

## 2枚の平板に挟まれた棒状分子溶液の相分離

三重大学工学部 松山明彦\*

### Abstract

2枚の平板(壁)に挟まれた棒状分子溶液の相分離を理論的に研究する。オンサガーの棒状分子溶液理論を基礎として、壁近傍での濃度枯渇を考慮する。壁の間の距離が棒状分子の長さの10倍程度以下では、ネマチック相-等方相分離が消失する。また棒状分子の添加による2枚の平板間に働くポテンシャルについても報告する。

### 1 はじめに

硬い高分子や棒状のコロイド粒子の分散系で起こる相分離は、工業的にも基礎物性の観点からも重要である。バルクにおける棒状分子溶液の相分離に関する研究は理論、実験、シミュレーションにより様々な相分離が起こることが報告されている<sup>1</sup>。一方、ある制限された空間内での棒状分子溶液の相挙動は、壁と棒状分子間の相互作用や壁近傍での濃度枯渇の影響のため、バルクの相分離とは異なることが予想される。本研究では2枚の平板壁(または両親媒性分子がつくるラメラ相)に挟まれた棒状分子溶液の相分離について、オンサガーの棒状分子溶液理論を基礎に考える。

### 2 壁近傍での濃度枯渇効果

2つの平坦な壁に挟まれた棒状分子溶液を考えよう。壁の間の距離を  $h$ 、表面の面積を  $A$  とすると、系の体積は  $V = Ah$  で与えられる。棒状分子は直径  $2D$ 、長さ  $L$  の剛直な円柱とし、 $N_c$  を棒状分子の本数とする。ここでは、分子間や壁との相互作用として排除体積効果だけを考慮に入れ、ファン・デア・ワールス引力の効果は考えない。棒状分子と壁のなす角を  $\theta$  とすると、壁近傍では、棒状分子の重心は厚さ  $(L/2)|\sin\theta|$  の領域(枯渇領域)には入ることが出来ない。したがって、棒状分子が自由に動くことができる体積(ここでは、自由体積:  $V_{free}$  と呼ぶことにする)は

$$V_{free} = A(h - L|\sin\theta|), \quad (1)$$

で与えられる。並進エントロピーを増加させるために、棒状分子は壁に平行方向に配向する方が自由エネルギー的に安定となる<sup>2</sup>。

自由体積における棒状分子の数分率  $c^* = N_c/V_{free}$  を用いて、2つの平坦な壁に挟まれた棒状分子溶液の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \beta F = & N_c(\ln c^* - 1) + N_c \int f(\mathbf{u}) \ln 4\pi f(\mathbf{u}) d\Omega \\ & + \frac{N_c^2}{2V} \iint \beta_1(\mathbf{u}, \mathbf{u}') f(\mathbf{u}) f(\mathbf{u}') d\Omega d\Omega', \end{aligned} \quad (2)$$

\*email: matuyama@chem.mie-u.ac.jp, <http://material.chem.mie-u.ac.jp/matuyama/>

<sup>1</sup> G. J. Vroege and H. N. W. Lekkerkerker, Res. Prog. Phys. **55**, 1241 (1992), and references therein.

<sup>2</sup> K. Okano, Jpn. J. App. Phys. **22**, L343 (1983).

で与えられる。ここで、 $\beta_1(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = 4DL^2|\mathbf{u} \times \mathbf{u}'|$  は棒状分子間の排除体積を示す。並進エントロピーは濃度枯渇のため、 $\ln(N_c/V)$  ではなく、 $\ln(N_c/V_{free})$  で与えられる。以下では、ルジャンドルの倍関数を用いた近似で、相分離を議論する。

### 3 ネマチック相－等方相分離

図 1 (a) は  $L/D = 50$  の棒状分子の溶液の、棒状分子濃度 ( $\phi$ ) と壁間距離 ( $h$ ) に対して計算した相図を示す。実線が共存曲線、点線がネマチック相－等方相転移曲線を示す。壁間距離 ( $h$ ) が減少するにつれて、共存相の濃度差が減少し、 $h/L \simeq 10$  で臨界点が現れる。臨界厚み以下ではネマチック相－等方相分離が消失することがわかる。図 1 (b) は臨界点近傍における、配向秩序パラメーター ( $S$ ) と壁間距離 ( $h$ ) の関係を示す。点線は図 1 (a) の共存曲線上の  $S$  の値を示す。代表的な棒状分子であるタバコモザイクウイルス (TMV) (分子長が約  $L \simeq 300nm$ , 軸比が  $L/D \simeq 17$ ) に対して、臨界厚みは約  $3\mu m$  となる。

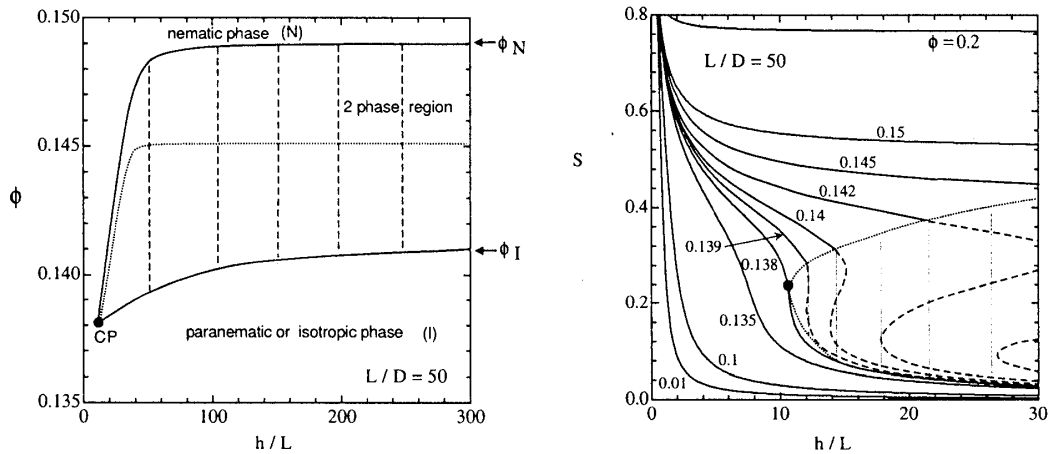


Fig. 1: (a)Phase diagram on the thickness ( $h$ )-concentration ( $\phi$ ) plane with  $L/D = 50$ . (b) Orientational order parameter plotted against the thickness  $h$ . The dotted curve shows the orientational order parameter on the binodal curve on Fig. 1(a).

また、壁に挟まれた非液晶性分子（溶媒分子）と液晶分子の混合系の相分離についても報告する予定である。壁間の距離が小さくても、低温側で溶媒分子と液晶分子間の Flory-Huggins の  $\chi$  パラメーターが支配的となる場合、ネマチック相－等方相分離は消失しない。

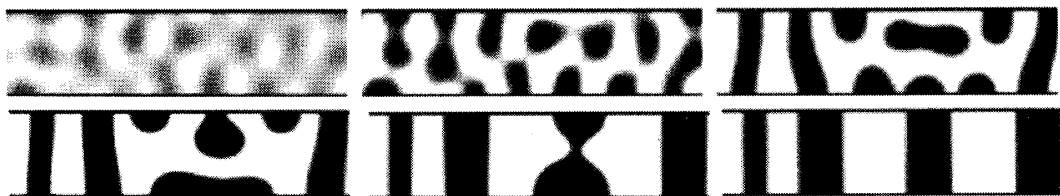


Fig. 2: Simulations of nematic-isotropic phase separations in a mixture of a polymer and a nematogen between walls