

ドデシル硫酸ナトリウムとアニオン高分子との相互作用—粘度測定による研究

Study of the Interaction between Sodium Dodecyl Sulfate and Anionic Polymer

by Viscosity Measurement

生活工学講座 9630101 飯田 桃子

<目的>

ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム); PHA は、 α 位にヒドロキシル基を持ち優れたカルシウムキレート能, アルカリ緩衝能をもつこと, α -オレフィンスルホン酸ナトリウム; AOS と併用すると洗浄性を高めることも明らかにされている。¹⁾

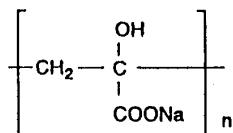
当研究室ではこれまで, PHA はアニオン界面活性剤と混合した場合のみ, 表面張力, 導電率に対して相乗効果を示すことを明らかにした。また導電率の解析から相互作用パラメータを見積もることができた。²⁾

本研究は, PHA の分子量, 濃度を変えて粘度測定を行い, PHA とドデシル硫酸ナトリウム; SDS との相互作用の存在を明らかにすることを目的とする。

<方法>

○試料

- ・純水 (導電率 $0.05 \mu\text{S/cm}$ 以下)
逆浸透純水製造装置(東京理化)
- ・ドデシル硫酸ナトリウム; SDS (Fluka)
構造式 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$
純度 99%以上
- ・ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム); PHA (日本パーオキサイド)
平均分子量 10500, 40000



○測定器具

Ubbelohde 型粘度計(柴田科学器械)
次式から流出秒数 (S) を使って相対粘度 η_{rel} を計算した。

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 = S/S_0$$

S: 溶液の流出秒数
S₀: 溶媒の流出秒数

○測定温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (恒温水槽中)

<粘度法の理論>³⁾

1906 年, Einstein は高分子溶液の粘度の研究を行った。粘度法の理論は, この研究をもとにすることが多い。

相対粘度 η_{rel} は, 溶媒の粘度 η_0 に対する溶液の粘度 η_s の割合である。相対粘度から 1 をひくと, 比粘度 η_{sp} になる。

$$\eta_{rel} = \eta_s / \eta_0 = 1 + \nu \phi + \kappa \phi^2 + \dots \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = (\eta_s - \eta_0) / \eta_0 = \nu \phi + \kappa \phi^2 + \dots \quad (2)$$

ここで, ϕ は溶液中の分子占有体積分率である。 $\phi = C\nu$ を用いて, (1)式を書きなおす。ただし, C は濃度(g/l), ν は溶質分子の比体積(l/g)である。

$$\eta_{sp} = \nu \nu C + \kappa \nu^2 C^2 + \dots \quad (3)$$

$$\eta_{sp}/C = \nu \nu + \kappa \nu^2 C + \dots \quad (4)$$

η_{sp}/C を還元粘度という。また, $C \rightarrow 0$ へ外挿したときの η_{sp}/C の極限值を固有粘度 $[\eta]$ という。

$$[\eta] = \nu \nu \quad (5)$$

(5)式を一般に, Einstein の式と呼んでいる。ここで分子が球形ならば, $\nu = 2.5$ となることが知られている。以上より, 高分子溶液の粘度は溶質分子の占める体積によって増加するということがいえる。

<結果と考察>

1. SDS 単独溶液の粘度

図1に SDS ミセル単独溶液の比粘度の値を示す。横軸は SDS ミセル(会合数;64)濃度, 縦軸は cmc ; 8mM での相対粘度を基準とした比粘度である。

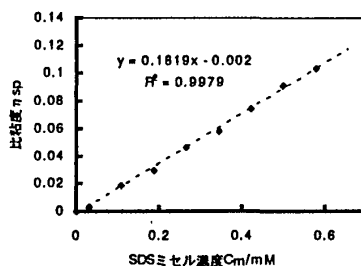


図1 SDSミセル濃度(cmc以上)の比粘度に対する影響

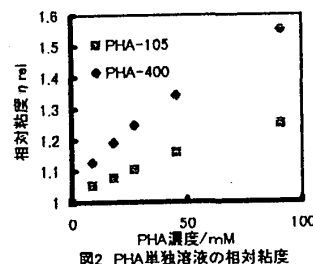


図2 PHA単独溶液の相対粘度

この図から、 η_{sp} は SDS ミセル濃度に比例することが明らかであり、Einstein の式を用いて SDS ミセルの半径を次のように求めることができた。低濃度では以下の式が成り立つ。

$$\eta_{sp} = \nu v C = \nu \phi \tag{6}$$

$$\phi = 4/3 \pi r^3 N_A C_m \text{より,}$$

$$\eta_{sp} = 4/3 \pi N_A \nu r^3 C_m$$

この、 $4/3 \pi N_A \nu r^3$ が、図 1 の勾配に相当する。

$$4/3 \pi N_A \nu r^3 = 0.18/\text{mM}$$

この式を解いて、 $r = 31\text{\AA}$ が得られた。この値は、深谷⁴⁾のデータから出した値²⁾ とほぼ一致する。

2. PHA 単独溶液の粘度

PHA 単独溶液の比粘度は濃度に直線的に比例しない(図 2)。このことは、濃度増加に伴い PHA 分子の形態が変化しているためと考えられる。低濃度側での勾配から、SDS ミセルと同様に Einstein の式を用いて、PHA の半径を求めた。

その結果、PHA-105, PHA-400 の半径は、それぞれ 41\AA , 84\AA であった。つまり、PHA の分子量が約 4 倍になると分子の体積は約 8 倍になる。PHA は分子量が増えるにしたがって、より広がった構造を持つということが分かる。

3. SDS/PHA 混合溶液の粘度

図 3 に、SDS/PHA 混合溶液の相対粘度を示す。このグラフを解析し、SDS ミセルと PHA との相互作用の存在を調べた。まず、SDS ミセルと PHA の 1 個の体積をそれぞれ v_m , v_p とし、濃度をそれぞれ C_m , C_p とする。もし、SDS ミセルと PHA との間に相互作用が存在せず単純に混在しているならば、⑦式が成り立つはずである。

$$\phi = C_m v_m + C_p v_p \tag{7}$$

⑥式、⑦式より、

$$\eta_{sp} = \nu v_m C_m + \nu v_p C_p \tag{8}$$

図 4 に比粘度 η_{sp} を SDS 濃度(10mM 以上)に対してプロットした。その結果、いずれも 1 次式が成立した。得られた勾配($\partial \eta_{sp} / \partial C_m$)_{Cp} の値には C_p 依存性が見出されたが、平均した値を νv_m とした(⑨)。また、完全にミセルを形成している $C_s = 10\text{mM}$ を $C_m = 0$ とすると、 $C_m = 0$ での η_{sp} が $\nu v_p C_p$ に相当する。 $\nu v_p C_p$ は、 C_p の関数となるので、図 4 に $\nu v_p C_p$ を C_p に対してプロットした。この勾配が

νv_p に相当する (⑩)。

$$\nu v_m = 2.4 \tag{9}$$

$$\nu v_p = 308 \quad (\text{重合度 } 95.5 \text{ として計算}) \tag{10}$$

⑨、⑩より、 $v_p / v_m = 128$ 。一方、単独系での $v_p / v_m = 2.3$ であることから、混合系での⑦式が成り立たず、⑩式のように補正項を入れる必要がある。

$$\phi = C_m v_m + C_p v_p + \bar{\phi} \tag{11}$$

以上の結果から、PHA と SDS は単純に混在しているのではなく、何らかの相互作用が存在すると判断した。

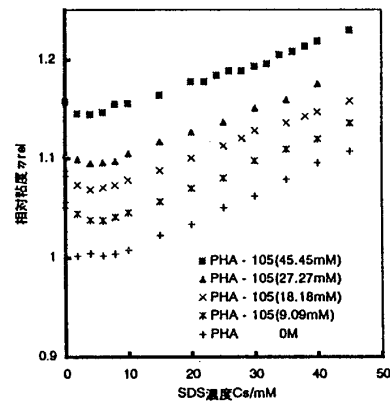


図3 PHA/SDS混合溶液の相対粘度

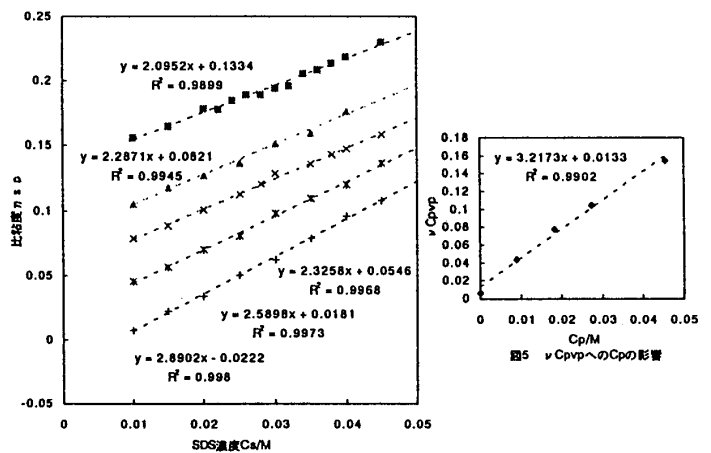


図4 PHA/SDS混合溶液の比粘度(凡例は図3と同じ)

<まとめ>

導電率に引き続き、粘度測定からも相互作用を確認することができた。

今後は、cmc 以下での C_s について解析し、PHA との相互作用の内容についても調べる予定である。

引用文献

- 1) 佐藤真穂子 平成 6 年度お茶の水女子大学卒業論文 (1995)
- 2) M.Komaki, Y.Aikawa, S.Fukaya, Proceedings of 39th IDC, (1999) p.193-200
- 3) K.Evan Holde "PHSICAL BIOCHEMISTRY" PRENTICE-HALL INC. (1985), p.164
- 4) 深谷幸子 平成 10 年度お茶の水女子大学修士論文 (1999)

(指導教官 駒城 素子)