

## ブロック共重合体の吸着した界面の構造と運動

都立大・理・物理 川勝年洋

生体膜のような両親媒性分子が構成する膜のマクロな物性を理論的に解析するためのモデルとして、膜を厚みのない弾性的な曲面とみなす、いわゆる Helfrich モデルが広く用いられ、成功をおさめている [1]。この Helfrich モデルにおいては、膜を構成する両親媒性分子の分子形状や炭化水素鎖の配位のようなミクロな情報は、モデル・パラメタである膜の曲げ弾性定数を通じて平均化された形でモデルに取り入れられていると考えることができる。実際、脂質分子の構成する生体膜の場合には、分子間の相互作用と分子形状の変化を考慮して、膜の曲げ弾性定数を計算する試みがなされている [2, 3]。このような計算は、主として曲げ弾性定数の数値を決定するために用いられており、膜の変形過程において、ミクロな分子配位の変化にともなう膜の弾性率の変化を考慮にいたした膜の動力学的モデル化と計算は、未だ十分に研究が進んでいるとはいえない。本研究では、高分子ブロック共重合体を含む 3 成分系で構成される膜について、膜の構成分子の配位の情報を取り入れたモデル化を用いて、膜の動力学における膜内の自由度の影響について考察した。

ブロック共重合体は、2 種類以上の異なる高分子鎖を化学結合によってつないで作られる両親媒性の高分子である。ここでは簡単のために、A-高分子と B-高分子の 2 成分混合体に A-B 型のブロック共重合体を添加した系の相分離の動力学について考察する。この系においては、ブロック共重合体は A/B 2 成分の界面に集まって膜構造を作り、その界面張力を下げる界面活性効果を発揮し、その結果 水/油/界面活性剤の系に見られるミクロエマルジョン構造と類似の構造が形成される。

この 3 成分系の相分離の時間発展を記述する粗視化されたモデルとして、いわゆる Ginzburg-Landau (GL) モデルを用いる。GL モデルにおいては、 $K$ -種の高分子鎖のセグメント濃度  $\phi_K(\mathbf{r})$  の時間発展は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi_K(\mathbf{r}, t) = \sum_{K'} \int d\mathbf{r}' \Lambda_{KK'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\delta F}{\delta \phi_{K'}(\mathbf{r}')} \quad (1)$$

と表される。ここに、 $\Lambda$  と  $F$  は、それぞれセグメントの運動係数と混合系の自由エネルギーであり、高分子の性質は、これら運動係数と自由エネルギーを通じてモデルに取り入れられる。運動係数における高分子の効果は、高分子鎖の空間的な広がり起因するセグメント運動の長距離の動的相関として現れてくるが [4]、ここでは簡単のために運動係数は定数とおくことにし、自由エネルギー  $F$  の中の高分子の性質にのみ着目することにする。

自由エネルギーにおける高分子の効果は、鎖の配位の変形にともなう弾性効果として特に顕著に現れる。相分離にともなう鎖の引き延ばしの結果、鎖の弾性エネルギーは蓄積され、相分離の相構造および動力学に大きな影響を与える。ここでは、系の自由エネルギーをどのようにモデル化するかがキーとなる。定量的に満足できる自由エネルギーの計算方法は、高分子鎖の配位を平均場近似の下で経路積分表示し、相分離のシミュレーションの各時間ステップにおいて経路積分を数値的に評価することで自由エネルギーを計算する方法であるが [5, 6]、長時間の相分離挙動をシミュレートするためには、計算速度

の点で問題がある。この問題を回避するために、乱雑位相近似 (RPA) を用いた自由エネルギーの展開法 [7, 8] を採用し、 $A$  高分子/ $B$  高分子/ $A$ - $B$  ブロック共重合体の 3 成分系の相分離の動力学におけるブロック共重合体の形成する分子膜の影響を調べた [9, 10]。ブロック共重合体の分子構造の詳細をできるだけモデルに取り入れつつモデルの単純化をはかるため、RPA により計算された自由エネルギー汎関数を波数について展開し、展開の 2 次の項までを保持した。相分離の進行にともなうゆらぎの不安定性は、いわゆる Flory-Huggins 自由エネルギーを濃度場のゆらぎについて展開したときの高次項を上記のモデルに追加することで抑制した。このモデルは、濃度場のゆらぎの 2 次までの範囲で RPA と一致することになり、高分子鎖の構造を RPA の範囲で正しく取り入れつつ、長時間の時間発展の計算を行うことができる。同種のモデルは、 $A$ - $B$ / $C$  2 成分系にも適用されており、種々の相分離構造の再現に成功している [11, 12]。

具体例として、種々のブロック比 (ブロック共重合体の  $A$ -部分鎖と  $B$ -部分鎖の長さの比) をもつブロック共重合体を添加した系の、相分離にともなうドメインの成長の比較を行った結果、ブロック共重合体の非対称性が高まるにつれて相分離の加速が見られることが見いだされた。通常、界面は界面張力の効果によって駆動されるが、非対称なブロック共重合体の吸着した界面においては、ブロック共重合体の作る膜の自発曲率が、界面に対する余分の駆動力として加わることによって、相分離の加速が生じると考えられる。この加速効果は、セグメント濃度ゆらぎの振幅が小さいときの線形解析の結果とは逆の傾向を示しており、非線形領域での鎖配位の変化にともなう効果であることがわかる。

## 参考文献

- [1] W.Helfrich, *Z. Naturforsch C* **28** (1973) 693.
- [2] I.Szleifer, D.Kramer, A.Ben-Shaul, W.M.Gelbart and S.Safran, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 6800.
- [3] R.S.Cantor, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 7124.
- [4] T.Kawakatsu, *Phys. Rev.* **E56** (1997) 3240.
- [5] J.G.E.Fraaije, *J. Chem. Phys.* **99**, 9202 (1993).
- [6] R.Hasegawa and M.Doi, *Macromolecules* **30**, 3086 (1997).
- [7] L.Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- [8] T.Ohta and K.Kawasaki, *Macromolecules* **19**, 2621 (1986).
- [9] T.Kawakatsu, *Phys. Rev. E* **50**, 2856 (1994).
- [10] T.Kawakatsu, in preparation.
- [11] T.Ohta and A.Ito, *Phys. Rev. E* **52**, 5250 (1995).
- [12] T.Ohta and M.Nonomura, preprint.