タンパク質による水の吸着

滝 沢 章*

1. 序 論

人体の 15%がタンパク質であり、65%は水であるが、その一部は普通の水とは異なった性質を有し、組織と強く結合して、生命活動に何らかの関係をもつと考えられるから、この方面の研究は 1920 年代から生化学者の強い関心の的であった。タンパク質による水の吸着という問題は、だから、いろいろの立場から、たとえば等温吸着曲線の測定、誘電率法、誘電緩和法、核磁気共鳴による方法、赤外線吸収による方法、さらに、古くは熱量計法あるいは膨張計法などによって研究が行なわれてきている¹⁾。これらの測定法はそれぞれ異なった種類の結合エネルギーに対応するし、また同じ測定法で得られる測定値についても、物によって解釈をかえねばならない場合もあって、研究手段が多い反面、結果に明確さを欠く場合が多い。上に述べたような構造化学的立場がさらに積極的に成果をあげることが望まれる²⁾。本稿では、主題に最も直接的な等温吸着曲線の研究について述べていくこととする。

まず、今はもう古典的となった Bull の等温吸着曲線

第1図 未延伸ナイロン，絹，卵アルブミン，コラーゲンによる水の等温吸着曲線 (25°C)³⁾

* Akira TAKIZAWA 東京工業大学繊維工学科・工博
Adsorption of Water by Proteins

第2図 等温吸着曲線の五つの型⁴⁾

をあげよう (1944)³⁾。彼は Zein, Salmine, Elastin, Collagen, Gelatin, Egg albumin, β -Lactoglobulin, Serum albumin, α -, β -および γ -Pseudoglobulin, 羊毛, 絹, ナイロンなどのタンパク質およびポリマーの 25°Cにおける吸着曲線を、硫酸水溶液による湿度調節法によって求めた。これらのうち、代表的な 4 種類の試料について第1図に示したが、典型的な S 字形をかき、いわゆる BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller)の五つの吸着曲線型(第2図)⁴⁾のうちII型すなわち BET (Brunauer, Emmett, Teller) 理論⁵⁾の適用の可能性がある。

BET 理論は、よく知られているところではあるが、三つの簡単化された仮定。

- (1) 平面の吸着面に均一な吸着座席をもつ。
- (2) 第1層(単分子層)の吸着熱は E_1 で、第2層以上のそれは液化熱 E_L とする。
- (3) 各層で Langmuir 吸着機構と同じ吸着平衡(蒸発と凝縮間の)がなりたつ。

のもとになりたっており、吸着される最大の層の数を n とすると

$$\frac{A}{A_m} = \frac{C_x}{1-x} \cdot \frac{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}}{1+(C-1)x - Cx^{n+1}} \quad (1)$$

となる。ここに x は相対蒸気圧、 A は吸着量、 A_m は試料の全表面積(吸着に関与する)を単分子層でおおったときの吸着量であり、 C はある仮定のもとで $C = \exp [(E_1 - E_L)/kT]$ である。もし吸着層の数 n について制限がないとすると、すなわち $n \rightarrow \infty$ の場合には

第3図 第1図の等温吸着曲線の BET プロット³⁾

第1表 BET 解析による単分子層の値 A_m と極性基数の比較^{6), 7)}

タンパク質	A_m (モル/100g)	極性基数 ^{a)} (モル/100g)
Collagen	0.529	0.328-0.609
Casein	0.304	0.456-0.521
Gelatin	0.485	0.328-0.609
Elastin	0.30	0.03 -0.14
Cazein	0.210	0.305-0.390
Insulin	0.323	0.424-(0.326) ^{b)}
Lactoglobulin(crystalline)	0.370	0.472-0.508
Ovalbumin (lyophilized)	0.314	0.277-0.313
Plakalbumin	0.33	0.3
Salmine	0.592	0.611-0.707
Serum albumin	0.374	0.424-0.424
Silk	0.226	0.219-0.228
Wool	0.366	0.303-0.341
Polyglycine	0.28	1.76
Polyglycine-DL-alanine	0.18	1.56
Polymethacrylic acid	0.22	1.16
Cellulose (regenerated)	0.58	0.62
Starch	0.44	0.62

a) 第1行目の数字は極性側鎖の総数を示し、2行目はさらに proline と hydroxy proline のモル数を加えた数を示す

b) () 内の数字は極性側鎖数からアミド基を差引いた値を示す

$$\frac{x}{A(1-x)} = \frac{1}{CA_m} + \frac{C-1}{CA_m}x \quad (2)$$

となり、 $x/A(1-x)$ と x は直線を示すはずである。

第1図の四つのタンパク質およびポリマーについて、これを適用すると、第3図に示すごとく、相対蒸気圧 0.1~0.4 の範囲で直線になり、その切片と勾配とから単分子層 A_m の値が求まる。この A_m の値をモル/100g の単位で表わし、他の研究例も含めたものが第1表⁶⁾ 第2欄である。Pauling⁷⁾ はこの BET 解析による A_m 値とタンパク質の化学的組成との比較を試みた。一般にタンパ

ク質の親水性基は二つに大別することができ、その一つはグルタミン酸、アルギニン、チロシンなどのアミノ酸のもつ極性の側鎖基であり、他の一つはペプチド結合の $=CO$ 基と $=NH$ 基である。後者の数は一般に前者の数より大きいけれども、上記 Bull のナイロンについてのデータからみても水にはわずかの親和性しかない。すなわちナイロンは 100g あたり 0.89 モルずつの $=CO$ と $=NH$ をもっているが、 A_m の値はわずかに 0.1 モル程度である。これはほとんどの $=CO$ と $=NH$ が結合されて、水に対する親和性をなくしていることを示す。かくてペプチド基の寄与を一応無視するとし^{*1}、各タンパク質を構成するアミノ酸 (serine, threonine, hydroxy proline, tyrosine, tryptophan, histidine, lysine, arginine, aspartic acid, glutamic acid, hydroxy glutamic acid) のそれぞれがもっている側鎖極性基が1個の水分子をひきつけるとして計算されたものが第1表第3欄1行目であり、2行目は proline と hydroxy proline が $=CO$ と対になるべき $=NH$ をもっていないため、この $=CO$ を極性基として有効であるとして加えた数値である。

定性的には、BET 理論の単分子層の値 A_m と化学組成から求められる極性基数は、オーダーが一致するけれども、物によっては、 $-CO-NH_2$ 基はとくに低圧側で水を吸うには弱いから除くべきであるとする意見¹²⁾もあり、これと上記の proline, hydroxy proline について考慮することにより、Insulin, Ovalbumin (Egg albumin), Collagen などの説明はできるが、一般にそれぞれに応じた説明が必要である。さらに各極性基に可能な配位数の問題など¹³⁾ を考えると、いっそう複雑となる。

このようにタンパク質による水の吸着は同じ測定法によっても、多様の解釈をうみ、吸着水にもいくつかの段階が存在することがわかる。とくに吸着等温曲線については、精度のよい実験によって、低圧部分でも正確なデータを得る一方、吸着理論そのものの検討も必要となってくる。

2. 吸着実験

実験方法は、上記 Bull などの用いた調湿法 (塩類飽和溶液あるいは硫酸水溶液で密閉容器内の湿度を保ち、試料を入れた秤量ビンをその中に保つ)、石英などのバネばかりを用いる重量法、吸湿前後の蒸気の圧力差から吸着量を求める容量法の三つに大別される。これらの詳細については、すでに成書^{6), 14)}に詳しいが、その要点は、調湿法は特殊の装置を必要とせず、簡単であるから広く用いられるが、空気など水以外の気体の存在下での

*1 ナイロンの場合は、その結晶性が問題を複雑にしており^{8), 9)} ペプチド結合がかなり水和するという報告もなされている^{10), 11)}。

第4図 吸着実験装置

第5図 インシュリンに対する吸脱着実験

第6図 インシュリン、卵アルブミン、ポリ-L-グルタミン酸ナトリウムによる水の平衡吸着等温曲線

測定であるから平衡までに時間がかかり、とくに低圧部分での精度がない。容量法は気体法則を用い、低圧部分の測定によいが、動的測定（吸着速度の測定）にはむかない。重量法で、よいバネばかりを用いて低圧部分の精度があがれば、動的測定にもよく、最も信頼できる。

筆者などが用いている装置は第4図に示したようなもので、重量法と容量法の両方の特長を兼ね備えている。4本の吸着管にセットされた石英バランスによって吸着量が正確に求められる一方、中央のCは正確に補正された毛細管であるが、毛細管内の水柱の長さや吸着管の圧力との関係を試料がないときに正確に求めておき、試料を入れたときの圧力との差から、いわゆる容量法による吸着量が求まる。そのやや詳細な図解は一系列について、すでに述べた¹⁵⁾。

この装置で、無定形化インシュリンについて、平衡吸着曲線を求めたものが第5図である。第1次吸着→第1次脱着→第2次吸着→圧力ゼロで脱着→第3次吸着の順に実験した結果、明りょうなヒステリシスが見られるが、脱着曲線が、試料の本来の構造についての吸着平衡状態にないということは、すでに多くの説明がなされている⁵⁾。この試料はあらかじめ凍結乾燥による無定形化を行なっているが、吸着脱着の実験をくり返すことによって、わずかに残っていた水に対する非親和性の部分も溶けて、第2次吸着から吸着平衡等温曲線を描くに至る。このような正確な等温曲線のみが厳密な理論的解析に対して適当であるといえる。同じようにして得られた平衡等温吸着曲線を第6図にまとめた。ちなみに、先述のごとく計算して求めた極性基の数はInsulin 0.436モル/100g, Egg albumin 0.313モル/100g, poly-L-glutamate は 0.719モル/100gである。

3. 等温吸着曲線の解析

3-1. BET 理論の適用

これらのタンパク質-水系の等温吸着曲線に対して、BET理論を適用した結果、第7図に示すごとく、いずれも0.1~0.35の範囲でしか成立しない。これはBET理論を構成するときに用いた仮定が、この範囲以外では成立が困難であることを示す（BET理論でも、吸着層の数 n を制限し、しかもその層数が吸着量とともに連続的に変わるとすれば説明できるが、これはなんら物理的根拠がない）。BET仮定のうち、(1)の吸着座席に関するものは、とくに低蒸気圧下で吸着量の少ない状態で重要な意味をもち、(2)と(3)の仮定は、とくに高圧側で吸着量の多い領域で問題となる。仮定の(1)、(2)、(3)を全部含めて考え直すことが最も望ましいけれども、実際には数学的に複雑化するのみで、低圧側では(1)の改良を、高圧側では(2)、(3)の改良について分けて考える方が得策であり、かつそれで十分で

第7図 第6図の等温曲線の BET プロット

ある。

3-2. 低蒸気圧力側の検討

BET 理論の (1) の仮定の修正のために、固体表面の吸着エネルギー分布を考えようとする試みも多いが^{(16)~(18)}、対象とする個々の系についての吸着状態 (モデル) とエネルギー分布の型を仮定することがなお必要である。タンパク質-水系のように吸着エネルギーが強く、いわゆる局在座席 (Localized site) によって吸着が行なわれるような系については、まず BET モデルを基調にして、その第1層の吸着エネルギー分布を考えること⁽¹⁹⁾が妥当であろう。その極端な場合は、不可逆的な chemisorption を考えることになるが⁽²⁰⁾、今の場合、脱着曲線が完全に座標原点にもどることから、明らかにゆきすぎであろう。今、

$B = \sum_i B_i$: 吸着剤 (タンパク質またはポリマー) 単位量あたりの極性基の総数

B_i : i 種の極性基の数

$X = \sum_i X_i$: 吸着分子により占められた極性基の数 (第1層形成)

E_i : B_i の基に対応する吸着エネルギー

$A-X$: 第2層以上の層に吸着された吸着分子数

E_L : ($A-X$) に対応する吸着エネルギー

とすると X_i 分子に関する分配関数は⁽²¹⁾,

$$Q_{X_i} = \frac{B_i!}{(B_i - X_i)! X_i!} [j_{si} \exp(E_i/kT)]^{X_i} \quad (3)$$

j_{si} : 内部自由度に関連した分配関数

X 分子についての分配関数は、

$$Q_X = Q_{X_1} Q_{X_2} \cdots Q_{X_i} \cdots Q_{X_n} \quad (4)$$

($A-X$) 個の分子については

$$Q_L = \frac{(A-1)!}{(A-X)!(X-1)!} [j_L \exp(E_L/kT)]^{A-X} \quad (5)$$

j_L : 液体状態の分子の内部自由度に関連した分配関数
全分配関数は

$$Q = \sum_{X_1} \sum_{X_2} \sum_{X_3} \cdots \sum_{X_i} \cdots \sum_{X_n} Q_X Q_L \quad (6)$$

となり、 Q の対数は、 $\sum$ のうち最大値をもつ $Q_X Q_L$ の対数に等しいとする最大値法 (Maximum Term Method)⁽²²⁾ を用いる一方、その最大値を用いて得られる化学ポテンシャル

$$\mu_A = (-\partial \ln Q_X Q_L / \partial A) kT \quad (7)$$

が蒸気の化学ポテンシャル

$$\mu_G = (\alpha/kT + \ln p) kT \quad (8)$$

p : 蒸気圧

とおけば、結論は次のように得られる。

$$A = \frac{x}{1-x} \sum_i \frac{B_i C_i}{1 + (C_i - 1)x} \quad (9)$$

ここに $C_i = (j_{si}/j_L) \exp[(E_i - E_L)/kT]$

$x = p/p_0$ = 相対蒸気圧

(9) 式の結論はすべての極性基についての BET 式を単純に加算したもので、古く Zettlemoyer などによって直観的に得られたもの⁽²³⁾と形が同じである。(9)式から、 $x \rightarrow 0$ の場合の $x/A(1-x) \sim x$ 関係を求めると

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{A(1-x)} = \frac{1}{\sum B_i C_i} \quad (10)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} S \text{ (勾配)} = \frac{\sum B_i C_i^2 - \sum B_i C_i}{[\sum B_i C_i]^2} \quad (11)$$

(10) と (11) 式を組み合わせると分子量分布の場合と同じように数および重量平均エネルギー因子が得られる。

数平均エネルギー因子

$$\bar{C}_{in} = \frac{1/\lim_{x \rightarrow 0} [x/A(1-x)]}{\sum B_i} \quad (12)$$

重量平均エネルギー因子

$$\bar{C}_{iw} = \frac{\lim_{x \rightarrow 0} S + \lim_{x \rightarrow 0} [x/A(1-x)]}{\lim_{x \rightarrow 0} [x/A(1-x)]} \quad (13)$$

低圧側の実験精度の向上によって $\lim_{x \rightarrow 0} [x/A(1-x)]$, $\lim_{x \rightarrow 0} S$ が精度よく求められれば、これらの平均が実験値から計算される。このように C_i の平均値は求められるが、個々の C_i , B_i の値を全部得るためには、それに相当する数の方程式を数値的に解くことになるので、求める i の数が増せば、それに応じて手数は激増することとなる。

2成分で代表させる場合、四つの方程式が必要で、二つは上記 $\lim_{x \rightarrow 0} [x/A(1-x)]$, $\lim_{x \rightarrow 0} S$ を使い、他の二つに

は生のデータが用いられる。Insulin および Poly-L-glutamate について、この方法を適用して B_i , C_i を求め、それを用いて (9) 式により計算曲線を求めた結果、図に示すごとく通常の BET 取扱より、よく実験結果を説明する一方、 $\sum B_i$ の値も、先出の全極性基の数に近づくが、まだ定量的ではない。この点についてはさ

第8図 インシュリンによる等温曲線の低圧部分の解析 (実線は合成曲線, 破線はその成分曲線, 点線は通常の BET 理論による計算曲線を示す)

第9図 ポリ-L-グルタメートによる等温曲線の低圧部分の解析

らに極性基の種類が限られ, しかも分子内二次結合のない試料についての定量的な検討と, その構造化学的解明が望まれる。

3-3. 高蒸気圧力側の検討

3-3-1. 吸着理論の検討

すでに述べたようにタンパク質-水系のような極性吸着剤-吸着分子系の場合, まず BET モデルを基とすることが妥当と考えられる。これまでも, BET 理論の仮定(2)に述べられた各吸着層のエネルギー項またはそれに相当する分配関数についての表現を工夫したものいろいろあるが^{24)~28)} いずれも BET モデルを基調とした統計熱力学的取扱である。これらの中で最も簡明しかも包括的なのが Dole の理論²⁷⁾である。

彼はその一般的取扱の特殊な場合として, 第2層以上の分配関数がすべて等しく, かつ液体状態のそれとは異なるとした場合について考察した。すなわち, a_i を第 i 層に対する分配関数, a_L を液体状態に対する分配関数

第10図 インシュリンによる等温曲線へ Dole 理論の適用

とするとき, 次式を仮定した。

$$a_1 \cdot K = a_2 = a_3 = \dots = a_i = a_L$$

この仮定のもとで BET 理論と同じ取扱をし, $i \rightarrow \infty$ のときの結論は, 次のように得られる。

$$\frac{A}{A_m} = \frac{Cx}{(1-CKx)[1+C(1-K)x]} \quad (14)$$

$$C = a_1/a_L$$

BET 理論より定数 K がふえるが, $K = a_L/a_1$ とすれば, BET 理論と同じである。(14) 式を第6図のインシュリンの等温曲線に適用したものが第10図であり, 0.2~0.8 の x の範囲で $x/[1-CKx]A \sim x$ 関係は直線を示し, これから $A_m = 0.434$, $C = 5.51$, $K = 0.135$, $CK = 0.742$ が得られる。 A_m のこの値は, インシュリンの化学的組成から得られる値 0.436 モル/100g に非常に近く, $CK = a_2/a_L$ が1より小さいことすなわち配位数が液体状態より少ないことを意味すると思われるが, 興味深い結果である。

このような取扱をもっと厳密にやろうとする努力として, 各層の分子の位置エネルギーを正確に考えたり, 隣り合った吸着分子間の相互作用を考慮することなどが行なわれるが^{26), 27)}, 全圧力範囲にわたって, 各種の吸着剤-吸着物質系の実験を説明できるものはない。むしろ, このようにあらかじめ理論を構成するよりも, できるだけ基本的な関係だけを使って, 各層の吸着エネルギーに関する正確な知見を得ることが望まれる。この基本的関係としては, 先の Dole の論文に述べられているところの, BET モデルの E_i をすべて異ならせた統計熱力学が妥当で, その結論は次のごとく与えられている²⁷⁾。

$$A/A_m = x\phi'/\phi \quad (15)$$

$$\phi = 1 + C_1x + C_1C_2x^2 + C_1C_2C_3x^3 + \dots$$

$$C_1 = a_1/a_L, \quad C_2 = a_2/a_L, \quad C_3 = a_3/a_L, \quad \dots$$

(15) 式で, $C_2 = C_3 = \dots = 1$ とおけば BET 理論であり, $C_1 \cdot K = C_2 = C_3 \dots$ とおけば, 先に述べた特別の場合と

なる。

インシュリンによる等温吸着曲線（第6図）を全圧力範囲にわたって示す実験式をたて、それと上の（15）式とを比べると各 C_i の値を算出することができる。その結果は、二三の C_i が負値を有することになり、分配関数は負の値をもちえないから、この結果の意味するところは吸着理論がこのようなタンパク質-水系の吸着等温曲線の全圧力範囲には適合しないということである³³⁾。

3-3-2. 溶解理論の検討

Hailwood および Horrobin らの導いた混合熱を考慮しない簡単な溶解理論²⁰⁾もあるが、これはタンパク質-水系のような強い相互作用のある系には全く適合できないのでさておき、代表的な Rowen および Simha の取扱³⁰⁾ がまず問題となる。彼らは Flory-Huggins の溶解理論、

$$\ln \alpha = \ln v_1 + (1 - \bar{V}_1/\bar{V}_2) v_2 + \chi_1 v_2^2 \quad (16)$$

v_1, v_2 : 凝縮した蒸気と重合体の容積分率

$\bar{V}_1, \bar{V}_2$: 溶媒と重合体の部分分子容

α : 活動度係数（相対蒸気圧）

χ_1 : 相互作用係数

を繊維素-水系などに適用した。この場合、溶解に伴う部分分子自由エネルギー変化のみ考慮し、重合体構造の弾性変形に伴う自由エネルギー変化は、数値的に数パーセントである系を対象としたので、考慮から除いてある。弾性変形に伴う自由エネルギー変化の詳細な検討は河合によってなされている³¹⁾。

今問題としているインシュリン-水系は、その吸着量が繊維素-水系と同程度であり、Rowen および Simha と同じような取扱を行なった。第11図に示すように、 χ_1 は全領域にわたって変化し、飽和に近いところで一定値を示すかに思われるが、明確ではない。この場合のタンパク質は、無定形化しているので、結晶性が χ_1 のかかる傾向に関係があるとはいえない。Rowen および Simha は、このような傾向について、BET 型の吸着から溶解型への転移が行なわれると説明したが、そのために

第11図 インシュリンによる等温曲線の Rowen と Simha の取扱

は、極性の強い基についた水が、無秩序に分布し直すことが必要であり、このままでは説明に無理がある。

3-3-3. 高圧部分の吸着の統計熱力学

以上述べてきたことから、実際には吸着現象と溶解現象が同時に起こっていると推定することは妥当であろう。このような系について正確な計算を行なうためには統計熱力学的手法を用いなければならない。

以下、低分子がタンパク質一般にはポリマーに吸着されるに際し、(i), 強い相互作用によって Langmuir 型の吸着を行ない、(ii), 一方ポリマーセグメントと低分子が random mixing をするという二つの仮定が同時に起こる場合の数式化を試みる。(i) の仮定で吸着されてきたポリマーの極性基と低分子の対は、その強大な相互作用エネルギーのゆえに、低分子の蒸気圧を増した状態においてもそのまま保たれていると仮定する。さらに、一応、この吸着された低分子（の容積）は全体のポリマーセグメント（の容積）に比べて小さく、無視してもさしつかえないものと仮定する。今、

PB : P 個のポリマー分子あたりの極性基の数

X : PB 個の極性基のうち低分子により吸着された極性基の数

$A-X$: ポリマーセグメントと無秩序に混った低分子数

M : ポリマー分子あたりのセグメント数

上の X 分子に関する分配関数は j_s, E_s を (3) と同じ定義として

$$Q_x = \frac{(PB)!}{(PB-X)! X!} [j_s \exp(E_s/kT)]^X \quad (17)$$

($A-X$) の低分子と PM のポリマーセグメントを含むポリマー溶液の分配関数は³²⁾

$$Q_L = (j_l e^{-C w_{11}/2kT})^{A-X} (j_p e^{-C w_{22}/2kT})^{PM} \times \frac{\prod_{i=0}^{P-1} (A-X+PM-M_i)^M [(C-1)/(A-X+PM)]^{M-1}}{P!} \times e^{C(A-X+PM) v_1 v_2 w / 2kT} \quad (18)$$

j_l : 混合した低分子の内部分配関数

j_p : 混合したポリマーセグメントの内部分配関数

$w = w_{11} + w_{22} - 2 w_{12}$

w_{12} : 1 (低分子) - 2 (ポリマーセグメント) 間の相互作用エネルギー

w_{11} : 1-1 間の相互作用エネルギー

w_{22} : 2-2 間の相互作用エネルギー

C : 配位数

v_1 : 低分子の容積分率 $= (A-X)/(A-X+PM)$

v_2 : ポリマーの容積分率 $= PM/(A-X+PM)$

全分配関数は次式で与えられ、

$$Q = \sum_{X=1}^{PB} Q_x Q_L \quad (19)$$

以下の取扱は低圧側の統計熱力学の場合と同じで、結論

第 12 図 インシュリンによる等温曲線の吸着、溶解への分離

は次のように得られる³³⁾。

$$\ln x = \ln \frac{A-X}{A+PM-X} + \frac{PM}{A+PM-X} + \chi_1 \left[\frac{PM}{A+PM-X} \right]^2 \quad (20)$$

$$X = \frac{PBKx}{1+Kx} \quad (21)$$

$$\chi_1 = -cw/2kT$$

$$K = \frac{j_s \exp(E_s/kT)}{j_l \exp(-cw_{11}/2kT)}$$

(20) 式が P 個のポリマー分子あたりの吸着された低分子量 A と相対蒸気圧 x との関係を与えるものである。同式中の X は (21) 式の Langmuir 吸着式で示されるものであるが、実験等温曲線の極低圧部分はこの型の吸着のみ起こっていると仮定して、(21) 式中の定数がきめられる。この定数を用いて、 $X \sim x$ 関係が計算され、各 x での吸着量 A (実験値) から、この X をさしひいたものを (20) 式に入れ χ_1 が算出される。インシュリン-水系についてこの方法を適用した結果、第 12 図に示すごとく、いろいろの仮定が含まれているにもかかわらず、 χ_1 の恒定性は Rowen および Simha の取扱に比べて著しくよくなり、またその平均値 1.06 は他の繊維素-水系 (1.22)、羊毛-水系 (1.06) などの文献値³⁰⁾と比較して妥当な値である。さらにタンパク質ではないが、酢酸繊維素-アセトン系では吸着分子数 X がポリマーセグメント数 PM に比べて無視できないから、理論の細部は変わってくるが³³⁾同じ考え方で処理するとき、他の方法で得られる χ_1 の値とよく一致することから、上

述のような機構が妥当なものと考えられる。

4. おわりに

最近、タンパク質による水の吸着機構を基礎的に調べようとする試みとして、絹フィブロインあるいはナイロンとそれとよく似た化学的組成の低分子による吸着挙動を比較検討することが King などによって行なわれている³⁴⁾。実際には絹、ナイロンが水に inaccessible な部分を多く含むとして、絹フィブロインに代る *poly-N-vinyl acetamide* と *N-methylacetamide* を比較し、ナイロン 66 に代わる *poly-N-vinyl butyramide* と *N-n-butylacetamide* の吸着挙動を比較検討しているが、ポリマーによる等温吸着曲線が S 型曲線を示すに対して、低分子による場合は、S 型の度合いが少ないか、または単調な上方に凹の曲線を示す。吸着熱はポリマーの方が高く得られる。赤外スペクトルの OH 振動周期から調べた水とこれら吸着剤間の水素結合の強さが変わらないという結果も得られ、吸着挙動の差異に対して妥当な説明を欠くとしているが、筆者には、これが自然なことと思われる。すなわち、ポリマーによる初期の吸着は Localized site による吸着であり、上記 3-3-3. の統計熱力学の考え方がこれに相当する。低分子による吸着は、初めから溶解機構によって説明することができよう。吸着熱の相異も両方の系の吸着分子の易動度を考えれば納得がゆく。これらのことはさらに定量的に検討する必要がある。

文 献

- 1) 東 健一: 蛋白質化学, 4, 127 (1961)
- 2) 坪井正道: 高分子と水に関する 討論会 要旨, 15 (1963) 高分子学会
- 3) H. Bull: *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1499 (1944)
- 4) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller: *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940)
- 5) S. Brunauer: "Adsorption of Gases and Vapors", 154 (1945), Princeton University Press
- 6) A. D. McLaren, J. W. Rowen: *J. Polymer Sci.*, 7, 289 (1951)
- 7) L. Pauling: *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 555 (1945)
- 8) M. Dole, A. D. McLaren: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 651 (1947)
- 9) A. Kishimo, T. Sagawa: *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 45 (1965)
- 10) E. F. Mellon, A. H. Korn, E. L. Kokes, S. R. Hoover: *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1870 (1951)
- 11) S. Goto, T. Isemura: *Bull. of Chem. Soc. Japan*, 37, 1685 (1964)

- 12) R. W. Green: *Trans. Roy. Soc. N. Z.*, **77**, 313 (1949)
- 13) O. L. Sponsler, J. D. Bath, J. W. Ellis: *J. Phys. Chem.*, **44**, 996 (1940)
- 14) 矢野 泰: 高分子の物性, **3**, 89 (1959)
- 15) 滝沢 章: 高分子, **15**, 794 (1966)
- 16) J. M. Honig: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **58**, 741 (1954)
- 17) S. Ross, J. P. Oliver: "Physical Adsorption of Gases", (1962) Butterworths, London
- 18) A. W. Adamson, I. Ling, L. Dormant, M. Orem: *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 445 (1966)
- 19) A. Takizawa, W. Heller: to be published in *Kolloid-Zeit. u. Zeit. Polymere*
- 20) A. Fogiel, W. Heller: *J. Phys. Chem.*, **70**, 2039 (1966)
- 21) T. L. Hill: *J. Chem. Phys.*, **14**, 263 (1946)
- 22) T. L. Hill: "An Introduction to Statistical Thermodynamics", 478, Addison-Wesley Publishing Co. Inc. (1960)
- 23) A. Walker, A. Zettlemoyer: *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 47 (1948)
- 24) T. L. Hill: *J. Chem. Phys.*, **14**, 263, 272 (1946)
- 25) R. B. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 686 (1946); **70**, 1727 (1948)
- 26) M. A. Cook et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2927 (1948); **71**, 791 (1949); *J. Chem. Phys.*, **19**, 367 (1951)
- 27) M. Dole: *J. Chem. Phys.*, **16**, 25 (1948)
- 28) A. B. Cassie: *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 450 (1945)
- 29) A. J. Hailwood, S. Horrobin: *Trans. Faraday Soc.*, **B42**, 84 (1946)
- 30) J. W. Rowen, R. Simha: *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 921 (1949)
- 31) T. Kawai: *J. Polymer Sci.*, **37**, 181 (1959)
- 32) T. L. Hill: "An Introduction to Statistical Thermodynamics", 372, 405, Addison-Wesley Publishing Co. Inc. (1960)
- 33) A. Takizawa: *J. Phys. Chem.*, (1967) in press
- 34) D. K. Ramsden, F. Wood, G. King: *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1191 (1966)

会費・購読費の納入について

昭和 41 年 12 月 31 日で下記の方々が会費切れとなります。

なお、41 年下期より正会費および高分子化学購読費が改正されましたのでご注意ください。旧価額にて 41 年下期分を納められた方は、差額金と致しまして正会費分 300 円、高分子化学購読費分 340 円をあわせてご納入下さい。

	正 会 費	高分子化学購読費
41 年 下 期	新 ￥ 1,100.- 旧 ￥ 800.-	新 ￥ 1,000.- 旧 ￥ 660.-
改 正 差 額 金	￥ 300.-	￥ 340.-

a. 該当者

- 昭和 41 年度上期より 1 カ年間 (昭和 41 年 1 月～41 年 12 月) の会費または購読費を納めている方。
- 昭和 41 年下期のみ (昭和 41 年 7～12 月) の会費または購読費を納めている方。

b. 送金方法

i) 本誌とじ込みの振替用紙を使用されるのが最も便利です。その他現金など (小切手・為替) の場合は必ず書留でお送り下さい (書留以外の場合、事故発生があっても責任は負いません)。

ii) 振替用紙の通信欄には、氏名・会員番号・送金の明細を必ずご記入下さい。

iii) 送付先は 高分子学会会員課 (東京都中央区銀座東 5-2-4 本州ビル 4 階)
電話によるお問合せは会員課へねがいます。
東京 (03) (543) 3771 (代)

	c. 金 額 (円)	
	1 カ年 (昭和 42 年上期 42 年下期)	半カ年 (昭和 42 年上期)
正会員会費	1,100 (上期) 1,100 (下期)	1,100
「高分子化学」購読費	2,000	1,000
「海外高分子研究」購読費	1,800	900

静電気ハンドブック

— 高分子学会編 —

地 人 書 館 刊

● 本会会員に限り 3400 円

A 5 判, 上製函入美装本
3800 円,

本文 578 ページ, 資料篇 19 ページ