高分子電解質の水溶液物性

高分子電解質の水溶液基礎物性は非電解質高分子に比べてはるかに複雑で未解決な問題を多く含んでいる。高分子電解質の希薄溶液物性の中でも中心的課題である、対イオン凝縮、静電的持続長と排除体積効果、無塩系での還元粘度の異常性について、近年の進歩と筆者らの理解を解説しながら展望した。

川口 正 剛

1. はじめに

高分子電解質はその鎖上に多数の解離基を有する高分子の総称で、高分子と電解質の両方の性質を併せ持つが両者の相乗効果によって中性高分子や低分子電解質の溶液では見られない特異な溶液の性質を示す。おおむね高分子電解質は水溶性で水中では高分子イオンとその周囲のイオン雰囲気形成する対イオンとに解離する。高分子イオンは解離基が多数密集しているため、その解離によって強い静電場を生じ、この静電気力により周辺に対イオンが凝集する結果、対イオン活量の顕著な低下を引き起こす。また、高分子イオン一本鎖の形態はおもに静電的な相互作用によって支配されるので、塩濃度の減少に伴い顕著に膨張する。

高分子電解質の溶液物性に関する研究は他の非電解質高分子と同程度に古く、1950～1960年代にはすでに日本を含む数グループによって先駆的な業績が生み出された^{1), 2)}。その後、日本³⁾および欧米の研究者らによる理論構築および実験的検証に関して膨大かつ精力的な基礎研究が積み重ねられ、現在の理解に至っている。しかしながら、高分子電解質の希薄溶液論は非電解質高分子のそれと比べて実験的にも理論的にもはるかに難しく、標準理論はいまだに確立されていないのも実状であろう^{4)～6)}。

本稿では、高分子電解質の希薄溶液物性の中でもとくに中心的な課題である、“対イオン凝縮”、孤立高分子鎖の形態に関する“静電的持続長と排除体積効果”、高分子電解質

の性質がもっとも顕著に現れる“無塩系における還元粘度の異常性”について、近年の進歩と筆者らの理解を解説しながら展望する。

2. 対イオン凝縮

高分子電解質研究の初期の段階から、対イオンの相当量が高分子イオンに束縛された状態にあり、対イオン活量や浸透圧が著しく低下することなどが認められた。とくに棒状分子では解離基間距離が7 Å以下になると、活量係数は0.2～0.4程度まで減少し、残りの対イオンは高分子鎖近傍に強く束縛されていること、これは高分子濃度によりよらないこと—“対イオン凝縮”—が実験的に確かめられた^{7)～14)}。この現象は棒状分子1個あたりに割り振った円筒形の自由空間を想定し、Poisson-Boltzmann (P-B) 方程式の解を用いてなされた¹⁵⁾。すなわち、高分子鎖は局所的に見ればその静電反発力により棒状と見なされることから、棒として解離基をその中心軸上へ射影したとき(図1)、平均解離基間隔を b 、高分子の解離基および対イオンの価数を1とすると、電荷密度パラメーター

$$\xi = e^2 / 4\pi D k T b \quad (1)$$

が1以上のときに対イオン凝縮を起こすことが導かれた。ここで、 e は電気素量、 D は誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。またこの関係はより単純な高分子相と溶媒相との間のイオン分布を2相モデルとして取扱って得られた(大沢-Manning)理論^{2), 16)}によると、 $\xi < 1$ の場合、対イオンは自由空間内で高分子イオンと緩やかな相互作用すると仮定すると対イオン活量係数(γ)= $\xi^{-1}e^{-0.5}$ となる。一方 $\xi > 1$ の場合、 $1-1/\xi$ の割合の対イオンは高分子鎖近傍に強く束縛され、残りは高分子イオンと緩やかな相互作用を考えると、 $\gamma = e^{-0.5\xi}$ で表される。この理論はイオン吸着の単純な描像を与え、その後多くの実験結果と

KAWAGUCHI, Seigou 山形大学工学部 (992-8510 米沢市城南4-3-16)・助教授、博士(工学)。1987年豊橋技術科学大学大学院工学研究科物質工学課程修了。専門は高分子溶液物性、高分子合成。

Aqueous Solution Properties of Polyelectrolytes

図1 高分子電解質鎖のひとつのモデル

対比されることになったが、おおむね実験結果を半定量的に説明できた点で功績は大きい。近年、カチオン性のアイオネン高分子電解質と添加塩との相加性の問題に関して、相加性からの大きなずれも報告されており、塩添加による高分子鎖の柔軟性の増加と関連して論じられている¹⁷⁾。

高分子弱酸などの pH 滴定は一般に次式で定義される見かけの解離定数 pK_a で記述される。

$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_0 + 0.4343 \frac{\partial G_{el}/\partial \alpha}{RT} \quad (2)$$

ここで、 α は解離度、 pK_0 は固有の解離定数、 G_{el} は静電的なギブス自由エネルギーでプロトン 1 mol が高分子イオンからの静電引力に逆らって解離するときの静電の仕事に関係する。それは、高分子鎖を表面に電荷を一樣にならした無限帯電棒と仮定し、P-B 方程式からの静電ポテンシャル ψ を用いて $\partial G_{el}/\partial \alpha = N_A e \psi$ で関係づけられた。ポリアクリル酸¹⁸⁾ などさまざまな高分子弱酸の電位差滴定は上述のモデルで比較的良好に記述できたが、一方では不一致も数多く報告された。離散電荷モデルに基づいた Ising モデルによる解析例もある¹⁹⁾。また最近では、モンテカルロシミュレーション法を利用して、円筒セル内のイオン分布を求めて P-B 方程式などと比較するとともに、浸透圧やイオン活量などの熱力学量を算出して実験結果と比較することも試みられている²⁰⁾。

3. 静電的持続長と排除体積効果

高分子電解質鎖の 2 乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ は塩濃度に非常に敏感で、良溶媒中の非電解質高分子のそれに比べてはるかに拡がる。高分子電解質の電荷間に働く力はおもに静電力であるため、高分子電解質鎖は分子量のみならず、電荷密度、塩濃度の変化とともに劇的に変化する²¹⁾ (図 2)。一般に柔軟な非電解質高分子鎖の拡がり、高分子鎖に沿って比較的近くの置換基間に働く近距離相互作用と遠距離相互作用 (排除体積効果) によって決定される。

最近の研究によると非電解質高分子に対するみみず鎖およびらせんみみず鎖に基づいた準 2 定数理論 (QTP) は高分子鎖の剛さによらず、 $\langle S^2 \rangle$ や $[\eta]$ に及ぼす排除体積効果をほぼ定量的に記述できる。したがって、高分子電解質鎖の形態についても非電解質高分子と同様に持続長と排除体積の寄与を分離して取扱うことが肝要である²²⁾。

Kratky-Porod みみず鎖モデル²³⁾では、非摂動状態における $\langle S^2 \rangle$ は、分子鎖長 (contour length) L と持続長 (per-

図2 塩濃度の変化に伴う高分子電解質鎖の拡がりに関する模式図

sistence length) q を用いて

$$\langle S^2 \rangle_0 = \frac{qL}{3} - q^2 + \frac{2q^2}{L} - \frac{2q^4}{L^2} [1 - \exp(-L/q)] \quad (3)$$

で表される。良溶媒中、山川-Stockmayer-島田 (YSS) 理論²⁴⁾による準 2 定数理論によると、分子内排除体積効果による鎖が大きくなる度合い $\alpha_s^2 = (\langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_0)$ は次式で与えられる修正排除体積パラメーター $\bar{z}$ のみの関数となる。

$$\bar{z} = (3/4)K(\lambda L)(3/2\pi)^{3/2}(\lambda B)(\lambda L)^{1/2} \quad (4)$$

ここで $\lambda^{-1} = 2q$, B は排除体積強度、2 体クラスター積分 β とビーズ間距離 a と $B = \beta/a^2$ の関係がある。また、 $K(\lambda L)$ は以下の式で与えられる。

$$K(\lambda L) = 4/3 - 2.711(\lambda L)^{-1/2} + 7/6(\lambda L)^{-1} \quad \text{for } \lambda L > 6 \quad (5)$$

$$K(\lambda L) = (\lambda L)^{-1/2} \exp(-6.611(\lambda L)^{-1} + 0.9198 + 0.03516\lambda L) \quad \text{for } \lambda L \leq 6 \quad (6)$$

α_s^2 や極限粘度に対する $\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_0$ については、次式で与えられる Domb-Barret 関数²⁵⁾を用い実験値と理論値とを比較することによって持続長 q と排除体積強度 B を分離して評価することができる。

$$\alpha_s^2 = \left[1 + 10\bar{z} + \left(\frac{70\pi}{9} + \frac{10}{3} \right) \bar{z}^2 + 8\pi^{3/2}\bar{z}^3 \right]^{2/15} \times [0.933 + 0.067 \exp(-0.85\bar{z} - 1.39\bar{z}^2)] \quad (7)$$

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_0 = (1 + 3.8\bar{z} + 1.9\bar{z}^2)^{0.3} \quad (8)$$

高分子電解質の場合、 q は一般に次式で与えられる。

$$q = q_0 + q_{el} \quad (9)$$

ここで、 q_0 は高分子鎖固有の持続長、 q_{el} は静電的持続長で Odijk-Skolnick-Fixman (OSF) 理論²⁶⁾では次式で与えられる。

$$q_{el} = \frac{1}{4\kappa^2 Q_B} \lambda_{eff}^2 \quad (10)$$

ここで、 κ^{-1} は Debye-Hückel の遮蔽長で 1-1 塩系では $\kappa^2 = 8\pi Q_B N_A C_s / 1000$, Q_B は Bjerrum 長で、 $Q_B = e^2 / 4\pi D k T = 0.714$ nm, λ_{eff} は有効電荷密度で $\lambda_{eff} = Q_B / b$ である。一方、全排除体積強度 B は、ハードコア斥力項 B_c と引力項 B_a および静電項 B_{el} の和として次式で与えられる²⁷⁾。

$$B = B_c + B_a + B_{el} \quad (11)$$

Fixman-Skolnik (FS) 理論²⁸⁾によると、 B_{el} はビーズ直径 d_c と $y = 2\pi b^{-2} Q_B \kappa^{-1} \exp(-\kappa d_c)$ を用いて

$$B_{el} = (2/\kappa)(\pi/4)(\ln y + 0.7704) \quad (12)$$

で与えられる。

図3 ヒアルロン酸ナトリウムの持続長 q (○) と排除体積強度 B (●) の塩濃度依存性²⁸⁾
実線は $q_0=4$ nm, $B_0=1.6$ nm, $b=1$ nm, $d_c=1.0$ nm
を用いて計算した理論曲線

比較的柔軟な高分子鎖 ($q_0=4$ nm) であるヒアルロン酸ナトリウムに対して $0.005\text{ M} < C_s < 2.5\text{ M}$ NaCl 濃度で決定した q と B の実験値²⁸⁾ と (9)~(12) 式から計算される理論曲線の比較を図3に示した。塩濃度の減少に伴い持続長および排除体積強度の両方が増加しているが、後者は前者より顕著に増加している。一見、OSF理論およびFS理論は実験データを半定量的に記述しているように見えるが、さらに柔軟な高分子鎖からなるビニル高分子電解質であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム鎖 ($q_0=0.69$ nm) については理論との一致は必ずしも十分ではない²⁹⁾。高分子電解質鎖の1次構造の違いによる個性も考慮する必要がある。今後、塩濃度がさらに低い領域での実験と柔軟な高分子電解質鎖まで記述できる理論の構築が望まれる。

4. 無塩系における粘度

無塩系における高分子電解質水溶液の挙動はさらに複雑である。無塩系高分子イオン水溶液ではきわめて遠距離間の規則性の存在が示唆されている^{30), 31)}。また、無塩系高分子電解質水溶液を希釈すると還元粘度が急激に増大することが古くから知られている。その解釈として従来、希釈に伴い静電反発で高分子鎖が伸びるためであると信じられてきた。しかし最近、西田ら³²⁾は還元粘度の濃度変化の詳細な検討を行い、分子内、分子間の相互作用を分離することを試み、粘度の極大値に関しては高分子イオン間の相互作用によるものであること、中山ら³³⁾は無塩系において高分子鎖は決して伸びきり鎖とはならないことなどを報告した。

以上、高分子電解質希薄水溶液の基礎物性に関して現在の理解について記した。高分子電解質は従来のスケール防止剤または凝集剤への工業的利用に加えて、近年では燃料電池のイオン交換膜や高分子イオンコンプレックスとして各種先端材料に利用されている。また、高分子合成の進歩に伴って各種の両親媒性高分子電解質の合成や自己組織化構造に関する研究も多数報告されている^{34), 35)}。高分子電解質水溶液の基礎物性の本質を知ることは、生体高分子や高分子ゲルの機能発現との関連も含めて今後ますます重要になってくるものと考えられる。

文 献

- 1) S. A. Rice, M. Nagasawa: "Polyelectrolyte Solutions," Academic Press, 1962
- 2) F. Oosawa: "Polyelectrolytes," Marcel Dekker, 1971
- 3) M. Nagasawa Ed.: "Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems," Elsevier, p. 49, 1988
- 4) (a) 西尾 卓, 南方 陽: 高分子, 51, 492 (2002);
(b) 古沢 浩: 高分子, 53, 273 (2004)
- 5) J.-L. Barrat, J.-F. Joanny: *Adv. Chem. Phys.*, 94, 1 (1997)
- 6) K. S. Schmitz, Ed.: "Macro-ion Characterization from Dilute Solutions to Complex Fluids," ACS Sym. Ser. 548, 1993
- 7) M. Nagasawa, I. Kagawa: *J. Polym. Sci.*, 25, 61 (1957)
- 8) J. R. Huizenga, P. F. Grieger, F. T. Wall: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4228 (1950)
- 9) (a) M. Nagasawa, A. Takahashi, H. Izumi, I. Kagawa: *J. Polym. Sci.*, 38, 213 (1959);
(b) Z. Alexandrowicz: *J. Polym. Sci.*, 60, 91 (1959)
- 10) H. Eisenberg: *J. Polym. Sci.*, 30, 47 (1958)
- 11) P. Ander, M. Kardan: *Macromolecules*, 17, 2431 (1984)
- 12) J. J. V. D. Klink, L. H. Zuiderweg, J. C. Leyte: *J. Chem. Phys.*, 60, 2391 (1974)
- 13) S. Koda, H. Nomura, M. Nagasawa: *Biophys. Chem.*, 23, 147 (1985)
- 14) A. Minakata, N. Imai: *Biopolymers*, 11, 329 (1972)
- 15) S. Lifson, A. Katchalsky: *J. Polym. Sci.*, 13, 43 (1954)
- 16) (a) G. S. Manning: *J. Chem. Phys.* 51, 924, 934 (1969);
(b) G. S. Manning: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 23, 117 (1972)
- 17) J. Nagaya, A. Minakata, A. Tanioka: *Langmuir*, 15, 4129 (1999)
- 18) M. Nagasawa, T. Murase, K. Kondo: *J. Phys. Chem.*, 69, 4005 (1965)
- 19) S. Sasaki, A. Minakata: *Biophys. Chem.*, 11, 199 (1980)
- 20) T. Nishio: *Biophys. Chem.*, 71, 173 (1998)
- 21) I. Noda, T. Tsuge, M. Nagasawa: *J. Phys. Chem.*, 74, 710 (1970)
- 22) R. M. Davis: *Macromolecules*, 24, 1149 (1991)
- 23) O. Kratky, G. Porod: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 68, 1106 (1949)
- 24) (a) H. Yamakawa, W. H. Stockmayer: *J. Chem. Phys.*, 57, 2843 (1972);
(b) H. Yamakawa, J. Shimada: *J. Chem. Phys.*, 85, 2607 (1985)
- 25) C. Domb, A. Barrett: *Polymer*, 17, 179 (1976)
- 26) (a) T. Odijk: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 15, 477 (1977);
(b) J. Skolnick, M. Fixman: *Macromolecules*, 10, 944 (1977)
- 27) M. Fixman, J. Skolnick: *Macromolecules*, 11, 863 (1978)
- 28) (a) K. Hayashi, K. Tsutsumi, T. Norisuye, A. Teramoto: *Polym. J.*, 28, 922 (1996);
(b) K. Tsutsumi, T. Norisuye: *Polym. J.*, 30, 345 (1998)
- 29) (a) E. Hirose, Y. Iwamoto, T. Norisuye: *Macromolecules*, 32, 8629 (1999);
(b) Y. Iwamoto, E. Hirose, T. Norisuye: *Polym. J.*, 32, 428 (2000)
- 30) N. Ise: *Angew. Chem.*, 25, 323 (1986)
- 31) T. Okubo: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 82, 3175 (1986)
- 32) K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya: *Polymer*, 42, 8657 (2001)
- 33) J. Yamanaka, H. Matsuoka, H. Kitano, N. Ise: *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 587 (1990)
- 34) T. Noda, A. Hashidzume, Y. Morishima: *Langmuir*, 16, 5324 (2000)
- 35) たとえば B. S. Sumerlin, A. B. Lowe, D. B. Thomas, C. L. McCormick: *Macromolecules*, 36, 5982 (2003)