

P31

会合高分子のコンフォメーション転移

(京大・院工) 古賀 毅, 田中 文彦

1. はじめに

疎水基などの会合基を有する高分子(会合高分子)では, マクロ相分離, ゲル化, ミクロ相分離などの様々な相転移が競合し, 多彩な相構造が形成される. そこでは高分子鎖のコンフォメーション変化が相挙動などに大きな影響を及ぼす. 例えば, 多くの天然高分子では高分子のコンフォメーション変化が原因となって分子間に架橋結合が形成されゲル化が起こると考えられている. 本研究では, 周期的に会合基を配置した会合高分子(周期的会合高分子)の分子内ミセル形成をモンテカルロ(MC)法を用いた計算機シミュレーションにより研究した.

2. モデル

高分子鎖のモデルとしてビーズ・ロッドモデルを用いた. 一本の高分子鎖は二種類のビーズ(会合基, 非会合基と呼ぶ)から成り, 隣接していない非会合基同士, または非会合基と会合基は剛体球ポテンシャルで相互作用し, 会合基同士は井戸型ポテンシャル(井戸の深さ ϵ)で相互作用をすることをした. 会合基は高分子鎖に沿って周期的(周期は4)に配置した.

3. 結果

まず, 会合相互作用により孤立高分子鎖がどのような構造を形成するかを研究した. ボンド数 $n = 40$ の場合, $\beta\epsilon$ を増加させていくと, $\beta\epsilon = 3.5$ 付近で会合基が凝集し図1(a)に示すような一つのクラスターを形成するようになる. この挙動は, 高分子溶液中での高分子鎖のコイル・グロビュール転移と類似しているが, 図1(a)で特徴的なのは凝集した会合基のコアのまわりに非会合基のコロナが形成されている点である. これをミクロ相分離した分子内ミセル(フラワーミセル)と呼ぶ. 分子量を大きくして同様の計算を行うと, 二つ以上のフラワーミセルが出現し, それらが融合して一つのミセルにならずに安定に存在することがわかった(図1(b),(c)). これは会合基間の引力相互作用が非会合基のコロナによって遮蔽されてミセルが有限の大きさで安定化されたためであると考えられる.

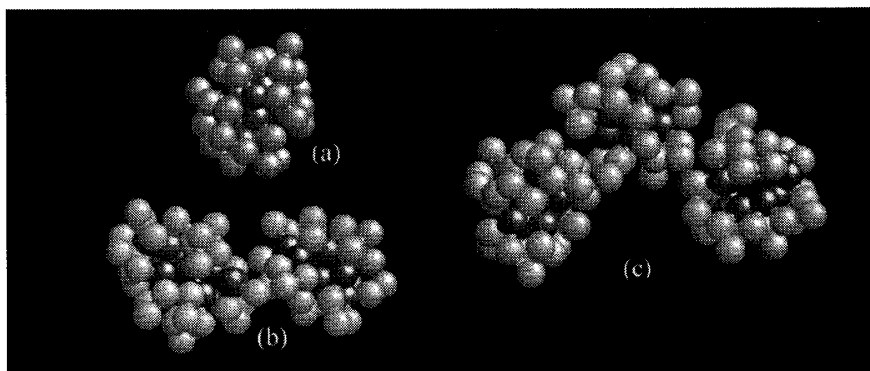


図 1: Typical snapshots of an associating polymer forming intramolecular micelles with $n = 40$ (a), $n = 80$ (b), and $n = 120$ (c) at $\beta\epsilon = 4$. Stickers are indicated by red spheres and non-associative beads are shown by light gray spheres.

次に上記のミセル形成の機構をボンド数 $n = 60$ の場合について詳しく調べた. 図2には, 慣性半径に対する膨張因子 α_s , 換算された比熱 c_K , ミセルのコアに含まれる会合基の分率 θ_{core} , ラ

ランダムコイル領域に含まれる会合基の分率 θ_{coil} , および分子内ミセルの個数 f をプロットしている。これらのデータ（特に比熱に現れた二つのピーク）はコンフォメーション転移が二段階で起こっていることを示唆している。更に詳しい解析の結果, $\beta\epsilon = 3.6$ 付近の1回目の転移でランダムコイルからミセル形成を起こし, この転移により二つの分子内ミセルが形成されることが分かった。また, $\beta\epsilon = 4.2$ 付近の二回目の転移は二つの分子内ミセルが一つに融合するミセル・ミセル転移であることが分かった。図3に $\beta\epsilon = 3.9$ と 4.5 での典型的なスナップショットを示している。

統計力学的理論による考察も含めて考えると, ランダムコイル・ミセル転移は, 会合基間にある部分鎖がループを形成することによるエントロピーの減少と会合によるエネルギーの減少の競合によって起こることが分かった。これに対しミセル・ミセル転移は, ミセルを二つに分離するのに重要であるコアの周りにあるループ鎖の排除体積効果にミセルが融合することによる会合エネルギーの効果が勝って引き起こされるものと考えられる。

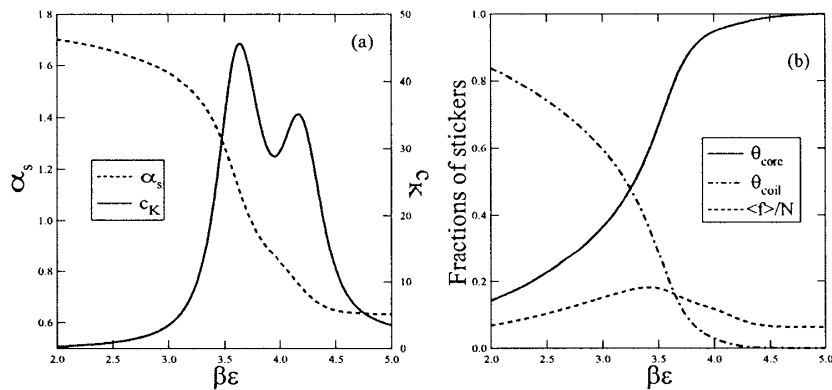


図 2: The expansion factor α_s for the radius of gyration (a), the reduced specific heat c_K (a) and fractions of stickers (b) for $n = 60$ are plotted as functions of $\beta\epsilon$.

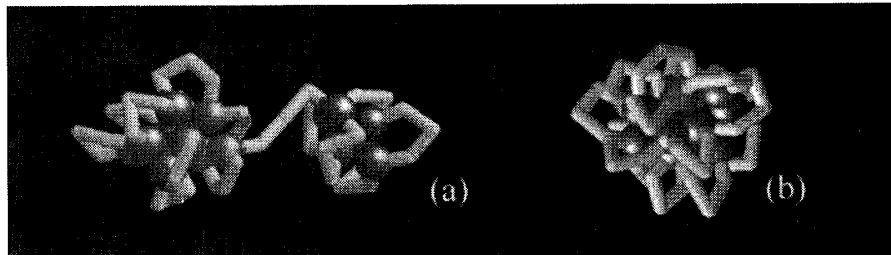


図 3: Typical snapshots of an associating polymer forming intramolecular micelles with $n = 60$ at $\beta\epsilon = 3.9$ (a) and $\beta\epsilon = 4.5$ (b). Stickers are indicated by red spheres and subchains between stickers are shown by light gray rods.

参考文献

- [1] F.Tanaka and T.Koga, *Comp. Theo. Polym. Sci.* **10**, 259 (2000).
- [2] F.Tanaka and T.Koga, *Bul. Chem. Soc. Japan* **74**, 201 (2001).
- [3] T.Koga and F.Tanaka, *J. Chem. Phys.*(submitted).