KPA, RbPA, CsPAにおいて、低中和度では線幅の広がりが観察されるが、高中和度では低水分域になっても線幅は広がらない。このグループと前の2者は水和の機構が異なっていると考えられる。

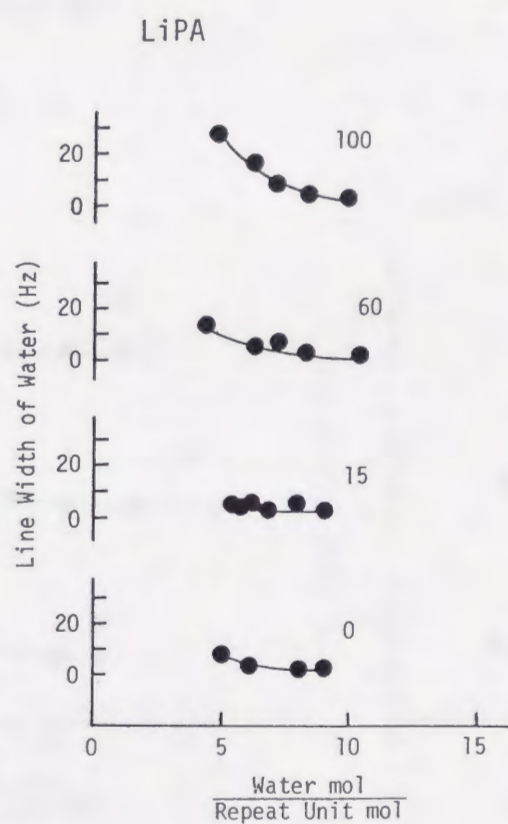


Fig. 7-3a Relation between water content and line width of water for PAA salts with different degrees of neutralization at 25℃. The figures indicate neutralization %.

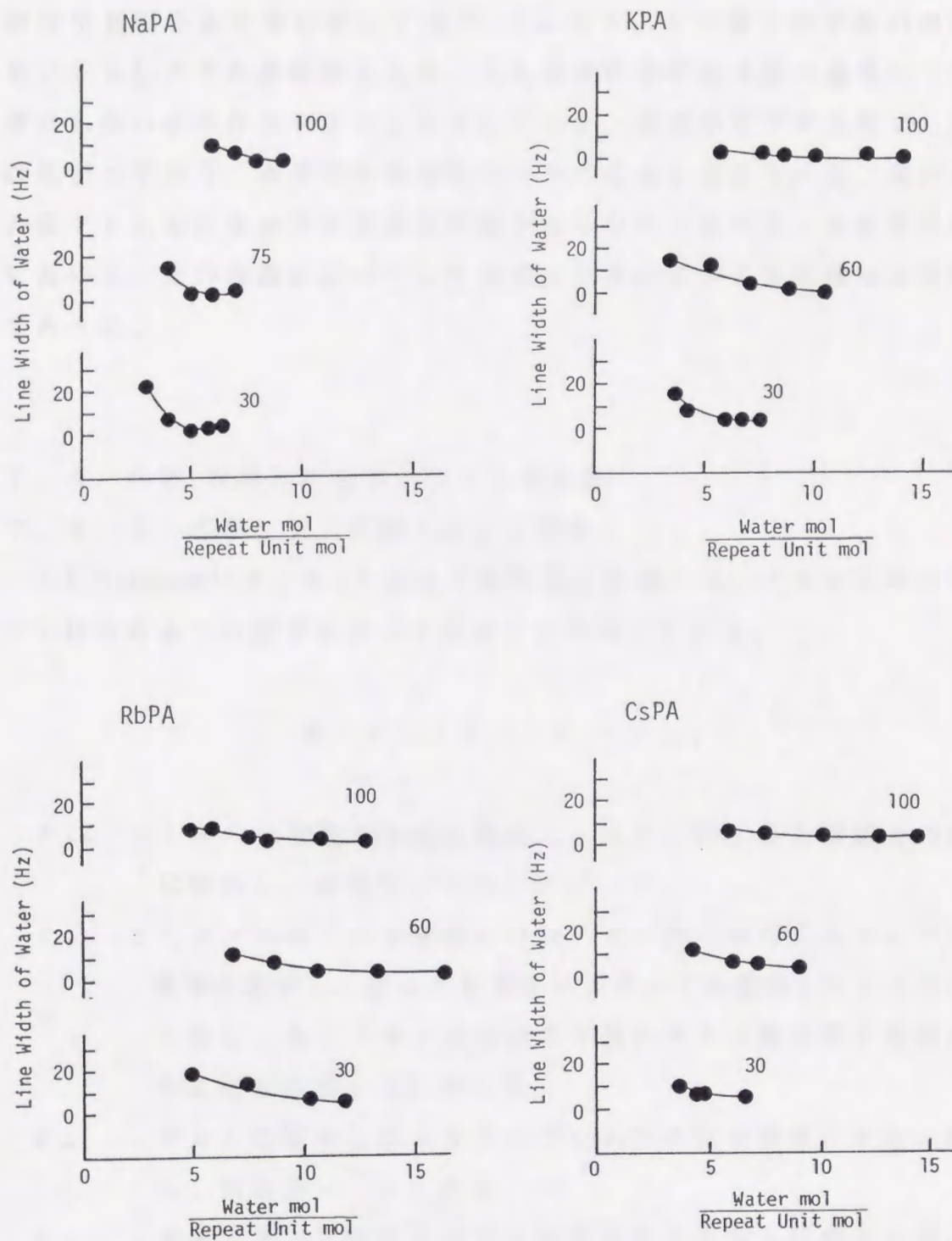


Fig. 7-3b Relation between water content and line width of water for PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C. The figures indicate neutralization %.

7.3.3 半値幅と温度の関係

100%中和物について、0°、-10°、-18℃に温度を下げた時の半値幅を水分量に対して図7-4に示す。どの塩もいずれの温度においてもシグナルが観察される。これは試料中には上記の温度にしても凍結しない水が存在することを示している。温度が低下するほど、線幅は広がっており、水分子の易動性は小さくなると考えられる。系の温度の低下とともに水分子の運動が抑制されるためであろう。それぞれの塩において、どの温度においても半値幅が急激に広がる水分量は大体同じであった。

7.4 CW NMRの化学シフトと水分量

7.4.1 化学シフトと対イオンの関係

J.C.Hindman⁴⁾は、1-1低分子電解質水溶液において水分子の化学シフトは次の4つの因子によって決まると報告している。

$$\delta = \delta_{bb} + \delta_{st} + \delta_p + \delta_{oon}$$

- δ_{bb} : 1次の水和層の形成に関係し、イオンによる水素結合の破壊に起因し、高磁場シフトである。
- δ_{st} : イオンの周りの水と層と普通の水の間の移序を乱されている領域に起因し、結合の破壊を生じるので高磁場シフトである。しかし、もしイオンが溶液を普通の水より構造的性を高める場合には低磁場シフトをする。
- δ_p : イオンに配向した水分子のプロトンの電子密度の変化に起因し、低磁場シフトである。
- δ_{oon} : 金属イオンと配位した水の酸素原子との電気陰性度の違いに起因するもので、低磁場シフトである。

図7-5にそれぞれの100%中和物について、水分子の化学シフト

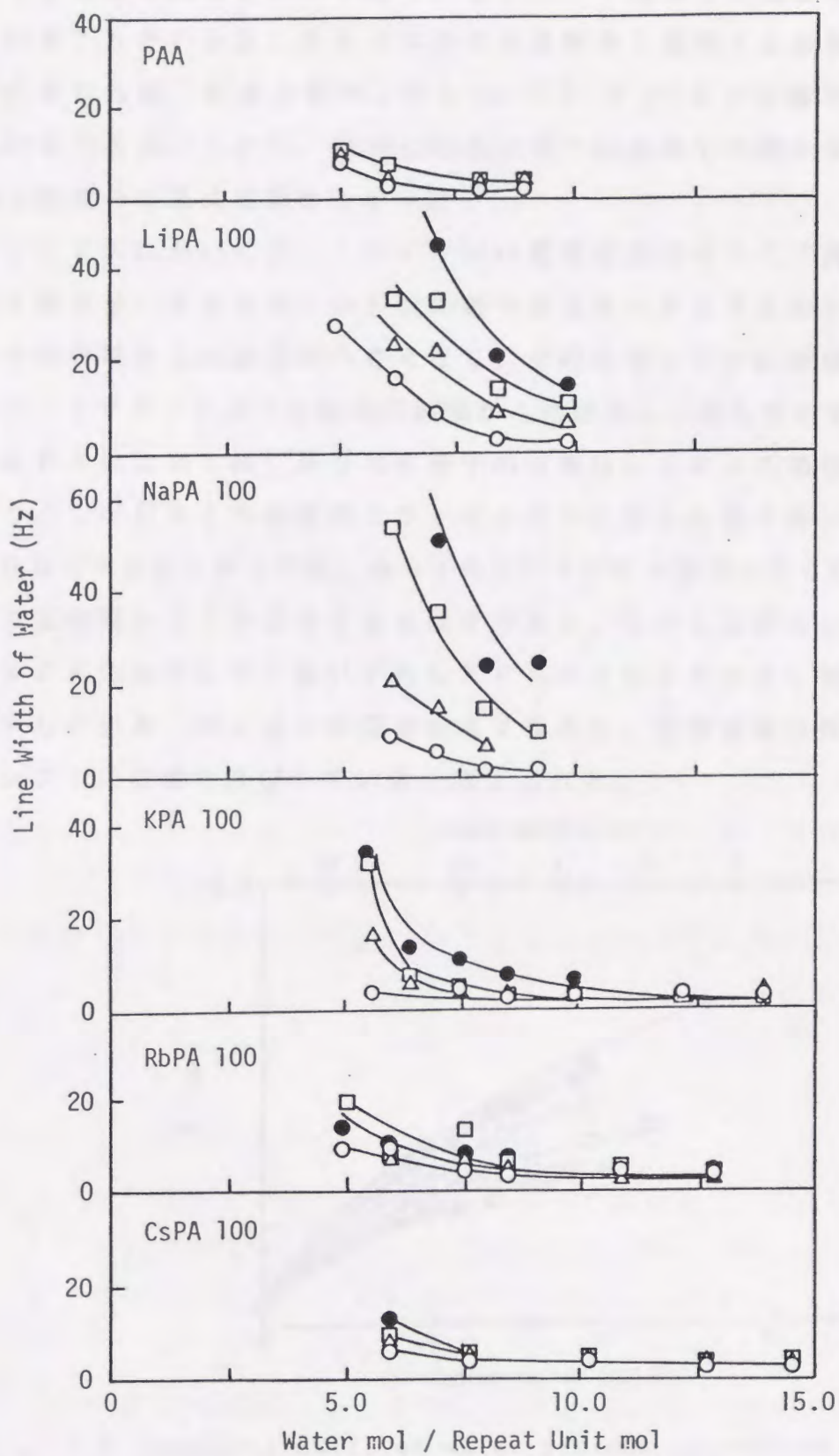


Fig. 7-4 Relation between water content and line width of water for PAA and PAA salts with 100 % neutralization at different temperatures : 25°C, 0°C, -10°C, -18°C.

と水分含量の関係を示す。全ての塩において純水より低磁場にシフトしていることがわかる。水分子本来の水素結合を破壊する影響が強くあらわれるならば、純水の化学シフト($\delta = 4.77$)より高磁場にシフトするはずである。しかし、測定した水分域では水分子の数も少なく、水素結合破壊の効果は見出せなかった。

LiPAにおいては、Liイオンは電荷密度が大きく、周りの水分子を分極させ、水分子のプロトンの電子密度を小さくするので、プロトンは外部磁場からの遮蔽が小さくなり、その化学シフトは低磁場側に大きくシフトする。このことは先の線幅からの結果と一致している。NaPAとKPAにおいては、周りの水分子の分極はLiPAの場合より小さくなり、LiPAより低磁場シフトが小さい。さらに対イオンが大きくなるRbPAとCsPAでは、水分子のプロトンは分極が小さくなり、KPAより低磁場シフトが小さくなるはずである。しかしながら、RbPAとCsPAの化学シフトはいずれもKPAのそれより大きく低磁場側にシフトしている。対イオン半径が大きくなると、分極効果以外のものが化学シフトに影響を及ぼしていると考えられる。

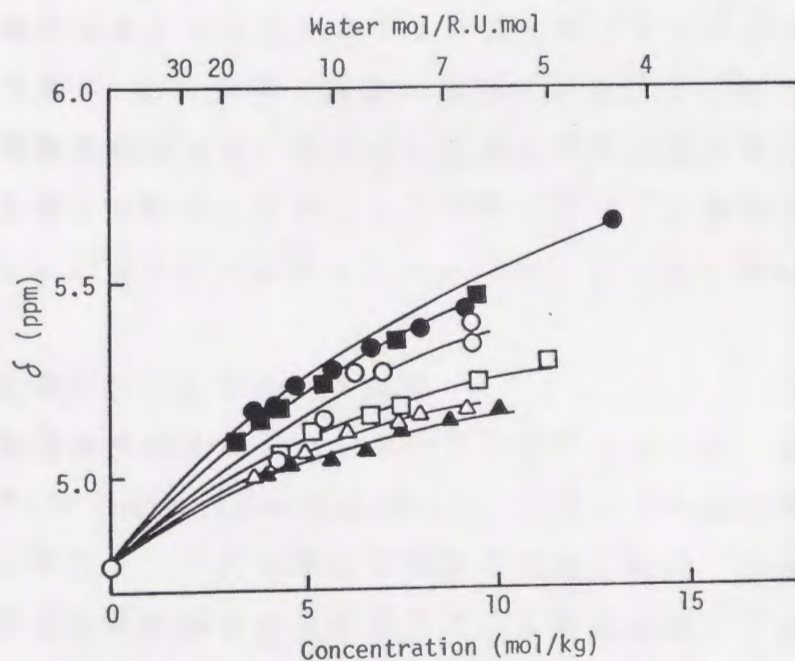



Fig. 7-5 Chemical shift of water protons in aqueous solutions of PAA salts with 100 % neutralization as a function of polymer concentration and water content : PAA○, LiPA●, NaPA△, KPA▲, RbPA□, CsPA■.

Gotoら¹²⁾は、ハロゲン化アルカリ水溶液のプロトンNMRを測定し、その化学シフトも共鳴位置は本研究と異なるが同様の傾向を示すと報告している。それはCsイオンのような大きなイオンの周りには水分子のクラスレートが形成するためであるとしている。この傾向はまた先のHindmanの $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ においても説明できる。X---Y-H（ここでXは金属イオン、Yは水分子の酸素原子）において、成分X、Yの電気陰性度が大きくなるにつれて、Hは外部磁場からの遮蔽が小さくなる。共鳴位置はXとYの電気陰性度の差に比例し、差が大きいほど低磁場側にシフトする。ここでYは水分子中の酸素原子であり、その電気陰性度は全ての系について同じである。Xはアルカリ金属イオンであり、イオン半径が大きくなるにつれて電気陰性度は小さくなるので、XとYの差は大きくなり、低磁場側にシフトすることになる。このいずれかまたは両方の因子で、RbPAとCsPA系の水分子はKPAより低磁場側にシフトしたと考えられる。

Hindman⁴⁾による -1 低分子電解質水溶液の δ を無限希釈に内挿した δ_0 について考察した結果と、本研究の各PAA塩の水分含量（ H_2O モル/くり返し単位モル）=10における δ 値を対イオン半径の逆数（ $1/r$ ）に対して図7-6に示す。両者の傾向は非常によく似ている。高分子電解質濃厚溶液において、水分子の化学シフトは対イオンの性質を反映していると考えられる。このことよりポリアクリル酸塩における水和サイトはイオン近傍であると考えてさしつかえないようである。

7.4.2 化学シフトと中和度の関係

それぞれの塩の各中和物における水分子の化学シフトを、高分子の濃度に対して図7-7に示す。KPAを除いて、化学シフトは中和度によってあまり変化してない。これは系の中和度の増加に伴い、分極効果は大きくなるが、PAAに起因する水素結合による配向は減少するので、化学シフトへの影響は複雑になるためと考えられる。一方、PAAの化学シフトと100%中和物のそれとの差が小さいことも、中和度による違いがはっきり見出せない原因であろう。

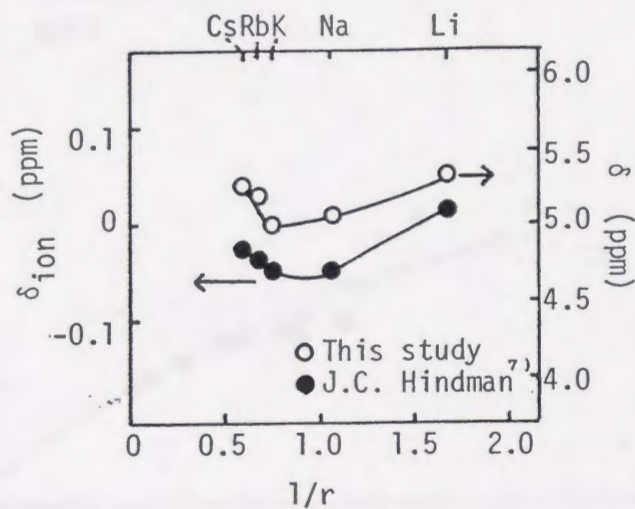


Fig. 7-6 Relation of chemical shift (δ) with reciprocal of the radii of counter ions for PAA salts with 100 % neutralization.

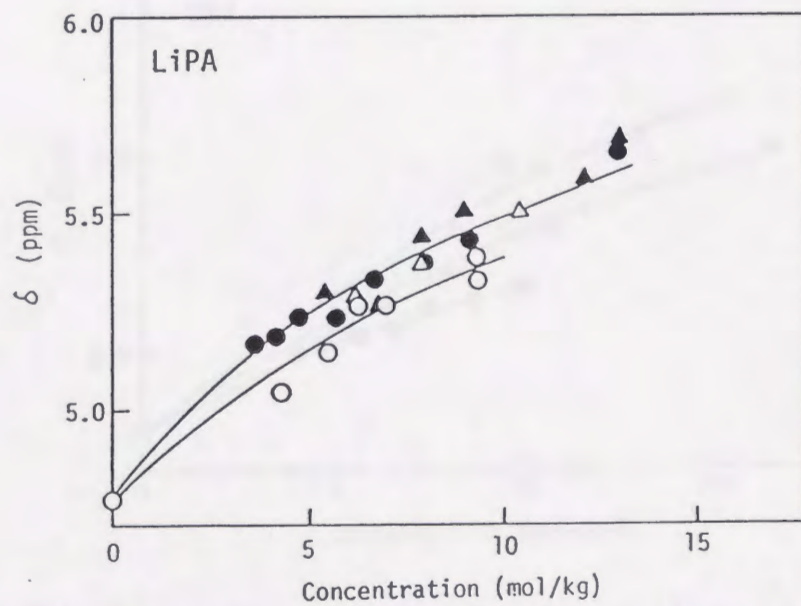


Fig. 7-7a Chemical shift (δ) of water protons in aqueous solutions of PAA salts with different degrees of neutralization as a function of polymer concentration at 25°C : 0○, 30△, 60▲, 100%●.

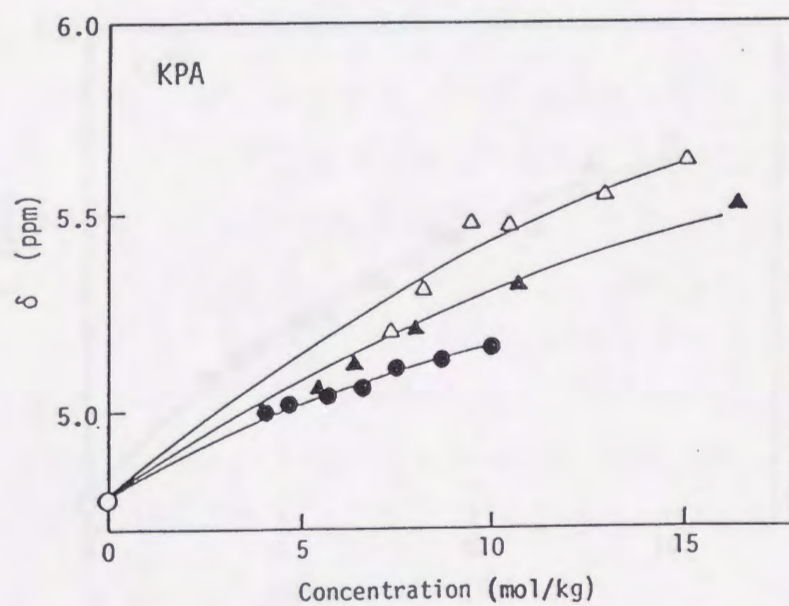
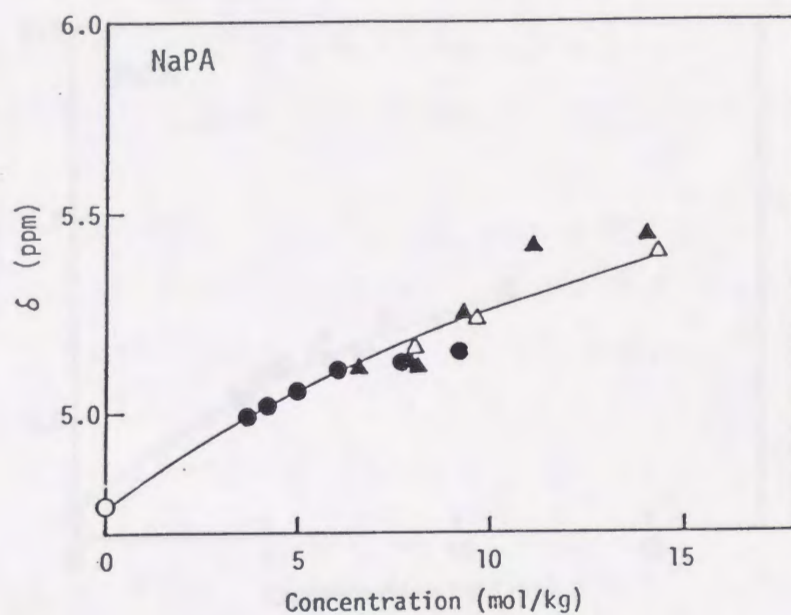


Fig. 7-7b Chemical shift (δ) of water protons in aqueous solutions of PAA salts with different degrees of neutralization as a function of polymer concentration at 25°C (symbols as in Fig. 7-7a).

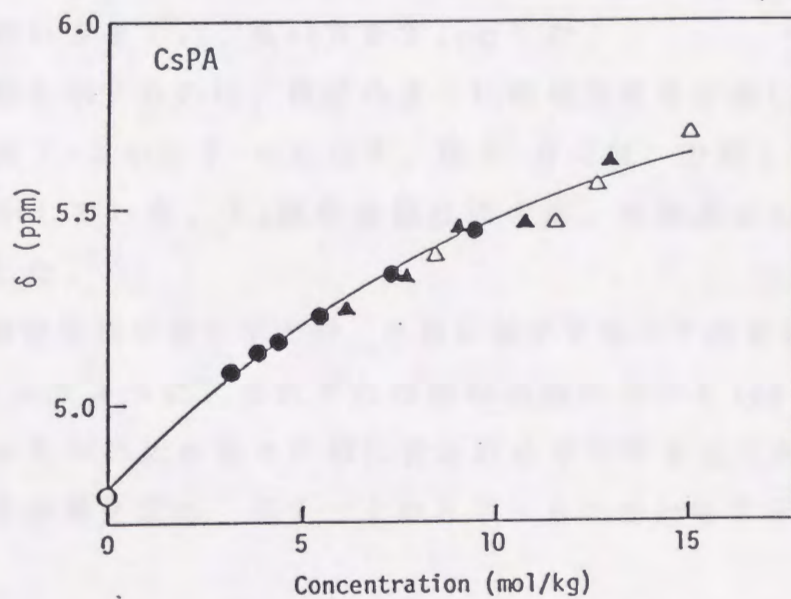
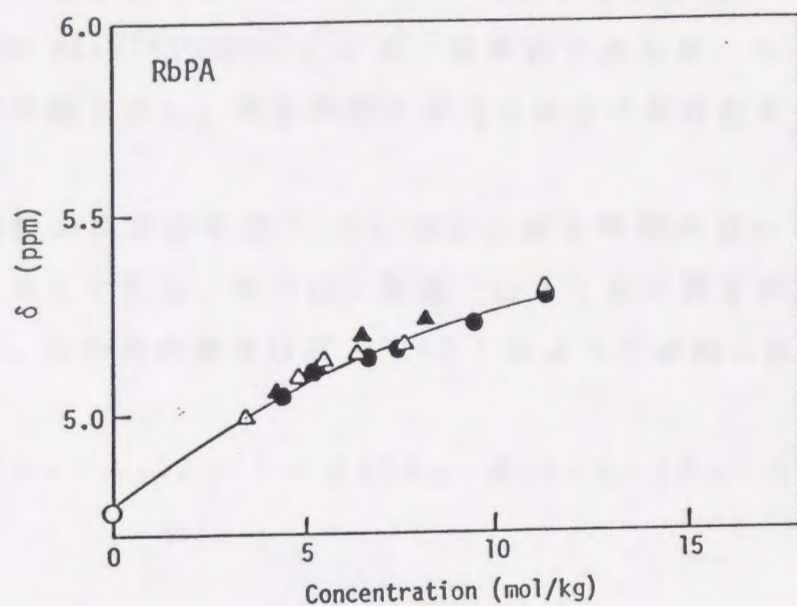


Fig. 7-7c Chemical shift (δ) of water protons in aqueous solutions of PAA salts with different degrees of neutralization as a function of polymer concentration at 25°C (symbols as in Fig. 7-7a).

7.5 パルスNMRによる緩和曲線の観察と分離

水分量の異なるNaPA100の T_1 緩和曲線を図7-8に示す。低水分量(0.84モル/くりし軌モル)では単一相挙動であるが、水分含量が多くなると二相挙動を示し、緩和時間の異なる水分子が存在することがわかった。

緩和曲線の模式図を図7-9に示す。緩和時間の短いプロトンをa、長い方をbとすると、 τ の短い範囲ではaとbの寄与が混在しており曲線になる。aのみの寄与は式(7-3)によって求められる。

$$\log(A_0 - A_\tau)_a = \log\{(A_0 - A_\tau)_{a+b} - (A_0 - A_\tau)_b\} \quad (7-3)$$

τ の値を変化させて同様な計算を行うと、プロトンaの緩和曲線が得られる。このように緩和曲線を分離し、そのおのおのの直線の傾きから T_1 を求め、短い方を T_{11} 、長い方を T_{12} とした。

二相挙動を示すものは、前述のように緩和曲線を分離し、 T_{11} と T_{12} を求め、表7-1から7-6に示す。図7-8には、分離した T_1 緩和曲線も一緒に示している。 T_1 緩和曲線は他の塩、中和度においても同様の傾向を示した。

緩和曲線が多相挙動を示す時、各相に属する水分子の量を見積もった。図7-9に示すように、それぞれの緩和曲線の切片を $\log a$ と $\log b$ とすると、aとbの比が各々の相に含まれる水の存在比である。 T_{11} に属する水分子の量を求め、表7-1から7-6に合わせて示している。

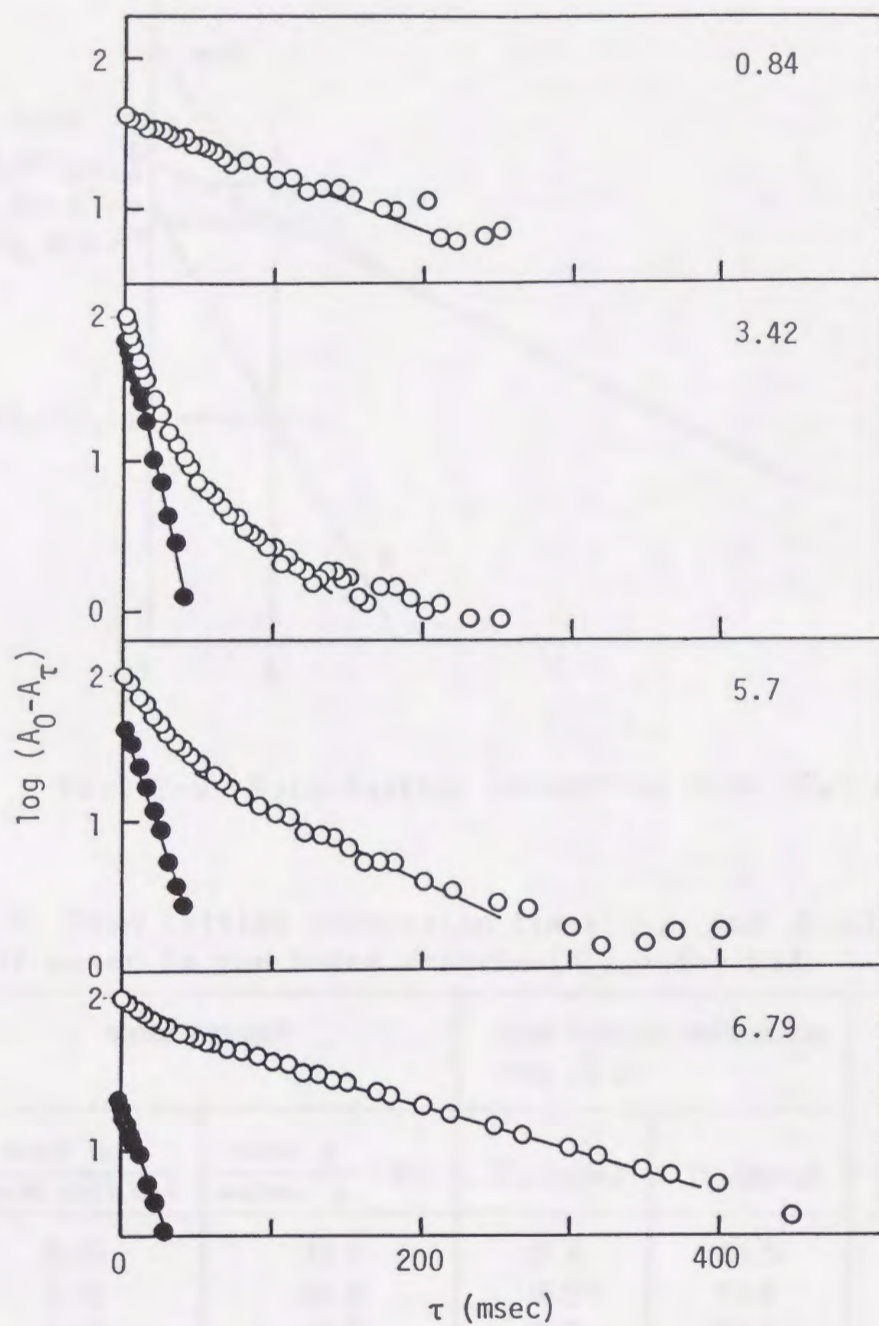


Fig. 7-8 Spin-lattice relaxation times T_1 plots (○) and the separated decay plots with short relaxation times T_{11} (●) for water on NaPA100. The numerals indicate water content (water mol /repeat unit mol).

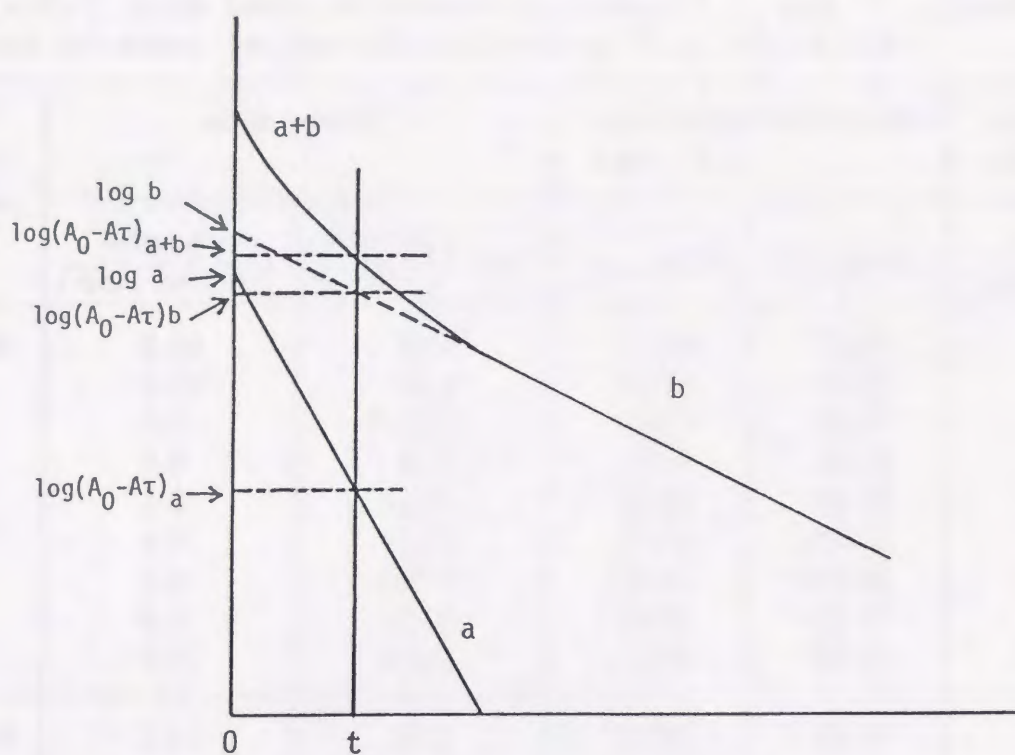


Fig. 7-9 Spin-lattice relaxation time (T_1) plots.

Table 7-1 Spin lattice relaxation times (T_{11} and T_{12}) and the amount of water in the bound fraction (T_{11}) for PAA.

sample	water content		spin lattice relaxation time (T_1)		amt of water in the bound fraction (T_{11}) water mol / repeat unit mol
	water mol / repeat unit mol	water g / polymer g $\times 100$	T_{11} (msec)	T_{12} (msec)	
PAA	0.55	13.7	27.6	86.3	0.15
	1.20	29.9	15.5	53.1	0.58
	1.63	40.7	21.0	59.5	0.30
	2.05	51.2	11.04	56.2	0.41
	2.18	54.4	20.4	88.9	0.67
	3.46	86.4	15.7	203.8	0.88
	4.13	103.2	18.5	314.5	1.07

Table 7-2 Spin lattice relaxation times(T_{11} and T_{12}) and the amount of water in the bound fraction(T_{11}) for LiPA.

sample	water content		spin lattice relaxation time (T_1)		amt of water in the bound fraction(T_{11}) water mol repeat unit mol
	water mol repeat unit mol	water g polymer g $\times 100$	T_{11} (msec)	T_{12} (msec)	
LiPA 30	0.63	15.3	11.06	32.24	0.30
	0.99	24.1	12.44	56.51	0.29
	2.7	65.8	10.83	34.61	1.51
	3.8	92.7	18.55	95.59	0.43
	4.2	102.4	20.53	81.12	0.42
	4.6	112.2	15.59	151.75	0.86
	4.8	117.1	14.82	155.56	0.90
	5.2	126.8	15.51	198.17	0.91
	8.7	212.2	13.06	361.67	1.53
LiPA 60	1.1	26.2	12.56	28.95	0.548
	1.5	35.7	11.40	30.82	0.78
	2.8	66.7	12.60	36.72	1.03
	4.1	97.6	13.03	36.38	2.64
	5.4	128.6	13.07	67.92	2.99
	6.1	145.3	14.76	163.16	0.948
	11.3	269.1	14.41	401.85	1.35
	LiPA 100	1.1	25.4	180.83	—
2.0		46.1	13.73	46.82	1.44
3.8		87.7	6.00	22.90	2.1
4.5		103.9	9.95	26.59	2.2
5.56		128.4	15.66	39.63	1.36
5.58		128.8	15.94	45.30	1.98
6.4		147.8	14.86	60.61	1.4
7.0		161.6	16.60	85.10	1.1
7.7		177.8	15.39	117.93	1.3
8.0		184.7	12.83	109.32	1.2
11.9		274.8	10.58	312.23	1.4

Table 7-3 Spin lattice relaxation times (T_{11} and T_{12}) and the amount of water in the bound fraction (T_{11}) for NaPA.

sample	water content		spin lattice relaxation time (T_1)		amt of water in the bound fraction (T_{11}) water mol repeat unit mol
	water mol repeat unit mol	water g polymer g $\times 100$	T_{11} (msec)	T_{12} (msec)	
NaPA 30	0.76	17.4	53.7	—	—
	1.28	29.3	31.5	—	—
	1.66	38.0	13.31	41.33	0.943
	2.07	47.4	14.76	43.67	1.32
	2.75	62.9	13.40	48.06	2.04
	2.85	65.2	13.40	41.33	1.72
	3.08	70.5	19.82	79.49	1.62
	4.18	95.7	17.79	116.7	0.62
	4.83	110.6	16.13	168.2	0.93
	7.18	164.4	12.26	409.4	1.14
8.91	204.0	10.93	514.2	1.42	
NaPA 75	0.85	17.2	74.7	—	—
	1.58	32.1	11.79	51.54	0.77
	2.31	46.9	13.15	54.94	1.67
	3.05	62.0	13.52	34.72	2.07
	3.49	71.0	15.78	48.71	2.21
	3.87	78.7	14.00	44.19	2.35
	4.63	94.1	15.41	69.22	2.78
	5.33	108.4	14.42	106.63	2.19
	7.08	144.0	16.63	242	0.98
	7.62	155.0	11.13	336.4	0.97
NaPA 100	0.84	16.0	111.0	—	—
	2.62	50.1	8.61	39.45	1.99
	3.42	65.5	10.46	46.41	2.69
	4.19	80.2	12.26	35.00	2.56
	5.70	109.1	14.22	68.35	2.80
	5.87	112.4	13.73	66.87	3.2
	6.79	130.0	16.32	147.62	1.44
	7.62	145.9	21.92	240.44	1.41
	8.72	167.0	14.66	319.82	1.16
	14.51	277.9	19.64	757.42	1.03

Table 7-4 Spin lattice relaxation times (T_{11} and T_{12}) and the amount of water in the bound fraction (T_{11}) for KPA.

sample	water content		spin lattice relaxation time (T_1)		amt of water in the bound fraction (T_{11}) water mol repeat unit mol
	water mol repeat unit mol	water g polymer g $\times 100$	T_{11} (msec)	T_{12} (msec)	
KPA 30	1.96	42.2	61.3	—	—
	3.17	68.4	—	91.5	—
	3.96	85.4	—	205.1	—
	5.05	108.9	—	264.0	—
	5.91	127.5	13.4	426.4	0.423
	6.95	149.9	22.8	660.4	0.297
	8.09	174.5	15.8	779.6	0.861
	8.92	192.4	16.4	865.1	0.196
	10.07	217.2	23.3	1016.1	0.386
KPA 60	2.08	39.4	56.2	—	—
	3.14	59.5	20.7	90.8	0.27
	4.19	79.5	28.2	172.6	0.41
	4.97	94.3	22.9	249.5	0.50
	6.09	115.5	19.2	411.8	0.63
	7.03	133.4	19.4	610.7	0.57
	7.91	150.1	6.5	747.8	0.78
	8.97	170.2	15.5	1071.8	0.51
	9.13	173.2	11.4	736.9	0.78
	10.10	191.6	—	965.5	—
KPA 100	2.59	42.3	41.2	—	—
	3.40	55.6	25.3	94.8	0.90
	4.04	66.0	20.3	153.9	0.87
	5.10	83.4	28.5	273.8	0.60
	6.66	108.9	22.5	592.1	0.88
	7.95	130.0	30.1	715.9	0.23
	9.81	160.4	30.6	1083.6	0.41
	11.53	188.5	21.4	1162.7	0.32

Table 7-5 Spin lattice relaxation times (T_{11} and T_{12}) and the amount of water in the bound fraction (T_{11}) for RbPA.

sample	water content		spin lattice relaxation time (T_1)		amt of water in the bound fraction (T_{11}) water mol repeat unit mol
	water mol repeat unit mol	water g polymer g $\times 100$	T_{11} (msec)	T_{12} (msec)	
RbPA 30	0.91	—	79.0	—	—
	2.23	—	61.0	—	—
	3.07	56.7	33.8	76.5	0.14
	3.37	62.3	7.1	94.1	0.25
	4.74	87.6	9.3	251.7	0.75
	5.73	105.9	17.7	207.8	1.04
	6.25	115.5	18.1	240.8	0.89
	6.97	128.9	23.0	236.0	0.87
	7.92	146.4	14.1	363.5	1.17
	8.99	166.2	14.9	390.3	1.54
	9.50	175.7	15.9	505.5	1.15
10.97	202.8	14.8	612.9	1.02	
RbPA 60	1.08	15.8	58.8	—	—
	1.56	22.8	55.9	—	—
	2.50	36.6	64.0	—	—
	3.30	48.4	—	90.4	—
	4.15	60.9	23.3	157.2	0.64
	4.98	73	9.8	208.4	0.78
	5.98	87.7	36.4	290.5	1.52
	7.29	106.9	17.8	312.5	1.00
	7.71	113.2	21.9	454.8	1.05
	8.66	127.1	12.5	502.2	1.04
	8.85	129.8	—	644.5	—
	9.37	137.5	20.3	478.8	1.40
	10.34	151.7	17.7	740.1	1.02
12.63	185.3	16.5	773.9	1.29	
13.33	195.6	24.6	948.4	1.51	
RbPA 100	1.07	—	19.1	—	—
	2.00	—	22.5	—	—
	2.82	32.4	23.4	60.3	0.70
	3.62	41.6	18.1	130.0	0.94
	4.46	51.3	16.3	215.4	0.99
	4.96	57.0	9.2	169.1	0.79
	5.64	64.9	11.2	277.7	0.95
	6.63	76.3	9.8	236.5	1.47
	7.37	84.80	10.1	330.8	1.31
	8.26	95.08	7.8	568.1	1.32
	9.02	103.8	11.3	518.6	0.98
	9.75	112.2	23.7	682.1	1.29
	10.35	—	25.1	935.5	1.42
13.21	152	33.6	978.1	1.28	

Table 7-6 Spin lattice relaxation times (T_{11} and T_{12}) and the amount of water in the bound fraction (T_{11}) for CsPA.

sample	water content		spin lattice relaxation time (T_1)		amt of water in the bound fraction (T_{11}) water mol repeat unit mol
	water mol repeat unit mol	water g polymer g $\times 100$	T_{11} (msec)	T_{12} (msec)	
CsPA 30	1.87	30.1	—	52.13	—
	2.73	44.0	—	67.26	—
	3.47	55.9	—	66.21	—
	4.00	64.5	—	138.75	—
	5.02	81.0	—	156.34	—
	6.11	98.6	12.73	268.90	0.52
	7.10	114.5	—	383.39	—
	8.12	131.0	15.03	420.54	0.53
	9.92	160.0	—	—	—
	10.05	162.1	—	—	—
CsPA 60	2.72	32.4	—	78.13	1.12
	3.76	44.7	31.75	74.80	0.24
	3.97	47.3	—	—	—
	4.88	58.1	19.19	131.59	2.20
	5.72	68.1	25.13	168.48	0.40
	6.21	73.9	48.86	211.19	0.73
	7.07	84.2	37.74	279.10	0.98
	7.10	84.5	—	—	—
	7.61	90.6	—	—	—
	8.10	96.5	65.55	374.46	0.93
	8.61	102.5	—	—	—
9.04	107.7	68.20	424.66	0.53	
CsPA 100	1.24	10.9	59.53	—	—
	2.09	18.4	—	41.06	—
	2.76	24.5	—	32.58	—
	3.12	27.5	9.71	32.17	1.39
	3.80	33.5	32.03	147.62	1.18
	4.92	43.4	18.66	241.25	0.78
	6.16	54.4	15.47	283.66	0.46
	7.10	62.7	50.84	473.3	0.52
	7.96	70.3	—	478.6	0.89
	8.73	77.1	62.4	424.6	0.26

7. 6 スピン-格子緩和時間 (T_1) と水分子の運動性

7. 6. 1 T_{11} と対イオン及び中和度の関係

T_1 とは、共鳴現象によってラジオ波から余分のエネルギーを受け取った核スピンの、エネルギーを外部に逃がす速さをあらわす時定数である。言い換えると、共鳴によって暖められた核スピンから外部へ“熱”が逃げていく過程を、スピン-格子緩和と呼ぶ。一般に、この余分のエネルギーが逃げてゆく先は、分子の回転や併進運動である（なかでも回転運動が最も重要）。このような分子の運動系を格子という。通常は分子運動の速さが共鳴周波数と同じ程度になると、スピン-格子緩和は最も起こりやすくなる。温度が上昇し分子運動が激しくなると、スピン-格子緩和は起こりにくくなり、 T_1 も長くなる傾向にある。

試料中の水分子の運動を扱う場合には、1つの水分子がある特定の結合サイトに留まる時間である回転の相関時間 (τ_c) を考えるとよい。 τ_c が水分子の運動性の尺度となり、水分子の運動が制約されるほど τ_c は長くなる。回転の相関時間 τ_c と緩和時間 T_1 との関係は、図7-10のように表される¹³⁾。水分子の運動が制約されると、スピン系から格子系へのエネルギー放出が容易となるため、 T_1 は短くなる。しかし、さらに運動が制約され固体状態になると、共鳴が起こり難くなるため T_1 は再び長くなる。従って、 T_{11} に属する水は運動性が小さく、 T_{12} の水は運動性が大きいといえる。また T_{12} の値が大きくなるにつれて、運動性は大きくなる。

表7-1から7-6に示すように、 T_{11} は対イオンの種類、中和度、及び水分量にかかわらず、約10~20 msecでほぼ一定である。この水は高分子に強く束縛された水であり、その回転の相関時間 τ_c は 5×10^{-8} secである。タンパク質に強く束縛されたA層の水(図1-10)の 10^{-5} secより、はるかに速い値である。タンパク質の場合極性基が非常に多いので、束縛された水分子の間にある種の協同作用が働いて安定化させるため相関時間が長くなると考えられている¹⁴⁾。PAA塩ではタンパク質ほど水分子を束縛してないようである。 T_{11} の値は、対イオン種によらずほぼ同じ値であるが、 T_{11} に属する水分量は、対イオン種により

異なる。LiPAとNaPAは、図7-11に示すように、中和度とともにわずかながら増加しているが、KPA, RbPA, CsPAは中和度によらずほとんど一定であり、0.5~1(水分子/高分子のくり返し単位分子)であった。これは前者はクーロン力により強く水分子を束縛し、後者とは束縛の機構が異なっているためと考えられる。

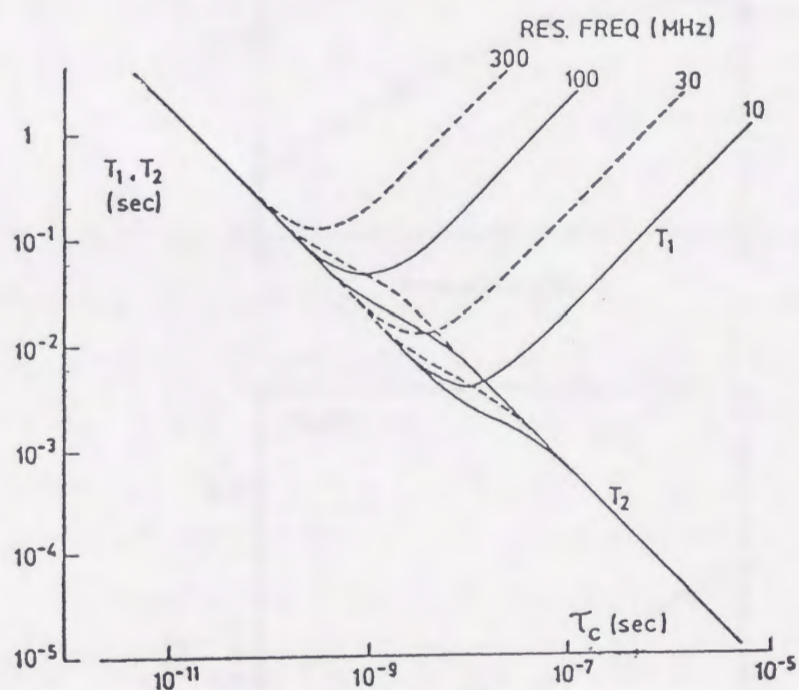


Fig.7-10 The spin-lattice and spin-spin relaxation times for a rotating water molecule as a function of the rotational correlation time τ_c , for various values of the resonance frequency.⁹⁾

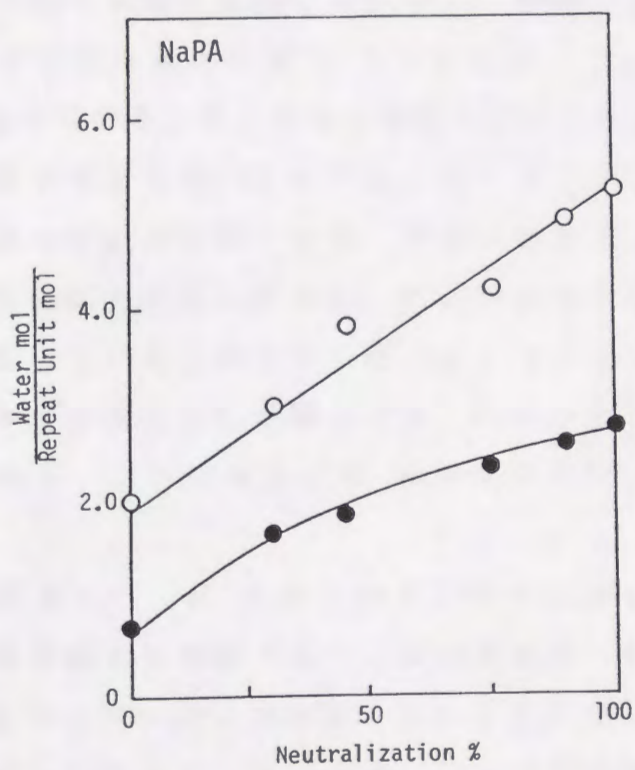
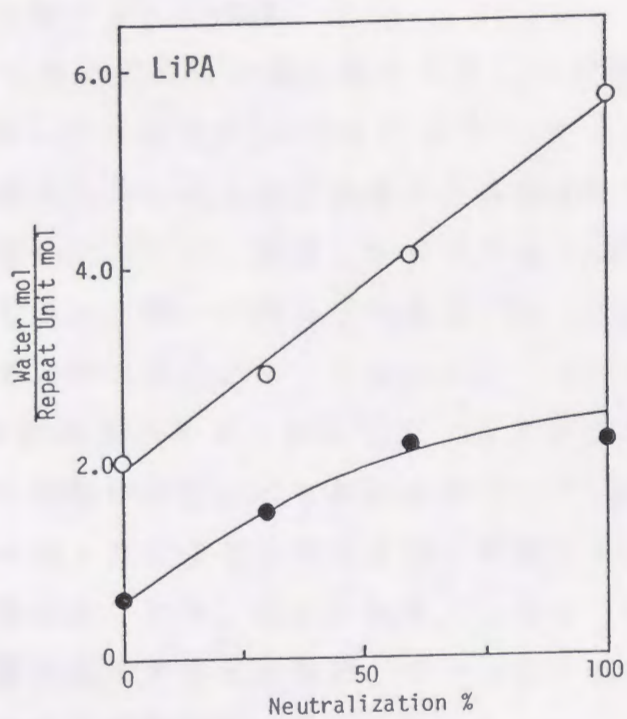


Fig. 7-11 Bound water determined from T_{11} (●) and T_{12} (○) as a function of neutralization % for LiPA and NaPA.

7.6.2 T_{12} と対イオンの関係

100%中和した各塩の水分含量に対する T_{12} の変化を図7-12に示す。LiPAとNaPAはKPA, RbPA, CsPAと異なり, T_{12} は低水分域で一定値をとり, ある水分含量から直線的に増加している。第2章及び3章で述べたように, 測定した水分含量では対イオン種は解離してないと考えてよい。同一の高分子の重量では-COOM基(Mは対イオン)は対イオンが小さいほど, すなわち, $Cs < Rb < K < Na < Li < H$ の順に沢山含まれることになる。LiPAとNaPAは, PAAより-COOM数が少ないにもかかわらず, T_{12} の値はPAAより小さくなり, クーロン力により水分子を強く束縛していることを示している。対イオン種がK, Rb, Csと大きくなると, 同一重量中に含まれる-COOM数が減少するとともに, クーロン力も弱くなり, みかけ上PAAの水分子より束縛は弱いようにみえる。

そこで, 同一-COOM数で比較するために, 横軸を高分子のくり返し単位当りの水分子で取り直すと図7-13になる。PAA系中の水分子が最も動き易くなっている。PAAは水素結合により水分子を束縛し, その束縛力はクーロン力より弱いといえる。対イオンがLi, Na, Kと大きくなるほどクーロン力が弱くなり, 系中の水分子は動き易くなっている。しかし, さらに対イオンがRb, Csと大きくなると水分子は反対に動きにくくなっている。対イオンが大きくなるとイオンによるかさばりのため, 系中には孤立した空隙ができ, 水分子はこの中に捕えられるためと考えられる。この結果はCW NMRの化学シフトの観察と一致している。

低分子の塩溶液において, K^+ イオンは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出来るが, その周りに十分長い時間配向させるほどクーロン力は強くないことが知られている¹⁰⁾。K以上の大きなイオンになると, もはやクーロン力での束縛が困難になる。また, KPA, RbPA, CsPAに束縛された水分子は, LiPAとNaPAのそれに比較して, 非常に動きやすい。このことはCW NMRスペクトルの線幅の観察と一致している。パルスNMR測定水分域

は第5章の乾燥実験の第一減速期間に相当し、この期間ではKPAよりRbPAとCsPAの方が乾燥速度が遅かった。その原因は高分子のかさばりのための空隙に関係があると推測したが、NMRの結果は先の推測とよく一致している。

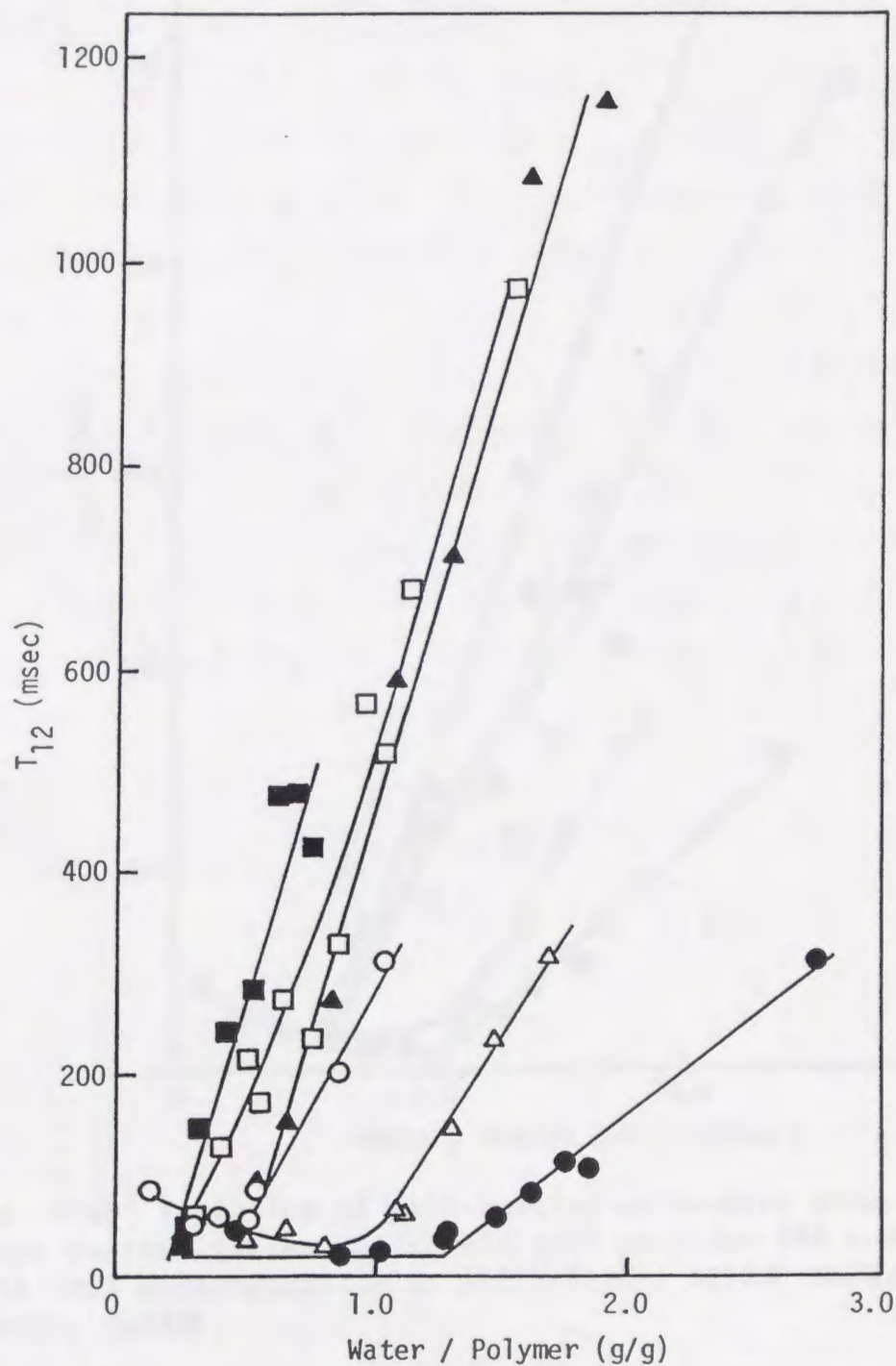


Fig. 7-12 Variation of spin-lattice relaxation time (T_{12}) with water content (water g/polymer g) for PAA and PAA salts with 100% neutralization at 25°C : PAA○, LiPA●, NaPA△, KPA▲, RbPA□, CsPA■.

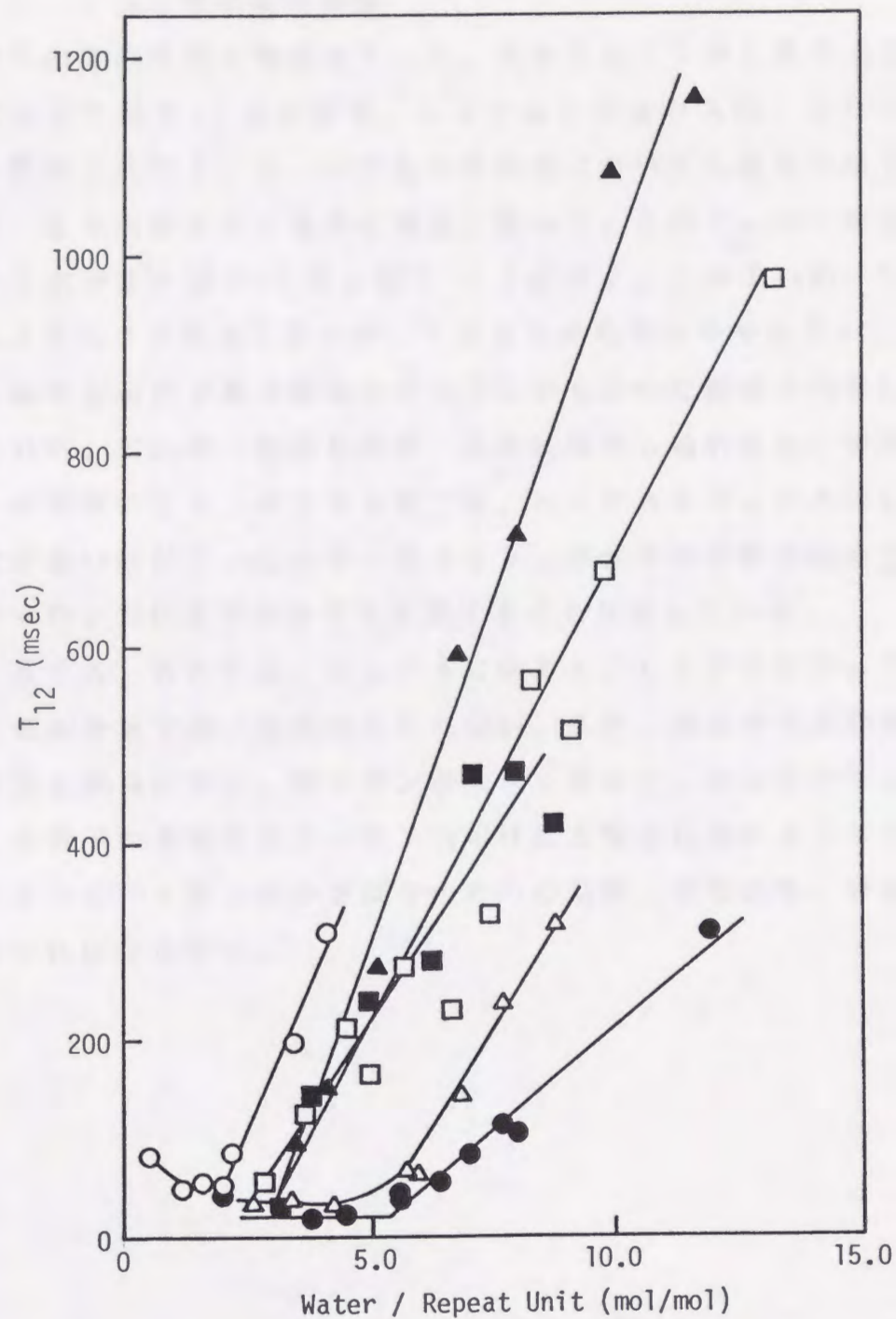


Fig. 7-13 Variation of spin-lattice relaxation time (T_{12}) with water content (water mol/repeat unit mol) for PAA and PAA salts with 100% neutralization at 25°C : PAA○, LiPA●, NaPAΔ, KPA▲, RbPA□, CsPA■.

7.6.3 T_{12} と中和度の関係

それぞれの塩の各種中和度の T_{12} を，高分子のくり返し単位当りの水モル数に対して図7-14に示す。LiPAとNaPAは，100%中和の時に観察されたように，いずれの中和度においても低水分域で一定値をとり，ある水分量から急速に増加し始める。この T_{12} の一定値と増加し始める水分量を図7-15と図7-11に示す。この T_{12} の一定値は中和度によりあまり変化しないが，100%中和物はやや小さい。 T_{12} が増加し始める水分含量は乾燥及びDSCから求めた結合水の量にほぼ一致していた。 T_{12} が一定値を過ぎ，急激に増加し始めると，中和度による違いが明瞭になる。同じ水分量では，LiPAとNaPAはいずれも中和度が高いほど T_{12} は小さい値をとり，水分子の易動性は小さい。これはクーロン力により水分子を束縛することを示している。

他方，KPA，RbPA，CsPAになると，LiPAとNaPAにみられた低水分域での一定値はみられない。また，水分子の易動性も中和度と単調な関係にない。対イオンが大きくなると，水分子の T_{12} ，すなわち，水分子の易動性はクーロン力だけに支配されないようである。前述したように，イオンのかさばりのための空間，すなわち，自由体積を考えなければならない。

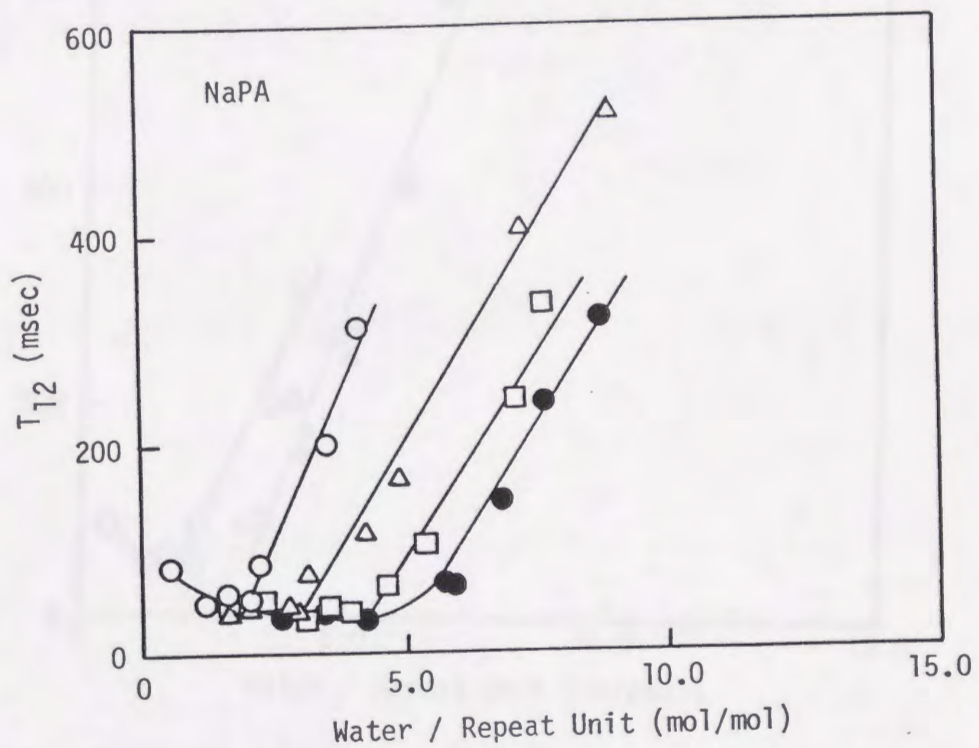
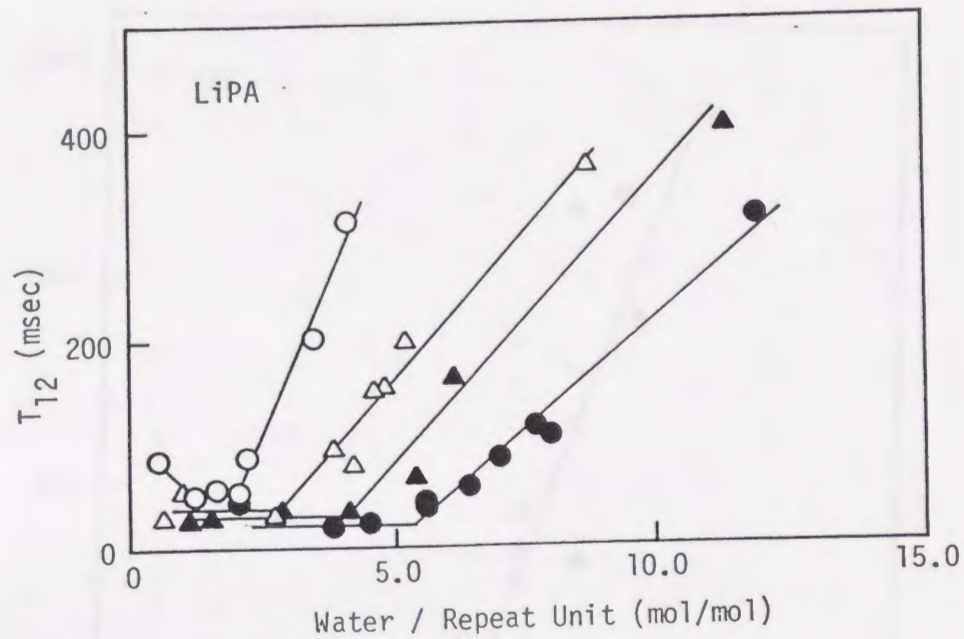


Fig. 7-14a Variation of spin-lattice relaxation time (T_{12}) with water content (water mol/repeat unit mol) for PAA and PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C : 0○, 30△, 60▲, 75□, 100●.

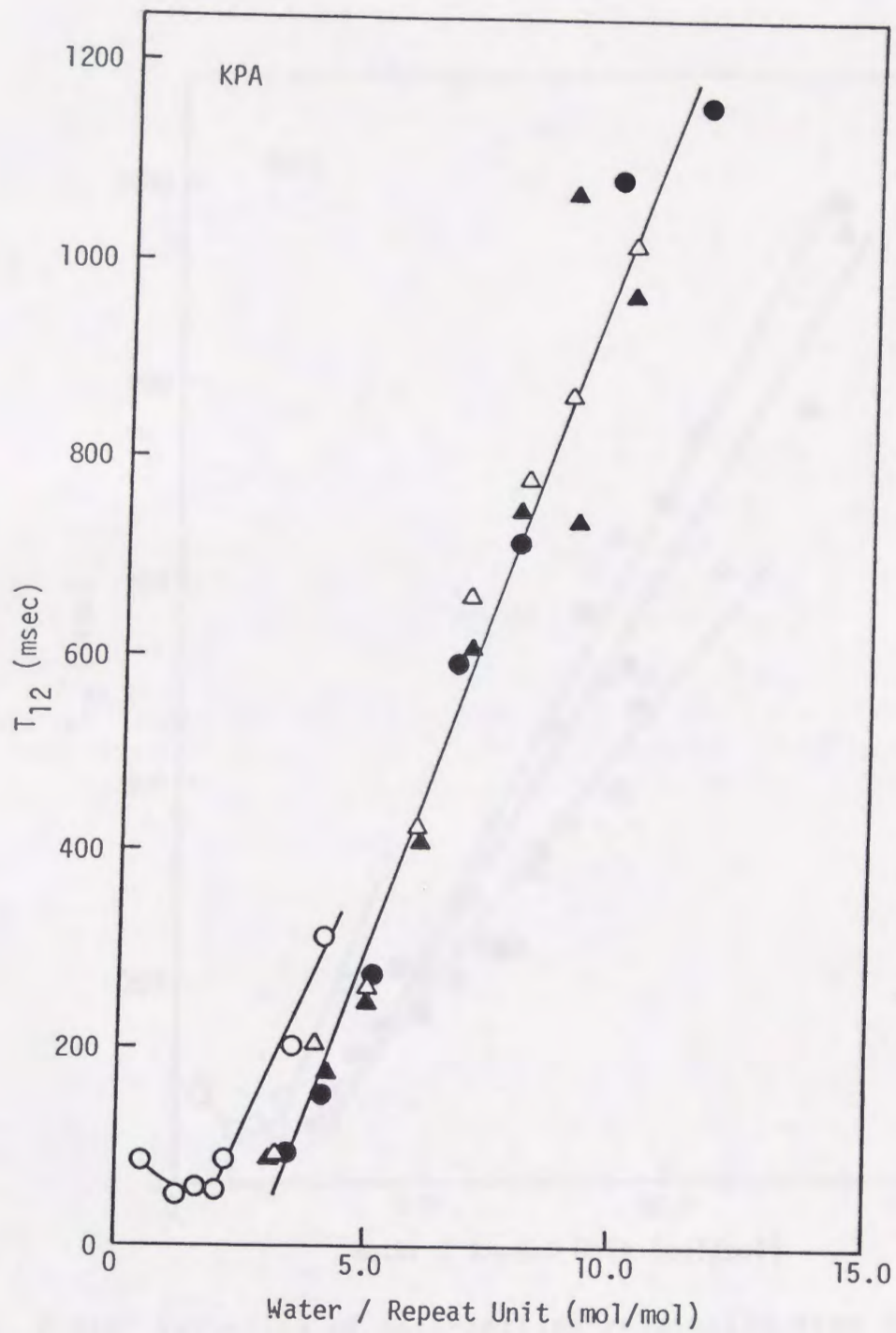


Fig. 7-14b Variation of spin-lattice relaxation time (T_{12}) with water content (water mol/repeat unit mol) for PAA and PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C (symbols as in Fig. 7-14a).

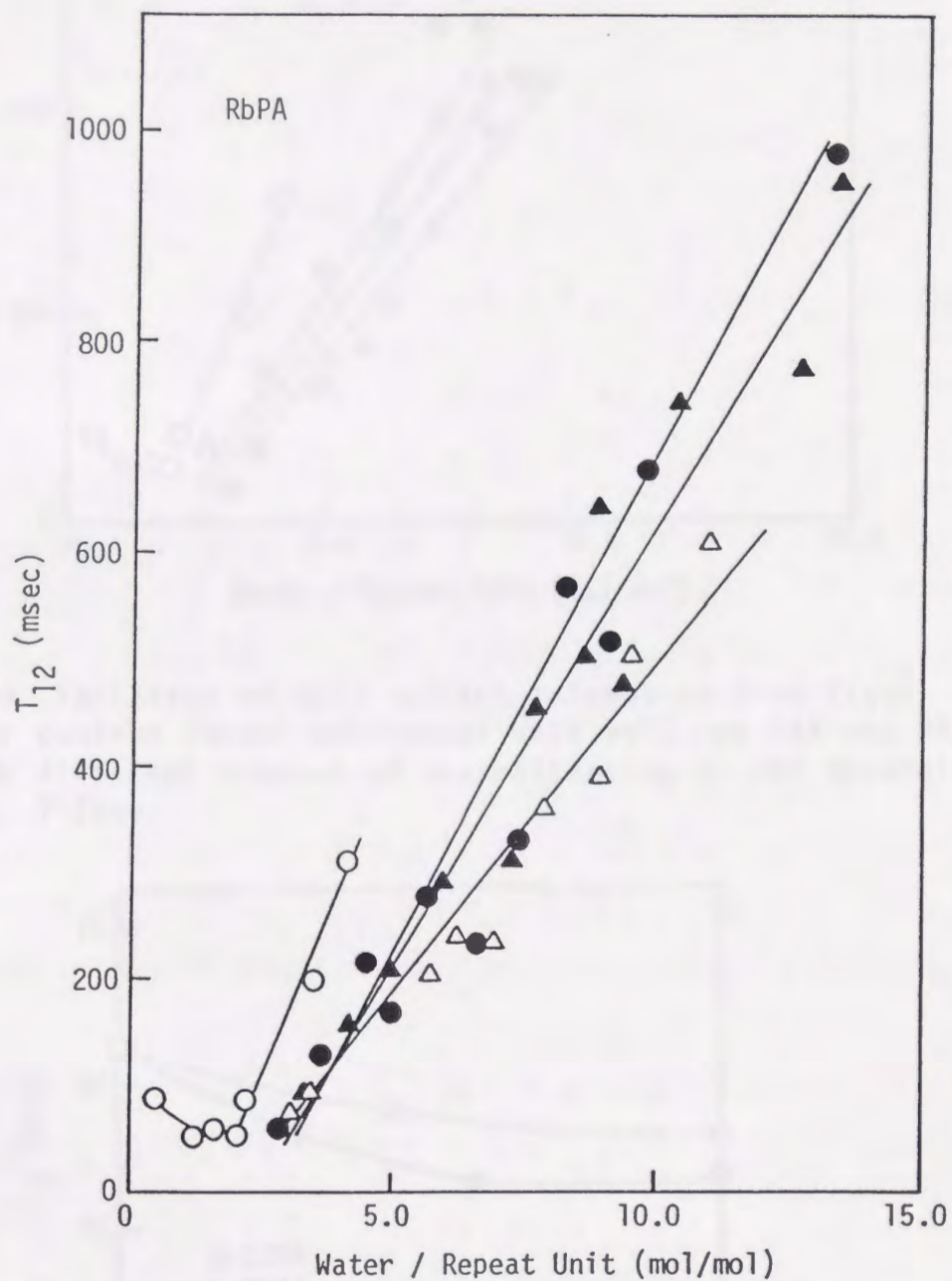


Fig. 7-14c Variation of spin-lattice relaxation time (T_{12}) with water content (water mol/repeat unit mol) for PAA and PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C (symbols as in Fig. 7-14a).

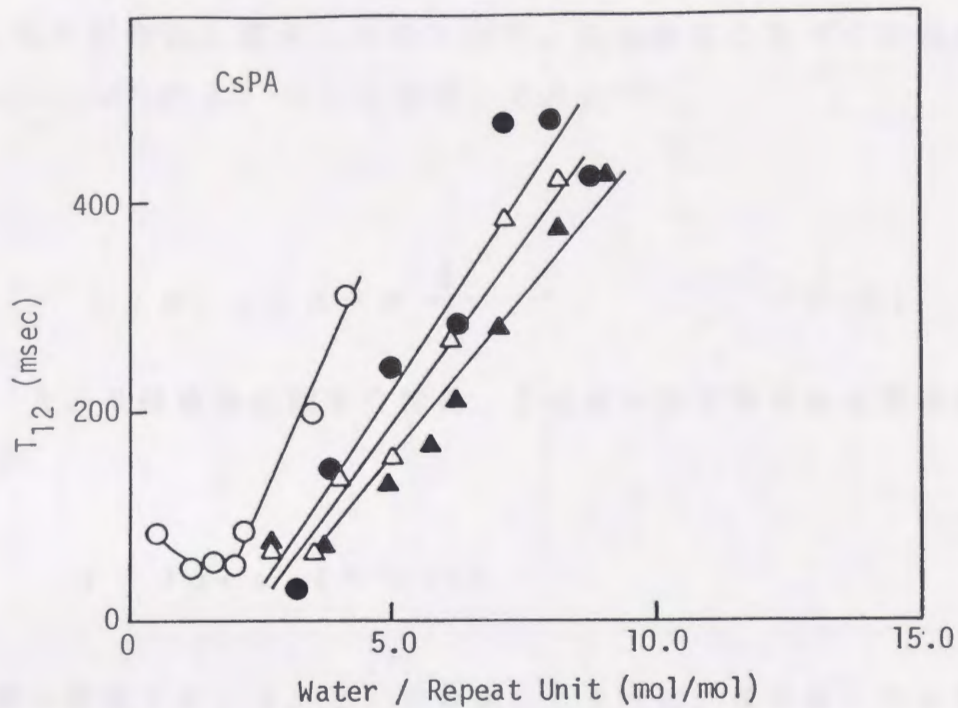


Fig. 7-14d Variation of spin-lattice relaxation time (T_{12}) with water content (water mol/repeat unit mol) for PAA and PAA salts with different degrees of neutralization at 25°C (symbols as in Fig. 7-14a).

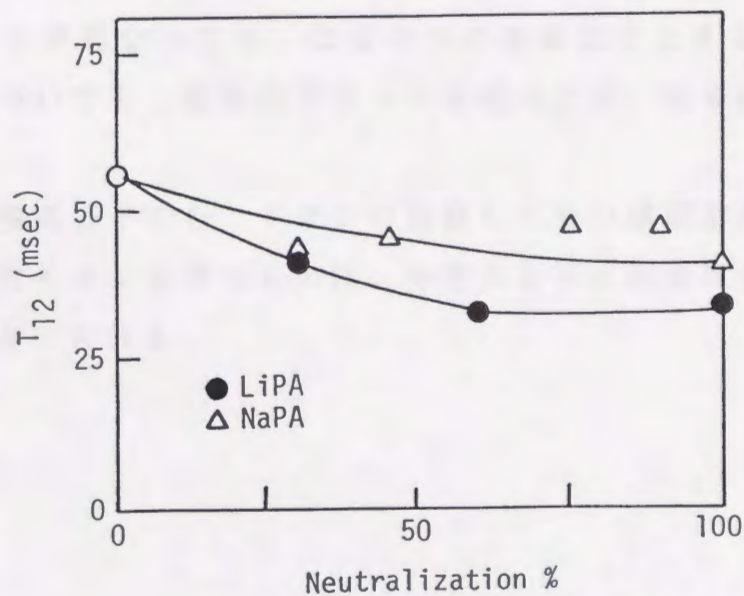


Fig. 7-15 Constant value of spin-lattice relaxation time (T_{12}) as a function of neutralization % for PAA (○), LiPA (△), and NaPA (●).

7.6.4 T_{12} と自由体積の関係

T_1 は系の粘度にも関係しているので、自由体積に基づく粘度の式であるDoolittleの式(7-4)を適用してみた¹¹⁾。

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{1}{f} \quad (7-4)$$

ここで、 A 、 B は液体に固有な常数、 f は次の式で表される自由体積分率である。

$$f = f_g + \alpha_2 (T - T_g)$$

第4章の収着(4.4.2)で考察したように、 KPA 、 $RbPA$ 、 $CsPA$ では自由体積が収着に関係していた。前述したように、自由体積分率 f は、このような含水試料においても $(T - T_g)$ の関数になるので、 $\ln \eta$ の代わりに $\log T_{12}$ と $\frac{1}{T - T_g}$ の関係をプロットすると図7-16になり、いずれの中和度も大体1つの直線にまとまる。また、対イオンが異なっても、ほぼ1つの直線にまとまる。 $LiPA$ と $NaPA$ についても、同様のプロットを試みたが、両者は直線関係を示さなかった。

イオン性高分子でも、イオンが解離してない濃厚溶液では、電荷密度が小さい対イオンを持つものは、中性高分子と同様に自由体積が易動性の主因と考えられる。

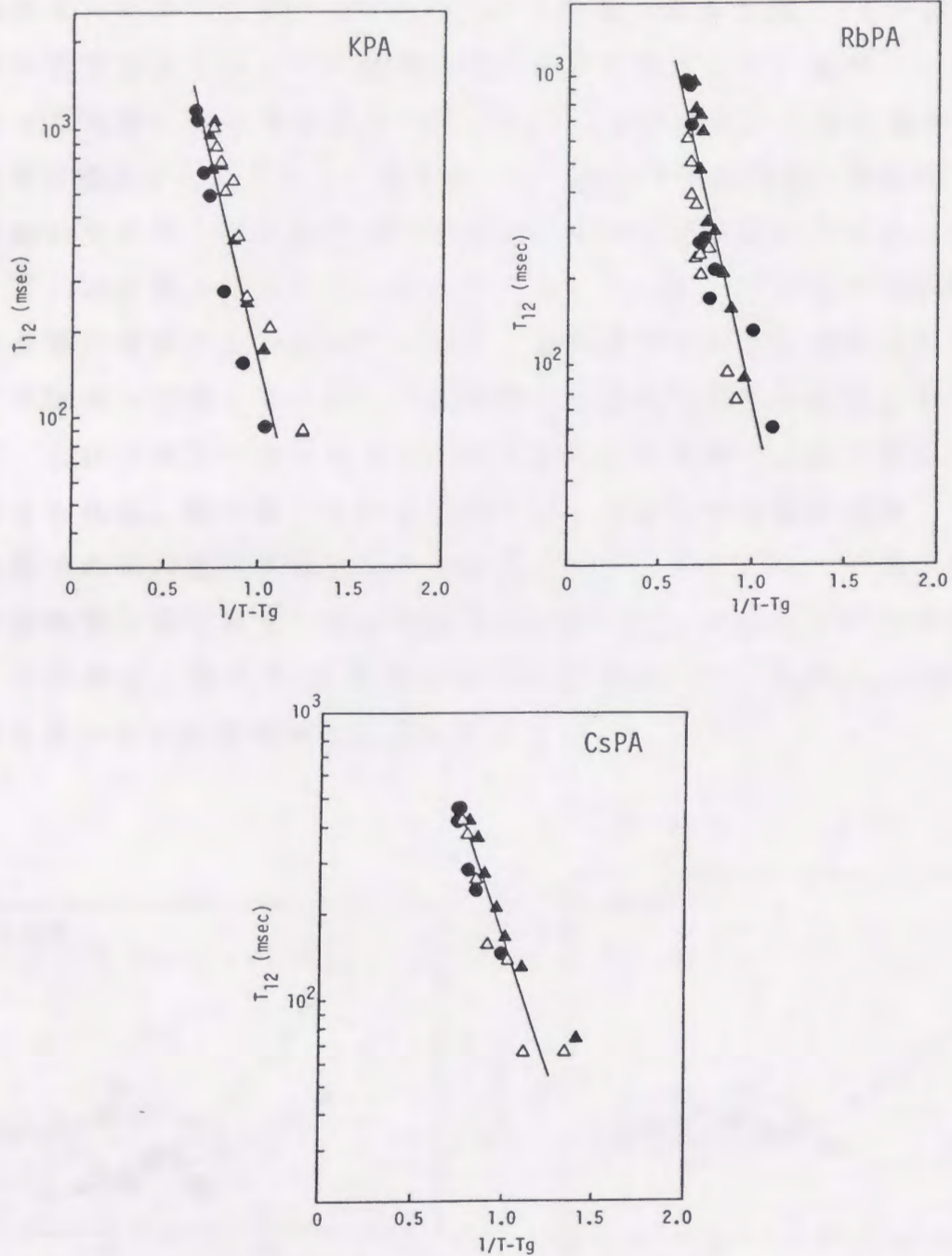


Fig. 7-16 Spin-lattice relaxation time (T_{12}) as a function of free volume fraction ($T - T_g$) for PAA salts with different degrees of neutralization : 0 \circ , 30 \triangle , 60 \blacktriangle , 100% \bullet .

7.6.5 T_{12} と温度の関係

温度を -15°C に下げた時の T_{12} と水分量の関係を図7-17に示す。温度の低下により水分子の運動性は全体的に低下しているが、 -15°C になっても凍らない水が存在していることがわかる。これは先のCW NMRで観察されたことと一致する。 T_{11} は 25°C の場合と同様に $10\sim 20\text{ msec}$ であり、中和度及び水分量にかかわらずほぼ一定であった。また、 T_{11} の分離が出来ないものもあった。 T_{12} は 100% 中和の場合には水分量の増加とともに長くなるが、低中和度の場合にはある水分量以上ではほぼ一定値であった。この領域では測定時試料が白色に変化していた。これは試料が高分子及び不凍水部分と氷晶部分に相分離したためと考えられる。相分離している状態では、全体の水分量が増加しても不凍水部分の水の量は変化しないと考えられる。そのため、不凍水部分の水の運動性は変化せず、ある水分量から T_{12} は一定値を示すと考えられる。この場合、氷の T_1 も観測されるはずであるが、氷の T_1 は数secと非常に長いいため緩和曲線には現れていない。

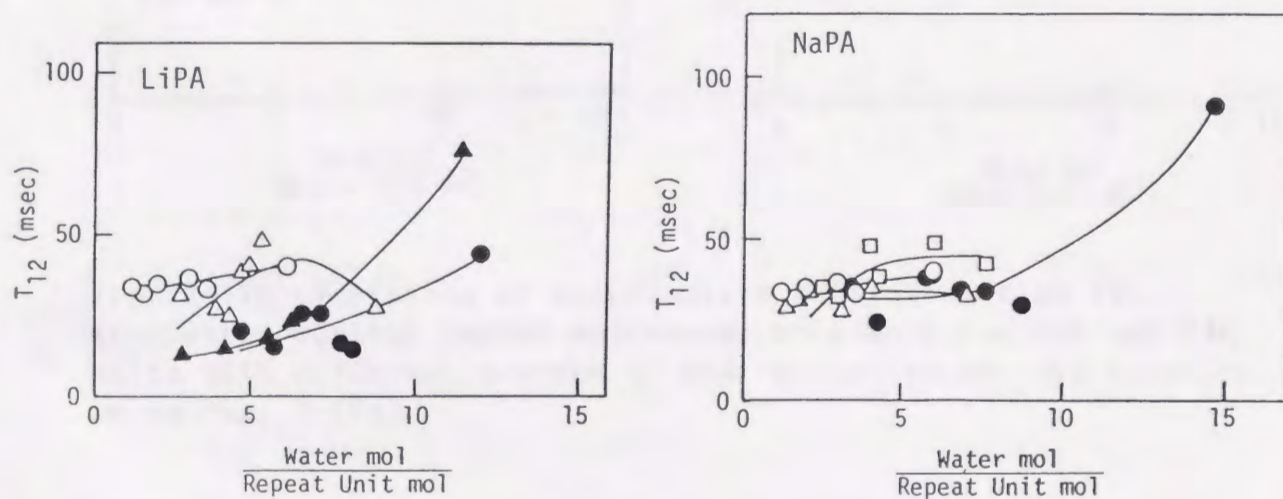


Fig. 7-17a Variation of spin-lattice relaxation time (T_{12}) with water content (water mol/repeat unit mol) for PAA and PAA salts with different degrees of neutralization at -15°C : $0\circ$, $30\triangle$, $60\blacktriangle$, $75\square$, $100\bullet$.

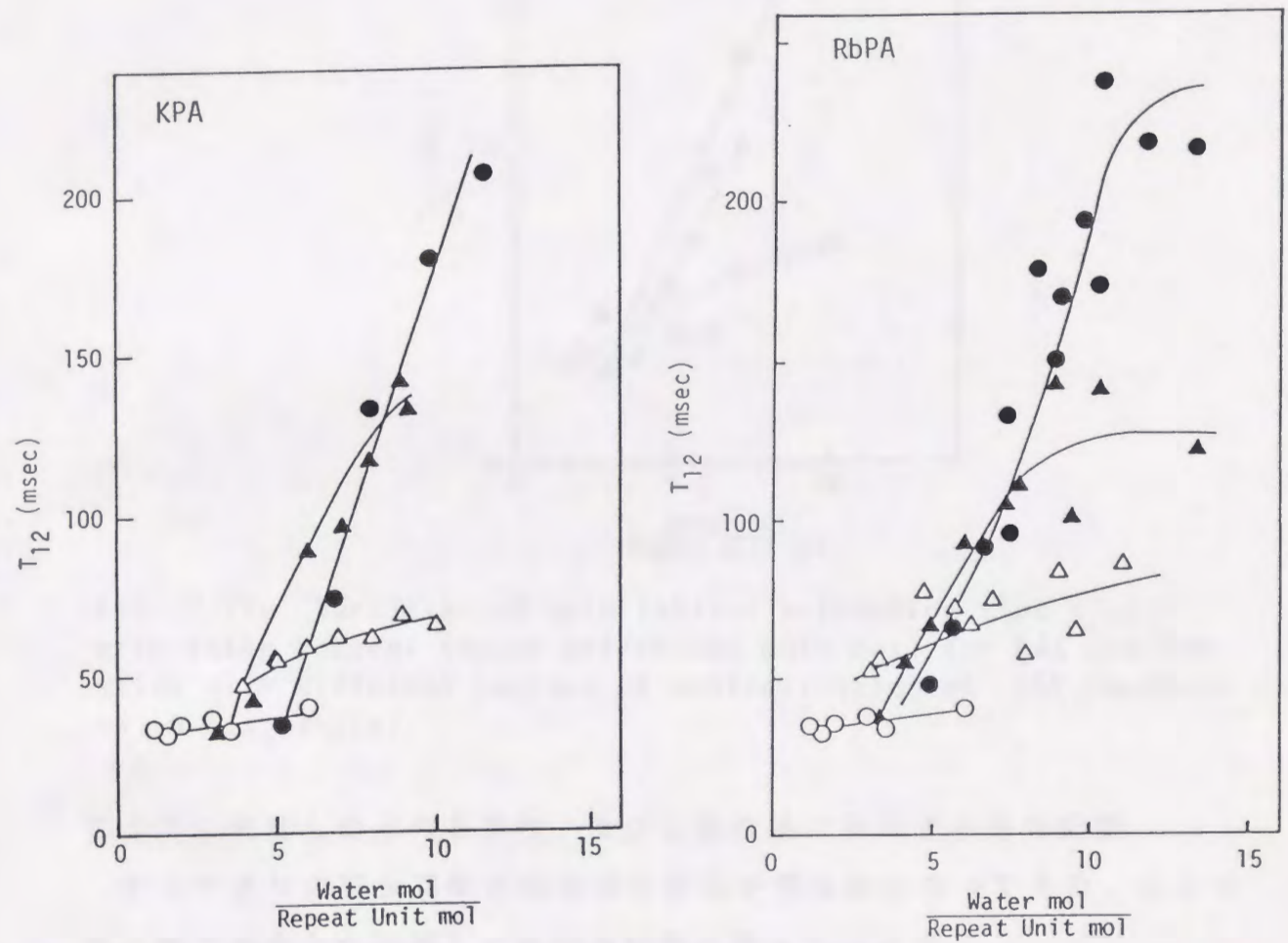


Fig. 7-17b Variation of spin-lattice relaxation time (T_{12}) with water content (water mol/repeat unit mol) for PAA and PAA salts with different degrees of neutralization at -15°C (symbols as in Fig. 7-17a).

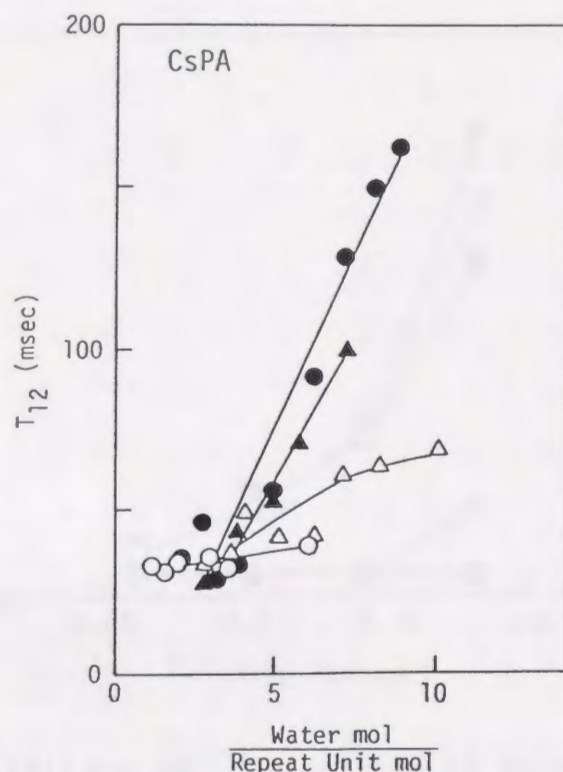


Fig. 7-17c Variation of spin-lattice relaxation time (T_{12}) with water content (water mol/repeat unit mol) for PAA and PAA salts with different degrees of neutralization at -15°C (symbols as in Fig. 7-17a).

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

ポリアクリル酸金属塩の結合水の状況が明らかになってきた。ここで第4章で測定した収着した水の易動性を考えてみよう。

100%中和物について，平衡収着量での水分子の T_{12} を相対圧に対して図7-18に示す。収着した水の易動性是对イオン種により異なり，LiPAとNaPAのグループとKPA，RbPA，CsPAのグループの2つに大別できる。前者に収着した水分子は相対圧が増加しても動きにくいままだが，後者のものは次第に動き易くなる。このことは第4章で推測したように2つのグループで収着の機構が異なるためと考えられる。また，第6章で述べたように，この収着した水分子は，LiPAとNaPAについてすべての相対圧にわたって結合水であるが，他のグループは相対圧が0.6を越えると結合水以上の水分子を収着する。

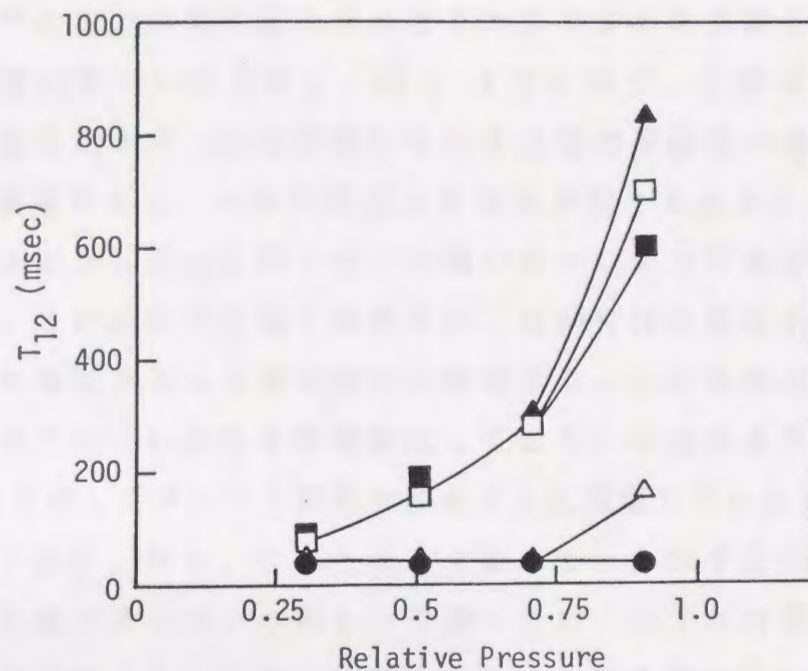


Fig. 7-18 Spin-lattice relaxation time of water molecule in equilibrium water uptake by PAA salts with 100 % neutralization as a function of relative (vapor) pressure : LiPA●, NaPA△, KPA▲, RbPA□, CsPA■.

吸着を考える時，その能力は吸着サイトの極性やクーロン力の大きさに依存するが，その量は吸着サイトの大きさに依存する。試料中に強力な吸着サイトがあっても吸着場がないと水分子は保持されない。反対にある程度の吸着能力があり，吸着場が大きいものは沢山の水を保持するといえる。

物性値に及ぼす水分の影響は，水分子が結合水か自由水かによって，また結合水ならば束縛状態によって異なると推測される。この束縛された水分子はイオン性高分子のクーロン力を遮蔽することになる。この遮蔽の程度はイオン種による水分子の束縛の種類や状態に依存する。こう考えると，図1-2（第1章）にみられるようなイオン性高分子のT_gに及ぼす水分量の影響が直線的でない説明が可能である。イオン性高分子において，結合水の量や束縛状態を知ることは，その物性値を測定，検討する上で重要なことである。

7.8 ポリアクリル酸塩の水和モデル

おのおのの塩の水和状態モデルをこれまで求めた束縛されている水の数や易動性に基づいて考慮し，図7-19に示す。このモデルは，いずれの場合もまだイオン対が解離しないような濃厚溶液の場合である。イオン対が解離すると，水和の状況にも変化が起こると考えられる。

LiPAとNaPAは対イオンの強いクーロン力で水分子の双極子を配向する。この水分子は強く束縛され，易動性は非常に小さい。この1次水和した水にさらに2次水和水が配向する。この領域の水は1次水和した水ほどではないがある程度配向しており，自由水より動きにくい。図1-10で示したタンパク質の水和モデルに類似していると考えられる。

対イオンがK, Rb, Csと大きくなると，水分子を十分に長い時間配向させるほどクーロン力はもはや強くない。いずれの塩も高分子のくり返し単位当り1モルの強く束縛された水分子を持っている。この水分子は対イオンのかさばりのために出来た空隙の中に捕らえられ，系全体の極性雰囲気中で固定されたものであり，さらに水分子を配向させることはできない。結合水として定量された水も非常に動き易いことから，図7-19(b)(c)のようにイオンのまわりの空間に捕らえられていると考えられる。

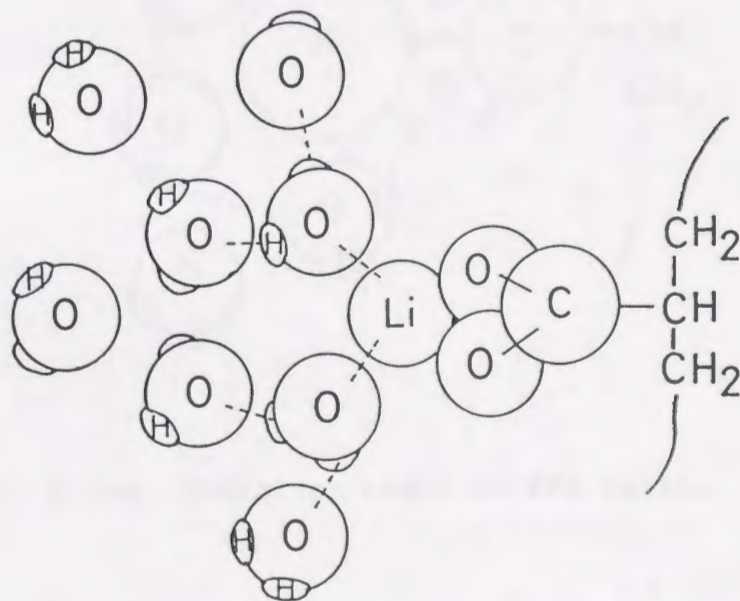


Fig. 7-19a Hydration model of PAA salts.

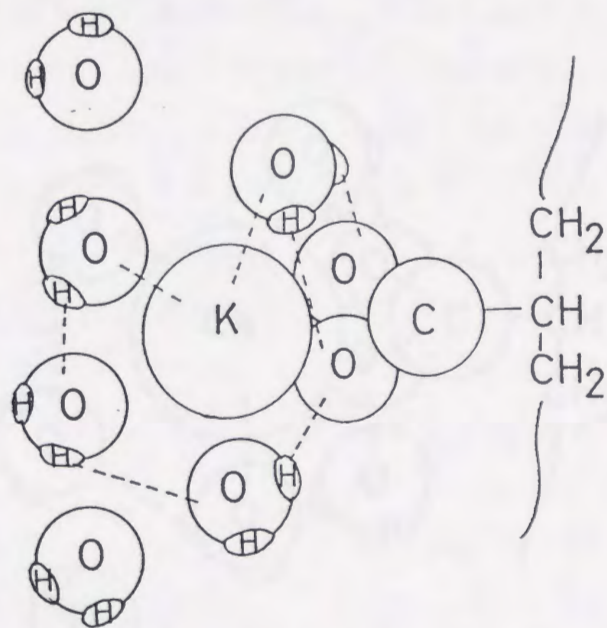
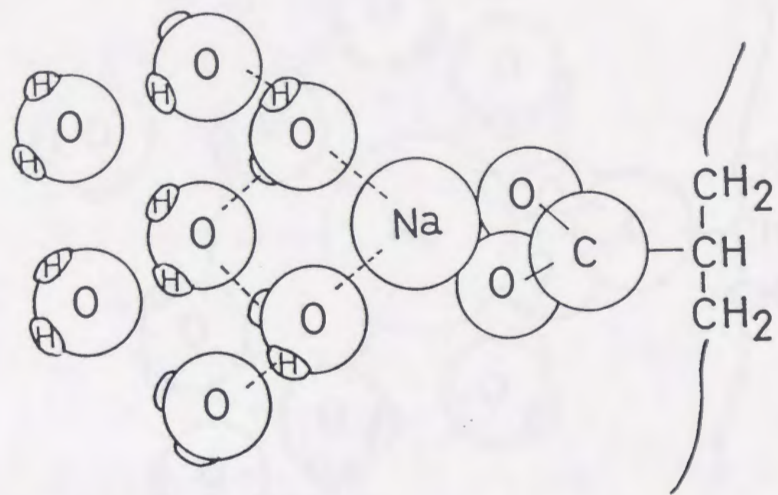


Fig. 7-19b Hydration model of PAA salts.

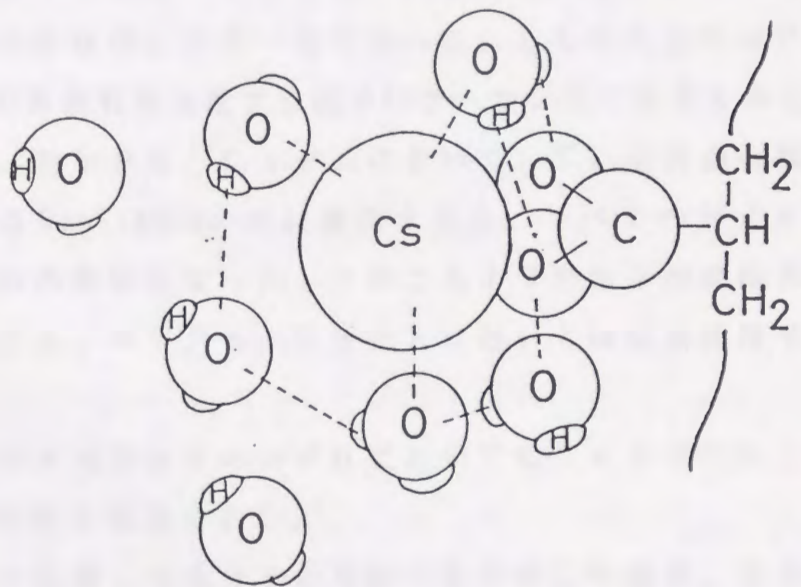
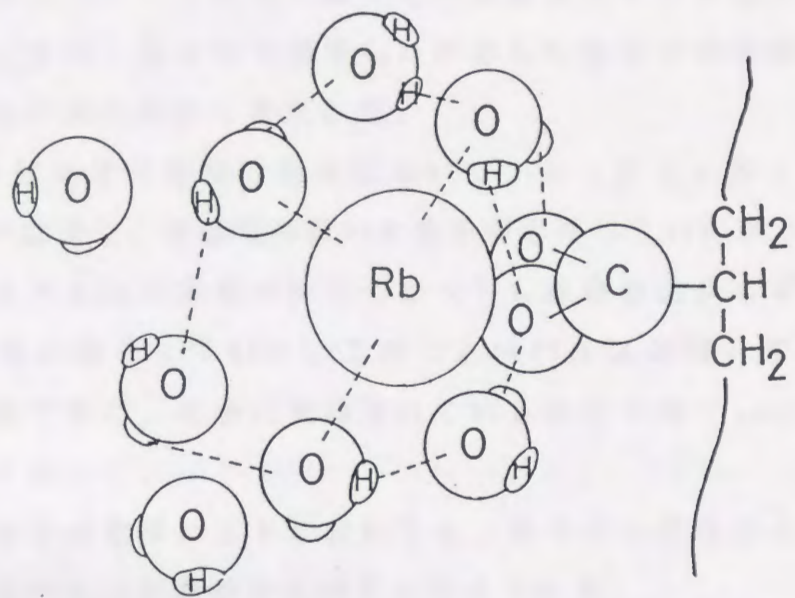


Fig. 7-19c Hydration model of PAA salts.

7.9 本章のまとめ

本章では、ポリアクリル酸塩の結合水の束縛状態をCW及びパルスNMRで調べた。また、第4章で測定した吸着した水分子の易動性及びポリアクリル酸塩の水和状態も考察した。

(1) CW NMRの線幅の観察において、LiPAとNaPAは低水分量で線幅が広がり、易動性の低い水分子が存在していたが、KPA, RbPA, CsPAは水分量が少なくなっても線幅が広がらず、水分子間の交換が活発に起こっていた。このことはパルスNMRで測定した T_{12} からも確認できた。前者に束縛されている水分子の T_{12} は後者のそれに比べて小さかった。

(2) 系の水分子の化学シフトにおいても、対イオン半径が大きくなると分極効果以外のものが影響を及ぼすと考えられる。

(3) T_{11} は対イオンの種類、中和度及び水分含量にかかわらず、約10~20 msecでほぼ一定であった。しかし、 T_{11} に属する水分量は、LiPAとNaPAにおいて中和度の増加とともに、わずかであるが増加するが、他の者はほとんど一定であった。LiPAとNaPAにおいては、水分子の易動性を支配する因子はクーロン力であると考えられる。

(4) KPA, RbPA, CsPAにおいて、 T_{12} を自由体積に基づく粘度の式であるDoolittleの式に適用すると、すべての対イオン、中和度について1本の直線になった。このことより水分子の易動性を支配する因子は、KPA, RbPA, CsPAにおいては自由体積であると考えられる。

(5) CWとパルスNMRのいずれにおいても、 -15°C にしても凍らない水分子の存在が確認できた。

(6) 第4章で吸着した水分子の易動性を考察した結果、吸着の能力は吸着サイトの極性やクーロン力の強さに依存するが、その量は吸着サイトの大きさに依存することがわかった。

文献

1. I. D. Kuntz, Jr., et al., *Science* **163** , 1329 (1969).
2. I. D. Kuntz, Jr., et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **142** , 660 (1971).
3. J.N.Shoolery and B.J.Alder, *J. Chem. Phys.*, **23** ,805 (1955).
4. J. C. Hindman, *J. Chem. Phys.*, **36** , 1000 (1962).
5. B. M. Fung, S. C. Wei., *Biopolymer*, **12** , 1053 (1973).
6. B. M. Fung, and T. W. McGaughy, *Biochem. Biophys. Acta*, **343** , 663 (1974).
7. B. M. Fung, et al., *Biochem. Biophys. Acta*, **385** , 180 (1975).
8. S. Katayama and S. Fujiwara, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** , 4485 (1975).
9. O. Helter, T. Wittstrok, N. MoNiven, and G. Lester, *Pro. Nct. Acad. U. S. A .*, **46** , 783 (1960).
10. R. E. Hester and D. E. C. Quine, *J. Sci. Food Agric.*, **28** , 624 (1977).
11. H. K. Leung, M. P. Steinberg, L. S. Wei, and A. I. Nelson, *J. Food Sci.*, **41** , 297 (1976).
12. S. Goto and T. Isemura, *Bull. chem. Soc. Jpn*, **37** , 1963 (1964).
13. Felix Frands ed. "Waters Vol.5", Plenum Press New York & London (1975) p.320
14. 上平, 表面, **13** , 297 (1975).
15. 祖父江, 村上, 高橋 訳, "フェリー高分子の粘弾性", 東京化学同人 (1964).

結論

本研究は、対イオン交換や中和度変化でイオン間隔をたやすく変えられるポリアクリル酸を用い、イオン性高分子の濃厚溶液及び固相における水和に及ぼすクーロン力の影響を調べることを目的とした。

第1章では、本研究に関連した従来の研究を紹介し、研究の意義と目的及び概要について述べた。

第2章では、本研究の試料であるポリアクリル酸をまとめて合成し、アルカリ金属で対イオンと中和度を変化させた。

第3章では、ポリアクリル酸アルカリ金属塩の濃厚溶液の密度を水分量を変化させ測定し、水の部分モル体積及び高分子のみかけの部分モル体積を算出し、次のことを明らかにした。

本研究で濃厚溶液から求めた高分子のみかけの部分モル体積は、他の研究者が希薄溶液から求めたそれと大体一致する。水の部分モル体積は、いずれの対イオン、中和度においても、低水分域では純水のそれ ($18.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$) より小さく、水分含量の増加につれて大きくなり、やがて一定値となる。その一定値は大体純水のモル体積と等しかった。一定値になるまでの挙動は、LiPA, NaPA, KPAとRbPA, CsPAの2つのグループに大別される。前者は水分子の収縮の大小により、1次水和と2次水和に分けられるが、後者はその境がはっきりしていない。また、一定値での水分含量は水和に関係する全水分子数を表しているが、対イオン半径が大きくなるにつれて多くなっている。このことから、低分子電解質希薄溶液での一般的な概念は高分子電解質濃厚溶液系に適用できないと考えられる。また、密度のデータは次の章の計算の基礎となるものである。

第4章では、中和度の異なるポリアクリル酸アルカリ金属塩の収着の実験を行い、得られた収着等温線及び平衡収着量について検討を加え、次の結果を得た。

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もののBETのII型のシグモイド型であったが、高中和度になるに従って

典型的シグモイド曲線になり，親水性が増加すると推察される。平衡吸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，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と推察される。クニック以後，LiPAとNaPAにおいて，平衡吸着量は中和度と直線関係が成立していた。吸着量は対イオン半径の大きいPAA塩の方が多かった。

また，含水試料のガラス転移温度を測定し，吸着測定温度25℃で高分子がガラス状態かゴム状態かを検討した。含水試料の自由体積分率が $(T - T_g)$ (T は吸着の測定温度25℃， T_g は含水試料のガラス転移温度)の関数になることと，提出されている種々の吸着理論式に本研究の結果を適用することにより，吸着状況を考察した。その結果，次のことを明らかにした。

小さい対イオンを持つLiPAとNaPAにおいて吸着の主因はクーロン力であるが，大きい対イオンを持つKPA，RbPA，CsPAにおいて自由体積もその因子になる。吸着理論式の適用において，RbPAとCsPAは一般の極性高分子と似た挙動をする。PAA塩のような水溶性高分子において，吸着した水分子は，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。

第5章では，中和度の異なるポリアクリル酸アルカリ金属塩水溶液を100℃で乾燥させ，乾燥速度を検討した。また，乾燥過程における水分子の減少速度の変化より結合水を求め，次の結果を得た。

乾燥過程は始めに定速期間があり，その後減速期間になったが，その期間はさらに2つに分かれた。定速期間は表面蒸発が律速となり，内部から表面への水の拡散は速やかに起こり，自由水の減少領域と推察した。この期間の水の蒸発は対イオンや中和度に影響されないことを見出した。2つの減速期間では乾燥速度は脱水和と拡散に支配されており，結合水の減少領域と推察した。2つの減速期間において，中和度の増加に伴い，乾燥速度はやや遅くなり，水分子は強く束縛されていることがわかった。また，対イオンの相違により，乾燥速度が複雑に変化するのには，水分子

の束縛状態が異なっているためと推察した。また、どの対イオン、中和度においても乾燥速度は系の T_g に支配されないことを見出した。定速期間と第一減速期間の交点から結合水を求めると、いずれの塩においても、中和度との間に加成性が成立せず、50%でクニックが生じた。収着の場合と異なり、溶液から水分子を蒸発させる乾燥過程ではカルボキシル及びカルボキシレートで水和したダイマー構造が安定であることを見出した。2つの減速期間の交点から求めた強く束縛されている結合水は、いずれの塩及び中和度においても、高分子のくり返し単位モル当り0.5水モルであった。対イオン及び中和度にかかわらず、2つのカルボキシル及びカルボキシレートに束縛された水分子は脱水和が非常に困難であることを見出した。

第6章では、ポリアクリル酸アルカリ金属塩-水系を -100°C まで冷却後、昇温し、DSCにより水の融解曲線を測定した。また、融解熱から不凍水を定量し、次の知見を得た。

系中には -100°C まで冷却しても凍らない水、すなわち、不凍水、 $-20^{\circ}\text{C}\sim-70^{\circ}\text{C}$ に融点を持つ中間水、 0°C 付近に融点を持つ自由水の3種類の水分子が存在することを見出した。この中間水の融点(T_{m2})は、対イオン及び中和度の相違により複雑に変化した。このことは、対イオン及び中和度によりクーロン力、解離、イオンのかさばりが異なるためと考えられる。不凍水の量は中和度と加成性を示さず、第5章の乾燥の場合と同様に50%中和付近にクニックが存在することを見出した。水溶液からの結合水の定量において、PAA及びその塩はダイマーが安定構造であることを確認した。また、この不凍水の量は乾燥から求めた結合水と大体一致していた。

第4章で収着した水を検討した結果、LiPAとNaPAはR.H.90%まで収着した水分子はすべて結合水であること、KPA、RbPA、CsPAは45%中和までは結合水であるが、高中和度になると結合水より多くの水分子を収着することを明らかにした。また、収着においてクラスターを形成する水分子は中間水か結合水であることがわかった。

第7章では、CW及びパルスNMRを用いてポリアクリル酸塩の結合

水の束縛状態を検討した。

CW NMRの線幅の観察において、LiPAとNaPAは低水分量で線幅が広がり、水分子の交換が遅いこと、しかし、KPA, RbPA, CsPAは水が少なくなっても線幅は広がらず、水分子間の交換が活発に起こることを見出した。このことはパルスNMRで測定した T_{11} の結果、すなわち後者に束縛されている水分子の T_{12} は前者のそれに比べるとはるかに大きかったこと、からも確認できた。系の水分子の化学シフトからも、対イオン半径が大きくなると分極効果以外のものが影響を及ぼすことを見出した。

T_{11} に属する水、すなわち強く束縛されている水は、LiPAとNaPAにおいて、中和度とともに増加した。また、 T_{12} の値も中和度とともに小さくなっており、束縛の主因がクーロン力であると推察された。KPA, RbPA, CsPAにおいて、 T_{12} を自由体積に基づく粘度の式であるDoolittleの式に適用すると、すべての対イオン及び中和度について一本の直線になり、水分子の易動性を支配する因子は自由体積であると推察された。いずれの対イオン及び中和度においても -15°C にしても凍らない水分子が存在することを見出した。

第4章で取着した水分子の易動性を検討した結果、取着の能力は取着サイトの極性やクーロン力の強さに依存するが、その量は取着サイトの大きさに依存することがわかった。

以上の結論に基づいて、イオン性高分子の物性値に及ぼす水分子の影響を考察し、イオン性高分子のクーロン力を遮蔽する程度は水分子の束縛の機構や状態により大きく異なるので、物性値に及ぼす水分子の影響は直線的にはならないことの説明を得た。

これらの結果に基づき、濃厚溶液でのポリアクリル酸塩の水和モデルを提出した。

謝 辞

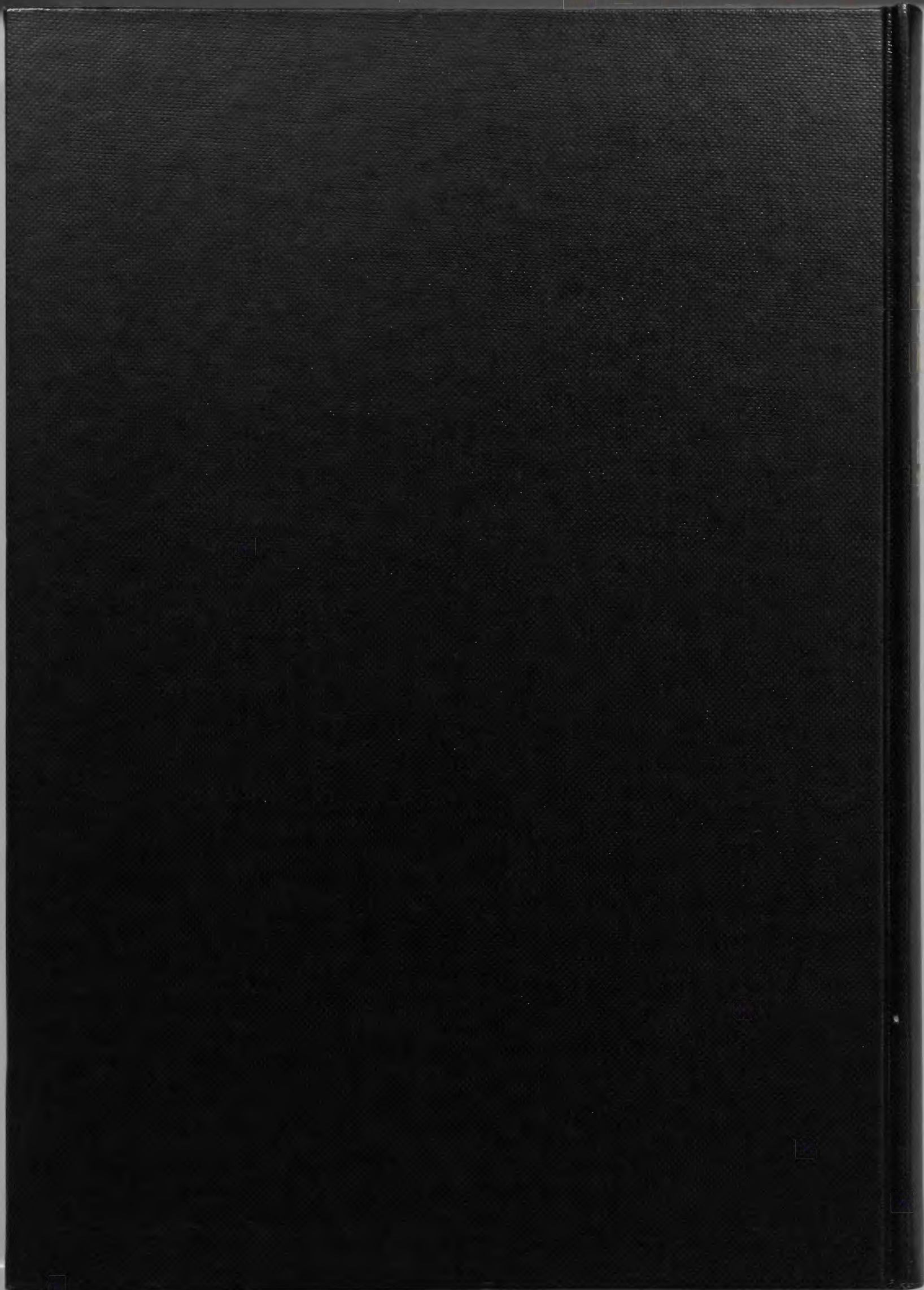
本論文をまとめるにあたり、御多忙中にもかかわらず始終懇切なる御指導を賜りました九州大学総合理工学研究科長 斎藤省吾教授に心から感謝の意を表します。

また、本研究を行うにあたり、長崎大学工学部 横山哲夫教授には、研究当初より多大な御指導、御助言を賜りました。心から感謝の意を表します。

さらに、本論文を作成するにあたり、多大な御助言を賜りました九州大学総合理工学研究科 高見沢徹一郎教授、山添 昇教授、機能物質科学研究所 入江正浩教授に厚くお礼申し上げます。

最後に本研究に御協力いただきました古川睦久助教授、江頭 満技官、論文整理・作成に御協力いただきました南千架子さんに深甚なる謝意を表しますとともに、材料工学科教職員各位、ならびに高分子材料学研究室の卒業生各位に感謝いたします。

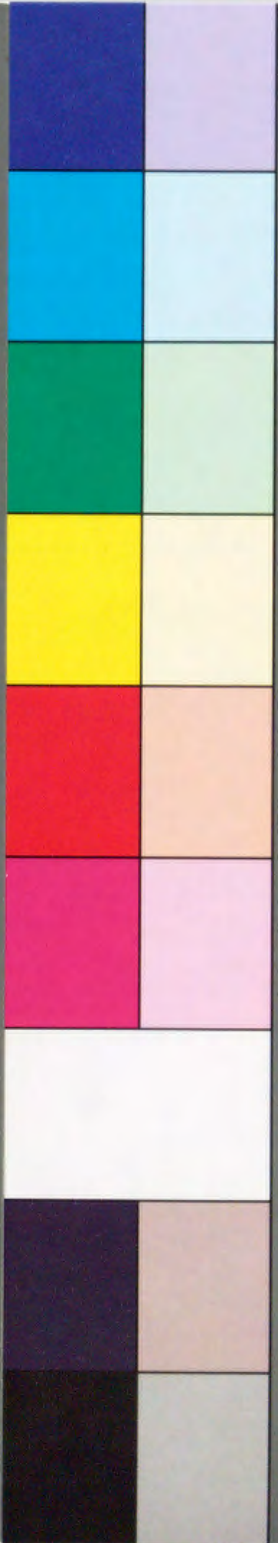
平成2年10月



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

