ドデシル硫酸ナトリウムと非イオン性高分子との水溶液中における結合熱

住田国治, 岸本 博,^{1a)} 嶋林三郎, 中垣正幸^{1b)}

名古屋市立大学薬学部,^{1a)} 京都大学薬学部^{1b)}

The Heat of Binding of Sodium Dodecyl Sulfate to Nonionic Polymers in Aqueous Media

KUNIHARU SUMIDA, HIROSHI KISHIMOTO,^{1a)} SABURO SIMABAYASHI
and MASAYUKI NAKAGAKI^{1b)}

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University^{1a)} and Faculty of
Pharmaceutical Sciences, Kyoto University^{1b)}

(Received February 4, 1975)

In order to elucidate the behavior of sodium dodecyl sulfate (NaDS) bound on nonionic polymers, the molar enthalpy of binding of NaDS on polymers, $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$, as well as the amount of bound NaDS, n_{bound} , in 1 kg of 0.5% aqueous solutions of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and poly(vinyl alcohol) (PVA) with various NaDS concentrations at 25° and 37° was determined by means of calorimetric and equilibrium dialysis measurements, respectively. The n_{bound} isotherm against the total concentration of NaDS showed S-shaped curves with PVP as well as PVA at both temperatures. By considering the data of $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ and n_{bound} as a whole, two regions with respect to the behavior of NaDS bound on polymers could be distinguished, corresponding to the smaller absolute values of n_{bound} and $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ (I) and to the larger values (III). Between these, an intermediate region (II) exists. The values of $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ in the regions (I) and (III) were -0.2 (I) and -0.55 (III) kcal·mol⁻¹ at 25°, -1.2 (I) and -2.2 (III) kcal·mole⁻¹ at 37° in PVP-NaDS system, and -0.2 (I) and -0.45 (III) kcal·mol⁻¹ at 25° in PVA-NaDS system, respectively. The number of NaDS bound on a single polymer chain of PVP or PVA was found to be confined to 0—16 in the region I and reach the micellar number of NaDS, i.e., 50—120 in the region III. Also, the difference in $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ between regions I and III was found to be nearly equal to the molar micelle formation enthalpy of NaDS in aqueous media. From these results, it was inferred that the bound NaDS molecules behave independently of each other on polymer chains in the region I, while they behave co-operatively to form micelle-like aggregates in the region III.

緒 言

界面活性剤が水中で高分子としばしば良く結合することは以前より知られており,²⁾ 不溶性蛋白質の可溶化や蛋白質の分子量測定など、生物化学の分野にもこの現象が応用されている。³⁾ 基礎的には、この結合様式が生体高分子と薬物などの低分子との結合に関与するといわれる疎水性相互作用の典型的なモデルとして取り上げられ、主としてイオン性界面活性剤と合成高分子の系について多くの研究がなされている。⁴⁻⁹⁾

1) Location: a) Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya; b) Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

2) M. Nakagaki, H. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 477 (1958); S. Saito, *Kolloid-Z.*, **137**, 93 (1954).

3) 白浜啓四郎, 高木俊夫, 表面, **11**, 383 (1973).

4) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, **91**, 718 (1970); M.N. Jones, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **23**, 36 (1967).

5) M.L. Fishman, F.R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3135 (1971).

6) 佐多直康, 岸本 博, 斎藤修二, 繊維科学研究所年報, **12**, 33 (1959).

7) S. Saito, *Kolloid-Z.*, **137**, 98 (1954).

8) H. Arai, M. Murata, K. Shinoda, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **37**, 223 (1971).

9) C. Botré, F. De Martis, M. Solinas, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3624 (1964).

この系の相互作用研究の基礎となる界面活性剤の結合量—濃度関係は透析平衡法,⁵⁾ 表面張力測定,⁶⁾ などより求められ、界面活性剤—高分子混合系の粘度,⁷⁾ 第三物質の溶解度,⁸⁾ 電導度、対イオン活量,⁹⁾ などの諸物性の実験結果と合せて、界面活性剤分子の高分子への結合状態が現象論的にはかなり明らかになった。しかしこの等温結合式が、単純な Langmuir 型吸着式と異なり、S 字型をとることや、高濃度で推定されるミセル的結合を解明する問題が残った。最近、Langmuir 型吸着式の拡張した適用¹⁰⁾ とか協同作用結合型の採用などの種々の説が提案されている。これらの理論を実験結果に適用すれば、界面活性剤—高分子結合の定量的考察が可能になるが、例えば熱力学的パラメータに限っても、結合の自由エネルギー変化が推定される程度で、エンタルピー、エントロピー項の議論は実験精度上、困難である。著者は熱量計を用いて直接、反応のエンタルピー変化を測定し、上記の解析に必要な知見を補うとともに、透析平衡より得られる結合量と組み合わせて結合状態についての考察を試みた。

実験の部

実験試料

アニオン性界面活性剤 ドデシル硫酸ナトリウム (以下 NaDS と略記する)——NaDS (Henkel, International GmbH, Düsseldorf, Texapon L 100) は前報¹¹⁾ と同じ方法によって精製した。

水溶性非解離型高分子 ポリビニルピロリドン (以下 PVP と略記する)——PVP (片山化学, K=15) を約 10 倍量の水に溶解後、攪拌しながらアセトン溶液を約 80% (v/v) アセトン水溶液になるまで加えた。析出した PVP を分取し、真空乾燥した。なお、PVP の平均重合度は約 200 であった (粘度測定により決定)。

ポリビニルアルコール (以下 PVA と略記する)——PVA (片山化学 710517) を約 7 倍量の水に膨潤、溶解後、PVA に残存する僅かの酢酸残基をけん化し除去する目的で、水酸化ナトリウム水溶液で溶液の pH を 11.0—11.5 に調整し 2 日間放置した。その後、溶液を 80° 付近まで加温し放冷、次にアセトンを適量加え、析出した PVA を分取した。再度約 7 倍量の水に PVA を溶解し、残存する無機塩類を除去する目的で 50—55° で約 60 時間、透析を行なった。その後、溶液にアセトンを適量加え、析出した PVA を分取し、3 回アセトンで洗滌後、真空乾燥した。なお、PVA の平均重合度は約 1100 であった (粘度測定により決定)。

水酸化ナトリウム 試薬特級 (片山化学) を未精製のまま使用した。

水 蒸留し、イオン交換樹脂で脱イオンした水を使用した。

実験方法

透析平衡 種々の濃度の NaDS と平衡にある 0.5% PVP または PVA に対する NaDS 結合量を透析平衡法により求めた。透析膜は Seamless Cellulose Tubing (20/32, Visking 社) を用い、使用前に煮沸、洗滌を 3 回くり返した。チューブ内に種々の濃度の PVP または PVA 水溶液と NaDS 水溶液を各々 25 ml 入れ、同濃度の NaDS 水溶液と水を各々 25 ml を含む試験管にこのチューブを浸し密栓後、恒温水槽中で 7 日間恒温振盪した。平衡に達した後 (予備実験で確認)、外液の NaDS 重量モル濃度を Epton 法¹²⁾ により分析し、平衡自由濃度、 m_{free} とした。

熱測定 熱測定は前報¹¹⁾ と同じ装置 (レスカ製、双子型微少熱量計 CM 204 DI) および類似した方法で行なった。

実験系の構成 (試料側) アンブル内に種々の濃度の NaDS 水溶液、2 g、および反応セル中に 0.525% の PVP または PVA 水溶液、40 g; (比較側) アンブル内に試料側と同濃度の NaDS 水溶液、2 g、および反応セル中に水、40 g。試料および比較の両側のアンブル破壊による液—液混合の熱量の差を測定した。

結 果

PVP または PVA に対する NaDS 結合量

PVP または PVA に対する NaDS の結合モル数、 n_{bound} はチューブ内全 NaDS モル数よりチューブ内非結合 NaDS モル数 (チューブ内液量 $\times m_{\text{free}}$) を差し引くことより算出された。しかし平衡時における内液量は、透析膜を通る水分子の移動により注入時と異なる。そこで、一定高分子濃度における結合関係を求めるために下記のような方法を用いた。種々の濃度の PVP および PVA について求めた n_{bound} および NaDS 全濃度、 m_{total} をおのおの平衡時における PVP または PVA 濃度に対してプロットし、0.5% PVP または PVA に

10) M. Nakagaki, T. Handa, S. Shimabayashi, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **43**, 521 (1973).

11) H. Kishimoto, K. Sumida, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 1108 (1974).

12) 西 一郎, 今井怡知郎, 笠井正威, “界面活性剤便覧,” 産業図書, 東京, 1961, p. 811.

Fig. 1. The Amount of Bound NaDS, n_{bound} , plotted against Total Concentration of NaDS in Molality, m_{total}

The total system consists of 1 kg of 0.5% polymer aq. solution.

- : PVP—NaDS 25°
- △: PVP—NaDS 37°
- ×: PVA—NaDS 25°

Fig. 2. The Relation between the Heat of Binding of NaDS, $\Delta H_{\text{mix-dil}}$, to 0.525 % (0.5% in Final Concentration) PVP or PVA aq. solution and the Total Concentration of NaDS in Molality, m_{total}

The total system consists of 1 kg of 0.5% polymer aq. solution.

- : PVP—NaDS 25°
- △: PVP—NaDS 37°
- ×: PVA—NaDS 25°

対する n_{bound} と m_{total} を間挿法により求め、その結果を Fig. 1 に示した。ここで系は 1 kg 溶媒を含む系に換算してある。

n_{bound} は NaDS の低濃度領域ではわずかであり、濃度の増加に伴ない急激に増加し、 m_{free} が臨界ミセル濃度 (C.M.C.) を越えた濃度付近で最大結合量に達した。PVP—NaDS 系において n_{bound} の温度依存性はあまりなかったが、高濃度において 25° のほうが 37° よりわずかに n_{bound} が多かった。PVA—NaDS 系においても PVP—NaDS 系と同様な S 字型の結合等温曲線が得られたが、 n_{bound} は PVP—NaDS 系より少なかった。なお、Donnan 平衡の影響を消すための塩添加は、対応する熱測定系を複雑にするので本研究では行なわなかった。これによる n_{bound} の誤差は NaDS の低濃度領域を除いて無視できる。¹³⁾

PVP または PVA に対する NaDS の結合熱

0.5% PVP または PVA に対する NaDS の結合熱 (吸熱を正、今後の熱の場合も同じ)、 $\Delta H_{\text{mix-dil}}$ を Fig. 2 において m_{total} に対してプロットした。ここでも混合後、溶媒 1 kg を含む系に実測値を換算してある。 $\Delta H_{\text{mix-dil}}$ は 0.525% (混合後の濃度 0.5% に相当) PVP または PVA 水溶液と 種々の濃度の NaDS 水溶液との混合熱、 ΔH_{mix} より、その濃度の NaDS 水溶液の希釈熱、 ΔH_{dil} を差し引いた値 (熱量計により実測される量) に高分子の希釈熱 [PVP(25°) 0.1 cal (誤差範囲以内) の発熱、(37°) 0.4 cal の発熱および PVA (25°) はほぼゼロ] を補正した熱量である。PVP—NaDS (37°) および PVA—NaDS (25°) において $\Delta H_{\text{mix-dil}}$ の減少は m_{total} の増加に対して次第に緩やかになった。PVP—NaDS (25°) においては、 $\Delta H_{\text{mix-dil}}$ vs. m_{total} は緩い逆 S 字型曲線となった。

考 察

Fig. 1 および Fig. 2 より結合量 1 モル当りの結合熱、 $\Delta \bar{H}_{\text{mix-dil}} = \Delta H_{\text{mix-dil}} / n_{\text{bound}}$ を算出し、結合量との

13) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, 1972, 1496.

Fig. 3. The Relation between the Heat of Binding of NaDS per mole, $\Delta\bar{H}_{\text{mix-dil}}$, and the Amount of Bound NaDS, n_{bound}

○: PVP—NaDS 25°
 △: PVP—NaDS 37°
 ×: PVA—NaDS 25°

領域 III

$m_{\text{total}}, m_{\text{free}} > \text{C.M.C.}$

Fig. 4. The Relation between the Net Heat of Binding of NaDS per mole, $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ and the Amount of Bound NaDS, n_{bound}

○: PVP—NaDS 25°
 △: PVP—NaDS 37°
 ×: PVA—NaDS 25°

関係を Fig. 3 に示した. この $\Delta\bar{H}_{\text{mix-dil}}$ はミセル破壊熱を含むので, NaDS が PVP または PVA に結合する際の熱量 (正味のモル結合熱, $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$) とはならないから, Fig. 3 についての議論は深入りできない. $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ は NaDS 1 モル当りのミセル生成熱¹¹⁾ (Table I 参照) を $\Delta\bar{H}_m$ とすれば, $\Delta\bar{H}_{\text{mix-dil}} - (n_{\text{destroyed}}/n_{\text{bound}}) \times (-\Delta\bar{H}_m)$ によって計算される. ここで $n_{\text{destroyed}}$ はミセル破壊モル数を示し, $-\Delta\bar{H}_m$ はミセル破壊熱を示す.

$n_{\text{destroyed}}$ に関して系の m_{total} および m_{free} によって, 次の3つの領域に分けることができる.

領域 I

$m_{\text{total}}, m_{\text{free}} < \text{C.M.C.}$

この領域において溶液中の NaDS は単分散の状態にあり, PVP または PVA に結合する際ミセル破壊を伴わない.

$$\Delta\bar{H}_{\text{bound}}^I = \Delta\bar{H}_{\text{mix-dil}}.$$

領域 II

$m_{\text{total}} > \text{C.M.C.}, m_{\text{free}} < \text{C.M.C.}$

この領域においては, NaDS が PVP または PVA に結合するに伴ない, 溶液中に存在するミセルがすべて破壊される.

$$\Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{II} = \Delta\bar{H}_{\text{mix-dil}} - \frac{(m_{\text{total}} - \text{C.M.C.}) \times W}{m_{\text{bound}}} \times (-\Delta\bar{H}_m)$$

ここで, W は系の溶媒量 (kg 単位) を示す.

Fig. 5. The Relation between the Net Heat of Binding of NaDS per mole, $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ and the Free Concentration of NaDS in Molality, m_{free}

The arrows on curves show C.M.C.'s at 25° and 37°.

○: PVP—NaDS 25°
 △: PVP—NaDS 37°
 ×: PVA—NaDS 25°

TABLE I. ν_{bound} and $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{\text{III-I}}$ Values in PVP or PVA-NaDS System and $\Delta\bar{H}_m$ Values

System	ν_{bound}		$\Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{\text{III-I}}$ (kcal/mole)	$\Delta\bar{H}_m$ (kcal/mole)
	Region I	Region III		
PVP-NaDS at 25°	0—16	62—82	-0.35	-0.3
PVP-NaDS at 37°	0—15	50—66	-1.0	-1.6
PVA-NaDS at 25°	0—15	69—120	-0.25	-0.3

a) ν_{bound} ; the number of NaDS bound on a single polymer chain of PVP or PVAb) $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{\text{III-I}}$; the difference of the molar enthalpy of binding of NaDS on PVP or PVA between regions I and IIIc) $\Delta\bar{H}_m$; the molar micelle formation enthalpy of NaDS in aqueous media

この領域においては、NaDS が PVP または PVA に結合する際、NaDS 結合量に対応するミセルが破壊される。

$$\Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{\text{III}} = \Delta\bar{H}_{\text{mix-dil}} - (-\Delta\bar{H}_m)$$

なお、平衡溶液の C.M.C. 値は高分子と界面活性剤の複合体形成によって変らないと仮定し、水中における値¹⁴⁾を用いた。以上の補正によって求めた $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ を Fig. 4 および Fig. 5 において、 ν_{bound} および m_{free} に対してプロットした。

Fig. 4 において、 $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ は ν_{bound} に関して三つの状態を取っている。これは NaDS の結合様式がエネルギー的に様でないことを示している。また各領域における $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ の値を見ると、領域 I および III の $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ は領域内の ν_{bound} 変化に依らず、ほぼ一定の値を示している。これより両領域における NaDS の結合は、おのおの、単一の結合エネルギーに依っていると考えられる。しかし $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ が領域内の ν_{bound} に依存している領域 II は、領域 I と III の二種の結合エネルギーに支配されるような中間的な状態であると思われる。

次いで、領域 I および III における NaDS の結合状態について考える。まず各領域における結合の量的差異として結合等温曲線より PVP または PVA 1 分子当りの NaDS 結合数、 ν_{bound} 、次に結合状態による NaDS のエンタルピー差すなわち、 $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{\text{III-I}} = \Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{\text{III}} - \Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{\text{I}}$ 、を計算し、各温度における $\Delta\bar{H}_m$ の値とともにその結果を Table I に示した。

領域 I において、 ν_{bound} は最大 15—16 である。これは PVP で 13—14、PVA で 73—74 のモノマー単位に NaDS が 1 個結合していることになり、PVP または PVA 分子上での NaDS の空間的配置のある程度の独立性を満足している。また前述したように、この領域における結合エネルギーが比較的一定なものと見られるので、結合様式は単分子的な結合と考えられる。

領域 III では、PVP-NaDS (25°, 37°) および PVA-NaDS (25°) において、おのおの平均 2.5—3.2, 3—4 および 9.1—16 のモノマー単位に NaDS が 1 個結合しており、PVP および PVA が直線状であるとしても、結合 NaDS 間の疎水的な接触が十分考えられる。Table I より明らかなように ν_{bound} は、水溶液中における NaDS ミセルの会合数¹⁴⁾ にほぼ等しい値 (PVA では約その 2 倍) をもち、結合過程の変化に伴うエンタルピー変化、 $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{\text{III-I}}$ が水溶液中でのミセル生成熱に近い値を示すことより、結合 NaDS 間の協力作用が結合様式に大きく寄与していると考えられる。また、以上の議論に基づけば、領域 II は PVP または PVA 分子上で NaDS の会合体が局所的に形成される過程と解釈できるが、今後の実験結果に基づいて検討したい。

次に PVP-NaDS 系における $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ の温度依存性についてのべる。領域 I では 25°, 37° において $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ はおのおの -0.2, -1.2 kcal·mole⁻¹ を示した。この領域での結合に伴う熱容量変化、 $\Delta C_{p,\text{bound}}^{\text{I}} = (\partial \Delta\bar{H}_{\text{bound}}^{\text{I}} / \partial T)_p$ 、は約 -83 cal·deg⁻¹·mole⁻¹ である。これは NaDS と PVP の直接的な結合熱と結合に際して付随する脱水熱の温度依存性に依ると考えられる。また一方、領域 III での $\Delta C_{p,\text{bound}}^{\text{III}}$ は約 -135 cal·deg⁻¹·mole⁻¹ であり、ミセル生成に伴う熱容量変化¹⁴⁾ $\Delta C_{p,\text{mic}} = -110$ cal·deg⁻¹·mole⁻¹、と近い値を示している。PVP の疎水基と NaDS との疎水的な作用を考慮すれば、この領域における $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ の温度依存性は $\Delta\bar{H}_m$ のそれと類似のものであることが理解される。

次に高分子種の違いによる結合状態の差についてのべる。このことは等温結合式よりの平衡定数で議論しなければならないが、ここでは定性的に考えてみる Fig. 5 より明らかなように、 $\Delta\bar{H}_{\text{bound}}$ のジャンプは m_{free} が

14) K.J. Mysels, L.H. Princen, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1699 (1959).

C.M.C. 以下で見られる。つまり高分子上での NaDS の会合が溶液中より早く起こっていることを示しており、高分子の疎水性が結合に関する一つの因子と考えられる。PVP と PVA に関して見ると、上述の平衡吸着関係および Fig. 5 の $\Delta\bar{H}_{\text{bound vs. } m_{\text{free}}}$ から見た会合性より、PVP のほうが PVA より疎水性媒体になっている。

なお、この系においては水分子および対イオンの挙動が重要な因子と考えられるので、今後の研究において検討を要する。