高分子電解質複合体の研究*

(反応当量性とその特性)

油 井 敬 夫** 黒 川 洋 一*** 白 川 並雄***

Stoichiometry and Properties of Polyelectrolyte Complex

by

Norio YUI, Yōichi KUROKAWA and Namio SHIRAKAWA

(Faculty of Engineering, Tōhoku University, Sendai)

The stoichiometry of the reactions between polycations (protonated polyethyleneimine, ionene, poly (vinylbenzyltrimethylammonium chloride)) and polyanions (sodium polyacrylate, potassium polystyrenesulfonate) was investigated by conductivity measurements and elemental analyses. It was found that they reacted almost in stoichiometry to give a polyelectrolyte complex. The water vapor adsorption and dielectric properties of the complex were investigated. The complex showed the sigmoid type adsorption behavior similar to the adsorption behavior of a hydrophilic material. The complex exhibited a marked dielectric dispersion over a wide frequency range of $10^2 \sim 10^6$ Hz.

(Received Jan. 27, 1979)

キー・ワード：高分子電解質複合体，吸着，誘電分散

1 緒 言

高分子鎖上に多数の電荷を有する高分子電解質で正の荷電を有するものはポリカチオン，負の荷電を有するのはポリアニオンとよばれる。通常の低分子電解質と異なり，電解質の濃度やイオン強度等によりポリイオンのコンホメーション変化が起る。互いに反対の荷電をもった線状高分子電解質を水溶液中で反応させると，いわゆる高分子電解質複合体（ポリイオンコンプレックス）を生成する¹⁾。ポリスチレンスルホン酸とポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムから形成される複合体については Michaels 等により調べられている^{2,3)}。この種の複合体は製膜されて 限外ろ過用膜（商品名 Ioplex）として Amicon 社から市販されている。複合体は生成適合性がよいことから医用材料としての検討も行われている⁴⁾。前報ではポリエチレンイミンとポリビニル硫酸カリウムまたはポリアクリル酸ナトリウムの系について調べ，これらポリイオンの反応が化学量論的に起ることを認めた。本論文では他のポリイオンの系について，複合体生成の反応当量性と複合体の水蒸気吸着特性および誘電特性等について調べた。

2 実 験

ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド (PVB-TMA・Cl) は Dow 社の Dow-ECR-34 でアセトン—メタノール溶液で沈澱精製した。0.3MKCl 水溶液を用いて 30℃ で測定した固有粘度は 0.15 dl/g である。Ionene は Buckmann 社の Bubond 60 を用いたが，分子量ははっきりしない。ポリエチレンイミン (PEI) は東京化成(株)のもので分子量は 4.5 万，1，2，3 級アミンの比は 1:2:1 であり，使用にあたっては塩酸溶液でプロント化した。ポリスチレンスルホン酸カリウム (PSS・K) は p-スチレンスルホン酸カリウムモノマーを窒素ふん囲気下，45℃ で過硫酸カリウムと亜硫酸ナトリウムを開始剤として合成した⁶⁾。なお，反応時間は 6 時間で希薄水酸化カリウム溶液を滴下して溶液の pH を 7～8 になるように調整した。PSS・K-水系の粘度測定より求めた固有粘度は 30℃ で 2.6 dl/g である。ポリアクリル酸ナトリウム (PA・Na) は和光純薬(株)製の重合度 2700～7500 のもの，ポリアミンスルホン (PAS) は日東紡(株)製の分子量 18～23 万のものである。これら高分子電解質の分子構造を Fig.1 に示す。

ポリカチオンまたはポリアニオンについてユニットモル濃度で 0.03～0.05 mol/l の原液を作り，これらを適当な割合でまぜてポリイオンのモル比の異なる混合溶液を調整した。生成した複合体の沈澱物を遠心分離

* 原稿受理 昭和54年1月27日

** 正 会 員 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

*** 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

Fig. 1. Molecular structure.

により取り除き、混合溶液の伝導度をブリッジ法により測定した。セルはフラスコ型のものでセル容量が 0.200 cm^{-1} であり、 1000 Hz で測定した。

1~2 wt % のポリカチオン水溶液をマグネチックスターラーでよくかく拌しながら 1~2 wt % のポリアニオン水溶液へ当量になるように加えた。生成した沈澱物をろ過して水でよく洗浄し、自然乾燥して乳鉢で軽く砕いて 80 メッシュ程度にした。水蒸気吸着は Fig. 2 のような吸着装置を用いて測定した。A は 5 l のフラスコで蒸気ためであり、R は装置内に一定の蒸気を供給するための水ためである。S は試料室で石英スプリング (感度 0.1043 g/cm) をつるし、吸着によるバランスの伸びをカセットメータで読み取ることにより吸着量を求めた。全体の装置を $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ の恒温槽中にひたした。回転、拡散両ポンプで 10^{-4} mmHg まで減圧乾燥して、一定蒸気を導入してバランスの読みが一定した点を読み取った。誘電特性は安藤電気 (株) 製の

A: vapor reservoir
Ph: philips gauge
M: manometer
R: water reservoir
G: geisler tube
P₁, P₂: rotary and diffusion pumps
S: sample chamber
T: trap

Fig. 2. Apparatus for measurement of water vapor sorption.

TBS-1T 型タンデルタ測定器により測定した。試料は複合体粉末を $\phi 19 \text{ mm}$, 厚さ 1 mm にプレスしたものである。

3 結果と考察

複合体生成は模式的には Fig. 3 のように示される。希薄水溶液中ではイオン間の斥力の効果が大いいため鎖は高度に引伸ばされた形態をとっている。ビニルポリマーは可撓性があるが鎖中に芳香族やピラノース環を含む高分子は屈曲性が小さい。しかし、イオン間の斥力の効果が大いいためこれらの環を含む高分子

Fig. 3. Complex formation.

Fig. 4. Conductances of reaction mixtures.

電解質も引伸ばされた形になっていると考えられる。このような形態をとっているポリカチオン希薄水溶液にポリアニオン希薄水溶液を加えて作った混合水溶液の伝導度の変化を Fig. 4 に示す。複合体形成によりマイクロイオンの放出が起るので伝導度が増加する。Ionene-PSS 系, PVBtMA-PSS 系では KCl, PA-PEI 系では NaCl の放出が起きている。Ionene-PSS 系ではユニットモル比が 0.33 の点で伝導度が最大になっているがイオンサイトでは 1:1 になる。PVBtMA-PSS 系, PA-PEI 系ではユニットモル比が 0.5 の点で最大になっているのでこれらの系でもカチオンとアニオンが 1:1 に反応していることを示す。なお, PA-PAS 系でも反応が化学量論的に起っていることを認めた。これらは複合体の元素分析の結果からも確かめられた。PA-PAS, PSS-Ionene 系のようにポリイオン主軸にそってのイオン間距離がポリカチオンとポリアニオンで異なるにもかかわらず、反応が当量に進行しているのはポリイオンがいく分 flexible であり、電荷の中和という静電相互作用が強いせいと考えられる。弱電解質では解離度が pH に依存するので反応当量性も変化する。事実, PEI と CMC (カルボキシメチルセルロース) の反応ではこのようなことが認められている。強電解質系ではポリイオンの形態がイオン強度により変化するもので、反応当量性もいく分影響を受けると考えられるが、ここでは検討しなかった。ここで用いた濃度範囲ではポリイオンの混合順序によって反応当量性と生成複合体の特性はかわらない。しかし、濃度が 10 wt % 近くになると生成沈澱の形状に白色部分と透明ゲル状部分が認められ、生成沈澱が不均一になることが認められた。複合体はポリカチオンとポリアニオンが Ladder 状に反応するものと考えられるが、生成物はフレック状であり、Michaels 等が指摘しているように複数のポリカチオンとポリアニオンがからみ合った Scramble 状を取っていると考えられる。生成複合体は水にとけず、またアセトン、アルコール等の通常の有機溶媒にも不溶である。

えられた複合体を 80 メッシュ程度に粉砕した粉体について、カンターソープション表面積測定装置により表面積を測定するといずれも $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。したがって吸着量のちがいは粉体の物理的構造(表面積等)より官能基の化学的構造による影響が大きいと考えられる。水蒸気吸着の結果を Fig. 5 に示す。いずれもシグモイド型の吸着挙動を示しており、親水性高分子によくみられる型である。親水性基であるイオンサイトの吸着能力は、その化学構造と高分子鎖におけるその位置とそれらの相互作用に依存すると考えられるが、Fig. 5 からだけではこのようなことははっきりうかがうことはできない。相対湿度 50% の点でイオン

Fig. 5. Water vapor sorption by the complex.

サイトあたりの水分子は PSS-PVBtMA では 2.3 個, PSS-Ionene 3.1, PA-PAS 1.0, PA-PEI では 0.6 個となる。これらは一次水和水を形成するのには小さい。相対湿度 100% 近くではそれぞれ 9.6, 12.3, 7.4, 3.2 個となるので一次水和水として存在すると考えられる。吸着がシグモイド型であるので相対湿度が 50% の点までは BET 式に従う。水分子の断面積を $10.5 \text{ \AA}$ として BET 式により各複合体の表面積を求めると $150 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ となる。カンターソープション表面積測定装置による表面積はいずれも $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるが、この表面積のちがいはイオンサイトに水分子が局所吸着していることを示すものと考えられる。なお、いずれの複合体もベンゼンをほとんど吸着しなかった。

周波数を $10^2 \sim 10^6 \text{ Hz}$ に変化させた誘電特性を Fig. 6, 7 に示す。 ϵ' は誘電率, ϵ'' は損失率, ϵ'/ϵ'' は損失角である。 ϵ' はいずれの複合体も低く、周波数増加に

Fig. 6. The variation of the dielectric constant ϵ' and loss factor ϵ'' with the frequency.

Fig. 7. The variation of loss tangent with the frequency.

つれて減少する。 ϵ'' も ϵ' と同様であるが周波数による減少の程度は ϵ' の場合より大きい。したがって損失角は単調減少することになる。全体の挙動は可塑剤を加えてガラス転移点を下げたポリビニルアルコール等の誘電特性に似ている。よって、マクロ分子からペンダントのようにぶら下っているイオン基の局所変位による影響が大きいと考えられる。この種の固体電解質が共通する問題点は低周波側における電極分極インピーダンスと DC コンダクタンスがある。前者は ϵ' を後者は ϵ'' を増大させる効果がある。周波数の高い側で後者の効果がいくらかあらわれていることがうかがわれる。複合体では微量存在するマイクロイオンとか

湿気によってその特性が変化すると考えられるので、さらに定量的な議論を行うには試料の精製をより厳密に行い、測定の際の湿度をコントロールする必要があると思われる。

*1 (昭和53年10月8日 第31回コロイドおよび界面化学討論会にて一部講演)

参考文献

- 1) Bixler H. J., and A. S. Michaels, *Encycl. Polymer Sci. Technol.*, **10**, 765 (1969).
- 2) Michaels A. S., *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 32 (1965).
- 3) 中島章夫, 化学総説, No. 17, 199 (1977).
- 4) Veis, A., E. Boden, and S. Mussel, *Biopolymers*, **5**, 37 (1967).
- 5) Yui, N., Y. Kurokawa, and C. Iwabuchi, *Denki Kagaku*, **43**, 71 (1975).
- 6) Wiley, R. H., N. R. Smith, and C. C. Ketterer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 720 (1954).
- 7) Sato, H., and A. Nakajima, *Polymer J.*, **7**, 241 (1975); Ikawa, T., K. Abe, K. Honda, and E. Tsuchida, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, **13**, 1505 (1975).
- 8) Fuoss, R. M., "The Chemistry of Large Molecules" (R. E. Burke, and O. Grummitt Ed.) (1943) Interscience Pub., New York
- 9) Michaels, A. S., G. L. Falkenstein, and N. S. Schneider, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1456 (1965).

*1 試料は1週間ほど透析を行い室温状態で測定した。