

示差熱分析によるイオン交換樹脂の熱的挙動の研究

Thermal Behavior of Ion Exchange Resin studied by Differential Thermal Analysis.

山 辺 武 郎・鈴 木 喬・高 井 信 治

Takeo YAMABE, Takashi SUZUKI and Nobuharu TAKAI

1. はしがき

高分子物質の示差熱曲線は、その物質特有のパターンが得られそれにより物質の同定、分析などが行なえることはよく知られている。一般に有機高分子物質は無機物質と比較して低温で熱分解し吸熱ピークが得られ、また酸化反応は発熱ピークが得られこれを利用した数多くの研究が知られている。

このような事からを利用してイオン交換樹脂の熱的挙動を明らかにすることは工業的にきわめて重要な事からと思われる。加熱によるイオン交換樹脂の劣化の研究によれば、H形の陽イオン交換樹脂では100°Cまた塩形では120°C位まで安定であり186°Cで2時間加熱すると交換容量が約15~40%位低下することが知られているがその詳細についてはあまり明らかでなく加熱過程の変化はあまり知られていない。そこで示差熱分析により種々のイオン交換樹脂についてイオン形を変えて熱的挙動を見た。

2. 実 験

実験に使用したイオン交換樹脂はゲル型のイオン交換樹脂としてダイヤイオンSK-1またMR型イオン交換樹脂としてAmberlite IR-200、弱酸性陽イオン交換樹脂としてAmberlite IRC-50を常法によりコンディショニングを行ないおのおのH形、Na形に調整したのち風乾して試料とした。

測定に使用した示差熱分析は理学電機製AM-3001型でありこれはSykes型の示差熱分析機で示差熱、重量変化、温度変化が同時に測定できるように設計されている。また試料の加熱にともなって分解したガスが下の天秤に直接作用しないように石英管で上部に通気口を設けた。試料セルはイオン交換樹脂が加熱により炭化され白金は使用できないので新たに石英セルを試作しこれを使用した。標準物質としてはアルミナを使用して試料と同様石英セルに入れ両者をベリリヤのホルダーに入れて白金—白金ロゼウムの熱電対をセルにセットして実験を行なった。また測定にあたって加熱は5°C/分で上昇させた。

3. 実験結果およびその考察

図1はダイヤイオンSK-1のNa形およびH形、図2はMR型のAmberlite IR-200のNa形とH形、図3はAmberlite IRC-50の示差熱曲線を、また図4には比較のために交換基を含まないスチレン—ジビニルベンゼン

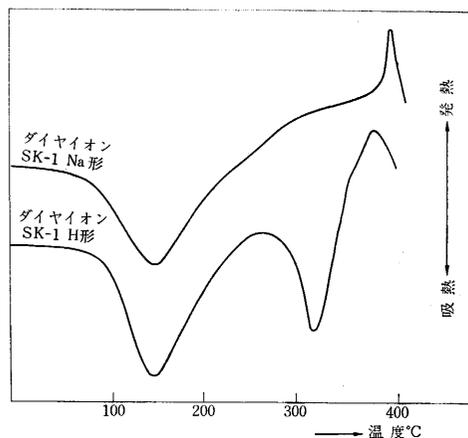


図 1

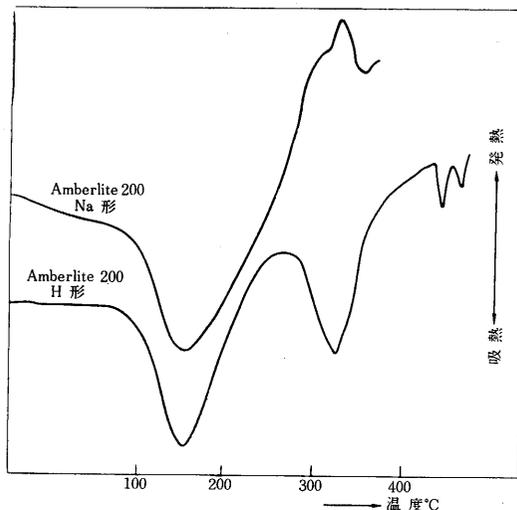


図 2

共重合体として1% DVB-スチレン共重合体およびMR型の共重合体としてAmberlite XAD-2の示差熱曲線を示す。

図1~図3についておのおのNa形では100°Cから200°Cの間に大きな吸熱カーブが得られH形の場合にはさらに高温のところにもう一つの吸熱カーブが得られた。そしてこの第2番目の吸熱曲線は交換基にカルボン酸をもつAmberlite IRC-50では約210°C付近また交換基にスルホン酸基をもつAmberlite IR-200およびダイヤイオンSK-1では310°C付近で起こった。ただしこの

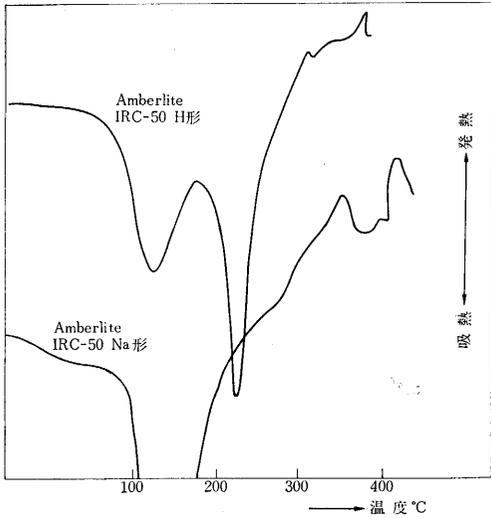


図 3

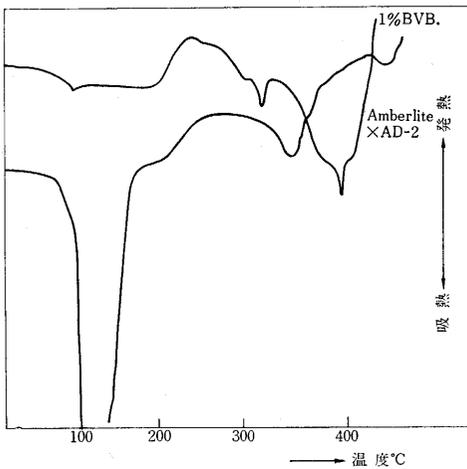


図 4

実験では MR 型イオン交換樹脂とゲル型イオン交換樹脂の間での差は見いだせられなかった。これに対し最初のカーブはイオン交換樹脂に含まれている水の脱水を示し、次に起こるカーブは交換基の脱離を示すものと考え、次のような実験を行なった。ダイヤイオン SK-1 H 形について示差熱分析の吸熱ピークのおおのこの温度の所で 30 分づつ加熱し表 1 のような結果を得た。したがって H 形陽イオン交換樹脂では 140°C 付近のカーブで脱水が起こり 320°C 付近のカーブで交換基の脱離の起こること

表 1

試 料	加熱温度	時 間	交換容量
ダイヤイオン SK-1 H 形	—	—	3.2 meq/g
”	140°C	30 分	3.2 meq/g
”	320°C	30 分	0.1 meq/g

が明らかである。

次に脱水現象はイオン交換樹脂の交換基の種類により多少異なるが交換された対立イオンにはあまり影響がないものと思われる。塩形のイオン交換樹脂の交換基の脱離はもう少し高温の所で行なわれるため交換基の脱離以前にイオン交換樹脂基体の分解の発熱が始まりこの示差熱曲線からは両者の区別を見分けることはむずかしい。

図 4 では MR 型の Amberlite XAD-2 を水洗後イオン交換樹脂の場合と同様の方法で風乾して脱水温度を求めた。その結果 100°C の所で脱水による吸熱カーブが得られた。また 1% DVB-スチレン共重合体も水洗後同様の処理を行なって示差熱曲線を求めたが、脱水による吸熱曲線は得られなかった。したがって MR 型の樹脂に含まれる水はその基体の構造に基因するものと思われる。そしてこれらの試脱水の容易さは

Amberlite XAD-2 > Amberlite IRC-50

> Amberlite IR-200, ダイヤイオン SK-1

の順でゲル型, MR 型の間での差はみとめられなかった。

図 5 に NH₄ 形のダイヤイオン SK-1 の示差熱曲線を示す。

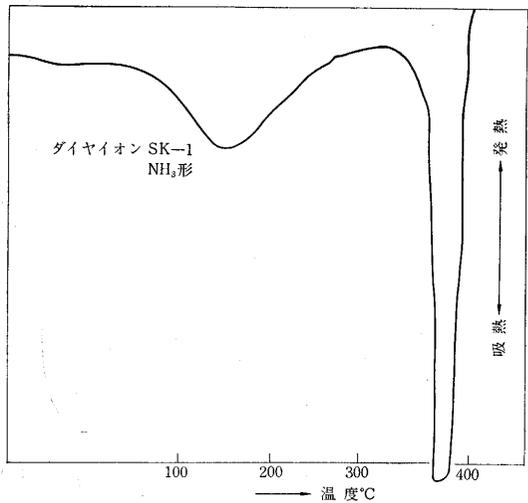


図 5

これは Na 形の場合と異なって脱水カーブの後にさらに吸熱カーブが見られた。そしてこのカーブの位置は H 形イオン交換樹脂の交換基の脱離温度のほぼ近くに得られるので、脱水と同時に脱アンモニアが行なわれ、次に H 形のイオン交換樹脂と同様に交換基の脱離を示すものと思われる。今後イオン交換樹脂の種類、対立イオン等を種々変えることにより多くの興味ある現象が得られるものと思われる。

最後にこの実験を行なうに当たり試料の一部を日本錬水 K K からいただいた。また種々御教示いただいた本所妹尾教授に感謝する。
(1967年4月27日受理)