

高分子化合物および界面活性剤が 尿素結晶の形状に与える影響

班員 中村 陸人、干場 智貴、干場 真歩、前田 侑里
担当教諭 小瀧 裕香

キーワード：尿素、界面活性剤、高分子化合物、針状結晶、樹状結晶

This study examined factors affecting urea crystal shape. Adding PVA produced thick crystals, and adding DBS led to dendritic crystals. The melting point matched pure urea, indicating the crystals were also pure urea with the same structure. In conclusion, adding polymers or surfactants to urea solutions alternate the shape of the crystals. The cause is probably not inclusion or adsorption.

1 はじめに

尿素水溶液に高分子化合物と界面活性剤をそれぞれ1種類ずつ添加すると、尿素が樹状結晶を形成することが分かっている(丸田 1967)。また、尿素水溶液に高分子化合物のみを添加すると尿素は針状結晶を形成し、界面活性剤のみを添加した場合も同様に針状結晶を形成することが分かっている(丸田 1967)。そして、尿素結晶が樹状結晶を形成する要因として、尿素に高分子化合物と界面活性剤を添加した際に高分子-界面活性剤錯合体が形成されることが示唆されている(丸田 1967)。以上のことから、高分子化合物と界面活性剤の割合を変化させると尿素結晶の形状が変化すると考えた。高分子化合物の割合または界面活性剤の割合を変化させたときに、尿素結晶がどのような形状の結晶に成長するのかを調べた。

2 実験方法

〈実験1〉 PVA添加

純水50 mLに尿素15 gを添加して尿素水溶液を調製した。この水溶液に高分子化合物であるポリビニルアルコール(以下、PVAとする)を全質量に対する質量パーセント濃度が0.1%から0.8%までの範囲で0.1%刻みで変化させ、添加した。調製した水溶液を、画用紙で作成した型

にかけ流し、温度を30℃、湿度を40%に設定したインキュベーター内で、シャーレに風よけをかぶせて約12時間放置した。それぞれの濃度につき4回ずつ実験を行った。その後、できた結晶の形を目視と双眼実体顕微鏡で観察した(図1)。形成された結晶を図2と図3を参考に、枝分かれの有無を基準に針状結晶と樹状結晶に分類した。

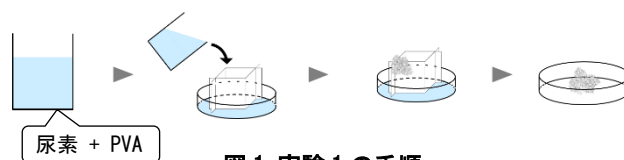


図1 実験1の手順



図2 針状結晶の例



図3 樹状結晶の例

〈実験2〉 DBS添加

純水50 mLに尿素15 gを添加して尿素水溶液を調製した。その水溶液に界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下、DBSとする)を全質量に対する質量パーセント濃度が0.1%から0.8%までの範囲で0.1%刻みで変化させ、添加した。調製した水溶液を、画用紙で作成した型にかけ流し、温度を30℃、湿度

を40%に設定したインキュベーター内で、シャーレに風よけをかぶせて約12時間放置した。これをそれぞれの濃度につき4回ずつ実験を行った。その後、できた結晶の形を目視と双眼実体顕微鏡で観察した(図4)。できた結晶を図2と図3を参考に、枝分かれの有無を基準に針状結晶と樹状結晶に分類した。

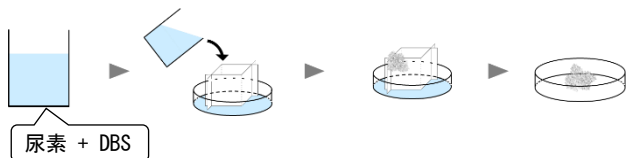


図4 実験2の手順

〈実験3〉 融点の比較

実験1の結晶のうち0.1%と0.8%の結晶、実験2の結晶のうち0.1%と0.8%の結晶、コントロールとして尿素単体を用いた。これらをメノウ乳鉢ですりつぶし、それぞれ0.010 gずつ量り取った。融点の比較対象としてアルミナを0.010 g量り取った。示差熱重量同時測定装置(STA200RV 熱分析装置)に入れ、試料の重量変化(TG)と、熱の出入り(DTA)を測定した(図5)。これらより試料の融点を決定した。

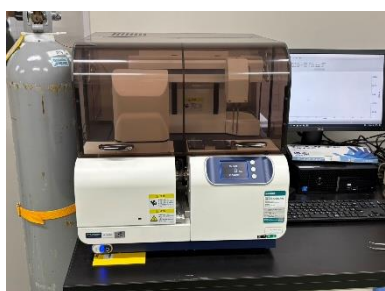


図5 示差熱重量同時測定装置 (STA200RV 熱分析装置)

〈実験4〉 X線回折測定

実験1の結晶のうち0.1%と0.8%の結晶、実験2の結晶のうち0.1%と0.8%の結晶、コントロールとして尿素単体を用いた。これらをメノウ乳鉢ですりつぶし、粉末X線回折測定装置(MiniFLEX600)で、結晶の構造を調べた(図6)。



図6 粉末X線回折測定装置 (MiniFLEX600)

3 結果

〈実験1〉 PVA添加の結晶の形

PVAの濃度にかかわらず、針状結晶が形成された(図6、図7)。濃度が高くなるにつれて太い結晶の数が増加した。

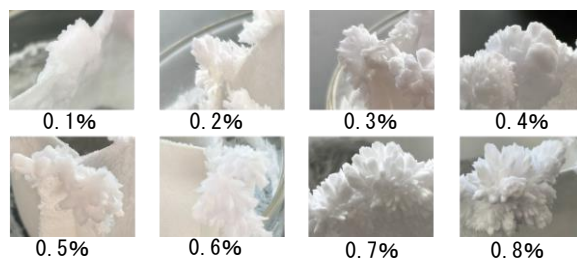


図6 加えたPVAの濃度ごとの形成された結晶の形状

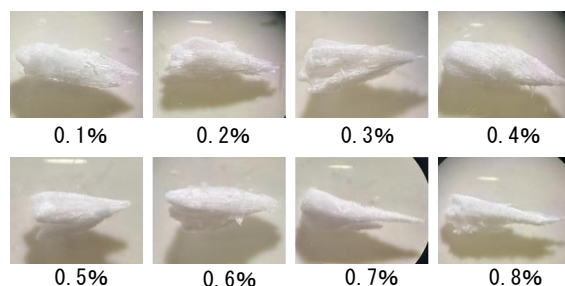


図7 加えたPVAの濃度ごとの形成された結晶の形状。双眼実体顕微鏡による観察。

〈実験2〉 DBS添加

DBSの濃度にかかわらず、樹状結晶が形成された(図8、図9)。DBSの濃度が0.2%と0.4%のときのみ、針状結晶と樹状結晶の両方が形成された(図10)。

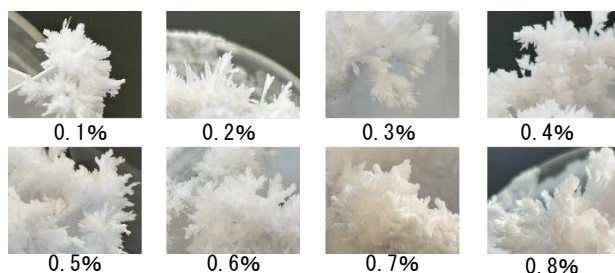


図8 加えたDBSの濃度ごとの形成された結晶の形状

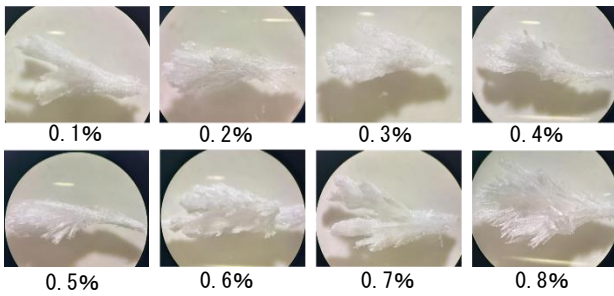


図9 加えたDBSの濃度ごとの形成された結晶の形状。双眼実体顕微鏡による観察。

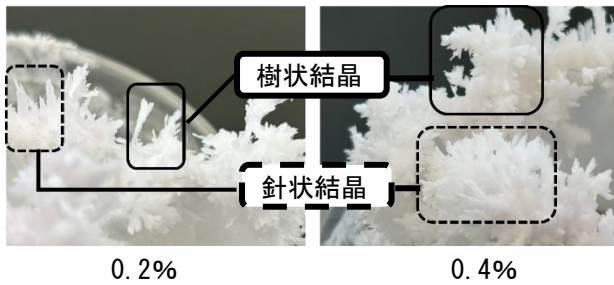


図10 実験2で形成された0.2%と0.4%の結晶の形状

＜実験3＞ 融点の比較

尿素単体の融点は133.2℃、PVA0.1%の結晶は133.4℃、PVA0.8%の結晶は133.0℃、DBS0.1%の結晶は133.2℃、DBS0.8%の結晶は132.9℃だった(表1)。

表1 尿素単体と実験で得られた結晶それぞれの融点

尿素単体	PVA0.1%	PVA0.8%	DBS0.1%	DBS0.8%	
融点(℃)	133.2	133.4	133.0	133.2	132.9

＜実験4＞ X線回折測定

実験1、2で形成された結晶と尿素単体でグラフの概形がほとんど変わらなかった(図11)。

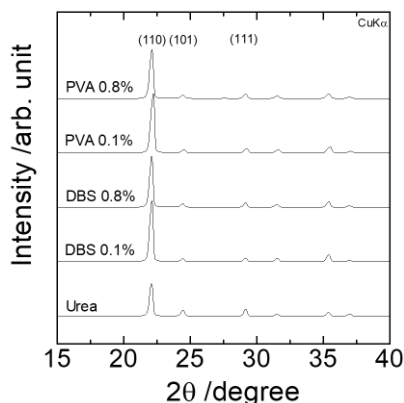


図11 実験4の結果
横軸は入射したX線と回折して出てきたX線の間角度を示し、縦軸はその角度でどれだけ強い回折X線が観測されたかを示す。

4 考察

＜実験1＞ PVA添加

PVAは高分子化合物であるため、先行研究と同様に針状結晶のみが形成されたと考えられる。太い結晶が形成された理由は、包接と吸着の二通りが考えられる。包接の場合、尿素のカルボニル基とPVAに含まれる水素分子との間に水素結合が形成されたためだと考えられる。PVA同士でも、PVAに含まれる水素分子と酸素分子との間に水素結合が形成されると考えられる。これらの水素結合により、尿素分子が横方向に配列しやすくなり、結晶の成長過程における側方成長が促進された結果、太い尿素結晶が形成された可能性がある。吸着の場合、尿素の結晶の成長方向にPVAが吸着する可能性がある。それにより、PVAが障害物のようになり吸着していない方向に尿素が成長した可能性がある(図12)。

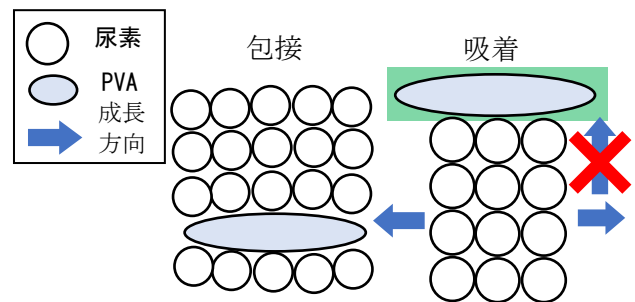


図12 実験1の考察

包接ではPVAを媒介することで尿素が並びやすくなったため、結晶が太くなり、吸着では、PVAが障害物のように働いている。

＜実験2＞ DBS添加

樹状結晶が形成された理由は、尿素の結晶構造内に異なる物質が含まれる包接と尿素の結晶表面に異なる物質が付着する吸着の二通りが考えられる。包接の場合、DBSを添加したときに、溶液中に溶解している尿素分子の一部とDBSとの間で水素結合が形成されたと考えられる。この時、尿素のアミノ基とDBSの親水基が水素結合を形成する。溶液を乾燥させる過程で結晶の成長が進行し、DBSと結合した尿素分子も同様に結晶となる。その後、結晶中の尿素分子と結合したDBSの疎水基と、別の尿素分子と

結合したDBSの疎水基どうしが会合する可能性
がある。DBSは疎水基が一方に配向した分子
構造をもつため、尿素の結晶が成長する方向が
疎水基の配向方向へと変化し、その結果、結晶
の成長に分岐が生じ、樹状結晶が形成された可
能性がある。吸着の場合、尿素の結晶の成長方
向にDBSが吸着する可能性がある。それにより、
DBSが障害物となり吸着していない方向に尿素
が成長した可能性がある（図13）。

先行研究と異なる結果となった理由には、先
行研究と実験方法が異なっていたことが挙げ
られる。先行研究では、高濃度の界面活性剤水
溶液を調製し、そこに尿素を添加して、自然乾
燥させていた(丸田 1967)。今回は別の手法を
とっていたため、結果に違いが生じたと考えら
れる。他にも、本研究と先行研究で尿素の水溶
液に対する比率が大きく異なっていたことが挙げ
られる。

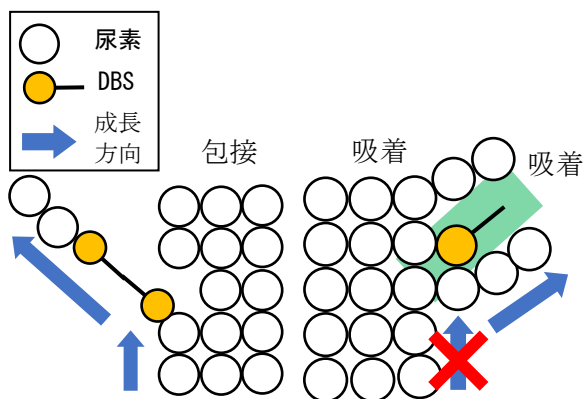


図13 実験2の考察
包接では尿素とDBSとの間に水素結合を
形成することで疎水基の方向に成長方向が変化し、
吸着ではDBSが障害物のように働いている。

＜実験3＞ 融点の比較

形成された結晶と尿素単体の融点がほとん
ど変わらなかったことから形成された結晶は
混合物ではなく純粋な尿素である可能性が高
い。しかし、PVAとDBSの質量パーセント濃度が
小さく、尿素とPVAまたDBSの物質質量比も理論値
では1%に満たないため、顕著な結果が出なかつ
た可能性もある。

＜実験4＞ X線回折測定

グラフのピークの変動がなかったこと
から、形成された結晶は尿素単体と結晶の構
造が同じだったと考えられる。したがって、結
晶の構造内にPVAまたはDBSは含まれていない
と考えられる。

5 今後の展望

実験2の結果は、先行研究と異なるものとな
り、その原因は実験方法が異なるためだと考え
た。先行研究では、高濃度の界面活性剤水溶液
を調製し、尿素を添加して自然乾燥させていた。
この実験方法の違いが、結果の違いとなった可
能性が考えられる。そのため、先行研究と同じ
実験方法でどのような形状の結晶が形成され
るかを調べたい。

物質質量比が原因と考えられるため、この結果
が正しいかはわからない(実験3)。そのため、
元素分析を行い、実験2で形成された結晶に異
なる物質が含まれているかどうか調べる必要
があると考えられる。また、赤外分光法で実験2
で形成された結晶内にベンゼン環がみられるか
調べることも考えている。

6 謝辞

本研究にあたり、金沢工業大学の坂本宗明様
には、試料の提供や研究手法の助言、研究器具
の貸与等、大変お世話になりました。厚く御礼
申し上げます。

7 参考文献

- 丸田巖, 荒井明彦, 重弘文子, 「高分子-界
面活性剤錯合体の尿素に及ぼす影響」, 1967,
工業化学雑誌 70 巻 8 号