ポリビニルアルコール-ドデシル硫酸ナトリウム複合物水溶液の粘度におよぼす尿素の効果

(昭和43年7月24日受理)

須沢 利郎・島田 俊郎^{*1}

主として低 PVA 濃度における PVA-SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) 水溶液の粘度におよぼす尿素の効果を検討した。

PVA-SDS 水溶液の場合、SDS の第 1 の CMC すなわち約 $8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度より $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ (SDS 濃度) 曲線が増加し、PVA 構成基本分子 1 個あたり、SDS 約 1~2 分子となる SDS 濃度—約 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ —すなわち第 2 の CMC と称せられる濃度付近において、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線に極大を生じ、溶液中に残存する SDS のために、PVA-SDS 複合物分子が棒状分子より糸まり状に変化することが示唆された。

尿素存在下では、まづ SDS の第 1 の CMC 以下の濃度では、尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線は上昇し、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が示唆されたが、SDS の第 1 の CMC 以上の濃度では、尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線は低下し、PVA-SDS 複合物分子が尿素によって収縮することが示唆された。

1 緒 言

従来よりポリビニルアルコール (PVA と略) などの非イオン性高分子は、たとえばドデシル硫酸ナトリウム (SDS と略) などのアニオン活性剤水溶液中で、高分子-活性剤間に複合物を作り、この複合物が高分子電解質的挙動を示すことはよく知られている¹⁻⁴⁾。またこの複合物が尿素などの固結防止剤としても用いられることが明らかにされている⁵⁾。

著者らはさきに PVA と直接染料コンゴレッド (CR) 系の複合物の同様な高分子電解質的挙動とそれにおよぼす尿素の効果を経験的な手段によって調べた⁶⁾が、本研究では上述との関連において、PVA-SDS 系複合物水溶液の粘度におよぼす尿素の効果を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

PVA：ゴーセノール NH 18 (日本合成化学製、完全ケン化物) をエタノール抽出後、乾燥して使用。JIS 法⁷⁾により得た粘度平均重合度 1700。

SDS：精製品 (日本油脂製)。純分 99.9% (アルキル基の分布 C_{10} 2.7%, C_{12} 95%, C_{14} 2.3%)。CMC (30°C) は滴重法で $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、電導度法で $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 。活性剤濃度 (対数目盛)-表面張力曲線に極小を認めなかった。

尿素：試薬特級 (和光純薬製) を使用。

2.2 実験方法

粘度：PVA-SDS 水溶液の場合、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、さらにこれらと SDS 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-SDS-尿素系の場合、上述の PVA 原液より同様に数種の測定濃度の 4 倍濃度の溶液をつくり、これらと SDS 溶液 (測定濃度の 4 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、さらにこれに尿素溶液 (測定濃度の 2 倍濃度) を加え、30°C に 30 分放置のち測定に供した。なお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 濃度：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-SDS 系

3.1.1 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線の SDS 濃度による変化 SDS 濃度を変化させた— $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ —までの 5 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。

図から明らかのように $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は、PVA 水溶液のみの

図 1 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線の SDS 濃度による変化

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

*1 Toshio SUZAWA, Toshio SHIMADA 広島大学工学部：広島市千田町。

1) T. Isemura, A. Imanishi, *J. Polymer Sci.*, 33, 337 (1958).

2) S. Saito, *Kolloid-Z.*, 137, 98 (1954).

3) M. Nakagaki, Y. Ninomiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 817 (1964).

4) 丸田 巖, 日化, 83, 782 (1962).

5) 丸田 巖, 荒井明彦, 重弘文子, 工化, 70, 1396 (1967).

6) 須沢利郎, 江口 太, 工化, 70, 241 (1967).

7) JIS K 6726-56.

場合には、その濃度の増加とともに直線的に増加するが、SDS を添加すればその濃度により異なる挙動を示す。

すなわち SDS 濃度が 5×10^{-3} mol/l までは、PVA 水溶液のみの場合とはほぼ同様に、PVA 濃度の増加とともに、 η_{sp}/c_p は直線的に増加するが、 10^{-2} mol/l 以上では特に PVA の低濃度側において、 η_{sp}/c_p は PVA 濃度の減少とともに漸次増加する。これらの結果は丸田⁴⁾の結果とはほぼ同様であり、明らかに PVA と SDS 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。そしてこの粘度上昇は PVA 分子上に吸着した SDS アニオン同志の電気的反発力により、複合物分子がより伸長したためと思われる。

3.1.2 $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線の PVA 濃度による変化 前項において PVA の低濃度側において、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線が高分子電解質的挙動を示したので、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 0.05 g/100 ml (0.0485 g/100 ml) および約 0.1 g/100 ml (0.093 g/100 ml) 一定とし、SDS 濃度を $10^{-6} \sim 10^{-1}$ mol/l まで変化させ、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ (c_s : SDS 濃度) の関係を探る。図 2 の結果を得た。

図 2 $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線の PVA 濃度による変化
PVA 濃度 (g/100 ml) ○: 0.0485, △: 0.0930

図から明らかなように、PVA 濃度が変化しても、SDS 濃度が約 8×10^{-3} mol/l に達するまでは η_{sp}/c_p の変化はみられない。そしてこの SDS 濃度——第 1 の CMC に相当——付近より η_{sp}/c_p は急激に上昇し、さらに SDS 濃度約 2×10^{-2} mol/l ——第 2 の CMC と称せられている⁵⁾——付近において η_{sp}/c_p は極大を示し、その後 SDS 濃度の増加とともに減少することが認められた。

以上の結果において、 η_{sp}/c_p が増加し始める SDS 濃度 8×10^{-3} mol/l は、SDS : PVA のモル比であらわせれば、PVA 濃度約 0.05 g/100 ml および約 0.1 g/100 ml について、それぞれ約 1200 および約 650 となり、このことより PVA 構成基本分子 1000 個あたり、それぞれ約 700 分子および約 380 分子の SDS が結合することによって、はじめて複合物分子はより棒状分子となるため η_{sp}/c_p が増加しはじめ、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、PVA と SDS の結合が飽和に達した——この場合に η_{sp}/c_p は極大を示すと考えられる——のち、さらに結合にあずからずに溶液中に残存している過剰の SDS 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-SDS 複合物分子におよぼし、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。

このように考えれば、 η_{sp}/c_p が極大を示す SDS 濃度約 2×10^{-2}

mol/l は、PVA に結合する SDS が飽和に達した濃度と考えられ、この濃度における SDS : PVA のモル比は、PVA 濃度約 0.05 g/100 ml および約 0.1 g/100 ml について、それぞれ約 3100 および約 1600 となる。このことよりこの際 PVA に結合する SDS の分子数は上述の PVA 濃度について、PVA 構成基本分子 1 個あたりそれぞれ約 1.8 分子および約 0.95 分子の割合となり、いずれにしても SDS 約 1~2 分子となる。

3.2 PVA-SDS-尿素系

3.2.1 SDS 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 つぎに 3.1.1 において $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線が PVA の低濃度側において明らかに高分子電解質的挙動を示す SDS 濃度すなわち 2×10^{-2} mol/l に SDS 濃度を一定とし、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響を調べ、図 3 の結果を得た。

図 3 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響
SDS 濃度 2×10^{-2} mol/l
尿素濃度 (mol/l) □: 0 ○: 1 ●: 2
△: 3 ▲: 4

図示したように $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素の効果は、PVA 濃度約 0.6 g/100 ml を境として、その前後でかなり異なる挙動を示した。

すなわち、この PVA 濃度以上では尿素濃度の増加とともに、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は漸次上昇し粘度が増加することが認められた。これと類似の現象は PVA-CR-尿素系についての著者らの研究⁶⁾にもみられた。そして一方その際⁶⁾にも述べたように、PVA のみが存在する系の $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響は、前田ら⁸⁾および著者ら⁶⁾の研究より明らかなように、尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は漸次上昇し、それは 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た。そこでここでも上述の現象は、PVA 分子に SDS イオンが吸着するが、その量が少ないために、PVA-SDS 複合物分子への尿素の作用よりも、上述の PVA のみが存在する系と同様に、尿素が主として PVA 分子鎖上の OH 基間の分子内水素結合の切断に関与すると考えればよく説明できる。

8) 前田弘邦, 河合 徹, 関井澄生, 高分子化学, 15, 719 (1958).

また約 0.6 g/100 ml 以下の PVA 濃度では、尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は漸次低下し、粘度が減少することが認められた。このことよりこの際尿素は高分子電解質の挙動を示す PVA-SDS 複合物水溶液の粘度を減少させる効果のあることが判明した。著者ら⁹⁾はさきに尿素が PVA-CR 複合物水溶液の粘度を減少させることを見出したが、その原因としては、PVA-CR 複合物の CR による SO_3^- 間の相互反ばつ作用が SO_3^- と尿素間の相互作用——たとえば尿素的分解によって生じる NH_4^+ (シアン酸アンモニウムの解離による⁹⁾) とこの場合の SO_3^- 間の電荷しゃへい効果などが考えられるがなお検討を要すると思われる——によって減少し、PVA-CR 複合物分子が収縮するためと考えられる。本研究の PVA-SDS 複合物水溶液の場合も、この PVA-CR 複合物の場合と同様、複合物の SDS による OSO_3^- 間の相互反ばつ作用が、尿素添加により減少し、PVA-SDS 複合物分子が収縮するためと考えればよく説明できる。このことは磯¹⁰⁾が尿素によって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低下することを認め、その原因として尿素により高分子が収縮するためと考えているのと軌を一にするものである。

3・2・2 $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響 3・2・1 における PVA の低濃度側における $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素の効果を明確にするため、PVA 濃度を約 0.1/100 ml (0.0945 g/100 ml) とし、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響を調べ、図 4 の結果を得た。

SDS 濃度による変化をみると、図示したように約 $8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ まではほとんど η_{sp}/c_p の変化がみられないが、この SDS 濃度以上で η_{sp}/c_p は急激に増加して高分子電解質としての挙動を示す。そして $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線はある SDS 濃度——尿素無添加の場合は約 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ——で極大を示す。ただしこの極大を示す SDS 濃度は尿素濃度の増加とともに漸次高濃度側に移行するよ

図 4 $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響

PVA 濃度 0.0945 g/100 ml

尿素濃度 (mol/l) ○: 0 △: 2 □: 4
●: 1 ▲: 3

うである。この $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線にあらわれる極大の原因としては、すでに 3・1・2 で述べたように複合物分子がこの濃度付近を境として棒状よりより糸まり状に変化するためと思われる。

また尿素濃度による変化をみると、SDS 濃度約 $8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ を境として、その前後で $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線はかなり異なる挙動を示す。

すなわちこの SDS 濃度以下では、尿素濃度の増加とともに、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線は上昇し、全体として粘度の増加がみられた。これは 3・2・1 でも述べたように、PVA-SDS 複合物への尿素の作用よりも、SDS 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。

また約 $8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以上の SDS 濃度では、尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_s$ 曲線は低下し、全体として粘度が減少することが判明した。この原因についても 3・2・1 で述べたように、尿素添加により、PVA-SDS 複合物分子が収縮するためと考えればよく説明できる。

9) a) H. B. Bull. K. Breese, G. L. Ferguson, C. A. Swenson, *Arch. Biochem. Biophys.* 104, 298 (1964); b) 須沢利郎, 未発表。

10) 磯見二郎, 日化, 84, 201 (1963)。

(昭和 43 年 3 月 31 日, 日本化学会第 21 年会講演)

終わりに試料を提供された日本合成化学工業および日本油脂の各社に感謝する。