(昭和49年1月14日受理)

ポリアミドに対するアルキルモノスルホン酸の吸着熱*

福井大学工学部 木村 光雄** 山口 達郎
清水 融

STUDIES ON THE HEAT OF ADSORPTION OF ALKYLMONOSULFONIC ACIDS ON POLYAMIDE

By Mitsuo Kimura, Tatsuro Yamaguchi and Toru Shimizu

(Dept. of Fibres & Colour Chemistry, Faculty of Engineering,
Fukui University, Fukui, Japan)

The heat of adsorption of alkylmonosulfonic acids ($C_nH_{2n+1}SO_3H$, $n=1\sim4$) on polyamide was measured by the flow method at 30° and 40 °C. Observed values of heat of adsorption are influenced considerably by the measured temperature and concentration of acid similarly to the case of hydrohalogenic acids (HX). From the heat of adsorption at saturated adsorption ($-\Delta H_{C,\theta=1}^\circ$) and $-\Delta \mu_1^\circ$ (obtained from adsorption isotherm), the entropy change of adsorption ($\Delta S_{C,1}^\circ$) was calculated. The value of $-\Delta H_{C,\theta=1}^\circ$ decrease with increasing alkyl group in acid, and all these values are smaller than those of HX. A parameter ($\Delta \delta = \Delta \delta_{H^+} + \Delta \delta_{RSO_3^-}$) which is concerned with the state of hydration of these acids in the aqueous solution was obtained from the measurement of NMR absorption spectra, and the relationship between $-\Delta H_{C,\theta=1}^\circ$, $\Delta S_{C,1}^\circ$ and $\Delta \delta$ is discussed. Plots of $\Delta S_{C,1}^\circ$ against $\Delta \delta$ show a straight line.

Differences in $-\Delta H_{C,\theta=1}^\circ$ and $\Delta \delta$ between these acids except buthansulfonic acid correspond to those in enthalpies and entropy changes for the transfer of normal aliphatic hydrocarbons (C_nH_{2n+2} , $n=1\sim3$) from the liquid state to the aqueous solution at 25 °C, respectively.

From these results, it is assumed that the process of dehydration of these acid anions is an important factor for the adsorption of alkylsulfonic acids on polyamide similarly to the case of HX, and in these cases, differences in $\Delta S_{C,1}^\circ$ correspond with those in the interaction of alkyl group in acid anions with water. It is also assumed that $\Delta S_{C,1}^\circ$ of these acids are positively larger than those of HX and $-\Delta H_{C,\theta=1}^\circ$ decrease by the decrease of the structure of water with dehydration of alkyl group.

(Received January 14, 1974)

1. 緒 言

ポリアミドに対する酸性染料の吸着機構を詳細に考察する為、まず前報¹⁾までにおいて酸性染料のモデル化合物としてハロゲン化水素酸の吸着熱を流動法によって測定した。吸着量と吸着熱量との関係から飽和吸着における吸着熱 ($-\Delta H_{C,\theta=1}^\circ$) を得、この値と等温平衡吸着実験結果から得た標準親和力とから吸着の標準エントロピー変化の値を求め、NMR 吸収スペクトルの測定から得た

これらの酸の水和の状態を示すパラメーター ($\Delta \delta$) との関連を検討した。その結果、標準エントロピー変化 ($\Delta S_{C,1}^\circ$) が $\Delta \delta$ 値と良く対応することから、ハロゲン化水素酸の種類による $\Delta S_{C,1}^\circ$ ならびに $-\Delta H_{C,\theta=1}^\circ$ の値の差はそれぞれの酸アニオンの吸着に際しての水中からの脱離のしやすさの差に対応し、その酸アニオンが水構造破壊性である (水中からの脱離が容易である) ほど $\Delta S_{C,1}^\circ$ 値は小さくなり、従って $-\Delta H_{C,\theta=1}^\circ$ 値は大きくなるのであろうと推定した。

本報においては、ハロゲン化水素酸よりも実際の酸性染料に近く、しかもイオン解離度の大きいモデル化合物として2,3のアルキルモノスルホン酸を使用して前報¹⁾までと同様に吸着熱の測定ならびにNMR 吸収スペクトルの測定、等温平衡吸着の測定を行ない、それらの結果

* この報文を「流動法による吸着の測定に関する研究 (第5報)」[Studies on the measurement of adsorption by flow method (part 5)]とする。

** 現在の所属、京都工芸繊維大学工学部染色工芸教室、京都市左京区松ヶ崎御所海道町

からポリアミドへの吸着と酸の水和状態との関連, アルキル基の影響などについて検討した。

2. 試料および実験の方法

2.1 試料

ポリアミド試料: 和光純薬製カラムクロマトグラフィー用ポリアミドC-200粉末(150メッシュ以上), アミノ末端基当量 $7.49 \times 10^{-2} \text{ eq/g}^3$ 。

酸試料: メタンスルホン酸, エタンスルホン酸(いずれも市販特級試薬), プロパンスルホン酸, ブタンスルホン酸(いずれもイーストマン・コダック社製試薬)。

NMR吸収スペクトル測定用試薬: D_2O (99.75%), TMS (Tetramethylsilane) (いずれもメルク社製試薬)。

2.2 吸着熱の測定

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を改良し流動微量熱量計として使用し, 30℃および40℃で測定したが測定法の詳細は第3報¹⁾記載のとおりである。

なお, 等温平衡吸着実験は通常の残液滴定法によって行ない48時間後の吸着量を決定した。

2.3 NMR吸収スペクトルの測定

前報¹⁾と同様に $\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ -酸系におけるNMR吸収スペクトルを測定し, 酸の濃度変化による水プロトンの化学シフトの変化からそれぞれの酸の水和の状態に対応するパラメーター $\Delta\delta$ (溶液1kg中における酸1mol当りの水プロトンの化学シフト変化率) を求めた。 $\Delta\delta$ 値はいずれも酸のプロトンとアニオンの両者についての値を合わせたものであり, 高磁場側への変化を+, 低磁場側への変化を-として表示した。一般に-の値が大きい程水合は強く起っていることを示している¹⁾。測定は日本電子製高分解能NMR装置JNM-4H-100型を使用し, TMSを外部基準としていずれも24℃で行なった。

3. 結果と考察

得られた吸着熱測定値はハロゲン化水素酸などの場合³⁾と同じく吸着した酸の濃度, 吸着温度等によって異なる。図1に吸着濃度 (θ =吸着量/飽和吸着量) と吸着熱測定値 ($-\Delta H_C^\circ$) との関係の例を示したが, これらのグラフの傾向は比較の為に加えたHClの場合³⁾と同様である。グラフを $\theta=1$ に外挿して飽和吸着における吸着熱量 ($-\Delta H_C^\circ, \theta=1$) を求め, 別に行なった等温平衡吸着実験の結果から標準親和力 ($-\Delta \mu_f^\circ$) を得てこの両者から標準エントロピー変化 [$\Delta S_C^\circ, I = (\Delta H_C^\circ, \theta=1 - \Delta \mu_f^\circ)/T$] を算出した。これらの値を表1にまとめて記載した。

Fig. 1 The relationship between $-\Delta H_C^\circ$ and $-\Delta H_C^\circ, \theta=1$ at 40°C.

Table 1 Observed values

Acid	T (°C)	$-\Delta H_C^\circ, \theta=1$ (kcal/mol)	$-\Delta \mu_f^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta S_C^\circ, I$ (cal/mol·deg)	$\Delta\delta$ (24°C)
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	30	4.2	10.4	20.7	-0.310
	40	6.1	10.2	13.1	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	40	4.7	10.3	17.9	-0.380
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$	30	2.9	10.4	24.8	
	40	4.0	10.5	20.8	-0.420
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$	40	4.3	10.4	19.5	-0.400

Fig. 2 The chemical shift change of water proton with concentration of acid at 24°C.

つぎにNMR吸収スペクトル測定結果を図2に示す。得られた直線から求めた $\Delta\delta$ の値は表1に記載したとおりである。

表1に記載した結果を検討してみると, 同じ温度においてスルホン酸のアルキル基が大きくなるにつれて $-\Delta H_C^\circ, \theta=1$ の値は小さくなり, 従って $\Delta S_C^\circ, I$ は大きな正の値を示している。また $\Delta\delta$ 値の負の値も大きくなるが, い

いずれの場合もブタンスルホン酸の値はエタンスルホン酸とプロパンスルホン酸の間の値を与えている。 ΔS_{C-1}° は大きな正変化を示しているが、図3に示すように $\Delta\delta$ 値と良く対応し、アルキル基を含むスルホン酸アニオンの水との相互作用の大きさが吸着系のエントロピー変化に関与していることを示している。

そこでアルキル基の影響について考えるため、Némethyら⁹⁾の報告しているアルカン類の純液体状態から水溶

Fig. 3 The relationship between ΔS_{C-1}° and $\Delta\delta$.

Fig. 4 The relationship between $-\Delta H_{C-1}^\circ$ at 40 °C and $-\Delta H_{liq \rightarrow soln}^\circ$ (enthalpy for the transfer from the liquid to aqueous solution) at 25 °C.

Fig. 5 The relationship between $\Delta\delta$ at 24 °C and $\Delta S_{liq \rightarrow soln}^\circ$ (entropy change for the transfer from the liquid to aqueous solution) at 25 °C.

液への移行のエントロピーの値 ($-\Delta H_{liq \rightarrow soln}^\circ$)⁸⁾と $-\Delta H_{C-1}^\circ$ との関係および同じく移行のエントロピー変化 ($\Delta S_{liq \rightarrow soln}^\circ$)⁸⁾と $\Delta\delta$ との関係を調べてみるとそれぞれ図4および図5に示すようにブタンスルホン酸の場合を除いていずれも良い直線関係を与える。

これらの結果から、次のような推定をすることが出来る。すなわち、 $\Delta\delta$ 値は前報¹⁾でも述べたように酸のプロトンおよびアニオンの水和の状態に対応するパラメーターを合わせたものであり、プロトンの作用を同じとみると各酸間の $\Delta\delta$ 値の差は各イオン間の水との相互作用の強さの差に対応する。これは図5の $\Delta S_{liq \rightarrow soln}^\circ$ との関係からブチル基の場合を除いて酸アニオン中のアルキル基間の水との相互作用の差に対応する。 $\Delta\delta$ 値は図3に示すように ΔS_{C-1}° とも対応するものであるから、全体として考えると、これらの吸着系において酸アニオン中に含まれるアルキル基の水中からの脱離のしやすさの差が吸着系全体のエントロピー変化の差に対応し、従って吸着熱量の差に対応する。例えば同じ温度におけるメタンスルホン酸とプロパンスルホン酸の場合を比較してみるとそれぞれの酸アニオン中に含まれるメチル基とプロピル基とではプロピル基の方が水との相互作用が大きく $\Delta\delta$ の値が大であって、吸着に際してはメチル基を有するスルホン酸アニオンの方が水中からの脱離に伴う水の構造変化の影響が少なく吸着系のエントロピー変化は小となって吸着熱は大となるのであろう。ブタンスルホン酸の場合はアルキル基が長くなることによる水中での挙動の違いなどプロパンスルホン酸までのアルキルモノスルホン酸とは異なった要因が加わって来るのであろうと考えられるが、これについては今後検討する予定である。

つぎに、アルキルモノスルホン酸の場合を前報¹⁾のハロゲン化水素酸の場合と比較してみると、一般に $-\Delta H^\circ_f$ の値はあまり違わないが $-\Delta H^\circ_{f, \theta=1}$ の値は小さく従って $\Delta S^\circ_{f, I}$ は大きな正の値を与える。この違いは先にも述べたようにスルホン酸アニオン中に含まれるアルキル基が水の構造性に極めて強い影響を及ぼしているからであると考えられ、スルホン酸アニオンとハライドアニオンとを比較する為には何らかの方法でアルキル基の影響を消去しなければならない。そこで仮に1つの方法としてアルキル基を含まないスルホン酸 HSO_3H を想定してみる。このスルホン酸のプロフィールを他の実際のアルキルモノスルホン酸のデータから推定してみると、各酸のアルキル基のメチレン基1個当りの値をそれぞれの $-\Delta H^\circ_{f, \theta=1}$ 、 $\Delta S^\circ_{f, I}$ 、 $\Delta\delta$ の値の差から求め、メタンスルホン酸の値から差し引くことによって、 $-\Delta H^\circ_{f, \theta=1}=7.2\text{kcal/mol}$ 、 $\Delta S^\circ_{f, I}=9.2\text{cal/mol}\cdot\text{deg}$ (いずれも 40°C) および $\Delta\delta=-0.260$ (24°C) という値が得られる。これらの値を例えば同じ温度における HCl の場合の値¹⁾、 $-\Delta H^\circ_{f, \theta=1}=8.9\text{kcal/mol}$ 、 $\Delta S^\circ_{f, I}=5.4\text{cal/mol}\cdot\text{deg}$ (いずれも 40°C)、 $\Delta\delta=-0.495$ (24°C) と比較すると、 $\Delta\delta$ 値の-の値がかなり HCl より小さいにも拘わらず $\Delta S^\circ_{f, I}$ は HCl より大きな正の値を与え、 $-\Delta H^\circ_{f, \theta=1}$ の値は小さくなっている。この差については今後検討する予定であるが、 Cl^- とオキソ酸である HSO_3^- との水和の形態の違いなども考えられるであろう。

4. 総 括

アルキルモノスルホン酸のポリアミドに対する吸着熱を流動法によって 30°C および 40°C で測定した。飽和吸着における吸着熱量 $-\Delta H^\circ_{f, \theta=1}$ を求め、これを通常の吸着実験において用いられる吸着熱と同様に取扱い、別途測定した等温平衡吸着実験から得た標準親和力($-\Delta\mu^\circ_f$)とから吸着系全体の標準エントロピー変化($\Delta S^\circ_{f, I}$)を算出した。さらにNMR吸収スペクトルの測定からこれら

の酸の水和状態に対応するパラメーター($\Delta\delta$)を求め、前報¹⁾と同様にこれらの値の間の関連について検討した。

用いたメタンスルホン酸～ブタンスルホン酸のうち、ブタンスルホン酸の場合を除いて、各々の酸の間の $-\Delta H^\circ_{f, \theta=1}$ の差ならびに $\Delta\delta$ の差はメタン、エタンおよびプロパンの純液体状態から水溶液中へ移行する際のエンタルピーの差ならびにエントロピーの差とそれぞれ良く対応し、 $\Delta S^\circ_{f, I}$ は $\Delta\delta$ と直線関係にある。従ってアルキルモノスルホン酸類のポリアミドに対する吸着にはハロゲン化水素酸の場合と同じく水の構造変化を伴った酸の水の中からの脱離過程が強い影響を及ぼし、これらの酸の $-\Delta H^\circ_{f, \theta=1}$ 、 $\Delta S^\circ_{f, I}$ 、 $\Delta\delta$ 値の差は酸アニオン中に含まれるアルキル基の水との相互作用の強さの差に対応すると推定される。また、これらのアルキル基が水中から脱離する際に引き起す水の構造性の減少が吸着系全体に強く作用し、ハロゲン化水素酸の場合と比較して大きな標準エントロピーの増加をもたらす、吸着熱量を減少せしめるのであらうと考えられる。

本研究は第15回染色化学討論会(1973)東京および繊維学会昭和48年度秋季研究発表会(1973)福井において発表したものである。また、本研究の研究費の一部は昭和47年度実吉研究助成金によったことを付記し謝意を表する。

文 献 お よ び 註

- 1) 木村光雄, 山口達郎, 谷口哲雄, 清水 融; 繊維学誌, **30**, T-544(1974)
- 2) 第3報¹⁾においてPA-A試料として使用したもの。
- 3) 木村光雄, 高橋哲夫, 谷口哲雄, 清水 融; 繊維学誌, **28**, 265(1972)
- 4) G.Némethy, H.A.Scheraga; *J.Chem. Phys.*, **36**, 3401(1962)
- 5) 実験値として報告している値の上限値。
- 6) この場合実験値ではバラツキが大きいため計算値として挙げている値を使用した。