論文特集「フッ素の化学とその応用」——ノート——

(日本化学会誌, 1985, (10), p. 1948~1950)

© 1985 The Chemical Society of Japan

フッ素系陽イオン交換樹脂の表面特性に関する測熱的研究

(1985 年 4 月 1 日 受理)

鈴木 喬*・今泉展彦・上松敬禧**

1 緒 言

イオン交換樹脂、とくに H^+ 形イオン交換樹脂は酸触媒として利用されているが、その H^+ イオンの状態は均一であると考えて説明できる現象¹⁾ だけではなく不均一であると考えざるをえない現象²⁾ も多々あるし、また H^+ イオンを多価イオンでイオン交換するとさらに複雑な挙動³⁾ を示すという状況であり、一般にイオン交換樹脂の表面特性はいまだ十分解明されているとはいえない。本研究は通常のイオン交換樹脂と異なる酸触媒としてすぐれた表面特性を有すると期待されるフッ素系陽イオン交換樹脂(ナフィオン)の H^+ 形およびそれを多価イオンである La^{3+} により表面改質したものの水、1-ニトロプロパン、ヘキサンなどの各種溶媒への湿潤熱を直接測定し、それらの表面特性を種々検討することを目的とした。

2 実 験

十分コンディショニングした粒径 $350\sim 420\ \mu m$ の H^+ 形陽イオン交換樹脂(ナフィオン, Du Pont 社製)中の H^+ を La^{3+} で交換することにより各種濃度の $H^+\sim La^{3+}$ 形イオン交換樹脂を作成しそれらの調製した樹脂をガラスアンプルにつめ $120^\circ C$, $1\times 10^{-3}\ Pa$ で4時間真空処理後、微少熱量計(MPC 11, 東京理工製)にセットし、極性溶媒である水、1-ニトロプロパンおよび無極性溶媒であるヘキサンへの湿潤熱を測定した。また比較のために通常の触媒としてよく利用される強酸性陽イオン交換樹脂(アンバーリスト 15, Rohm & Haas 社製)についても同様な実験を行なった。測定温度は $25^\circ C$ である。測定系の概略を図1に示した。

3 結果および考察

図2に H^+ 形ナフィオンの H^+ を種々の割合に La^{3+} で交換したものの1-ニトロプロパン、水、ヘキサンへの湿潤熱を示した。図から各溶媒に対する発熱量の順序は、1-ニトロプロパン系>ヘキサン系>水系であること、 La^{3+} 比が増加するにつれヘキサン系では明瞭に発熱量が減少していることが判明した。通常のイオン交換樹脂(アンバーリスト 15)系では発熱量の順序は1-ニトロプロパン系>水系>ヘキサン系であり、また La^{3+} 比が増

加するにつれヘキサン系では発熱量は小さくしかもほとんど変わらず、1-ニトロプロパン系では発熱量が明瞭に増加した結果から判断して、ナフィオン系の表面特性は通常のイオン交換樹脂系とまったく異なること、すなわち、ナフィオン樹脂では親油性の樹

Fig. 1 Schematic diagram of the measurement system

Fig. 2 Heats of immersion of $H^+\sim La^{3+}$ form Nafion resin in 1-nitropropane, hexane and water

△: 1-Nitropropane, ×: Hexane, ○: Water

山梨大学工学部応用化学科, 400 甲府市武田

** 千葉大学工学部合成化学科, 260 千葉市弥生町

1) F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, N. Y. (1962) p. 519.

2) T. Uematsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 3329(1972).

3) 上松敬禧, 鈴木 喬, 小林広行, 日化, 1977, 475.

脂基体の特性が大きく影響していると考えられる。そこでのフッ素樹脂の表面特性の尺度として以下のように表面静電場を算出して考察した。一般に著者らの測定した湿潤熱 ΔH_{im} は(1)式のように表わせる。

$$\Delta H_{\text{im}} = \Delta H_{\text{sol}} + JH_{\text{sur}} \quad (1)$$

ここで ΔH_{sol} はイオン交換樹脂の交換基(対イオンを含む)に対する溶媒和熱, ΔH_{sur} はイオン交換樹脂基体と溶媒の相互作用による熱である。いまMという状態のイオン形のフッ素樹脂に対する溶媒として大きさと分子構造は類似しており双極子モーメント, すなわち極性の異なる 1-ニトロプロパン(A)とヘキサン(B)を選び(1)式を適用すると

$$\Delta H_{\text{im}}^{\text{M}}(\text{A}) = \Delta H_{\text{sol}}^{\text{M}}(\text{A}) + \Delta H_{\text{sur}}^{\text{M}}(\text{A}) \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{im}}^{\text{M}}(\text{B}) = \Delta H_{\text{sol}}^{\text{M}}(\text{B}) + \Delta H_{\text{sur}}^{\text{M}}(\text{B}) \quad (3)$$

1-ニトロプロパンの親油部とヘキサン分子は親油性のフッ素樹脂基体とその大きさと分子構造から判断してほぼ等しい相互作用をする。すなわち $\Delta H_{\text{sur}}^{\text{M}}(\text{A}) \approx \Delta H_{\text{sur}}^{\text{M}}(\text{B})$ と考えられるので, (2), (3)式から

$$\Delta H_{\text{im}}^{\text{M}}(\text{A}) - \Delta H_{\text{im}}^{\text{M}}(\text{B}) = \Delta H_{\text{sol}}^{\text{M}}(\text{A}) - \Delta H_{\text{sol}}^{\text{M}}(\text{B}) \quad (4)$$

(4)式の ΔH_{sol} は Fowkes⁴⁾, 堤⁵⁾らによれば(5), (6)式で示される。

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H^{\text{F}} + \Delta H^{\text{A}} + \Delta H^{\text{d}} \quad (5)$$

$$\Delta H^{\text{F}} = -nF\mu \quad (6)$$

ここで ΔH^{F} は樹脂の交換基による静電場(F)と溶媒の永久双極子モーメント(μ)の相互作用によるエネルギー, ΔH^{A} は分極によるエネルギー, ΔH^{d} は分散力によるエネルギーであり, n は単位面積(m^2)あたりの吸着溶媒分子数である。なお, ΔH_{sol} を単位面積(m^2)あたりの J で示すのに必要な樹脂の交換基部分の面積は著者らの以前に示した手法⁶⁾にしたがい交換基1分子に断面積 $25 \text{ \AA}^2$ の A, B 分子1個を割りあてることによりつぎのように計算した。

$$\begin{aligned} S &= 25 \times 10^{-18} \times 6.02 \times 10^{23} \times 0.90 \times 10^{-3} = 1.35 \times 10^6 (\text{cm}^2/\text{g}), \\ &= 1.35 \times 10^2 (\text{m}^2/\text{g}) \end{aligned}$$

0.90×10^{-3} はフッ素樹脂の交換容量

(5), (6)式を A, B に適用し, A, B の大きさ, 分子構造の類似性を考慮すると $\Delta H^{\text{A}}(\text{A}) + \Delta H^{\text{d}}(\text{A}) \approx \Delta H^{\text{A}}(\text{B}) + \Delta H^{\text{d}}(\text{B})$ と近似できるので次式(7)式のように整理できる。

$$F = - \frac{\Delta H_{\text{im}}^{\text{M}}(\text{A}) - \Delta H_{\text{im}}^{\text{M}}(\text{B})}{n_{\text{A}}\mu_{\text{A}} - n_{\text{B}}\mu_{\text{B}}} \quad (7)$$

ここで, $\mu_{\text{A}} = 3.57 \text{ D}$, $n_{\text{A}} = 4 \times 10^{18}$, $\mu_{\text{B}} = 0$ を代入して求めた F を図3に示した。図には比較のために同様に求めた通常の $\text{H}^+ \sim \text{La}^{3+}$ 形イオン交換樹脂(アンバーリスト 15)の F 値も示した。図からいずれの系でも La^{3+} 比が増加するにつれ F 値が増加する, いいかえれば樹脂表面での La^{3+} イオンの偏在の可能性

4) F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40(1964).

5) K. Tsutsumi, H. Takahashi, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2710(1970).

6) T. Suzuki, Y. Hayakawa, *ibid.*, **83**, 1178(1979).

Fig. 3 Electrostatic field strengths (F) of $\text{H}^+ \sim \text{La}^{3+}$ form resins

○ : Nafion resin, ● : Amberlyst-15

Fig. 4 Heats of immersion of Nafion and Amberlyst-15 in water

○ : Nafion, ▲ : Amberlyst-15

が示唆された⁵⁾⁷⁾が, F の値そのものはナフィオン樹脂で非常に小さく交換基の極性の程度が小さいこと, すなわち場がより親油性であることが判明した。つぎに図4に交換基とのみ作用し, また一種の塩基とも考えられる水に対する湿潤熱を示した。図からアンバーリスト 15 は図3と類似の挙動, すなわち La^{3+} 比が増加するにつれて湿潤熱も増加したが, Nafion の場合は傾向が異

7) 鈴木 喬, 桑原定明, 今泉展彦, 初鹿敏明, 第 37 回コロイドおよび界面化学討論会要旨集, p. 344(1984).

なり La^{3+} 比 50% 付近で極小となる挙動を示した。この結果は同じスルホン基 ($\text{SO}_3^- \cdots \text{H}^+ \sim \text{La}^{3+}$) でも La^{3+} 比の増加とともに両者でその存在状態が異なっていることを示しており、触媒として両者を利用する場合異なった特性がでてくる可能性を示唆するものとして興味深い。

以上のようにフッ素系陽イオン交換樹脂 (Nafion) の表面特性は樹脂基体は強い親油性であり、それとともに交換基 ($\text{SO}_3^- \cdots \text{H}^+ \sim \text{La}^{3+}$) の存在状態も通常の強酸性陽イオン交換樹脂と異なることが判明した。

**Special Articles on
Fluorine Chemistry and Its Application—Note—**

An Approach to Surface Characteristics of Perfluorinated Cation-exchange Resins (Nafion) by the Measurement of Heat of Immersion

Takashi SUZUKI*, Norihiko IMAIZUMI and Takayoshi UEMATSU**

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamanashi University; Takeda, Kofu-shi 400 Japan

*** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University; Yayoi-cho, Chiba-shi 260 Japan*

Surface characteristics of perfluorinated cation-exchange resins (Nafion) were investigated by the measurement of heats of immersion in 1-nitropropane, hexane and water. Electrostatic field strengths (F) calculated from the heats of immersion increased with increasing ratios of the exchanged multivalent cation (La^{3+}) in the univalent form (H^+) cation-exchange resin, but the values of F were far smaller than those of usual hydrocarbon-based cation-exchange resins (Amberlyst-15). This result suggests that the surfaces of the Nafion are far hydrophobic and states of the exchange sites are different as compared with those of the Amberlyst-15.

~~~~~