ポリスチレンスルホン酸ナトリウムおよび硫酸セルロース
ナトリウムの水溶液粘度におよぼす尿素の効果^{*1}

(昭和45年3月30日受理)

須沢 利郎・塩田 宏治^{*2}

高分子電解質に対する尿素の作用機構を研究するため、高分子電解質としてポリスチレンスルホン酸ナトリウムおよび硫酸セルロースナトリウム塩を用い、30°Cにおいてその水溶液粘度に及ぼす尿素の効果を調べた。

水溶液中で尿素の分解がかなり進行し、分解イオン濃度が大きいと考えられる場合には、尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線(c_p :高分子電解質濃度)は、分解イオンによる電荷遮へい効果によって低下し、高分子電解質分子の収縮が示唆された。しかし分解がほとんど進行せず、水溶液中における分解イオン濃度が非常に小さいと考えられる場合には、尿素濃度の増加とともに、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は上昇し、尿素水溶液は高分子電解質に対して良溶媒として作用することが示唆された。また尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線が上昇する程度は、硫酸セルロースナトリウム塩の方がポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩の場合よりも大きい、これは前者の分子内水素結合が尿素によって切断されることが原因であろうと考えられた。

1 緒 言

尿素は、タンパク質や核酸などの生体高分子の二次構造の研究やポリビニルアルコールのような非電解質高分子の分子内水素結合の切断試薬として用いられているが、通常の高分子電解質に対するその作用効果についての研究は、実用的な方面——たとえば捺染など——との関連においても重要であるにもかかわらず少なく、またその作用機構も必ずしも明確ではない¹⁻⁴⁾。

そこで著者らはさきに高分子電解質としてポリビニルアルコール硫酸エステルナトリウム塩とカルボキシメチルセルロースナトリウム塩を用いて、その水溶液粘度におよぼす尿素の効果を調べ、次のことを認めた⁵⁾。すなわち尿素は室温(30°C)においても水溶液中で分解し、シアン酸アンモニウムないし炭酸アンモニウムを生じ、その解離によってイオン強度が増大すること。高分子電解質水溶液の粘度は、尿素添加により低下するが、それは尿素の分解により生じた分解イオンが、中性塩添加の場合と同じく高分子電解質の電荷遮へい効果をもたらす、結果的に高分子電解質が収縮するためであること。また尿素分解の経時変化を考慮しない場合には、高分子電解質の水溶液粘度が尿素濃度によって不規則に増減するが、尿素分解の経時変化を考慮すれば、尿素濃度の増加とともにその粘度は規則的に低下することなど。

本研究ではさらに高分子電解質に対する尿素の作用機構を研究するため、高分子電解質としてポリスチレンスルホン酸ナトリウムおよび硫酸セルロースナトリウム塩を用い、30°Cにおいてその水溶液粘度に及ぼす尿素の効果——特にその尿素水溶液調製後の時間がかなり短かく、分解がほとんど進行していない場合について——をより詳細に検討した。

2 実 験

2.1 試 料

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(Na-PSSと略):原料ポリスチレンとしてはスチレックスフィルム(三菱樹脂製)を用い、香川⁶⁾によって報告されている硫酸-硫酸銀法により合成した。その条件としては、原料ポリスチレンフィルム(細断して使用)10g、95%硫酸100ml、硫酸銀0.5gを使用し、反応温度100°C、反応時間5~6時間とした。得られた白色ヒモ状の反応生成物を水に溶解し、透析および電気透析により精製し、得たポリスチレンスルホン酸水溶液をAmberlite IR-120B(Na型)カチオン交換樹脂中を流下させ、Na塩として調製、供試した。スルホン化度は上記酸型試料をN/10-NaOHで中和して求めた。スルホン化度0.810。重合度 P は中川⁷⁾により同じく酸型試料について求められている次式により求めた。粘度平均重合度1513。

$$[\eta]_{0.5N-NaCl} = 5.75 \times 10^{-4} P \quad (25^\circ C)$$

硫酸セルロースナトリウム塩(Na-CSと略):原料セルロースとしてはパルプ(山陽パルプ製、 α -繊維素95.2%、銅価0.3%)を用い、Fuelneggらによって報告されているクロルスルホン酸-ピリジン法⁸⁾により硫酸化して合成した。まず板状パルプを水中に投入して完全にほぐし、これを3N-NaOHに1時間浸漬、口別後多量の水で水洗して大部分のカセイソーダを除去し、ついで希酢酸水溶液に浸漬、水洗、さらにエタノールに浸漬口別し、風乾、真空乾燥したものを原料セルロースとした。合成条件としては原料セルロース10g、ピリジン130ml、クロルスルホン酸40mlを使用し、反応温度75~80°C、反応時間5時間とした。得られた黄白色の粘稠な反応生成物を水に溶解、口過、口液をメタノール中に滴下して白色繊維状物を得る。この硫酸セルロースピリジニウム塩水溶液にカセイソーダを添加、ピリジンを遊離させて硫酸セルロースナトリウム塩水溶液とし、その後数回メタノール再沈法を行ない精製、真空乾燥したものを供試した。エステル化度は含有Naを Na_2SO_4 に変えて重量法によって求めた⁸⁾。エス

*1 前報、須沢利郎、野村洋一、元山光雄、塩田宏治、工化、73, 209 (1970)。

*2 Toshiro SUZAWA, Koji SHIODA 広島大学工学部：広島市千田町。

1) B. E. Conway, *J. Polym. Sci.*, 20, 299 (1956)。

2) J. Eliassaf, A. Silberberg, *J. Polym. Sci.*, 41, 33 (1959)。

3) G. Barone, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, *La. Ric. Sci.*, 36, 482 (1966)。

4) 磯 晃二郎, 日化, 84, 201 (1963)。

5) 須沢利郎, 野村洋一, 元山光雄, 塩田宏治, 工化, 73, 209 (1970)。

6) 高橋 彰, 下山漢一, 香川純美, 工化, 61, 1617 (1958)。

7) M. Kato, T. Nakagawa, H. Akamatsu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, 322 (1960)。

8) E. G. Fuelnegg, O. Dingler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 2849 (1930)。

テル化度 0.521。また粘度平均重合度は、香川ら⁹⁾と同様、供試 Na-CS についての 2 N-NaOH 中での還元粘度測定値より $[\eta]$ ($=1.09$) を求め、別に香川ら^{9,10)}によって得られているエステル化度と K_m (高分子の種類および溶媒により変化する定数) の関係曲線より、 $K_m (=4.4 \times 10^4)$ を求め、Staudinger の式 $[\eta] = K_m \cdot P$ (P : 重合度) にそれぞれの値を代入して求めた。粘度平均重合度 248 (25°C)。

尿素: 試薬特級品をエタノールより再結晶して使用。

塩化ナトリウム: 試薬特級品を乾燥して使用。

2.2 実験方法

粘度: 30°C で、流下時間 59.15 秒のオストワルド粘度計を用いて、常法により行なった。Na-PSS 水溶液の調製は、液状で貯蔵された原液を、純水で所定の濃度に希釈して行なった。Na-CS 水溶液の調製は、一定量の粉末試料を純水に溶解して原液とし、希釈法によって測定濃度の溶液とした。ただし以下に述べるように、実験条件に応じて実際の測定溶液の調製法および尿素水溶液調製後粘度測定までの時間を変化させた。

3 実験結果と考察

3.1 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の効果

3.1.1 尿素水溶液調製後の時間を考慮しない場合 前報⁵⁾においてポリビニルアルコール硫酸エステルナトリウム塩 (Na-PVS と略) およびカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (Na-CMC と略) のような高分子電解質の水溶液粘度が、尿素分解の経時変化を考慮しない場合には尿素濃度の増加によって不規則に増減するが、尿素分解の経時変化を考慮すれば尿素濃度の増加とともに規則的に低下することを認めた。そこで本研究でも $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ (c_p : それぞれの高分子電解質濃度) 曲線におよぼす尿素濃度の効果を調べるにあたって、前報と同様まず尿素水溶液調製後

図 1 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響 (Na-PSS の場合)

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

図 2 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響 (Na-CS の場合)

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

の時間を考慮しない場合について測定を行なった。すなわち高分子電解質水溶液および尿素水溶液は測定濃度の 2 倍濃度の溶液をつくり、これらを等量混合して用い、その際それぞれの水溶液調製後粘度測定までの時間について考慮せずに粘度測定を行なった。図 1 および図 2 はそれぞれ Na-PSS と Na-CS の $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素添加の効果を示す。

図示したように、尿素無添加の場合には、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は低濃度側で著しく上昇し高分子電解質特有の挙動を示す。しかし尿素添加によって、いずれの場合も $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は尿素無添加の場合と比較して低濃度側で低下した。これは通常の中性塩添加の場合と外観上同様の効果であるが、中性塩の場合と比較してその効果はかなり小さい。またこの際 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は前報⁵⁾の Na-PVS および Na-CMC の場合と同様、尿素濃度の増加とともに不規則に上下し、またその測定値には再現性が認められなかった。再現性のない点については、たとえば図 2 における Na-CS の場合、同じ 1 mol/l の尿素添加でも、黒角印の尿素水溶液調製後の時間が短い場合の粘度が、半黒角印の尿素水溶液調製後の時間の長い場合のそれよりも大きいことから推測される。

3.1.2 尿素水溶液調製後の時間を 15 時間一定とした場合 前項のように、尿素水溶液調製後の時間を考慮しない場合には、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線が尿素濃度の増加とともに不規則に上下したので、次に尿素水溶液調製後粘度測定までの時間をすべて 15 時間とし、前項と同様な実験を行なった。その結果を図 3 および図 4 に示す。

図示したように、Na-PSS の場合も Na-CS の場合もともに、図 1 および図 2 にみられたような尿素濃度による $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線の不規則な上下関係はあらわれず、尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は規則的に低下した。

上述の結果および前項の図 1 および図 2 の結果は、前報⁵⁾と同様、尿素はその水溶液中において室温付近においても分解し、その分解に経時変化があり、生じた分解イオンが中性塩添加の場合と同じく高分子電解質に対して電荷遮へい効果を及ぼすために、結果的に高分子電解質分子が収縮すると考えればよく説明でき

9) 香川毓美, 渡辺秀能, 工化, 52, 56 (1949).

10) 香川毓美, 福田 守, 工化, 54, 98 (1951).

図3 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響
(尿素水溶液調製後 15 時間, Na-PSS)

尿素濃度 (mol/l) ●:0, ■:1, □:2, ▲:3, △:4

図4 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響
(尿素水溶液調製後 15 時間, Na-CS)

尿素濃度 (mol/l) ●:0, ■:1, □:2, ▲:3, △:4

る。

ここで図4の Na-CS の場合に、 c_p が約 0.15 g/100 ml 付近で、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線に対する尿素濃度の効果が反転し、この c_p 以上では尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線はほぼ上昇した。この現象については後に検討する。

3・1・3 尿素水溶液調製後の時間を 30 分一定とした場合 前項では尿素水溶液調製後粘度測定までの時間をすべて 15 時間としたが、次に尿素水溶液調製後かなり短時間の間に粘度測定を行なった場合の $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の効果を調べるため、尿素水溶液調製後の時間を 30 分一定として前項と同様に粘度を測定した。その結果を図5および図6に示す。

図からわかるように Na-PSS および Na-CS ともに、尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ その曲線は規則的に上昇した。ただし

図5 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響
(尿素水溶液調製後 30 分, Na-PSS)

尿素濃度 (mol/l) ●:0, ■:1, □:2, ▲:3

図6 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響
(尿素水溶液調製後 30 分, Na-CS)

尿素濃度 (mol/l) ●:0, ■:1, □:2, ▲:3, △:4

Na-PSS の場合には Na-CS の場合よりもその上昇の程度は小さく、またその濃度がかかなり低い場合には $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は尿素濃度の増加とともに低下する傾向を示す。

尿素濃度の増加とともに $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線が規則的に上昇した原因としては、尿素水溶液調製後の時間が短いために、前報⁵⁾で述べた尿素分解により生じた分解イオンが高分子電解質イオンに対し、電荷遮へい効果を及ぼすよりも、尿素水溶液が高分子電解質に対して良溶媒として作用する効果の方が大きく影響したためと考えられる。すなわち尿素水溶液調製後 30 分においても尿素の分解がまったくおこっていないわけではないが、それによって生じた分解イオン濃度は高分子電解質の濃度に対しては相対的に微小で、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線を低下させる原因とはなり得ないと考えられる。それに対して大部分の未分解の尿素は、水の網目構造の中に入りその構造を破壊することによって、結果的に高分子電解

質に対して水を良溶媒化したと考えられよう。従って最近明らかにされつつある尿素による、水構造の規則性の破壊がこの場合にも結果的に関与するのであろうと推測される¹¹⁻¹⁴⁾。

また $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線が尿素濃度の増加とともに上昇する程度が Na-CS の方が Na-PSS の場合よりも大きい原因としては、後者の場合に考えられない分子内水素結合の可能性が前者においては考えられ、そしてポリビニルアルコール水溶液粘度に対する尿素の作用の場合¹⁵⁾と同様に、この Na-CS の場合の分子内水素結合が尿素によって切断されることにあると考えれば説明できる。

ここで前項の図 4 の Na-CS の場合に、その濃度 0.15 g/100 ml を境として、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線に対する尿素の効果が異なり、尿素濃度の増加とともに、 c_p がこの濃度より大きい場合に、この曲線が上昇したが、これは、この項での結果より考えて、第一に Na-CS 濃度の増大によって、尿素的分解イオン濃度に対する高分子電解質濃度が相対的に大きくなること、第二に Na-CS の場合に考えられる分子内水素結合が尿素によって切断されること、などがその原因ではないかと考えられる。

『3・1・4 尿素水溶液調製後の時間を 30 分一定とし、塩化ナトリウム存在の場合 前項において、尿素水溶液調製後の時間が 30 分一定の場合に、 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線が尿素濃度の増加とともに規則的に上昇するのがみられ、それは高分子電解質に対して尿素水溶液が良溶媒として作用するのが原因と考えられたが、さらにこのことを明らかにするために、塩化ナトリウムのような中性塩を大量に加え、用いた高分子電解質を実質的に高分子非電解質として挙動させるような条件下で、同様の実験を行なった。すなわち 6×10^{-3} mol/l の塩化ナトリウムの存在下で、尿素水溶液調製後の時間を 30 分一定として粘度を測定し、図 7 および図 8 の結果を得た。

図示したように、Na-PSS および Na-CS とともに、尿素濃度の増加とともにその $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は規則的に上昇した。

そして Na-PSS の場合には、いずれの尿素濃度のときもその曲線はほぼ直線性を示し、たとえばポリビニルアルコールのような高分子非電解質にみられる¹⁵⁾のと同様の傾向を示した。しかしポリビニルアルコールの場合の尿素濃度による粘度上昇の原因については、その分子鎖に沿って存在する 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もその一因をなすと説明されている¹⁵⁾が、Na-PSS の場合には、このような分子内水素結合は考えられないので、前項で述べたように Na-PSS に対して尿素水溶液が良溶媒として作用することが、尿素濃度による粘度上昇の

図 7 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響
(尿素水溶液調製 30 分後、Na-PSS-NaCl 系)

NaCl 6×10^{-3} mol/l 一定
尿素濃度 (mol/l) ●: 0, ■: 1, □: 2, ▲: 3

図 8 $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線におよぼす尿素濃度の影響
(尿素水溶液調製後 30 分、Na-CS-NaCl 系)

NaCl 6×10^{-3} mol/l 一定
尿素濃度 (mol/l) ●: 0, ■: 1, □: 2, ▲: 3

原因と考えられる。

また Na-CS の場合にも、その $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線が尿素濃度の増加とともに上昇するのは、Na-PSS の場合と同様、尿素水溶液が良溶媒として作用することが原因と考えられるが、その $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$ 曲線は Na-PSS の場合と異なり、いずれの尿素濃度のときも直線性を示さず、上に凸型の曲線となり、また尿素濃度の増加によるその上昇の程度は Na-PSS の場合よりも大きい。これは前項にも述べたように、Na-CS の場合には考えられる分子内水素結合の尿素による切断がその原因と思われる。

(昭和 44 年 10 月 17 日、日本化学会中国四国支部合同松山大会講演)

終わりに試料を提供された三菱樹脂および山陽パルプの各社に感謝する。

11) J. A. Rupley, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2002 (1964).

12) A. Katayama, T. Matuura, K. Konishi, N. Kuroki, *Kolloid-Z.*, **202**, 157 (1965).

13) G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3726 (1966).

14) O. D. Bonner, G. B. Woolsey, *J. Phys. Chem.*, **72**, 899 (1968).

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