(日本化学会誌, 1974, (1), p. 178~184)

ポリアクリル酸-エチレンジアミン系コンプレックスの生成機構¹⁾²⁾

(1973 年 7 月 18 日 受 理)

松本恒隆・中前勝彦・大久保政芳・陶 正史・嶋尾正行*

ポリアクリル酸水溶液にエチレンジアミンを混合すれば、特定の中和度領域でのみ白濁粒子が形成されることを認めた。そこで、その生成機構について系の濁度、粘度、電気伝導度などから検討を加えた。得られた主な結果はつぎのようである。(1) 系の粘度は 1 価アミンによる中和の場合に比較していちじるしく低く、その中和度-粘度曲線は極大値、極小値を有した。(2) 系の電導度の測定より、エチレンジアミンがポリアクリル酸に吸着固定されることがわかった。(3) アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体においては、そのアクリル酸エチル共重合モル比の増大につれて白濁中和度領域は減少し、10 mol % 以上ではもはや白濁粒子は生成しなかった。(4) エチレンジアミン以外のアミンでは、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのようなエチレン炭素鎖を有した多価アミンのみが白濁粒子を形成させた。以上の結果から、ポリアクリル酸-エチレンジアミン系の白濁粒子の生成は、ポリアクリル酸の隣接カルボキシル基間にエチレンジアミンの 2 価カチオンが吸着固定され、しかも、ポリアクリル酸の主鎖にそってエチレン炭素鎖が規則的にうまく配列されることにより、ポリアクリル酸が疎水化されるためと推定した。

1 緒 言

近年、高分子電解質の相互沈殿現象、すなわち、ポリカチオンとポリアニオンとがポリイオンコンプレックスを形成して沈殿を生じる現象に興味をもたれ、これらのポリカチオンとポリアニオンは、強酸-強塩基型、弱酸-弱塩基型などいろいろの組み合わせで相互沈殿することが知られている³⁾⁻⁹⁾。また、最近では、Ionene 型のポリカチオンとポリメタクリル酸が水に可溶のポリイオンコンプレックスを形成することが観察された¹⁰⁾。このようなポリイオンコンプレックスの生成機構としては、Ladder 型モデルあるいは Scramble 型モデルなどが提唱されているが、いまだ十分に明らかになっていない⁴⁾。また、生成したポリイオンコンプレックスが新しいポリマー素材としても注目をあびており、生体膜代替物、透析膜などとしての応用面も期待され、さらに、著者らは、高分子電解質を凝集剤として用いる場合、生成し

た凝集物に非再分散性を付与する目的で、かかる相互沈殿現象を利用することができることを認めた¹¹⁾。

このようなポリカチオンとポリアニオンとによる相互沈殿現象に関連して、著者らは、ポリアクリル酸 (PAA) とエチレンジアミン (EDA) とを混合したときに特異的な沈殿が生じることを認めた。エチレンジアミンはポリエチレンジアミンの低分子モデル物質と考えられることから、このような系について検討することにより、ポリイオンコンプレックスの生成機構に関してなんらかの知見が得られることを期待し、以下の研究を行なった。

2 実験方法

2.1 試 料

PAA は過硫酸カリウムを開始剤として水溶液重合したもの (DP=2890) ならびに過酸化ベンゾイルを開始剤としてジオキサン媒体で溶液重合したもの (DP=340) を、それぞれ用いた。なお、分子量決定は次式¹²⁾を用いて行なった。

$$([\eta] = 1.65 \times 10^{-3} M^{0.5} \text{ (1.5 mol/l NaBr 水溶液, 15}^\circ\text{C)})$$

2.2 ポリアクリル酸の各種アミンによる中和反応

0.124 eq./l (8.93 g/l) の PAA 水溶液に同容量の所定濃度のアミン水溶液を 25°C でかきまぜながら滴下し、いろいろの中和度以下、N で表示する) の最終到達濃度 0.062 eq./l の PAA 水溶液を得た。後で述べるように、ある特定の中和度領域で系は白濁した。系の透過率は光電比色計 (東京光電株式会社) を用い、入射光の波長 420 nm, 25°C で測定した。また、粘度測定は Ostwald 型粘度計を用いて 25°C で行なった。

1) この報文を“サスペンションおよびエマルジョンに関する研究 (第 10 報)”とする。

2) 前報 (第 9 報), 松本恒隆, 大久保政芳, 陶 正史, 日本接着協会誌, 8, 303 (1972)。

* 神戸大学工学部工業化学教室, 657 神戸市灘区六甲台町

3) 松本恒隆, 高分子化学, 13, 132 (1956)。

4) A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, 57, 32 (1965)。

5) A. S. Michaels, R. G. Miekka, *J. Phys. Chem.*, 65, 1765 (1961)。

6) R. M. Fouss, H. Sadek, *Science*, 110, 552 (1949)。

7) M. K. Vogel, R. A. Cross, H. J. Bixler, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A-4, 675 (1970)。

8) 中島章夫, 佐藤弘子, ポパール会記録, No. 53, 72 (1968)。

9) 細野正夫, 楠戸 修, 辻 和一郎, ポパール会記録, No. 57, 99 (1970)。

10) 長田義仁, 立石寛文, 土田英俊, 第 21 回高分子学会年次大会講演要旨集, p. 498 (1972)。

11) 松本恒隆, 大久保政芳, 未発表。

12) 高橋 彰, 矢守征三郎, 香川純美, 日化, 83, 11 (1962)。

2.3 コンプレックス組成の決定

PAA-EDA 系の白濁ポリマーを 1×10^4 rpm, 1 時間遠心分離し, 得られた上澄液を NaOH で電導度滴定し, 上澄液中の PAA 量および EDA による中和度を求めた。すなわち, 上澄液の PAA は部分的に EDA で中和されているが, NaOH で滴定すると EDA が弱塩基であることから, PAA の EDA 塩は Na 塩に置換される。このことにより EDA による PAA の中和度および PAA 量を求めることができる。

2.4 コンプレックスの凝析価および溶解価

PAA-EDA コンプレックス (実験した範囲内で最大白濁度を示した $N=0.5$ の試料) に各種の酸あるいは多価金属塩の 0.1 eq./l 水溶液を加え, 白濁ポリマーを凝析させるのに必要な最小塩濃度を次式より求めて凝析価とした。

$$\text{凝析価} = \frac{\text{凝析最小塩濃度 (eq./l)}}{\text{PAA 濃度 (eq./l)}} \times 100 (\%)$$

同様に, 白濁系に塩基あるいは金属塩の 0.1 eq./l 水溶液を加え, 白濁ポリマーが溶解, 消失するのに必要な最小塩基濃度を次式により求めて溶解価とした。

$$\text{溶解価} = \frac{\text{白濁消失最小塩基濃度 (eq./l)}}{\text{PAA 濃度 (eq./l)}} \times 100 (\%)$$

3 結果および考察

3.1 白濁中和度領域におよぼす諸因子

図 1 には PAA 水溶液に EDA 水溶液を加え, PAA を中和した場合の中和度と系の透過率との関係を示した。透過率は中和した 10 分後の値である。図から明らかなように, 特定の中和度領域においてのみ系は白濁し, 重合度の低い PAA の方が重合度の高いものより広い白濁中和度領域を示した。ここで, 白濁中和度領域とは系の透過率 90% 以下の中和度領域をさす。白濁領域において, 沈殿ポリマーは微小粒子のサスペンションを形成した。しかし, この沈殿物はゲルではなかった。

図 2 には, PAA と EDA の高分子モデル物質と考えられるポ

リエチレンイミンとによる相互沈殿の結果を示した。図から明らかなように, 系がいったん白濁すると $-\text{COOH}$ 基に対する $-\text{NH}$ 基の当量比を増加しても容易には再溶解せず, 当量比 20 以上ではじめて系の白濁が消失した。また, 0.0011 eq./l 以下という希薄な PAA 濃度でのみ安定なサスペンション状態を示し, それ以上の濃度においてはゲル状の沈殿物となった。このように, エチレンジアミンがポリエチレンイミンの低分子モデル物質と考えられるにもかかわらず, 両者にはかなり異なった沈殿挙動が認められた。

図 3 には, 中和後の放置時間と透過率の関係を示した。透過率

Fig. 2 Relationship between the transmittance and the equivalent ratio of polyethyleneimine/poly(acrylic acid)

Polyacrylic acid : ○ DP=2890, ● DP=340
Final conc. of poly(acrylic acid) : 0.0011 eq./l
Temp.: 25°C

Fig. 1 Relationship between the transmittance and the degree of neutralization of poly(acrylic acid) by ethylenediamine

Polyacrylic acid : ○ DP=2890, ● DP=340
Final conc. of poly(acrylic acid) : 0.062 eq./l
Temp.: 25°C

Fig. 3 Effect of standing time on the transmittance of poly(acrylic acid)-ethylenediamine systems

Poly(acrylic acid) : DP=2890
Final conc. of polyacrylic acid : 0.062 eq./l
Temp.: 25°C
N : Degree of neutralization of poly(acrylic acid) by ethylenediamine

Fig. 4 Effect of temperature on the transmittance of poly(acrylic acid)-ethylenediamine systems

Poly(acrylic acid) : DP=2890

Final conc. of poly(acrylic acid) : 0.062 eq./l

Degree of neutralization—

○ : 0.3, ◐ : 0.4, ◑ : 0.5, ● : 0.6

Table 1 Effect of various additives on poly(acrylic acid)-ethylenediamine complex.

Poly(acrylic acid) : DP=340, 0.062 eq./l

Degree of neutralization : 0.5

Temperature : 25°C

Additives	Solubility value (%)	Coagulation value (%)
HCl	—	17.7
CH ₃ COOH	—	161.3
NaOH	3.2	—
NH ₄ OH	4.2	—
n-butylamine	1.8	—
Hexamethylenediamine	4.8	—
NaCl	30.6	—
NH ₄ Cl	29.0	—
NaHCO ₃	5.0	—
CH ₃ COONa	12.1	—
(NH ₄) ₂ CO ₃	4.8	—
MgSO ₄	—	36.3
CaCl ₂	—	22.6

は放置時間とともに低下し、白濁状態はかなりいちじるしい経時変化を示すことがわかる。さらに、中和直後においては白濁を生じていなかった中和度 0.2 および 0.6 のものも、放置時間が増すと白濁しはじめ、その結果、白濁中和度領域も増大した。このような経時変化は中和後約 3 時間の間でいちじるしく、それ以後はほぼ平衡に達した。

図 4 には、白濁系におよぼす温度の影響を示した。25°C で中和後 24 時間放置した試料を 30 分間所定の温度にたもち、このときの透過率を測定した。図から明らかなように、温度上昇とともに系は急速に透明化し、中和度 0.6 のものは 50~60°C 以上になるとふたたびややサスペンションの状態を示した (図中の a 点参照)。

表 1 には、PAA-EDA 白濁系の凝析価および溶解価を示した。表から明らかなように、酸および多価金属塩を加えるとサスペンションは凝析され、ゲル状の沈殿を生じた。酸を加えた場合、強

Fig. 5 Relationship between the transmittance and the degree of neutralization of acrylic acid-ethylacrylate copolymers by ethylenediamine

Acrylic acid-ethylacrylate copolymer

AA/EA (mol ratio)—

○ : 100/0, ◐ : 98/2, ◑ : 95/5, ● : 90/10

Final conc. of copolymer : 0.062 eq./l

Temp. : 25°C

酸である塩酸と弱酸である酢酸とでは凝析価がいちじるしく異なることが認められた。一方、塩基および 1 価金属塩を加えると白濁ポリマーは溶解し、白濁は消失した。とくに、塩基の場合には PAA のカルボキシル基量に対して 0.05 当量以下の塩基の添加により白濁の消失がみられた。

以上、PAA-EDA の白濁生成におよぼすいろいろの因子について現象的に述べてきたが、これらの結果から、PAA と EDA の間でなんらかのコンプレックスが形成された結果疎水化され、白濁状態にいたったものと推察された。そこで、以下かかる白濁粒子の生成機構について検討した。

3.2 白濁粒子生成機構

3.2.1 いろいろの高分子酸の白濁粒子形成能：図 5 には、いろいろの共重合組成のアクリル酸-アクリル酸エチル共重合体の EDA による白濁粒子生成の結果を示した。図から明らかなように、アクリル酸エチルの共重合モル比が増すにつれて白濁中和領域は狭くなり、アクリル酸エチルを 10 mol % 共重合するともはや系は白濁しなかった。

PAA と EDA の間での白濁粒子の生成の一つの原因として PAA が EDA により疎水化されたと考えれば、アクリル酸エチルのようなアクリル酸にくらべて疎水性のモノマーを共重合すると、ポリマーの水に対する溶解性が減少し、白濁中和度領域が増加すると予想されたが、結果は逆であった。かかる結果の原因としてつぎのように考えた。

(1) 疎水基導入により水中でのポリマーの分子がよりコンパクトな糸まり状態になり、中和反応が起こりにくくなった。(2) アクリル酸エチルユニットによりポリマー中のカルボキシル基の配列が不連続になり、中和反応が起こりにくくなった。

図 6 には、ポリメタクリル酸 (PMAA) の場合の結果を示した。白濁挙動は PAA の場合 (図 1 参照) と比較するとかなり異なっており、低中和度においては白濁性は少ないが、中和度が増

Fig. 6 Relationship between the transmittance and the degree of neutralization of poly(methacrylic acid) by ethylenediamine

Poly(methacrylic acid) : DP=510

Final conc. of poly(methacrylic acid) : 0.056 eq./l

Temp.: 25°C

Table 2 Neutralization reaction of poly(acrylic acid) by various polyamines.

Poly(acrylic acid) : DP=2890, 0.062 eq./l

Temp. of measurement : 25°C

No.	Amine	State of system
1	H_2N-NH_2	Clear
2	$H_2N-(CH_2)_2-NH_2$	Turbid
3	$H_2N-(CH_2)_3-NH_2$	Clear
4	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	Clear
5	$H_2N-\text{C}_6\text{H}_4-NH_2$	Clear
6	$H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$	Turbid
7	$H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-NH_2$	Turbid
8	$H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_4-NH-(CH_2)_2-NH_2$	Turbid
9	$-(CH_2-CH_2-NH)_n-$	Turbid

大すると急速に白濁性は増した。一般に、PMAA は低中和度においてはメチル基による疎水基効果により globular coil 状態にあるが、中和度が高くなるとそれが expanded coil 状態に転移することが認められている¹³⁾。この expanded coil 状態への転移がカルボキシル基とジアミンとの反応を容易にし、白濁性の増大に寄与したものと考えられる。いいかえれば、逆に (1) の原因を支持していることになる。

3.2.2 いろいろのアミンの白濁粒子形成能：表 2 には、PAA といろいろのアミンとの白濁粒子形成状態の結果を示した。表から明らかなように、(1)~(5) のジアミンでは EDA のみが系を白濁させ、他のジアミンではまったく白濁させなかった。また、(6)~(9) の多価アミンでは、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンおよびテトラエチレンペンタミンの場合にのみ系は白濁した。この結果は、白濁粒子の形成には、ポリエチレンイミンの低分子物質と考えられるアミンのみが有効であることを示している。つまり、白濁粒子の形成にはアミノ基およびイ

Fig. 7 Relationship between the transmittance and the degree of neutralization of poly(acrylic acid) by various poly-valent amines

Poly(acrylic acid) : DP=340

Final conc. of polyacrylic acid : 0.062 eq./l

Temp.: 25°C

Amines used neutralization—

○ : Ethylenediamine, ◐ : Diethylenetriamine,

● : Triethylenetetramine

ミノ基の間にエチレン炭素鎖の存在が必要であるという重要な結果が得られた。このことは、たとえば、PAA-EDA コンプレックス構造が PAA の隣接カルボキシル基とエチレン炭素鎖を含むアミノ基との間で立体的に都合よく配列され、イオン結合が形成されていることを示唆しており、前節で述べた (2) は、逆な立場から支持されたことになる。

図 7 には、表 6 で白濁状態を示したエチレン炭素鎖を有する多価アミンによる PAA の白濁中和度領域を示した。図から明らかなように、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンと多価アミンになるにつれて白濁中和度領域は広がった。しかも、トリエチレンジアミンの場合では、中和にともない一部沈殿ポリマーの生成が認められ、テトラエチレンペンタミンの系ではその量が多かった。そして、前者では PAA 濃度が 0.031 eq./l、後者では 0.013 eq./l 以下ではじめて安定なサスペンション状態となった。このように、エチレン炭素鎖を有した多価アミンの価数が大きくなるにつれて、しだいに図 2 で示したポリエチレンイミンの場合に近づいていった。以上の結果から、PEI-PAA コンプレックスの生成機構は、PEI の低分子-PAA コンプレックスのそれと同様であろうと考えられる。なお、土田ら¹⁴⁾はポリメタクリル酸とポリエチレンイミン間コンプレックスにおいて、結合破壊に必要とされる過剰のポリエチレンイミン量とその鎖長に影響されることを認めている。

3.2.3 ポリマー濃度の白濁粒子形成におよぼす影響：PAA 濃度 0.062 eq./l (4.47 g/l) の場合には、これまで述べてきたように、PAA-EDA コンプレックスはサスペンション状態を示すが、一方、ポリマー濃度が 0.013 eq./l (0.936 g/l) と低い場合には、全中和度領域において系は白濁せず透明であった。この結果か

13) V. Crescenzi, F. Quadrioglio, F. Delben, *J. Polym. Sci.*, A-2, 357(1972).

14) 長田義仁, 斎藤雅昭, 土田英俊, 日本化学会第 28 春季年会講演予稿集, p. 2158(1973).

Fig. 8 Viscosity behavior of aqueous solution of poly(acrylic acid) neutralized by ethylenediamine¹⁵⁾

Poly(acrylic acid) : DP=340

○ : 0.062 eq./l, ● : 0.013 eq./l

Temp. of measurement : 25°C

Fig. 9 Relationship between the degree of neutralization by ethylenediamine and the percentage of dissolved poly(acrylic acid) in supernatant phase

Poly(acrylic acid) : ○ DP=2890, ● DP=340

Final conc. of poly(acrylic acid) : 0.062 eq./l

Temp.: 25°C

ら、低ポリマー濃度においてはコンプレックスが生成しないのではないかと考えられた。そこで、この点を明らかにするために系の粘度変化を測定した。

図8にはその結果を示した。図から明らかなように、ポリマー濃度が 0.062 eq./l と 0.013 eq./l の場合とでは同一の粘度挙動が認められた。したがって沈殿、白濁を生じない PAA 濃度 0.013 eq./l の場合においても 0.062 eq./l の場合と同様にコンプレックスが生成されていると思われる。ただ、コンプレックスが肉眼的に観察される沈殿状態にいたっていないだけであると考えられる。

3.2.4 コンプレックス組成：図9には PAA-EDA 系白濁粒子

15) η_{sp}/c の評価にあたって、 $\eta_{rel} = (t \cdot d)/(t_0 \cdot d_0)$ の t_0 としては EDA 水溶液の値を用いた。図12の測定も同様に行なった。

Fig. 10 Relationship between the degree of neutralization of dissolved poly(acrylic acid) in supernatant phases and the degree of neutralization in systems

Poly(acrylic acid) : ○ DP=2890, ● DP=340

Final conc. of poly(acrylic acid) : 0.062 eq./l

Temp.: 25°C

を遠心分離し、上澄液中に存在する PAA 含量を NaOH による電導度滴定から求めた結果を示した。図から明らかなように、コンプレックス形成によりすべてのポリマーが沈殿、白濁粒子となるのではなく、かなりのポリマーが上澄液に存在し、その割合は分子量の大きい PAA の方が大であった。このことは、図1において分子量の大きい PAA の方が白濁中和度領域が狭いこととよく対応している。また、この上澄液中のポリマー量は、コンプレックス生成後の時間変化にともなう白濁度の増加につれて（図3参照）、減少する傾向にはあったが、もっとも白濁度の大きい中和度領域においても完全に上澄相からポリマーが消失するまでにはいたらなかった。

このように、一部のポリマーが上澄液中に残存することから白濁ポリマーと上澄液ポリマーの中和度が異なり、特定の中和度のポリマーのみが沈殿、白濁粒子となったのではないかと考えられた。そこで、つぎに上澄液中の PAA の中和度と混合時の中和度との関係を、図9で用いた2種の PAA について求めた。

図10にはその結果を示した。図から明らかなように、PAA の分子量に無関係に上澄液中の PAA の中和度と混合時の中和度とは非常によく一致した。このことは、白濁粒子となった PAA と上澄液相に存在する PAA の EDA によるコンプレックス組成が同じであり、しかもその組成はまったく PAA の分子量に依存しないことを示している。このように両相のコンプレックス組成が同一であるにもかかわらず、一部のポリマーが白濁粒子とならずに上澄液中に残存する点については、白濁状態が経時変化を示すこと、低ポリマー濃度のコンプレックスが肉眼的には沈殿、白濁しないことなど考えあわせると、上澄液中の PAA 分子は EDA とコンプレックスを形成し、ミクロな沈殿状態になっているが、可視的な大きさまでは成長していないために見かけ上透明で、遠心分離によっても沈降せず、上澄液中に残存することに起因すると理解される。

いずれにしても、以上の結果から PAA-EDA のコンプレックスは、白濁粒子内のみならず上澄液相でも形成されていることが明らかとなった。つぎに、コンプレックスの形成にさいし、EDA

Fig. 11 Specific conductivity of aqueous solution of poly(acrylic acid) neutralized by various amines

Poly(acrylic acid) : DP=2890

Final conc. of poly(acrylic acid) : 0.062 eq./l

Temp. : 25°C

○ : Ethylenediamine, ◐ : Trimethylenediamine,
● : n-Butylamine

が PAA に実際に固定されているかどうかについて系の電導度から検討した。

3.2.5 コンプレックス系の電導度および粘度 : PAA に対する対イオンの吸着固定性に関しては, 1 価イオンでは, H^+ および Ag^+ , 多価イオンではほとんどすべての金属イオンがカルボキシル基に吸着固定され, 対イオン濃度が高い場合には PAA が沈殿することがよく知られている¹⁶⁾. H^+ , Ag^+ 以外の 1 価イオンについても若干の吸着固定性が存在することは知られているが, $(C_4H_9)_4N^+$ のような大きいカチオンの場合にはほとんど吸着しないといわれている¹⁷⁾. このような見地より, いま対イオンが PAA に吸着固定されたとすれば, その対イオンは系の電導度には関与できず, 系の電導度は PAA アニオンと対カチオンの電導度の和より小さくなるはずである。

図 11 には, PAA の各種アミンによる中和度と電導度の関係を示した。図から明らかなように, 1 価で比較的大きなカチオンであり, かつ吸着固定性の少ないアミンである *n*-ブチルアミンの場合には, 典型的な弱酸-弱塩基の中和滴定曲線が得られた。一方, EDA, トリメチレンジアミン (TMDA) の場合には, 系の電導度は中和度が 1.0 までは *n*-ブチルアミン (*n*-BuA) の場合とくらべてかなり抑制されており, 中和度が 1.0 以上になると電導度は急激に上昇し, 以後漸増した。*n*-BuA, TMDA および EDA のカチオン 1 当量あたりの電導度がほとんど同じであることから (データ省略), 中和度 1.0 以下においては, TMDA と EDA のどちらもが PAA に吸着固定されていると考えられる。さらに, この点をこれらの系の粘度変化から検討した。

図 12 には, その結果を示した。図から明らかなように, 対イオン固定性の少ない *n*-ブチルアミンの場合には, 中和にともない η_{sp}/c はおよそ 100 にまで上昇した。しかし, TMDA および

Fig. 12 Relationship between η_{sp}/c and the degree of neutralization on various poly(acrylic acid)-amines systems

Poly(acrylic acid) : DP=2890

Final conc. of poly(acrylic acid) : 0.062 eq./l

Temp. : 25°C

○ : Ethylenediamine, ◐ : Trimethylenediamine,
● : n-Butylamine, ● : Ba(OH)₂

EDA による場合には, 最大でもおよそ 10 とかなり小さい。

以上の結果から, TMDA と EDA のどちらのジアミンも PAA に吸着固定されていることがわかった。しかし, 表 2 に示したように EDA の場合には, 白濁粒子を生じるが, TMDA の場合には白濁粒子を生じなかった。この原因については吸着固定の形態の違いによるものと考えた。すなわち, (1) 隣接カルボキシル基間の固定か, (2) ランダムなカルボキシル基間の固定かということである。ここで分子間固定ということも考えられるが, 一応, PAA 濃度が 0.062 eq./l と低いことから分子内固定のみを考える方が妥当であろう。分子モデルから, EDA の PAA への固定の場合には, PAA の隣接カルボキシル基間距離とアミノ基間距離とはよく一致したが, TMDA の場合には一致しなかった。このことは, EDA では (1) が, TMDA では (2) が起こっていることを示唆している。そして, (1) の場合には炭素鎖による PAA の疎水化効果が期待できるのに対し, (2) の場合にはその期待はかなり難しいと考えられ, 実験結果もそれを裏づけている。

以上の結果を総括して, PAA-EDA 系コンプレックスの生成機構をつぎのように考えた。

3.3 コンプレックス生成機構 : 図 13 には, その機構をモデル的に示した。PAA に EDA を加えた場合, 低中和度においては, 隣接したカルボキシル基間に EDA がイオン反応で固定化され, しかも, PAA の主鎖にそってエチレン炭素鎖が規則的にうまく配列され (図 13A), その結果, PAA が疎水化されて沈殿, 白濁粒子となる。エチレン炭素鎖を有する多価アミンについては, まったく EDA と同じである (図 13B)。つぎに, エチレンジアミンを加えた場合の高中和度における白濁消失現象は, EDA の第 1, 第 2 の解離定数の差が大きい ($pK_{b1}=3.16$, $pK_{b2}=5.42$)¹⁸⁾, 中和度 1.0 以上では, ジアミンの固定 2 価イオンが, 1 価イオン $H_3N^+-R-NH_2$ に転化し, その結果, 対イオンの吸着固定性が減

16) H. P. Gregor, D. H. Gold, *J. Polym. Sci.*, 23, 467 (1957).

17) 今堀和友, 大沢文夫, “生体高分子”, 朝倉書店 (1965) p. 186.

18) A. Ikegami, N. Imai, *J. Polym. Sci.*, 56, 133 (1962).

Fig. 13 Complex mechanism of poly(acrylic acid)-ethylenediamine system

少して (図 13C), ふたたび PAA の親水性が回復したことにあると考えた。ここで, 中和度 0.5 付近から再溶解が始まる点については, 2 価イオン固定および 1 価イオンへの転化が競争的に起こること, 未反応カルボキシル基を残さず, 完全に (図 13A) のコンプレックスが形成されるとは考えにくいこと, および, 溶液

中の分子形態が白濁粒子の形成に影響をおよぼすことなどに起因するものと思われる。

本研究にあたり, 1972 年度文部省科学研究費の援助を受けたことを厚く感謝する。

(1972 年 10 月, 日本化学会第 27 秋季年会 (一部) 発表)

Complex Formation Mechanism of Poly(acrylic acid) and Ethylenediamine System

Tsunetaka MATSUMOTO, Katsuhiko NAKAMAE, Masayoshi ŌKUBO,
Masashi SUE and Masayuki SHIMAO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kobe University; Rokkodai-cho, Nada-ku, Kobe-shi 657 Japan

It has been found that the polymer aggregates (emulsion particles) were formed in the region of the particular degree of neutralization when ethylenediamine was added to aqueous polyacrylic acid solution. Then its mechanism was studied by the use of turbidity, viscosity and conductivity measurements. The results obtained were as follows. 1) The viscosity of polyacrylic acid-ethylenediamine was much lower than that of poly(acrylic acid)-*n*-butylamine and curves of the viscosity vs. degree of neutralization showed the maximum and minimum values. 2) It was proved by measuring the conductivity of system that ethylenediamine was adsorbed by polyacrylic acid. 3) In a copolymer of acrylic acid and ethylacrylate, the turbid region decreased with increasing mole ratio of ethylacrylate, and emulsion particles were not formed more than 10 mol %. 4) With amines other than ethylenediamine, poly-valent amines such as diethylenetriamine and triethylenetetramine which had the ethylene segments only formed the emulsion particles in aqueous polyacrylic acid solution.

From these results, it was concluded that emulsion particles were formed due to the hydrophobic property of polyacrylic acid caused by the following mechanism: Ethylenediamine molecules were combined with the neighboring carboxyl groups by an ionic reaction and then the ethylene segment of ethylenediamine molecules arranged appropriately along the main chain of poly(acrylic acid).