

収着等温線

Sorption Isotherms

沼田 みゆき・仲西 正

Miyuki NUMATA・Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

気体と固体から成る系を考える。両者の界面で気体濃度が気相中よりも高くなる現象を吸着 (adsorption) といい、吸着した気体分子が固体表面層を通り、内部へ入り込んでいく現象を吸収 (absorption) という。収着 (sorption) とは、吸着と吸収が同時に起こるか、またはこの2現象を区別できない場合を現わす。また、液体と固体から成る系でも吸着、吸収、収着という語を用いる。収着特性を調べることは、気体や溶液中の溶質の高分子との相互作用や、高分子膜、フィルムの透過機構を理解するために重要である。生活材料物性研究室では、ポリビニルアルコール (PVA) 膜の特性を調べるために収着測定を行ってきた。本報告では、収着測定法および収着等温線について説明する。

2. 測定法^{1,2,3,4)}

a. 気体/高分子系

1) 重量法

低圧の気体にさらして収着平衡に達した高分子試料の重量を測定し、収着量を得る方法である。多くの高分子に対する気体の収着量は非常に小さいので、測定にはできるだけ多くの試料を使用した方がよいが、これは逆に測定装置の感度を下げることになる。

2) 容量法

定容積の系内で収着前後の気体の圧力を測定し、収着量を得る方法である。最近 30atm までの高圧下での気体の収着測定が行われるようになった。2g 程度のフィルム試料から気体の収着量が 2桁の精度で測定できる。

3) その他の測定法

繊維の吸湿性測定に古くから用いられているデシケータ法などがある。

b. 溶液/高分子系

無機塩、有機塩、中性有機物質の主として水溶液からの高分子による収着は、溶質の高分子中における状態に関する知識を与えるものとして、透過の測定と合わせて行われることが多い。収着量の測定は、定量既知濃度の溶液に繊維やフィルム、膜状の高分子を浸し、数時間から数日後に取り出した溶液を分析する (残浴法) かまたは、高分子中の溶質濃度を分析する (直接法) ことによって行われる。

1) 残浴法

溶液濃度の決定は伝導率、吸収スペクトル、屈折率などの測定により行う。収着平衡後の濃度が初期濃度の 10% を超えるように試料/溶液比を定めるが、濃度の精度は 3桁程度なので、測定された収着量は 2桁程度の精度しかなく、誤差の要因を注意深く取り除かないとまったく不正確な結果を得ることになる。誤差の要因は①溶媒の蒸発、②大気、容器、高分子試料からの不純物の混入、③高分子の分解などがあげられる。これらは、溶液の密封や炭酸ガスの溶解防止、容器の蒸気洗浄—不純物の溶出防止や試料高分子の前処理などの適当な方法で防ぐ。

2) 直接法

溶質を収着した高分子試料の一定量を溶解し分析するか、または試料から溶質を抽出し、分析する。最大の誤差の要因は、試料表面に

付着した溶液である。これにより、誤差が40%にも及ぶことがある。含水率の高い試料についてはとくに注意を要するが、通常は一定時間、一定荷重の下で試料を濾紙ではさんで付着した溶液を取り除く。

3. 収着等温線(sorption isotherm)¹⁾

収着等温線とは、一定温度下での収着量と外部における活量との関係を示したものである。一般的には活量の代わりに圧力や濃度を使用する。気体、溶質の収着等温線は、理想型と非理想型に分類して考察される。Fig.1に示すように、熱力学的理想系である場合には収着等温線は直線(1)となり、タイプAのヘンリーの法則と呼ぶ。非理想系である場合には、(2)または(3)の等温線のように凹または凸の曲線となる。収着等温線の形は系に関わらず数種類の代表的な例で表すことができる。収着等温線A~HをFig.2^{2,5)}に示す。ここで、高分子試料中の濃度を \bar{C} 、高分子試料と平衡な溶液の溶質濃度を C_s (気体の場合は平衡圧力P)とする。

A) フローリー・ハギンズ型

ゴム状高分子と溶媒や気体のような低分子との混合を表す。

B) 分配型 (Henry の式)

$$\bar{C} = KC_s \quad (K: \text{分配係数})$$

高分子中に気体や溶質の溶解が起こる場合にこの式が成立する。どのような等温線でも低圧部または収着量が少ないところでは直線に近いのでこの式が近似的に成立する。

C) Langmuir 型

$$\bar{C} = \frac{KSC_s}{1 + KC_s} \quad (K: \text{係数})$$

収着点数の決まった固体表面への単分子

層吸着を表す。高分子中の特定部位(吸着座席、濃度S)に気体や溶質が強く結合する席があり、これを吸着サイト(adsorption site)と呼ぶ。このサイトは、必ずしも表面全体に一様に存在するとは限らず、表面の一部分に不均一にしか存在しないこともある。

D) 二元収着型

二元と言う意味は、タイプAの「Henry型」とタイプBの「Langmuir型」の二つのモードの和として表されることから名付けられた。低濃度および高濃度領域は直線であり、その中間はCs軸に凹な非線形の収着等温線を予測する。炭酸ガスのように極性のある気体で見られる^{6,7)}。

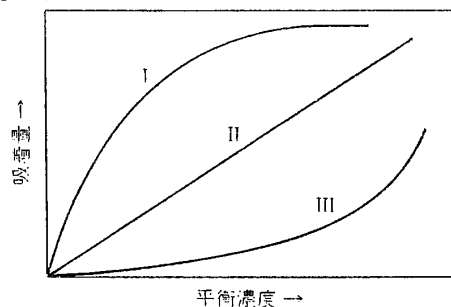


Fig.1 Type of sorption isotherm for the range of low pressure.

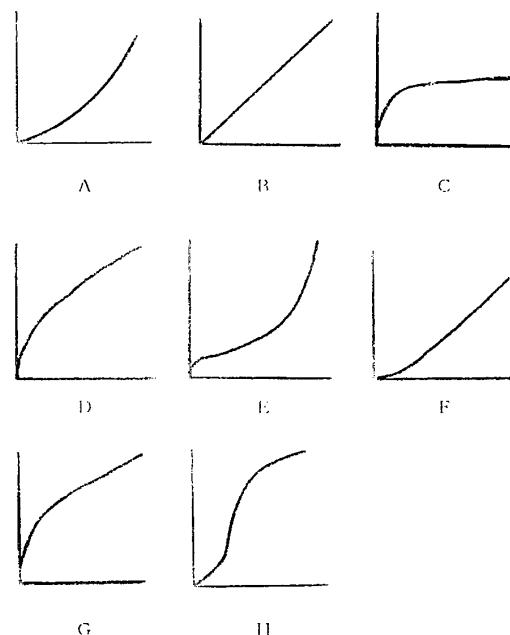


Fig.2 Typical sorption isotherms.

E) Freundlich 型

$$\bar{C} = KC_s^{1/n} \quad (n : \text{定数})$$

定数 n は収着相互作用の強さ、また定数 K は収着相互作用と収着量にそれぞれ関係する。この型は限られた濃度範囲で Langmuir 型等温線を表すこともある。

F) BET 型

Langmuir の単分子層吸着理論を多分子層吸着へ拡張したものである。等温線が凸に曲がったところで第1層目が完成し、第2層目以上が形成され、飽和状態では層数は無限大となる。表面には分子が吸着するサイトがあり、右図のようにそれらのサイトに分子が多層に吸着するモデルが使われている。高分子固体の場合には、細孔への毛管凝縮や高分子の溶解が起こる場合にも、類似した型の収着等温線が得られる。

G) Donnan 型

電解質と荷電膜の系で見られるもので、低い溶質濃度で凹んでいるのが特徴である。

H) 段階型

収着に伴い、構造の変化があるときに観察される。

収着等温線にはこれらのほかにも、低濃度から高濃度まで下に凸の曲線やS字状曲線などいろいろなものが見出されている。曲線に対応して考えうる収着機構はきわめて単純なタイプA、タイプBなどの場合を除いて一通りではないことが普通なので、別種の測定と合わせて実測の収着等温線を再現する式を選択しなければならない。次項で収着特性に関する研究について紹介する。

4. 収着に関する研究

最近では、水をベースとした混合物の分離

が化学的汚染、生物的汚染、水質汚染において興味をもたれている。ここでは高分子膜における水—アルコール系の収着特性に関する研究を紹介する。

Burshe ら⁸⁾はマレイン酸とクエン酸で架橋した PVA 膜に対する水溶性アルコールの収着等温線と収着選択性について、透過測定と合わせて報告している。収着量の測定は直接法で行っている。架橋した PVA 膜の収着等温線を水溶性のアルコール系つまり水+メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、イソブタノールについて得た。水—エタノールと水—メタノール系の 30°C での収着等温線を Fig.3 に示す。横軸は供給溶液中の水の重量である。これは BET 式に従っているとしている。一方で、プロパノールとブタノール系では BET 式に従っていない。次に、さまざまなアルコールと水の系における水に対する収着選択性の値を Fig.4 に示した。収着選択性 α_s は以下の式で定義する。

$$\alpha_s = \frac{\text{wt\% of water in the membrane phase} / \text{wt\% of water in the feed}}{\text{wt\% of alcohol in the membrane phase} / \text{wt\% of alcohol in the feed}}$$

Fig.4 から水の収着選択性は以下の順になる。メタノール < エタノール < プロパノール < ブタノールである。また、PVA での溶液の収着はその極性と分子量の大きさに依存している。アルコールの場合には、炭素数が増加するにつれて極性は減少する。それゆえ、収着の程度は炭素数が増加するとともに減少している。

Cen ら⁹⁾はポリエーテルブロックアミド (polyether block amide, PEBA) 膜に対する、21 の溶媒 (水、アルコール、アルカン、芳香族など) の収着特性について報告している。収着量の測定は重量法で行っている。すべての溶媒で収着量は 30—80°C の範囲では

温度に依存しないことを示した。また、水とメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノールについて、60°Cで収着測定を行い、その結果はフローリー・ハギンズの理論予測と定性的にのみ一致したとしている。フローリー・ハギンズの理論予測とともに収着等温線を Fig.5 に示す。横軸は蒸気の活量であり、純粋な溶媒の蒸気圧力 P_{i0} に対する膜中での蒸気圧力 P_i の比で算出する。それぞれのアルコールについて、水の収着選択性の順は Burshe らの結果と同じであった。

5. まとめ

本解説では、収着挙動の測定や解析および、高分子膜における水-アルコール系の収着特性に関する研究について述べた。収着特性に関する研究^{10,11,12}はPVAやポリペプチドなどの極性基を持つ高分子や高分子膜の水収着挙動など、他にも数多く行われており、収着測定は高分子の特性を調べるための重要な手段であるといえる。生活材料物性研究室では、部分鹼化型PVA膜の特性を調べるために、塩透過測定とともに塩収着測定を行い、透過機構を明らかにしていきたいと考えている。

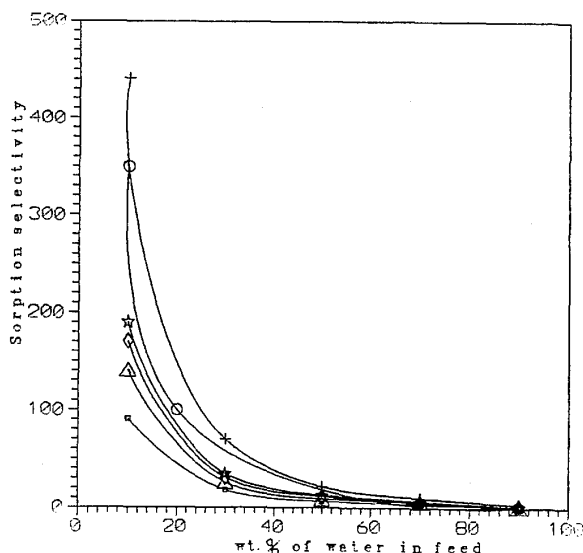


Fig.3 Sorption isotherm for water-methanol (---) and water-ethanol (-) systems: PVA cross-linked with maleic acid (○), loading of maleic acid = 10%; PVA cross-linked with maleic acid (△), loading of maleic acid = 5%; PVA cross-linked with citric acid (★), loading of maleic acid = 5%; PVA cross-linked with citric acid (□), loading of maleic acid = 10%.

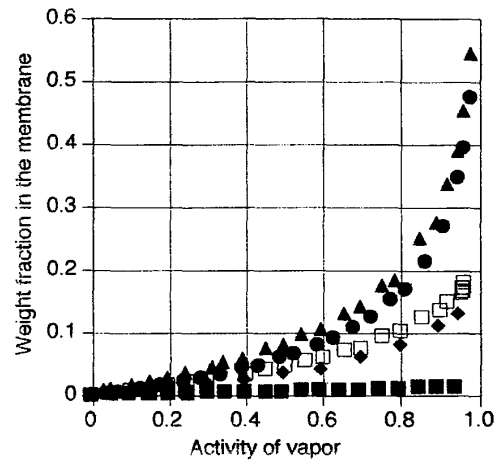


Fig.4 Variation of sorption selectivity with wt% water in the feed for various aqueous alcohol systems: PVA cross-linked with citric acid; loading of citric acid = 10%; water-methanol (□); water-ethanol (△); water-*iso*-butanol (+); water-*n*-propanol (◇); water-*iso*-propanol (☆); water-*n*-butanol (○).

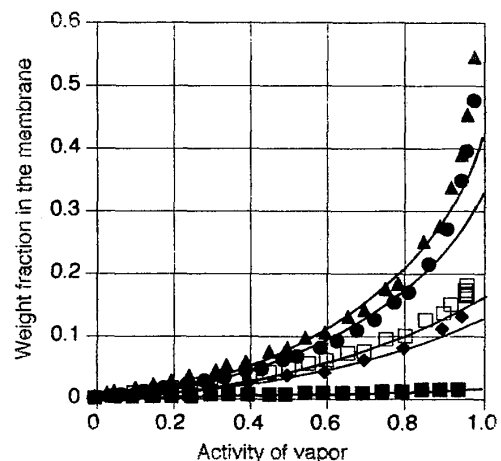


Fig.5 Comparison of experimental sorption data for water (■), methanol (◆), ethanol (□), *n*-propanol (●), *n*-butanol (▲), with calculated results using the Flory-Huggins theory (-).

【文献】

1. 高分子学会編, 高分子と水, 共立出版社, 1995.
2. 繊維学会編, 繊維・高分子測定法の技術, 朝倉書店, 1985.
3. 高分子学会編, 高分子と水分, 幸書房, 1972.
4. 高分子学会編, 高分子実験学, 共立出版社, 1984.
5. 繊維学会編, 繊維便覧, 丸善株式会社, 1994.
6. W.R.Vieth, J.M.Howell, J.H.Hsieh, *J.Membr.Sci.*, 1, 177 (1976).
7. T.E.Whyte, Jr., C.M.Yon, E.H.Wagener (ed.), "Industrial Gas Separation", ACS Symp.Ser., 223 (1983).
8. M.C.Burshe, S.B.Sawant, J.B.Joshi, V.G.Pangarkar, *Sep.Purif.Technol.*, 12, 145 (1997).
9. Y.Cen, C.Staudt-Bickel, R.N.Lichtenthaler, *J.Membr.Sci.*, 206, 341 (2002).
10. A.Takizawa, *J.Phy.Chem.*, 71, 1611 (1967).
11. H.Gocho, H.Shimizu, A.Tanioka, T.-J.Chou, T.Nakajima, *Carbohydrate polym.*, 41, 87 (2000).
12. R.M.Hodge, G.H.Edward, G.P.Simon, *Polymer*, 37, 1371 (1996).