

9. PVA と四ホウ酸イオンの結合に関する考察

常葉学園菊川高等学校 自然科学部

2年 武田夕奈 3年 名倉聖人 伊藤和磨

1年 原田真恵 宮内優希 松浦楓

1 はじめに

常葉学園菊川高等学校自然科学部では、2012 年よりポリビニルアルコール (PVA) と四ホウ酸ナトリウム水溶液からできるゲルを研究テーマとした。(文献1)

PVA でゲルを作るとき、どんなイオンを含む電解質水溶液が有効なのかを知るため、予備実験として四ホウ酸ナトリウム溶液以外の電解質でゲルが生成するかどうかを確かめた。使用した電解質は、塩化ナトリウム 硝酸ナトリウム 硫酸ナトリウム 炭酸ナトリウム ホウ酸 であった。それぞれの電解質を、四ホウ酸ナトリウムの飽和溶液の濃度に近い0.1mol/L 水溶液とし、15mL~30mL を8%PVA 水溶液に加えた。電解質溶液を加えた瞬間、白い濁りができる。さらに加えていくと、白い固まりのようなものができたが、全体がゲル状になることはなかった。さらに、電解質を飽和食塩水として、PVA 水溶液に加え続けていくと、大根おろしのような白い固まりになった。そこでPVA をゲル化させる物質として四ホウ酸ナトリウムでなければならないのはなぜかという疑問を解決するため、次の2つの実験テーマを設けた。

【計画1】四ホウ酸イオン水溶液に酸を加えた時のpH の変化を観察する。この滴定曲線から、四ホウ酸の酸としての特徴がわかるのではないかな。

【計画2】PVA 水溶液に四ホウ酸ナトリウム溶液を加えた時、pH の変化や反応熱を測定する。PVA 分子と四ホウ酸イオンの間に起こる変化が推測できるのではないかな。

なお、四ホウ酸ナトリウムはホウ酸塩化合物の一種で、硼砂として存在する。その化学式は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ とされているが、正確には $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と考えられている(式量=381)。四ホウ酸イオン $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ は図1に表したような構造で4カ所のホウ素原子にヒドロキシ基がついている。ここでは、簡単に表すために、四ホウ酸イオンを $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ で表すことにした。

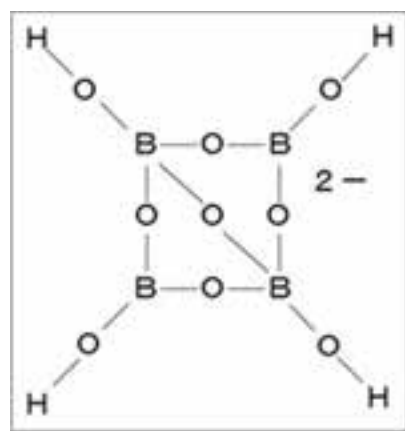
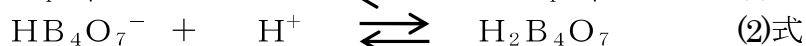
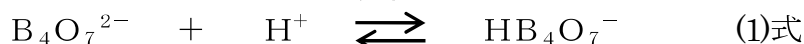


図1 四ホウ酸イオンの構造

2 四ホウ酸ナトリウム水溶液の滴定曲線

四ホウ酸ナトリウムが電離してできる四ホウ酸イオンは $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ は2価の陰イオンである。これが水溶液中で次のような平衡状態にあるのではないかと考えた。



四ホウ酸ナトリウムが塩基性であることから、 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は弱酸であり2段階に電離するのであれば、中和滴定のpH 変化で観察できる。しかし、PVA ゲルが酸性で粘性の低い溶液になり、再び塩基性にしても元に戻らないことから、四ホウ酸イオンはpH によって構造が変わってしまう不安定なイオンである可能性もある。私たちは、四ホウ酸イオンの化学的な性質を知りたいと考えた。

(1) 四ホウ酸ナトリウム水溶液に希塩酸を加えたときの pH 変化

四ホウ酸が上式のように電離する 2 価の酸であるとする、四ホウ酸ナトリウムをうすい塩酸で滴定すれば、pH が 2 段に変化するのではないだろうか。

ア 方法

- ① 0.10mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液 10mL をコニカルビーカーに入れた。
- ② pH メーターで、この溶液の pH を測定した。
- ③ ビュレットから 0.06mol/L HCl 溶液を滴下し、0.5mL 加えるたびに pH を測定した。

イ 結果

横軸を 0.06mol/L 塩酸の滴下量 [mL]、縦軸を pH としてグラフに表した。(図 2)

37mL 付近に pH が大きく変わるところがあったが、他には pH の変化のしかたが特徴的な部分はなかった。

ウ 考察

pH が大きく変化したときの HCl の物質量は四ホウ酸イオンの物質量の約 2 倍で、四ホウ酸が 2 価の酸であることは裏付けられる。しかし、滴定曲線からは 2 段階に電離している証拠は観察できなかった。

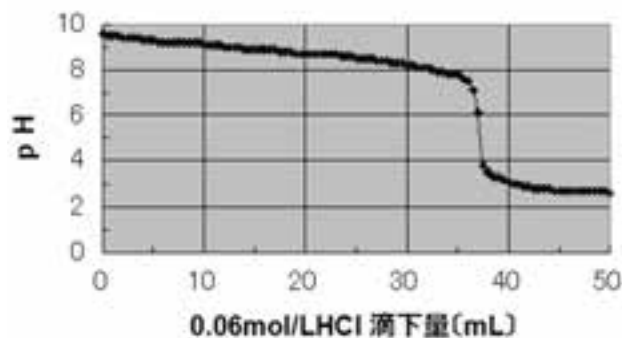
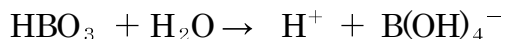


図2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と塩酸の滴定曲線

(2) ホウ酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたときの pH 変化

文献 2 によると、ホウ酸などのホウ素のオキソ酸およびそれが電離した陰イオンは濃度などの条件で様々な構造をとるようである。構造が最も単純な H_3BO_3 が何個か重合したものも存在し、四ホウ酸イオンはその 1 つである。四ホウ酸イオンは酸性水溶液中でホウ酸が生成している可能性もあると考え、(1)と同様な方法でホウ酸を水酸化ナトリウムで滴定したときの pH 変化を測定してみた。(図 3)

ホウ酸の物質量とほぼ同じか、少し水酸化ナトリウムの物質量が多くなったところで、2 段目の pH 変化が起こった。文献 5 によると、ホウ酸は 3 価の酸として電離はしない。次のように電離する 1 塩基酸である。



ホウ酸は大変に弱い酸であるため、通常の酸溶液に強塩基溶液を滴下する方法では正確に物質量を求めることができないため、エチレングリコールなどのアルコールをホウ酸に加え、エステル化して滴定を行うとされている。

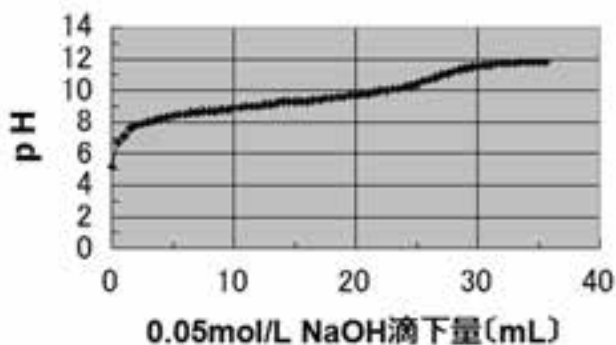


図3 H_3BO_3 と NaOH 水溶液の滴定曲線

(3) 四ホウ酸ナトリウムと希塩酸の混合溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたときの pH 変化

四ホウ酸ナトリウムに塩酸を加えたときホウ酸が生成し、再び塩基性にしたときには四ホウ酸イオンに戻らないならば(1)の逆向きの滴定曲線にはならない。そこで四ホウ酸イオンに過剰量の塩酸を加えた水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和し、pH 変化を測定するという実験を行った。

ア 方法

- ① 0.10mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液 10mL をコニカルビーカーに入れた。
- ② さらに①のビーカーに 0.06mol/L HCl 溶液を 50mL 入れた。

③ ビュレットから 0.1mol/L NaOH 溶液を滴下した。0.5mL 加えるたびに、pH を測定した。

イ 結果

横軸を 0.1mol/L NaOH 水溶液の滴下量 [mL]、縦軸を pH としてグラフに表した。(図4) 滴定前 pH=0.6 であったが、水酸化ナトリウム水溶液の滴下量が 6mL を越え始めると急に pH が上昇し、滴下量が 8.5mL を越えると pH 6.5~8 ぐらいで安定した。滴下量 45mL を越え 55mL に達するあたりで pH=9 ぐらいから 10 ぐらいまで少し pH の変化量が大きくなったところがあった。

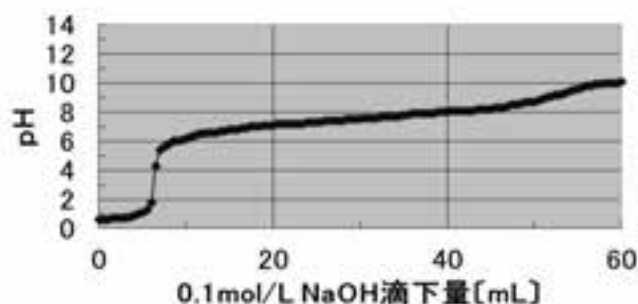


図4 H₃BO₃ と水酸化ナトリウム水溶液の滴定曲線

ウ 考察

NaOH の滴下量が 6 mL 以降の pH の変化のしかたは、(2)でホウ酸を滴定したときに似ていた。滴定に用いた物質の物質量を考察した。

Na₂B₄O₇ の物質量は 1×10^{-3} mol、加えた 50mL 中の HCl の物質量は 3×10^{-3} mol であった。この中の 2×10^{-3} mol が Na₂B₄O₇ との反応に使われたとすると、過剰な HCl の物質量 1×10^{-3} mol から予測した pH は 1 から 2 の間になる。滴定を開始する前の pH はそれよりも 1 ほど小さい値 (酸性側) であった。

一方、第 1 段階完了の滴下量 8.5mL までに加えた NaOH の物質量は 8.5×10^{-4} mol であった。第 2 段階完了の pH=10 となる 58.5mL までに加えた NaOH の物質量は 5.9×10^{-3} mol であった。第 2 段階完了までに加えた NaOH の物質量から第 1 段階完了時の NaOH の物質量を引くと $n_2 - n_1 = 5 \times 10^{-3}$ mol となった。これは最初に加えた Na₂B₄O₇ の物質量の約 5 倍であり、(1)式(2)式の反応を完了するために必要な水酸化物イオンの物質量の 2.5 倍とであった。pH の変化曲線および物質量の考察から、四ホウ酸イオンに過剰の塩酸を加えて強い酸性にしたとき、四ホウ酸イオンの構造が壊れている可能性が考えられた。

3 PVAゲル生成のメカニズムを知る試み

予備実験でゲルに酸塩基指示薬を入れると、四ホウ酸ナトリウム溶液添加直後はわずかに塩基性であった。このあと四ホウ酸ナトリウム溶液が拡散しながらゲル化はゆっくりと起こる。ゲル全体に四ホウ酸ナトリウムが行き渡った後も徐々に色が変わり続け、ゲルの固さが変化した。私たちは、ゲル生成に伴う pH の変化はゲル生成のしくみに関係あるのではないかと考えた。

(1) PVAゲル生成前後の pH 変化について

私たちは、ゲルの生成のしかたについて 2 つの仮説を立ててみた。(文献 3,4)

【仮説 1】静電気力 (水素結合) によるゲルの生成

【仮説 2】共有結合 (エステル化) によるゲルの生成

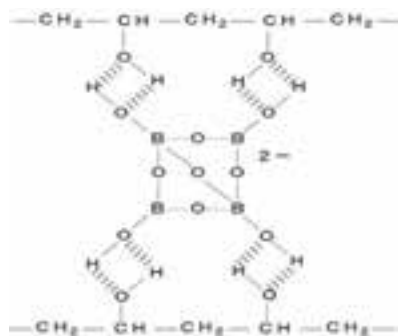


図5 水素結合でゲル化が起こった場合

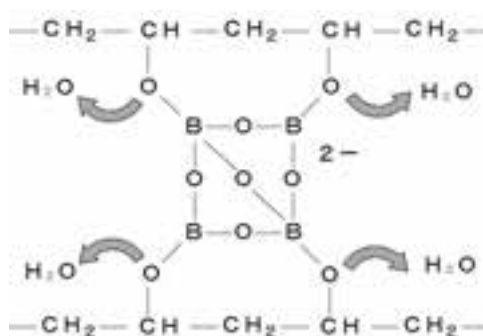


図6 エステル化が起こった場合

しかし、このいずれの場合も塩基性側への pH 変化をうまく説明できない。そこで、

- ① PVA に四ホウ酸ナトリウム水溶液を加えた後、ゲル生成に伴った pH の変化がおこるのか？
- ② 四ホウ酸ナトリウム水溶液を水と PVA 水溶液に加えたときで pH に差が出るか？

この疑問を確かめる実験を行った。

ア 方法

- ① 重合度 500 の PVA 22.0g を 500g の水に溶かし、1.0mol/kg の水溶液を調製した。
- ② PVA 水溶液を 40mL ビーカーにとり A 液とした。対照実験として水を 40mL ビーカーにとり B 液とした。
- ③ A 液、B 液の pH をそれぞれ測定した。
- ④ これにホウ砂飽和溶液 $1.26 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ 15mL を加え、pH を測定した。
- ⑤ この混合溶液を室温で静置し、1 日後から 3 日後まで pH を測定した。

イ 結果

B 液（水）では、四ホウ酸ナトリウムを入れると pH=8.7 となり、その後数日間 pH はほとんど変化しなかった。A 液（PVA）では四ホウ酸ナトリウム水溶液を入れた直後、B 液より pH は 1 程度小さかった（酸性側）。1 日後 pH が 0.5 程度下がり、数日間放置しても pH は変化しなかった。

ウ 考察

PVA と四ホウ酸イオンの間でゲルの生成が進行するにともなって、A 液で少し酸性側に变化し水素イオン H^+ の放出があったと考えられる。しかし、仮説 1 でも仮説 2 でも水素イオンの放出はうまく説明できない。

（2）PVA 水溶液に四ホウ酸ナトリウム水溶液を添加したときの pH 変化について

(1) では四ホウ酸イオン中のヒドロキシ基:PVA 中のヒドロキシ基の物質質量比が 1 : 50 ほどであった。PVA のヒドロキシ基の大部分は四ホウ酸イオンと結合せず余っている可能性があった。そこで、PVA に対する四ホウ酸イオンの割合を少しずつ増やしていったら pH はどうなるだろうか。

ア 方法

- ① ～ ③ (1) と同じ手順で行った。
- ② これにホウ砂飽和溶液 1mL を加える毎に、pH を測定した。
- ③ ホウ砂飽和溶液は 20mL まで加えつづけた。

イ 結果

A 液と B 液の pH の変化の様子を図 7 に表した。

B 液は四ホウ酸ナトリウムを加え始めると、pH=8.8 となり、その後 9 前後でほとんど変化しなかった。PVA を含む A 液では四ホウ酸ナトリウムを加え始めたとき 少し pH が低くなりその後少しずつ pH

が大きくなっていった。四ホウ酸ナトリウムを加え続けてもしばらくは A 液 B 液の差があったが、加えた四ホウ酸ナトリウム水溶液が 20mL に近くなるにつれ、その差は小さくなった。

ウ 考察

$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ の量が少ないときは、ほぼすべての $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ が PVA に結合し H^+ が放出されるため pH が低くなる。しかし、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ の量が多くなると、結合していない余った $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ が多くなり、pH も B 液と pH に近づくと考えた。

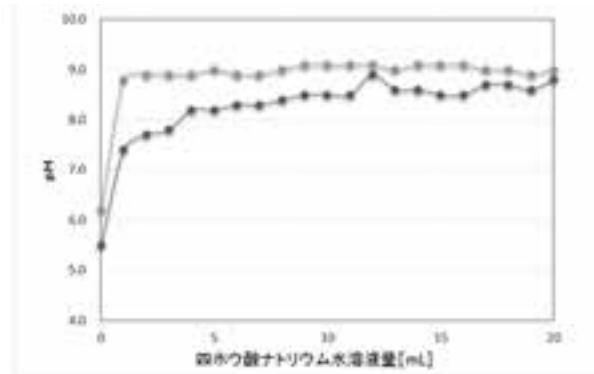


図 7 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加による pH の変化

（3）PVA ゲル生成にともなう反応熱について

PVA と四ホウ酸イオンの間にできる結合が水素結合か共有結合（エステル化）なのか、証拠を探るために、PVA と四ホウ酸ナトリウムを混合したときの温度変化を測定してみた。水素結合か共有

結合で反応熱は大きく異なるのではないか。そこで、重合度 500 と 2000 の PVA を質量モル濃度 0.1~0.75mol/kg に調製し、それぞれの PVA 水溶液を 40mL 発泡スチロールカップに入れた。四ホウ酸ナトリウム飽和水溶液をマグネチックスターラーでかき混ぜながら、1.5mL 加え温度を測定し、変化が最も大きくなった値を記録した。

今回の実験では、いずれも 0.1℃程度の温度変化であった。PVA 中のヒドロキシ基の物質質量に対し、四ホウ酸イオン物質質量が 20 倍から 150 倍程度であり、四ホウ酸イオンの量が反応熱の大きさを決めていると仮定して、四ホウ酸イオン中のヒドロキシ基 1mol における発熱量を算出してみた。加えた四ホウ酸イオンの持つヒドロキシ基の物質質量は、 $7.6 \times 10^{-4} \text{mol}$ であった。混合溶液の密度を約 1g/cm^3 、比熱を $C = 4.2 \text{J/g} \cdot \text{K}$ 、温度変化を $\Delta t = 0.1 \text{K}$ 、 m を混合溶液の質量 [g] として、発熱量を求めると $Q = mC \Delta t = 41.5 \text{g} \times 4.2 \text{J/g} \cdot \text{K} \times 0.1 \text{K} \div 17 \text{J}$

となった。これが四ホウ酸イオン中のヒドロキシ基 $7.6 \times 10^{-4} \text{mol}$ 分の発熱量とすると、

$$17 \text{J} / 7.6 \times 10^{-4} \text{mol} = 22943 \text{J/mol} \div 23 \text{kJ/mol} \text{ となった。}$$

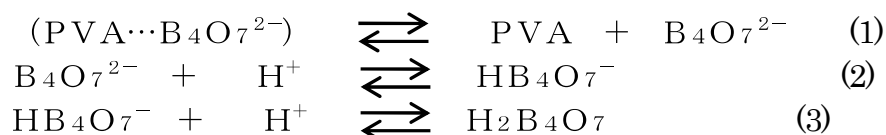
反応熱は結合の切断と生成における結合エネルギーの差し引きされたものであり、さらにイオンの水和などに要するエネルギーも含まれるため複雑である。したがって、23 kJ という値から水素結合という可能性が大きいと考えられるが、エステルが生成する可能性全くないわけではない。

(4) まとめ

PVA 溶液に四ホウ酸ナトリウム水溶液を入れたときの方が、水に四ホウ酸ナトリウム水溶液を入れたときよりも pH が小さくなったのは、水溶液中での平衡移動が関係しているのではないかと考えた。そこでゲル生成時に pH が変化する原因を次のように考察してみた。

四ホウ酸ナトリウムは水溶液中で下式(2)(3)のように H^+ とくっついたり離れたりを繰り返す平衡状態にある。四ホウ酸ナトリウム水溶液が弱塩基性であることは、(2)(3)式の平衡が大きく右に傾き電離度が小さい。PVA を含まない水に四ホウ酸ナトリウムを加えたときは、(1)式を含まず、弱酸の塩として緩衝液となり pH が 8.8~9.0 前後に保たれた。

ここに PVA が加わると、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ は PVA の分子の網の中に取り込まれる。すると溶液中に余っている四ホウ酸イオンの濃度 $[\text{B}_4\text{O}_7^{2-}]$ が減少し、(2)(3)式の平衡が左に移動して $[\text{B}_4\text{O}_7^{2-}]$ を大きくしようとした。このとき水素イオンが放出され、酸性側に pH が小さくなった。



ここまでの実験をもとにしたこの推論は、あくまでも仮説である。今後実験精度を上げて、これらを証明していきたい。

5 参考文献

- (1) 常葉学園菊川高等学校 自然科学部 窪田志保他, 「粘度比較による PVA ゲル生成のしくみの解明」, 山崎賞(2013 年 2 月 16 日)
- (2) コットン・ウィルキンソン, 無機化学 (上), p229, 培風館(1972)
- (3) 日本化学会編, 実験で学ぶ化学の世界 3 有機・高分子化合物の化学, p115, 丸善(1996)
- (4) Bassam.Z.Shakhasiri, 教師のための化学実験 ケミカルデモンストレーション 5 溶液とコロイド, p171, 丸善(1998)
- (5) 理化学事典 第 3 版, 丸善(1971)