[ノート]

高分子電解質複合体の生成——ポリメチルビニルエーテル マレイン酸-ポリエチレンジイミン系——

黒川 洋一*¹・白川 並雄*¹・油井 敬夫*¹

(受付 1979 年 11 月 8 日・審査終了 1980 年 2 月 13 日)

要 旨 ポリメチルビニルエーテルマレイン酸とポリエチレンジイミン間の複合体形成を濁度と伝導度の測定により調べた。複合体の組成は媒体の pH に依存した。pH 4.7 近くでは複合体形成は PEI の分子量 600~19,000 にわたって 1:1 当量関係で進行した。

1 緒 言

高分子鎖上に多数の電荷を有するポリカチオンとポリアニオンから形成される複合体については数多く研究¹⁾されており、強電解質系についてはイオンサイトについての反応が化学量論的に進むが、弱電解質系については必ずしも化学量論的に進まないことが認められている²⁾。また、反応当量性に対する分子量効果についても一部調べられているが十分でない³⁾。そこで、本論文ではポリメチルビニルエーテルマレイン酸と分子量の異なるポリエチレンジイミン系について複合体形成を調べた。

2 実 験

ポリメチルビニルエーテルマレイン酸 (PMVE-MA) とポリエチレンジイミン (PEI) は Polyscience 社のもので、それぞれ透析により精製し凍結乾燥を行って試料とした。PEI の分子量は製造元によれば 600, 1800, 19000 である。PMVE-MA の分子量は次の粘度式により算出して 20,000 という値を得た。

$$[\eta] = 6.16 \times 10^{-4} M^{0.882} \quad (\text{THF}, 30^\circ\text{C})$$

原液濃度は 0.1 基本モル/l とした。PMVE-MA についてはカルボン酸 1 個当たり、PEI についてはイオン化可能なサイトを 1 基本モルとした。660 nm の波長を用いる吸光度法による透過率を測定して濁度とした⁴⁾。伝導度は東亜電波工業(株)製 CM-15A 伝導度計、

Fig. 1. Conductometric titration of PEI aqueous solution with 0.1 N HCl.

Fig. 2. Titration curves of PEI and MVE-MA aqueous solution: α , degree of neutralization.

*¹ 東北大学工学部応用理学教室 (〒980 仙台市荒巻字青葉)

Fig. 3. Transmittance of MVE-MA/PEI solutions at different pH values: ○, pH=3.52; ●, pH=5.12; ⊙, pH=6.55; 2 h after mixing.

Fig. 4. Change of pH after mixing of MVE-MA/PEI solutions. Symbols are the same as those in Fig. 3.

pH は同社の HB-5BS, 吸光光度は(株)日立製作所製 139 型分光光度計を用いて測定した。

3 結果と考察

PEI の 0.001 基本モル/l 溶液を 0.1 N HCl で中和した際の伝導度変化を Fig. 1 に示す。ab が一級アミン, bc が二級アミンと三級アミンの和に相当すると考えられる⁹⁾。一級アミンと二三級アミン合計の比は, PEI (600) では約 4:3, PEI (1800) では 1:1, PEI (19000) では 2:5 である。これは分子量が大きくなるほど全アミノ基に対する末端アミノ基, すなわち, 一級アミンの割合が減少していることを示す。0.01 基本モル/l PMVE-MA 溶液に 0.1 N NaOH, また 0.001 基本モル/l PEI (19000) に 0.01 N HCl を加えていった

Fig. 5. Conductance of MVE-MA/PEI aqueous solution against unit mole fraction of MVE-MA.

Symbols are the same as those in Fig. 2.

Fig. 6. Transmittance of MVE-MA/PEI aqueous solution against unit mole fraction of MVE-MA at 24 h after mixing.

Symbols are the same as those in Fig. 2.

ときの滴定曲線を Fig. 2 に示す。

PEI (19000) の滴定曲線の変化は Fig. 1 の伝導度変化にはほぼ対応している。弱電解質の場合には解離度が pH に依存するので複合体形成も pH に依存することが考えられる。一定の pH に調整した PMVE-MA 水溶液と PEI (19000) 水溶液を種々の割合で混合した溶液の濁度を Fig. 3 に示す。pH により透過率の極小(濁度の極大), すなわち, 複合体の組成が変化している。pH が大の場合には PMVE-MA の解離の進行した状態, pH が小の場合には PEI の解離が進行した状態での複合体生成である。濁度の極値と pH をプロットすると約 pH 4.7 近辺でユニット成分が 1:1 の複合体を生成すると予想される。静電気的な相互作用により複合体が生成するとなると PEI と PMVE-MA の中和度が大きく両者の中和度が等しいとき複合体生成は大になるはずである。これは Fig. 2 から pH 4.7 の近辺であって Fig. 3 からの予測と一致する。

混合溶液の pH 変化を Fig. 4 に示す。pH 6.55 で混合した溶液ではプロトンの取り込み、pH 5.12 で混合した溶液ではプロトンの放出が起きている。すなわち、pH 6.55 では PEI がプロトンを取り込んでイオン化してイオン化した PMVE-MA と、pH 5.12 では PMVE-MA がプロトンを放出してイオン化してイオン化した PEI と複合体を形成している。同様な現象はカルボキシメチルセルロースと PEI 系についても観察されている⁹⁾。

pH 4.7 で PMVE-MA 水溶液と分子量の異なる PEI 水溶液を混合したときの混合溶液の伝導度を Fig. 5 に、濁度を Fig. 6 に示す。複合体形成につれて伝導度に寄与している PMVE-MA と PEI が沈殿析出するので伝導度が変化する。これらの結果から pH 4.7 では PEI の分子量が 600~19000 では PMVE-MA と PEI の反応当量性は変化せず、基本モル成分が 1:1 の複合体が生

成していることがわかる。

文 献

- 1) 中島章夫, 化学総説, No. 17, 199 (1977); K. Abe, M. Koide, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **10**, 1259 (1977); A. Nakajima and K. Shinoda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1249 (1977); 菊池康男, 大島祥男, 日本化学会誌, 1101 (1979).
- 2) 田中武英, 田中隆一, 筒井哲夫, 高分子, **26**, 804 (1977).
- 3) 長田義二, 佐藤通彦, 日本化学会誌, 175 (1976).
- 4) 用水廃水便覧編集委員会編, “用水廃水便覧”, 丸善, 東京 (1964), p. 1523.
- 5) H. Sato and A. Nakajima, *Polym. J.*, **7**, 241 (1975).

[Note]

Formation of a Polyelectrolyte Complex. Methyl Vinyl Ether-Maleic Acid Copolymer and Polyethyleneimine System

Yōichi KUROKAWA^{*1}, Namio SHIRAKAWA^{*1}, and Norio YUI^{*1}

^{*1}Department of Applied Science, Faculty of Engineering, Tohoku University (Aoba, Aramaki, Sendai, 980 Japan)

Complex formation in aqueous system between methyl vinyl ether-maleic acid copolymer (MVE-MA) and polyethyleneimine (PEI) was followed by measurements of turbidity and conductance. The composition of the complex depended on pH of medium. At pH 4.7, the complexation proceeded in 1:1 stoichiometry over the range of PEI molecular weight 600 to 1900.

KEY WORDS Polyelectrolyte Complex / Methyl Vinyl Ether-Maleic Acid Copolymer / Polyethyleneimine /

(Received November 8, 1979; Accepted February 13, 1980)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **37**(7), 503—505 (1980)]