高分子電解質の対イオン凝縮と電気泳動

Counterion Condensation of Polyelectrolytes and the Electrophoretic Behavior

前田 悠

九州大学 名誉教授

〒813-0011

福岡市東区香椎 3-46-6 (自宅)

Hiroshi MAEDA

Professor emeritus, Kyushu University

3 Chome 46-6, Kashii, Higashi-ku, Fukuoka

813-0011, Japan

論文要旨：高分子電解質の対イオン凝縮の概念の起源と歴史的な展開を述べるとともに、凝縮した対イオンの微視的状态について、二、三の例を紹介した。その際、この概念が棒状形態の高分子イオンに特徴的なものであることを強調した。添加塩系の相加律についても紹介した。動電現象としては、高分子電解質の電気泳動を取り上げ、素抜け挙動の簡単な解説と、対イオン凝縮に関係する特徴的な現象として、対イオンの負の化学量論的輸率と移動度の飽和効果を解説した。最後に、いろいろな形態のコロイドイオンの場合に、対イオン凝縮の概念を拡張することを議論した。まとめとして、対イオン凝縮の操作的定義を三種類提案した。

Abstract: The origin and the historical development of the concept of the counterion condensation is described with the emphasis that the concept is inherent to the polyions in rodlike geometry. A couple of experimental results on the microscopic state of the condensed counterions are also discussed. Effects of added salt are discussed in terms of the additivity rule. In the second part, three characteristic aspects of the electrophoretic behavior of polyions are described. (1) The free-draining behavior, (2) Negative stoichiometric transference number of counterions, and (3) The saturation behavior of the mobility with respect to the charge numbers. The last two properties are considered to be due to the counterion condensation. In the final part, arguments are presented regarding the extension of the counterion condensation concept to colloid ions in general, beyond the rod-like geometry. Three operational definitions of the counterion condensation are proposed.

Key words: counterion condensation, polyelectrolytes, electrophoresis, negative transference number, the additivity rule

1 はじめに

線状高分子イオンは、媒質のイオン強度が低い時は伸びた形態であるが、イオン強度の増加と共に中性高分子と同様な丸まった形態となる。イオン強度に依存したこの形態変化により、溶液粘度は著しく変化する。他方、熱力学的性質は、イオン強度によらず棒状(あるいは直線状)モデルにより理解できることが多い。そして、棒状形態のイオンに特有な性質を理解するために、「対イオン凝縮」という言葉と概念が生まれたが、その過程に

おいてわが国の研究者は大きな役割を果たした。本稿では、第2章において、対イオン凝縮の現象の概略と概念の歴史的な展開を述べる。第3章では、動電現象として電気泳動を選び、主に対イオン凝縮に関係した特徴的な現象を紹介する。高分子電解質の分野の近年の状況については総説を参考にされたい^{1, 2)}。さて、このような史的背景をもつ対イオン凝縮であるが、最近の総説¹⁾からも伺えるように、この言葉はコロイドイオン一般の場合に定着しているようである。板状イオンや高分子イオンブラシなどでは、対イオンとの相互作用は棒状の場合よりも強いから、対イオン凝縮の概念を棒状に限定することは、確かに不自然である。しかし、コロイドイオン

連絡者：前田 悠
E-mail : maeda@chem.kyushu-univ.jp; maedahrs@cap.bbiq.jp

の形態によらず、対イオンとの強い相互作用を表現する言葉として用いるとすると、その定義はどういうものであろうか。一般的な表現としての「対イオン結合」との区別はできるのだろうか。このような問題意識から、最後の第4章では、高分子電解質を離れ、棒状にとどまらず一般の形状のコロイドイオンへ、対イオン凝縮の概念を拡張することを議論する。

2 線状高分子電解質の対イオン凝縮—概念の成立と展開—

2・1 対イオン凝縮の概念の生まれるまで

対イオン凝縮 (counter ion condensation) の概念の始まりは、恐らくは、1938 年の Kern の報告であろう³⁾。ポリアクリル酸ナトリウム (NaPAA) の無添加塩水溶液の浸透圧係数 (osmotic coefficient)^{注1)} ϕ は、Fig. 1 に示すように、0.2 程度の低い値である³⁾。浸透圧係数は、実際の浸透圧 Π と、その溶液が理想的に振舞うと仮定した時の浸透圧 Π^{id} の比として定義され ($\phi = \Pi / \Pi^{id}$)、異種符号イオン間のクーロン引力が強いほど小さい値となる。NaCl, CaCl_2 などの低分子電解質溶液では、Fig. 1 に示すように ϕ は 0.8 以上の場合が多く、上記の 0.2 という値は、対イオンが高分子イオンの近傍に強く束縛されていることを示している。希釈により対イオンのエントロピーは増加するので、 ϕ は増大して、無限希釈において 1 へ収斂する。しかし、Fig. 1 の NaPAA の結果では、測定濃度範囲では希釈による ϕ の増加は起こらない。これは高分子電解質の特徴の一つであって、対イオン凝縮の概念により初めて理解できるようになった。この不思議な結果を理解する最初の鍵は、無限長の棒状イオンの無塩系溶液に対するポアソン - ボルツマン (PB) 方程式の解析解であった。高分子イオンの周りの対イオンの分布は PB 方程式により与えられるので、この分布に基づいて、Lifson-Katchalsky は無限希釈状態の浸透圧係数を求め、Kern の結果を説明することに成功した⁴⁾。しかし、この段階では対イオン凝縮の概念はまだ不明確であった。棒イオンの周りの対イオン分布を、PB 式が与える詳細な連続分布でなく、極めて粗く階段状分布に置き換える二相モデルを用いて、大澤は対イオン凝縮の挙動を見出した⁵⁾。この二相モデルでは、対イオン溶液は、棒に近い領域 (内相) とその外の領域 (外相) の、二つの均一濃度領域に分けられる。棒状イオンの線電荷密度が臨界値を越えると、内相の対イオン濃度は無限希釈においてもゼロにならず、有限値に留まる結果が得ら

注1) Osmotic coefficient に対する正式な訳語は「浸透係数」であるが、本稿では「浸透圧係数」を用いる。「浸透」という言葉は、percolation (パーコレーション) にも使用される。浸透圧係数は溶媒の化学ポテンシャルの尺度であり、浸透圧に限らず、凝固点降下など、他の束一性 (colligative property) を用いても決定できる。

Fig. 1 Osmotic coefficients of aqueous solutions of sodium polyacrylate (NaPAA), NaCl and CaCl_2 at various concentrations m . Data for NaPAA are at 20°C taken from ref. 3. Data for NaCl and CaCl_2 are at 25°C taken from R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte solutions", 2nd revised Edition, Dover (2002).

れた⁵⁾。この挙動は、外相の対イオンを気体に、内相の対イオンを棒状イオン表面に凝縮した液体に、それぞれなぞらえることが出来よう。さらに、この特異な結果は以下の様に説明された⁶⁾。一定量の対イオンを含む溶液の体積を V とするとき、対イオンのエントロピーは一般に $\log V$ の濃度依存性をもつ。他方、対イオンの電気エネルギーは、棒状形態の場合のみ、エントロピーと同じ $\log V$ という濃度依存性をもつ。その結果、希釈 (V の増大) において、両者の比は一定にとどまり、希釈による対イオンのエントロピーの優越性が現れない。つまり、内相の対イオン濃度が一定に留まることになる。このように、対イオン凝縮は (無添加塩系) 棒状イオンの無限希釈状態に特有の現象なのである。

2・2 マニングの極限則

大澤の二相モデルにより、対イオン凝縮の本質が明らかになったけれども、対イオン分布を階段状に粗く近似することの妥当性、内相の半径の意味など、不明な点も少なくない。Manning (マニング) は、統計力学的な考察を進め、対イオン凝縮の理論的な基礎を確立するとともに、それに基づき添加塩系も含む一般論を提出した^{7,8)}。無限希釈状態の挙動に基礎をおく理論であることから、極限則 (Limiting Law) と呼ばれている。極限則では線状高分子イオンは、電荷の連続分布した線 (line charge) または、電荷が等間隔で線状に配列した line of charges とモデル化される。また、線電荷密度パラメータ ξ が中心的な役割を演じる^{注2)}。極限則では、対イオンの価数が z の場合、 $\xi > 1/z$ では系は希釈とともに不安定になり、一部の対イオンは線状高分子イオン上に凝縮して、実効の ξ の値は $1/z$ に留まるべきことが示された⁷⁾。1 価の対イオンの場合、凝縮した対イオンの数は $(\xi - 1)$ に比例し、凝縮割合 f_M は $f_M = 1 - (1/\xi)$ となる。

無限希釈の浸透圧係数 ϕ_0 は $\phi_0 = 1/(2\xi)$ ($\xi \geq 1$) および $1 - (\xi/2)$ ($\xi \leq 1$) であり, Lifson-Katchalsky の結果と一致する。NaPAA では, $\xi = 2.85$, $\phi_0 = 1/(2\xi) = 0.18$ であるから, Fig. 1 に示す実験結果は理論値と良く一致している。

極限則, 二相モデル, PB 式の三種の方法は熱力学的性質においては同様な結果を与えている。他方, 凝縮した対イオンの存在領域については, 極限則では棒の表面近傍に局在することが要請されており (3章参照), 二相モデルでは内相であり, PB 式の立場では, 凝縮割合 f_M を与える半径 R_M (マニング半径) 以内の領域とする。なお, 実際の高分子イオンは有限の長さであり, 測定濃度も希薄といえども有限である。この問題は総説に詳しく議論されている²⁾。

2・3 添加塩系と相加律 (加成則)

ここまでは無添加塩系の議論であったが, この節では共通対イオンを含む塩の添加の効果を考えよう。添加塩効果については, additivity rule (相加律または加成則) と呼ばれる, 近似的であるが実用的な経験則が知られている (Mock-Marshall, 1954)。また, 相加律は極限則からも, PB 式から (Alexandrowicz-Katchalsky, 1963) も, 導くことが出来る。凝縮した対イオンの割合が塩の添加により殆ど影響されないことが, この経験則の基礎であることが理論的に示されている^{6, 7)}。さて, 相加律とは, 高分子イオン (P) と塩 (S) を含む溶液の浸透圧 Π_{PS} や対イオン活量 α_{PS} について (1), (2) 式の関係を指す。ここに添字 P0 と OS は, それぞれ, 無塩系高分子溶液と純塩溶液を表す。つまり, 無塩系のデータがあれば, 塩添加の効果は, 塩溶液に関する文献データに基づき予測できるわけである。

$$\Pi_{PS} = \Pi_{P0} + \Pi_{OS} \quad (1)$$

$$\alpha_{PS} = \alpha_{P0} + \alpha_{OS} \quad (2)$$

対イオン活量に関する相加律は, 誤差が約 20% 程度以内で, 多くの系で成立している⁹⁾。他方, 浸透圧の相加律については, 実験例が少なく, 成立している場合と成立しない場合が共に報告されている。また, イオン性ゲルの膨潤では, ゲル内外の塩濃度差を与える塩排除因子が重要である。極限則が与える塩排除因子は実験値より小さいが, 高分子濃度が低い場合の極限值としては妥当である^{7, 10)}。

注2) 棒の単位電荷を含む部分の長さを b とするとき, ξ は Bjerrum (ビエラム) 長 l_B と b の比として定義される。すなわち, $\xi = l_B/b$ 。ビエラム長は, 真空の誘電率 ϵ_0 , 比誘電率 ϵ , 電荷素量 e_0 , ボルツマン定数 k , 絶対温度 T を用いて, $l_B = e_0^2 / (4\pi\epsilon_0 \epsilon kT)$ と与えられる。本稿では, 高分子の解離基の価数を 1 とする。また対イオンについては, 断らない限り $z=1$ とする。

2・4 凝縮した対イオンの状態

この節では, 凝縮した対イオンの状態について, 二, 三の実験結果を紹介する。他の例については総説を参照して頂きたい^{11, 12)}。PAA を NaOH あるいは $(C_4H_9)_4NOH$ により中和する時の溶液の屈折率変化は, Fig. 2 に示すように, 中和度 α が 0.4 以下では両者に差はなかったが, それ以上では顕著な差が見られた^{6, 13)}。PAA の場合, $\xi = 2.85\alpha$ であるから, $\alpha > 0.4$ ($\xi > 1.1$) の領域では対イオン凝縮が起こっており, 異なる挙動は凝縮した対イオンの状態の違いを反映していると考えられる。つまり, Na^+ は高分子の近傍に存在して, その水和層を一部破壊する結果溶液の屈折率は減少するが, 他方, $(C_4H_9)_4N^+$ は水和層の外側に留まると理解できる。超音波吸収からも同様な結論が得られている¹¹⁾。なお, $(C_4H_9)_4N^+$ はサイズの大きいイオンであるが, 浸透圧係数の挙動から¹⁴⁾ 対イオン凝縮が示唆されている。対イオンが金属イオンの場合, X 線小角異常散乱 (Anomalous small angle X-ray scattering) の方法により, 高分子イオン近傍の対イオンの定量がある程度可能となった¹²⁾。Sr²⁺ PAA の場合には, 極限則は 83% の凝縮割合を予測するが, X 線小角異常散乱の結果はこの値より遥かに少ない¹²⁾。これらの例が示すように, 対イオン凝縮は本来熱力学的概念であるから, 分子レベルの挙動にはさまざまなものがあり得ると筆者は考えている。勿論, $(C_4H_9)_4N^+$ のように, 高分子イオン近傍に存在しない場

Fig. 2 Refractive index decrements ($-\Delta n$) at various degrees of neutralization α of poly(acrylic acid). Open and filled symbols refer to the neutralization by $(C_4H_9)_4NOH$ and NaOH, respectively. Polymer concentration is 50 mN. Reproduced from ref. 13. The difference d between the two curves gives the change of the refractive index due to the binding of sodium ions.

合は、対イオン凝縮をしていないとする立場もありえる。

実験との比較においては、用いられている高分子イオンのどの評価の問題がある。マニングは、完全に伸ばした鎖の中心軸へ投影した電荷間隔の平均値 b から ξ を決めることを提案している。これは化学構造のみで ξ が決まる点で優れており、広く採用されている。しかし、鎖の屈曲性が無視できない時は、電荷間隔は上述の値より短くなり、対応する ξ は大きくなることが議論されている。屈曲性に由来する曖昧さを避ける目的で、剛直な高分子イオンを用いた検討もされている¹⁵⁾。

3 線状高分子イオンの電気泳動

電気泳動は Reuss の発見以来 200 年におよぶ長い歴史をもち、主としてコロイドや蛋白質の分野において重要な貢献をしてきている。他方、線状高分子イオンの電気泳動は 1950 年代辺りから活発に研究されるようになった。線状高分子イオン溶液の電気泳動 (free solution electrophoresis) には、次の三つの特徴的な挙動がある。(1) 移動度が鎖長に依存しない、(2) 対イオンの化学量論的輸率が負になる場合がある、(3) 電荷量が多いと移動度が電荷に比例しない飽和効果を示す。

3・1 移動度が鎖長 (分子量) に依存しない挙動

コロイドイオンの電気泳動の速度 U は、極めて粗く表現すれば、電気的駆動力 F と周りの流体から受ける抵抗力 fU が釣りあうことから、 $U=F/f$ と与えられ、単位電場当りの U が移動度である。 f は鎖全体の摩擦係数である。線状高分子では小球 (セグメント) が抵抗のない紐で繋がったビーズモデルが多く採用され、この場合、小球間の流体力学的相互作用が鎖全体の f を決める。この相互作用が消えるとき素抜け (free-draining) 状態と呼ばれる。このとき、 N 個のセグメントからなる鎖の f は、セグメントの摩擦係数の N 倍となり、電気的駆動力 F が N に比例すれば、両者の比で決まる U は鎖長 (分子量) N に依存しなくなる。NaPAA¹⁶⁾ やポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS)¹⁷⁾ ほか、多くの系で移動度が分子量に依存せず、セグメント類似物のものと同程度であることが見出され、素抜け挙動と理解された。他方、流体力学的相互作用を考慮した場合でも、移動度が鎖長に依存しない場合が示されている^{18, 19)}。このように、移動度が鎖長に依存しないことと素抜け挙動は同一ではないが、慣例的に前者をも素抜け挙動と呼ぶ場合が多い。また、高分子イオンを棒とみなして Henry 式を適用すれば、長い棒の移動度は近似的には長さに依存しない。

3・2 対イオンの負の化学量論的輸率

1950 年に Wall らは、陰極側^{注3)}にのみ放射性 ^{22}Na をトレーサーとして加え、陽極側^{注3)}には通常の ^{23}Na しか

含まないようにして、NaPAA 水溶液 (無塩系) に通電したところ、陽極側に ^{22}Na を検出した²⁰⁾。また、初期組成を陽極、陰極両側とも同じにした実験では、陽極側における対イオンの量は中和度 0.6 以上で増加した²⁰⁾。つまり、中和度 0.6 以上では対イオンの一部は PAA イオンとともに移動したことになり、 Na^+ イオンの化学量論的輸率は負になる。これは動的性質における対イオン凝縮の最初の報告例であろう。

近年、電気泳動 NMR 法によりこの問題が新たに調べられるようになった^{12, 21)}。ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウムに二価アニオンのペルフルオロコハク酸 (PFSA) を異なる濃度で添加し、 ^{19}F NMR を用いた自己拡散法により PFSA²⁻ の位置を追うことにより、移動度を測定した。対イオンは 2 価なので $\xi > 1/2$ で凝縮が起こる。電荷等量点 (高分子濃度の半分) までは PFSA の移動度は正であり (陰極に向かう)、高分子イオンとともに移動している部分が多いことを示す。電荷量が高分子の 2 倍 (高分子と同濃度) の場合には、凝縮していない対イオンの寄与が勝って、移動度は小さな負となる (陽極に向かう)。電場下において、負電荷の対イオンが正電荷の高分子と共に陰極に向かって移動することが明確に示された。

最近、流体力学的相互作用を考慮したシミュレーションにより、DNA-NaCl の系で、塩濃度が低い時には対イオンの一部が DNA と共に移動することが示された²²⁾。塩濃度が高くなると、高分子鎖が溶媒を引きずる効果はかなり遮蔽されて、対イオンは電場の力に従い DNA と逆方向 (陰極に向かう) に移動する。

3・3 高分子イオンの移動度の電荷依存性

多くの線状高分子イオンでは、移動度は分子量には依存しないが、線電荷密度の増加や媒質のイオン強度の減少と共に増加すると予想される。しかし、電荷密度の増加と共に、移動度は一定値に収束する傾向が観測されている。0.1 M NaCl 中の NaPAA の場合、中和度 α の増加と共に移動度は増加するが、 $\alpha > 0.6$ では移動度が一定となった¹⁶⁾。同様な挙動は、それ以前に高分子イオンの当量電導度の測定からも報告されていた²⁰⁾。完全にイオン化した PAA の場合 $\xi = 2.85$ なので、 $\alpha = 0.6$ では $\xi = 1.7$ 程度になる。また、アクリル酸とアクリルアミドの共重合体において組成を変えて電荷密度 ξ を変えた場合、 $\xi > 1.5$ で移動度が一定になった (Fig. 3)²³⁾。移動度が電荷密度に依存しないで一定となる「飽和現象」は、対イオン凝縮と密接に関係していると考えられる。しかし、移動度がほぼ一定となる ξ の範囲の下限値 $\xi_{\min}$

注3) 電気泳動や電気分解において、溶液中の電流は陽極 (アノード) から陰極 (カソード) へ流れる。

は1より大きく、高分子種に依存するようである。ionene (イオネン) では $\xi_{\min}=1.2$ である²⁴⁾。異なる電荷密度のイオネンの場合、溶媒の誘電率が異なると、移動度は ξ の値のみで一義的には決まらず、電荷間隔 b が短いほど $\xi_{\min}$ は大きくなる²⁴⁾。

線状高分子イオンの電気泳動に関する理論は、マニングのもの¹⁸⁾を除けばPB式に依拠するものが多く、移動度は電荷密度とともに増大する。その結果、Fig. 3に示した「飽和現象」を導くことは困難である。他方、マニング理論では、凝縮した対イオンが高分子イオンと共に移動することが要請されており、移動度は $\xi > 1$ で一定になる。また、対イオンの化学量論的輸率が負になることも自然の帰結である。いずれにせよ、極限則とPB方程式の二つの方法は、熱力学的性質においては同様な結果を与えることを第2章で述べたが、電気泳動における対イオン凝縮の効果については際立った違いを見せている。

第3章で扱った問題は、高分子イオンの強い電場の束縛を受けている対イオンに外部電場が作用した時の挙動とまとめることができよう。この問題は理論的にはまだ解決されていないようである。熱力学概念である対イオン凝縮を電気泳動などの動電現象に関係づけることは簡単ではない。

Fig. 3 Free solution electrophoretic mobilities of poly(acrylic acid-co-acrylamide) as a function of the copolymer composition. The composition is expressed in terms of the Manning charge density parameter ξ . pH 10.0, 0.03 M phosphate buffer. Reproduced from ref. 23.

4 棒状以外の形態のコロイドへの対イオン凝縮の概念の拡張 (電荷の繰り込み)

これまでの章では、高分子電解質について記述してきたが、本学会員の方には、高分子以外にミセル、ベシクル、エマルションなど、種々のコロイドイオンを扱われることが多いであろう。本章ではこれら棒状以外の形態について、対イオン凝縮の問題を考える。

4・1 電荷の繰り込み (renormalization)

棒状イオンの場合、対イオン凝縮の結果、電荷密度は元の ξ から ξ^* (=1)になるが、これは電荷の繰り込みに相当する。従って、任意の形状のコロイドイオンに対して、電荷 Q が繰り込みにより Q^* になった場合は、 $(Q - Q^*)$ を凝縮した対イオン量と考え、これを対イオン凝縮と呼ぶことが出来よう。この場合、 $\phi = Q^*/Q$ が良い近似となる。

球状コロイドの場合には、無塩系と添加塩系両方に有効な電荷の繰り込み法として Belloni の方法がある²⁵⁾。PB式の数値解に基づき球の周りの対イオン分布を求めると、対イオン濃度は球表面近傍で急激に増加するが、その後平坦になり、さらに遠距離で緩やかに増加する場合が多い。つまり近似的に階段状分布になっている。この平坦領域内に位置 Y をとり、それより内側の対イオンは凝縮しているとする。つまり、 Y は球状イオンに対する二相モデルの内相の半径に対応するのであるが、それが一義的に決まる²⁵⁾。

板状コロイドについては、紙面の余裕がないので、成書²⁶⁾を参考していただきたい。

近年、マニングは繰り込み電荷 Q^* を決定する一般的な方法を提案している²⁷⁾。 Q^* をパラメータとした自由エネルギー G を求め、それを Q^* に関して最小化することにより決定する方法である。しかし、最小化を効率良く実行するためには自由エネルギー $G(Q^*)$ が解析的関数として求まっていることが望ましい。自由エネルギーを静電項 $G^{el}(Q^*)$ と凝縮仕事 $G^{cond}(Q^*)$ の和と近似する場合、静電項を線形近似すると、 $G^{el}(Q^*)$ の解析表現が得られやすく、最小化の操作が容易になる利点がある。

4・2 球状ブラシ

電荷繰り込みの方法の具体例として、複雑な形状のコロイドイオンであるイオン性球状高分子ブラシ (SPB) の無添加塩溶液の場合を紹介する。固体基板に高分子を沢山固定したものを高分子ブラシと呼ぶ。同一ポリスチレンラテックス (半径 68 nm) に異なる鎖長の NaPSS の鎖 (全長が 86–165 nm) をもつ三種の SPB の場合、浸透圧係数は濃度に依存せず 0.02–0.06 の値が報告されている²⁸⁾。ビニル系高分子電解質の場合 (~ 0.2) と比較す

れば一桁小さく、きわめて強い対イオン凝縮といえる。他方、浸透圧係数の理論的評価には、ブラシ域と外層の対イオン濃度の見積りが必要である。Jusuifi らは、外層では電荷密度（対イオン濃度に等しい）は一定、ブラシ域では電荷密度は $1/r^2$ に依存すると仮定した。この粗いモデルに基づき自由エネルギーを求め、その最小化により外層の対イオン濃度を定める。それから浸透圧係数を計算すると 0.003–0.004 となった²⁹⁾。興味深いことに、大澤の二相モデルにおいてブラシ層を内相とすると、極めて簡単な計算によりほぼ同じ値が得られる。いずれにせよ、計算値は実測値より一桁ほど浸透圧係数を過小評価している。複雑な形態になるほど、自由エネルギーの解析的表現を得るためには、粗い近似が必要となり、電荷の繰り込み操作を精度良く行うことが容易でなくなる。

5 おわりに

「はじめに」において述べたように、「対イオン凝縮」の用語は棒状イオンに限定すべきという立場もあろう。逆に、特に定義しないで、コロイドイオン一般に対して使用する立場もあろう。後者の場合の「対イオン凝縮」は「対イオン結合」とほとんど同義になろう。本稿では、どちらとも異なるひとつの立場を提案してみたい。一般的な言葉としての「対イオン結合」と区別して、特に「対イオン凝縮」と呼ぶためには、実験結果に依存した操作的定義（operational definition）が必要であろう。それには本稿の内容に即して、無塩系溶液について、次の三種が考えられる。(1) 希薄濃度における浸透圧係数が1以下の有限値に留まること（第2章）、(2) 対イオンの化学量論的輸率が負であること（第3章）、(3) 電荷の繰り込みの処方箋が存在すること（第4章）。これらのいずれかが確認できれば、その現象を対イオン凝縮と呼ぶことを提案したい。これらの定義は異なる内容をもつので、互いに異なる判定を与える場合がある。例えば、 $(C_4H_9)_4N^+PAA$ については、対イオン凝縮は (1) の定義では起こっているが、(2) の定義では起こっていない可能性が高い。

本稿では荷電コロイドの対イオン凝縮について、線状高分子イオンを中心にその概念を概観した。対象は無塩系の孤立したコロイド粒子に、理論面では平均場近似の範囲の話に限定した。紙数の関係で、対イオン凝縮の実験例、シミュレーションの成果、コロイドイオン間相互作用における対イオン凝縮の効果など、重要かつ興味深い話題を省かざるを得なかったことをお詫びする。

謝 辞

本稿の執筆に際し、多くの助言を下された高木俊夫博

士（大阪大学名誉教授）にお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **13** (2008): 17, (2012) に polyelectrolytes の特集がある。
- 2) Dobrynin AV, Rubinstein M., *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 1049-1118 (2005).
- 3) Kern W, Z. *physik. Chem.* **A181**, 249-282 (1938).
- 4) Lifson S, Katchalsky A, *J. Polym., Sci.*, **13**, 43-55 (1954).
- 5) Oosawa F, *J. Polym., Sci.*, **23**, 421-430 (1957).
- 6) Oosawa F, "Polyelectrolytes", Marcel Dekker (1971).
- 7) Manning GS, *J. Chem. Phys.*, **51**, 924-933 (1969).
- 8) Manning GS, *J. Chem. Phys.*, **51**, 934-938: 3249-3252 (1969).
- 9) Lyons JW, Kotin L, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1670-1678 (1965).
- 10) Kakehashi R, Maeda H, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 3117-3121: 4441-4444 (1996).
- 11) Manning GS, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 909-922 (1996).
- 12) Huber K, Scheler U, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **17**, 64-73 (2012).
- 13) Ikegami A, *J. Polym., Sci.*, **A2**, 907-921 (1964).
- 14) Chu P, Marinsky JA, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4352-4359 (1967).
- 15) Blaul J, Wittemann M, Ballauff M, Rehahn M, *J. Phys. Chem.*, **B114**, 7077-7081 (2000).
- 16) Noda I, Nagasawa M, Ota M, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5075-5079 (1964).
- 17) Nagasawa M, Noda I, Takahashi T, Shimamoto N, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2286-2294 (1972).
- 18) Manning GS, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1506-1515 (1981).
- 19) Shendruk TN, Hickey OA, Slater GW, Harden JL, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **17**, 74-82 (2012).
- 20) Huizenga JR, Grieger PF, Wall FT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2636-2642 (1950).
- 21) Böhme U, Scheler U, *Macromol. Symp.*, **211** 87-92 (2004).
- 22) Fischer S, Naji A, Netz RR, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 176103 (2008).
- 23) Hoagland DA, Smisek DL, Chen DY, *Electrophoresis*, **17**, 1151-1160 (1996).
- 24) Popov A, Hoagland DA, *J. Polym., Sci. B*, **42**, 3616-3627 (2004).
- 25) Belloni L, *Colloids Surfaces A*, **140**, 227-243 (1998).
- 26) Evans DF, Wennerström H, "The Colloidal Domain", Chapter 5, VCH (1994).
- 27) Manning GS, *Macromolecules*, **40**, 8071-8081 (2007): *J. Phys. Chem.*, **B111**, 8554-8559 (2007).
- 28) Das B, Guo X, Ballauff M, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **121**, 34-38 (2002).
- 29) Jusuifi A, Likos CN, Ballauff M, *Colloid Polym. Sci.*, **282**, 910-917 (2004).