

カールフィッシャー法による微量水分測定、および分子構造と吸湿性との関係の考察

Trace moisture measurement by Karl-Fischer method and consideration as for relationship between molecular structure and moisture absorption

清野 智志

キーワード：微量測定、カールフィッシャー法、水分、吸湿、ポリマー、分子構造

1. はじめに

産業用素材には、多種多様のプラスチックが使用されている。軽量化、柔軟性、成形性といった、無機物、金属にはない特性を備えており産業発展、および商品開発には欠かせない材料である。

今回、代表的なプラスチックの微量水分測定を行い、それらの結果とプラスチック素材のポリマー構造との関係を考察した。また水分の素材への表面付着と内部浸透に視点をおいて、ポリエチレンについて一歩踏み込んだ原理を解説する。

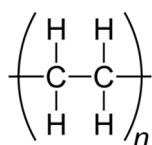
2. 分析

2. 1. 測定結果

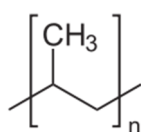
2. 1. 1. 低吸湿素材

	成分	JIS記号	測定製品	水分量
汎用プラスチック	ポリエチレン	PE	サンプル袋	57.8ppm
	ポリプロピレン	PP	クリアファイル	19.8ppm
	ポリ塩化ビニル	PVC	カサカバー	602ppm
	ポリ塩化ビニリデン	PVDC	某ラップ	311ppm
	ポリスチレン	PS	使い捨てお弁当箱フタ	303ppm
	ポリエチレンビニルアセテート	PEVA	シートカバー	739ppm

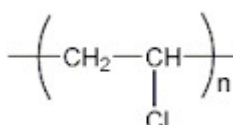
分子式（構造）



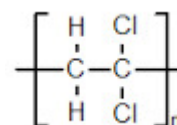
ポリエチレン



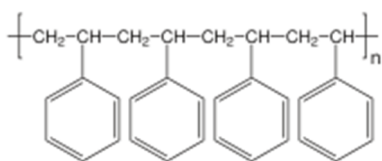
ポリプロピレン



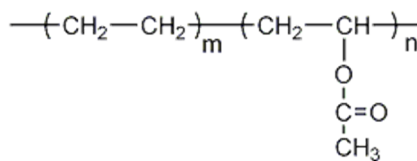
ポリ塩化ビニル



ポリ塩化ビニリデン



ポリスチレン

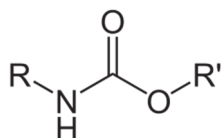


ポリエチルビニルアセテート

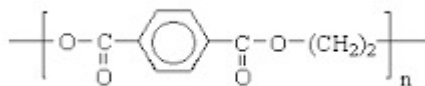
2. 1. 2. 高吸湿素材

	成分	JIS記号	測定製品	水分量
汎用プラスチック	ポリウレタン	PUR	吸着シート	1.18%
	ポリエステル	PET	クリアファイル	0.56%
	アクリル	PMMA	収納箱	0.70%
	ナイロン	PA	インナー手袋	0.30%

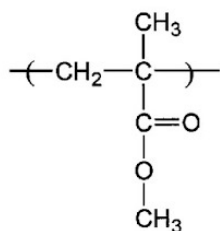
分子式（構造）



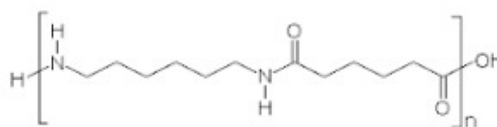
ポリウレタン



ポリエステル



アクリル



ナイロン 66

3. 解説、および考察

吸湿結果に関し、測定した素材の結晶化度、密度、使用条件により測定数値は変わるが、分子構造から捉えられる概略内容をそれらの原理から考察する。

ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリスチレンの主鎖構造は類似しておりともに疎水性である。

延伸の有無により結果は変動するが、同条件とした場合、ポリプロピレン側鎖の疎水部メチル基により水侵入がブロックされる。ポリスチレン側鎖のフェニル基も疎水基であるが、その嵩だかさによるポリマー密度低下により、吸湿性はポリエチレン、ポリプロピレンより高い数値を示すと考えられる。

ポリ塩化ビニル、およびポリ塩化ビニリデンに関して、電子吸引性の大きい塩素により α 位炭素Cは正に帯電する。双極子モーメントの視点においては、電子吸引による極性から発現する偏極ベクトルの合成により、ポリ塩化ビニリデンは、双極子モーメントが0（ゼロ）となり、親和性は失われる。しかしながら、塩素原子の嵩だかさの点で延伸なき場合は、ポリマー密度が低下し、吸湿性は増すことが予想される。またこれらは含有フィラーによる影響も無視できず、吸湿性比較の場合は、ポリマー分子構造の把握と含有物質の挙動特性も考察する上では必須となる。

ポリエチレンビニルアセテートに関して、主鎖はビニルの分子構造と同じであるが、側鎖にエステル（COO）が存在し、エステルの極性（分極）により、吸湿性が若干高くなる。

これは、二重結合酸素の $-M$ 効果^{*}により二重結合酸素は負に帯電する。よって炭素Cは正に帯電することとなるが、正帯電炭素を隣接結合のアルキル基（ CH_3 ）の超共役と単結合酸素の孤立電子の電子供与（ $+M$ 効果）により正帯電炭素は中和され、 $-M$ 効果酸素は負帯電を継続維持できることを意味する。

エステル部のこの正負の分極が吸湿を招くのである。

一方、高吸湿性素材に関し、吸湿原理は、既述のとおりで電子吸引、電子供与のやり取りで発生する電子偏極が吸湿メカニズム把握の鍵となる。

ポリウレタン、ポリエステル、アクリル、はエステル結合を有しており先の説明のとおり極性により吸湿を高める分子構造と言える。極性由来の分子間力から、ポリマー密度は比較的高くなり、延伸条件により、内部浸透と表面付着のバランスにより、吸湿性を発現させコントロールする。

特に、ポリウレタンは、ウレタン結合（ $-NH-COO-$ ）が吸湿性を高めている。

これは、エステル部の二重結合酸素の電子吸引（ $-M$ 効果）により炭素Cが正帯電し隣接結合の窒素N、酸素Oの非共有電子対の電子供与（ $+M$ 効果）で中和する機構であるが、電気陰性度の差より窒素Nが優先的に正帯電炭素を電氣的に中和する。これは、原子核陽子のクーロン力の差から、より飛び出た電子殻を軌道するNの非共有電子対（ sp^3 混成s軌道）の供与で発現するが、窒素Nの電子供与が結合する水素Hの正帯電を誘発し水素結合を可能にするのである。

また、ナイロン、ポリエステルに関し、メチレン（ CH_2 ）の長さベンゼン環の占める割合で親水性と疎水性のバランスにより吸湿特性をコントロールするが、メチレンのように単結合の回転でポリマーの柔軟性が付与され、それはポリマー密度の低下を招くこととなる。よって水分の内部浸透を低下させる

ため延伸によりポリマー密度を上げ吸湿を抑えることも可能である。

※M 効果：共鳴効果（mesomeric effect）を意味する。

4. 発展

ポリエチレンのポリマー密度は、合成方法、条件により変化する。

エチレンモノマーのラジカル重合では、成長末端ラジカルの back bite（ラジカル連鎖移動）により枝分かれ構造となる。側鎖アルキルとしては、エチル基とブチル基がしやすい。

この枝分かれによりポリマー密度は低下し無極性素材のため吸湿というワードには語弊があるが、水分子の侵入、通過を容易くする。

項目 3. における解説同様、同一素材でもその分子構造の違い（異性体等）により特性は変化する。

5. おわりに

分子構造を把握し分析結果と照合させることで、相乗効果の理解が得られる。

同一物質でも、その構造由来、およびプロセス条件差の配向、密度、結晶化度により特性変化を生じることは多々ある。

昨今、単一物質での製品は少なく無機、金属もその材料の構成要素であるがこの複合材料が主となり、分析解析の難易度を上げていることは否めず、また、データの解釈も同様にハードルを上げていることも事実である。

材料を知り、根本原理から材料挙動を理解することで解析のハードルを下げることは可能であると思われる。

活性化エネルギーの大きい化学反応に類似し、材料知見と理解が、触媒となり活性化エネルギーを下げる、つまり解析のハードルを下げ化学反応を右へと誘う、すなわち解析をスムーズにすることが可能であると思われる。

以上