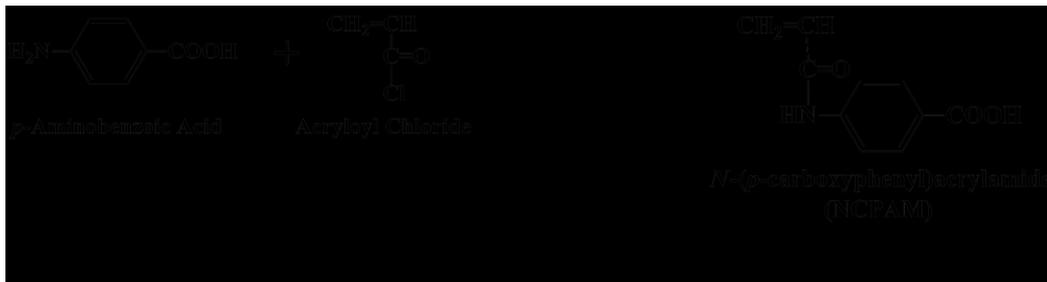


6.研究内容及び成果の本文

【実験方法】

○酸不溶性カルボン酸モノマーの合成

1.0 mol/L に調製した水酸化ナトリウム水溶液 100 g に、*p*-アミノ安息香酸 (6.86 g, 0.050 mol) を溶解した。この溶液を四つ口フラスコに入れ、溶液を 0 °C まで冷却した。溶液が 0 °C に達したら、温度が上がりすぎないように十分に注意しながら、ゆっくりと塩化アクリロイルを滴下した。溶液を攪拌しながら、0 °C で 3 時間反応させた。反応式を図 1 に示す。



○NCPAM を含む pH 応答性粒子の作製

粒子の作製は、酸不溶性モノマーである NCPAM、アクリルアミド (AAm)、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (MBAAm) をエタノール中で沈澱共重合させることにより作製した。重合は以下の組成で行った。



ここで、NCPAM と AAm の仕込み割合を変化させ、NCPAM 含量の異なる粒子を作製した。ここでは、NCPAM の仕込み量を 5、20、40wt% とした。

○pH 滴定

100 mL 四つ口フラスコに固形分から求めた所定量の粒子(カルボキシ基量にして 0.2 mmol 相当)を入れ、25 mM NaCl を含む 0.01 mol/L NaOH 溶液 100 mL 中に分散させた。30 分間窒素置換を行った後、25 mM NaCl を含む 1 mol/L HCl 溶液で滴定を開始した。

カルボン酸粒子を含まない系では、HCl を 1 mL 滴下したときが中和点となる。しかし、粒子を含むサンプルの場合、カルボキシ基の分だけ、NaOH を中和するのに必要な HCl の量は少なくすむ。このようにして得られたチャートの中の中和点の値から、粒子に含まれるカルボキシ基量を算出した。

○解離度 α の算出

カルボキシ基の解離度 α は、電解質水溶液が電氣的に中性であることを利用して、以下の電荷均衡の式から算出した。

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{COO}^-]$$

$$\therefore [\text{COO}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{OH}^-] \quad \dots \textcircled{1}$$

$[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ は、滴定の pH の値からそれぞれ算出した。

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$
$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

[Na⁺]と[Cl⁻]は次式により算出した。

$$[\text{Na}^+] = \frac{[\text{NaCl由来のNa}^+] + [\text{NaOH由来のNa}^+]}{0.1(\text{L}) + \text{滴定量}(\text{L})}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{[\text{NaCl由来のCl}^-] + [\text{滴定によるHCl由来のCl}^-]}{0.1(\text{L}) + \text{滴定量}(\text{L})}$$

[H⁺], [OH⁻], [Na⁺], [Cl⁻]の値から、①式を用いて[COO⁻]を算出した。pH 滴定から求めた粒子のカルボキシ基量により全カルボキシ基量 ([COOH]+[COO⁻]) を求め、次式によりカルボキシ基の解離度 α を算出した。

$$\alpha = \frac{[\text{COO}^-]}{[\text{COOH}] + [\text{COO}^-]}$$

解離しているカルボン酸濃度
粒子内の全カルボン酸濃度

高分子電解質の解離平衡は、低分子とは異なり多段解離となるため解離挙動は複雑となる。また、カルボキシ基がポリマー鎖に固定されているため、解離は近接するカルボキシ基によって少なからず影響される。高分子電解質溶液では、一般に以下のような関係が成り立つことが知られている。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + n \log \left[\frac{\alpha}{(1-\alpha)} \right]$$

$\text{p}K_a$: $\alpha = 0.5$ の pH の値

n : カルボキシ基間に働く相互作用の強さを表す定数

この式は Henderson-Hasselbach 式と呼ばれており、 n はカルボキシ基間に働く相互作用の強さを表す定数である。低分子の場合、 α と pH、 $\text{p}K_a$ の定義から理論的に $n = 1$ が成立する。しかし、高分子電解質では、一般に n が 1 よりも大きくなる。これは、ポリマー鎖中にカルボキシ基が固定され、カルボキシ基間に働く相互作用が増大するためと考えられている。 $\text{p}K_a$ 値や n 値は、高分子電解質の種類やイオン強度に依存することが報告されている。各モノマーおよびポリマー粒子中のカルボキシ基の $\text{p}K_a$ 値と n 値は、pH と $\log[\alpha/(1-\alpha)]$ のプロットから得られた直線により算出した。

○動的光散乱による流体力学的粒子径の測定

水溶液中における流体力学的粒子径の測定は、動的光散乱(DLS)により行った。試料は、pH 滴定中の任意の pH における粒子分散液を用いた。

DLS は、デジタル相関計 ALV-5000 と He-Ne レーザー($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)をつないだ自作の光散乱装置を用いて測定した。散乱角度は 90° とした。

流体力学的粒子径は(D_n)は、散乱強度の時間変化から直接求められる自己相関関数を解析し、拡散係数を求め、次に示す Stokes-Einstein の式に代入することにより求めた。

$$D_n = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

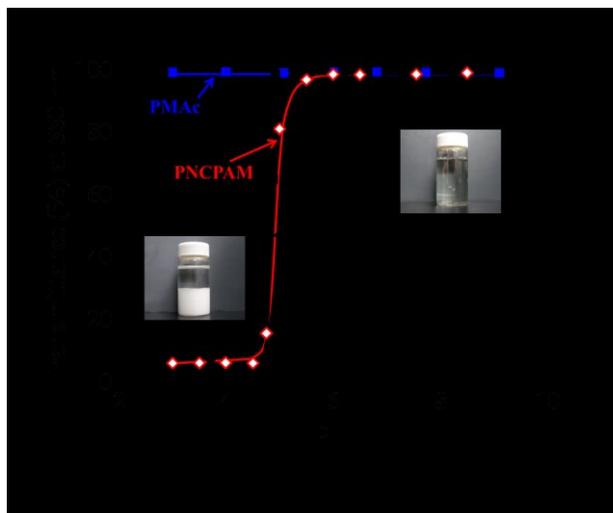
T : 絶対温度(K), η : 溶媒の粘度(Pa · s), k : ボルツマン定数(J K^{-1}), D : 拡散係数(m^2s)

【結果・考察】

ONCPAM の溶解特性と pH 依存性

合成した NCPAM が酸不溶性／塩基可溶性の化合物であるかどうかの確認を行った。図 2 に、カルボン酸モノマーである NCPAM とホモポリマー(PNCPAM)のアルカリ水溶液に塩酸を添加し、系内の pH を変化させたときの透過率変化のグラフを示す。比較として、汎用性カルボン酸ポリマーであるポリメタクリル酸(PMAc)の結果もあわせて示した。

PMAc 水溶液の透過率は、系内の pH に関わらずほぼ一定であり、水溶液は透明であった。一方 NCPAM モノマーとポリマーは、pH が高いときには透過率が高く、低い pH ではマクロな状態変化を起こし不溶化するため透過率が低下した。以上の結果から、PNCPAM の溶解度は、PMAc とは異なり pH に対して大きく変化することがわかった (図 2 の写真参照)。



OpH 応答性粒子に導入されたカルボキシ基量の定量

NCPAM の仕込み量を 5、20、40wt% と変化させて作製した pH 応答性粒子のカルボキシ基量を pH 滴定の中和点の値から算出した。結果を表 1 に示す。

Table 1. Amounts of carboxy groups in each carboxy-containing particles by potentiometric titration.

NCPAM content (wt%)	Theoretical (mmol/g)	Found (mmol/g)
5.0	0.26	0.27
20	1.05	1.03
40	2.09	2.11

NCPAM の仕込み割合にかかわらず、得られた粒子にはカルボキシ基が理論値通り導入されているという結果が得られた。またいずれの粒子の転化率も約 2 時間でほぼ 100% に達することから、仕込んだモノマーがほぼすべてポリマー粒子として回収できることがわかった。

○解離度 α の pH 依存性

図 3 に、高分子ゲル粒子分散液を塩基性側から pH 滴定し、解離度と pH の関係をプロットした結果を示す。図中の数字は、粒子内の NCPAM 含有率を表している。また、pH 滴定曲線から見かけの pK_a を算出した結果もあわせてグラフに示す。

ポリマー粒子内のカルボキシ基を滴定して得られた曲線は、モノマーの曲線に比べて高 pH 側にシフトする傾向が認められた。これは、高分子鎖中に生じた解離基 (COO) により、隣接するカルボキシ基の解離が抑制されたためと考えられる。また、カルボキシ基が 50% 解離するときの pH (pK_a) は、カルボン酸含量が多くなるほど高くなった。ただし、NCPAM 含量が 20wt% と 40wt% では、 pK_a 値にほとんど違いは認められなかった。

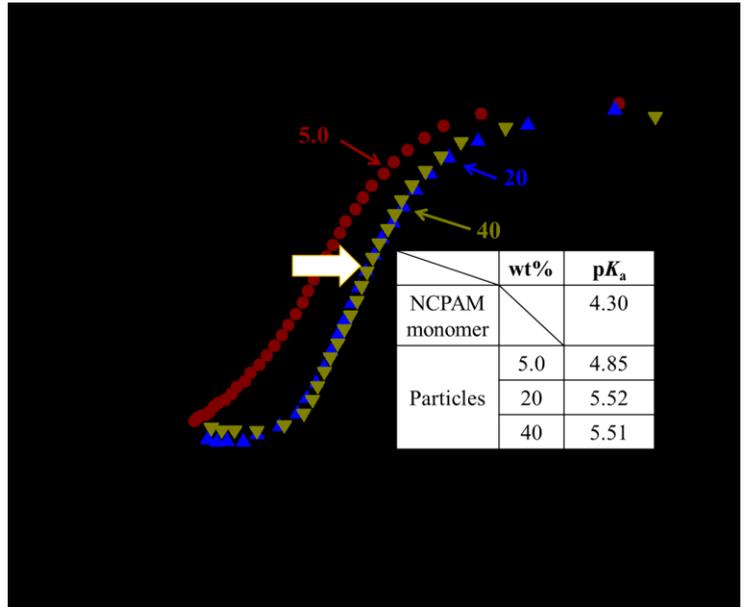


図 4 に、Henderson-Hasselbach のプロットを示す。NCPAM 含量が 5 wt% のゲル微粒子におけるプロットは、 $\log[\alpha/(1-\alpha)]$ が -1.0 から 1.0 (α は 0.1 から 0.9 に相当) の範囲で直線関係が成立した。この直線の傾きから求めた n 値は 1.30 であった。それ以外のゲル粒子では、放物線を描くような曲線となった。一方、汎用性カルボン酸モノマーであるメタクリル酸を含む粒子では、MAc 含量に関わらず直線関係が成立した。そこで、曲線となった NCPAM モノマー及びゲル粒子に関しては、 n 値の α 依存性について評価した。

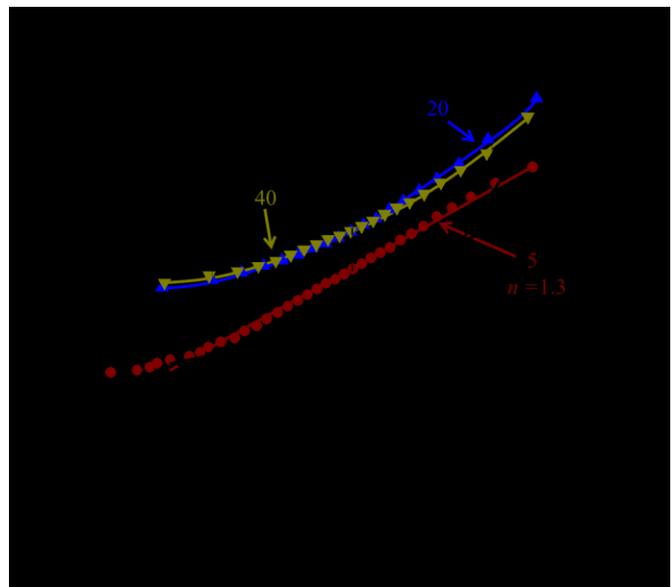
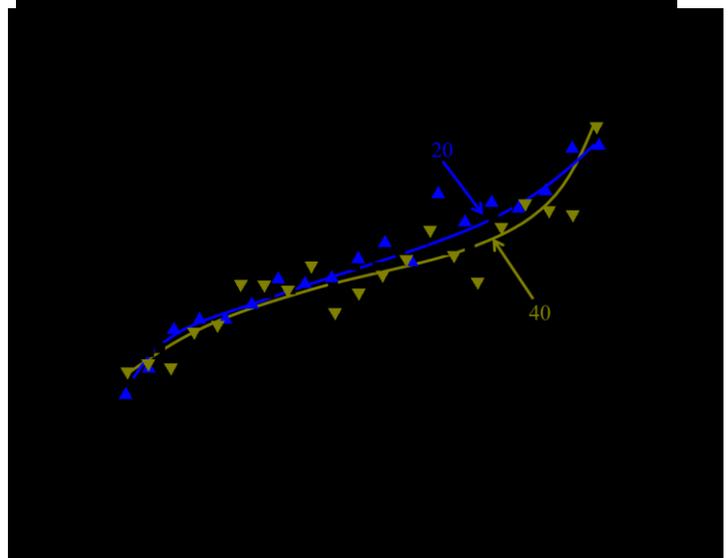
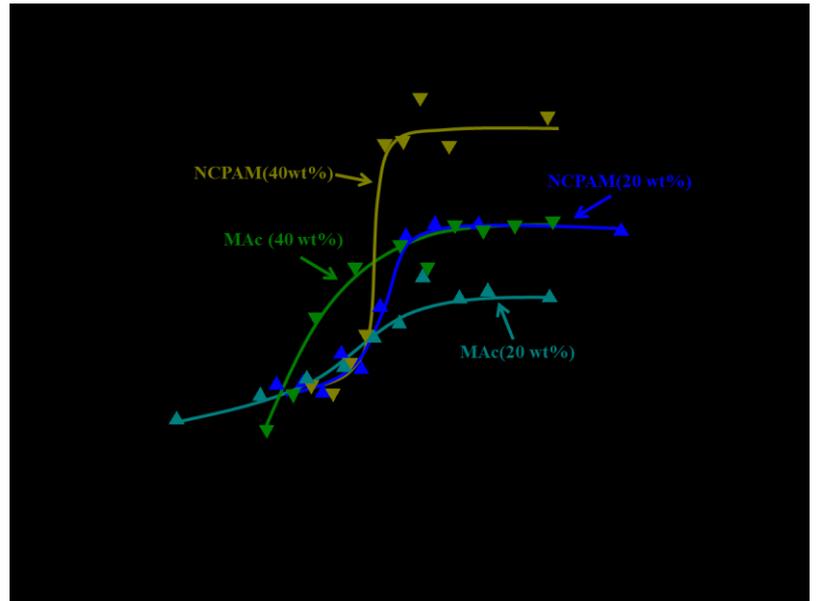


図 5 に、解離度の変化による n 値の推移を示す。5 wt% の NCPAM を含む粒子以外は、解離度が上がるにつれて n 値も緩やかに上昇した。ポリマー粒子の n 値の α 依存性は、モノマーのそれと同じであった。このことから、NCPAM はポリマー粒子にしても、カルボキシ基の間に働く相互作用はモノマーと同じであるといえる。これは、汎用性カルボン酸モノマーでは見られない現象であった。NCPAM モノマー同士が、疎水性相互作用によりお互い離れにくくなるため、解離度が上昇したとき n 値も上昇するのかもしれない。



○粒子径の pH 応答性

NCPAM を含む粒子の pH 応答挙動を評価した結果を図 6 に示す。図 6 には、汎用性カルボン酸モノマーであるメタクリル酸 (MAc) を含む粒子の結果もあわせて示した。いずれの粒子も粒子径の pH 応答性は観察されたが、応答挙動は NCPAM と MAc では大きく異なった。汎用性カルボン酸モノマーである MAc を含む粒子に比べて、NCPAM を含む粒子は非常にシャープな応答を示すことがわかった。また、シャープさを表す指標である転移する際の pH の幅は、NCPAM 含量が高くなるほど狭くなった。これは、比較的疎水性のカルボン酸モノマーである NCPAM が、pH



の低下とともにプロトン化して疎水化するため、カルボン酸モノマー同士で疎水性相互作用が働き、急激に粒子径が小さくなったためと考えられる。

【まとめ】

酸不溶性カルボン酸モノマー (*N*-カルボキシフェニルアクリルアミド、NCPAM) を合成し、アクリルアミド (AAm)、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (MBAAm) とエタノール中で沈殿共重合を行い、pH 応答性粒子の作製、並びに、粒子のキャラクタリゼーションを行った。以下のような結果が得られた。

- (1) pH に対して溶解性が可逆的に変化し、酸不溶性／アルカリ可溶性となるような NCPAM モノマーを合成することができた。
- (2) NCPAM を全モノマーに対して 5、20、40 wt%として、AAm、MBAAm とエタノール中で沈殿共重合させることにより、カルボキシ基がほぼ理論値通りに導入された粒子を得ることができた。
- (3) NCPAM から作製した粒子は、pH 5.5 付近でシャープな粒子径変化を示した。この pH における解離度は 0.5 付近であった。これらの挙動は、NCPAM の疎水性相互作用が影響しているためと考えられる。このことから、疎水性基を有するカルボン酸モノマーを用いて作製した高分子ゲル微粒子は、シャープな応答性を示す可能性が示された。

以上