Adsorption Phenomena of Polyethyleneimine onot α -Cellulose in Binary Solvent System. (Part II)

Katsuo AKAGANE* and Graham ALLAN**
Kansai Paint Co.

Abstract

Adsorption phenomena of polyethyleneimine onto cellulose in water-organic solvent system was investigated. As a result, minimum adsorption was observed in case of 1:1 volume ratio of binary system, while maximum adsorption was in water or organic solvent alone.

It has been demonstrated in the series of this study that both in ethyl alcohol and methyl alcohol the higher retention was observed in comparison with aqueous system but the lowest in the binary system.

The adsorption step was decisive to the PEI retention, but the wash condition did not show much influence on the PEI retention. From the result of swelling value of cellulose, it was recognized that the retention of polymer did not have direct correlation to swelling. The measurement of viscosity, however, showed the strong correlation to the retention. Therefore, from these results, it was pointed out that the adsorption phenomena of polyelectrolyte to porous material like cellulosic fiber in water-organic solvent system also could be well interpreted by using so called "Jack in the box effect". (1,2)

* 5-27 Chome, Fushimi-cho, Higashi-ku, Osaka, Japan.

** College of Forest Resources and Department of Chemical Engineering, University of Washington, Seattle, Washington 98105.

二成分溶媒系におけるポリエチレンイミン のセルロースに対する収着現象（その II）

赤 金 華 津 男*・Graham ALLAN**

要 旨

ポリエチレンイミンの水-有機溶媒混合系における α -セルロースに対する収着について検討した。その結果、水-有機溶媒の容積混合比が同等の場合に最小の収着量を示し、一方、水または有機溶媒単独の場合には高い収着量を示した。検討した有機溶媒の範囲内で、アルコール系中では、ともに水溶媒中よりも高い収着量を示し、混合系では最小収着量を示した。アセトン、テトラヒドロフラン中では収着量はいずれも水溶媒中におけるよりも少ない値であったが、混合系においてはエチルアルコールにみられたような極端な収着量の低下は認められなかった。次に、洗浄時における二成分系溶媒の収着に及ぼす影響を調べた結果、収着量は収着時の溶媒組成により支配され、洗浄時の溶媒組成はほとんど影響を及ぼさないことが認められた。セルロースの膨潤率の検討の結果、この収着現象と直接的な関係は得られなかった。一方、粘度測定の結果、この収着現象と強く関係していることがわかった。これらから水-有機溶媒混合系における収着現象もビックリ箱効果^{1,2)}を用いて説明できることが判明した。

1. 緒 言

二成分系有機溶媒中におけるメチルメタアクリレートおよびポリエチレングリコールのセルロースに対する収着の研究は Robertson ら^{3,4)}により報告されている。しかし、その多くの研究は有機溶媒どうしの混合系であり、ポリエチレンイミンのような高分子電解質の水-有機溶媒混合系におけるセルロース繊維に対する収着現象の研究はまだ例をみない。

本研究は高分子電解質の水-有機溶媒混合系におけるセルロースに対する収着現象を検討するため高分子電解質としてポリエチレンイミン（以下 PEI と省略する）を使用し、エチルアルコール・メチルアルコール・アセトンおよびテトラヒドロフランの有機溶媒と水混合系における収着量を窒素分析により決定した。また、水-有機溶媒混合系における混合比の収着量、膨潤率および固有粘度に及ぼす影響について検討した。

2. 実 験

2.1 収 着 量

セルロース試料として ITT-Rayoner 社提供の精製クラフトパルプを使用した。試料 5g をあらかじめ容積混合比でつくられた混合溶液 250 ml に浸セキし、機械的かきまぜ (100rpm) のもとに PEI (分子量 1,200, Dow Chemical 社提供第一級アミン 25%, 第二級アミン 50%, 第三級アミン 25%) を試料あたり 0.145g (約 1%窒素含有量/グラムセルロース試料) を加えた。温度 20°C のもとにおいて 2 時間浸セキ（実際には約 50 分で平衡に達した。）を行ない、ろ過後収着に用いたのと同様の混合溶液 700 ml により洗浄を行なった。一夜 105°C にて乾燥し、キールダール法により窒素分析を行なった。

2.2 膨 潤 率

前述のパルプより作られた紙を $1 \times 4 \text{ cm}^2$ に切断し、重量範囲が 0.2850 ± 0.0050 以内のものを選びだして、各種混合溶剤 25 ml に浸セキし、その重量増加量を測定した。平衡に達するのに 2 週間要した。実験は 3 回繰り返しその平均値より膨潤率を算出した。

昭和 46.3.22 受理

* 関西ペイント株式会社

大阪市東区伏見町 5-27

** Univ. of Washington, Seattle Washington 98105

図-1 PEI の収着量と収着時間との関係
(pH 9.7 における収着, 洗浄は水 700 ml)

図-2 二成分系における高分子収着量と水分との関係

2.3 比 粘 度

オストワルド粘度計を用い, 温度 30°C の恒温槽中にて PEI の各種混合溶液の粘度を測定した。

3. 結 果 と 考 察

3.1 水-有機溶媒混合系における収着

図-2 の結果より, 溶媒比が同等の場合に, アルコール系溶媒において最小の収着量を示した。テトラヒドロフラン (以後 THF と略す) およびアセトンではそれほどはっきりした最小値を示さず, アセトンの際, 最小値はアセトン側に移行した。

有機溶媒中における PEI の収着量ではエチルアルコール, メチルアルコールとも水溶媒に比べて高い値を示した。他方, アセトンおよび THF 中では水溶媒中におけるよりも低い収着量を示した。

以上のように, 水-アルコール系混合溶媒中では最小収着量を示すことが認められた。それでは, 一方の溶媒中にて収着させ, 次に他方の溶媒を用いて洗浄するならば同様に最小収着量を示すかどうか興味あるので, この

表-1 PEI 収着に対する洗浄溶剤の効果

収着に使用した溶剤	洗 浄 溶 剤	PEI 収着量 (窒素%/g 繊維)
水	水	0.200
水	メタノール	0.205
メタノール	メタノール	0.210
メタノール	水	0.194
メタノール-水	水	0.024
メタノール-水	メタノール	0.028
メタノール-水	メタノール-水	0.025

点につき検討した。その結果, 表-1 から, 水またはメチルアルコール溶剤中で収着し, 次に水またはメチルアルコールで洗浄した場合の収着量と, 水-メチルアルコール混合溶剤中で収着し, 水, メチルアルコールまたはその混合溶剤で洗浄した場合の収着量を比較すると単独溶剤中で収着した方が混合系より約 8 倍高い収着量を示した。一方洗浄時の溶剤の違いによる収着量の差はそれに比べるとわずかであった。

3.2 膨潤率の影響

この収着現象を解明する手段としては, まず繊維の膨潤がどの程度吸着に影響を及ぼすかを調べ, 次に粘度の変化より高分子の広がり状態を検討した。なお膨潤率は次の式に従って算出した。

$$Q = \frac{1}{\phi_2}$$

ここに Q は膨潤比で, 試料および溶媒の密度を ζ_1, ζ_2 , 膨潤前後の重量を W, W' , 各溶媒の体積を V_1, V_2 , その混液における試料と溶媒の体積分率を ϕ_1, ϕ_2 とするならば,

図-3 二成分系における膨潤値と含水量との関係

図-4 二成分系における膨潤値と含水量との関係
(PEI 添加後)

図-5 膨潤と収着時間との関係

$$\frac{\zeta_1 \phi_1}{\zeta_2 \phi_2} = \left(\frac{1 - \phi_2}{\phi_2} \right) \left(\frac{\zeta_1}{\zeta_2} \right) = \frac{W' - W}{W}$$

$$Q = 1 + \frac{\zeta_2}{\zeta_1} \left(\frac{W'}{W} - 1 \right)$$

その結果、まず膨潤率の測定値は図-3, 4 にみられるように図-2 の収着現象をうまく説明できないが、しかしながらこの図より PEI の存在は繊維の膨潤を少し増加させることが認められた。また混合系において有機溶媒比率の増加は膨潤率を低下させることが認められた。このことは水がもっともよくセルロースと相互作用をするためと推定される。

Robertson ら^{3), 4)} は各種有機溶媒系における高分子のセルロースに対する収着を繊維の膨潤にも関係を持たせているが、使用した高分子は PEI のような高分子電解質ではなかった。高分子電解質の場合には実験結果より直接的な関係はないものと考えられる。

3.3 高分子鎖の広がりの影響

次に固有粘度の測定結果は、図-6 から明らかなよう

図-6 固有粘度と有機溶媒(%) (水との二成分系)との関係

に、水または有機溶媒自体の場合に低い値を示しているが、一方、混合溶液中では高い値を示すことが認められた。すなわち、混合溶液中ではポリマー分子鎖が十分に広がっており、繊維中の細孔^{1), 5)}中に浸透しにくいと考えられる。すなわち、糸まり状の高分子鎖が細孔よりも小さい場合には細孔中に収着されるが、大きい場合には細孔内に入り込めないで収着されないと考えられる。

特に PEI は直鎖状ポリマーでなく、むしろ三次元的橋カケをした構造を持っているためにいっそう繊維の細

1. セルロースへの高分子の収着(ストーン模型)

2. びっくり箱効果

図-7 ストーンの模型とわれわれのびっくり箱効果

図-8 セルロースへのPEIの収着に及ぼす洗浄
および収着 pH の影響

孔の大きさが収着量に影響を及ぼすものと考えられ
る。

ポリマー中 { 第一級アミン: 25%
第二級アミン: 50%
第三級アミン: 25%

3.4 PEI 水溶液の収着時における pH の影響

実験条件は前述同様であるが、収着されたセルロースの洗浄時の洗浄水の pH の影響も考慮して検討した。実験結果は図-8 に示されているように、洗浄時の pH を一定 (pH 7) にして収着時の pH を変えた場合、pH が 3~7 までは低い収着量を示し、10 ぐらいで最大値を示し、それ以上アルカリ側では急に低下することが認められた。すなわち、PEI の pK 値は 11 ぐらいで pH 3~7 の範囲では分子が大きく広がっているため細孔に入りにくいこと、ならびに繊維中に存在するごくわずかのカルボン酸基 (pK 4~5) との塩生成^{1),6)}も収着量に影響すると考えると、最大値の存在ならびにそれ以上のアルカリ側では再び低下することも一応納得できる。それとは逆に収着時の pH を一定 (pH 9.7) にして洗浄時の pH を変えたときの収着量は、酸性側では比較的高く、pH

図-9 ベンゼンを含む二成分系における PEI 収着
とメチルアルコール含有量 (%) との関係

図-10 二成分系における二重層の仮説

10 以上では急激に低下することが認められた。この結果も前述同様に説明できるものと考えられる。

4. 全 般 的 考 察

以上の研究結果から、高分子電解質の水-有機溶媒混合系における収着現象においては高分子鎖の広がり状態が収着に大きく寄与していることが判明した。もちろんベンゼンのような PEI に対して溶解性の小さい溶媒の場合には、高分子は定性的に知られているように、その系より逃避しようとして固体表面に行くため非常に高い収着量を示した (図-9 参照)。しかし、これは水-有機溶媒混合系における収着とは異なるものと考えられる。Robertson ら⁷⁾はこの立場からポリビニールアセテートのセルロースに対する収着を論じている。しかし、PEI の収着現象は前報^{1),2)}において述べられたビックリ箱効果により説明できるであろう。すなわち、高分子電解質の大きさは周囲の pH により変化し、収着体の細孔より小さいときにはより多く浸透し、逆の場合には高分子鎖は細孔内に入り込めないため少ない収着量を示すと考えられる。

高分子電解質の水-有機溶媒混合系では、固有粘度の上昇が認められたが、これは水と有機溶媒の相互作用が高分子電解質の分子の広がり大きく寄与していることを示している (図-6 参照)。Molyneux らの考えにより一応図-10 のような状態により粘度上昇を伴うと推定される⁹⁾。また井本ら⁸⁾は高分子溶液の固有粘度 $[\eta]$ と固体に対する平衡吸着量 (A_s) との間に次のような関係を得ている。

$$A_s = K/[\eta]^{2/3}$$

K : 定数

$[\eta]^{2/3}$: 高分子の広がりに関するパラメーター

このことから高分子の固体面に対する吸着量は高分子鎖の広がりが大きければ減少し、小さければ増大することがわかる。

付記 本実験に助言をいただいた元関西ペイント中央研究所長重名潔博士に深く感謝する。

文 献

- 1) Allan, G., Akagane, K., Neogi, A., and Reif, W., Proc. Tappi Paper Physics Seminar, (May 1969)

- 2) Allan, G., Akagane, K., Neogi, A., Reif, W., and Mattila, T., *Nature*, 225, 175 (1970)
- 3) Alince, B., Kuniak, L., and Robertson, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 1577 (1970)
- 4) Chan, F. S., Minhas, P. S., and Robertson, A., *J. Colloid Interface Sci.*, 33, 586 (1970)
- 5) Stone, J., and Scallan, A., *Cell. Chem. Tech.*, 2, 343 (1968)
- 6) Trout, P., *Tappi*, 34, 539 (1951)
- 7) Chan, F. S., and Robertson, A. A., *J. Colloid Interface Sci.*, 33, 598 (1970)
- 8) Hara, K., and Imoto, T., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 237, 297 (1970)
- 9) Molyneux, P., and Frank, H. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3169 (1961)

色 材 協 会 誌 Vol. 44 No. 12 (予告)

報 文

- 塗膜の顕微鏡的研究 (第1報)大日本塗料(株) 道 野 鶴 松 他
塗色の演色評価に関する研究.....関西ペイント(株) 品 田 登 他

テーマ資料

- スチレン系の含水合成木材の現状または海外事情.....湘南積水工業(株) 大 島 幹 義
ポリエステル系の含水合成木材.....日本化薬(株) 箕 輪 輯 二

一 般 資 料

- 塗料関係のDIN.....日本油脂(株) 太 田 恵 三

文 献.....