

1P123

固体高分子中の水の再結晶化に関する分子動力学研究

(富山大院・工1) ○八十島 亘宏¹、源明 誠¹、石山 達也¹

Molecular dynamics study on recrystallization of water in solid polymer

(Univ. of Toyama¹) ○Nobuhiro Yasoshima¹, Makoto Gemmei-ide¹, Tatsuya Ishiyama¹

【緒言】

示差走査熱量計(DSC)は物質の相転移現象や発熱・吸熱反応を検知する装置として広く用いられている。DSC を用いて固体高分子である poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA) 中に存在する水の昇温過程での熱量を測定すると、0°C以下の低温で発熱ピークが観測され、水が結晶形成(低温結晶化)することが知られている¹⁾。さらに、この再結晶化現象が高分子の生体適合性に関与する可能性があるとして報告されている¹⁾。しかしながら具体的な結晶化過程は明示されておらず、生体適合性と低温結晶化との関係は曖昧になっている。一方、我々は温度可変赤外分光(IR)法により、水分子の拡散現象によってこの再結晶化が説明できる可能性を示した²⁾。つまり低温結晶化とは、低温下で高分子によって拘束されている水分子が温度上昇に応じて高分子による拘束が弱まることで拡散運動が大きくなり、水分子同士が集まることで発生すると説明できる。しかし、この仮説の妥当性を検証するには水分子の dynamics を解析する必要がある。そこで分子動力学(MD)シミュレーションを用いて拡散運動の大きさの指標である拡散係数の計算を行い、仮説の妥当性を議論する。また、結晶化過程の詳細を議論するために、各温度での水素結合数の推移を計算し、高分子のどの基と相互作用している水分子が低温結晶化に関与しているかを明らかにする。

【計算手法】

本研究の計算において、高分子は PMEA、poly(tetrahydrofurfuryl acrylate)(PTHFA)、poly(methyl acrylate)(PMA)、poly(methyl methacrylate)(PMMA)の4種類を選択した。力場には、水分子は TIP4P2005³⁾、各高分子は Generalized Amber Force Field (GAFF)⁴⁾ を用いた。また、MD 計算は GROMACS version 4.6.1 を用いて行った⁵⁾。各高分子 77unit8 分子を温度 300K の NPT アンサンブルで 30n 平衡化させ、そこに水分子をランダムに配置したものを初期構造とした。配置した水分子数は、温度可変 IR 法で用いた含水率と対応するように設定した⁶⁾。統計サンプリングを増やすために5つの異なる初期構造の平衡化を行ったのち、PMEA では 100K から 300K、PTHFA および PMA では 100K から 400K、PMMA では 100K から 500K までの範囲で 20K 毎に温度制御して MD 計算を行った。各温度におけるシミュレーションボックスの体積からガラス転移温度 (T_g^{MD}) の推定を行った。さらに、得られたデータから拡散係数と水素結合数の計算を行った。水素結合 donor – accepter 間の距離が 2.5 Å にあるペアを水素結合しているものとした。

【結果と考察】

各温度における拡散係数を Arrhenius プロットで表したものを Figure 1 に示す。Figure 1 から、拡散係数がある温度で転移することがわかる。ここで、この温度を T_D^{MD} と定義する。さらに、MD 計算によって求めた T_g^{MD} との比較により、 T_g^{MD} と T_D^{MD} に一定の相関が見られる。温度可変 IR 法によって実験でのガラス転移温度 T_g と再結晶化温度 T_{rc} に相関が確認されているため²⁾、 T_{rc} と T_D^{MD} にも一定の相関があると結論付けることができる。すなわち、本研究の結果は、低温結晶化が水分子の拡散運動上昇によるものであることを支持している。水素結合数の計算においては、水と強く相互作用する代表的なサイト (1) 水分子同士、(2) エーテル基、(3) カルボニル基、(4) その他 (孤立水分子) の 4 つに分類した。例として、PMEA における分類を Figure 2 に示した。結果として、各温度での production run 10ns ~ 11ns における PMEA の水素結合数は Figure 3 のようになった。この図から、 T_D^{MD} より高温側でエーテル基(番号 2)およびカルボニル基(番号 3)と水素結合する水分子の割合が減少していることがわかる。また、それらの減少に対応して水分子同士(番号 1)の水素結合の割合と孤立分子成分(others)が上昇していることがわかった。これらの結果は、エーテル基およびカルボニル基と水素結合していた水分子が T_D^{MD} 以降で結合を切断して拡散し、それらが集合して低温結晶化することを示している。

【参考文献】

- (1) M. Tanaka et al., *Polym. Int.* **2000**, 49, 1709.
- (2) M. Gemmei-Ide.; H. Kitano. *J. Phys. Chem.*, **2008**, 112, 12863.
- (3) J. L. F. Abascal.; C. Vega. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 234505.
- (4) J. Wang et. al., *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1157.
- (5) B. Hess et. al., *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 435.
- (6) M. Gemmei-Ide et al., *J. Phys. Chem. B.* **2012**, 116, 1850.

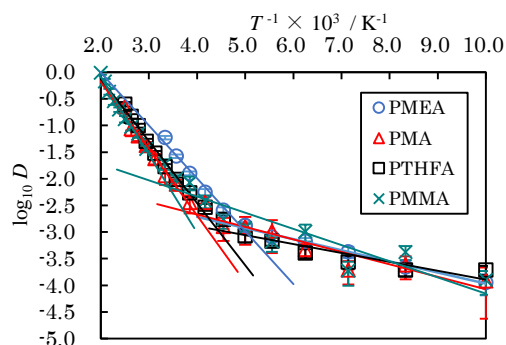


Figure 1. The calculated diffusion constants as a function of the inverse temperature.

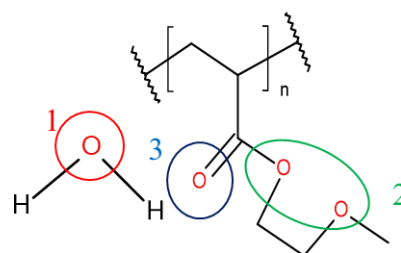


Figure 2. Hydrophilic sites in the present MD system.

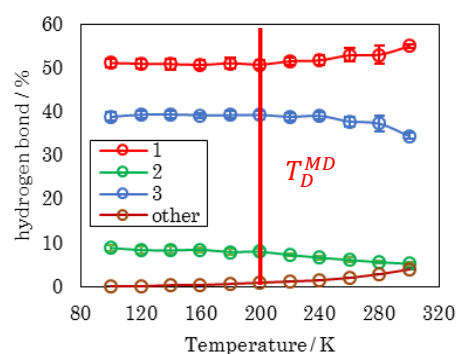


Figure 3. Number of water hydrogen -bonding with the sites shown in Fig. 2.