高分子イオンの構造形成

伊 勢 典 夫

京都大学工学部高分子化学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

Structure Formation in Dilute Solutions of Ionic Species

Norio ISE

Kyoto University, Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606

The current status of the experimental and theoretical study on ionic solutions is reviewed. The small-angle X-ray scattering (SAXS) curves on ionic solutes such as proteins, polynucleotides, synthetic macroions, surfactant micelles and so on, show a single, broad peak, which suggests intermolecular ordering of the macroions in solutions caused by an electrostatic attractive interaction. This information is confirmed by investigation on a model system, namely on polymer latex particles, which can be studied by naked eyes with an optical microscope. The micrographs provide a visible evidence for the interparticle attraction. The distortion of the ordered structure is fairly large and is a reason of the non-existence of higher order peaks in SAXS curves. The nature of the attraction, which clearly shows the invalidity of the DLVO theory on colloidal stability, is discussed in terms of a recent theory.

Key words: Ordering, Macroions, Latex particles, Small-angle X-ray scattering, Paracrystalline distortion

ご紹介いただきました伊勢でございます。膜学会は私も会員を務めさせていただいておりますが、昨今やっております事が余り膜に関係ございませんものですから、つつい疎縁になっておるとというのが実情でございます。それで、最初に「話をしろ」とおっしゃった時に、どうも私の話は皆さんのお役に立ちそうにないので一応固辞したつもりだったのですが、いつの間にかプログラムがまいて「講演をしろ」という話です。恐らく何にもお役にたたないのではないかと思います。もう少し濃厚になりまして膜になってまいりますと、大いに膜の機能とは関係があるだろうと兼々思っている溶液の話をさせていただこうと思います。いずれ濃厚系に入りまして膜の問題にまで近づきたいとは思いますが、まだ稀薄溶液の段階でなかなか問題がふっきれないものですから、いつまでも足を引っ張られているような感じでございます。それで題にもございましたように、いろいろなイオン性の高分子ですが、これが溶液の中で、特

に薄い溶液の中で並ぶというのがポイントでございます。われわれが最近得ていますデータを中心にしてお話を申し上げたいと思います。

Fig. 1 はプラスチックのボールであります。同じ大きさのものをたくさん作りまして、一定の箱の中に入れます。そうすると、非常に濃厚な溶液に対応するわけですが、大きさと形がそろっておりますと、いや応なしにき

Fig. 1

れいに並ぶわけです。問題はこれをもっともっと薄くなつた時にどうなるかということです。だんだん薄くなりますと、我々が期待しますのは、粒子がいろいろな方向にブラウン運動しているということであるわけです。ところが、この溶液をある条件にもっていきますと、粒子が規則正しく並びだすわけです。それについては、何か特別な理由がある、あるいは、何か特別な力が働かなければいけないわけですが、それを調べるというのが現在の私達の仕事の目的であるわけです。

それで結論を先に申し上げますと、高分子イオンであろうが、ビールズ粒子であろうが、高分子のラテックスであろうが、タンパクであろうが、また核酸であろうが、もちろん酵素もそうありますが、荷電を持っているいろいろな溶質を非常に薄い溶液にいたしましてある条件を与えますと、Fig. 2のように局部的に集まりまして、しかもかなりきれいな配列を示すというのが結論でございます。決して溶液中全体に広がっているのではありませんで、こういうローカライズした規則性がでてくるとというのが結論であります。

まず最初に目に見えない方ですが、目に見えないの話はどうしてもまず信じて見て頂くということになります。後でまたこの逆を申し上げます。とにかく今から40年位前にアラビン酸というイオン性の高分子であります。その溶液の光散乱をVeisらが調査しまして、電荷数をどんどん上げていきますと、 Kc/R_{90} の値が大きくな

Fig. 2

るということを見つけたわけです (Fig. 3)。DotyやFuossらも同様の実験を行い、電荷が与えられると溶液が濁らなくなること気付いたわけです。つまり溶液の中を光が素通しになるわけです。DotyもFuossも何かお互い高分子の間にインターフェアレンスがあって、それが何かのノンランダムネスを引き起こしているというふうに説明をしているわけです。これにはいろいろな疑問があるわけですが、アインシュタイン流にいきますと、光散乱というのは濃度のゆらぎで起こるわけで、きれいに並びますとゆらぎが落ちますから、 Kc/R_{90} が上がつて

Fig. 3 A. Veiss, D.N. Eggenberger: *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1560 (1954)

くるといふ、非常に定性的な説明でございます。これからしばらくしまして、私共も熱力学的な測定をいたしまして、やはりどうしても高分子イオンが並んでいると考えた方が説明が付きやすいという事情を見つけたわけです。

1979年に鋭敏なX線散乱装置ができ上り、高分子の教室に入りました。当時の河合弘廸先生にお願いしまして、ポリアクリル酸ソーダを非常に系統的に調べたわけです。Fig. 4は最近のデータで、ポリスチレンスルホン酸という高分子であります。

縦軸が散乱強度で、横軸がBraggの角度であります。が、曲線に必ずピークが1つでてくるわけです。濃度が高くなるに従ってこのピークが広角側に移るという現象が観察されます。なお、私共はX線の専門家でないものですから、この実験に使いました試料を、チェコの高分子研究所のDusekに送って同じ実験条件で測定してもらったわけです。この人はほとんど我々と同じところに同じようにピークを見つけたのです。その結果が曲線3プライムです。ことピーク位置に関しましては両方の間に非常にきれいな一致ができたわけです。そういう歴史的ないわくがございます。とにかくピークは1つです。

Fig. 5が添加塩をほり込んだらどうなるかということを示しています。非常にきれいな水を使いますとこうい

Fig. 4 N. Ise, et al.: *J. Chem. Phys.*, 81, 3294 (1984)

Fig. 5 N. Ise, et al.: *J. Chem. Phys.*, 81, 3294 (1984)

うピークができます。それに NaCl, KCl というふうな第3の塩を加えていきますと、このピークは低角側にシフトします。シフトして最後には全部なくなって、単調な減少関数になります。このようなことは、ピークを作り上げているところの何かの規則性が静電的な力に由来するということを意味するわけです。

それから、その次に合成高分子の特徴を利用いたしまして、今度はそのピークが何かということを調べるわけです。Fig. 6 はポリスチレンスルホン酸についての最近の実験データですが、ご存知のように、この試料は非常に狭い分子量分布を持ちます。 M_w/M_n の比がだいたい 1.17 ぐらいになります。これほどシャープな分子量分布なものですから、標準サンプルに都合が良いわけです。それで、分子量が違う2つのサンプルを調べたわけです。

まず 4300 と 70000 くらいのもので、各サンプルについて独立の測定をやりました。明らかにピーク位置は分子量に依存しました。その次にこの2つを等量混ぜまして2成分系を作るわけです。それでX線解析をやってみますと、オブザーブされた実験がカーブ3であります。カーブ4と書いてありますのは、カーブ1と2を単純に加算いたしまして、濃度を補正して得られる合成曲線であります。ちょっと肩のようなのがでますが、これは結局低分子量成分のピークに対応しているわけです。もちろん、今の場合二つのピークが接近していますのでこういうカーブになりますが、もしかなり離れていましたら必ず二つのピークをもつ曲線になるはずで、ところが実際に実験いたしますと必ず真中に1つピークを持つ曲線がでてくる。結局、この事は、仮りに、例えば、分子内ヘリックスをまいておきますと、その長さがピークに反映することもあるわけですが、各成分のピークが仮りにそういう規則性からでてくるとしたら、これらを混ぜた場合に、2つのピークが観測されて当たり前です。ところが、実際にでてくるのはそうはなりません必ず真中に1つのピークです。ですから分子内の規則性ではなくて必ず分子間のものに違いないと思われるわけです。勿論、他のタンパクその他ではこういう実験ができませんで、分子量分布があるという合成高分子の1つの特性を逆用したわけです。高分子イオンがどういう形をとっているかというのはこれまた相当な議論になりますが、一応糸まり状になっておりますと、Fig. 7 のように溶液中で比較的きれいに並んでいると結論できるわけです。

Fig. 6 N. Ise, et al.: *J. Chem. Phys.*, 81, 3294 (1984)

こういうオーダーリングがX線のピークとして現われているのではなからうかと結論しているわけです。もしこの仮説を許していただけるといたしますと、分子間の距離を $2D_{\text{exp}}$ といたしますと、あとは教養で習う物理の話でありまして、結局、Bragg の式

$$n\lambda = 2(2D_{\text{exp}}) \cdot \sin \theta$$

で、 λ は波長、 n は次数、それから θ は実測でわかるわけですから、当然算術ででてくるわけでありまして。この距離をだしてみますと、非常に面白いことがわかります (Fig. 8)。試料は poly-L-lysine, プラスの電荷を持つ高分子と、ポリアクリル酸であります。横軸は NaCl の濃度をとっているわけです。そうしますと、 $2D_{\text{exp}}$ はこういう変化をいたします。濃度を上げていくに従って距離は大きくなります。もう1つ見ていただきたいのは、 $2D_0$ という値です。今高分子の重量がわかって、分子量がわかっていますから、結局その溶液の中にある数がわかるわけです。数がわかりますので、これらの高分子が溶液の中で一様に分布していると仮定しますと、分子間の平均距離がでてまいります。これが $2D_0$ であります。この平均距離は明らかに Bragg 距離よりも2倍くらい大きいようです。ですから、溶液の中でこういう合成高分子は決して一様にきれいに並んでいるのではないと期待されるわけでありまして。どうも Fig. 2 のように、ローカルに並んでいるというふうを考えざるをえないわけです。

それから、Fig. 9 はごく最近のデータですが、牛の血清アルブミンであります。これは、プラス、マイナスの両方の電荷を持っているわけです。X線解析を調べてみますと、まず pH=10 にいたしますと、こういうピーク

Fig. 7 N. Ise, T. Okubo: *Acc. Chem. Res.*, 13, 303 (1980)

が1つです。pH=3 でもやはり1つです。ところが、両方の電荷がちょうどバランスする点つまり等電点にもっていきますと、これが5.06, 正確な等電点は4.8です。そこにもっていくとピークは完全に消えてしまいます。ですから、さき程の NaCl の影響が示しているのと全く同じでして、要するに、このピークというのは

Fig. 8

Fig. 9 H. Matsuoka, et al.: *J. Chem., Phys.*, 83, 378 (1985)

結局電氣的は力の結果としてできているということになるわけです。

それで、今のBSAのタンパク質のデータから、このタンパク質分子がお互いいくくらい離れているかということを計算した結果を示します(Fig.10)。要するに、電荷がプラスにしましてもマイナスにしましても、電荷数が増えたと、必ず距離が減少してきます。普通コロイド化学、あるいは高分子化学では、きれいに並んでいるということは受け入れられるわけですが、粒子が電荷を持っていますから、たがいに押し合い、へし合いして並んでいるのだという理解が一般的であります。ところがもしそうだといたしますと、電荷を増やして行っても距離は増えないはずですから、距離が小さくなる傾向というのは、その解釈に、一つの？をおくことになるわけです。後で申し上げますが、とにかく高分子イオンの間に引力が働いていること、その引力が電荷数を上げることによって強くなるというふうに考えざるをえません。

それから、さきほども中性の場合にはピークがでないというお話を申し上げたのですが、同じことがポリビニルピロリドン、これは代用血漿に使われている水溶性高分子ですが、この時は完全にピークは出ていないわけ

Fig.10

す。同じように電荷をもたないポリビニルアルコール、この場合にもやはりピークはでません。ピークは必ず電荷をもった場合に限ります。Fig. 11の曲線2というのはポリスチレンスルホン酸ナトリウムで、曲線1はポリビニルピロリドンです。このポリビニルピロリドンとポリスチレンスルホン酸を混ぜますとカーブ4になるわけです。ピーク位置は全然変わらないわけです。ポリビニルピロリドンという中性の高分子は、イオン性高分子と全然違う領域に溶けているのか、あるいはオーダーリングをさまだけないような特殊な溶け方をしているという推定になるわけです。

いろいろな試料があるのですが、つぎに挙げましたのは、転移-RNA、これは、ご存知のマイナスの電荷をもつ

Scattering curves of NaPSS + PVP systems at 25°C.

- 1: PVP 0.04g/ml, MW=50000.
- 2: NaPSS 0.04g/ml, MW=74000.
- 3: NaPSS 0.04g/ml + PVP 0.02g/ml.
- 4: NaPSS 0.04g/ml + PVP 0.04g/ml.

Fig.11 N. Ise: *J. Chem. Phys.*, 81, 3294(1984)

Fig.12 H. Matsuoka, et al.: *J. Chem. Phys.*, 83, 378 (1985)

イオン性生体高分子、これもやはりきれいにピークがみられます。ただし、どう頑張ってみても2つ目がでてこない。そうしますと、固体結晶を調べている人は、「こんなのは結晶と違う」という。「結晶だったら、Braggの式に従いまして、 n の次数が変わってたくさんのピークが必ずでてきてもいいはずだ」と。「お前の見ているのはピーク1つだけだからこれは結晶じゃない」と、そういう反論がまずでてくるわけです。何故こういうふうになるかというのはまた後で申し上げます。

一応今までのデータ、その他を総合いたしまして、溶液の中でコロイド粒子とか、マイクロイオンというのは

Fig.13

均一に溶液をカバーして組織を作っているのではなく、局部的に比較的並んでいるところと、全然disorderのところとが共存していると考えた方が説明が付きやすいということであります。そうすると、何故分子が互いに引っ張られて寄ってきているかという、単純な質問がでてくるわけです。答えはかなり難しいわけですし、いろいろな議論ができます。まず Bragg の式を仮定するのが悪いとか、それから、単一のピークを結晶と結びつけるのはけしからんという話になります。ですから、一転しましてもう少し大きいものを直接目でみて議論してはということで、それでポリマーのラテックスを選ぶわけです。ご存知のように、高分子ラテックスというのは今の場合はスチレンですが、スチレンを水の中に分散させてエマルジョンを作って、そのエマルジョンの大きさを非常に注意深く調節する。そうしますと、単分散性のラテックスができるわけです。Fig. 13は電子顕微鏡写真ですが、これからいわゆる粒子の直径がわかり、単分散性がわかります。それに幸いなことに2000~5000Åという直径のものを簡単に作ることができます。こういうものを水に分散させますと、粒子が大きいですから光を乱反射いたしまして、ちょうどミルク状に真白に濁るわけです。濁った溶液を非常に注意深く透析にかけてやりますとイリデセンスという発色現象がみられます。これはラテックスを非常にきれいに精製した時にでてくる現象です。初めて見つかったのは30年くらい前ですが、それからしばらくしまして、ドイツのBASFの物理学者ですが、ルックという人が解明いたしました。それは、結局ラテックスの粒子がきれいに溶液中に並びまして、これによって可視光が回折されるためだというわけです。可視光の中にはいろいろな波長のものが入っていますので、各々の波長が違った θ で回折されるわけです。

Fig.14 A. Kose, et al.: *J. Coll., Interface Sci.*, 44, 330 (1973)

Fig.15

これで話はだいたい片づいたのですが、これを更に確実にして「目に物を見せた」のが蓮先生という東京教育大の先生です。つまりラテックスの溶液を Fig. 14 の S に置きまして、そして金属顕微鏡を使って粒子を見ることに成功したわけです。L に光源があって、光は A, P, Bs を通って S に入り、E で写真を撮るというテクニックであります。この技術を使わしていただいて撮った写真の一つが Fig. 15 であります。だいたい直径が4000Å くらいのラテックスで、濃度が3%くらいであります。非常にきれいな六方晶形のパッキングをします。こういうふうにお見せしますと、皆さん電子顕微鏡写真だと思われるのですが、あくまで光学顕微鏡写真です。この

Center-to-Center Particle Distance in Ordered Region of SO_3H Containing Latex Solutions
Latex = SS-23, $\mu = 3020 \text{ \AA}$, $z = 146 \times 10^5$

Fig. 16 N. Ise, et al.: *J. Chem. Phys.*, 78, 536 (1983)

Fig. 17

ような並んだ写真を撮っておきまして、粒子と粒子の中心間距離を測定するわけです。そうすると、結局 $2D_{\text{exp}}$ というのが Bragg の式を使わずにでてくる。もちろん、収差その他は考えないといけません、とにかく何かの理論を仮定する必要はないことは歴然であります。グラフにいたしますと Fig. 16 のようになります。

Fig. 16 では、0.15% ~ 12% まで濃度を変えているわけです。一番下の曲線が実際に写真から読み取れた距離であります。13000 Å から 5000 Å まで変わります。濃度が高くなるとやはり小さくなります。粒子の大きさがわかって、比重がわかっておりますから数がわかります。これから平均距離 ($2D_0$) がわかります。非常に濃度が高い 12% のところでは 5000 Å で $2D_{\text{exp}}$ と $2D_0$ はよく合うわけです。0.15% で、 $2D_{\text{exp}}$ が 1300 Å で、 $2D_0$ が 2300 Å。明らかに $2D_0$ が 2 倍位大きい。さっきの X 線の結果と完全にコンシステントになっているわけです。そ

れから、もし実際にこういうふうになんていっているとしたと、当然ローカライズしたオーダリングを考えないといけません。

Fig. 17 がその例です。この左半分はきれいに並んでるわけです。右の方にも粒子があるのですが、これは自由にブラウン運動いたしますので、ほとんどうつらないのです。それから 2 本線が図の下部にあります、その間隔は 10000 Å であります。あとで 16 ミリで見ますが、中央部分は完全にフリーな表面でして、左側の粒子が蒸発して行って、右側の蒸発しているのが凝固していくプロセスを見ることができます。とにかく溶液中のローカライズしたオーダリングを先程は Fig. 3 に書いたわけですが、それがラテックスを使いますと、実際に目に見えるということになります。そういうものを説明するためには、どうしても粒子の間に引力の存在を仮定しないといけません。もし析出だけでオーダリングしているのだしたら、こういうローカライズしたオーダリングというのはできるはずはありません。溶液中に広がってもっと大きな距離できれいに並ぶということが起こるはずなんです。

それでは一体何が引力を引き起こしているかということですが Fig. 18 をごらん下さい。よく考えてみますと我々の周囲によく似た事例に沢山あります。例えば三重イオンとイオン対と自由イオンです。マイナス - プラス - マイナス というペアーを考えます。距離 r はなれていて電荷が $-e$, $+e$, $-e$ とします。そうすると三重イオンのポテンシャルエネルギーというのは、まず $-(e)^2/r$ これは引力です。第 2 項もやはり引力です。第 3 項はマイナス - マイナスですから、これは当然反撥ですが、その距離が $2r$ になりまして r よりも大きくなります。これを全部足し算してやると、結局 $2r$ という距離が大きいものですから $-(3/2) \cdot (e)^2/r$ になる。ところが、もし仮りにイオンの 1 つが解離しまして無限大にいったイオン対だけ残ったという場合だけを考えますと、ポテ

Triple ion

$$\begin{array}{c} \text{---} r \text{---} r \text{---} \\ \text{---} 2r \text{---} \end{array} \quad \text{pot. energy } W_3 = -\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2r} = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{r}$$

Ion-pair and free ion

$$\text{---} r \text{---} \infty \text{---} \quad \text{pot. energy } W_2 = -\frac{e^2}{r}$$

$$1.5 |W_2| = |W_3|$$

Two anions "attract" each other through the intermediary of cation

Fig. 18

Fig.19

ンシャルエネルギーは単純に $\oplus$ と $\ominus$ だけの引力だけですが $-(e)^2/r$ になります。三重イオンとイオン対を比べていただくと絶対値は三重イオンの方が50%大きいわけです。こういう単純なポテンシャルエネルギーに関しては、3つのイオンがある場合には、マイナスがマイナスから距離 $2r$ 離れたところにきての方が無限大に離れているよりも安定しているということを意味するわけです。つまり言葉を変えますと、マイナスがマイナスを1つのプラスを媒介にして引っ張っているという勘定になるわけです。

それから、例えばイオン結晶ですが (Fig. 19)。この中では、マイナスとその間にプラスが入りまして、それでこのイオン結晶というのが安定化する。もしマイナスがマイナスだから反撥するということを強引に主張いたしますと、こういうイオン結晶というのは存在し得ない。もちろん、こういう電気的な力だけではなくもっと他の力もあるわけですが、主に働くのはこのプラスとマイナスの間の引力がマイナスとマイナス、あるいはプラスとプラスの間の斥力をやがして全体を安定化しているという、そういう話です。これと同じ事がラテックス、あるいは高分子イオンで起こっているのではな

Fig.20 N. Ise, et al.: *J. Coll. Interface Sci.*, 103, 292 (1985)

ろうかと。つまり、先に結果を申し上げますと、ラテックスはたしかにマイナスなのですが、その間にたくさんプロントやカチオンがあるわけです。そうすると、さっきのイオン対あるいはイオン結晶と同じようにマイナス-プラス-マイナスということになって、系全体としましまってくる。つまり引力系になってくるわけです。

それから、同じことが分子系でもいえることで、例えばプラスの原子核とプラスの核、これだけだったら分子というのは安定ではないわけです。ところがマイナスの電子がありますために、結局2つの核が電子を媒介して安定化しているわけです。

それで、ここで16ミリをお目にかけます。

最初申上げましたようにこれがブラウン運動で、この運動は後で申し上げますがほぼ完全にアインシュタインの法則で記述できます。この溶液から塩を抜きますと、同じ濃度ですがきれいに並ぶわけです。並んでいますが、よく見ていただくと相当に乱れていることがわかります。決して Fig. 15 でお見せした NaCl の結晶のように非常にしっかりと固定したものではありません。相当に揺れるということにまずご注意いただきたい。後でどの程度揺れるかという数値をお見せします。もう少し濃

Fig.21 N. Ise, et al.: *Langmuir*, 1, 176(1985)

Fig. 22

Table 1 Mean Displacement of Latex Particles in Water

	0.5 sec		1.0 sec	
	$\bar{x}$ (μm)	$\bar{x}$ (μm)	$\bar{x}$ (μm)	$\bar{x}$ (μm)
Einstein	—	1.05	—	1.49
Ex - 1	5.7	0.5	10.0	0.7
2	5.3	0.8	10.0	1.9
3	6.5	1.4	12.0	2.1
4	5.8	2.4	11.0	1.0
ave.	5.8	1.3	10.8	1.4

[latex]:0.5vol%, 25°C, Particle diameter:0.45μm

度を下げますと、さっきのオーダーとディスオーダーが共存しているところですね。はっきりご覧いただけると思いますが、こういう写真は非常に電荷数の高いものを作った場合だけ観測できるようで、普通ラテックスといいますがDowあたりから売り出されているものがあるのですが、それですと1粒子についてほしい1000個ぐらいのスルホン基ですが、我々の場合は多くした方が引力が強くなるという、結局、仲立ちになるものをたくさんにしたらより強く引っ張って締まるだろうというのが予想で、その予想が当たったわけです。ほしい1粒子について10000~100000個スルホン基をもっているものを作りますと、Fig. 17のようなローカライズしたオーダーリングというのが写真に撮れるわけです。

つぎに、今の16ミリを写真に焼くわけですが、そしてある粒子の中心の時間的な移動を追跡いたします。Fig. 20がその1つの例ですが、左側が1番最初のパートでお見せしたランダムモーション(0.5秒)です。このスケ

 Fig. 23 N. Ise et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 8074 (1985)

Fig. 24

ールが10000 Å、右側がきれいに六角形に並んでいる粒子の動きです。それで、左と右を比較していただきますとすぐにわかるように、右の動きはせいぜい粒子の直径内に止まっている。まあ半ば振動運動、左側の方はそうじゃなくて、完全にアトランダムな方向に動いています。右側が規則的でないと主張するのはかなり難しいわけです。確かに、分子模型程にはきれいに並んではないわけですが、左側の状態とは歴然と違う状態であります。それで我々は右側をオーダー状態、左側をディスオーダー状態とこういうわけです。Fig. 21は、一部並んでいて、それがランダムなものの平衡にあるという状態です。規則構造内部の粒子(左側)も相当動きますが、このスケールの中では判らない。ところが右側のランダムモーションの方はかなり動きます。その中間に動きの比較的小さな部分があります。ですから、まあ左側を固体といい、右側を気体というのなら、中間は液体状態のような感じになるわけです。なお、粒子の数は適当に選んでありますので、この数の比が必ずしも実際の3つの状態での数の比ではないわけです。

それで、今度は自由な粒子がどういふふう動くかということ(Fig. 22)。有名なアインシュタインの法則というのがあるわけです。ある時間に $(\bar{x}^2)^{1/2}$ 動くという。この量がアインシュタインによって計算されてい

Table 2 Transference Measurements of SS-36, 39, #-1 and HPSS

Latex	Conc. (vol%)	$10^3 [\text{SO}_3^-]$ (eq/l)	$10^5 \kappa$ (mho/cm)	f	t_{2p}	$10^4 u$ (cm ² /V·sec)	$-\zeta$ (mV)
SS-36	1.2	0.39	1.91	0.13	0.09	3.4 (2.6)**	72 (53)**
	2.8	0.81	3.68	0.12	0.10	3.9	87
	5.5	1.53	8.03	0.14	0.13	5.1	137
	7.8	2.29	12.9	0.16	0.10	3.5	77
SS-39	1.5	0.16	0.45	0.08	0.05	1.9 (2.5)	36 (51)
	4.9	0.63	1.57	0.07	0.07	2.4	49
	7.5	0.93	2.71	0.08	0.06	2.2	43
# - 1	0.11	2.8	4.07	0.04	0.05	2.8 (4.1)	57 (88)
	0.18	6.8	9.24	0.04	0.07	2.7	55
	0.23	8.7	12.5	0.04	0.10	3.9	83
	0.41	17.9	19.1	0.03	0.09	3.6	76
HPSS*	—	4.88	73.74	0.37	0.14	—	—
	—	5.16	79.58	0.38	0.14	—	—
	—	9.14	146.9	0.38	0.14	—	—

*D. Dolar et al., J. Polym. Sci. C, 16, 3557 (1968)

**Microelectrophoresis method

 κ : specific conductivity, f: fraction of free hydrogen ion, t_{2p} : transport number of polyion.

Fig.25

るわけですがこの量が0.5秒、1秒の時にアインシュタインの理論ではこうなる、せいぜい4つの粒子ですが平均をとりますと0.5秒では1.3 μm 、1秒は1.4 μm というかなりアインシュタインの理論に近い値です。ただ、何故近くなるというのが理解できなかったわけです (Table 1)。この結果は4つを対象にしていますが、もっと数を増やせという話になるだろうと思います。現在コンピュータで100個ぐらいまで増やしています。

それから、アインシュタインの理論が更によく合っているという例 (Fig. 23) ですが、これは粒子の溶液の中に蔗糖を入れて粘度を上げるわけです。直線がアインシュタインの理論値で、三角が実測です。

ご存知のようにアインシュタインの理論値というのは相互作用をしない粒子に対して導いてあるのです。我々のものは SO_3H が10000個ぐらい付いているわけです。だから Einstein と合う方がおかしい。実際の有効な電荷数を一度調べようというので、非常にクラシカルな方法ですが、輪率実験を使いました。Fig. 24のセルに溶液を入れまして、プラスとマイナスの勾配を印加し

Fig.26 H. Matsuoka, et al.: J. Chem. Phys., 83, 378 (1985)

てラテックスを動かすわけです。もちろん自由なプロトンも同時に動きます。こうして通電後一定時間に何ファラディー流した時にラテックス粒子がいくら増えてきたかというのを実測するわけです。Table 2のfというのが自由にラテックスから外へ飛び出して動き回っている逆イオン、今の場合はプロトンですが、プロトンの比率であります。SS-36では13%、SS-39ですとわずか8%ぐらいです。 #-1はものすごく電荷密度の高いものなのですが、そうしますと4%~3%。なお、参考のためにHPSS(ポリスチレンスホン酸)という可溶性高分子で

Fig.27 Y. Ishii, et al.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, 50 (1986)

す。同じ方法で測定したデータですが、 f が40%ぐらいです。ですから、ラテックスというのは可溶性の高分子よりもはるかにプロトンや、逆イオンを中に引き戻して非常に中性に近い状態で動き回ったということがいえるかもしれません。

それから、今までは「seeing is believing」で、また「believing is seeing」の話を帰るわけですが、Fig. 25は、いまのラテックスの溶液の光散乱によって測定された構造因子 $S(Q)$ です。ラテックスは、先ほどお見せしたように、はっきり並ぶということがわかっているわけです。並ぶのですが実際に S を測ってみますと、こういう3つのピークしかでない。X線で高分子イオンを調べますと必ず1つしかできない。ラテックスの場合はただか3つです。それから、図中の点が実測で、実線がRMSA理論線なのですが、この理論は粒子間に必ず斥力しか働かないという仮定で、DLVOタイプのポテンシャルを仮定してでた計算の結果です。斥力だけからの計算値が実測値とよく合ったから、この系は斥力系であ

Fig.28 Y. Ishii, et al.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, 50 (1986)

るということを明言するのですが、我々はそうは考えません。有名なホーゼマンのパラクリスタルの理論というのを使って、乱れを入れて S を計算したのです。

これを若干修正した理論計算が Fig. 26です。これは球がSCに詰まっているとしての計算です。非常に乱れが小さい場合にはカーブ1がでてまいります。ところが、その乱れをだいたい粒子間距離の10%ぐらいとしますと、このカーブ4になりまして、高次のピークは全部消えてしまいます。このカーブ4が結局は我々が見ていた実際のX線のカーブではなかろうかと。実際にこの理論計算は適用いたしますと、酵素のリゾチームですが、このホーゼマンの理論で乱れの因子をだいたい粒子間距離の20%ぐらいと仮定しますと、実験と理論はよく一致します。

最近、それから同じような実験をイオンミセルについて試みたわけです。ご存知のように、界面活性剤分子はCMC以上になりますと、物質によりますが、球型のミ

Table 3 DLVOの理論

two colloidal particles + counterions

$$\text{coulombic repulsion } (V_R) : V_R = \frac{\epsilon a \psi_0^2}{2} \ln[1 + \exp(-\kappa H_0)]$$

a : radius, ψ_0 : surface potential

H_0 : surface-surface distance

κ : Debye's parameter

$$\text{van der Waals attraction } (V_A) : V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right]$$

A : Hamaker constant

R : center-to-center distance

"The correct theory leads to a repulsive force between the particles for all particle distances"
(Verwey-Overbeek, 1946)

セルを作ります。この場合にはDTAC、これは4級アンモニウム塩型の界面活性剤ですが、これをCMC以上でX線解析しますと $I(Q)$ のようにピークが観察されるわけです (Fig. 27)。それで、これからSを出して (Fig. 28, 曲線1) これに fitting させるように乱れの因子 g というのを調整してやる。 g の因子としていた16%を仮定してさらにSCの構造を仮定をいたしますと2つのピークをもつカーブ2になります (Fig. 28)。

ところが、次にFCC (面心立方格子) 格子を考えて、 g の値として20%ぐらいを考えてやりますとカーブ3になります。そうすると、これが一番実験データによく fit するわけです。

それから、BCC (体心) を考えるとカーブ4になる。この場合もやはり第2ピークはでてくる。ですから、BCC, FCC, SCを仮定しましたときに、1番良かったのはFCCであることがわかってきました。したがってFCCでしかも相当乱れているというのが、このイオンミセルの話であります。

それから、斥力だけで実験と合ったという話ですが、今のホーゼマン流の結果はFig. 26の実線に示してあります。この計算では引力か斥力かというのは仮定していません。乱れだけでこういうことがでてくるわけですから、RMSAの計算が実験と合ったから必ずしも斥力が証明されたということにはならないということになります。

あと少し理論の話があります。

Fig.29

要するにDLVOの理論というのがあって、それによりますと、2つの球の間には電氣的斥力しか働かない。凝縮系ですから、斥力だけで成立っているということは起こり得ないものですから、当然引力を考えるわけです。引力としてDLVOの場合はvan der Waalsを考える。この式の中有名なHamaker constant (A) というのが入ってくる。従来のコロイド科学で検討してきたことは何かといいますと、要するにある実験方法で全体のポテンシャルを決めておいて、そのポテンシャルに合うようにAをフィットさせていくわけです。相当に乱暴なことが行われているように思います。例えばFig. 29はコロイド科学の教科書からとってきたわけですが、粒子間のポテンシャルカーブがどの程度Hamaker constantのえらび方によって変わるかを示しています。桁を1つ変えただけで非常に大きく変わってくるわけです。逆に言いますと、実験データはかなり任意にHamaker constantを選んで説明できることになるわけです。これはどうも具合悪いのじゃないかというのが我々の主張で、それで、最近、素粒子の専門家といっしょに仕事をはじめたわけです。物理の人ですから面白い表現をしまして、結局ラテックス系というのはプラスチックの核を持った原子系になるわけです。逆イオンの運動は断熱的に大きなイオンから分離するという言い方、これは量子力学でいいますとボーン-オッペンハイマー近似です。我々ですと、ラテックスは大きいからあまり動きませんが、逆イオンは小さいから動きますというような表現です。1つの本質的な点がわかってきました。DLVOの理論では、ヘルムホルツの自由エネルギーまでの計算ですませてあるということです。Deriaginの論文を見ますと、ヘルホルツ・ギブス自由エネルギーというほどですから、全然ヘルムホルツとギブスは区別していないわけです。

Fig.30

詳細は省略しますが、これを区別しますと非常に面白いことがわかります。

結局、 ΔG というのは ΔF と下記の関係で結ばれるわけです。デバイ、ヒュッケルは非常に注意深く pdv 項を無視することは、彼らのシステムつまり小さなイオンの場合にはかまわないということを相当丁寧に議論しています。そして、その議論はファウラー・グッゲンハイムの統計力学の本にも書いてありますが、この議論は他の本には書いてない。日本語ですと戸田盛和先生の液体論には書いてあります。とにかく pdv が無視できれば、 ΔF と ΔG が等しいとしてもよろしい。ところが、

assumption:

$$\Delta G = \Delta F + pdv \simeq \Delta F$$

Valid, only when volume contraction by charging-up is negligible.
(Debye-Hückel, Fowler-Guggenheim)

普通一般は、要するに液体の場合、電荷を持たした時の溶液全体の体積変化が少ないものですから、 pdv を無視します。実際 Debye-Hückel はそう書いているわけです。ところが、どうもその仮定というのが、高分子系あるいは高度に荷電を持ったラテックス系では都合悪いのではないかとわかってきたわけです。電荷が非常に少ないコロイド系ですと、Fig. 30aのように当然逆イオンというのは粒子周辺にある程度集まりますが、まだ相互作用が弱いものですから、系の全体で逆イオン

Fig.31 I. Sogami, N. Ise: *J. Chem. Phys.*, 81, 6320 (1984)

が動き回る。だから、溶液の体積というのを熱力学的なパラメータとして選ぶことは大いに意味があるわけです。ところが、もし電荷数がものすごく高くなりますと、逆イオンとの間に強い作用が起こります。そうすると Fig. 30bのように逆イオンは引き寄せられまして、どの程度のフラクショナルがわかりませんが、とにかく逆イオンがある一定の小さな体積 v' から外へ出られないような状態がでてくるわけです。そうすると、電荷を与えていく過程で v から v' へという一種の体積収縮が起こるわけです。その効果が計算の中へ入れられますと、明瞭に自由エネルギーのカーブが変わってくるわけです。例えば Fig. 31は曾我見の理論で求めたポテンシャルカーブですが、一番上がヘルムホルツでとめた場合のポテンシャルカーブです。正しくDLVOの場合の曲線です。ところが先程の体積収縮を考慮にして計算すると、これが下に下がりました二番目のようになります。比較的長距離に非常に浅いですがちゃんとした静電的なミニマムがでます。なお、 R/a というのは、 R は中心からの距離で、 a が粒子の半径です。直径を3000Åにしますとだいたいこのミニマムポイントというのは9000Å位になりますが、これをかなり実測に近い。一番下の曲線は系の電氣的なエネルギーだけを考えたもので、これで非常に強力な引力がでてくる。これはコロイドの歴史をご存知の方はすぐにわかるでしょうが、Levineというのがまず最初にこの計算をやりまして、コロイド粒子間に引力があるということを主張したら、すぐにOverbeekによっておかしいという指摘がされました。Overbeekは電氣的なエネルギーだけでなく、電氣的なエネルギーと系のエントロピー効果を考えて、結局この ΔF へきたわけです。なお、 ΔF だけでは足りないというのが曾我見の指摘であるわけです。こういうことで、面白いのは

Table 4 Simple Ions (EXAFS by Sadoc, 1980, 1981)

Concn. (M)	N_{Zn-Br}	R_{Zn-Br} (Å)	$2D_o$ (Å)
Solid Crystal			
4	2.40	-	
in Water (c=0.80)			
0.08	2.5	2.37	4.1
0.09	1	2.37	18.6
in Ethyl Acetate (c=6)			
5.3	4	2.40	4.9
1.8	4	2.30	6.8
0.05	4	2.30	22

$2D_{exp} \ll 2D_o$

のポテンシャルを見ますと、非常に電荷数の高い場合ですが、添加塩の濃度が上がりますと、このポテンシャルミニマムというのがだんだん下へくるわけです。下へ下がって、しかも原点に近づきます。つまりイオン間距離がだんだん小さくなるわけです。ところがある程度以上になりますと、このミニマムポイントがまた上がりだすわけです。だから $\kappa a=10$ ぐらいにしますとミニマムポイントが消失するということです。ですから、ラテックスの場合も高分子イオンの場合もそうですが、添加塩を入れたらある程度距離は小さくなるわけです。添加塩を入れて距離が小さくなるというのは実測されています。

もし DLVO の理論が正しいとしまして Hamaker constant 一定としますと、添加塩を加えると、ミニマムポイントは単調に下がっていくわけです。ですから、DLVO が正しいとすると添加塩を入れれば入れる程、規則構造は安定になるという実験と合わないことが起こります。これはそもそも蓮さんが最初に指摘したことです。

最後にこれは我々の仕事ではないのですが、フランスのサドックという人が EXAFS 実験をしまして、 ZnBr_2 の溶液中の亜鉛とブロマイドのイオンの距離を測定しました (Table 4)。まず固体ですと、その距離が $2.40\text{\AA}$ 、これは不思議でもなんでもないので、非常に驚異なのはこれを水に溶かして 0.09mol/l 、これはデバイ領

域よりちょっと高いくらいの濃度ですが、その時に距離が $2.40\text{\AA}$ から $2.37\text{\AA}$ になる。それからエチルアセテート、これは誘電率 6、その場合は 0.05mol/l で $2.30\text{\AA}$ です。固体の結晶とほとんど変わらないものが液体状態の中で実現している。ということはサドックのいうように Zn^{2+} と Br^- の間に固体状態と同じような長距離的ならびに短距離的の力が働いて結晶状態が再現されているということになります。それで、今参考のために $2D_0$ 。とこののを計算してみたのですが、そうすると、例えば 0.09mol/l の時に $18\text{\AA}$ 、実測距離を $3\text{\AA}$ と見ますと $1/6$ になるわけです。1:2 というのが高分子イオンあるいはラテックスだったのですが、今の場合にはもっとも大きくなる。大きくなる理由は、電荷数は確かに少ないわけですが、粒子が小さいものですから表面のポテンシャルというものがすごく高いわけです。 10^9V/cm くらいあるでしょうか？ そのために引力が非常に強くなっているという話です。

ということで、高分子ラテックス、タンパク質、それから高分子イオンに限らず電荷をもっている粒子ですとすべて、かなりローカルにオーダーを作り、しかもかなり乱れの大きいオーダーを形成していると考えられるいろいろな現象が説明できるのではなからうかということでございます。どうもありがとうございました。

北米膜学会ニュースレター創刊

本年1月から発足した北米膜学会、North American Membrane Society (会長、Prof. Elias Klein, Univ. of Louisville, KY) がこのたびそのニュースレター "Membrane Quarterly" (25ページ) を発行した。その巻頭で Klein 会長は現在我々が準備中の1987年国際膜会議 (ICOM'87) のことにふれ、北米からの参加者のために charter flight を計画していること、また次回は米国で行いたいとの希望を述べている。

北米膜学会は第1回の講習会として "Membrane Materials Science Workshop" を1986年10月6-7日、Austin, TX で行い、講師には W.J. Koros, H. B. Hopfenberg, S.Z. Jakabhozy, C.G.M. Quah, L. Zeman の諸氏を予定している。連絡先は Prof. D. R. Lloyd (Dept. of Chem. Engineering, The Uni-

versity of Texas at Austin, Austin, TX 78712, U.S.A.) である。

北米膜学会は第1回年會を1987年6月3-5日、Cincinnati, OH で行う予定であり、それに先立って6月1-2日に第2回講習会を同じ場所で行うことにしている。

このニュースレターには技術情報、特許などに関する記事もあり、また我々の "膜" 第11巻1号および2号の主要論文の著者名と論文題目も掲載されている。

北米膜学会は年会費 \$35 であり、会員は Journal of Membrane Science を定価の半額 (\$190) で購読することが出来る。入会申込書の必要な方は日本膜学事務局まで申出て下さい。