

分子動力学シミュレーションによる固体高分子-水相互作用によって形成される水構造の解明

¹富山大院・理工

○八十島亘宏¹, 源明誠¹, 石山達也¹

Molecular dynamics study of water structure formed by interaction between solid polymer and water

○Nobuhiro Yasoshima¹, Makoto Gemmei-Ide¹, Tatsuya Ishiyama¹

¹ Graduate School of Science & Engineering, University of Toyama, Japan

【Abstract】 Recrystallization behaviors of water sorbed into four poly(meth)acrylates; poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA), poly(tetrahydrofurfuryl acrylate) (PTHFA), poly(methyl acrylate) (PMA), and poly(methyl methacrylate) (PMMA), are investigated by molecular dynamics (MD) simulation. The aim of this study is to correct the glass transition temperature about the influence of cooling rate and to analyze interaction between the solid polymer and water molecules. The crystallization of water during a heating process in the polymer-water binary systems, the so-called "recrystallization of water", was observed by previous differential scanning calorimetry (DSC) measurement. As a result of the calculating water diffusion, we indicated that the recrystallization controlled "diffusion mechanism". The result of the present study shows that corrected glass transition temperature in MD simulation and number of water cluster can be calculated, supporting the recrystallization process is raised by the "diffusion mechanism". Detailed molecular processes of recrystallization and hydrogen-bonding states of water in the polymers are also discussed.

【序】 我々はこれまで示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) で観測される特異な現象、低温結晶化現象について研究を行ってきた。低温結晶化現象とは固体高分子である poly(2-methoxyethyl acrylate)(PMEA)中に存在する水が昇温過程で結晶形成が起こる現象である。さらにこの低温結晶化現象には高分子と弱く相互作用する特異な水形態 (中間水) が関与しており、それが生体適合性に影響を与えているという報告もある[1]。しかしながら、これまで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た。我々は今年の討論会で、分子動力学(MD)シミュレーションにより水分子の拡散係数を求め、さらに低温結晶化温度の近傍で拡散挙動が転移することを示すことによって、低温結晶化が「拡散機構」によって進行する可能性を議論した。すなわち、孤立した水分子群が温度上昇によって拡散し、それらがクラスターを形成した際に低温結晶化すると考えられる。しかし、計算したガラス転移温度はシミュレーションの一ステップで急速に冷却したものであり、冷却速度依存性があるガラス転移温度を実験結果と比較するには、MDシミュレーションにおける冷却速度を明確に示す必要があった。そこで、今回の報告では、冷却速度を考慮したガラス転移温度を計算し実験結果との比較を行う。さらに、固体高分子-水間の相互作用についてクラスター状態等の解析を行い、固体高分子中の水構造についても議論を行う。

【計算方法】本研究の計算において、高分子は PMEА、poly(tetrahydrofurfuryl acrylate)(PTHFA)、poly(methyl acrylate)(PMA)、poly(methyl methacrylate)(PMMA)の4種類を選択した。力場として水分子は TIP4P2005、各高分子は Generalized Amber Force Field(GAFF)を用い、MD 計算は GROMACS を使用して行った。高分子 77units 8 分子を温度 300K で 30ns 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[2]と対応するように設定した。初期構造の平衡化後、ガラス転移温度の計算を行った。計算の際、冷却速度が 1.2×10^{12} K/min になるよう段階的な降温を 100 K まで行った。その後、高分子ごとに 20 K 毎の温度制御を行い、固体高分子-水間の相互作用などの解析を行った。これらの得られた結果から固体高分子中の水分子構造を推定した。

【結果・考察】 Figure 1 に各温度における比体積変化を示す。ガラス転移温度近傍では主鎖の運動性が変化するため、比体積が転移した温度をガラス転移温度 T_g^{MD*} とした。計算した T_g^{MD*} はすべての系で実験値 T_g よりも高い傾向を示した。その原因は実験に比べてシミュレーション条件の冷却速度 $q_{(sim.)}$ が著しく速いためであると推測された。そのため、実験と MD シミュレーションにおける冷却速度の違いを補正する Williams-Landel-Ferry 式[3]

$$\Delta T_g = \frac{-C_2 \log_{10} \frac{q_{(sim.)}}{q_{(exptl.)}}}{C_1 + \log_{10} \frac{q_{(sim.)}}{q_{(exptl.)}}}$$

C_1, C_2 : Fitting parameters

を用いてガラス転移温度の補正值 ΔT_g を求め、補正後のガラス転移温度 T_g^{MD} を計算した。その結果、Table 1 に示すように各 T_g^{MD} 値は T_g^{MD*} と比べて、実験値 T_g と非常に一致を示した[4]。

次に構造の解析において、昨年の結果では高分子との水素結合を拡散転移温度で水分子が切断して水分子のクラスターを形成することを示唆した。本研究ではさらに形成されるクラスター構造について解析を行った。水分子同士で donor-acceptor 間の距離が 2.5 Å であるものを水素結合しているとして、水素結合によって形成されるクラスターの数およびクラスターを構成する水分子数を計算した。結果として、拡散転移温度以上で平均クラスター構成数が上昇し、水クラスターが成長することを示した。発表当日はさらに高分子-水間相互作用によって形成される水素結合構造の詳細に関して詳しく議論する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Tanaka *et al.* *Polym. Int.* **49**, 1709 (2000)
- [2] M. Gemmei-Ide *et al.* *J. Phys. Chem. B* **116**, 1850 (2012)
- [3] A. Soldera and N. Metatla, *Phys Rev E* **74**, No. 061803 (2006)
- [4] N. Yasoshima *et al.* *J. Phys. Chem. B* **121**, 5133 (2017)

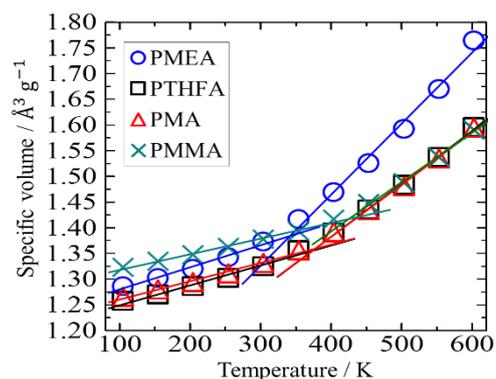


Fig. 1. The calculated specific volume as a function of the temperature

Tab. 1. The calculated values about the each glass transition temperature

	PMEА	PTHFA	PMA	PMMA
T_g^{MD*} / K	337	370	375	423
ΔT_g / K	112	109	81	95
T_g^{MD} / K	225	261	294	328
T_g / K	223	260	291	381