

## 二成分溶媒中の高分子電解質鎖のコンフォメーション変化

(京都大学 理学研究科) 荒木 武昭

### 【はじめに】

高分子電解質は電荷を持つ高分子のことを言い、タンパク質や DNA などの生体物質として、また多くの工業製品として、我々の周りに広く存在する重要な物質である。高分子電解質溶液の性質は、電荷量の他に、高分子鎖のコンフォメーションや凝集構造に大きく依存することが知られている。モノマーに働く相互作用は、溶液に塩を添加したり、溶媒を変えたりすることで制御することができ、結果、高分子鎖は様々なコンフォメーションを取ることができる。例えば、水溶液に有機溶剤を添加すると、溶媒の誘電率が下がり、高分子電解質の電離度が小さくなる。電離度が小さくなると、塩の添加による静電相互作用の遮蔽効果とともに、モノマー間の静電斥力相互作用が弱められ、混合溶媒が貧溶媒なら高分子鎖はコンパクトなグロビュール状態へと変化する。このとき、二成分溶媒がバルクで混合状態にあれば、通常、高分子溶液でも均一に混ざっていると仮定される。我々は、二成分溶液中の濃度場が均一とは限らず、その不均一性が高分子のコンフォメーションに影響を及ぼすと考え、その挙動を調べるべく数値シミュレーションによる研究を行った。

### 【結果と考察】

コロイド分散系の挙動を調べるべく開発した流体粒子ダイナミクス法を拡張し、二成分溶媒中での高分子電解質の挙動を調べた。高分子鎖のコンフォメーション変化の他、混合溶媒の濃度不均一性による臨界カシミール力、塩の影響による静電相互作用の遮蔽、高分子電解質鎖の電離度の変化などを考慮した数値計算を行った。図 1 は、二成分溶媒中の高分子鎖の形状を示したものである。混合溶媒は、高分子と親和性の高い成分を 20% 含んでおり、溶媒成分間の相互作用パラメータ  $\chi$  を変化させた。バルクでは、 $\chi > 2.31$  で相分離、 $\chi < 2.31$  で混合状態にある。(a) では、混合状態から相分離状態へ、(b) では相分離状態から混合状態へと変化させた。相分離点から離れた混合状態では、静電相互作用のため、やや広がったセミフレキシブルな状態になっている。一方、相分離状態では、親和性の高い成分が液滴状になり、その中に高分子鎖を取り込んだものとなっている。また、混合状態で相分離点に近づけていくと、相分離する前に、溶媒濃度の不均一性に起因する臨界カシミール力により、コンパクトなグロビュール状態へと一次転移することが示された。エタノール沈殿で用いられるような混合溶媒では濃度揺らぎが重要な役割を果たすことを示唆する興味深い結果となっている。

### 【参考文献】

(1) Takeaki Araki, *Soft Matter* **12**, 6111-6119 (2016).

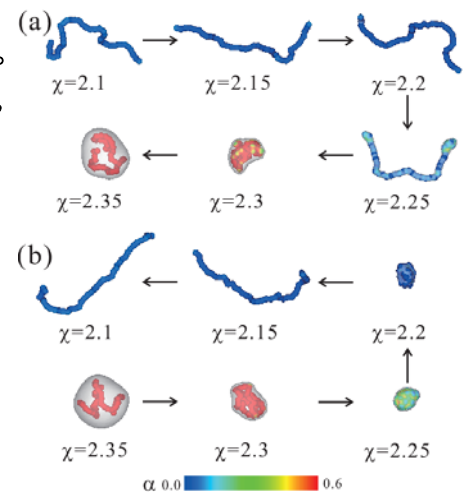


図 1 二成分溶媒中での高分子電解質のコンフォメーション変化の様子。(a)混合状態から、相分離状態へ。(b)その逆。高分子鎖の色は電離度を表しており、赤い領域ほど高い。