

高分子混合系における 2 重膜形成

お茶の水女子大学

野々村 真規子・太田隆夫

界面活性剤、液晶、高分子など様々な系でメソスコピックな構造が見られる。ここでは高分子、特に AB コポリマーと C ホモポリマーが混合している系を考える。A モノマーと C モノマー間、B モノマーと C モノマー間に斥力が働いている場合、マクロ相分離とミクロ相分離が同時に起こる場合がある。したがってこの系では様々な相分離構造が見られる。AB コポリマーの濃度がホモポリマーに比べてかなり少なければ、C ホモポリマー中に ABBA の 2 重膜が形成され得る。この 2 重膜の形成について考えていく。

薄膜の物理的性質はヘルフリッヒ自由エネルギー F_H で記述される。

$$F_H = \sigma + 2\kappa(H - c_0)^2 + \bar{\kappa}K \quad (1)$$

σ は界面エネルギーで、平均曲率 H とガウス曲率 K はそれぞれ主曲率半径 R_1 と R_2 から $H = (1/R_1 + 1/R_2)/2$ と $K = 1/(R_1 R_2)$ で定義される。係数 κ と $\bar{\kappa}$ はそれぞれ曲げ弾性率、ガウス弾性率と呼ばれ、膜の弾性的性質と 2 重膜の形状を規定する。高分子配座の自由度を用いず、場の理論のモデルから (1) を導出する。断面が図 1 であるシリンダー状と球状の 2 重膜について、自由エネルギー F を strong-segregation の極限でそれぞれ計算する。

$$F = F_S + \frac{1}{2} \sum_{i=A,B} \alpha_{ij} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \{ \phi_i(\mathbf{r}) - \bar{\phi}_i \} \{ \phi_j(\mathbf{r}') - \bar{\phi}_j \} \quad (2)$$

F_S はドメイン境界での界面エネルギーに寄与し、その他の項は静電アナロジーを使って計算できる。 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ はグリーン関数で $-\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ と定義される。半径 R に比べて膜の厚さ w がとても小さいとし、2 重膜を形成している AB コポリマー 1 鎖あたりのエネルギーに書き直す。シリンダー状と球状では 1 鎖あたりのエネルギーにおいて、曲率からの項が異なる。それらを比較することによって κ と $\bar{\kappa}$ が求まる。

$$\kappa = \left\{ \frac{f^2 - 6f + 7}{30} - \frac{\sigma_{AC}}{6\sigma_T} f(2 - f) \right\} \sigma_{eff} w^{*2} \quad (3)$$

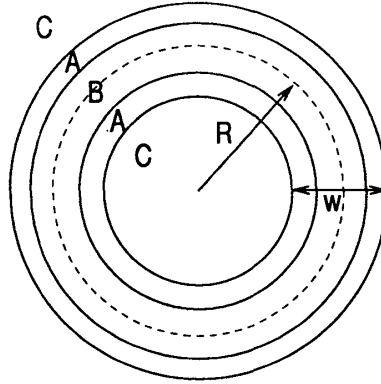
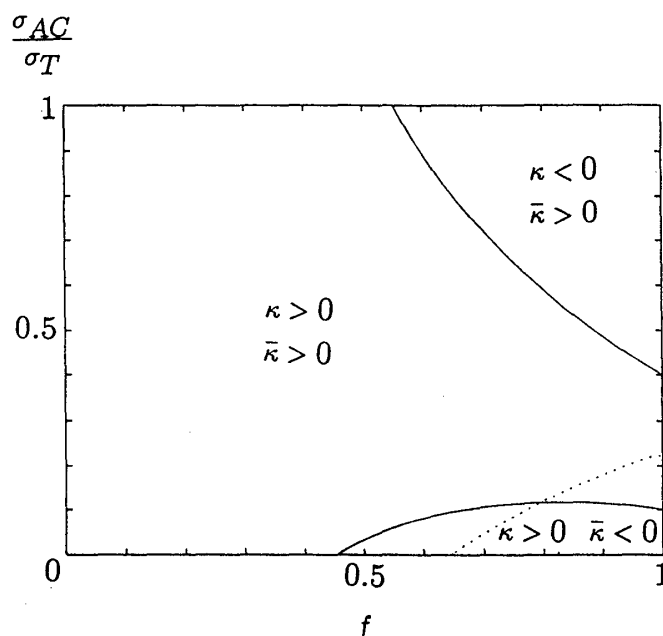


図 1: シリンダーもしくは球状の AB 2 重膜の断面

図 2: κ と $\bar{\kappa}$ の符号

$$\bar{\kappa} = \left\{ \frac{7f^2 - 12f + 4}{60} + \frac{\sigma_{AC}}{6\sigma_T} f(2-f) \right\} \sigma_{eff} w^{*2} \quad (4)$$

対称性より自発曲率 c_0 はゼロとなる。 w^* は平衡膜厚である。AB コポリマーのブロック比 f は、A 鎖、B 鎖の重合度 N_A 、 N_B を用い、 $f = N_A / (N_A + N_B)$ と表される。 σ_{ij} ($i \neq j = A, B, C$) は i と j ドメインの境界に働く界面エネルギーで、 σ_T は $\sigma_T = \sigma_{AC} + \sigma_{AB}$ と定義される量である。図 2 は κ と $\bar{\kappa}$ の符号変化を表している。図 2 中の破線右下は 2 重膜よりミセルの構造を取りやすいパラメータ領域である。C ホモポリマー中に AB コポリマーが集まってミセルを形成した場合において同様の計算から破線を得られた。その際、系のコポリマー鎖数が 2 重膜の場合と等しいとした。 σ_{AC} が小さく $f > 0.45$ のパラメータ領域 ($\kappa > 0$ 、 $\bar{\kappa} < 0$) では、ヴェシクルのように閉じた 2 重膜が存在できる可能性がある。しかし f が 1 に近付くと 2 重膜よりミセルの方がより安定となるため、ヴェシクルの存在可能領域はもっと狭い。

ここでは高分子の配座を直接考慮せずに、Helfrich の自由エネルギーをいかに計算するかを示した。また弾性定数 κ 、 $\bar{\kappa}$ は σ_{AC} の大きさでその振るまいを大きく変えることが得られた。平らな 2 重膜がすこし変形したときの自由エネルギーの増加を計算し、シリンダーのエネルギーと比較する方法でも (3) と同じ結果を得られている。[1]

参考文献

- [1] Ohta T. and Nonomura M., J. Physique(submitted)