

アクリレート系高分子と水界面の分子動力学シミュレーション

¹富山大院工, ²東北大院理, 京大・ESICB
○岸中翔¹, 八十島亘宏¹, 森田明弘², 石山達也¹

Molecular dynamics simulation of the acrylate-type polymer/water interface

○Sho Kishinaka¹, Nobuhiro Yasoshima¹, Akihiro Morita², Tatsuya Ishiyama¹
¹Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,
University of Toyama, Japan
²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan;
ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】

The acrylate-type polymer is widely used polymeric materials, and possesses transparency, softness, and weather resistance characteristics. Representative acrylate-type polymers are Poly (2-methoxyethyl acrylate) (PMEA) and Poly (methyl methacrylate) (PMMA). Although PMEA shows blood compatibility in a human body, its molecular mechanism has not yet become clear. In this study, we calculated molecular structure and vibrational sum frequency generation spectrum at PMEA/HOD interface by molecular dynamics simulation. It was found that interfacial thickness depends on length of polymer. As the number of repeated units for each polymer becomes large, the interfacial thickness tends to increase. The calculated $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectrum shows a strong positive broad peak centered at 3400cm^{-1} , which originates from OH stretching vibration of water hydrogen-bonded with carbonyl oxygen of the polymer.

【序】

アクリレートポリマーは透明性や柔軟性、耐候性を持ち、幅広く利用されているポリマー材料である。代表的なアクリレートポリマーとして、Poly(2-methoxyethyl acrylate)(PMEA)と Poly(methyl methacrylate)(PMMA)が挙げられる。PMEAは血液適合性を示すことが知られているが、その理由として含水中で側鎖末端メトキシ基と水との相互作用により中間水なる特殊な水構造が形成されるためであるとする議論^[1]がある。しかし、そのメカニズムの詳細は明らかになっていない。一般的に高分子材料が水と接するのは高分子/水界面であり、本研究では PMEA/水界面における水構造に注目する。界面という分子スケールの領域を実験的に調べる強力な方法のひとつとして和周波発生分光法がある。和周波発生分光法で観測される2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の虚部の符号は界面に対する分子の方向を反映する。水/空気界面では $\text{Im}\chi^{(2)} > 0$ のとき水分子は H 原子を気相側、 $\text{Im}\chi^{(2)} < 0$ のとき水相側に向けた配向をとる^[2]。この分光法を用いて、理研・田原グループの Anton らが PMEA / HOD 界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ 測定^[3]を行なった。PMEAは 3400cm^{-1} に正のピークを持つことが報告されている。本研究では、分子動力学シミュレーションにより、PMEA / HOD 界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを計算することにより、界面での水分子の配向構造、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの詳細に関して議論する。

【計算方法】

水、PMEA のモデルとしてそれぞれ TIP4P-2005^[4]、Generalized Amber Force Field (GAFF)^[5]を用いた。GROMACS (Ver. 5.1) を用いて、PMEA (10 units 22 個、30 units 8 個、50 units 8 個、77 units 8 個、120 units 5 個、154 units 4 個) を配置し、1ns 平衡化計算を行った。平衡化後の PMEA のシミュレーションセルサイズと同様になるよう水の平衡化計算を行った。その後、PMEA と水を接触させ、さらに 1ns 平衡化計算を行った。Im χ ⁽²⁾スペクトルの計算では、PMEA 77 units 8 個の PMEA / HOD 界面に対して、それぞれ初期構造の異なる 64 本のトラジェクトリー計算を行い、アンサンブル平均を行った。

【結果・考察】

Figure 1 に PMEA/H₂O 界面の units 数を変化させた時の水の界面厚さを示す。界面厚さは水のバルク密度の 10% から 90% を与える領域の厚みとして計算した。結果として、units 数が増加するにつれて、界面厚さが増加する傾向が見られた。また、77 units (8 個)、120 units (5 個)、154 units (4 個) のときを比べると、界面厚さはほぼ変化していないことから、77 units 8 個のときに界面厚さが収束していると考えられる。このことから Im χ ⁽²⁾スペクトルの MD 計算では、77 units 8 個の PMEA 膜を用いた。

Anton らが報告した PMEA / HOD 界面での Im χ ⁽²⁾スペクトルは、3400cm⁻¹ にピークをもつブロードな正のバンドが見られることが報告されている^[3]。Figure 2 に MD 計算で求めた PMEA / HOD 界面の Im χ ⁽²⁾スペクトルを示す。Figure 2 の黒の線が total の Im χ ⁽²⁾スペクトルであり、3400cm⁻¹ に正のブロードなピークが見られ、実験を再現した。これより界面の水分子の OH は高分子側を向いていることが分かる。次に PMEA のカルボニル酸素(O)、エーテル酸素(O1)、メトキシ酸素(O2)に注目し、O、O1、O2 の近傍に存在する水分子を分類した。結果として、Total の 3400cm⁻¹ のピークは PMEA のカルボニル酸素近傍に存在する水分子に由来するものであることが分かった。

【参考文献】

- [1] Tanaka, M. Hayashi, T. *Polym. J.*, 45, 701 (2013)
- [2] S. Nihonyanagi, S. Ymaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 130, 204704 (2009)
- [3] Anton, M. et al., 第7回SFG研究会予稿集 .(2016)
- [4] J. L. F. Abascal. C. Vega. *J. Chem. Phys.* 123,234505 (2005)
- [5] J. Wang et. al., *J. Comput. Chem.* 25, 1157 (2004)

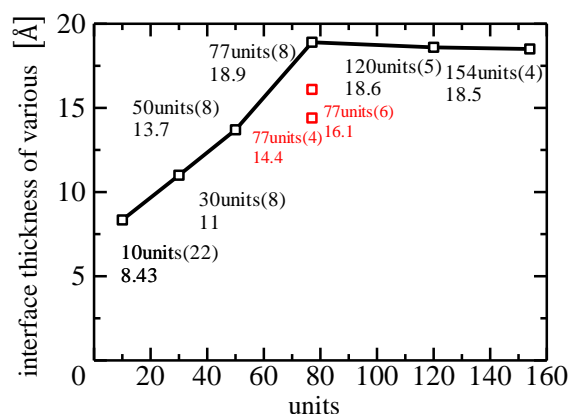


Figure 1. Interfacial thickness of various

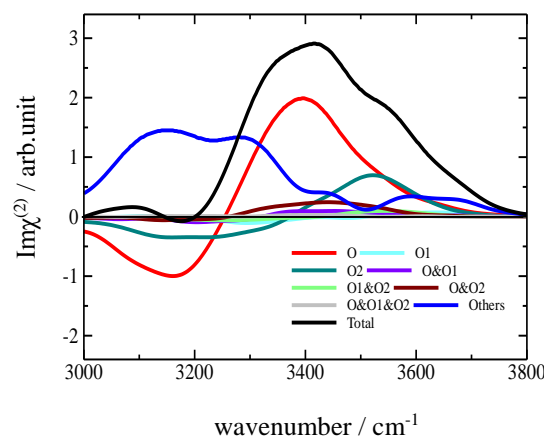


Figure 2. The Im χ ⁽²⁾ spectra at PMEA/water interface calculated in MD simulation.