ポリビニルアルコール-コンゴローレッド複合物水溶液の粘度におよぼす尿素の効果

(昭和41年8月6日受理)

須沢 利郎・江口 太^{*1}

主として低 PVA 濃度における PVA-CR (コンゴローレッド) 水溶液に尿素を添加したときの粘度を測定した。

PVA-CR 水溶液のみの場合, CR 濃度が増加し, PVA 構成基本分子約 20~25 あたり, CR 1 分子の割合となる CR 濃度において, $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ (CR 濃度) 曲線に極大を生じ, 溶液中に残存する CR のために, PVA-CR 複合物分子が棒状より糸まり状に変化することを示唆した。

PVA-CR 水溶液の粘度におよぼす尿素の効果は, 尿素濃度を C_u とすれば $\eta_{sp}/c_p = A + B \cdot C_u$ (A : 尿素無添加のときの η_{sp}/c_p の変化を示すパラメーター) であらわされる。 $B=0$ は $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線に対する尿素の効果が変化し始める CR 濃度に相当し, それは CR:PVA のモル比で示せば約 6 となる。 $B>0$ のときは $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線の上昇を意味し, PVA 分子鎖に沿ってかなり離れた距離にある OH 基間の分子内水素結合が尿素によって切断されることを示唆する。 $B<0$ のときは $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線の低下を意味し, PVA-CR 複合物分子が尿素によって収縮することを示唆する。

1 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA と略) 水溶液にコンゴローレッド (CR と略) を添加すれば, 分子化合物ないし複合物を形成して粘度が上昇し, ついにはゲル化をおこすことはよく知られており, 特に PVA の低濃度側では粘度が増大して, 高分子電解質としての挙動を示すといわれている^{1,2,3)}。

また尿素は水素結合を切断する試薬といわれているが, これを上記の PVA-CR 水溶液に加えて, PVA-CR 複合物への尿素の作用を調べるとともに, 捺染のさいに加えられる助剤としての尿素の作用機構を知る一助とする目的で本研究を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

PVA: ゴーセノール NH 18 (日本合成化学(株)製) をエタノール抽出後, 乾燥して使用。JIS⁴⁾ により得た分析値はつぎのようである。

粘度平均重合度	1200
ケン化度	99.25%
含有酢酸ナトリウム	0.40%

CR: 市販の CR を酢酸ナトリウムで数回塩析後, ソックスレー抽出器によりエタノール抽出し, 乾燥。比色定量による純度 97.8 %。

尿素: 試薬特級 (和光純薬製) を使用。

2.2 実験方法

粘度: PVA-CR 系の場合, はじめに約 5% 濃度の PVA 原液を調製し, これより希釈法により数種の測定濃度の 2 倍濃度の溶液をつくり, さらにこれと CR 溶液 (測定濃度の 2 倍濃度) を等量混合したものを, 70°C で 30 分加熱, ついで 30°C に 30 分放置したのち測定に供した。PVA-CR-尿素系についてもこれに準じて溶液を調製した。ただし尿素は PVA-CR 溶液調製後に加

え, その後 30°C に 30 分放置後測定に供した。測定はオストワルド型粘度計により, 30°C で常法により行なった。

PVA の濃度は原液を蒸発乾固し, 恒量になるまで減圧乾燥して決定した。

3 実験結果と考察

3.1 PVA-CR 系

3.1.1 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線の CR 濃度による変化 CR 濃度を変化させた—— 10^{-4} ~ 10^{-2} mol/l までの 7 種——ときの $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ (C_p : PVA 濃度) 曲線の変化を図 1 に示す。

図から明らかなように $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ の関係は, PVA 水溶液のみの場合には直線であるが, CR を添加すればその濃度によりかなり異なる曲線を示す。

図1 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線の CR 濃度による変化
CR 濃度 (mol/l)

●: 0, ×: 1×10^{-4} , ▲: 5×10^{-4} , ■: 1×10^{-3} , ○: 1.5×10^{-3} ,
▽: 2×10^{-3} , △: 5×10^{-3} , □: 1×10^{-2}

*1 Toshiro SUZAWA, Futoshi EGUCHI 広島大学工学部:
広島市千田町。

1) 本山, 岡村, 高分子化学, 11, 23 (1954)。

2) 岡田, 桜田, 高分子化学, 15, 671 (1958)。

3) 藤野, 藤本, 繊維学誌, 15, 47 (1959)。

4) JIS K 6726-56

すなわち PVA の高濃度側では、CR 濃度の増加とともに漸次 η_{sp}/c_p は大となるが、これは CR を伸介とした PVA 分子間の結合がおこっているため、この結合はさらに発達して網状構造を経てゲル化に至るものと思われる^{2,3)}。

PVA 濃度が減少するとともに、 η_{sp}/c_p は漸次減少し、CR 濃度によるその差は小となる。

しかしさらに PVA 濃度が減少すれば、 η_{sp}/c_p は逆に漸次増加し、CR 濃度によるその差は大となる。これは明らかに PVA と CR 間で形成された複合物による高分子電解質的挙動と考えられる^{2,3)}。

また特に PVA 濃度約 0.1~0.5 g/100 ml 付近での $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線は特異な挙動を示す。すなわちこの PVA 濃度付近で、CR 濃度 5×10^{-3} mol/l 以上の場合に $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線に極大があらわれる。また PVA 濃度約 0.1 g/100 ml 付近での CR 濃度による η_{sp}/c_p の変化をみると、それは CR 濃度 10^{-4} mol/l より 10^{-3} mol/l までは増加するが、 10^{-3} mol/l を境としてこれ以上の CR 濃度では減少する。これらの現象は、いずれも PVA と CR の結合が飽和に達し、さらに結合にあずからずに溶液中に残存している CR が、一般の高分子電解質水溶液中における無機塩添加の効果と同様の効果を、PVA-CR 複合物におよぼし、その有効電荷をしゃへいするなどの作用のため、複合物の棒状分子が糸まり状に変化するためと考えられる。この現象はまた PVA-SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) 系の粘度が、ある SDS 濃度以上で減少するという現象⁵⁾ と類似したものと思われる。

3.1.2 $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線の PVA 濃度による変化 前項において PVA の低濃度側、特に 0.1~0.5 g/100 ml 付近において、 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線が極大を示すなど特異な現象がみられたので、この粘度的挙動をさらに明確にするために、PVA 濃度をそれぞれ約 0.1 g/100 ml (0.0945 g/100 ml) および約 0.2 g/100 ml (0.2164 g/100 ml) 一定とし、CR 濃度を $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ mol/l まで変化させ、 $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ (C_d : CR 濃度) の関係を調べ、図 2 の結果を得た。

図示したように PVA 濃度がそれぞれ約 0.1 g/100 ml および約 0.2 g/100 ml の場合、CR 濃度の増加とともに、前者では 5×10^{-5} mol/l まで、後者では 10^{-4} mol/l までは η_{sp}/c_p の変化が認められないが、CR 濃度が前者では 5×10^{-6} mol/l~ 10^{-3} mol/l、

後者では 10^{-4} mol/l~ 2×10^{-3} mol/l の間では η_{sp}/c_p が増加し、さらに CR 濃度が増加して、前者で 10^{-3} mol/l、後者で 2×10^{-3} mol/l 以上になれば η_{sp}/c_p は逆に減少することが認められた。

η_{sp}/c_p が増加し始める CR 濃度—PVA 濃度約 0.1 g/100 ml については 5×10^{-5} mol/l、PVA 濃度約 0.2 g/100 ml については 10^{-4} mol/l—は CR:PVA のモル比であらわせれば、それぞれ 2.79 および 2.44 となり、このことより PVA 構成基本分子 1000 個あたりに約 2~2.5 分子以上の CR が結合することによって、はじめて η_{sp}/c_p は増加しはじめ、高分子電解質的挙動を示すと考えられる。

また η_{sp}/c_p が減少するのは、前項と同様過剰に溶液中に残存している CR によって、PVA-CR 複合物の棒状分子が糸まり状分子に変化するためと考えられる。

このように考えれば η_{sp}/c_p が極大を示す CR 濃度—すなわち PVA 濃度約 0.1 g/100 ml については 10^{-3} mol/l、同じく約 0.2 g/100 ml については 2×10^{-3} mol/l—は、一応 PVA に結合する CR が飽和に達する濃度と考えられ、この濃度における CR:PVA のモル比は上記の PVA 濃度それぞれについて 58.8 および 48.8 となる。このことより PVA に結合する CR の飽和量は PVA 濃度約 0.1 g/100 ml および約 0.2 g/100 ml について、それぞれ PVA 構成基本分子約 22 および 25 あたり、CR 1 分子の割合となり、藤野ら³⁾ の PVA 構成基本分子約 20 あたり CR 1 分子という結果とかなりよい一致を示した。

3.2 PVA-CR-尿素系

3.2.1 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響 PVA-CR 複合物への尿素の作用を調べる前提として、PVA の希薄水溶液 (PVA 濃度約 1 g/100 ml 以下) に尿素を添加したときの $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線の変化について調べ、図 3 の結果を得た。

すなわち η_{sp}/c_p と C_p の関係は直線性を示し、尿素濃度の増加とともに固有粘度 $[\eta]$ が増大することが認められ、前田らの研究⁶⁾ と同様の結果を得た。これらの結果は前田ら⁶⁾ と同様に、

図2 $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線の PVA 濃度による変化
PVA 濃度 (g/100 ml) ○: 0.0945, ×: 0.2164

図3 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響
尿素濃度 (mol/l) ×: 0, ○: 1, △: 3, □: 5

5) S. Saito, *Kolloid-Z.*, 133, 12 (1953); 丸田, 日化, 83, 784 (1962).

6) 前田, 河合, 関井, 高分子化学, 15, 719 (1958).

PVAの分子鎖に沿ってかなり離れた距離にあるOH基間の分子内水素結合が、尿素によって切断されると考えればよく説明できる。

3・2・2 CR 濃度一定の場合の $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響 CR 濃度をそれぞれ 10^{-4} mol/l, 10^{-3} mol/l および 2×10^{-3} mol/l 一定とした場合の $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響を調べ、図 4~6 の結果を得た。

図 4 の CR 濃度 10^{-4} mol/l の場合には、PVA 濃度 0.1 g/100

図 4 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響, CR 濃度 10^{-4} mol/l の場合

尿素濃度 (mol/l)

x: CR, 尿素ともなし, $\circ$: 0.1, $\bullet$: 0.2, $\triangle$: 0.3, $\blacktriangle$: 0.4

図 5 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響, CR 濃度 10^{-3} mol/l の場合

尿素濃度 (mol/l) $\circ$: 0.1, $\bullet$: 0.2, $\triangle$: 0.3, $\blacktriangle$: 0.4

図 6 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響, CR 濃度 2×10^{-3} mol/l の場合

尿素濃度 (mol/l) $\circ$: 0.1, $\bullet$: 0.2, $\triangle$: 0.3, $\blacktriangle$: 0.4

ml 付近で、 η_{sp}/c_p は尿素濃度のいかにかわらずほぼ同じ値を示した。また PVA 濃度 0.2 g/100 ml 以上では、 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線は直線性を示さないが、前項と同様 η_{sp}/c_p は尿素濃度の増加とともに上昇した。これは PVA 分子に CR イオンが吸着しているにもかかわらず、その量が少ないために、尿素が主として PVA 分子鎖に沿ってかなり離れた距離にある OH 基間の分子内水素結合に働き、これを切断したためと推測される。

図 5 および図 6 の CR 濃度 10^{-3} mol/l および 2×10^{-3} mol/l の場合には、PVA 濃度約 0.5 g/100 ml 以上では尿素的添加量の増大とともに、 $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線は上昇し、粘度が増加することを示し、しかも尿素濃度の増加によっても η_{sp}/c_p はほぼ同程度の値を示した。そして PVA 濃度約 0.5 g/100 ml 以下、特に 0.25 g/100 ml 以下 (図 1 において顕著に高分子電解質としての挙動を示す範囲) では尿素的添加量の増大とともに $\eta_{sp}/c_p \sim C_p$ 曲線は低下し、粘度の減少することが認められた。この PVA 低濃度側における尿素濃度の増加による粘度減少の現象については次項において考察する。

3・2・3 $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響 前項における PVA の低濃度側における尿素的効果を明確にするため、PVA 濃度をそれぞれ約 0.1 g/100 ml (0.0945 g/100 ml) および約 0.2 g/100 ml (0.2164 g/100 ml) とし、 $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響を調べ、図 7 および図 8 の結果を得た。

CR 濃度による変化をみると、図示したように CR 濃度の増加とともに、その濃度が図 7 では約 5×10^{-5} mol/l まで、図 8 では約 10^{-4} mol/l まではほとんど η_{sp}/c_p の変化がみられないが、それぞれこの CR 濃度以上で η_{sp}/c_p の増加がみられ、高分子電解質としての挙動を示した。さらに CR 濃度が増加し、図 7 では約 10^{-3} mol/l 以上、図 8 では約 2×10^{-3} mol/l 以上で η_{sp}/c_p の減少がみられた。この原因としては 3・1 項と同様 PVA-CR 複

図7 $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響, PVA 濃度 0.0945 g/100 ml の場合

尿素濃度 (mol/l) ●: 0, ×: 1, ○: 2, △: 3, □: 4

図8 $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響, PVA 濃度 0.2164 g/100 ml の場合

尿素濃度 (mol/l) ●: 0, ×: 1, ○: 2, △: 3, □: 4

合物の棒状分子が、溶液中に残存している CR によって糸まり状分子に変化するためと考えられる。そしてこれらの CR 濃度によって η_{sp}/c_p が変化する過程は図 4~6 の PVA 低濃度側とよく対応している。

また尿素濃度による変化をみると、CR 濃度が図 7 では約 10^{-4} mol/l, 図 8 では約 2.5×10^{-4} mol/l までは尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線は上昇し、全体として粘度が増加したが、これは PVA-CR 複合物への尿素の作用よりも、3・2・1 項で述べたように、CR 濃度が比較的低いために、PVA 分子鎖に沿ってかなり離れた距離にある OH 基間の分子内水素結合が尿素によって切断されるためと考えられる。

また CR 濃度が図 7 で約 10^{-4} mol/l 以上、図 8 で約 2.5×10^{-4} mol/l 以上では、尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線は低下し、全体として粘度が減少することを示した。磯⁷⁾ は高分子電解質ポリアクリル酸ナトリウム水溶液の粘度が尿素によって減少することを認め、その原因としてポリアクリル酸アニオンと尿素双極子の相互作用の結果、高分子の有する COO^- 間の相互作用が減少し、高分子が収縮するためと考えている。本研究の上述の結果もこれと同様高分子電解質としての挙動を示す PVA-CR 複合物の CR による SO_3^- 間の相互作用が尿素的添加によって減少し、PVA-CR 複合物分子が収縮するためと考えればよく説明できる。

3・2・4 $\eta_{sp}/c_p \sim C_u$ 曲線におよぼす CR 濃度の影響 上述のようにある一定の CR 濃度を境として、尿素的 PVA-CR 系の粘度におよぼす挙動が異なることが認められたので、この尿素的効果

をより詳細に調べるために、 $\eta_{sp}/c_p \sim C_u$ (C_u : 尿素濃度) 曲線におよぼす CR 濃度の影響をプロットし、それぞれ PVA 濃度約 0.1 g/100 ml および約 0.2 g/100 ml (PVA 濃度の正確な値は前出のとおり) について、図 9 および図 10 を得た。

図示したように $\eta_{sp}/c_p \sim C_u$ の関係は次式で示される直線関係

図9 $\eta_{sp}/c_p \sim C_u$ 曲線におよぼす CR 濃度の影響, PVA 濃度 0.0945 g/100 ml の場合

CR 濃度 (mol/l)
×: 0, ○: 10^{-6} , △: 5×10^{-5} , □: 10^{-4} , ■: 5×10^{-4} ,
▽: 10^{-3} , ▼: 2×10^{-3}

図10 $\eta_{sp}/c_p \sim C_u$ 曲線におよぼす CR 濃度の影響, PVA 濃度 0.2164 g/100 ml の場合

CR 濃度 (mol/l)
×: 0, ○: 10^{-6} , △: 5×10^{-5} , ■: 5×10^{-4} , ▽: 10^{-3} ,
▼: 2×10^{-3} , ∇: 5×10^{-3}

7) 磯, 日化, 84, 201 (1963).

を示した。

$$\eta_{sp}/c_p = A + B \cdot C_u$$

A は尿素を添加しないときの PVA-CR 水溶液の η_{sp}/c_p の変化を示すパラメーターであり、実際には図 2 に示した尿素の存在しない系における η_{sp}/c_p の CR 濃度による変化をあらわす。また B はこの値が正であるときは、PVA-CR 水溶液の粘度を尿素が増加させ、この値が負であるときにはこの粘度を尿素が減少させることを意味する。この関係より B を求め、CR : PVA のモル比および CR : PVA 構成基本分子のモル比に対する B の値を表示したのが表 1 および表 2 である。

すなわち B がゼロになるのは、図 7 および図 8 における $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線におよぼす尿素の挙動が変化し始める CR 濃度に相当し、それは図 7 および図 8 における CR 濃度のそれぞれ 10^{-4} mol/l および約 2.5×10^{-4} mol/l となる。この場合のそれぞれの CR : PVA のモル比は 5.58 および約 6.10 となる。そして前項で述べたように、 B の値が正になるのは PVA に結合する CR が少ないために、PVA 分子鎖に沿って離れた距離にある OH 基間の分子内水素結合が尿素によって切断されるためと考えられ、また B の値が負になるのは尿素によって PVA-CR 複合物分子が収縮するためと考えられる。

また B の負値が最も大となるのは、表 1 においては CR 濃度 10^{-3} mol/l、表 2 においては CR 濃度 2×10^{-3} mol/l に相当し、

表 1 (PVA 濃度約 0.1 g/100 ml)

	CR 濃度 (mol/l)	A	CR : PVA モル比	CR : PVA 基本分子 モル比
B	5.55×10^{-3}	0	0	0
	3.85×10^{-3}	10^{-6}	0.084	5.58×10^{-2}
	2.85×10^{-3}	5×10^{-6}	0.086	2.79
	0	10^{-4}	0.099	5.58
	-4.74×10^{-2}	5×10^{-4}	0.359	2.79×10
	-6.45×10^{-2}	10^{-3}	0.482	5.58×10
	-3.59×10^{-2}	2×10^{-3}	0.399	1.12×10^2

表 2 (PVA 濃度約 0.2 g/100 ml)

	CR 濃度 (mol/l)	A	CR : PVA モル比	CR : PVA 基本分子 モル比
B	5.68×10^{-3}	0	0	0
	5.10×10^{-3}	10^{-6}	0.087	2.44×10^{-2}
	5.08×10^{-3}	5×10^{-6}	0.087	1.22×10^{-1}
	4.10×10^{-3}	10^{-5}	0.087	2.44×10^{-1}
	4.10×10^{-3}	10^{-4}	0.087	2.44
	-2.50×10^{-3}	5×10^{-4}	0.140	1.22×10
	-1.11×10^{-2}	10^{-3}	0.235	2.44×10
	-2.54×10^{-2}	2×10^{-3}	0.385	4.88×10
	-1.65×10^{-2}	5×10^{-3}	0.338	1.22×10^2

この CR 濃度は図 7 および図 8 において $\eta_{sp}/c_p \sim C_d$ 曲線が極大を示す CR 濃度にはほぼ相当する。したがって尿素が PVA-CR 水溶液の粘度を減少させる効果が最も大きいのは、PVA-CR 複合物分子が棒状より糸まり状に移る状態に相当することになる。

(昭和 41 年 4 月 3 日、日本化学会第 19 年会講演)

五酸化リンよりオキシ塩化リンの生成反応^{*1}

(昭和 41 年 7 月 11 日 受理)

山本 頤一郎^{*2}・加藤 昭夫^{*3}・清山 哲郎^{*3}

種々のリンの酸化物よりオキシ塩化リンの工業的製法を検討するに当たって、五酸化リンに炭素を混合し、塩素を作用させてオキシ塩化リンを得る反応を 330~500°C の温度で行ない、とくにこの反応に及ぼす一酸化炭素の影響を調べた。一酸化炭素は反応に伴う生成ガスであるが、最初から還元剤として一酸化炭素を併用するとオキシ塩化リンの生成量は増大し反応が促進されることが判明した。これは熱力学的な平衡計算によって首肯されるが五酸化リンに対する還元にあるものと考えられる。しかし塩素ガスと一酸化炭素のみを作用させた場合にはオキシ塩化リンの生成は見られず、添加物として炭素が必要であること、また炭素はその反応性が活性炭>木炭>黒鉛の順に異なることから、炭素は還元剤であると同時に塩素化の触媒であると見なされる。以上の結果から、オキシ塩化リンの生成反応をその還元過程と塩素化に分けて論じた。生成物はオキシ塩化リンでその他のリン塩化物 (PCl₃, PCl₅) の生成は認められなかった。

1 緒 言

オキシ塩化リン、三塩化リン、および五塩化リン等のリン塩化物の製法としては乾式リン酸製造の関連産物として元素リンからの工業的製造法があり、そのほかにリン鉱石、あるいはリン酸塩のようなリンの酸化物を直接塩素化してオキシ塩化リンを製造しようとする試みもあるが^{1,2,3)}、工業的方法としては実用化されて

いないようである。著者らはリンの酸化物により直接塩素ガスを作用させてリン塩化物を生成させる反応を検討するために、五酸化リンを原料としその塩素化反応について一連の実験を行なったので報告する。五酸化リンよりオキシ塩化リンの生成反応についてはすでに研究がなされており、それはつぎのように示される反応である。

金属酸化物の塩素化反応と同じように、この種の反応でも一般に炭素の存在下で塩素を作用させるが、炭素の役割についてはそれが単に塩素化の触媒作用を有することにより反応が進行するという考えと⁴⁾、また五酸化リンへの還元剤として作用するという解

*1 この報文を「オキシ塩化リンの製造法に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Kenichiro YAMAMOTO 日本化薬株式会社：東京都千代田区丸の内。

*3 Akio KATO, Tetsuro SEIYAMA 九州大学工学部応用化学科：福岡市箱崎。

1) Chem. Tech., 12, 254 (1960).

2) A.G. Draeger, D.S. Bunis, Ger. P., 1,091,548 (1960).

3) 礪谷, 田宮, 中山, 日特, 昭 29-6124 (1954); 不破, 日特, 昭 28-819 (1953).

4) DuPont, U.S.P., 2,712,494 (1955).