カチオン交換樹脂より溶出する微量可溶成分とその溶出速度

(昭和 46 年 2 月 18 日 受 理)

大 橋 弘 保・森 克 芳^{*1}

十分水洗したカチオン交換樹脂を脱塩水等に浸漬し、浸出液の紫外線吸収スペクトルを測定するとともに硫酸根を定量し、また浸出液を蒸発・乾固して得られる物質の赤外線吸収スペクトルを測定した。これらの分析結果より、カチオン交換樹脂から溶出する物質は芳香族スルホン酸およびカルボン酸を主体とする物質で、ごく微量の硫酸根を含んでいることが分った。つぎに、溶出物の濃度は紫外線吸収スペクトル 224 mμ の吸収強度によって定量できることを明らかにし、溶出速度定数を求めた。その結果、溶出速度は対立イオン、橋かけ度によって異なり、実験範囲における溶出速度定数は $5 \times 10^{-10} \sim 1.27 \times 10^{-7}$ [eq/hr·g 乾燥樹脂] (25°C) であり、また溶出の活性化エネルギーは、橋かけ度 8% の場合 9~10 [kcal/mol] であった。

1 緒 言

脱塩水などの中で膨潤しているスチレン系スルホン酸型カチオン交換樹脂は、その内部から有機物を溶出する^{*2}。この現象は、①脱塩水^{*3}の中に微量の有機物が存在すること、②脱塩過程をしばらく中断して再び採取した水は、初めのうち導電率がかなり高いこと、③樹脂を脱塩水で水洗すると、樹脂層を通過した水の導電率が供給した水のそれより高くなること、④樹脂を脱塩水中に長時間放置しておく導電率が高くなり、さらに長期間放置すれば着色すること、などからよく知られた事実で、工業的にもしばしばトラブルの原因になっている。

これらのうち、①、③の現象は高純度脱塩水を得るための条件を決める場合や、樹脂を完全に水洗する場合などに考慮されなければならないものであり、また、②、④は樹脂の間接的な使用において問題になる現象である。しかし、かような現象を究明するための研究はまったく見当たらない。そこで、まずカチオン交換樹脂から溶出する物質の成分を明らかにし、ついでその溶出速度を求めたので、これらの結果について報告する。

2 溶出物の成分決定

工業的に最も広く使用されている橋かけ度 8% のスチレン系スルホン酸型カチオン交換樹脂を試料として、溶出物の赤外線吸収スペクトルおよび紫外、可視部吸収スペクトルを測定し、かつ硫酸根の定量を行なったので、これらのおおのについて述べる。

2.1 赤外線吸収スペクトル

2.1.1 実験 樹脂粒子を脱塩水溶液に長期間浸漬して得られる上澄み液を、50~60°C で真空蒸発し、乾固したものをさらに十分に乾燥して試料とした。本試料の赤外線吸収スペクトルを臭化カリ錠剤法により測定した^{*4}。

2.1.2 実験結果 図 1~3 に赤外線吸収スペクトルを示す。図 1 は脱塩水中における溶出物、図 2 は約

0.1 mol/l の塩酸水溶液中における溶出物の吸収スペクトルである。また、図 3 はダイヤイオン SKIB (橋かけ度 8%) をすりつぶして試料とした場合の吸収スペクトルで、参考までに示したものである。

2.1.3 検 討 3500 cm⁻¹ 付近の幅広い吸収と 1630 cm⁻¹ 付近の吸収は OH⁻ 基によるものと推定されるが、試料が極めて吸湿性であるため、吸着された水分子による影響もあろうと思われる。図 1 と図 2 はほぼ同じ傾向を示し、図 3 と特徴的に異なるのは 1720 cm⁻¹ のピークおよび 1770 cm⁻¹ の肩で、1720 cm⁻¹ のピークは =CO の吸収によるものと考えられる。これらのことから、-COOH の存在が予測されるので、3 塩化磷およびチオニルクロリドにより酸アミドに変えて赤外線吸収スペクトルを測定

図 1 脱塩水中における溶出物の赤外線吸収スペクトル

図 2 0.1 mol/l 塩酸水溶液中における溶出物の赤外線吸収スペクトル

*1 Hiroyasu OHASI, Katsuyoshi MORI 秋田大学鉱山学部 燃料化学科：秋田市手形学園町 1 番 1 号。

*2 市販の樹脂には一般に橋かけ度の低い、分子量の小さな可溶性樹脂が含まれているが、これらは樹脂の調製 (3.1.1 参照) 段階で除去されるものと考えられている。ここにいう溶出はその後に起るものである。

*3 脱イオン水のことで、本実験に使用した脱塩水は内径 200 mm、樹脂層高約 600 mm の混床式イオン交換塔に水道水を通して得られる水で、その導電率は 5×10^{-7} mho/cm 以下である。

*4 この他、メタノール、アセトンによる溶液法や Nujol 法も試みたが、いずれも測定できなかった。

図3 樹脂 (DVB 8%) の赤外線吸収スペクトル

したところ、カルボン酸の存在が確認された。なお、 1770 cm^{-1} の肩を生じた原因については不明である。

その他は、わずかの差違はあってもほとんど SK1B の吸収曲線と相似であることから、結局溶出物は、比較的低分子量であるため水に可溶性ではあるが、カチオン交換樹脂と同じ形、すなわち芳香族スルホン酸を主体とする物質で、これに少量の芳香族カルボン酸を含んでいるものと推定される。

2.2 紫外線吸収スペクトル

2.2.1 実験方法および結果 約 1g の樹脂を 25°C 、250 ml の脱塩水中に入れて、190 時間放置後の上澄み液を自記分光光度計にかけ、その吸収スペクトルを測定した。その結果、吸収は紫外部において顕著であったが、可視部にはほとんど現われなかったもので、紫外部における特徴的な吸収曲線を図4に示した。

2.2.2 検討 溶出物の成分は、赤外線吸収スペクトルによると、おもに芳香族スルホン酸およびカルボン酸であることが分かったので、これらの最も簡単な分子である *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムと安息香酸ナトリウムの同じ波長領域における吸収スペクトルを図4にそれぞれ破線および点線で併記した。これらの曲線と溶出液の吸収曲線を比較してみると、溶出液の吸収は広い波長範囲にわたっているのに対して、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウムや安息香酸ナトリウムのような純物質は鋭い吸収を示している。この傾向から、溶出物はかなり複雑な物質であること

図4 紫外線吸収スペクトル

が推察される。しかし、吸収のピークは *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムの $223.5\text{ m}\mu$ 、安息香酸ナトリウムの $226\text{ m}\mu$ に対して、溶出物のそれは $224\text{ m}\mu$ に現われていることから、溶出物は *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムや安息香酸ナトリウムに類似の物質であると思われる。

2.3 硫酸根の定量

2.3.1 実験 一定量の樹脂を一定量の脱塩水とともにポリエチレン製試薬びんに採取し、長時間恒温槽中に放置した後溶液中の硫酸根を定量した。定量法には岩崎らによる「クロム酸バリウム-酸懸濁法」を用いた。なお、スルホン酸基は本分析法によって検出されないことを確認した。

2.3.2 実験結果 溶出速度は極めて遅く、数十時間後の溶出液からは検出できなかったが、41 日後の溶液からは 3.6×10^{-4} [mmol/g-膨潤樹脂]、105 日後には 1.0×10^{-3} [mmol/g-膨潤樹脂] の硫酸根が定量された。

3 溶出速度

上述の結果より、溶出物には硫酸根と紫外部 $224\text{ m}\mu$ に吸収ピークをもつ芳香族化合物が含まれているが、硫酸根の溶出速度は 3.3 の結果から推定できる通り極めて遅い。本章では、芳香族化合物の溶出速度を求め、考察する。

3.1 実験

3.1.1 試料 橋かけ度 2%, 4%, 6%, 8% および 16% のスチレン系スルホン酸型カチオン交換樹脂を、それぞれ約 1 mol/l の塩酸および塩化ナトリウム水溶液によって再生・交換をくり返し、水洗した後球型粒子のみを選別した^{2,9)}。本実験においては、合成過程において生成すると考えられる低分子物質をできるだけ除去しておく必要があるので、上述の方法で精製した球型粒子を、さらに温水 ($40\sim 50^{\circ}\text{C}$) により数十時間水洗したものを試料とした。試料のおもな性質を表1に示す。

表1 H⁺型樹脂のおもな性質

橋かけ度 [DVB %]	真密度 ^{a)} [g/cm ³]	含水率 ^{b)} [g-H ₂ O/g-matrix]	交換容量 ^{b)} [meq/g-matrix]
2	1.06	5.61	4.75
4	1.12	2.59	5.01
6	1.18	1.44	5.03
8	1.21	1.16	5.23
16	1.28	0.604	4.71

a) 膨潤樹脂基準である。

b) 乾燥樹脂から対立イオンの質量を差引いて基準とした。

3.1.2 実験方法 試料樹脂約 1g を精秤して、一定量の脱塩水とともにポリエチレンびんに入れて密栓し、このポリエチレンびんを時々振とうしながら恒温槽中に放置して、一定時間後の上澄み液を分析した。この際使用した脱塩水の導電率は 5×10^{-7} mho/cm 以下で、あらかじめ溶解している二酸化炭素を除いた。

3.1.3 定量方法 カチオン交換樹脂からの溶出物が、波長 $224\text{ m}\mu$ に吸収ピークをもつ芳香族化合物であることはすでに述べた通りであるが、この $224\text{ m}\mu$ の吸収強度は原子吸光分光光度計によって定量された溶液中の対立イオン濃度に比例することが

- 1) 岩崎岩次, 萩野 堅, 内海 諭, 日化, 79, 38 (1958).
- 2) W. C. Bauman, J. Eichhorn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2830 (1947).
- 3) 大橋弘保, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 8, 39 (1962).

図5 検量線 (波長 224 mμ)

確認されたので、この関係を用いて検量線を作成した*5。検量線を図5に示す。この場合、溶出物の1当量は約190gでスチレン・ジビニルベンゼンにスルホン酸基がついているカチオン交換樹脂の当量(206g)に比して幾分小さいが、カルボン酸基の存在および水分の影響などを考慮すれば、ほぼ妥当な値といえよう。

3.2 実験結果

実験結果の1例として、図6に橋かけ度8%の樹脂の溶出曲線を示す。縦軸は乾燥樹脂1gにつき溶出した当量である。本図によると、対立イオンが1価の場合も2価の場合も、すべて原点を通る直線になった。そこで、溶出速度を便宜的に次式で表わすことにする。

$$q = kt \quad (1)$$

ここで、 q (eq/g-乾燥樹脂)は溶出量であり、 k (eq/hr·g-乾燥樹脂)は溶出速度定数、 t (hr)は時間である。

いま、図6の結果を(1)式の形で整理し、溶出速度定数を求

図6 種々の対立イオン形樹脂 (DVB 8%) の溶出曲線 (25°C)

表2 種々の対立イオン型樹脂の溶出速度定数 (DVB 8%, 25°C)

対立イオン	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
$k \times 10^8$ (eq/hr·g-乾燥樹脂)	4.3	4.6	3.1	0.85	1.05

表3 種々の橋かけ度樹脂の溶出速度定数 (25°C)

橋かけ度 (DVB %)	2	4	6	8	16
$k \times 10^8$ (eq/hr·g-乾燥樹脂)					
Na ⁺ 型樹脂	1.71	1.64	12.1	4.6	0.64
Mg ²⁺ 型樹脂	1.18	0.83	7.8	0.85	0.051

*5 赤外線吸収スペクトルを測定する際に使用した乾燥試料を使って各種濃度の溶液を作り、この溶液の224 mμにおける吸収強度を測定するとともに、対立イオン濃度を測定し、対立イオン濃度を吸収強度の関数として表わした。

図7 溶出速度定数に対する温度の影響

表4 溶出の活性化エネルギー E (DVB 8%)

対立イオン	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
E (kcal/mol)	8.6	8.0	9.4	8.5	9.9

めると表2が得られる。また、橋かけ度の異なる樹脂の場合も図6と同様の直線が得られるので、Na⁺型およびMg²⁺型樹脂の溶出速度定数を求め、その結果を表3に示した。つぎに、図7は橋かけ度8%の樹脂について、溶出速度定数に対する温度の影響を示したものであるが、ほぼ直線関係が得られたので、Arrhenius式により活性化エネルギーを求め表4に示した。

4 考 察

4.1 溶出の原因について

以上の実験結果より、カチオン交換樹脂から溶出する物質が対立イオンを有する芳香族スルホン酸および少量の芳香族カルボン酸を含む物質であることが判明したが、この溶出の原因についてはつぎのごとく考えられる。

① スルホン化前の原料樹脂中に存在する低重合度のポリスチレンおよび低重合度で橋かけ度の極めて低いものがスルホン化されて水溶性となる。

② スルホン化に際し、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体が分解して生成すると考えられる、低重合度のスルホン化ポリマーが溶出する。

③ カチオン交換樹脂はその使用に際し、膨張・収縮をくり返すので、これにより機械的な degradation が起こり、その切片が溶出する。

④ 脱塩水中において膨潤している樹脂内においては、大きな膨潤圧が働いているので、そのためやはり機械的な degradation が起こる。

これらのうち、①、②の原因による低重合度および低い橋かけ度の樹脂は、通常試料の調整段階において除去されるので、①、②による溶出は余り問題にならないと思われる。これに対して、樹脂は膨張、収縮によりかなり破損するので、③の原因による溶出は十分起こり得るものと推察される。

いずれにせよ、溶出の原因が①～③のいずれかによると仮定すれば、溶出現象はすでに樹脂内に含まれている水溶性芳香族化合

物の物質移動として把握し得る。そして、樹脂内に含まれた溶質の物質移動においては、一般に液境膜抵抗を無視できるので⁴⁾、樹脂内拡散が律速になるものと考えられ、次式が成立する。

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right) \quad (2)$$

ここで、 $r(\text{cm})$ 、 $\bar{c}(\text{mol/cm}^3)$ は樹脂内任意の半径位置および濃度、 $\bar{D}(\text{cm}^2/\text{sec})$ は樹脂内拡散係数である。

このように、樹脂内に存在する水溶性芳香族化合物が溶出すると考えた場合の理論的な粒子内濃度分布については(2)式が成立し、一方実験結果によると溶出速度は(1)式で示される。この両式を満足するためには水溶性芳香族化合物が樹脂内に多量に存在し、溶出によるその変化量が無視小で、樹脂内における芳香族化合物の濃度分布が一定でなければならない。

また、一般にポリスチレンのスルホン化物はこれを脱塩水に浸漬した程度の条件で分解するようなことはなく、④の原因による溶出は起こり難いものと考えられているが、いま仮りに④の原因による溶出が起こっているものとみなした場合、これは樹脂の分解反応と考えられるから、ほぼ一次反応になるものと思われる。すなわち、

$$\frac{dq}{dt} = k'(E_{AR} - q) \quad (3)$$

ここに、 $k'(1/\text{sec})$ は反応速度定数、 $E_{AR}(\text{eq/g-乾燥樹脂})$ は樹脂の交換容量である。

しかるに、溶出速度は極めて遅いので、 q は E_{AR} に比して無視できるから、次式が得られる。

$$q = k' E_{AR} t \quad (4)$$

(4)式において、 $k = k' E_{AR}$ とおけば、(1)式が得られる。

4.2 溶出速度に対する諸因子の影響について

4.2.1 橋かけ度の影響 表3によると、溶出速度定数は橋かけ度6%のとき最も大きく、また橋かけ度2%および4%の樹脂の溶出速度定数が8%の樹脂のそれより小さい。

一般に、橋かけ度が低くなれば樹脂内の水分量が多くなり(表1参照)、粒子内拡散係数は大きくなる。したがって、溶出速度定数に対する橋かけ度の影響は粒子内拡散係数に対するそれとは明らかに異なる。そこで、もし溶出が①～③の原因によるものとする、橋かけ度によって拡散のための推進力、すなわち樹脂内に存在する水溶性芳香族化合物の濃度に大きな差違があるものと考えなければならない。

一方、④の原因による溶出を仮定した場合にも、橋かけ度が小さくなるにつれて固定イオン基相互間の距離が広がり、ブリッジが切れやすくなって溶出速度が大きくなりそうに思われる。しかるに、上述の通り溶出速度定数は橋かけ度6%のとき最大になるが、これは6%程度に橋かけされた樹脂はその膨潤圧がかなり高

まっているにもかかわらず、橋かけの強さが十分でないため、degradation が起こりやすいと考えることにより説明できる^{*6)}。

4.2.2 対立イオンの影響 一般に、低分子物質(塩酸、塩化ナトリウムなどの電解質やホルムアルデヒドなど)の粒子内拡散係数は、橋かけ度8%の場合 H^+ 型樹脂内における値が最も大きく、ついで K^+ 型、 Na^+ 型、 Ca^{2+} 型、 Mg^{2+} 型の順序である^{6,7)}。しかるに、 Na^+ 型樹脂の溶出速度が明らかに最大である。したがって、溶出速度を粒子内拡散律速と考えた場合には、4.2.1と同様に可溶性芳香族化合物の粒子内濃度の影響を考慮しなければならないと思われる。

4.2.3 温度の影響

溶出の活性化エネルギーは、8~10 kcal/mol であるが、これは溶出現象を粒子内拡散と考えた場合^{*7)}も、また脱塩水中における degradation を仮定した場合でも余り無理のない値であろうと考えられる。

以上の検討結果によると、樹脂内に存在する水溶性芳香族化合物が拡散により溶出すると考えた場合には、水溶性芳香族化合物が溶出による変化量を無視できる程度に多量存在し、そして橋かけ度または対立イオン種の相違によりその濃度が相当異なり、かつ粒子内の濃度分布が一定でなければならない。しかし、溶出過程においてかような条件が満たされていると考えることは無理なように思われる。一方、カチオン交換樹脂を脱塩水に浸漬した程度の条件では、一般に degradation は起こらないと考えられているので、結局芳香族化合物が溶出する原因については明らかにできなかった。

なお、本研究の結果から、カチオン交換樹脂を長期間保存する場合には、対立イオンを2価カチオン型にしておくことが有利であり、また脱塩水中の溶出物が問題になる場合には、溶出速度と交換反応速度について検討し、橋かけ度の高い樹脂を使用するとかあるいは脱塩過程において樹脂との接触時間をできるだけ短くすることなどを考慮する必要がある。

(1967年5月高分子学会第16回年次大会一部講演)

本研究に際し御助言を頂いた東北大学工学部応用化学科山口格教授に御礼申し上げます。また、実験の一部を担当された本田孝義、平井勝司両君に謝意を表します

*6) 筆者らは、1価カチオン型樹脂の平衡収縮比(任意の対立イオン型樹脂の粒径と H^+ 型樹脂の粒径の比)が橋かけ度6%のとき最小になり、樹脂の粘弾性的性質が大きな影響をもっていることを報告した⁵⁾。

5) 大橋弘保、太田卿子、高化、22、308 (1965)。

*7) 低分子物質の粒子内拡散における活性化エネルギーは、橋かけ度8%の場合 5.8~7.8 kcal/mol (対立イオンによって異なる)である^{6,7)}。

6) 大橋弘保、斎藤悠三、化学工学協会第33年会講演要旨集、B101 (1968)

7) 大橋弘保、森 克芳、化学工学協会第34年会講演要旨集、E104。

4) G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2836 (1947)。