

高分子電解質ブラシの平衡構造

山形大学 工学部 谷口 貴志, 小山清人 UCSB G. H. Fredrickson

1 はじめに

高分子電解質はイオンが解離可能な多数のサブユニットを有する高分子であり、このような系の例には、タンパク質、核酸、ある種の合成高分子などがある。これらの系は生化学や生物学の基礎研究を行う上で重要な系であり、高分子科学発展の初期から研究されて来た。しかし、中性の高分子系に比べ(排除体積効果のような)短距離の相互作用と(静電相互作用のような)長距離の相互作用が混在するため、現在でもこのような系の振舞いに関する理論的な理解は中性の高分子に比べかなり乏しい。高分子電解質の統計的性質をあつかう理論的枠組は大きく2つに分類される。1つは中性高分子で成功を収めたスケーリング理論を電解質系に応用したものである。もう1つのアプローチは高分子の統計的性質を調べる手法である自己無撞着場理論に基づくものである。本研究では、この自己無撞着場理論を高分子電解質に用い、溶媒と電解質高分子の界面に注目し、その平衡構造の詳細について報告する。

2 自己無撞着場法を用いた高分子電解質の界面構造の計算

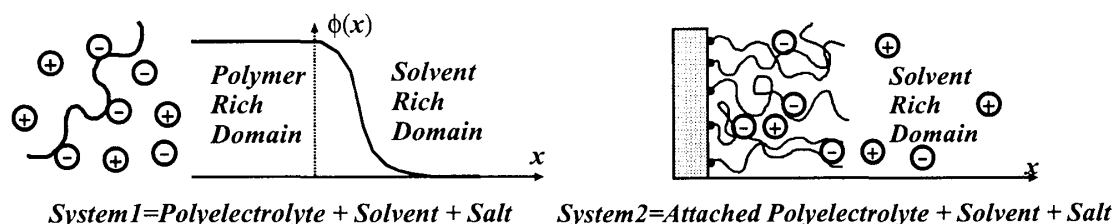


図 1: (a) 高分子電解質溶液の相分離界面の模式図 (左)。 (b) 高分子電解質ブラシの模式図 (右)。

高分子電解質系の平衡構造を調べるためには自己無撞着場理論 (SCFT) は非常に有効である [1]。ここでは、高分子のイオン解離基と添加する塩が強電解質である場合を考える。高分子から解離したイオンは正の電荷を持つとする。よって、この系の溶媒中には高分子から解離した陽イオンと添加塩のイオンが存在する。このような系に SCFT を適用する場合、電解質高分子に対し 2通りのモデルが用いられている。1つは Smeared Model で、もう1つは Annealed Model である。Smeared Model では、各モノマーは分数 ep の電荷を持つ。一方、Annealed Model では各モノマーは電荷 e を確率 p で持つと考える。Smeared Model の方が今までの研究ではよく用いられてきているが、Annealed Model の方がより現実系に近いと考えられている。これらのモデルの差は、高分子がつくる負の電荷分布の表式と高分子の配位を求める方程式の相互作用項に現れる。本研究ではこれらのモデルを用いた結果の比較もあわせて行った。

(a) 高分子電解質溶液の界面

図 2(a) に SCFT を用いて計算した電解質高分子 Rich 相と溶媒 Rich 相の界面 (図 1(a)) 近傍での高分子の体積分率分布を示す。この結果から分かるように、高分子電解質 Rich 相での高分子濃度は中性の場合に比べ低く抑えられていることが分かる。この理由として、高分子鎖間の静電的反発が考えられるが、バルク領域での全電荷密度分布を見てみると、ほぼゼロとなっている。よってこの密度の低下は、カウンターイオンが領域を広げ、並進エントロピーをより得ようとする効果によるものであることが分かる。一方、界面近傍に高分子の濃度が高くなっている領域が出来る。これは界面近傍に形成される電気二重層と関係している。カウンターイオンは、少しでも並進エントロピーを得るために局所的な電気的中性を壊してでも高分子 Rich 層から少し染み出そうとする。これにより界面近傍に電気二重層が形成され、それが界面での高分子濃度の増大を引き起こしている。このような振る舞いは誘電率の局所組成依存性を考慮するとより強調される。さらに、この系に塩を加えるとカウンターイオンは、Salt Free の場合と比較して自由に動けるようになるため、このような効果が弱まり、図のように中性高分子の系の振る舞いに近づいていくことが分かる。

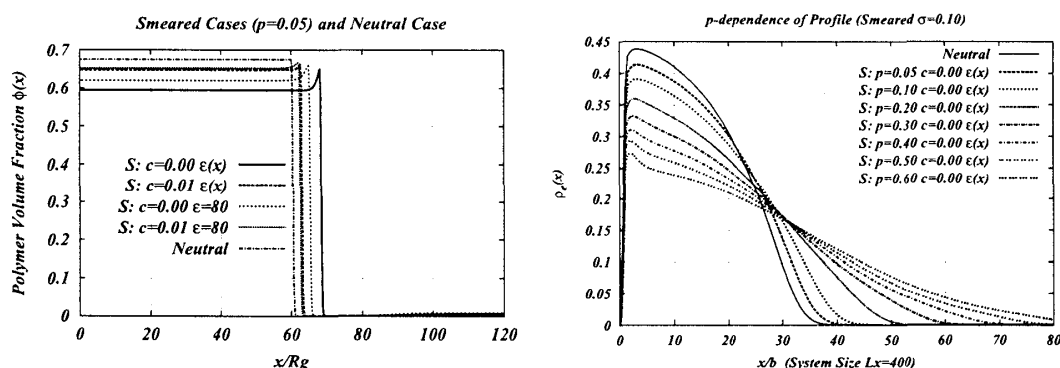


図 2: (a) 高分子電解質溶液の相分離界面近傍での濃度分布の解離度 p と塩濃度 C 依存性 (左)。 (b) 高分子電解質ブラシの体積分率分布の解離度 p 依存性 (右)。

(b) 高分子電解質ブラシ

コロイド界面等にグラフトされた電解質高分子の振舞いを調べるために、モデル系として系 2 のような電解質ブラシを考えた。図 2(b) に、解離度 p を変化した時の体積分率分布の変化を示す。電解質ブラシの厚さは、解離度 p と共に厚くなっていくことが分かる。これは以前に行われている実験結果と一致するものである。一方、解離度が大きくなるにつれ壁面近傍に高分子濃度のピークが現れる。これは今まで論文等で報告されていない。この起源を理解するために、電荷分布を詳細に調べると、壁面近傍に高分子の欠乏層に由来する電気二重層が形成されていることがわかった。この欠乏層由来の電気二重層により高分子の濃度の高い領域が壁面近傍に現れることがわかった。

参考文献

- [1] G. H. Fredrickson et al., Macromolecules 39, 16 (2002).