資 料

高分子溶液の吸着

UDC
541.183.51:541.64-145

Adsorption of long chain polymers on solid surface

今 村 喜 夫*
IMAMURA Yosio

1. は じ め に

溶液中の高分子が固体の表面に吸着する現象の研究は高分子と固体との間の相互作用をしらべるもっとも基礎的な研究として大変重要である。すなわち溶液中の自由な一つ一つの高分子が直接固体表面におよぼす親和性のあらわれが吸着であり、いろいろな形でおきる高分子と固体との相互作用のうち最も基本的な因子を代表していると考えられる。それゆえ、高分子材料を扱う工業では古くからこの問題に関心がはらわれてきた。吸着の研究はまた工業上の関心のみでなく、高分子化学のほかの目的の研究途上、実験技術上の問題からも始められている。

たとえば、1940年にG. Goldbingerはゴム溶液をまぜた1種の強化塗料を製造していて、顔料の周辺ではゴム組成が原料ゴムと異なることをみつけている。その後、ゴム類は充テン強化の目的でカーボンを相手とする系でよく研究された。それより先、H. Markは酢酸セルロースの分別に血炭カラムのクロマトグラフィーを用いている。近くは高分子溶液のキャピラリー粘度測定の状態性から、ガラス壁への高分子の吸着が論議されたのは比較的新しい。このように高分子の吸着は直接あるいは間接に我々の周囲の問題に関係深いものが数多い。接着、塗料、充テン材などの工業上の現象や、高分子科学、医学、生物学の分野においても関係のある現象が多い。

こうした古い歴史を持ちながらその研究の観点が低分子量物質の吸着の場合とあまり変らぬ立場で行なわれてきたためであろうか、データの集積こそ多いが、発展的な成果についてはややさびしい感がないでもない。高分子の吸着が低分子量の場合と根本的に異なる点は、溶質分子の大きさが溶媒分子に比べて段ちがいであるという点だけでなく、特に鎖状高分子にあっては、溶液中から固体表面に溶質が移動すると共に、分子形態に著しい変

化が起こる挙動こそ重要な点である。この点を主題として理論および実験が取りあげられるようになって高分子の吸着の研究は新たな段階に発展したといえよう。

本講では、昔ながらの(?)現象論的実験結果のあらましと、吸着高分子の形態を中心とした今日までの成果の一端を紹介しようと思う。

2. 吸 着 測 定

現象論的な研究段階では低分子量物質の吸着と同じような様式で実験が行なわれる。適当な濃度の高分子溶液に板状または粉末状にした固体を浸して振とうしながら固体に吸着した高分子の吸着量を測定する。吸着量の測定は大別して固体に吸着した高分子の方を測定するものと高分子溶液の吸着前後の濃度変化から求めらものとがあり、それらの方法の実例としてつぎのようなものがある。

A 溶液濃度の測定

- 1) 重量法 溶媒を蒸発させる。または高分子を沈殿させて秤量する。
- 2) 濁度法 濃度に敏感であるが条件がむずかしい。
- 3) 浮標平衡法 データの完備している水溶液による。
- 4) 示差屈折法
- 5) IR または UV などのスペクトル法。特別の場合として比色法がある。
- 6) 滴定法 中和またはレドックス反応を利用できる場合
- 7) 粘度法 その他濃度に比例する物理定数の測定。

B 固体表面についての測定

- 1) C^{14} などの放射性トレーサーをあらかじめ高分子に入れておく。
- 2) 固体表面の接触電位の測定。

重量法はもっとも一般的である反面、時間と労力を要し、広い濃度範囲の測定には精度がよくない。少量の試料で短時間に、広い濃度範囲を精度よく測定できることが理想である。比色法や滴定法はその点大変便利である

昭 40. 9. 3 受理

* 東京理科大学理学部
東京都新宿区神楽坂 1-3

けれども利用できる対象は限られている。トレーサー法はごく希薄溶液からの吸着や、吸着開始直後などの進行過程の追跡にはすぐれている。一般に実用上の興味からすれば濃厚溶液からの吸着が、また学問上の興味からすれば極希薄溶液からの吸着実験が望まれるが、前者では溶液の高粘性のため、後者では定量精度の困難がある。一般性のある理想的な方法はないので、対象によつて、適当な方法を選択することになる。

2.1 吸着速度

溶液の濃度が極端に希薄であるとか、かきまぜが行なわれない場合を除いては高分子が表面にアタックする過程が吸着全体の律速段階になる。表面が平滑であれば吸着量が飽和値 A_s に達するのに数分以内で十分である。これに対し多孔性表面では次第におそくなる。たとえば、ポリ・ネオ・ペンチル・サクシネートをクロロホルム溶液で、各種表面に吸着させると、ガラス面では 15 秒程度、シリカ末で 5 分、アルミナでは 15 分より更に長時間かかるという。高分子の分子量が大きくなると吸着は一層おそくなりポリスチレンは普通の活性炭でも数時間、ファーンズ・ブラックであると 20 日以上を経ないと A_s に達しないという。図-1 はブチルゴム-ヘキサン溶

B 33 ブチルゴム, $\bar{M} = 330,000$
 B 8 " , $\bar{M} = 8,800$
 PB 14 ポリイソブチレン, $\bar{M} = 14,000$
 PB 18 " , $\bar{M} = 18,000$

図-1 吸着速度曲線(ヘキサン, カーボンブラック系)

液のカーボンブラックに対する吸着速度曲線を示す¹⁾。分子量が大きいと多孔性表面内部への浸入が困難となり速度がおそくなることを示している。図中のポリイソブチレンのデータは不飽和度による影響を確かめるために同時に測定されたものである。

中西は PVA—TiO₂ 系での吸着速度式が一次式

$$dA/dt = k_1(A_s - A) \quad A \text{ は吸着量} \quad (1)$$

のような簡単な形で表現できないことから、吸着が速い

第1の過程と比較的おそい第2の過程との組み合わせでよくあらわしうることを認めた²⁾。すなわち、

を考えると、

$$A/A_s = 1 - (m_1 + k_1' + k_2)/(m_1 - m_2) \cdot e^{m_1 t} + (m_2 + k_1' + k_2)/(m_1 - m_2) \cdot e^{m_2 t} \quad (2)$$

ここに、

$$m_{1,2} = \frac{1}{2} [-(k_1 + k_1' + k_2) \pm \sqrt{(k_1 + k_1' + k_2)^2 - 4k_1k_2}]$$

であらわした。多孔性の表面では全く異なった速度曲線を示す。

平滑表面での吸着は速いが、Peterson および Kwei は一歩進めて速度定数の形で速度を求めている³⁾。ポリ酢酸ビニルが金属クロム板に吸着する場合、 $k_1 = 191 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ というから、この値の精度をわりびきしても、大よその速さが想像できる。

2.2 固体表面の性質

高分子の固体表面における吸着結合の生成機構は、低重合度物質の場合と違わないから、固体表面の処理による影響は両者においてほとんど同様である。固体表面の微量水分は特に極性高分子の吸着に甚しく影響し、また測定データの再現性を著しく損する。固体の乾燥処理をあまりに高温、高真空度で行なうことも、かえってその吸着能力を著しく損する例は、シリカやガラスの表面にみられる。これらの現象は、ほかの固体界面現象に共通な事柄で経験的にも多く知られており特に高分子の吸着に限られた問題でないからここでは述べない。

多孔質な表面の効果はすでに述べたとおりであるが、微粒子状固体粉末での固体表面積での測定データは、単なる参考試料にしかならない場合が多い。BET 法の測定値、脂肪酸などによる測定値と高分子の吸着に利用される表面積に一般にそれぞれ異なる内容をもつ上、高分子が溶液から固体表面に移動する際に起こる甚しい変形を考えると、固体表面積に基礎をおいた定量的な議論はむりなようである。

表面の性質がすでにきまっている場合に、高分子の種類や重合度を選ぶような方向はむしろ容易であろう。また吸着に際し、高分子のすべてのセグメントが表面に結合するのではないから、固体表面の吸着活性点の密度も低分子量物質の時のように密である必要はないという点では高分子吸着の特異性が固体表面の性質として考えられる。

2.3 溶媒の効果

一般に溶液中の高分子の吸着では、あらかじめ溶媒分子が固体表面に吸着されていて、ついで高分子がこれと置き換えられて吸着するといわれている。この場合は溶媒分子と高分子との吸着のせり合いになる。しかし次のような例もある。ポリイソブチレンは四塩化炭素溶液で炭素にほとんど吸着しないが、これは溶媒分子が固体に固く吸着しているところか、ほとんど吸着していないのである¹⁾。この場合、溶媒をヘキサンにするとよく吸着する。これは溶媒、高分子および固体表面の3者の間のせりあいではない。

高分子の吸着の溶媒効果についても、単なる界面化学的な立場よりその影響を論じている期間が長かったのは残念である。低分子量物質の場合と同一視して、溶媒の極性、誘電率あるいは溶解度パラメーターのような概念によって説明しようとしたところみは、これらの性質の順序と吸着量との相関関係の逆転がしばしばみられて成功しなかった。このような立場からのみ議論するのは、吸着の熱力学的因子としてエネルギー項のみを論ずることになり、高分子溶液に特有の大きなエントロピー変化を考えていないことになる。

高分子溶液の熱力学については、適当な成書にゆずるとして、ここでは定性的な理解のために、最も原始的、初歩的な扱いによって考えてみよう。

高分子溶液の部分モル混合エンタルピーおよびエントロピーは溶媒につきそれぞれ、

$$\Delta H_1 = RT\kappa_1 v_2^2 \quad (\text{van Laar 型}) \quad (3)$$

$$\Delta S_1 = R\phi_1 v_2^2 \quad (\text{Simple モデルによる}) \quad (4)$$

とあらわすとする。ここに v_2 は溶質の体積分率である。 κ_1, ϕ_1 はそれぞれ希釈熱および希釈エントロピーのパラメーターとよばれるものであり、Huggins の相互作用のパラメーター μ とはつぎの関係がある

$$\kappa_1 - \phi_1 = \mu - \frac{1}{2} \lesssim 0 \quad (5)$$

浸透圧や光散乱の熱力学の式にあらわれる第2ビリアル係数を A_2 とすれば、

$$A_2 = d_1/(M_1 d_2^2) \times \left(\frac{1}{2} - \mu \right) \quad (6)$$

である。ここに、 d_1, d_2 はそれぞれ溶媒、溶質の密度、 M_1 は溶媒の分子量である。したがって、エンタルピー項およびエントロピー項を別々に考慮するかわりに、 A_2 または μ の大きさを評価することにより、高分子と溶媒との親和性を測ることができる。

A_2 を測定する代わりに、溶液粘度を比較しても、溶媒効果を比較することができる。鎖状高分子の拡がりのパラメーター、 α は、

$$\alpha^5 - \alpha^3 \propto \bar{M}_2^{1/2} (\phi_1 - K_1) \geq 0 \quad (7)$$

の関係にあり、極限粘度 $[\eta]$ は α の3乗に比例して増加するからである。図-2 はポリメタクリル酸メチルの吸着における溶媒効果をあらわしたもので、各溶媒の飽和吸着量 A_s と極限粘度 $[\eta]$ とは大変美事な相関関係にあることがわかる⁴⁾。ほかの因子との関係にみられるような逆転現象がみられないことがわかる。この方法は実験的には大変簡便であるが、根本的には、 A_2, μ などとの徹底した比較研究が今後に望まれる。

図-2 吸着の溶媒効果 (PMMA~Fe)

溶媒が混合溶媒であったり、さらに一般化して混合高分子系の研究にいたると、本家的高分子化学の方が手薄なためか、吸着の方の研究は、ほとんどみられない。

2.4 脱着

一度固体表面に吸着した高分子を脱着させるには、表面が平滑なときでもかなり困難であり、同種の溶剤で洗浄した位では脱着しないのが普通である。さらに多孔性固体に吸着している場合は同種溶剤で処理して、24時を費してもまだ相当量吸着していた例もある。脱着に同一溶媒では効果なく、貧溶媒系で吸着した高分子の吸着には、より良溶媒を用いる必要がある。ここで貧・良溶媒の選定は前述の規準によってするのがよい。Petersonらは¹⁴⁾を用いた研究で吸着の速度定数 k_1 を求めると同時に脱着の速度定数 k_{-1} も求めてみた。吸着と脱着のCounter Reactionを考えると

$$d\theta/dt = k_1(1-\theta)C - k_{-1}\theta \quad (8)$$

平衡時には、 $d\theta/dt=0$, $\theta=\theta_s$ であるから

$$C/\theta_s = C + k_{-1}/k_1 \quad (9)$$

である。ここに θ は、表面の吸着分率、 θ_s は飽和時の値である。(9)式の妥当性は、平衡濃度を C と C/θ_s の関係をプロットしその直線性から確かめられ、かつその直線と C 軸との切片から k_{-1}/k_1 はおよそ 2×10^{-6} モル/リットルと求められた。その精度には幾分の問題があるとしても、脱着と吸着の速度定数のちがいは著しいものがある。これは平滑な金属板への吸着であることを考えれば、多孔性表面の細孔に拡散した分子の脱着については想像がつくであろう。これらの著しい性質は高分子は多数の吸着セグメントを通じて固体表面に吸着してい

て、脱着には吸着分子の形態を変えつつ、これらのセグメントを残らず脱着させないと高分子全体の脱着が進行しないためと考えられる。温度変化による脱着も低分子量物質の場合ほど有効でないようである。

一方、脱着がきわめておそく、洗浄が可能な点など実験上や、固体表面の工業的処理などに好都合なことが多い。

2.5 高分子の重合度

同一系で高分子の重合度が変わると、吸着量も一般には変化する。多孔性表面に対しては、重合度の増加に伴い吸着量は減少するが、ある重合度から比較的急速に吸着量の変わるのが特徴であろう。この点からすれば、多孔性表面の高分子による処理には適当に低重合体と高重合体を混合して用いるのが有効と考えられる。

平滑表面では一般に飽和吸着量 A_s と分子量 M との関係は、

$$A_s = KM^a \quad (10)$$

なる型であらわされる。 K および a は、ほぼ定数に近い値をとる。 a の値は理論上、1 より小さいが、実測値は表-1 にみられるよう、0~0.5 の間にある^{5), 6)}。一般に貧溶媒では K が大きく、 a は小さくて全体として A_s を大きくし、良溶媒では逆に K が小さく、 a はやや大きくて全体として A_s を小さくしている傾向がある。 a の値と高分子の吸着時の分子形態との関係については後に述べる。

表-1 飽和吸着量と分子量
 $A_s = KM^a$

高分子	固体	溶媒	$K \times 10^3$	a
ポリ・ジメチル・シロキサン ⁵⁾	ガラス	ベンゼン	0.97	0.40
	ガラス	ヘプタン	2.94	0.35
	鉄	ベンゼン	0.34	0.43
	鉄	ヘプタン	4.9	0.23
ポリメタクリル酸 ⁶⁾ メチル	ガラス	ベンゼン	2.00	~0.
	鉄	ベンゼン	0.35	~0.07
	鉄	ジクロルエタン	0.14	0.08
	鉄	クロロホルム	0.10	0.14

2.6 等温吸着式

高分子溶液の吸着平衡のデータは Langmuir の式に比較的よく当てはまることが多くの論文で報告されている。特に $C/A \sim C$ プロットを行なったときの直線性はきわめてよく成立する。この等温式は吸着分子が変形や相互作用をしない事を条件としており、実測がこの式によく適合するのは、みかけの上のものでないかと考えられる。図上では低濃度のプロットが圧縮された形になっ

図-3 PMMA, ガラストルエン系の Langmuir プロット

ているので、 $C/A \sim C$ プロットの代わりに、 $1/A \sim 1/C$ プロットをすれば低濃度部分で直線からのずれが目立ちやすいが、希薄溶液での精度がわるく測定が困難な場合が多く、それ以上の濃度では、ずれは目立たない。(図-3)

Langmuir 型の吸着では、吸着分子 1 ケ当り、1 つの吸着接点がある。高分子の吸着では分子 1 ケ当り、いくつかの接点を通じて吸着している。このような場合の平衡を考えてみよう。

溶液中のポリマー、濃度 C + ν の吸着点

溶媒分子、濃度 C_0 + 1 ケの吸着点

飽和値は、 $N \rightarrow N_s$ および $N_0' \rightarrow N_{0s}'$ とする。固体表面の空席率は $(1 - \theta - \theta_0)$ で、 $\theta = N/N_s$, $\theta_0 = N_0'/N_{0s}'$ である。

$$\text{高分子の吸着速度} = k_1 C (1 - \theta - \theta_0)^\nu$$

$$\text{脱着速度} = k_2 \theta / \nu$$

$$\text{溶媒分子の吸着速度} = k_1^0 C_0 (1 - \theta - \theta_0)$$

$$\text{脱着速度} = k_2^0 \theta_0$$

であらわされるとすれば、平衡では両成分について吸着の速度は等しいから、

$$[\theta / \nu \cdot (1 - \theta)^\nu] = (k_1 / k_2) C [1 - \theta_0 / (1 - \theta)]^\nu \quad (11)$$

および、

$$\theta_0 (1 - \theta) = (k_1^0 / k_2^0) C_0 / (1 + k_1^0 / k_2^0 C_0) = \beta \leq 1 \quad (12)$$

となり、(12) を (11) に入れ

$$[\theta / \nu \cdot (1 - \theta)^\nu] = (1 - \beta)^\nu (k_1 / k_2) C \quad (13)$$

を得る。 $k_1^0 \rightarrow 0$ で (13) 式は

$$[\theta / \nu \cdot (1 - \theta)^\nu] = (k_1 / k_2) C = KC \quad (14)$$

となる。これは Frisch-Simha の式と呼ばれるものである。また (12) 式で、 $k_1 \rightarrow 0$ とすれば Langmuir の式に帰する。この式には同一の高分子内の吸着セグメントについて、吸着順序の制限は入っていない。

Simha, Frisch, Eirich は更に、固体表面での高分子の広がりを固体表面の壁によって反射が行なわれるところの酔歩の計算によって求め、

$$(\theta/1-\theta) \exp(k\theta) = KC^{-\nu} \quad (15)$$

という関係を導いている。

吸着が $\nu=1$ の L 型か、 $\nu>1$ の FS 型あるいは SFE 型かの判定は、等温式か ν にあまり敏感でないこと、 θ の大きい分子間の相互作用の強い状態での理論の適合性についての疑問など、 ν の値の精度についての信頼性は少ない、一方、いずれの場合も L 型の直線プロットの適合性は比較的いつも良いのである。ごく希薄溶液では次第に両者の型の区別は明確になるはずであるが、実際は実験上の難点が生じるために、 ν の正確な評価をなし難い。

$\bar{M}_n$ が約 300,000 のポリスチレン-トルエン-カーボン系では ν は 50 と評価されたが、 $\nu=1$ の L 型直線プロット

分子量 30 万、トルエン-カーボン系
図-4 ポリスチレンの等温吸着

図-5 PEG の等温吸着 ($C_6H_6 \sim Al$, 23°C)

トにも適合する。(図-4) また、ブチルゴム-ヘキサン-カーボン系では、 ν は 1 であるが、高重合度の一部のものについては 2.2~2.6 になるという⁷⁾。

L 型の直線プロットの適合は、みかけのものであるにせよ、他の補助的手段による研究結果によれば、吸着量のかなり広い範囲で高分子の吸着はポリマー分子当りにして単分子的であることの例が数多く認められている。しかし、金属面に対するポリエチレングリコールの吸着のように、BET 式にも適合しない階段的な多層吸着も観測されていて、この場合は、かなり規則正しい多重分子層吸着がなされていると考えられる⁸⁾。(図-5)

2.7 その他

等温吸着式以外の手段で ν の値を評価することも考えられる。たとえば吸着高分子の層の厚さを測定する方法も考えられるが、厚さを直接測定することが困難であること、固体表面の有効な面積を測定することのむずかしさなどの理由からよい成果はあげられていない。

表-2 部分ケン化ポリ酢酸ビニルの吸着

溶媒と固体	-OH モル %	飽和吸着量 A_s
$C_2H_4Cl_2 \sim Fe^{9)}$	0	0.352 mg/g
	13	0.960
	26	1.07
$C_6H_6 \sim TiO_2^{10)}$	~ 0	4.7
	12	11.4
	26	17.8
	79	17.5

部分ケン化したポリ酢酸ビニルの飽和吸着量 A_s は表-2 のように変わる⁹⁾¹⁰⁾。これによって、鉄表面に対しては吸着セグメントの数は全セグメントの約 1/10、チタン白に対しては 1/4~1/5 程度で吸着していることが想像される。こうした方法は、共重合体について数多く検討してみるのが面白いが、エマルション塗料などですでに利用されていることがらである。

3.1 吸着した高分子の分子形態

溶液中の鎖状高分子の広がりは、その重合度を n とするとき、ほぼ $n^{0.5}$ に比例しているが、その大きさは溶媒や温度によって変る。分子鎖の形態は吸着によつて著しく変るため、単分子的な吸着が成立する範囲内では飽和吸着量 A_s と n との関係は、吸着表面が一定の大きさのために影響をうけるはずである。

(a) 高分子のセグメント全部が固体表面に吸着するとき。単量体の吸着と同じになり $A_s \propto n^0$

(b) 高分子の 1 ケ所だけのセグメントで強く吸着

しほかのセグメントは溶液中に伸びているとき。

$$A_s \propto n$$

(c) 溶液中のままの形態を高分子が保って吸着している弱い吸着力のとき。 $A_s \propto n^{-\beta}$

β は高分子の広がり $n^{1/2}$ に比例することのづれに対する小さな補正で、普通 0.1 以下とみてよい。

(d) 高分子のセグメントの密度分布が、からみあいや相互作用のため、固体表面からの距離の関係として指数的に減少するとき。(a), (b) の中間の状態であらわされるが、実測とあわせるためにはセグメント密度を距離および分子量のごく低いパワーの関数とする必要がある。これは高分子の体積排除効果によるのではないかと考えられる。

(e) その他、2つの様式の組み合わせなどで、

$$A_s \propto K_1 + K_2 n^a$$

ただし、 K_1, K_2 および a は定数。

以上のような傾向はモデル的には容易に求めえられる。固体表面が多孔性であれば、このような定式化はできないが、 n の増加で A_s は減少する。実測の関係定数、 $A_s = KM^a$ における K, a については、2.5 に述べた。

しかしながら、高分子物質の吸着であることの特質を明確にするためには、従来の低分子物質の吸着の研究の延長である立場から前進して、より構造論的な研究手段が望まれるのである。吸着体は一般に不均一系で、光学的手段の対象にならぬことの多い悩みがあるが、誘電的測定や赤外線全反射スペクトルなどが上手に利用できないだろうか。

3.2 吸着セグメントの実測 (IR 法)

A. 溶液のみ B. 溶液+シリカ
C. B の Reference に溶液を入れたもの
図-6 PLM-シリカ系の IR スペクトル

Fontana らはポリラウリル・メタクリレート (PLM) の炭化水素溶液について、微粉末シリカへの吸着をしらべ、シリカが赤外線的に透明である部分を使って、興味ある研究を行なった¹¹⁾。

PLM の吸着はそのカルボニル基が、シリカ表面の Si OH 基に対し水素結合を形成することによっておきるが、水素結合のため $\nu_{C=O}$ のバンドは 1737 cm^{-1} から 1714 cm^{-1} へ移る。同時にシリカ面の OH 基による吸収も 3670 cm^{-1} から 3420 cm^{-1} に移動する。C=O および O-H のそれぞれについて 自由基と吸着基による吸収スペクトルの強度を比較すれば、同じ高分子中の吸着セグメントと全セグメントとの比率、 P を求めることができる。(図-6)

彼らは、シリカに単純なモノエステルとジエステルを吸着させて分子吸光係数 ϵ_m を求めてみた。また体積単位の代りに、 g/cm^2 単位に換算した吸光係数 ϵ_w を用いた。ここで、 $\epsilon_w = \log I_0/I \text{ (g/cm}^2\text{)}$

$$\epsilon_m = \epsilon_w \cdot M \times 10^{-3}$$

である。 M は分子量である。 ϵ_m の値は、エステルの種類によらず、カルボニル基に対し、吸着状態でほぼ 451, 結合 OH について 343 であった。これを PLM の場合にそのまま採用し、モノマー当りの ϵ_m から ϵ_w に換算すると、 $\epsilon_w = 1650$, および 97 がそれぞれ求められた。このようにして得られた、吸着セグメントのフラクションの P の値を表-3 にあげた。O-H から求めた P 値の精度は幾分わるい。 P の値は θ の大小にあまりよらないで 0.4 程度である。これは高分子が固体表面で、かなり伸びた分子形態で吸着していることを示す。また、この結果は、別に沈降の実験から評価した高分子層の厚さ、 $\delta \sim 40 \text{ \AA}$ とも、ほぼ対応するという。この研究は ν の測定を全く新しい構造論的方法で行なった点で注目すべ

表-3 PLM の吸着セグメント¹¹⁾

分子量 $M \times 10^{-4}$ (溶媒)	吸着量 mg/g	吸着表面 θ	吸着セグメント $A \text{ mg/cm}^2$		吸着高分子 $B \text{ mg/cm}^2$	P A/B
			C=O より	OH より		
33 (ドデカン)	314	0.95	0.073	0.073	0.210	0.35
	234	0.71	0.107	0.105	0.298	0.36
	120	0.36	0.069	0.068	0.155	0.44
	52	0.16	0.032	0.012	0.082	0.44
33 (デカリン)	272	0.69	0.100	0.115	0.272	0.37
	181	0.64	0.081	0.089	0.176	0.46
119 (ドデカン)	292	0.96	0.105	0.125	0.283	0.37
	216	0.71	0.105	0.116	0.278	0.37
	106	0.33	0.059	0.064	0.111	0.53

きものである。

3.3 吸着の強さと ν

普通、溶液中の鎖状高分子では、主鎖の回りの分子内回転のポテンシャルの山の高さは数 kcal であるから、吸着結合のエネルギーが大きければ分子鎖は容易に回転し変形して表面に吸着する。したがって吸着結合のエネルギーは吸着セグメントの数、 ν と密接に関係すると考えられる。

Higuchi はこの問題を統計論的に取扱い、

$$K = \alpha_0(1 - \theta) \exp(\varepsilon/kT) \quad (16)$$

とおき、吸着分子鎖の両端の分布関数、 $w(K)$ を求めた¹²⁾。ここで、 α_0 はセグメントの吸着を継続する確率、 ε は吸着結合のエネルギー、 k はボルツマン定数である。 α_0 をほぼ1とみなし、 θ があまり大きくなければ、 ε が $2kT$, $3kT$, $5kT$ と大きくなるにつれて、 K はそれぞれ、7, 20, 150 と変わる。前節の PLM の例では、 $\varepsilon > 5kT$ とみなされる。分布関数 w が K と高分子の全セグメント数 τ の関数であるので、

$$P = (1/\tau) \int_1^\tau w(K, \tau) d\tau \quad (17)$$

によって P を求めると1に近い。 P と K との関係は図-7に示した。PLM においては、実測値は $P \approx 0.4$ で、しかも θ によってあまり変らない。これは実際に吸着された高分子では、分子鎖の可撓性が失われて、このような統計的な取扱いができなくなるためであろう。

高分子の全セグメント数を A; 10^2
B; 10^3 C; 10^4 とする

図-7 吸着セグメントと K (16), (17) 式の関係

このように、高分子の吸着では分子鎖の変形に伴うエントロピー変化が大きな影響を及ぼすことが、理論に、十分とり入れられていない恨みがある。

実際、ポリエチレングリコールの多層吸着で、第1段と第2段の吸着で、吸着エンタルピーの符号すら変わる事実がある⁸⁾。(表-4)

表-4 ポリエチレン・グリコールの吸着熱
(ベンゼン・アルミニウム系)⁸⁾

分子量		第1段吸着					第2段吸着		
28×10^3	$A \text{ mg/g}$	10	20	30	40	50	90	100	150
	$\Delta H \text{ kcal}$	6.8	4.3	2.6	1.2	0	-4.9	-1.4	-1.1
6×10^3	$A \text{ mg/g}$	15	25	35	50	70	90		
	$\Delta H \text{ kcal}$	1.8	1.4	0.6	-4.0	-4.3	-3.9		

この測定は吸着量 A の温度変化から、エンタルピーを求めたものであるから、みかけ上の値ではあるが、いずれにせよ、大きなエントロピー変化が予想される。こうした意味からの吸着高分子の形態変化を構造論的に、もう少し、具体的に知っておくことの必要が一層望まれるのである。

以上主として高分子の吸着の研究における実験上の事項について述べた。吸着平衡の統計熱力学的については、一部で紹介したように十分な成果をあげるに到っていないので割愛した。興味をお持ちの方は文献(14)をご覧ください。

終りに、今回のゼミナールに際して、いろいろお世話を下さった、協会の方、東京理科大学の目黒、北原両教授に深謝致します。

参考文献

- 1) J. S. Binford, A. M. Gessler; J. Phys. Chem., 63, 1376 (1959).
- 2) 中西; 色材協会誌; 36, 126 (1963).
- 3) C. Peterson, T. K. Kwei; J. Phys. Chem., 65, 1330 (1961).
- 4) S. Ellerstein; Dissertation Ph. D.; Polytechnic Inst. Brooklyn, 1961.
- 5) R. Perkel, R. Ullmann; J. Polym. Sci., 54, 127 (1961).
- 6) S. Ellerstein, R. Ullmann; ibid., 55, 123 (1961).
- 7) H. L. Frich, M. Y. Hellman, J. L. Lundberg; ibid., 38, 441 (1959).
- 8) Von Killmann, G. Schneider; Makromol. Chem., 57, 212 (1962).
- 9) Koral, Ullman, Eirich; J. Phys. Chem., 62, 541 (1958).
- 10) 高橋, 今村; 未発表
- 11) B. J. Fontana, J. R. Thomas; J. Phys. Chem., 65, 480 (1961).
- 12) W. I. Higuchi; ibid., 487
総説としては
- 13) R. R. Stromberg, G. M. Kline; Modern Plastics, P. 122, 241 (1961).
- 14) F. Patat, E. Killmann, C. Schliebener; Fortschr. Hochpolym. Forsch, 3, 332 (1964).
がある。特に後者は理論の解説に詳しい。