(日本化学会誌, 1976, (1), p. 175~179)

ポリメタクリル酸-ポリエチレングリコール間コンプレックス 形成における温度平衡¹⁾²⁾

(1975 年 5 月 27 日 受理)

長田 義仁・佐藤 通彦*

電位差滴定を用いた平衡論的取り扱いから, ポリメタクリル酸 (PMAA) とポリエチレングリコール (PEG) との高分子間コンプレックス反応における安定度定数 K , 結合率 θ を求めた。分子量 66000 の PMAA に対し等モルの PEG (分子量 2000) を反応させると高温ほどより容易にコンプレックス反応が進行し, 55°C 前後において $\theta=0.6$, $K=500$ に達する。さらに昇温すると再解離をすることがわかった。PEG (分子量 3000) の場合には高温においてより安定なコンプレックス ($\theta=0.7$, $K=1000$) を形成し, 60°C においても再解離することはない。分子量の大きい PEG (7500, 20000) の場合には低温 (たとえば 10°C) においてすでに 60~70% もの結合を完了しており, 温度上昇によってもいじめるしい増大はない。熱力学的パラメーター (ΔG° , ΔH° , ΔS°) を求め反応論的考察を行なった。 ΔH° , ΔS° ともにコンプレックス生成時には大きな正の値——すなわちコンプレックス形成は吸熱反応——であり, 大きなエントロピー増加をともなっていることが明らかとなった。

1 緒 言

著者らは前報²⁾において高分子間相互作用を利用したメカノケミカルシステムについて報告した。その作動原理はポリメタクリル酸 (PMAA) 膜とポリエチレングリコール (PEG, 分子量 2000) 間コンプレックス形成にともなうはげしいコンホメーション変化を温度変化によって可逆的に行なわせようとするものであった。しかしながらメカノケミカルシステムの作動能力, 仕事効率, 応答速度などを定量的に取り扱うには, これらの高分子間コンプレックス反応に対する平衡論的知見が不可欠であることはいうまでもない。そこで著者らは種々の異なった温度における pH 測定によって PMAA-PEG 間コンプレックス生成反応における安定度定数 K , 結合率 θ , および熱力学的パラメーター (ΔG° , ΔH° , ΔS°) を求める式を平衡論的に導くことができることを明らかにし, 実験結果から本反応の相互作用機構を定量的に検討した。なお, 高分子間相互作用についてはこれまでに反応論的³⁾, 構造論的考察⁴⁾および繊維形成⁵⁾などについて広く研究されている。本方法はこれらの反応系についても同様にして応用できるものと考えられる。

2 理 論

PMAA と PEG とのコンプレックス形成反応は, 模式的には式 (1) のような高分子鎖間水素結合形成によって表わされる。

しかしこの反応は実際には 2 種の平衡関係を考慮に入れなければならない。すなわち, 式 (1) で表わされる平衡 (高分子間平衡) と PMAA 分子内における解離平衡 (式 (2) 分子内平衡) とである。いうまでもなく, PMAA のうち未解離のカルボキシル基のみが式 (1) のように PEG と水素結合形成能力を有するものとする。また式 (2) は PMAA の解離定数 K_a を表わす式にはかならない。

いま, PMAA の初濃度 (くり返し単位モルあたり) を C_0 とすれば, この PMAA 水溶液が示す水素イオン濃度 $[\text{H}^+]_0$ は以下のように表わされる⁶⁾。

- 5) V. A. Kabanov et al., *J. Polym. Sci., C*, 16, 1079(1967); 金 海珍, 磯波宏明, 高分子化学, 30, 513(1973); 土田英俊, 長田義仁, 高分子化学, 30, 517(1973); E. Tsuchida, *Makromol. Chem.*, 175, 603(1974).

1) この報文を“メカノケミカル反応に関する研究(第2報)”とする。

2) 前報(第1報), 長田義仁, 斎藤 裕, 日化, 1976, 171.

* 茨城大学教養部化学教室, 310 水戸市文京

3) たとえば, E. Tsuchida, Y. Osada, K. Sanada, *J. Polym. Sci.*, 10, 3397(1972); 土田英俊, 長田義仁, 高分子, 22, 384(1973); A. B. Zevin, V. A. Kabanov, V. B. Rogachova, *Vysokomol. Soedin.*, A 14, 772(1972) など。

4) 長田義仁, 阿部康次, 土田英俊, 日化, 1973, 2219, 2222; E. Tsuchida, Y. Osada, *Makromol. Chem.*, 174, 583, 593(1974).

$$K_a = \frac{[\text{PMAA}^-][\text{H}^+]_0}{[\text{PMAA}]_0} \approx \frac{[\text{H}^+]_0^2}{C_0} \quad (3)$$

$$[\text{H}^+]_0 = (K_a \cdot C_0)^{1/2} \quad (4)$$

ただし, $[\text{PMAA}]_0$, $[\text{H}^+]_0$ はそれぞれ PMAA の仕込み濃度 (くり返し単位あたり), およびそのときの水素イオン濃度である。

つぎにこの PMAA 水溶液に PEG (または PMAA とコンプレックス形成能を有するほかの高分子) を共存させると, コンプレックス形成に関与していない PMAA カルボキシル基に対しても同様の平衡関係がなり立つはずである (ただし, PEG 添加によって, PMAA の解離定数が変化しないものと仮定する⁹⁾)。したがってコンプレックス形成に関与していない PMAA 濃度 (くり返し単位あたり $[\text{PMAA}]$ で標示) を C とすれば同様に式 (5), 式 (6) がなり立つ。

$$K_a = \frac{[\text{PMAA}^-][\text{H}^+]}{[\text{PMAA}]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C} \quad (5)$$

$$[\text{H}^+] = (K_a \cdot C)^{1/2} \quad (6)$$

ここで, $[\text{H}^+]$ は PEG 共存下における水溶液の水素イオン濃度である。

θ を PMAA 全カルボキシル基のうち PEG と結合している割合-結合率 (Degree of complexation) とすれば式 (4) と式 (6) から

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \theta = \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]_0} \right)^2 \quad (7)$$

すなわち,

$$\log(1 - \theta) = \log C/C_0 = 2(\text{pH}_0 - \text{pH}) = 2 \Delta \text{pH} \quad (8)$$

ここで, pH_0 は PEG が存在しない場合の pH 値, pH は PEG が共存する場合の pH 値である。

コンプレックス形成反応における安定度定数 K は式 (1) から,

$$K = \frac{[\text{Complex}]}{[\text{PMAA}][\text{PEG}]} = \frac{C_0(\theta)}{C_0^2(1 - \theta)} = \frac{\theta}{C_0(1 - \theta)^2} \quad (9)$$

コンプレックス形成にともなう標準自由エネルギー変化 ΔG^0 は, $\Delta G^0 = -RT \ln K$ から求まる。

以上のようにして PEG 存在下および不在下における pH を測定することによって, θ , K , ΔG^0 を, また熱力学的関係式を用いて, ΔH^0 , ΔS^0 が求まる。

3 実験

3.1 試薬

ポリメタクリル酸: メタクリル酸 (MAA) を過硫酸カリウムを重合開始剤とし, 水溶液中 (モノマー濃度 20%) 50°C, 20 時間重合することによって得た。分子量は粘度測定より 6.6×10^4 であった。

ポリエチレングリコール (PEG; 分子量 200, 400, 600, 1000,

2000, 3000, 7500, 20000) は市販品をそのまま使用した。

3.2 pH 測定

二重壁 pH 測定用セル (容量 200 ml) に恒温水を循環させ (毎分 10 l), アルゴンガスを通じながら各温度について pH 測定を行なった。pH 測定時にはかきまぜ, アルゴンガスいずれも止めて pH 値が一定になるのを確かめた上で測定した。測定装置は日立-堀場 F-5 型を使用した。

4 結果と考察

図 1 に PMAA 水溶液およびこれに分子量の異なる PEG を等モル (くり返し単位あたり) 共存させた水溶液の pH 値と温度との関係を示した。PMAA のみの水溶液は温度上昇とともに pH 値がゆるやかに上昇する。これに分子量 200, 400, 600 および 1000 (以下分子量を PEG₂₀₀ のように下ツキ数字で表わす) の PEG を共存させても測定温度全域にわたって pH 変化はきわめてわずかであり, しかも PEG 分子量に対して明瞭な依存性を示さない⁹⁾。ところが PEG₂₀₀₀ の場合には, 10~25°C までの温度領域においてわずかの pH 変化しか示さないものの 25°C を越えると急激に pH は上昇し, コンプレックス形成を示唆する。この結果は前報⁹⁾で述べた PMAA-PEG 間コンプレックス形成にともなう粘度減少およびメカノケミカル装置作動温度領域とまったく一致する。PEG₃₀₀₀ の場合にはこのような pH 上昇温度領域は低温側にずれて 15°C 前後からはじまる。また PMAA 水溶液との pH の差, ΔpH も大きくなる。これらに対し, PEG₇₅₀₀, PEG₂₀₀₀₀ の場合には低温領域においてすでに大きな ΔpH を有しており, 温度の上昇とともにゆるやかに飽和する傾向を示す。

以上の実験結果をもとに, 式 (8), (9) から計算した θ , および K を図 2, 3 に示す。図 2 から分子量 1000 以下の PEG は

Fig. 1 Relationship between pH of poly(methacrylic acid) and temperature in the presence of poly(ethylene glycol)

$[\text{PMAA}] = [\text{PEG}] = 5.8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Mol. wt. of PEG is noted in the Figure.

9) いずれの分子量の PEG を水に溶解しても, その水溶液は純水の pH 値と変わることはない。

6) PMAA の見かけの $\text{p}K_a$ は 6.5 前後⁷⁾であり, 解離した PMAA の割合は 1 よりずっと小さく, 本実験条件下ではほとんど未解離である。

7) A. Katchalsky, P. Spitnik, *J. Polym. Sci.*, 2, 432(1947).

8) PEG の低分子モデルとしてエチレングリコール=ジメチルエステルを PEG と同量加えても PMAA の K_a は変化しない。なお, ここでいう PEG の K_a への影響とは PEG が溶媒の成分として挙動することによって PMAA の K_a の変化をもたらしてはならないという意味である。

Fig. 2 Dependence of degree of complexation θ on temperature Fig. 3 Relationship between stability constant K and temperature

PMAA とほとんど結合しておらず、コンプレックス形式をしていないことが明らかである。これは著者らの以前の研究結果¹⁰⁾とも一致する。PEG₂₀₀₀ はやはり 25°C 以上になると急激に結合を開始し、50°C 前後で $\theta=0.6$ 、すなわち、PMAA の全カルボキシル基のうちの 60% までが PEG と結合するようになる。このときの K は図 3 より 500 前後である。PEG₃₀₀₀ の場合には温度変化に対する結合開始がさらに急激になり、30°C において $\theta=0.5$ に達する。PEG₂₀₀₀ と異なり PEG₃₀₀₀ は温度上昇とともにコンプレックス形成はさらに促進され、 $\theta=0.7$ ($K=10^3$) となってコンプレックスの安定性は一層増大する。PEG₇₅₀₀、PEG₂₀₀₀₀ はいずれも 10°C において全体の 60~70% がすでに結合を完了している。温度上昇によって θ は 0.85 ぐらいまで増加するが 30°C 以上にお

10) 長田義仁, 化学の領域, 25, 625(1971); Y. Osada, A. D. Antipina, I. M. Papisov, V. A. Kabanov, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, 191, 399(1970); Y. Osada, I. M. Papisov, V. A. Kabanov et al., *Vysokomol. Soedin.*, A 14, 2462 (1972).

Fig. 4 Dependence of stability constant K on mol. wt. of PEG at various temperatures Fig. 5 Dependence of standard free energy change ΔG° on temperature

いてはほとんど変化しなくなる。このときの K は 5000~7000 ときわめて大きくなっている。

特異的であるのは PEG₂₀₀₀ が 55°C を越えるとふたたび解離することである。温度が 55°C から 67°C に上昇する間、 θ は 0.57 から 0.37 に、 K は 530 から 157 へとそれぞれ減少する。これはもっとも安定な温度領域 (50~55°C) においても、生成したコンプレックス内にはまだ 40% あまりの非結合性の基が (ちょうど歯の抜けたクシのように) 存在しており、コンプレックス自身がきわめて不安定であることが推察できる。このような状態にあるコンプレックスはそれだけ成分高分子鎖の分子運動にも独立性が出るし、また水和の程度も大きくなろう。これらはいずれも温度上昇による再解離を促進する要因となるものと考えられる。

対照的に PEG₇₅₀₀ や PEG₂₀₀₀₀ のコンプレックス形成の場合は成分高分子鎖のフレキシビリティやコンホメーションの影響を考慮すると、実際上これが極限に近い θ 値かと思われる。事実、低温域においては分子量の差によって PEG₂₀₀₀₀ の K は PEG₇₅₀₀ の

Fig. 6 Dependence of standard enthalpy change ΔH° on temperature

Mol. wt. of PEG—

● : 2000, × : 3000, △ : 7500, ○ : 20000

それより大きいにもかかわらず、高温になって逆転するのはこうした構造的因子——たとえば分子量増大にもなって高分子鎖の有効反応比容または有効表面積が減少するなど——が関連していることも考えられよう。

図3の結果および前報²⁾で示したコンプレックスのコンホメーション変化とをあわせて考えると、式(1)で示されるような高分子間レベルでのコンプレックス形式には K が一定値以上——おそらく 10^2 前後——でなければならず、それ以下の場合には少なくとも局所的な相互作用は存在するとしてもコンホメーションの急激な変化をとまなうような反応は不可能であろうと思われる。

図4は K とPEG分子量との関係を示したものである。安定なコンプレックス形成に必要なPEG分子量が室温においては3000から7500の間にあることが明らかであり、相互作用の協同性¹⁰⁾をここでも明瞭に示している。また40, 50°Cの場合にPEG₂₀₀₀の可逆的コンプレックス形成に起因する肩が現われることに注意されたい。前報²⁾のメカノケミカルシステムでこの反応系を利用することができたのは、 K （したがって後で述べる自由エネルギー変化 ΔG° も）がこのように小さい値であるがゆえに可逆的になり得たのである。

図5は ΔG° の温度依存性を示したものである。いずれの相互

Fig. 7 Dependence of standard entropy change ΔS° on temperature

Mol. wt. of PEG—

● : 2000, × : 3000, △ : 7500, ○ : 20000

作用系においてもコンプレックス形成にもなって非常に大きな自由エネルギーの獲得があることが示される。標準エンタルピー変化 ΔH° は $\ln K$ と $1/T$ とのプロットからその勾配として求めることができる。

$$d \ln K / d(1/T) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \quad (10)$$

図6, 7は $\ln K \sim 1/T$ プロットを図上微分して求めた ΔH° 、およびこの ΔH° を用いて計算した ΔS° の温度依存性を示したものである。PEG₂₀₀₀, PEG₃₀₀₀などのようにコンプレックス形成が急激に進む温度領域においてはきわめて大きな吸熱をとまなっており、とくにPEG₃₀₀₀の場合いちじるしい。 ΔS° の方も ΔH° に対応して同様の曲線を描きながら増大する。 ΔH° が正（吸熱）の値をとることは前報²⁾でもふれたように疎水結合の寄与が非常に大きいことを示している。PEG₇₅₀₀, PEG₂₀₀₀₀の場合には ΔH° , ΔS° ともに小さい値である。しかしながら高温において ΔH° が0ないし負（発熱）の値になっても ΔS° は正の値をとっている。以前より十分鎖長の大きな高分子間コンプレックス生成反応は、本来エントロピー項が反応推進力となるものといわれている¹¹⁾が、上の結果はこの事実を定量的に示している。

11) A. S. Michaels, H. J. Bixler, *Encycl. Polym. Chem. Tech.*, 2nd Ed., 16, 117(1968).

Thermal-equilibrium in the Process of Complex Formation between Poly(methacrylic acid) and Poly(ethylene glycol)

Yoshihito OSADA and Michihiko SATO

*Department of Chemistry, College of General Education,
Ibaraki University; Mito-shi 310 Japan*

Stability constant (K) and degree of complexation (θ) in the complex formation between poly(methacrylic acid) (PMAA; mol. wt. 66000) and poly(ethylene glycol) (PEG) with various molecular weights were determined by means of potentiometric titration. It was found that PEG (mol. wt. 2000) is capable of forming the complex in higher temperature range. At 55°C, K and θ become about 500 and 0.6, respectively. Further rise in temperature brings about a redissociation. PEG (mol. wt. 3000) forms more stable complex ($K=1000$, $\theta=0.7$) and never dissociates in the same temperature range. PEG with high molecular weight (7500, 20000) can form a stable complex even at a temperature as low as 10°C and the stability of the complex is slightly affected by the change in temperature. In terms of the data of standard enthalpy change or entropy change, it was found that the complexation is endothermic and proceeds with an increase in entropy.

~~~~~