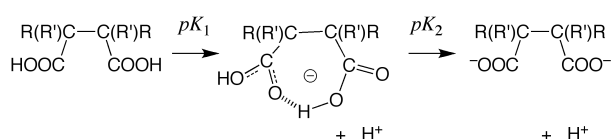


N-イソプロピルアクリルアミド-マレイン酸交互共重合体に見られる
特異的な酸・塩基解離挙動について

筑波大・生命環境科学（院） ○坂本 裕美 筑波大・生命環境科学 國府田 悦男
日大総科研 平田 光男 日大生産工 神野 英毅・藤井 孝宜・山田 和典

【緒論】

2つのカルボキシル基をもつジカルボン酸が、二段解離挙動を示すことは良く知られている。これは、以下のように一つ目のCOOH基が解離すると、安定な構造が形成され、二つ目のCOOHの解離自由エネルギーが増大するためと解釈されている。



興味あることに、このような二段解離挙動は、ジカルボン酸残基を持つ高分子電解質においても観察される。例えば、ポリイタコン酸(PIA)¹⁾、マレイン酸-スチレン交互共重合体(poly(MA-*alt*-St))²⁾、マレイン酸メチルビニルエーテル交互共重合体(poly(MA-*alt*-MVE))³⁾などの電位差滴定曲線には、MA残基の2つのCOOHが独立に異なったpH領域で解離するために半中和点を認められる。一方、*N*-イソプロピルアクリルアミド-マレイン酸交互共重合体(poly(MA-*alt*-NIPA))は、温度とpHの両方に刺激応答する高分子ジカルボン酸として注目され、様々な研究⁴⁾が行われているが、その解離挙動は未だ十分に明確にされていない。そこで本研究では、poly(MA-*alt*-NIPA)の解離挙動を明らかにすることを目的とし、電位差滴定、コロイド滴定、電気泳動実験を行い、他の高分子ジカルボン酸の解離挙動との比較を試みた。その結果、NIPA残基が隣接すると、上述した二段解離挙動が認められず、二つ目のCOOHは高塩基側でのみイオン化する特異的な現象が認められた。本報告では、その結果とともに、分子機構についても検討する。

【実験】

〈試料の合成〉 poly(MA-*alt*-NIPA)は、文献⁵⁾に従って無水マレイン酸(MAn)とNIPAのラジカル重合により合成・精製した。その後、高分子試料の元素分析とFTIRにより、poly(MAn-*alt*-NIPA)(酸無水物)であることを確認した。

〈電位差滴定〉 高分子濃度が1.00 g/Lとなるようにpoly(MAn-*alt*-NIPA)を正確に採取し、10 mM(=mmol/L) NaOHに溶解させ、室温で24時間攪拌して完全に加水分解させた。その後、NaClでイオン強度が0.1となるように調整して被滴定溶液とした。この溶液 50 mLを0.2 M HClで逆滴定することにより滴定曲線を得た。

〈コロイド滴定〉 上述の加水分解試料溶液(塩無添加)を水で希釈し、NaOHまたはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)でpHを調節した後、50 mLを被滴定溶液として、2.5 mM濃度のポリ(塩化ジアルリジメチルアンモニウム)(PDDA)で滴定した。

〈電気泳動実験〉 コロイド滴定と同じ方法でpHを調節した試料溶液を用い、電気泳動光散乱(ELS)を行った。ただし、高分子濃度は5 g/Lとし、イオン強度を0.1となるように維持した。

【結果および考察】

電位差滴定の結果から、次の(1)と(2)式を用いて、COOH基の見掛けの解離定数(pK_a)と解離度(α_d)の関係を調べた。

$$pK_a = \text{pH} + \log(1 - \alpha_d)/\alpha_d \quad (1)$$

$$\alpha_d = \alpha_n + (C_{\text{H}^+} - C_{\text{OH}^-})/C_p \quad (2)$$

ここで、 C_p 、 C_{H^+} 、 C_{OH^-} は被滴定液の全COOH基、 H^+ 、 OH^- のモル濃度であり、 α_n はNaOHによるCOOHの中和度を示す。

Fig. 1はpoly(MA-*alt*-NIPA)の pK_a vs. α_d 曲線を典型的な高分子ジカルボン酸の結果と比較したものである。poly(MA-*alt*-NIPA)の場合も $\alpha_d=0.5$ (半中和点)付近で急激な pK_a の上昇が認められ、高分子ジカルボン酸の解離挙動を示した。しかしながら、MA残基に結合する二つ目のCOOHの解離領域($\alpha_d>0.5$)の pK_a は11以上であり、極めて弱い酸としての性質が認められた。

Unusual Dissociation Behavior of Poly(maleic acid-*alt*-*N*-isopropyl acrylamide):
Potentiometric Titrations, Colloid Titrations and Electrophoreses

Hiromi SAKAMOTO, Etsuo KOKUFUTA, Mitsuo HIRATA, Hideki KOHNO,
Takayoshi FUJII and Kazunori YAMADA

すなわち、この結果から $pK < 11$ のカルボン酸が水溶媒中でイオン化するか否かの疑問が残る。そこで、PDDAを用いたコロイド滴定を行った。この手法はPDDAの四級アンモニウムイオンと高分子ジカルボン酸の COO^- イオン間のイオン対形成に基づくもので、滴定量から一個(モル)の COO^- 当たりの等量重量(E_W)が求まる。Fig. 2は E_W 値の逆数をpHに対し、プロットした結果である。 $1/E_W$ 値は高分子酸の単位重量当たりの COO^- イオンのモル数を表すため、図の曲線は解離基密度のpH依存性を示している。poly(MA-alt-MVE)の結果(曲線A)は明らかに二段解離挙動を示し、 $pH < 11$ の E_W 値は反復単位の分子量(残基重量)の1/2に等しい。

しかし、poly(MA-alt-NIPA)は高分子モノカルボン酸の様相を示し、二つ目の COOH はイオン化していないと推測された(曲線B)。なお、高分子ジカルボン酸をNaOHで中和すると半中和点以上のpH域では対イオン固定の効果でPDDAの四級アンモニウムイオンとのイオン対形成が阻害されるために、 $\alpha_d > 0.5$ ではTMAHによりpH調節したことを注意しておく。poly(MA-alt-MVE)及びpoly(MA-alt-NIPA)を計算量のNaOHで中和し、その水溶液を凍結乾燥した固体試料のFTIRスペクトルには遊離カルボン酸の吸収は認められず、両試料とも完全に COONa 塩が生成している。

従って、Figs. 1, 2の結果から、poly(MA-alt-NIPA)のNa塩を水に溶解するとMAに結合する2つの COONa の一方は直ちに加水分解し、“見かけ上” COOH に転換すると予想される。そこで、pHによるイオン化の変化を調べるために、電気移動度(U)の測定を行なった(Fig. 3)。ここでは、pH調節にNaOHとTMAHを使用した。poly(MA-alt-MVE)及びpoly(MA-alt-NIPA)の両者で、アルカリ側($\alpha_d > 0.5$)では Na^+ イオン固定の影響が見られた(破線)。しかし、poly(MA-alt-MVE)の場合はTMAHでpH調節すると明確な二段解離効果認められ、MAに結合する2つの COOH 基は異なったpH領域で独立に解離することがわかる。これに対して、poly(MA-alt-NIPA)は一個の COOH のみがイオン化する特異的な解離挙動を示した。すなわち、固体状態では COONa である2つのカルボキシレート的一方は水中で COOH に変わり、その後安定な構造形成が起こり、解離自由エネルギー(pK に比例)が増加することを意味する。

【まとめ】

以上の結果は、MA残基に隣接するモノマーの種類によって、高分子ジカルボン酸の解離挙動が大きく異なることを示している。特に、NIPA残基の効果は、今まで全く知られていない事実であり、二つ目の COOH とNIPAのアミド基の水素結合による構造形成を仮定し、さらに分子論的な検討を進めている。

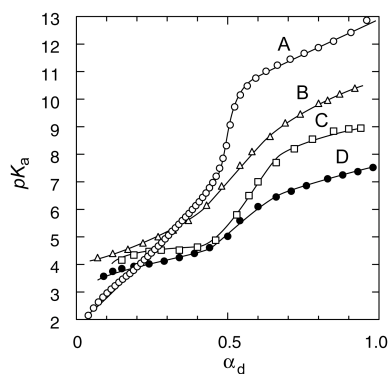


Figure 1 Changes of pK_a with α_d for poly(MA-alt-NIPA) (A), PIA (B), poly(MA-alt-St) (C) and poly(MA-alt-MVE) (D). Ionic strength = 0.1 (NaCl) and 25 °C.

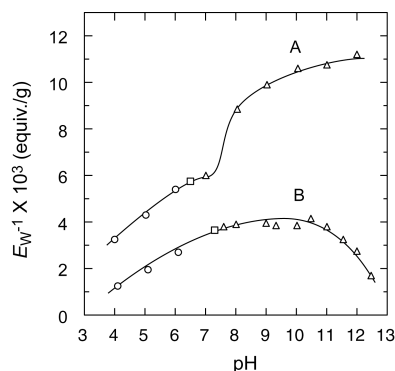


Figure 2 Colloid titration curves of poly(MA-alt-NIPA) (A) and poly(MA-alt-MVE) (B) in the absence of NaCl. pH-Adjusters: ○, HCl; △, TMAH; □, non.

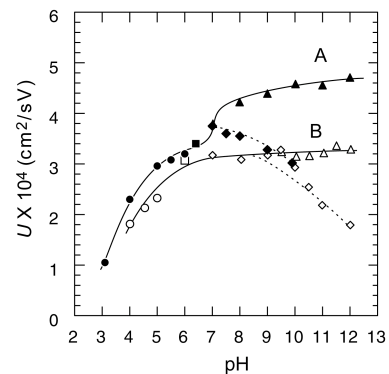


Figure 3 Changes of U with pH for poly(MA-alt-NIPA) (A) and poly(MA-alt-MVE) (B). Ionic strength = 0.1 (NaCl) nad 25 °C. pH-Adjusters: ●, ○, HCl; ▲, △, TMAH; ◆, ◇, NaOH; ■, □, non.

【参考文献】

- (1) Muto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1122.
- (2) Garret, E. R.; Guile, R. L. *J Am Chem. Soc.* **1951**, 73, 4533.
- (3) Ferry, J. D.; Udy, D. C.; Wu, F. C.; Heckler, G. E.; Fordynce, D. B. *J. Colloid Sci.* **1951**, 6, 429.
- (4) For examples, see: (a) Weiss-Malik, R. A.; Solis, F. J.; Vernon, B. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 2110. (b) Caykara, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 92, 763. (c) Erbil, C.; Aras, S.; Uyanik, N. *J. Polym. Sci. A* **1999**, 37, 1847.
- (5) Dincer, S.; Koseli, V.; Kesim, H.; Rzaev, Z. M.; Piskin, E. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 2143.