The Reactions between Polycations Carrying Charges in the Chain Backbone and Polycarboxylic Acids

Yoshihito OSADA, Koji ABE and Eishun TSUCHIDA

Department of Polymer Chemistry, Waseda University;
Nishiokubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan

The formation reactions of polyion complexes between polycations carrying charges in the chain backbone and polycarboxylic acids (*e. g.*, polymethacrylic acid, polyacrylic acid and polyitaconic acid) were studied by means of potentiometric titration. In these systems polycations release much more hydrogen ions than low molecular weight cations, so it was found that the chain length, *i. e.*, the number of charged sites, played an important role in the complexation. By using different polycarboxylic acids, it was shown that, in addition to the Coulombic forces, the hydrophobic bonds also influenced complexation. The n' value of the Henderson-Hasselbach equation, which shows the parameter of the intramolecular interaction of polymethacrylic acid, was found to be 2.3. However, this value decreased to 1.4 when the polycations were added to the polymethacrylic acid solution. This phenomenon shows that the electrostatic repulsion between neighboring dissociated carboxylic groups is diminished efficiently by the complexation. From these results, it is assumed that the dissociation constant and hydrophobicity of polymer chains control the ability of complexation.

(日本化学会誌, 1973, p. 2222~2226)

ポリイオンコンプレックスの生成条件と構造¹⁾²⁾

(1972 年 12 月 18 日 受理)

長田 義仁・阿部 康次・土田 英俊*

主鎖荷電型ポリカチオンとポリカルボン酸（ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリイタコン酸）の間のポリイオンコンプレックス生成反応機構を、系の電位差滴定、電導度滴定、粘度測定から検討した。コンプレックスの組成はポリカルボン酸の解離度で決まる。ポリカルボン酸の解離度は $10^{-4} \sim 10^{-8}$ mol/l の濃度範囲で通常数パーセントであるが、ポリカチオンが共存すると 20% 近くまで解離する。このため両者を混合して得られるポリイオンコンプレックスは、イオン席の単位モル比で [カルボン酸]/[カチオン]=5 の組成となる。この系にアルカリを添加して解離度を大きくすると、コンプレックス組成は連続的に変化し等モル組成物が得られる。

これらの結果から生成するポリイオンコンプレックスの構造は環状から梯子状まで任意に連続変化させ得ることが結論され、これがメカノケミカルシステムの一例であると推定した。

リカルボン酸の解離度と密接な関連を有していることを見いだしたのでここに報告する。

1 緒 言

著者らはさきに、ポリイオンコンプレックス生成反応において、電荷数（すなわち鎖長）や疎水結合が重要な因子となっていることを明らかにした²⁾。本報では、ポリカルボン酸と主鎖荷電型ポリカチオンとが生成するコンプレックスの組成や構造が、ポ

2 実 験

2.1 試薬の調整

使用したポリカルボン酸類や溶媒は前報²⁾と同様の方法で調整した。ポリカチオン類は文献³⁾の方法で精製使用した。ポリカルボン酸の中和度 (α) は 0.1 N NaOH 水溶液を使用して調整し

1) この報文を“ポリイオン重合鎖に関する研究(第 10 報)”とする。

2) 前報(第 9 報), 長田義仁, 阿部康次, 土田英俊, 日化, 1973, 2219.

* 早稲田大学理工学部, 160 東京都新宿区西大久保

3) 土田英俊, 真田 茎, 篠原 功, 工化, 74, 756, 760, 1449 (1971); *Makromol. Chem.*, 151, 207(1972); 155, 35 (1972).

た。

2.2 コンプレックス生成と電導度測定

窒素気流中、温度 25°C で成分ポリマーの水溶液（濃度； 5×10^{-4} base·mol/l）をかきまぜながら、他方成分のポリマー水溶液（濃度； 5×10^{-8} base·mol/l）をゆっくり滴下し、それぞれの混合比におけるコンプレックス水溶液の電導度を白金-白金黒電極電導度測定装置（Shimadzu, CM-30）を用いて測定した。滴下後平衡状態になるまで少なくとも 4 分間静置してから測定した。コンプレックスの組成と構造におよぼす生成条件の影響を検討するために、各成分ポリマー水溶液の所定量を一時に混合して測定する方法も試みた。

2.3 その他の測定

水素イオン濃度は pH メーター（日立-堀場製 M-5 型、ガラス単一電極）により、粘度は 30 (± 0.1)°C で変型 Ubbelohde 粘度計（水の流下時間；147 sec）を使用して測定した。また生成コンプレックスは 50°C で真空乾燥後、恒量に達するのをまって元素分析にかけ、組成を決定した。

3 結果と考察

3.1 成分ポリマー種とコンプレックス組成の関係

前報で述べたように、コンプレックス生成にともなう当量電導度の大きな低分子イオンが放出されるはずであるから、反応系の電導度変化を測定して反応が追跡できる。

図 1 (A) は中和度 0 において、ポリメタクリル酸（以下 PMAA と略記する）に各種ポリカチオン（前報参照²⁾）を滴下していったさいの電導度変化を示したものである。ポリカチオン種に関係なく、いずれも $[\text{ポリカチオン}]/[\text{PMAA}] = 0.2$ において滴定曲線の不連続点、つまり当量点が観察される。これはコンプレックス生成にともなう当量電導度の大きい低分子イオン、ここでは H^+ 、 Cl^- が遊離されるため系の電導度が急速な増加を示すが、この当量点以後の電導度増加は、過剰に存在するポリカチオンの寄与が主となるためであろう。一方、ほとんどのカルボキシル基が解離している ($\alpha = 1.0$) PMAA では、図 1 (B) に見られるように不連続点は組成比 1.0 に観測される。この系では遊離される低分子が NaCl であり、その当量電導度は小さい（無限希釈イオン当量電導度⁴⁾ 25°C: H^+ 349.7, Na^+ 50.1, Cl^- 76.3 [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$])。したがって $\alpha = 0$ の場合と異なり、当量点前の電導度増加は小さくなる。これと同じような系でポリカチオン種を変えて反応させても、コンプレックスの組成に差は認められないが、これはポリカチオンがいずれも pK 3 程度の強電解質であるためと考えられる。

つぎに 3X ポリマーに対して、ポリアクリル酸（以下 PAA と略記する）、ポリイタコン酸（以下 PIA と略記する）を反応させ、これがコンプレックス組成におよぼす影響を検討した。その結果は $\alpha = 0$ において、当量点は $[3X]/[\text{PAA}] = 0.25$, $[3X]/[\text{PIA}] = 0.32$ に観測された。これはポリカルボン酸の解離定数 ($pK_{\text{PMAA}} : 7.0$, $pK_{\text{PAA}} : 6.4$, $pK_{\text{PIA}} : 5.8$) が $\text{PMAA} < \text{PAA} < \text{PIA}$ の順となっていることに関係がある。これらポリカルボン酸は、 $\alpha = 0$ の条件のとき、単独では数%のカルボキシル基が解離するのみであるのに対し、ポリカチオンが共存すると解離は促進され 0.2~0.32 にまで達するが、この現象は前報で述べた結論

Fig. 1-(A) Effect of polycations on the composition of complexes

Polyanion: PMAA ($\alpha = 0$)

Polycations—

○: 2X, ●: 3X, ●: 6X, △: XX

$[\text{PMAA}] = 5 \times 10^{-4}$ mol/l

$[2X] = [3X] = [6X] = [XX] = 5 \times 10^{-8}$ mol/l

Fig. 1-(B) Effect of polycations on the composition of complexes

Polyanion: PMAA ($\alpha = 1.0$)

Polycations—

○: 2X, ●: 3X, △: XX

$[\text{PMAA}] = 5 \times 10^{-4}$ mol/l

$[2X] = [3X] = [XX] = 5 \times 10^{-8}$ mol/l

とも一致する。すなわちポリカチオンがポリカルボン酸の対イオンとして存在すると、PMAA の α -メチル基間疎水結合を破壊し、また解離したカルボキシル基間の分子内静電反発も小さくなるのでポリカルボン酸の解離は促進される。 $\alpha = 1.0$ の条件下では、ポリカルボン酸は 3X ポリマーと 1:1 のとき当量点を示し、コンプレックスは等モル組成となり、ポリカルボン酸の種類に影響されない。以上の結果は表 1 にまとめて示した。

4) 日本化学会編, “化学便覧”, 丸善 (1966) p. 862.

Table 1 Effect of polyelectrolytes on the composition of complexes

Polycation		2 X	3 X	6 X	XX
Polyanion	PMAA	0.18	0.20	0.20	0.19
	PAA	—	0.24	—	—
$\alpha=0$	PIA	—	0.32	—	—
	PMAA	1.0	1.0	—	0.95
	PIA	—	1.0	—	—
$\alpha=1.0$		—	—	—	—

Fig. 2 Effect of the reaction condition on the composition of the complexes

PMAA ($\alpha=0$, $\alpha=1.0$) were dropped into 3 X slowly: ○ $\alpha=0$, ◐ $\alpha=1.0$
 PMAA ($\alpha=0$) was dropped into 3 X rapidly: ●
 [PMAA] = 5×10^{-4} mol/l
 [3 X] = 5×10^{-3} mol/l

3.2 混合順序とコンプレックス組成の関係

前節 (3.1) において、ポリカルボン酸溶液にポリカチオン溶液を滴下したさいのコンプレックス組成について検討したが、ここでは混合順序を逆にした場合について考察する。すなわち 3 X 溶液に PMAA 溶液を滴下していったさいの電導度変化をみると図 2 のようになる。不連続点は、 $\alpha=0$ のとき [PMAA]/[3 X] = 5.0, $\alpha=1.0$ のとき [PMAA]/[3 X] = 1.05 となり、混合順序はコンプレックス組成に影響していない。

3.3 混合速度とコンプレックス組成の関係

ポリイオンコンプレックスの生成はイオン間反応であり、おのおのイオン席間の結合速度はきわめて速い。各成分ポリマー水溶液の所定量を一時に混合して得たコンプレックス溶液の電導度を図 2-(3) に、また粘度測定を図 3 に示した。これまで述べてきたような、平衡状態をつくりながらゆっくり滴下した場合と異なり、中和度 0 の条件で [3 X]/[PMAA] = 0.33 に当量点が観測される。これは両者の溶液を一時に混合するために、それぞれのイオン席は近傍にある基同志が不規則に結合し、このため全部のイオン席が完全に反応する前に急激なコンホメーション変化を起こして相分離し、結合していない基を残したまま沈殿するものと考えられる。実際この系では電導度変化が小さく、マイクロイオンの遊離が抑制されていることを示している。

3.4 ポリカルボン酸の解離度とコンプレックス組成

0.1 N NaOH を添加してカルボキシ基の解離度を変化させた

Fig. 3 The viscosity change of PMAA ($\alpha=0$)-2 X complex solution

[PMAA] = 1.4×10^{-1} mol/l
 [2 X] = 1.4×10^{-1} mol/l, 30.0°C

Fig. 4-(A) Dependence of composition of complexes on degree of neutralization

Polycation: XX
 Polyanion: PMAA
 $\alpha =$ ○ 0, ◐ 0.2, ● 0.5, △ 1.0
 [PMAA] = 5×10^{-4} mol/l
 [XX] = 5×10^{-3} mol/l, 25°C

PMAA 水溶液に、XX ポリマー水溶液を滴下反応させるさいの、系の電導度変化は図 4-(A) のようになる。中和度 α が 0 から 1 まで変化するにしたがって、コンプレックス組成は 0.2 から 1.0 まで変化していく。

PMAA または PAA 水溶液に 3 X 溶液を滴下していくときの水素イオン濃度変化を図 4 (B), (C) に示した。図 4 (B) において、 $\alpha=0$ の場合、初期段階において急激な水素イオン濃度の増加がみられ、[3 X]/[PMAA] $\approx$ 0.20 で飽和する傾向を示す。この急激な pH 変化は明らかにコンプレックス生成にともなう HCl 遊離に基づくものと考えてよい。アルカリ添加系では所定量のポリカチオン添加後にはじめて pH 変化が起こり、この変化点の混合比は PMAA の中和度に関係する。これは PMAA

Fig. 4-(B) Dependence of composition of complexes on degree of neutralization

Polycation: 3 X

Polyanion: PMAA

 $\alpha = \bigcirc 0, \bullet 0.3, \bullet 1.0$ [PMAA] = 5×10^{-4} mol/l[3 X] = 5×10^{-3} mol/l, 25°C

Fig. 4-(C) Dependence of composition of complexes on degree of neutralization

Polycation: 3 X

Polyanion: PAA

 $\alpha = \bigcirc 0, \bullet 0.3, \bullet 0.5$ [PAA] = 5×10^{-4} mol/l[3 X] = 5×10^{-3} mol/l, 25°C

にあるカルボキシル基が中和度にしたがった部分的な塩を形成しているため、コンプレックス生成はおもに中和反応の形で NaCl を遊離しながら進行する。したがってこの間 pH 変化は生起せず、中和反応終了にともなって過剰添加の 3 X 溶液に基づく pH 上昇を認めるのである。ちなみに 3 X の 0.001 N 水溶液は pH 3.2 を示す。したがって、急激な pH 変化を示す点がコンプレックス組成を示すことになる。PAA の系でも同様な関係が得られる。これらの結果は表 2 および図 5 にまとめて示してある。ポリカルボン酸の中和度にしたがってコンプレックス組成は、[カチオン]/[PMAA] が 0.18~0.95, [カチオン]/[PAA] が 0.24~0.99 の範囲で変化することがわかる。これらの値は電導度滴定曲線から求めた値とまったくよく一致する。さらに図 5 には、ポリカチオンが共存した系の PMAA の解離定数 ($pK_{PMAA}=5.3$)

Table 2 Dependence of composition of complexes on degree of neutralization

α	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	0.8	1.0
[3 X]/[PMAA]	0.18	0.39	0.47	0.60	0.76	0.80	0.88	0.95
[3 X]/[PAA]	0.24	—	—	0.63	0.81	—	—	0.99

Fig. 5 Relationship between composition of complexes and degree of neutralization

 $\bigcirc$: PMAA-3 X, $\bullet$: PAA-3 X, $\times$: Calculated from the pK of PMAA

Table 3 Elementary analysis of complexes

		C (%)	H (%)	N (%)
PMAA-2 X ($\alpha=0$)	Found	58.23	8.16	2.46
	Calcd.	60.09	8.59	2.60
PMAA-2 X ($\alpha=1.0$)	Found	67.17	6.85	6.85
	Calcd.	67.50	8.21	7.02

をもとにして、各中和度における PMAA の解離度を計算し、解離したカルボキシル基がすべてポリカチオンとコンプレックスを形成し得るものと仮定して得られるコンプレックス組成曲線を示したが、これは PMAA とポリカチオンのコンプレックス組成とよく一致している。

また表 3 には生成したコンプレックスの元素分析結果を示した。ここで計算値は、前に述べた滴定曲線から得られたコンプレックス組成の示す値、すなわち $\alpha=0$ においては [カチオン]/[PMAA]=0.2, $\alpha=1.0$ においては [カチオン]/[PMAA]=1.0 を基準に求めた数値である。両者の値はよく一致しており、さきに述べた反応と組成に関する推論が正しいことがわかるし、水素イオン濃度を変化させて、コンプレックス組成を決定できることがわかる。

以上からポリカルボン酸の解離度 (α') の変化にともなって、コンプレックス組成に関し次式が成立する。式 (1) の関係は

$$\alpha' = [\text{ポリカチオン}] / [\text{ポリカルボン酸}] \quad (1)$$

リカチオンが完全解離した強電解質であれば、ここに述べた主鎖荷電型ポリカチオンにかぎらず、つねに成立する。こうしたコンプレックスの連続的な組成変化は模型的な表現をとれば、式 (2) に示すようにプロトンの出入をとまなう環状と梯子状 (loop and

環状
梯子状

ladder) 構造をとるものと思われる。解離度の小さい領域では、ポリカルボン酸の静電反発も小さく、かつ主鎖も比較的柔軟であるからランダムコイルをとりやすいのに対し、ポリカチオンは主鎖にイオン席を有する強電解質であり、鎖員にキシリレン基など

比較的硬い構造をもつため、かなり広い pH 域にわたり延伸されたコンホメーションをとるであろう。このためポリカルボン酸の解離度が小さい領域では、未解離カルボキシル基が結合に関与しない式 (2) の左辺に示した環状構造をとるものと考えられる。しかし解離度が増加するにともなってポリカルボン酸内の静電反発は増大し、次第に広がったコンホメーションをとるようになり、すべてのカルボキシル基が解離するときには、イオン席がポリカチオンと対になって結合した、式 (2) の右辺に示したような梯子状構造をとるものと推定される。このような構造の異なったコンプレックス形成の熱力学的、あるいは速度論的取り扱い、さらにはコンプレックスのメカノケミカル反応に関する検討は今後の問題であろう。

The Composition of Polyion Complex

Yoshihito OSADA, Koji ABE and Eishun TSUCHIDA
Department of Polymer Chemistry, Waseda University;
Nishitokyo, Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan

The mechanism of the formation of polyion complexes between polycations carrying charges in the main-chain and polycarboxylic acids (*e.g.*, polymethacrylic acid, polyacrylic acid and polyitaconic acid) were studied by potentiometric titration, conductometric titration and viscosity measurement. The compositions of the complexes were found to be controlled by the degree of the dissociation of the polycarboxylic acids. Polycarboxylic acids usually dissociate only in a few percents at a concentration range of $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/l, while the degree of dissociation were increased up to about 20% in the presence of the polycations. The composition of the polyion complexes which were obtained from the polyanion and polycation solutions was in a ratio about 5:1 of the repeating units of the ionic sites, *i.e.*, [polycarboxylic acid]/[polycation]. When the degrees of dissociation of polycarboxylic acids were increased by addition of alkaline solution, the compositions of the complexes were found to be equimolar.

From these results, it was assumed that the polyion complexes which were formed in these systems could take any forms from "loop" to "ladder" successively and arbitrarily.