

# ポリメタクリル酸とドデシル硫酸ナトリウム との相互作用

大野進通・高清水誠美\*

## Interaction of Polymethacrylic Acid with Sodium Dodecyl Sulfate

Nobumichi OHNO and Satomi TAKASHIMIZU

(1994年8月22日受理)

The interaction of Polymethacrylic acid (PMA) with Sodium dodecyl sulfate (SDS) in aqueous salt solutions was investigated by pH titration method. Modified pH titration curves of PMA-SDS system under various SDS concentrations seem to indicate that SDS binds to the hydrophobic region of PMA which is in a compact form. But PMA releases SDS when it takes a random coil form, with increasing degree of dissociation.

The thermodynamic parameters related to the transition of PMA-SDS system were calculated from titration data. By comparison of the results with those for PMA system, we discussed the influence of SDS on the conformation of PMA.

### 1. 緒言

溶液中における高分子と界面活性剤との相互作用は化学工業の種々のプロセスにおける技術面で重要であるのみならず、生体中での物質輸送や生体高分子のコンホメーション変化と機能などにも関連することから、多くの研究者の興味を引き、これまでに数多くの報告<sup>1)</sup>がなされている。

しかし、その多くは水溶性の中性高分子あるいは側鎖に疎水基を持たない高分子電解質と界面活性剤との相互作用に関するものであり、疎水性高分子電解質と界面活性剤との相互作用に関する研究、中でも同種の電荷を有する疎水性高分子電解質と界面活性剤との相互作用についての研究例は少ない。

本研究で取り上げたポリメタクリル酸 (PMA) は、側鎖に疎水基と解離基を併せ持つ典型的な疎水性高分子電解質であり、水溶液中で、低解離域では側鎖メチル基間の疎水相互作用により安定化されたコンパクト形態にあるが、側鎖カルボキシル基の解離の進行にともなって、ある解離度から急激に通常の広がったランダムコイル形態へ分子内転移するこ

とが知られている<sup>2)</sup>。

このような疎水性高分子電解質の pH-誘導分子内転移は、球状タンパク質の変性過程に類似しており、PMA の様に一次構造が明らかで転移を伴う疎水性高分子電解質と界面活性剤との相互作用について研究することは、球状タンパク質の疎水特性さらには三次構造形成のメカニズムに関する基礎知識を得る上でも、重要であると考えられる。

上記のような背景から、原田ら<sup>3)</sup>は疎水性ポリアニオンである PMA とアニオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の相互作用を取り上げ、平衡透析法を用いての研究から、SDS<sup>-</sup>イオンが PMA に結合することを示しており、その結合率も評価している。また pH 滴定曲線も結合に伴って異常性を示すことが報告されているが、これについては定量的な取り扱いはなされていない。

このような事から、本研究では PMA と SDS の水溶液中における相互作用を、pH 滴定により詳細に調べ、PMA のコンホメーションやその変化に対する SDS の影響について検討するとともに、PMA と SDS との疎水相互作用を定量化することを試みたので報告する。

\*日本色材工業研究所

## 2. 実 験

### 2・1 試料および試薬

PMA は、精製メタクリル酸を、過酸化水素を開始剤として水溶液中で重合した。これをメタノール-エチルエーテル系で分別し、分子量  $M_v = 6 \times 10^4$  の分別試料を実験に使用した。この PMA を純水に溶解させたのち、混合イオン交換樹脂 (Amberlite CG-120, CG-400B) カラムを通過させ、非解離水溶液としたものをポリマー原液とした。

SDS は市販特級試薬 (和光) を精製エタノールで二回再結晶したものを使用した。滴定に使用したアルカリ規定液 (和光), 並びに NaCl (和光, 特級) は市販品をそのまま使用した。

### 2・2 pH 滴定

オリオン社デジタルイオンメータ801型を用い、窒素気流中、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  で、ポリマー原液10 ml に、NaCl 溶液 (0.1 M ~ 3 M) を 2 ml と純水あるいは SDS 溶液 (1 ~ 4 mmol/l) を 3 ml 加えた試料溶液 15 ml に対して、0.997 M-NaOH 水溶液をマイクロメータシリンジより最大0.3 ml まで加えて滴定した。従って、試料溶液の濃度変化は無視できる程度である。電極、メータの較正等は、既報<sup>4)</sup>の方法に従った。また、温度依存性の実験は  $5^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  で行い、その他の条件は  $25^\circ\text{C}$  の場合とまったく同様である。

PMA の解離度  $\alpha$  は次式により計算した。

$$\alpha = \frac{[\text{COO}^-]}{[\text{COOH}]} = \frac{([\text{H}^+] + [\text{NaOH}])}{[\text{COOH}]} \dots\dots(1)$$

ここで、 $[\text{COOH}]$  は PMA の側鎖カルボキシル基の全モル濃度で、滴定の end-point ( $d^2\text{pH}/d[\text{NaOH}]^2 = 0$ ) より決定した。 $[\text{COO}^-]$  は解離したカルボキシル基のモル濃度で、実際には、加えたアルカリ量  $[\text{NaOH}]$  と水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  の和として求めた。 $[\text{H}^+]$  値は、同一条件下でのブランクテストから得られた活量係数を補正して、pH 値から計算した。

また、見かけの解離定数  $\text{pK}$  は次式で与えられる。

$$\text{pK} = \text{pH} - \log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right] = \text{pK}_0 + (0.434/RT)(\partial G_e/\partial \alpha) \dots\dots(2)$$

ここで、 $\text{pK}_0$  は PMA の固有解離定数、 $G_e$  は PMA の繰り返し単位 1 mol (1 monomol) あたりの静電自由エネルギーである。

## 3. 結果および考察

PMA の中性塩水溶液中の pH 滴定挙動については、これまでに多くの研究<sup>2)</sup>がなされているが、同一試料による同一条件下での比較が必要と考え、初めに SDS を含まない系の pH 滴定を行った。

図 1 に、 $25^\circ\text{C}$ 、種々の NaCl 濃度 (以下イオン強度 I と略記する) 下における PMA の全解離域における通常の pH 滴定曲線を示した。図から明らかなように、イオン強度の増加に伴って滴定曲線は低 pH 側にシフトし、かつ各滴定曲線とも低解離域において幾分上に凸のカーブが見られる。

これらの挙動を詳細に解析するため、(1)および(2)式より解離度  $\alpha$  と見かけの解離定数  $\text{pK}$  を求め、各イオン強度下における PMA の変形 pH 滴定曲線を得た。結果を図 2 に示した。

変形 pH 滴定曲線は、いずれのイオン強度下でも、全体的には高分子電解質に特有な正の傾きを示す。これは、PMA の固定解離基であるカルボキシル基の解離の進行に伴って、高分子鎖上の荷電密度が増加し、未解離のカルボキシル基の解離が抑えられるためと考えられている。また、イオン強度の増加に伴って、変形 pH 滴定曲線全体が低  $\text{pK}$  側にシフトし、強酸性を示すことが明らかである。これは、側鎖の固定解離基間の静電相互作用に対する NaCl の遮蔽効果によるものである。

また、低解離域から中解離域にかけて、上に凸の

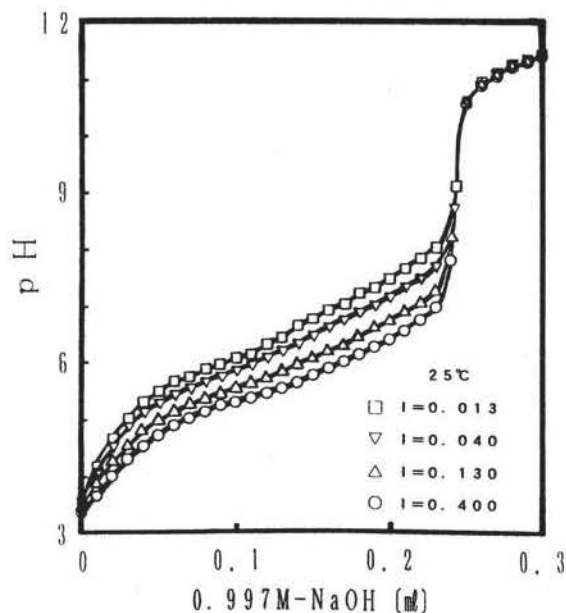


図 1 種々のイオン強度下における PMA の pH 滴定曲線  
ポリマー濃度:  $1.61 \times 10^{-2}$  monomol/l

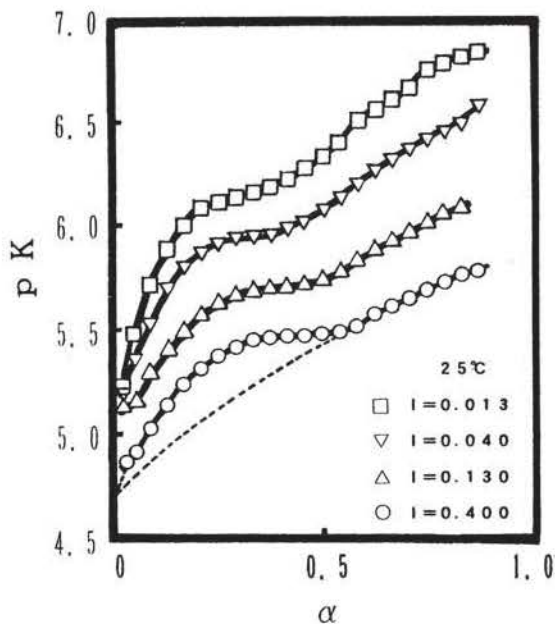


図2 PMAの変形pH滴定曲線  
ポリマー濃度は図1と同じ

異常なカーブがみられる。この初期勾配の大なる所は、PMAの側鎖メチル基間の疎水相互作用によって安定化され、かつ荷電密度の高いコンパクト形態である。それが側鎖カルボキシル基の解離の進行に伴い、固定解離基間の静電斥力が増加し、その斥力が、側鎖メチル基間の疎水相互作用に打ち勝った時点で、コンパクト形態から、転移域を経て、ランダムコイル形態（以後ランダム形態と略記）へ分子内転移することを示している。この変形pH滴定曲線を利用して、これまでと同様の方法<sup>4,5)</sup>により、PMAのコンパクト形態からランダム形態へ、非荷電状態で分子内転移するときの標準自由エネルギー変化 $\Delta G^0_t$ を各イオン強度について求め、表1(a)にまとめた。これらの $\Delta G^0_t$ 値は、仮想曲線（図中の破線）の見積りの曖昧さからくる誤差を考慮すれば、これまでに報告されている値<sup>2)</sup>と比較して、ほぼ妥当な値と考えられる。

図3に、25°C、 $I = 0.400$ において、種々の濃度のSDSを含むPMAの変形pH滴定曲線を示した。また、比較のために同一条件下のSDSを含まない系のデータも再度プロットした。

図から明らかなように、SDSの濃度が増加するに伴い、 $\alpha = 0 \sim 0.4$ 付近の山が次第に高くなり、かつピークの位置が低解離側にシフトしてくる。これはSDSの濃度の増加に伴って、SDSのPMAへの結合量の増加を示していると考えられる。すなわちSDS<sup>-</sup>イオンがPMAと同一符号のイオンであるに

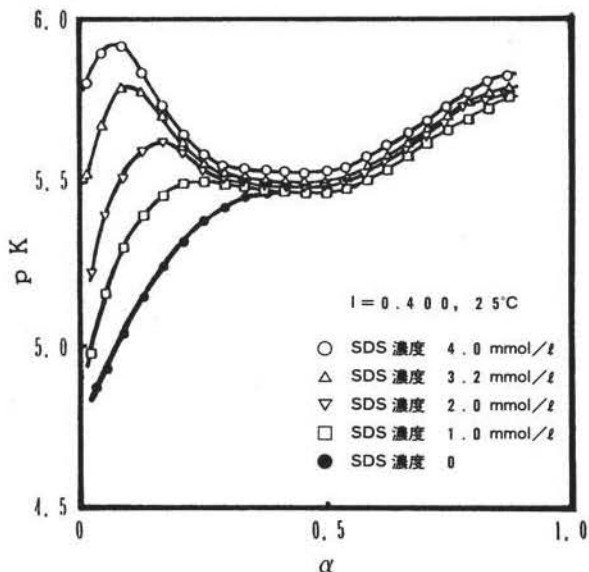


図3 PMA-SDS系の変形pH滴定曲線  
ポリマー濃度： $1.61 \times 10^{-2}$  monomol/l

もかわらず、低解離域ではPMAの側鎖のメチル基が形成する疎水領域へSDS<sup>-</sup>イオンのアルキル基が疎水相互作用により結合し、その結果としてPMA上にSDS<sup>-</sup>イオンの電荷が増加するため、分子全体の荷電密度が増加し、SDSを含まない系に比べて、より弱酸性を示すものと考えられる。

一方、 $\alpha = 0.4 \sim 1.0$ の高解離側では、PMA-SDS系の解離挙動は、SDS濃度によらず、PMA単独のそれと良く一致している。これより、疎水領域が存在しない高解離域のランダム形態のPMAには、ポリマーイオンとSDS<sup>-</sup>イオン間の静電斥力が強く、SDSは結合していないと考えられる。

図3の低解離域の初期勾配を利用して、変形pH滴定曲線を $\alpha \rightarrow 0$ へ外挿することにより、各SDS濃度下でのPMAの固有解離定数 $pK_0$ を求めた。結果を図4ならびに表1(b)に示した。

図4から明らかなように、PMAの $pK_0$ 値は、SDS濃度の増加に伴ってスムーズに増加する。また、SDS濃度 $\rightarrow 0$ への外挿値は同一条件下でSDSを含まない系の $pK_0$ 値(4.72)と良く一致する。本実験条件ではSDS添加によるイオン強度への影響は無視できる程度であるから、SDS添加による $pK_0$ 値の増加は、以下に述べるようにコンパクト形態のPMAへSDS<sup>-</sup>イオンが結合することによると考えられる。

いま、 $\alpha = 0$ のPMAにSDS<sup>-</sup>イオンが結合したときの固有解離定数を $pK_{0(SDS)}$ 、PMA単独のそれを $pK_{0(S=0)}$ とすると高分子電解質の一般式<sup>6)</sup>より次式

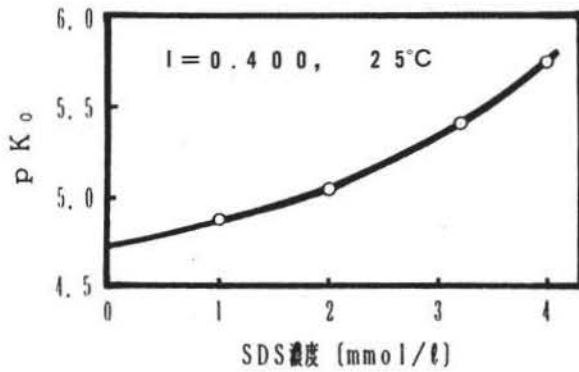


図4 PMA-SDS系の固有解離定数のSDS濃度依存性  
実験条件は図3と同じ

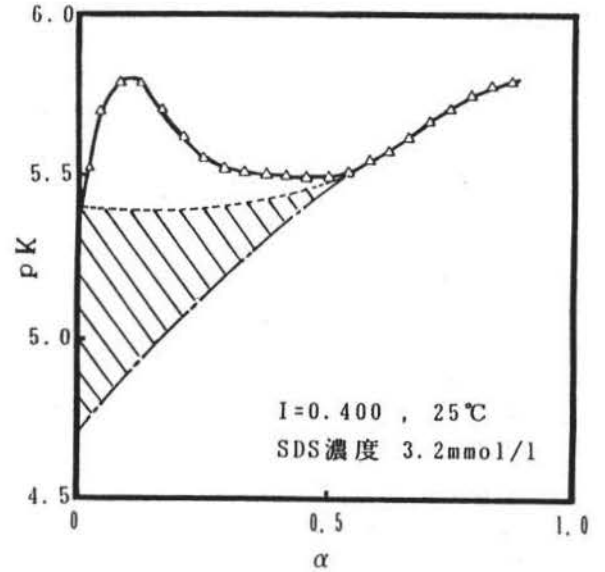


図5 PMA-SDS系の変形pH滴定曲線の解析例

表1 PMA系並びにPMA-SDS系の熱力学的パラメータ

(a) PMA系

温度 [°C]	NaCl 濃度 I[mol/ℓ]	固有解離定数 pK <sub>0</sub> [-]	ΔG <sup>0</sup> <sub>t</sub> [cal/monomol]
25	0.013	5.14	145
	0.040	5.06	140
	0.133	4.93	135
	0.400	4.72	130
5	0.400	4.72	130
45	0.400	4.72	140

(b) PMA-SDS (I = 0.4) 系

温度 [°C]	SDS 濃度 [mmol/ℓ]	pK <sub>0</sub> [-]	ΔG <sup>0</sup> <sub>total</sub> [cal/monomol]	ΔG <sup>0</sup> <sub>t</sub> [cal/monomol]	ΔG <sup>0</sup> <sub>b</sub> [cal/monomol]
25	1	4.89	205	150	55
	2	5.05	265	155	110
	3.2	5.41	330	130	200
	4	5.75	360	50	310
5	2	5.03	150	—	—
45	2	5.07	120	—	—

ΔG<sup>0</sup><sub>t</sub>: 転移の標準自由エネルギー変化

ΔG<sup>0</sup><sub>b</sub>: 複合体からSDSを引き離すときの標準自由エネルギー変化

ΔG<sup>0</sup><sub>total</sub> = ΔG<sup>0</sup><sub>t</sub> + ΔG<sup>0</sup><sub>b</sub>

が得られる。

$$pK_{0(SDS)} = pK_{0(S=0)} + 0.434(\Delta G_e/RT) \dots\dots(3)$$

ここで、ΔG<sub>e</sub>はSDS<sup>-</sup>イオンが結合することによって生ずる静電相互作用のエネルギーである。

すなわち、SDS<sup>-</sup>イオンの結合量の増加に伴って、分子表面の電位も増し、上式のΔG<sub>e</sub>値が増加するため、pK<sub>0</sub>値が増加するものと考えられる。

図5に、PMA-SDS系の滴定曲線の解析の一例を示した。図中の実線はPMAとSDSの複合体がPMAの解離にともなって、転移をしながらSDSを放出する実測された滴定曲線である。また、一点鎖線は、PMAがポリアクリル酸のように転移を伴わ

ないで解離すると仮想した滴定曲線であり、図2のI = 0.400の場合と同一の仮想曲線である。この両者の曲線で囲まれた面積より、PMAとSDSの複合体が、コンパクト形態からランダム形態へと転移しながらSDSを放出するときの標準自由エネルギー変化ΔG<sup>0</sup><sub>total</sub>(以後、全自由エネルギー変化と称する)が求められる。

さらに、図中の破線で示した固有解離定数pK<sub>0</sub>値と高解離側のランダム形態の実測曲線をスムーズに結んだ曲線を、転移を伴わないで、解離しながらSDSを放出する仮想的な滴定曲線と考えると、先の全自由エネルギー変化ΔG<sup>0</sup><sub>total</sub>を、二つに分離することができる。

すなわち、実線と破線で囲まれた部分の面積から、複合体の転移の標準自由エネルギー変化ΔG<sup>0</sup><sub>t</sub>が求まり、斜線の部分からは、複合体からSDSを引き離すときの標準自由エネルギー変化ΔG<sup>0</sup><sub>b</sub>が求められる。

このようにして求められたPMA-SDS系の種々の熱力学的パラメータを表1(b)にまとめて示した。ここで、

$$\Delta G^0_{total} = \Delta G^0_t + \Delta G^0_b \dots\dots\dots(4)$$

であり、いずれのΔG<sup>0</sup>値もPMAの繰り返し単位1 molに換算した量である。

表1(B)の結果から、PMA-SDS系では、ΔG<sup>0</sup><sub>b</sub>値がSDSの濃度とともに増加しており、これよりSDS濃度の増加に伴ってPMAへの結合量も単調に増加することが考えられる。

一方、ΔG<sup>0</sup><sub>t</sub>値は、SDS濃度が1~2 mmol/lの範

囲では150~155 cal/monomolで、表1(a)に示した同一条件下のPMA単独の $\Delta G^0_i$ 値より明らかに大きい。この事は、SDSのアルキル基がコンパクト形態にあるPMAの疎水領域に結合することによりコンパクト形態がより安定化しているものと考えられる。それに対して3.2~4 mmol/lの高濃度側では、SDS濃度の増加に伴って、逆に $\Delta G^0_i$ 値が減少する傾向を示している。これはSDS<sup>-</sup>イオンがPMAと同じマイナスイオンであり、PMAに結合する量が増えるにしたがって、高分子鎖上の荷電密度も増大し、ついには疎水結合による安定化効果を上回る静電斥力が働くため、コンパクト形態が緩み、逆に不安定になることが考えられる。図6に、これらの関係を模試図で示した。

PMA単独の系、並びにPMA-SDS系のpH滴定曲線の温度依存性について、5°C~45°Cの範囲で調べた。結果を表1(a)、および(b)にまとめた。PMA単独の系では、pK<sub>0</sub>並びに $\Delta G^0_i$ 値の温度依存性は、ほとんど見られなかった。それに対してPMA-SDS系では、5°Cのデータはクラフト点以下で比較はできないものの、高温側で $\Delta G^0_{total}$ 値が減少する傾向が見られ、PMA単独の場合とは挙動が異なるようである。温度依存性の詳細については、今後、実験条件を変えて、さらに調べる必要があろう。

#### 4. 結 言

PMAとSDSとの水溶液中における相互作用をpH滴定により調べた。変形pH滴定曲線のSDS濃度依存性の結果から、低解離域のコンパクト形態ではPMAの側鎖メチル基間で形成する疎水領域へSDS<sup>-</sup>イオンが結合しているが、PMAの解離の進行にともなってPMAがランダム形態へ分子内転移し疎水領域が消滅するため、それまで結合していたSDS<sup>-</sup>イオンを放出するものと考えられた。

転移を伴わないPMA-SDS複合体の仮想滴定曲線を用いて、非荷電状態における転移の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^0_i$ と、複合体からSDSを引き離すときの標準自由エネルギー変化 $\Delta G^0_o$ の評価を試みた。これらの値やpK<sub>0</sub>値をPMA単独の系のそれと比較した結果、SDS濃度の増加とともにコンパクト形態のPMAへの結合量は増加し、SDSの低濃度側では、SDSのアルキル基による疎水結合によりコンパクト形態が安定化されるが、高濃度側では、結合SDS<sup>-</sup>イオンによる静電斥力が増加するため、コンパクト形態が逆に緩んで不安定になると考えられた。

最後に、本研究を行うにあたって、種々のご討論を頂いた創価大学工学部・須貝新太郎教授、並びに静岡県立大学・原田茂治教授に深謝致します。

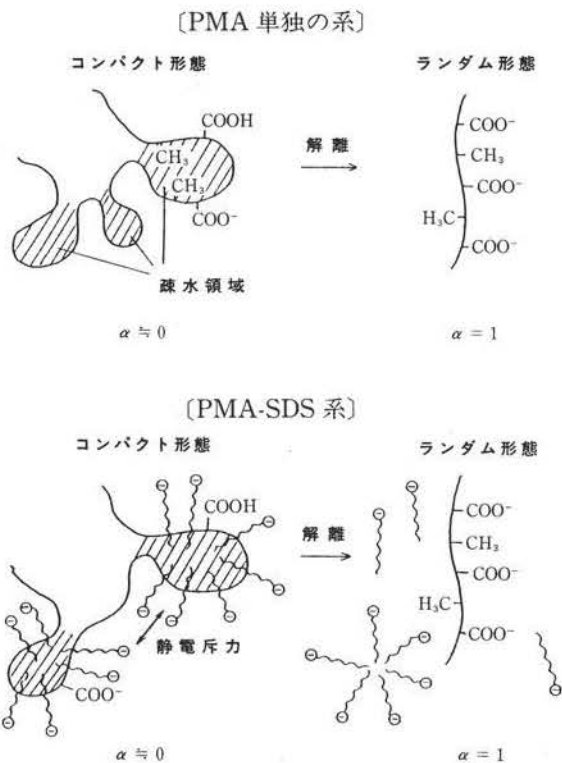


図6 コンパクト形態と転移のモデル

#### 参考文献

- 1) たとえば総説として、
  - a) I.D. Robb, in "Anionic Surfactants", Marcel Dekker, New York (1981) p. 109
  - b) 早川勝光, J.C.T. Kwak, 表面, **23**, 169 (1985)
  - c) 佐竹 巖, 表面, **28**, 834 (1990)
- 2) たとえば、
  - a) V. Bottiglione, M. Morcellet, C. Loucheux, *Makromol. Chem.*, **181**, 469 (1980)
  - b) 須貝新太郎, "生物物理工学", IPC (1991) p. 67
- 3) H. Oshikubo, T. Komatsu, T. Nakagawa, S. Harada, *Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 9 (1987)
- 4) 大野進通, 素材物性学雑誌, **3**, 49 (1990)
- 5) N. Ohno, K. Nitta, S. Makino, S. Sugai, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 413 (1973)
- 6) 須貝新太郎, 新田勝利, 高分子実験学, **13**, "高分子電解質", 共立 (1978) p. 41