図 6 2種の還元体の推定構造式

心金属に局在しているのではなく、若干は π 電子系にも影響を与え、赤紫色還元体で示するような変化——たとえば $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ を $\text{C}=\text{N}^{\ominus}-\text{C}$ に変えるような変化があるのではないかと考えられる。このような変化が 1610 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} の Co-Pc の $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ の強度を著しく減少させ、さらに 1255 cm^{-1} に新しい $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ の吸収を生じたと考える。

一方赤紫色還元体の推定構造式は還元により Pc 分子に2個の電子が入り、そのうち1個は前と同様に Co^{2+} を Co^{1+} に還元し、

2個目の電子は Pc 核に入り2個の $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ を

に変化させた形をとっている。

この推定構造式は、ESRで有機ラジカルと認められること、カウンターカチオンとして2原子の Na^+ が確認されたこと、Co-Pc、緑色還元体にくらべ可視吸収の λ_{max} が低波長に移動していること、および前記の赤外吸収の3つの特徴を無理なく説明することができる。

また、Pc 核について $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$ 結合の数を Co-Pc と比較してみると、

	赤紫色還元体構造式	Co-Pc 構造式
C=N 結合	4 個	6 個
C-N 結合	12	10

のように、赤紫色還元体は Co-Pc にくらべ $\text{C}=\text{N}$ 結合が減り、 $\text{C}-\text{N}$ 結合が増加し赤外吸収の結果と一致している。ラジカル部分の不對電子は各芳香核に移り得るため、芳香核の CH 面外吸収が高波数に減衰し低波数に発達する赤外吸収の特徴をも無理なく説明することができる。

この研究の1部は日化第23年会(07519, 17311)および日化第24年会(6244)に発表した。

ポリアミド中の硫酸の自己拡散

(昭和46年6月3日受理)

飯島 俊郎^{*1}・尾原 利夫^{*1}・池田 朔次^{*2}

フィルム巻層法により、S-35 をトレーサーとして6ナイロン中の硫酸の自己拡散機構を調べた。 H_2SO_4 (S-35) の吸着、脱着実験からは拡散における同位体効果は見出されなかった。得られた S-35 の濃度分布はすべて、各飽和度 θ について一定の自己拡散係数 D^* を与えた。ここで θ は6ナイロン中に含まれる末端アミノ基の酸イオンによる飽和度である。 $\theta=1.00$ および 0.50 における自己拡散の活性化エネルギーは約 $14\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ で等しい。 D^* の θ による依存性は、 SO_4^{2-} と HSO_4^- の解離平衡を含む拡散によって説明される。

1 緒 言

ポリマー中への低分子イオンの拡散は、生体膜におけるイオンの輸送過程、イオン交換樹脂における輸送過程、イオン性染料による繊維の染色など関係する分野も多く興味深い現象である。

ポリアミド、ケラチン中への無機酸イオンの自己拡散については Medley¹⁾, Marshall²⁾, Hayashi³⁾ の研究があるが、いずれもポリマー内部でのイオンの濃度分布については明らかでなく現象の十分な解析が行なわれていない。一般に非定常状態で拡散係数を測定するには、拡散した物質総量から求める方法と、拡散した

物質の媒質中での濃度分布から求める方法とがある。前者は実験的に容易であるが、後者は拡散挙動に関する知見がより多く得られるという利点を持つ。

本報告においては、後者の方法に属する関戸⁴⁾ のフィルム巻層法を用い ^{35}S をトレーサーとして6-ナイロン中の硫酸の拡散を調べた結果⁵⁾ に引きつづいて、自己拡散挙動を調べた結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

6-ナイロンフィルムは東京化工産業(株)製の未延伸フィルムで湿時の厚さ約 30μ のものである。粘度平均分子量、末端アミノ基量、カルボキシル基量はそれぞれ 2.4×10^4 , $4.03\times 10^{-2}\text{ meq/g}$,

*1 Toshiro IJIMA, Toshio OBARA 東京工業大学工学部高分子工学科：東京都目黒区大岡山。

*2 Sakuji IKEDA 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

1) J. A. Medley, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1380 (1954).

2) J. Marshall, *J. Polymer Sci.*, 6, 1913 (1968).

3) M. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1184 (1960).

4) 関戸, 松井, 繊維学会誌, 20, 778 (1964).

5) T. Iijima, S. Ikeda, *Angew. Makromol. Chem.*, 14, 177 (1970).

4.87×10⁻² meq/g のもの⁵⁾である。なお拡散実験中の結晶化度変化を避けるため既報⁵⁾と同様に 95°C の水中で 16 時間処理し、結晶化度 41.2% の試料をつくり実験に用いた。この試料では拡散実験中に結晶化度の変化が起こらないことは、比重および赤外吸収スペクトルの結晶化バンド (920cm⁻¹) の強度変化で確認した⁵⁾。

硫酸 H₂SO₄ (³⁵S) は日本原子力研究所製の carrier free, 放射化学的純度 >99% のものを市販特級硫酸 (³²S) で希釈した。

2.2 実験条件

予処理したフィルムを所定濃度の硫酸溶液 H₂SO₄ (³²S) 500 ml 中に入れ所定時間吸着させ平衡に到達させる。吸着平衡に要する時間は既報⁵⁾の結果から推定した。このようにして吸着平衡に達したフィルムを浴と同濃度の溶液中 (約 40°C) で巻層にしたのち、H₂SO₄ (³⁵S) 500 μ Ci を含み、硫酸としての全濃度が上記平衡浴と同一の浴中にこのフィルム巻層を入れ所定時間拡散させる。その際の実験条件を表 1 および 2 に示す。なお実験は同一条件下で少なくとも 4 回行なった。

表 1 実験条件 (69.3°C)

θ	吸着吸着時間 (day)	平衡時の浴濃度 (pH)	拡散時間 (hr)
1.00	2	2.74	1.5~3
0.94	2	3.02	1.5~3
0.86	3	3.17	2~4
0.74	3	3.45	2~4
0.50	4	3.75	3~5
0.40	5~6	4.00	4~7
0.32	5~6	4.15	5~8
0.25	6~7	4.30	6~10

表 2 拡散時間 ($\theta=1.00$)

浴の温度 (°C)	50	60	69.3	80	90
吸着平衡時間 (hr)	120	72	48	24	12
拡散時間 (hr)	5~10	2.5~4	1.5~3	1~2	0.25~1

拡散後、乾燥したフィルムの各層の中央部分 (直径 2cm の円に含まれる部分) の放射能を GM 管とスクーラーで測定した。カウント数の測定値はナイロンフィルムの厚みによる自己吸収の補正を行ない、単位面積、単位厚み当りの放射能強度 N (cpm·cm⁻²·mg⁻¹) として求めた。この値はポリマー中の ³⁵S 濃度に比例する。フィルムの厚さはミニカム膜厚計 EMD-M 30 F (東京精密製) で、試料各層フィルムの中央部分の 5 点の厚さを測定し、その算術平均値を用いた。

拡散係数の計算には、関戸-松井の方法⁴⁾を用いた。なお用いたフィルムの厚さの一定性が十分ではない (標準偏差 ±4.3~8.9%) ので、上で求めた N と厚さ (測定値) により濃度分布図を描き、厚さが 30 μ として得られる平均濃度を濃度分布図から読みとり、関戸-松井の方法で拡散係数を計算した。

3 結果と考察

測定値 N をフィルムの厚さの 1/2 における濃度として N とポリマー表面からの距離 x との関係を図 1 に例示する。図 1 にみられるように自己拡散における濃度分布は通常の拡散における濃度分布⁵⁾と似ており、拡散係数 D^* は、各飽和度 θ について、ポリマー基質内での濃度に依存せず一定である。これらの濃度分布曲線 (図 2) から拡散係数を計算した。

なおはじめにポリアミド基質中に通常の硫酸 (pH 2.74) を用

図 1 自己拡散の濃度分布
50°C ●: 7 hr, ○: 9.5 hr

図 2 表面飽和度 0.50 および 1.00 における濃度分布 (69.3°C)

図 3 自己拡散における同位体効果の検討
pH 2.72, 69.3°C

図中の脱着、吸着は H₂SO₄ (³⁵S) についての脱着および吸着を示す (本文参照)

いて $\theta=1.0$ に飽和したのち、H₂SO₃ (³⁵S) を含む硫酸浴 (pH 2.74) 中で自己拡散を行なわせた場合と、はじめに H₂SO₄ (³⁵S) を含む硫酸 (pH 2.74) を用いて $\theta=1.0$ に飽和したのち通常の

表 3 自己拡散係数 D^* の濃度依存性 (69.3°C)

θ	0.25	0.32	0.40	0.50	0.74	0.86	0.94	1.00
$D^* \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{min}$	1.56	1.91	2.24	2.26	2.96	3.40	4.27	5.50

表 4 自己拡散係数の温度依存性

$D^* \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{min}$	50.0	60.0	69.3	80.0	90.0	活性化エネルギー (kcal/mol)
$\theta=1.00$	1.84	2.92	5.50	11.1	18.2	14.2
$\theta=0.50$	0.828	1.33	2.26	4.13	8.32	13.7

硫酸浴 (pH 2.74) で自己拡散を行なわせた結果を図 3 に示す。 H_2SO_4 (^{35}S) に関しそれぞれ吸着脱着の関係であるが符号を変えれば両曲線は重ね合わせができ、この硫酸の自己拡散実験においては同位体効果は実験的に無視して差支えないものと思われる。

表 3 は拡散係数 D^* の濃度依存性 (69.3°C) を、表 4 は $\theta=1.00$ および 0.50 における D^* の温度依存性 (50~90°C) を示す。なお表 4 の最後の欄は自己拡散の活性化エネルギーである。表 3 によれば、自己拡散係数 D^* は吸着座席飽和度 θ に依存し θ の増加とともに増大する。

自己拡散は、固体ポリアミド中のすでに酸アニオンにより飽和している荷電アミノ基をめぐってポリアミド相中の酸アニオンの全量 (ラベルおよび非ラベル) を変化せずにラベルした酸アニオンで非ラベルの酸アニオンを交換する過程である。したがってその拡散係数 D^* は末端アミノ基を飽和している度合、すなわち θ に依存しないとすれば実験結果にみられる D^* の θ 依存性の原因にはポリマー基質の変化とペネトラント自身の変化とが考えられる。しかるに飽和度 θ による基質変化 (この場合水素イオン濃度の増加によるポリアミドの劣化) を考えれば、 θ の増加により自己拡散の活性化エネルギーは減少が期待される。表 4 の結果は $\theta=1.00$, 0.50 の間に活性化エネルギーの差がみられず、したがって濃度依存性はペネトラント自身の変化、すなわち θ による硫酸の二段解離の変化が原因であると考えられる。

いまポリアミド中での ^{35}S に着目すると実験によって得られる拡散係数は次式で与えられる⁶⁾。

$$J^* = -D^* \frac{\partial c^*}{\partial x} \quad (1)$$

ここで J^* は放射性核種 ^{35}S を含むイオン種の流束、 c^* はその濃度である。一方硫酸には HSO_4^- と SO_4^{2-} との 2 種のイオン種が考えられ各流束は、それぞれの濃度勾配、拡散係数を用いて

$$J_1^* = -D_1^* \frac{\partial c_1^*}{\partial x} \quad (2)$$

$$J_2^* = -D_2^* \frac{\partial c_2^*}{\partial x} \quad (3)$$

また

$$J^* = J_1^* + J_2^* \quad (4)^{*3}$$

であるから

$$D^* = D_1^* \frac{\partial c_1^*}{\partial c^*} + D_2^* \frac{\partial c_2^*}{\partial c^*} \quad (5)$$

上記解離平衡を考えると、自己拡散では全体としての濃度は一定であるので、 α は全体としての硫酸の濃度のみに依存し、次式が得られる。

6) R. H. Stokes, *J. Phys. Chem.*, 69, 4012 (1965).

*3 この取扱いは Stokes⁶⁾ の取扱いと同様拡散係数の交叉項は無視した。

図 4 自己拡散係数の飽和度依存性
69.3°C

$$\frac{c_1^*}{c^*} = \frac{\partial c_1^*}{\partial c^*} = \alpha \quad (7)$$

$$\frac{c_2^*}{c^*} = \frac{\partial c_2^*}{\partial c^*} = 1 - \alpha \quad (8)$$

したがって

$$D^* = \alpha D_1^* + (1 - \alpha) D_2^* \quad (9)$$

(9) 式を用いて D^* を計算するには、 D_1^* , D_2^* , α の見積りが必要である。Medley¹⁾ はケラチン中の硫酸の自己拡散を調べ、自己拡散係数の濃度依存性は HSO_4^- の割合の増加によるものであるとして定量的に説明している。また Marshall²⁾ は 6,6-ナイロン中の硫酸と臭化水素酸の自己拡散を調べ臭化水素酸についてはすべての飽和度について自己拡散係数が一定であることを示した。

Medley の方法に従えばポリマー中のイオン種の平衡関係は次式で与えられる。

$$[\text{H}_f^+][\text{SO}_3^{2-}] = K_s[\text{HSO}_4^-] \quad (10)$$

又 (11) 式が、遊離の水素イオン、結合した水素イオン、ポリマー中の水素イオンの結合座席 (座席量 Beq/g ポリマー) の間の平衡について成り立つ。

$$[\text{H}_f^+][\text{B}-\text{H}_b^+] = K_h[\text{H}_b^+] \quad (11)$$

ここで K_s , K_h はそれぞれの平衡定数である。

式 (10), (11) および $K_h/K_s \ll 1$ の条件を使って

$$\begin{aligned} \alpha &\doteq \frac{1}{2} (K_h/K_s) ([\text{H}_b^*]/[\text{B}-\text{H}_b^+]) \\ &= \frac{1}{2} (K_h/K_s) \frac{\theta}{1-\theta} \end{aligned} \quad (12)$$

ここで $K_h/K_s = 4 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.05$ ($\theta = 1.0$)²⁾ を用いて (9), (12) を用いて D^* を計算した。ここで D_2 の値は図 4 の実験結果を $\theta=0$ へ補外し、 D_1 の値は $\theta=1.0$ における α の値と D^* ($\theta=1.0$) から求めた ($D_1 = 1.10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, $D_2 = 1.95 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)。

図 4 にみられるように計算値は実測値とよい一致が見られる。このように自己拡散係数の飽和度依存性をペネトラントの二段解離によって説明したが、それ以外の原因はあり得ないか、実験的には一段解離のみのペネトラントによる自己拡散に飽和度依存性が生じないかが今後の問題と思われる。