

ゲスト成分が変調するラメラ膜間相互作用

お茶の水女子大学理学部物理学科 今井正幸¹、馬渡理奈、中谷香織

東京都立大学理学部化学科 好村滋行

1 はじめに

最近、界面活性剤・液晶・高分子・コロイド粒子など各種のソフトマターを混合したソフトマター複合系が注目を集めている。これは、ソフトマターが重要な役割を演じる機能性材料や生体系では、ソフトマターが単体で用いられる事は少なく、数種類のソフトマターが複合されてその構造や機能を発現している事が多い為である。しかしながら、ソフトマターを複合する事によりどのように構造や物性が変化するかという問題に対しては、まだまだ研究が始まったばかりである。ソフトマター複合系のなかでも比較的研究が進められているのは、界面活性剤膜が形成するラメラ状膜の間に屈曲性高分子をドーブした系である。高分子鎖をラメラ層間に閉じ込めると、基本的には膜間的高分子鎖による浸透圧により膜間に引力的相互作用が誘起され、ドーブされる高分子濃度が増大すると、最終的にはラメラ膜が不安定化し、相分離することが報告されている[1]。本研究ではラメラ膜間に屈曲性高分子の代わりに剛体コロイド粒子をドーブし、閉じ込めたゲスト成分の違いにより、誘起される膜間相互作用にどのような違いが現れるのかを中性子小角散乱および中性子スピンエコー法を用いて実験的に検討した結果について述べる。

2 分子膜+高分子系と分子膜+コロイド粒子系における膜構造の変化

本研究では、ラメラ構造をもつ分子膜として非イオン性界面活性剤である C12E5 を用い、ゲスト高分子としてポリエチレンオキサイド（分子量 70,000 $R_g \sim 100\text{\AA}$ ）、またゲストコロイド粒子としては球状ラテックス（直径 200 $\text{\AA}$ ）を用いた。図 1・2 には C12E5 のラメラ相に高分子ないしはコロイド粒子をドーブしていった時の中性子小角 X 線散乱曲線の変化を示している。ゲスト成分を添加しない pure なラメラ相の膜間相互作用は膜の排除体積効果によるいわゆる Helfrich 相互作用により支配されており、その散乱曲線は、系が希薄（界面活性剤の体積分率 ϕ_{C12E5} が 0.04、膜間隔 d は約 800 $\text{\AA}$ ）であるため、明瞭な散乱ピークをもたず、主に膜の形状因子に起因する散乱関数を示す。このラメラ相に高分子鎖を添加していった場合は、散乱曲線は高分子の重量分率 ρ_{PEO} が 0.0003 までは殆ど変化しないが、それ以上の濃度になると次第に小角側の散乱強度が増大し、系が相分離し始めることを表している。一方、コロイド粒子を添加した場合は、高分子の場合とは対照的に、粒子の体積分率 ϕ_{col} の増加とともにラメラ構造に起因する散乱ピークが現れ、次第に強度を増加させており、極く少量のコロイド粒子の添加にも係わらず（ $\phi_{\text{col}} \sim 0.0001$ ）、ラメラ膜の揺らぎが非常に抑制されることを示している。これら実

験事実は、ラメラ膜間のスリット状の空間に高分子鎖を閉じ込めた場合には引力相互作用が誘起されるのに対し、コロイド粒子を閉じ込めた場合には膜間に斥力相互作用が誘起されることを表しており、膜間にドーピングされる粒子の剛直性により誘起される膜間相互作用が異なることがわかる。

高分子鎖をドーピングした場合の引力相互作用は Ligoure ら[1]が示したように閉じ込められた高分子鎖の並進エントロピーを考慮することにより説明する事ができるが、コロイド粒子の場合の説明はこのモデルでは不可能である。そこで我々は、膜の揺らぎがコロイド粒子の排除体積により制限される事によるエントロピックな斥力相互作用を考えた。すなわち、膜のゆらぎ $u(r)$ が膜一枚あたりのコロイド粒子の被覆率の関数として次のような制約を受けると考える。

$$|u(r)| \leq d \tanh^2\left(\alpha \frac{4R}{3\Phi_{col}d}\right) \quad (1)$$

ここで、 R はコロイド粒子の半径、 d は膜間隔、 α は適当な係数である。この揺らぎの制約による膜1枚あたりの斥力相互作用エネルギーは

$$\Delta F \sim \frac{(k_B T)^2 \Phi_{col}^4}{\kappa R^4} d^2 \quad (2)$$

で表す事ができる。この表現は観察された分子膜+コロイド粒子複合系の膜挙動を非常に良く表す事が明らかとなった。

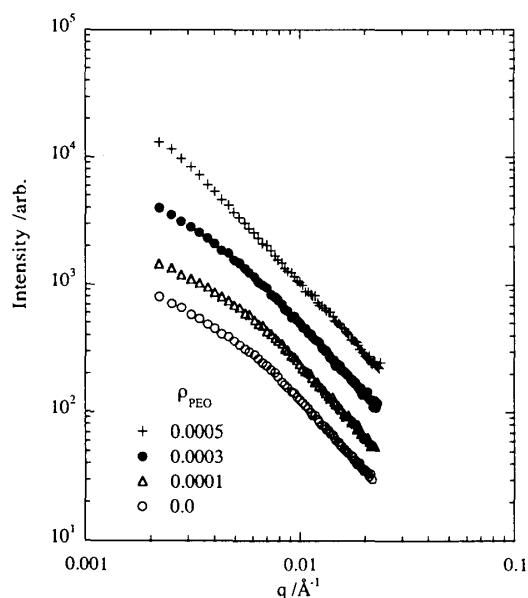


図1 ラメラ状分子膜+高分子複合系の散乱曲線の変化

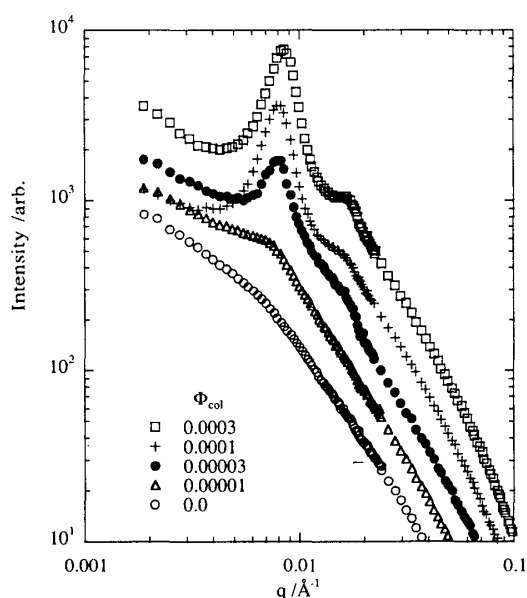


図2 ラメラ状分子膜+コロイド粒子複合系の散乱曲線の変化

参考文献

- [1] C. Ligoure, et al., J. Phys. II France **7** (1997) 473.