

ポリ( $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム)・界面活性剤系の水溶液特性

Properties of Several Surfactant Mixtures with Poly(sodium  $\alpha$ -hydroxy acrylate) in Aqueous Media  
ライフサイエンス専攻 9740432 深谷幸子

## &lt;背景・目的&gt;

リン酸塩代替ビルダーの開発がおこなわれているなかで、ポリカルボン酸は分散能と硬度成分封鎖能の両効果をもつ高分子ビルダーとして注目されている。

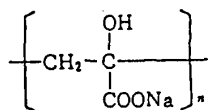
ポリ( $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム)；PHASは $\alpha$ 位にヒドロキシル基をもち、優れたカルシウムキレート能、アルカリ緩衝能をもつこと、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム；AOSと併用すると洗浄性を高めることも明らかにされている。

当研究室ではこれまでPHASと界面活性剤の混合系について、表面張力、導電率を調べ、アニオン界面活性剤とのみ相乗効果が現れることを明らかにした。このような現象が生ずる原因に、PHASのヒドロキシル基とアニオン界面活性剤の酸素原子と水素結合の可能性が考えられた。そこで、本研究では、構造が類似しているが-OHを有しないポリ(アクリル酸ナトリウム)をとりあげてPHASと比較し、PHASがアニオン界面活性剤とのみ相乗効果をもたらす原因を探ることを目的とした。

## &lt;方法&gt;

## 1. 試料

・ポリ( $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム)；PHAS



- ・ポリ(アクリル酸ナトリウム)；PSA
- ・ドデシル硫酸ナトリウム；SDS
- ・ $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム；AOS
- ・ポリオキシエチレンアルキルエーテル；E106

## 2. 実験

## ①導電率；電極法

混合系については実測値からポリマー自身の導電率を差し引いた値( $\kappa_{\text{obs}} - \kappa_{\text{p}}$ )を算出した。

## ②表面張力測定；Wilhelmy plate法

## ③粘度；Ubbelohde型粘度計

(動粘度) = (滴下秒数) × (粘度計定数)

## ④蛍光；ピレンをプローブとして使用。

ピレンの $\lambda_1$ :375nm,  $\lambda_3$ :385nmにおける蛍光強度比( $I_1/I_3$ )をミセル中の微視的環境の指標とする。

## &lt;結果・考察&gt;

PSAについて導電率、表面張力を測定し、PHASと比較検討した。

## ①導電率

アニオン界面活性剤SDSおよびAOSにPSAを混合させるとSDS、AOSいずれも単独の場合に比べ導電率( $\kappa_{\text{obs}} - \kappa_{\text{p}}$ )は低下したが、ノニオン界面活性剤(E106)/PSA混合系については、そのような傾向はみられなかった。

## ②表面張力

SDS/PSA混合系はSDS単独の場合に比べ、cmcを著しく低下させるが(図1)、E106/PSA混合系においては変化はみられなかった。

すなわち、PSA/界面活性剤の導電率、表面張力に関する挙動は、PHAS/界面活性剤のそれと類似している。PSAはPHASと同様にアニオン界面活性剤とのみ相互作用を示すことが分かった。したがって、PHASとアニオン界面活性剤の相互作用にPHASのヒドロキシル基が特別に関与しているとはいえないことが明らかになった。

次にPHASについて粘度と蛍光プローブ測定を行い、ポリマーの溶解状態および、界面活性剤ミセルの微視的環境を探った。

## ③粘度

いずれのPHAS濃度においてもSDSを加えると、粘度が低下して極小値が得られる。この粘度の減少は、SDSあるいはPHASのカルボキシル基から解離したナトリウムイオンの供給によってPHASの負電荷が中和され、電気的反発による広がりが抑制されるためと考えられる。極小における濃度は、表面張力から得られるcmcの値と一致している。

そこで、SDSモノマーとPHAS一定量を溶媒とし、そこに加えられたSDSはミセル形成にあずかると仮定して、cmcを差し引いた濃度に対して動粘度比をプロットした(図2)。PHASが低濃度の場合にはSDS

単独系とほぼ同じであるが、高濃度の PHAS を含む場合は SDS 単独よりも大きな勾配を示すことが分かる。PHAS 濃度が低い場合は SDS との複合体は形成されにくいのに対し、濃度が高くなると協同的に SDS と複合体を形成し、それが粘度増加に寄与しているのではないかと考えられる。

一方、E106/PHAS 混合系においては、cmc 以上においてそのような粘度増加はみられなかった。

④ 蛍光

ピレンの蛍光強度比  $I_1/I_3$  は、値が大きいくほど極性が高くなることを表わしている。

SDS 単独系では濃度増加とともに  $I_1/I_3$  は 2 段階で減少していく (図 3)。これはミセル以前にプレミセルが形成されていることを示唆している。そこにピレンは取り込まれると考えられる。

SDS/PHAS 混合系では cmc 以下で SDS 単独よりも高い  $I_1/I_3$  を示す。このことは SDS 単独系よりも、極性の高い部分にピレンが存在していることを示唆している。

このことについて、次のように考えた。

1) 測定した条件において PHAS のカルボキシル基のほとんどは解離している。解離した PHAS に SDS からのナトリウムイオンが供給される。このため、解離した SDS が極性の環境をつくった。

2) PHAS の濃度が低い方が、より高い  $I_1/I_3$  を示していることについては、PHAS がより低濃度であると、ピレンは水環境にさらされやすくなり、ピレンの周囲は極性が高くなった。

cmc 以上においては、単独系と混合系では同程度の  $I_1/I_3$  を示した。したがって、ミセル内部には PHAS は存在しないことが示唆された。

一方、E106 においては、cmc 前後での  $I_1/I_3$  の急激な変化はみられず、ブロードな変化を示した。

<まとめ>

① PHAS とアニオン界面活性剤との相互作用に PHAS のヒドロキシル基は関与しない。

② PHAS と SDS において相互作用があることが確認できたが、相互作用の内容については今後の課題として残った。

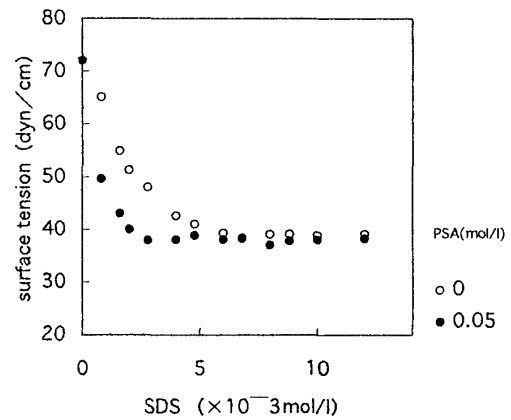


図 1 SDS/PSA 混合系の表面張力

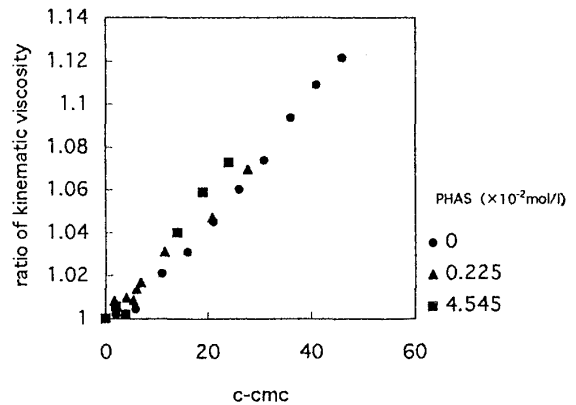


図 2 SDS/PHAS 混合系 動粘度比

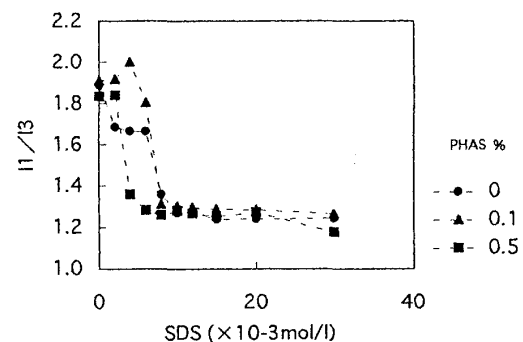


図 3 SDS/PHAS 混合系のピレンの蛍光強度比

(指導教官 駒城素子)