

棒状コロイド-高分子混合系の枯渇が引き起こす相分離

(三重大学 工学部) ○松山明彦・加藤忠哉

Orientation-dependent depletion interaction in rodlike colloid-polymer mixtures

Akihiko Matsuyama and Tadayo Kato, (Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu, Mie 514-8507.)

Depletion interaction in a suspension of rodlike colloids with added non-adsorbing polymer coils is theoretically studied. We calculate an overlap volume of depletion zone between two rodlike colloids, based on the second virial approximation. We examine nematic-isotropic phase transition (NIT) and two-phase coexistence between an isotropic and a nematic phase at low polymer concentrations. We find that the depletion interaction is dependent on the orientational order parameter of rodlike colloids and leads to a decrease in the NIT concentration on the addition of polymer. The coexistence curves have a leaning chimney shape and are shifted to lower rod concentrations on increasing the polymer concentration.

1. はじめに

コロイド粒子の分散系に非吸着高分子を加えると、コロイド粒子の多い相と少ない相に相分離する。この相分離現象は生態系や工学的応用のみならず、基礎物性の分野においても重要である。相分離のメカニズムは Asakura-Oosawa の枯渇相互作用 [1] の観点から説明されてきた。枯渇凝集と相分離に関する多くの研究が、球状コロイド粒子と高分子の混合系で行われてきている。本研究では”棒状”のコロイド粒子と高分子の混合系の枯渇相互作用について理論的に考察する。希薄高分子濃度での枯渇効果とネマチック-等方相分離について調べる。

2. 自由エネルギー

長さ L , 半径 D のシリンダー状の棒状コロイド粒子の溶液に高分子を少量 (N_P 個) 加えた体積 V の溶液を考えよう。高分子は半径 R の自由に相互侵入できる理想鎖と仮定する。高分子の重心はコロイド粒子の表面から距離 R の内側には入れないので、コロイド粒子は厚さ R の枯渇領域で覆われている。棒状コロイド粒子の数を N_R , 高分子の化学ポテンシャルを μ_P とする。ここで系は化学ポテンシャル μ_P をもつ純粋な高分子溶液 (リザーバー) と浸透平衡にあると考える。リザーバーにおける理想高分子鎖の化学ポテンシャルは、理想気体の化学ポテンシャルと同じように、 $\mu_P = k_B T \ln c_P^{res}$ で与えられる。ここで c_P^{res} はリザーバーにおける高分子の数密度である。浸透平衡にある系内の理想高分子鎖の化学ポテンシャルは $\mu_P = k_B T \ln(N/V_{free})$ で与えられるので、系内の高分子の数密度 ($c_P = N_P/V$) は

$$c_P = c_P^{res} \alpha(\phi_R) = \exp[\mu_P/k_B T], \quad (1)$$

で与えられる [2]。ここで $\alpha \equiv V_{free}/V$ は自由体積分率を示す。

(温度 T -化学ポテンシャル μ_P) 一定での、グランドカノニカル分布から得られる系の自由エネルギー J は

$$J(N_R, \mu_P, V) = F_R(N_R, V) - k_B T c_P^{res} V_{free}, \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 $F_R(N_R, V)$ は高分子が無いときの体積 V における棒状分子溶液の自由エネルギーを示し、Onsager の棒状分子理論で与えられる。第 2 項の V_{free} は高分子の存在下での平均自由体積を示す。問題は、 V_{free} を求めることである。

高分子の重心が自由に動くことができる自由体積は系の全体積から枯渇領域の体積を引いたものである。ここで、自由体積は、自由エネルギーの第二ビリアル展開と同じように、ビリアル展開として近似することができるとする [3] :

$$V_{free} = V - \pi(R + D)^2 L N_R + \frac{N_R^2}{2V} \int V_{ov}(r; \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) f(\mathbf{u}_1) f(\mathbf{u}_2) d\Omega_1 d\Omega_2 dr + \dots, \quad (3)$$

第 2 項は枯渇領域の重なりが無いときの排除体積の合計、第 3 項は 2 つの棒状コロイド粒子の枯渇領域の重なった部分の体積 (V_{ov}) による修正、 \mathbf{u}_i は棒状分子の配向ベクトル、 r はその重心間距離を示す。ここでは高分子濃度が希薄なので、第二ビリアル展開までを考えることにする。

3. 相分離

2 章の自由エネルギーを用いて計算した相図を図 1 に示す。横軸が棒状分子の体積分率、縦軸が高分子の体積分率、点線はネマチック-等方 (NI) 相転移濃度、実線は共存曲線、I, N はそれぞれ等方相、ネマチック相を示す。高分子濃度の増加につれて、NI 相転移濃度が減少してくるのがわかる。枯渇相互作用により棒状分子の配向が促進され、安定なネマチック相が低濃度側に移項する。高分子を加えるだけで、等方相からネマチック相への相転移が起こる。

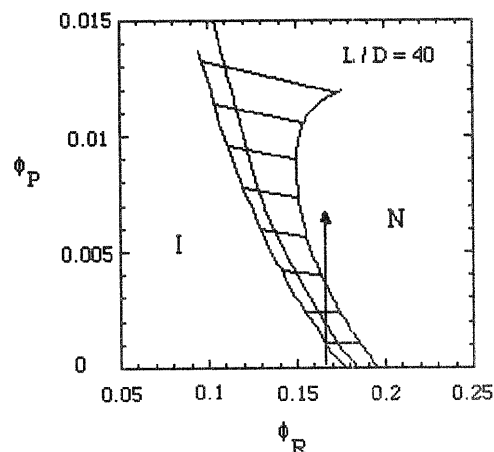


図 1: $L/D = 40$, $\xi = 0.1$ の相図

参考文献

- [1] S. Asakura, F. Oosawa, J. Chem. Phys. **22**, 1255 (1954). [2] H. N. W. Lekkerkerker, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, A. Stroobants, P. B. Warren, Europhys. Lett. **20**, 559 (1992). [3] P. B. Warren, J. Phys. I (France) **4**, 237 (1994). [4] A. Matsuyama, T. Kato, accepted to Eur. Phys. J. E.