

高分子電解質溶液の散逸構造と対イオン凝縮

(九州大・理) ○前田 悠・中村健一・山根久幸・佐々木 茂男
(大阪市工研) 懸橋 理枝

二種類の高分子 (A, B) を含む水溶液の上に A を含まない水溶液を重ねると、通常、A が下方から上方へ拡散する。しかし、ある条件下では、下層溶液は上方へ、上層溶液は下方へと、サブミリメートルの太さの微細な流れ (フィンガーと呼ばれる) が発生して、A (勾配高分子) の速い移動が起こる。上下両溶液に同濃度で含まれる B を媒質高分子と呼び、勾配・媒質系を A/B のように表記する。この現象は生命現象との関連で注目された発見である。¹⁾ ポリビニルピロリドン (PVP) /デキストラン系において、我々は添加無機塩類の効果について以前報告した。²⁾ 今回、ポリアクリル酸 (PAA) /デキストラン系の散逸構造について報告する (一部既発表)。他の高分子イオンの系についての結果も合わせて報告する。この現象は動電現象ではないが、関連する現象として紹介したい。

[実験] 試料の数平均分子量: デキストラン ($M_n=3.5$ 万)、PAA ($M_n=4.5$ 万)。PAA は 9-chloromethylanthracene でラベルした。Sundelöf セルを用い、上層の PAA 濃度の測定から、上下両層接触後の時間 t における PAA の移動量 $Q(t)$ を求めた。

[結果]

1. **PAA の電荷量の効果。** 下層の PAA の初期濃度を C_0 、セルの断面積を A とするとき、PAA の移動速度 V は $V=Q(t)/(tC_0A)$ である。Fig. 1 に示すように、 V はイオン化度 α とともに増加するが、 $\alpha>0.4\sim0.5$ では一定値となる。マニングの電荷パラメータ ξ は $\xi=2.85\alpha$ と与えられ、 $\xi>1$ は $\alpha>0.36$ に対応する。Fig. 1 の結果は対イオン凝縮の効果と考えられる。

2. **添加塩の効果。** NaCl の添加により、移動速度は遅くなり、0.5 M では散逸構造は消失して、通常の拡散となった。

3. **PVP/NaPAA 系。** PVP の移動は拡散の場合より速く、NaCl 濃度の増加とともに、その移動速度は減少した。

[考察] 散逸構造流の発生には密度反転が必要であり、それには、二つの高分子 1 (デキストラン) と 2 (PAA) の間の交叉拡散係数 D_{12} が大きいことが重要となる。PAA 鎖の拡がりが多いほど D_{12} が大きいと期待され、イオン化度と塩濃度の両効果は鎖の広がりへの効果として理解できる。PAA の鎖の拡がり $\alpha>0.6$ ($\xi>1.7$) でほぼ一定という予想は、粘度³⁾ や電気泳動移動度⁴⁾ の挙動とも一致する。また、対イオンの拡散の効果が大きい時には PAA の拡散も速くなり、密度反転が起こり易い。

[参考文献]

- 1) B. N. Preston, T. C. Laurent, W. D. Comper, G. J. Checkley, *Nature*, **287** (1980) 499.
- 2) H. Maeda, et al., *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 13426; *J. Mol. Liq.*, **65/66**, (1995) 341.
- 3) I. Noda, T. Tsuge, M. Nagasawa, *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 710.
- 4) D. A. Hoagland, D. L. Smisek, D. Y. Chen, *Electrophoresis*, **17** (1996) 1151.

Dissipative structures of polyelectrolyte solutions and the counterion condensation

H. MAEDA, K. NAKAMURA, H. YAMANE, S. SASAKI, R. KAKEHASHI

(Kyushu Univ., maeda@chem.kyushu-univ.jp)

A rapid transport of polyacrylates through aqueous dextran solutions was reported. The transported amount linearly increased with time t instead of $t^{1/2}$. The rapid transport is associated with the formation of finger-like flows, a kind of dissipative structure. The transport rate V increased with the linear charge density of polyacrylic acid but became constant independent of the charge density if the latter exceeds a critical value. The counterion condensation was strongly suggested from this peculiar dependence on the charge density. V decreased with increasing NaCl concentration. At 0.5 M NaCl, the transport was no longer rapid but took place as a diffusion process. As another matrix-gradient system, transport of polyvinylpyrrolidone (PVP) through aqueous sodium polyacrylate solutions was also examined and rapid transport of PVP was found.

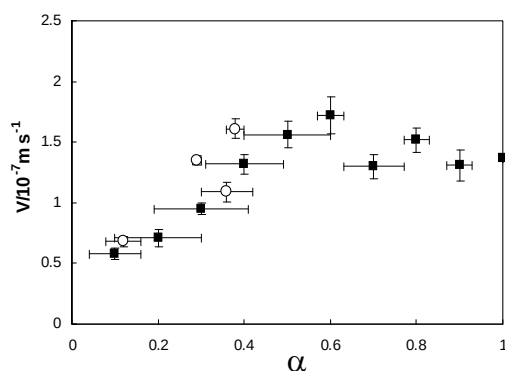


Fig. 1. Dependence of the transport rate V on the degree of ionization α . Filled (open) symbols refer to solutions prepared by adjusting pH (the degree of neutralization).