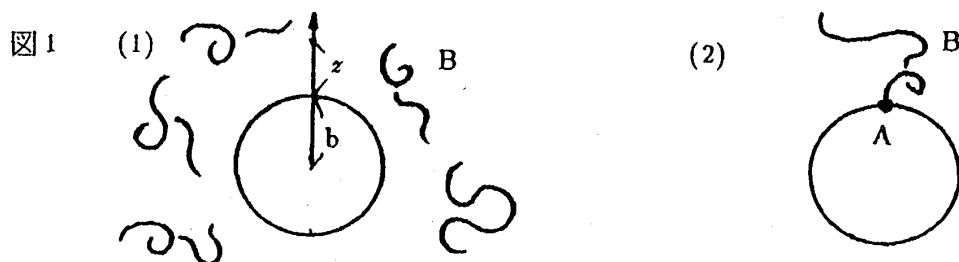


球状界面近くでの高分子鎖の濃度分布

九大理 谷口貴志 川勝年洋 川崎恭治

界面近くでの高分子鎖の統計的性質は平衡での界面モルフォロジー等の問題を考える上で知っておかなければならない基礎である。いままで平坦な界面近くでの高分子の統計的性質について報告¹⁻⁴がなされてきた。我々はコロイド粒子やミセル等の球状界面近くでの次の2つのタイプの高分子(1) ホモポリマー(B)(2) 共重合体(A-B)(ここで、A部分は界面への吸着子の役割をしており、B部分のモノマーは界面で無限大の反発力を受けるガウス鎖である。)の濃度分布について調べた。(図1)



セグメント長 a 、重合度 N のガウス鎖の両端の位置を $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1$ に見いだす確率 $G_N(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)$ は s 番目のモノマーの位置ベクトルを $\mathbf{R}(s)$ とすると次式によって評価できる。

$$G_N(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = \int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(N)=\mathbf{r}_1} D(s) \exp\left(\frac{-3}{2a^2} \int_0^N \dot{\mathbf{R}}(s)^2 ds\right) \quad (1)$$

しかし、高分子の配位に領域 D に広がった空間的制限がある場合、境界条件 $G_n(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = 0$ at $\mathbf{r}'$ or $\mathbf{r}'' \in D$ を課さなければならないことを 1965 年に E.DiMarzio¹ が指摘している。この境界条件を満足する G_n を用いて濃度分布関数 $C(\mathbf{r})$ は任意の点 $\mathbf{r}_0$ から出発し点 $\mathbf{r}$ を通って任意の点 $\mathbf{r}_1$ に至る全ての場合の寄与から求まる。(1) の系について濃度分布関数を求めると (ϕ は無限遠方での濃度で規格化した分布関数、 z は界面からの距離、ハット記号のついた変数は高分子の特徴的な広がり大きさ $R_g = (\frac{2Na^2}{3})^{\frac{1}{2}}$ で規格化した無次元変数である。)

$$\phi(\hat{z}, \hat{b}) = \frac{c(\hat{z}, \hat{b})}{c(\infty, \hat{b})} = \left(\frac{\hat{b}}{\hat{b} + \hat{z}}\right)^2 \left[\left(\frac{\hat{z}}{\hat{b}}\right)^2 + 2\left(\frac{\hat{z}}{\hat{b}}\right) \{ \text{erf}(\hat{z}) - 2\hat{z}^2 \text{erfc}(\hat{z}) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \hat{z} e^{-\hat{z}^2} \} \right. \\ \left. + \{ 2\text{erf}(\hat{z}) - \text{erf}(2\hat{z}) + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \hat{z} (e^{-\hat{z}^2} - e^{-4\hat{z}^2}) + 8\hat{z}^2 (\text{erfc}(2\hat{z}) - \frac{1}{2} \text{erfc}(\hat{z})) \} \right] \quad (2)$$

グラフに示すと図2のようになり、球の半径 b を無限大とした極限で以前に C.M.Marqus と J.F.Joanny² が平坦な界面の場合に導かれた濃度分布となる。グラフを見て分かるように球の半径が小さくなるにつれ平坦な界面の時にみられた欠乏層 ($\sim R_g$) は狭くなっていく。これを界面近くでの分布関数から見積ると

$$(\text{欠乏層の幅}) \propto \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{\hat{b}}\right)^2 + \frac{8}{\pi} \left(\frac{1}{\hat{b}}\right) + 4}} \left(\frac{2Na^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

で減少していく事が分かった。また分布は $\hat{b} = b/R_g = 1 \sim \infty$ でほとんど変化しない。これはこの系には特徴的な長さが高分子の広がり R_g と球の半径 b の2つしかなく高分子の広がり R_g に比べ球の半径の方が大きい時、つまり $\hat{b} > 1$ の時には高分子にとって既に界面はほとんど平坦に見えているということであろう。

次に図1の(2)のように球状界面に吸着した1本の高分子の濃度分布について調べた。固有関数展開の手法を用いて境界条件を満足するグリーン関数を求め、数値積分を行い濃度分布を求めた。その等高線を示したのが図3である。比較の為に $\hat{b} = \infty$ (平坦), 1, $\frac{1}{8}$ の3つの場合を示した。

1 E.D.DiMarzio, J.Chem.Phys. **42** (1965) 2101.

2 C.M.Marqus and J.F.Joanny, Macromolecules **23** (1990) 268.

3 S.T.Milner, T.A.Witten and M.E.Cates, Europhysics Letters **5** (1988) 413.

4 E.F.Casassa, Macromolecules **17** (1984) 601.

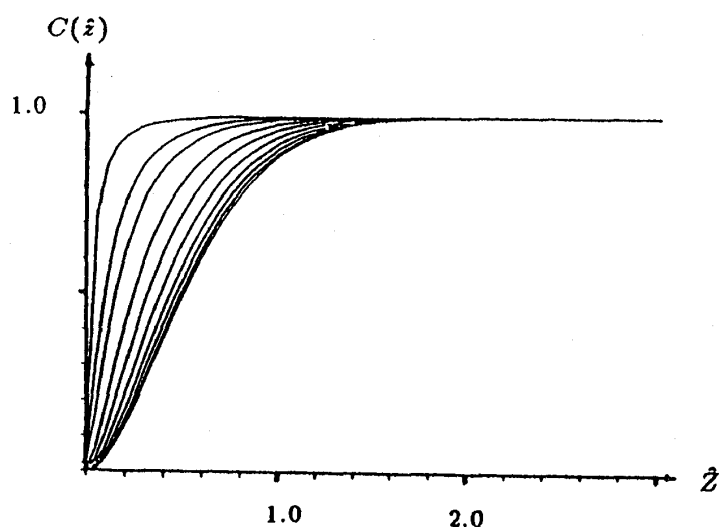


図2 球状界面近くでのホモポリマー (B) の濃度分布 $\phi(z, \hat{b})$

左から $\hat{b} = 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 10.0, \infty$

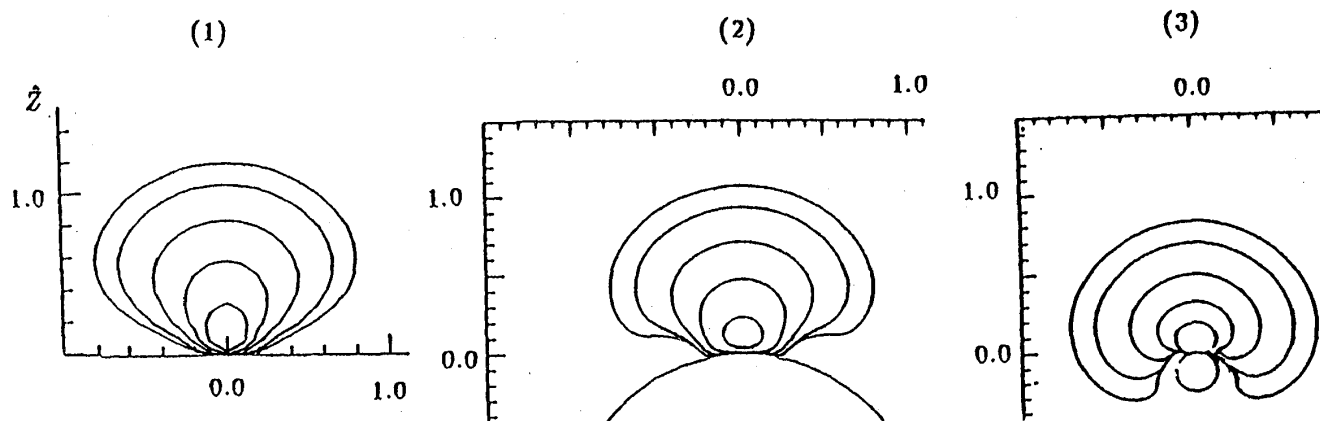


図3 球状界面に吸着した1本の共重合体 (A-B) のB部分の鎖の濃度分布

(1) $\hat{b} = \infty$ (2) $\hat{b} = 1.0$ (3) $\hat{b} = 0.125$

等高線の値 H は内側から H = 2 1 0.5 0.25 0.1