

流動法によるポリアミドへの酸の吸着熱の測定

木村光雄*・谷口哲雄**・清水融*

Studies on the Measurement of Heat of Adsorption of Acids on Polyamide by Flow Method.

Mitsuo KIMURA, Tetsuo TANIGUCHI and Toru SHIMIZU

(Received Oct. 12, 1972)

The heat of adsorption of mineral acids on polyamide powders A~D (sample A~D have different amounts of amino end group) were measured with application of the thermal detection type automatic recording liquid chromatography as a flow type micro calorimeter. The heat of adsorption was obtained by total variation of temperature (peak area) which corresponded to overall calorific values in the thermal detection column with calorimeter unit and adsorption amounts which obtained isothermally at contact time on flow method (ca. 30~60 min). Measured values of heat of adsorption are influenced considerably by experimental temperature, concentration of acid, state of the amorphous region of polyamide and others. These values ($-\Delta H^{\circ}_c$) are plotted with θ ($=\frac{[H]_f}{[S]_f}$) and these at saturated adsorption ($-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}$) are obtained by extrapolation to $\theta=1$. Good agreement is obtained among the values of $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}$ for different samples A~D. As the temperature increases (30~50°C), $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}$ values of HCl, HBr and HI increase. Proposed values of $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}$ are (HCl) 8.2 (30°C), 8.9 (40°C), 10.4 (50°C), (HBr) 10.3 (30°C), 11.3 (40°C), 12.4 (50°C), (HI) 12.2 (30°C), 13.5 (40°C) and 14.8 kcal/mol (50°C). It is assumed that these differences by acids used depend on differences of the heat of adsorption of anion (Cl^- , Br^- and I^-) to protonated amino end group ($-NH_3^+$) on polyamide.

1 緒 言

前報^{1),2)}までにおいて著者らは熱検出型自動記録液体クロマトグラフ装置を用いて、流動法によるポリアミド粉末への塩酸ならびに臭化水素酸、ヨウ化水素酸等の吸着の測定を試み、吸着ならびに脱着の際に生ずる吸着熱および脱着熱を温度変化として捕捉し等温ピーク面積 (H_w) を得た。そしてこれらの値がいずれも等温平衡吸着実験の結果と良く対応することを見出し

たが、酸のアニオンの種類によって各 pH における H_w 値および飽和ピーク面積は異なっていることを知った。

しかしながら、この方法で得られた結果は吸着熱の相対値を与えるものであるから、直野ら³⁾の方法を参照し吸着熱量の直接測定を試み、以下にポリアミド粉末への塩酸、臭化水素酸ならびにヨウ化水素酸の吸着熱測定結果について報告する。

* 繊維染料学科 ** 大学院生 (現ウラセ合同染工KK)

2 試料および実験の方法

2.1 試料

ポリアミド粉末として次にあげるような PA-A~PA-D の 4 種類の試料を用いた。

PA-A 和光純薬製粉末 (カラムクロマトグラフィ用ポリアミド C-200), アミノ末端基当量 $7.49 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$,

PA-B 和光純薬製粉末 (カラムクロマトグラフィ用ポリアミド C-200), アミノ末端基当量 $5.83 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$,

PA-C 東洋紡製チップを m-クレゾールに溶解しアルコールで再沈殿させ乾燥後粉末としたもの, アミノ末端基当量 $4.26 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$,

PA-D 東京化工製フィルムと PA-A 試料を混合し PA-C と同様の方法で作製した粉末, アミノ末端基当量 $4.60 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$

上記 4 試料共 JIS フルイで 150 メッシュ以上に分別して使用した。なお、これらの試料のアミノ末端基当量は m-クレゾールに溶解しアルコール性塩酸で滴定して決定したものであり、塩酸の等温平衡吸着実験から得られた飽和吸着量 $[S]_f$ はいずれも Table 1 に記載したとおりである。

塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸はいずれも市販特級試薬をそのまま使用した。

2.2 装置と実験の方法

測定には日本電子製熱検出型自動記録液体クロマトグラフィー JLC-2A を使用し、分離カラム部を省略して Fig. 1 のように熱量校正ユニットと切換バルブ部を付設した。Fig. 2 のように熱検出カラムに白金抵抗ヒーターを取りつけ、流路を Fig. 1 の切換バルブ 1 の状態にしておく。熱検出カラムおよび対照カラム

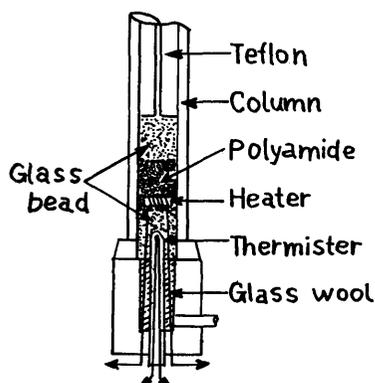


Fig. 2. Detection Column for Calory Corrector Unit.

には一定量のポリアミド (後述) をガラスビーズ (65~100 メッシュ) の間にサンドイッチ状につめる。恒温槽を所定の温度にセットし流量を 1.00 ml/min にして蒸留水を流す。切換バルブ部の溶液溜 (Fig. 1 の Soln.) には測定すべき濃度の酸を入れておく。流路の圧を 1.5~2.0 気圧に調節して系を安定化せしめた後、切換バルブを 2 の状態にすると試料酸溶液は熱検出カラムに流入してポリアミドに吸着しピークが記録される。記録計のペンがベースラインに戻った後バルブを 1 に切換えて脱着を行なう。これらの操作によって Fig. 3 のようなチャートが得られる。

まず、予備実験として発熱量と記録されるピーク面積との関係を調べた。ポリアミド粉末一定量をカラムにつめ、恒温槽の温度を 30°C, 40°C および 50°C にセットし蒸留水を流して安定化した後ヒーターにユニットから電流を通し一定量の熱量を発生させた。この供給熱量 Q の算出は次式(1)によって行なった。

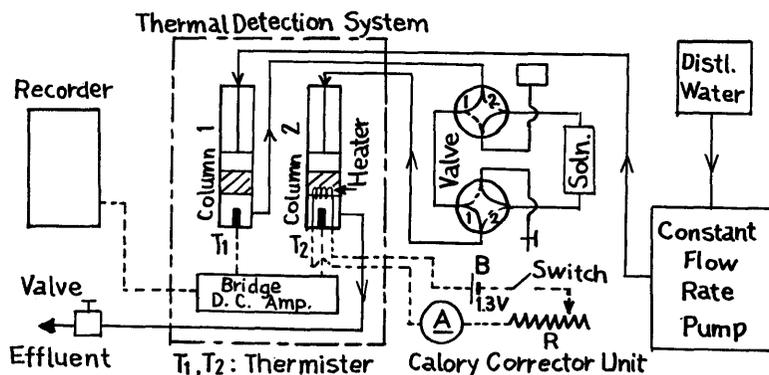


Fig. 1. JLC-2A liquid chromatograph flow diagram.

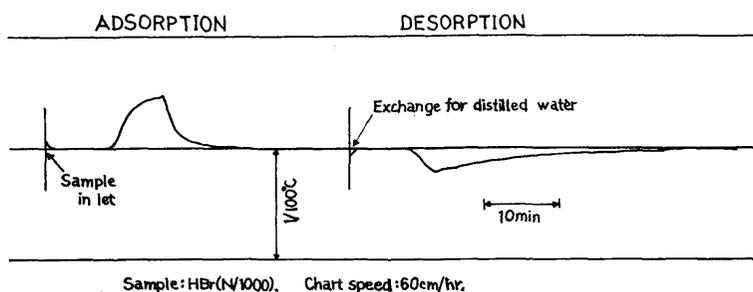


Fig. 3. Chart of Adsorption and Desorption of HBr on Polyamide (40°C).

$$Q = RI^2t/4.19 \quad \dots\dots(1)$$

ただし、 Q : cal, R : ヒーターの抵抗値 (40°Cでは 2.61 Ω), I : アンペア, t : 通電時間(sec)である。

種々の Q の値に対して記録されるピーク面積 S (チャート速度 60cm/hr, 検出感度 $\pm 1/100^\circ\text{C}$ フルスケールにおける cm^2) は Fig. 4 のように各温度でいづれも直線関係にある。

次にポリアミドの量とピーク面積 S との関係についてポリアミドの量を変えて N/1000 の塩酸を吸着させたところ Fig. 5 のような結果を得た。すなわちポリアミド量が約 150mg までは S と比例関係にあるので以後の測定にはいづれも約 100mg を精秤して使用した。

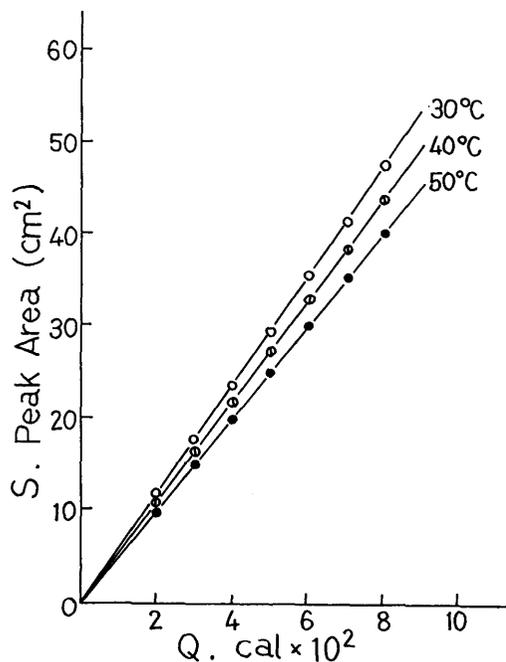


Fig. 4. Calibration curve on polyamide.

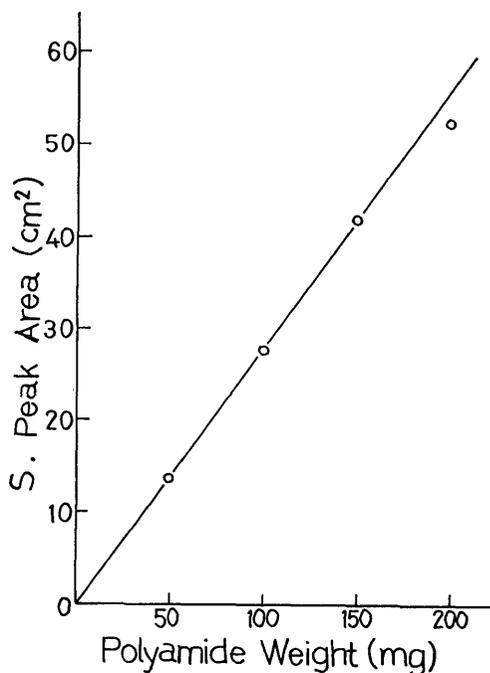


Fig. 5. Relationship between Polyamide weight and Peak area with N/1000 HCl at 40°C.

3 結果と考察

予備実験の結果に基づいて吸着熱測定値 ($-4H^\circ$) を次のようにして求めた。すなわち、まず各ポリアミド試料についていづれも 40°C で $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ mol/l の範囲の種々の濃度の塩酸を吸着させ、発生記録されたピーク面積から Fig. 4 によってポリアミド 1g 当りの発熱量 (Q_{obs}) を求め、別に等温吸着実験から求めた吸着量 ($[H]_f$) を除することにより $-4H^\circ$ を得た。本報における吸着時間は 30~60 分間であるので、この場合の吸着量はそれと同程度の時間での等温吸着量 $[H]_f$ を用いた。この吸着時間において求めた

飽和吸着量 $[S]_f$ と $[H]_f$ の比を θ とするとそれぞれの θ 値は48時間の等温平衡吸着実験によって得られる飽和吸着量 $[S]_f$ と平衡吸着量 $[H]_f$ の比にほぼ等しい。すなわち $[H]_f/[S]_f \approx [H]_f/[S]_f = \theta$ であり、 $[H]_f$ と $[H]_f$ の比はポリアミド試料によって異なった値を与える。各ポリアミド試料について $-\Delta H^\circ_c$ の値と θ の関係をプロットすると Fig. 6 のごとくなる。これらの関係はポリアミド試料によって異なるが、 $\theta = 1$ に外挿して飽和吸着における吸着熱量 $-\Delta H^\circ_{c,\theta=1}$ をグラフ上で求めるといずれの場合もほぼ同じ値 ($-\Delta H^\circ_{c,\theta=1} = 8.6 \sim 9.0$ kcal/mol) を与える。これらの結果を Table 1 に示す。表中 $[H]_s$ は測定酸濃度、 $-\Delta\mu^\circ_f$ は48時間の等温平衡吸着実験結

果から(2)式によって求めた標準親和力であり、30°, 40°, 50°Cでの $-\Delta\mu^\circ_f$ 値から(3)式によって得た吸着熱を $-\Delta H^\circ_f$ とする。さらに ΔS° は $-\Delta H^\circ_{c,\theta=1}$ と $\Delta\mu^\circ_f$ から(4)式によって求めた標準エントロピー変化である。

$$-\Delta\mu^\circ_f = 2RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2RT \ln [H]_s \quad \dots\dots(2)$$

$$-\Delta H^\circ_f = d(-\Delta\mu^\circ_f/T)/d(1/T) \quad \dots\dots(3)$$

$$\Delta\mu^\circ_f = \Delta H^\circ_{c,\theta=1} - T\Delta S^\circ \quad \dots\dots(4)$$

これらの結果を考察すると、まずポリアミド試料間の相違について $[H]_f/[H]_f$ の値が試料によって異なること (PA-A が最も1に近く0.933であり、以下 PA-B 0.608, PA-D 0.591, PA-C 0.519 であ

Table 1. Measured Values of HCl at 40°C

PA	$[H]_s$ mol/l	$[H]_f$ mol/g	$[S]_f$ mol/g	$[S]_f$ mol/g	Q_{obs} cal/g	$-\Delta H^\circ_c$ kcal/mol	$-\Delta H^\circ_{c,\theta=1}$ kcal/mol	$-\Delta\mu^\circ_f$ kcal/mol	$-\Delta H^\circ_f$ kcal/mol	ΔS° cal/mol·deg.
A	2×10^{-4}	3.41×10^{-5}	6.64×10^{-5}	7.12×10^{-5}	0.412	12.2	8.9	10.6	7.8	5.4
	3×10^{-4}	3.98×10^{-5}			0.422	10.6				
	4×10^{-4}	4.40×10^{-5}			0.444	10.1				
	8×10^{-4}	5.31×10^{-5}			0.499	9.4				
	1×10^{-3}	5.55×10^{-5}			0.507	9.1				
	2×10^{-3}	6.06×10^{-5}			0.554	9.2				
B	2×10^{-4}	1.31×10^{-5}	3.15×10^{-5}	5.18×10^{-5}	0.055	4.2	8.6	10.4	7.8	5.8
	3×10^{-4}	1.68×10^{-5}			0.082	4.9				
	5×10^{-4}	2.02×10^{-5}			0.115	5.7				
	8×10^{-4}	2.29×10^{-5}			0.141	6.2				
	2×10^{-3}	2.77×10^{-5}			0.203	7.4				
C	2×10^{-4}	0.90×10^{-5}	1.75×10^{-5}	3.37×10^{-5}	0.070	7.8	9.0	10.6	7.0	5.1
	3×10^{-4}	1.10×10^{-5}			0.084	7.6				
	5×10^{-4}	1.27×10^{-5}			0.094	7.5				
	8×10^{-4}	1.39×10^{-5}			0.110	7.9				
	2×10^{-3}	1.58×10^{-5}			0.135	8.5				
D	2×10^{-4}	1.50×10^{-5}	2.60×10^{-5}	4.40×10^{-5}	0.082	5.5	8.8	11.0	—	7.0
	3×10^{-4}	1.83×10^{-5}			0.107	5.9				
	5×10^{-4}	2.02×10^{-5}			0.127	6.3				
	8×10^{-4}	2.17×10^{-5}			0.152	7.0				
	2×10^{-3}	2.42×10^{-5}			0.196	8.1				

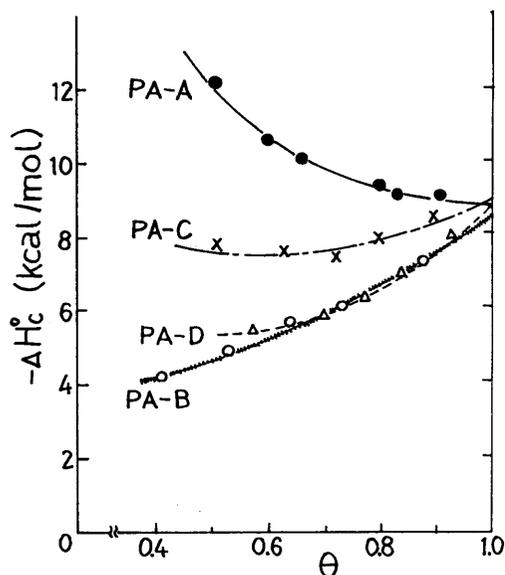


Fig. 6. Relationship between $-\Delta H^\circ$ and θ at 40°C (HCl).

る) および $-\Delta H^\circ$ - θ 曲線の形が異なることなどから、ポリアミドの非晶領域内の微細構造の違いが吸着熱量に大きな影響を与えるということが出来る。PA-A の場合は θ が小さいところで大きな $-\Delta H^\circ$ 値を与え、 θ の増加と共に $-\Delta H^\circ$ 値が減少するのに対し、PA-B, PA-C および PA-D の場合は逆に

θ の増加につれて $-\Delta H^\circ$ 値も増加する。この理由については多くの要素がからみ合っているのが概にはいえないが、極く簡単には次のような仮説を考えることができるであろう。すなわち、PA-A の場合については $[H]'/f/[H]_f$ の値が 1 に近いことも関連して非晶領域内の packing が非常にラフで吸着容易な部分が多いと推察され、酸濃度の薄い場合吸着は容易に起こり大きな $-\Delta H^\circ$ 値を与える。非晶領域内の吸着座席が占拠されて行くにつれ新しい吸着が起るための抵抗が大きくなる。従って測定される熱量は小さくなる。これに対し PA-B などの場合についてはラフ packing の部分が少なく酸が吸着するためには非晶領域内の packing 分子間の水素結合を切断しなければならず、従って θ の小さい程その抵抗は大で測定熱量は小さくなる。しかしながらその水素結合切断に伴い packing はラフとなり θ が大きくなると吸着への抵抗は逆に小さくなり $-\Delta H^\circ$ は増加する。これらのいずれの場合も $\theta = 1$ すなわち飽和吸着状態を考えるとポリアミド基質間の差は問題でなくなりほぼ同じ値を与えるのであると考えられる。

これらのポリアミドの中では PA-A が最も $[H]'/f/[H]_f$ の比が 1 に近いので以後の実験にはすべて PA-A 試料を使用した。

次に測定温度を 30°C および 50°C として 40°C の場合と同様に塩酸の吸着熱の測定を行なった。測定結果を Table 2 および Fig. 7 に示すが、取り扱い

Table 2. Measured values of HCl on PA-A.

Temp (°C)	$[H]_s$ mol/l	$[H]'/f$ mol/g	$[S]'/f$ mol/g	$[S]_f$ mol/g	Q_{obs} cal/g	$-\Delta H^\circ_c$ kcal/mol	$-\Delta H^\circ_{c, \theta=1}$ kcal/mol	$-\Delta \mu^\circ_f$ kcal/mol	$-\Delta H^\circ_f$ kcal/mol	ΔS° cal/mol·deg.
30	3×10^{-4}	4.27×10^{-5}	6.60×10^{-5}	7.17×10^{-5}	0.385	9.0	8.2	10.5	7.3	
	4×10^{-4}	4.62×10^{-5}			0.422	9.1				
	8×10^{-4}	5.48×10^{-5}			0.469	8.6				
	1×10^{-3}	5.69×10^{-5}			0.476	8.4				
	2×10^{-3}	6.12×10^{-5}			0.511	8.4				
40	(See Table 1)			7.12×10^{-5}	(See Table 1)		8.9	10.6	7.8	5.4
50	3×10^{-4}	3.75×10^{-5}	6.83×10^{-5}	7.19×10^{-5}	0.489	13.0	10.4	10.7	1.0	
	4×10^{-4}	4.22×10^{-5}			0.511	12.1				
	8×10^{-4}	5.23×10^{-5}			0.585	11.2				
	1×10^{-3}	5.51×10^{-5}			0.596	10.8				
	2×10^{-3}	6.11×10^{-5}			0.647	10.6				

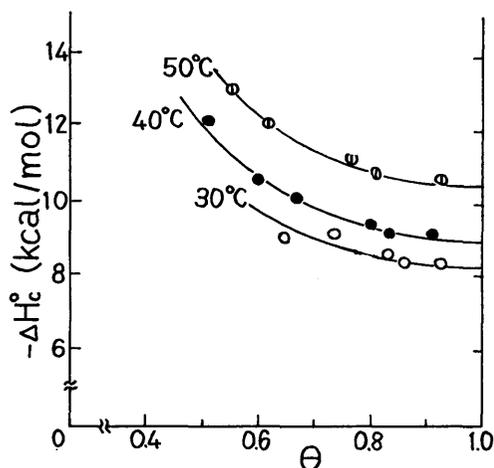


Fig. 7. Relationship between $-\Delta H_c$ and θ on polyamide A at 30°C, 40°C and 50°C (HCl).

すべて 40°C の場合と同様である。

さらに臭化水素酸およびヨウ化水素酸についても 30°C, 40°C および 50°C で同様に測定を行なった。Table 3 に 40°C における結果を記載した。

以上の結果を総括して Table 4 に示す。表に示すとおり、まず測定温度についてみると 30°C での結果 $-\Delta H_{c, \theta=1}$ の値を 1 とした時の 40°C および 50°C で

の値の比はいずれの酸の場合もほぼ同じであり、この比はまた吸着酸濃度が異なってもほとんど一定である (Fig. 7)。次に酸の種類による違いについて考えてみると、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸の順に $-\Delta H_{c, \theta=1}$ の値は増加し、その 40°C における比は 1:1.3:1.5 である。この値の比は等温平衡吸着実験の結果から求めた $-\Delta H^{\circ}_I$ の比 1:1.4:1.6 とあまり大差なく、後者の方法による吸着熱量も相対値としては信頼し得ることを示している。この酸による違いはいずれの酸もプロトンは同じであるから、他の条件がすべて同じであると仮定するとその差は酸アニオンの差に帰せられる。ポリアミドは吸着の際 zwitterion として存在しているものと推定される⁴⁾ ので、Christensen ら⁵⁾ の報告から zwitterion のカルボキシルアニオンへのプロトンの吸着熱はほとんど 0 とみて差支えない。従って本報における値はプロトン化したアミノ基 ($-\text{NH}_3^+$) への酸アニオンの吸着熱であると考えることができよう。これらの場合エントロピー変化と併わせて考察すると、これらの吸着熱量の差は Cl^- , Br^- , I^- の水溶液中におけるそれらのイオンの第 1 近傍水和水の構造の形成性と破壊性の程度の違いに起因すると考えられる。すなわち上記の 3 つのアニオンの間では Cl^- が最も構造形成的であり⁶⁾、以下 Br^- , I^- の順であって Cl^- の水和水の束縛が最も強

Table 3. Measured values on PA-A at 40°C

Acid	[H] _s mol/l	[H] _f mol/g	[S] _f mol/g	Q _{obs} cal/g	$-\Delta H_c$ kcal/mol	$-\Delta H_{c, \theta=1}$ kcal/mol	$-\Delta \mu^{\circ}_I$ kcal/mol	$-\Delta H^{\circ}_I$ kcal/mol	ΔS° cal/mol·deg.
HCl	(See Table 1.)					8.9	10.6	7.8	5.4
HBr	1.5×10^{-4}	3.28×10^{-5}	7.09×10^{-5}	0.414	12.6	11.3	10.8	10.6	-1.6
	3×10^{-4}	4.52×10^{-5}		0.560	12.4				
	3.5×10^{-4}	4.77×10^{-5}		0.592	12.4				
	4×10^{-4}	5.03×10^{-5}		0.623	12.4				
	5.5×10^{-4}	5.48×10^{-5}		0.691	12.6				
	1×10^{-3}	6.09×10^{-5}		0.727	11.9				
	2×10^{-3}	6.56×10^{-5}		0.731	11.1				
HI	3×10^{-4}	5.28×10^{-5}	7.14×10^{-5}	0.715	13.6	13.5	11.5	12.5	-6.4
	4×10^{-4}	5.69×10^{-5}		0.767	13.5				
	9×10^{-4}	6.42×10^{-5}		0.935	14.6				
	2×10^{-3}	6.80×10^{-5}		0.900	13.2				

Table 4. Comparison of measured values on PA-A.

Acid	Temp (°C)	$-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}$		$-\Delta\mu^{\circ}_I$	$-\Delta H^{\circ}_I$		ΔS° cal/mol·deg.
		kcal/mol	ratio		kcal/mol	ratio	
HCl	30	8.2	1.0	1.0	10.5	7.8	7.3
	40	8.9	1.1		10.6		5.4
	50	10.4	1.3		10.7		1.0
HBr	30	10.3	1.0	1.3	10.8	10.6	1.6
	40	11.3	1.1		10.8		-1.6
	50	12.4	1.2		10.8		-5.1
HI	30	12.2	1.0	1.5	11.4	12.5	-2.6
	40	13.5	1.1		11.5		-6.4
	50	14.8	1.2		11.5		-10.5

固であることから判断することができる。

4 総 括

以上の結果を総括すると、まず吸着熱の値についてはポリアミドの種類、非晶領域内の状態、使用した酸の濃度、測定温度等極めて多くの要素の影響を考慮せねばならず、従って厳密な意味で吸着熱を記述する場合は供試試料の状態、物性、酸等の吸着物質の濃度、測定温度等を付記する必要がある。上記の要素の中でポリアミド試料間の差（種類、非晶領域内の状態等）ならびに酸濃度の問題については、吸着時間の考慮の下に $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta}$ 曲線の $\theta=1$ への外挿値すなわち飽和吸着状態における吸着熱 $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}$ を求めることによって消去ことができ、例えば 40°C における塩酸の吸着熱としては $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}=8.9$ kcal/mol 程度の値を得た。

次に測定温度についてはいずれも温度上昇と共に吸着熱量も増加しこれを従来までのようにはほぼ等しいと見ることはできない。30°C における値を 1 とすると 40°C および 50°C での値の比はいずれの場合もほぼ 1:1.1:1.2~1.3 であった。

酸の種類による差は主としてその酸アニオンが水溶液中での水和水の束縛から脱してポリアミド基質の吸着座席へ吸着する際の系全体のエントロピー変化の寄与によるものであろうと推定される。

また、 $-\Delta H^{\circ}_I$ のように等温平衡吸着実験結果から求めた吸着熱の値は上記の測定温度による差を無視したものであるから、本報で得られた $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}$ とは厳密な意味では比較し得ないものであるが、一応

測定温度間の平均値のようなものと仮定して $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}$ と比較してみる。Table 4 から分るように酸の種類による比は $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}$ と $-\Delta H^{\circ}_I$ 共ほぼ等しく、40°C での塩酸の $-\Delta H^{\circ}_{c,\theta=1}(8.9$ kcal/mol) に対しては $-\Delta H^{\circ}_I(30^{\circ}\sim 50^{\circ}\text{C})=7.8$ kcal/mol, $-\Delta H^{\circ}_{HW}(30^{\circ}\sim 50^{\circ}\text{C})=7.7$ kcal/mol¹⁾, 飯島ら⁷⁾ のナイロン糸に対する値 (50°~90°C)=6.0 kcal/mol, Larose⁸⁾ のナイロンへの塩化水素ガスの吸着の場合の値 (0~20°C)=8.8 kcal/mol 等かなり良い一致を示している。

終りに種々の助言を頂いた岡山大学理学部直野博光講師、本研究の一部を分担して頂いた高橋哲夫氏、山口達郎氏、福岡直行氏ならびにポリアミドチップを賜った東洋紡績株式会社へ厚く感謝の意を表します。また、研究費の一部を学振 120 委による文部省科研費（総合研究）から得たことを付記し謝意を表します。

（本報告は繊維学会誌 28 265 (1972) に報告したものに新しいデータを加えて転載したものである。）

文 献

- 1) 木村光雄, 高橋哲夫, 清水融; 繊維誌, 25 488 (1969)
- 2) 木村光雄, 高橋哲夫, 谷口哲雄, 清水融; 福井大工報, 20 1 (1972)
- 3) 直野博光, 荒木和子, 森本哲雄; 第20回コロイド化学討論会, 札幌 (1967) 他
- 4) 木村光雄, 清水融; 未発表 (学振120委年次報告, 23 100 (1971))
- 5) J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen; J. Am. Chem. Soc., 89 213 (1967)
- 6) 藤代亮一他著; 「現代物理化学講座 8 巻. 溶液の性質 II」 p 196. 東京化学同人 (1968) 東京
- 7) 飯島俊郎, 関戸実; 工化, 63 1550 (1960)
- 8) P. Larose; Textile Res. J., 25 1004 (1955)