

高分子電解質溶液の重合度-濃度図

京大化研 梶 慶 輔

1. 緒言 高分子電解質溶液の構造は、高分子の濃度、高分子の長さ（重合度）、分子鎖上の電荷密度および添加塩等により大きく変化するため非常に複雑である。したがって、その構造の全貌を把握するためには相図を描いてみるのが有用である。¹⁾ 本研究では、種々の因子のうち高分子濃度と重合度に関する相図を作成し、その検証を試みた。高分子電解質溶液に関しては「相転移における秩序形成過程の動力学」の研究会のテーマとしては時期尚早であるが、その基盤となる相図が不可欠であるので紹介する。

2. 高分子電解質溶液の特徴 図1は屈曲性高分子電解質の希薄水溶液中におけるポリイオン (poly ions) および対イオン (counterions) の状態を模式的に示したものである。高分子電解質は溶液中では解離し、ポリイオンと低分子の対イオンに分れる。解離した対イオンは、一般に固着状態をとる。²⁾ すなわち、ポリイオン上の荷電基と対イオン対を形成するもの (ion pairs), ポリイオン上に凝集するもの (condensed ions), 凝集はしていないがポリイオン全体の電荷によって拘束を受けており自由に動けないもの (bound ions) および溶液中を自由に拡散できるもの (free ions) である。強電解質の場合、イオン対は実際上無視できる位い僅かであるが、凝集イオンの割合はポリイオン上の電荷密度に依存する。また、凝集イオンはポリイオン骨格

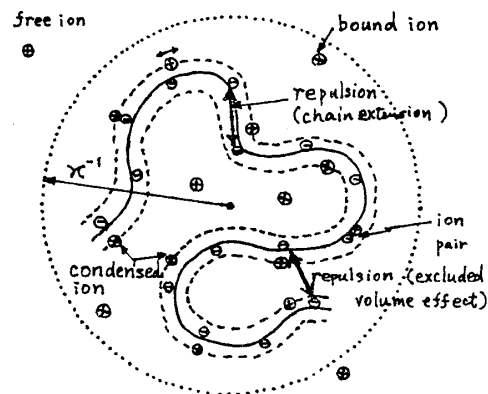


図1 高分子電解質溶液の特徴

に沿って移動しているので静的にはポリイオン骨格上に平均的に分布してゐると考えてよい。ポリイオン上の電荷は凝集イオンによって部分的に中和されるが、残りの未中和電荷は二つの働きをする。一つは隣接および近傍電荷間の反発のためポリイオンを伸長させる効果であり、もう一つはポリイオン内の遠距離電荷間の反発によってポリイオン全体の回転を増大させる効果（排除体積効果）である。bound ions はポリイオンの中心から半径が κ^{-1} (Debye screening parameter) の球の範囲にあり、ポリイオン内の反発力を遮断する働きをする。すなわち、bound ions の電荷密度の高さ（濃度の高さ）ポリイオンの伸長度および排除体積効果は減少する。 κ^{-1} の距離の外にある対イオンはポリイオンに拘束されず自由に動けるので熱力学的に重要である。さらに、ポリイオン中心間にも反発力が働く。つぎに、ポリイオン同志が互いに重なり合う準希薄溶液について考える。この場合には自由イオンの領域がなくなり、ポリイオンの中心間の反発も消失する。準希薄溶液では bound ions の濃度が希薄溶液に較べてはるかに高くなる上に、ポリイオン同志のかうみあい (entanglement) によっても分子内の反発が遮断される結果、ポリイオンの伸長度および排除体積効果が減り、ポリイオンの屈曲性が増大する。

3. Porod の持続長 (Porod's Persistence Length)

前述の如く溶液中のポリイオンの分子鎖形態は主としてポリイオン上の近接電荷間の反発と遠距離電荷間の反発によって決まる。前者は分子鎖の剛直性に関係しており、これを定量的に表わすために Porod は「持続長」の概念を導入した。³⁾ 1) 1) ま、結合長 a , 結合角 γ の n 個のボンドが自由回転できる高分子鎖を考えると、最初のボンド 1 方向 (x 方向) への平均の投影長 $\bar{x}$ は図 2 のように定義される。すなわち、

$$\bar{x} = a \sum_{k=1}^n (\cos \gamma)^{k-1} = a \frac{1 - \cos^n \gamma}{1 - \cos \gamma} \quad (1)$$

持続長の定義はボンド数 n が無限大の場合の $\bar{x}$ であり、これは

$$L = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \frac{a}{1 - \cos \gamma} \quad (2)$$

持続長 L を用いて $\bar{x}$ を書直すと

$$\bar{x} = L [1 - (1 - a/L)^{a/L}] \quad (3)$$

ここで、 $\ell = na$ は分子鎖の contour length である。

Wormlike chain (ミズ金鎖) [鎖長 ℓ が一定で $a \rightarrow 0$ の仮想的な高分子鎖] の場合、⁴⁾ その平均の投影長 $\bar{x}$ は

$$\bar{x}_0 = \lim_{a \rightarrow 0} \bar{x} = L [1 - \exp(-\ell/L)] \quad (4)$$

Mean-square end-to-end distance $\langle R^2 \rangle$ は、

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^\ell 2\bar{x} d\ell = 2L^2 [\ell/L - 1 + \exp(-\ell/L)] \quad (5)$$

Mean-square radius of gyration $\langle S^2 \rangle$ は、

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle &= \ell^{-2} \int_0^\ell (\ell - y) \langle R^2 \rangle dy \\ &= L^2 \left\{ \alpha/3 - 1 + 2/\alpha - (2/\alpha^2) [1 - \exp(-\alpha)] \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

ただし、 $\alpha \equiv \ell/L$ であり、Gauss 鎖 ($\alpha \gg 1$) のときは

$\langle S^2 \rangle = L\ell/3$ で、rod-like 鎖 ($\alpha \ll 1$) のときは $\langle S^2 \rangle = \ell^2/12$ となる。分子量分布があるとき $U = M_w/M_n - 1$ と

おくと mean-square radius of gyration の Z 平均 (散乱平均) は

$$\langle S^2 \rangle_Z = \frac{1+2U}{1+U} L^2 \left\{ \frac{\alpha}{3} - \frac{1+U}{1+2U} \left(1 - \frac{2}{\alpha}\right) - \frac{(1+U)^2}{1+2U} \frac{2}{\alpha^2} [1 - (1 + \frac{U}{1+U} \alpha)^{-1/2}] \right\} \quad (7)$$

4. 溶液中のポリイオンの持続長

高分子電解質の水溶液中のポリイオンの構造に対する理論は、de Gennes⁶⁾ によって提出され、その後 Odijk,⁷⁾ Le Bret,⁸⁾ Fixmann⁹⁾ によって発展せられた。前述したようにポリイオンの持続長は溶液濃度によって大きく変化するが、Odijk はポリイオンの全持続長 L_t を intrinsic part L_p と electrostatic part L_e に分け、 L_e を濃度 C の関数として表わすことに成功した。すなわち、ポリイオン上の電荷間の距離 h が Debye screening length κ^{-1}

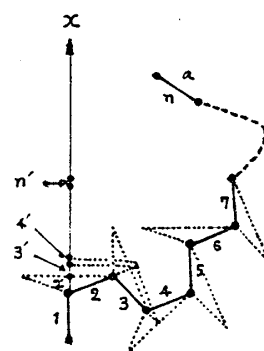


図2 Porod の持続長の定義を表わす図

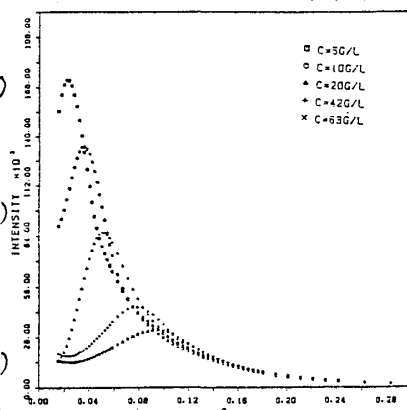


図3 ポリスチレンスルホン酸ソーダ(重含量1.00)水溶液の種々の濃度における小角X線散乱曲線。スリット補正後。

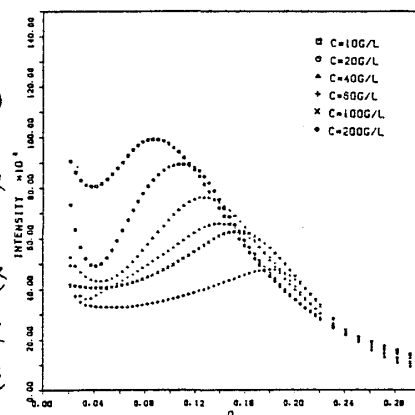


図4 ポリスチレンスルホン酸ソーダ(重含量0.9)水溶液の種々の濃度における小角X線散乱曲線。スリット補正後。

に較べて十分小さいとき，ポリイオン上の電荷間ポテンシャルとして Debye-Hückel 型を仮定すると持続長は次式で与えられる。

$$L_e = L_t - L_p = 1/16\pi Q h c \quad (h \leq Q) \quad (8)$$

ただし， $Q = e^2/\epsilon kT$ (Bjerrum length)， e 素電荷， ϵ 誘電率であり，室温の水溶液では $Q = 7 \text{ \AA}$ である。濃度が低いときには $L_e \gg L_p$ であるから $L_e \approx L_t$ とおけるが，濃度が高いときには L_p は無視できなくなる。 L_e Bret は，ポリイオンが明確な表面をもつと仮定し，その表面の静電ポテンシャルの平均値を積分することによって L_e を計算した。

しかし，この値は解析的な形で表わせない。

5. 小角X線散乱実験

次項で説明する相図を検証するために，図7の重合度-濃度図中の四角で囲んだ領域に渡って種々の重合度と濃度について小角X線散乱測定を行った。試料は Pressure Chemicals 社の単分散分子量のもの ($M_w/M_n = 1.10$) を透析精製して用いた。重合度は，約 9, 22, 39, 87, 485, 1068, 5825 濃度は，5~300 g/l の範囲で変化させた。実測した小角X線散乱曲線の一部を図3, 4に示す。図から同じ濃度では重合度の大きいものほど鋭い極大を示すこと，濃度の薄いほどピークは鋭くその位置は低角度側に移ることを

わかる。これらの極大位置は準希薄溶液であればポリイオンセグメント間（分子間）の相関により，希薄溶液であればポリイオンの重心間の相関により支配されると考えられる。

したがって，極大位置 q_m を小山の理論⁽¹⁰⁾に従ってモノマー濃度 n ，ポリイオン濃度 n/N についてそれぞれ図5, 6にプロットした。図5からわかるように重合度の高い場合には，準希薄溶液に対する小山の理論式(9)に非常によく一致する。

$$q_m = 7.24 n^{1/2} \quad (\text{\AA}^{-1}) \quad (9)$$

ここで， $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ である。重合度の低い場合には $q_m \propto n^{1/3}$ の関係が成立している。次に，後者の比例係数が妥当であるか（理論と一致するか）どうか調べるためにポリイオン濃度に対してプロットし直したものが図6である。小山の理論によると希薄溶液では

$$q_m = 6.15 (n/N)^{1/3} \quad (\text{\AA}^{-1}) \quad (10)$$

となる。重合度が低い場合には大部分の実測点は(10)式に従うことがわかる。しかし，重合度が極端に小さい場合であった濃度が高い場合にはこの関係式からはずれ，重心のみの相関を考えたときの式(11)に近づいていく。

$$q_m = 3.97 (n/N)^{1/3} \quad (\text{\AA}^{-1}) \quad (11)$$

図5, 6の q_m が $C^{1/3} \rightleftharpoons C^{1/2}$ に移る点から希薄-準希薄の cross-over 点が求められる。

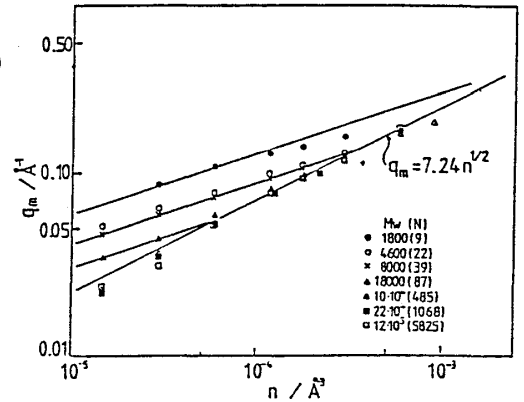


図5 小角X線散乱のピーク位置 q_m とモノマー濃度 n との関係

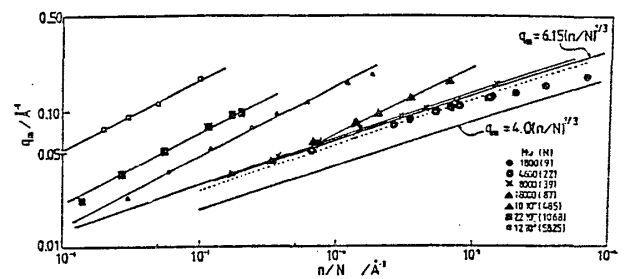


図6 小角X線散乱のピーク位置 q_m とポリイオン濃度 n/N との関係

6. 重合度-濃度図

図7は添加塩がない場合の高分子電解質水溶液の重合度と濃度に関する相図である。破線AFはOdijkの L_e を用いて $L_e=l$ となる臨界濃度 C_{od}^* を示したものである。すなわち、 $l=hN$ とおくと(8)式より

$$C_{od}^*(L_e \sim l) = \frac{1}{16\pi Q h^2 N} \quad (12)$$

曲線A'FはLe Bretの理論による L_e を用いたときの $L_t = L_p + L_e = l$ となる臨界濃度 $C_{LB}^*(L_t \sim l)$ である。ここでは文献¹¹⁾に従って $L_p = 12 \text{ \AA}$ とした。BEはポリイオンが伸び切ったと仮定したときのポリイオン鎖が互いに接触しはじめ

る臨界濃度 C_0^* であり、

$$C_0^* = \frac{N}{(4\pi/3)(l/2)^3} = \frac{6}{\pi h^3 N^2} \quad (13)$$

で与えられる。 C_{LB}^* からわかるように、 C_0^* の曲線上ではポリイオンはほぼ伸びておりrod近似が成立つ。 C_0^* は希薄-濃希薄のcross-over lineであるが、これを散乱法によって検出する場合に、 C_0^* そのものではなく、ポリイオンの回転半径接触濃度 C_R^* が検出される。すなわち、同じ濃度では C_R^* は C_0^* より高い重合度側にずれる。 C_0^* に対応する C_R^* は(6)式より、rod近似($\alpha \rightarrow 0$ に対応)を仮定すると

$$C_R^* = \frac{N}{(4\pi/3) \langle S^2 \rangle^{\frac{3}{2}}} = \frac{18\sqrt{3}}{\pi h^3 N^2} \quad (14)$$

となる。分子量分布($U=0.1$)を考慮すると C_R^* は(14)式の約0.6倍になり、図7のB'E'となる。小角X線散乱実験から求めた希薄-濃希薄のcross-over点はG、Hであり、 C_R^* の直線の妥当性を示している。その他、図中には実験的な検証は行なわれていないが、予想される種々の領域が示してある。低濃度領域で C_0^* より上で $C_{LB}^*(L_t \sim l)$ より下では伸長ポリイオンが格子構造をとることが予想されている。また、 C_m^* は格子構造が完全に溶解する濃度であり

$$C_m^* \cong \frac{0.04}{4\pi Q^2 h} \cong 4.3 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \quad (15)$$

で与えられる。 $C^*(\xi \sim L_e)$ は相関長 ξ と L_e がほぼ等しいときの濃度で $5.37 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ である。 $C_{LB}^*(L_t \sim l)$ と C_m^* の間は転移領域と呼ばれる。

文献 1) Kaji K, Joint Symposium of Polymer Society, Kyoto, 1984. 2) Oosawa F, "Polyelectrolytes", Marcel Dekker, N.Y., 1971. 3) Kratky O, Porod G, Rec Trav Chem 68, 1106 (1949). 4) Yamakawa H, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row, N.Y., 1971. 5) Oberthur R, Makromol. Chem., 179, 2693 (1978). 6) de Gennes PG, et al, J. Phys. (Paris), 37, 1461 (1976). 7) Odijk T, Macromolecules, 12, 688 (1979). 8) Le Bret M, J. Chem. Phys. 76, 6243 (1982). 9) Fixman M, J. Chem. Phys. 76, 6346 (1982). 10) Koyama R, Macromolecules 19, 178 (1986). 11) Nierlich M, et, Colloid & Polym. Sci. 263, 955 (1985).

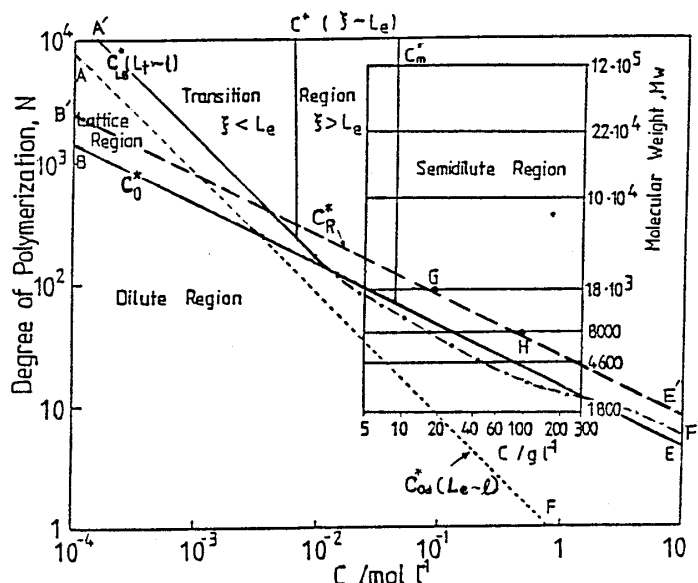


図7 ビニル型の高分子電解質水溶液の相図(重合度-濃度図)。図中の枠内は小角X線散乱実験を行なった範囲。記号の説明は本文参照のこと。