

水中におけるポリエチレングリコールの第2ビリアル係数の温度依存性

吉崎 武尚・山下 遼人・井田 大地

T. Yoshizaki, R. Yamashita, D. Ida

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

非イオン性高分子水溶液の多くは下限臨界相溶温度 (LCST) 型相挙動を示す。これは、温度上昇にともない、溶質高分子繰返し単位との電気双極子間相互作用エネルギーを小さくするように配向して高分子近傍においていわゆる水和していた水分子の運動が激しくなり、水和が崩れることにより、水が貧溶媒化するためだと考えられている。さらに温度が上昇すると、系の自由エネルギーに対するエントロピーの寄与が相対的に大きくなり、通常の水溶性高分子を低極性有機溶媒に溶かした系と同様に、2相状態にあった高分子水溶液は、上限臨界相溶温度 (UCST) 型相挙動を示し、1相状態に戻ると考えられる。実際に、代表的な非イオン性水溶性高分子であるポリエチレングリコール (PEG) の水溶液は、LCST と UCST を併せ持ち、LCST 型と UCST 型相境界が部分的に重なったような、閉環型相挙動を示す¹⁾。

今回は、そのような相挙動の分子論的理解に向けて、水溶液中における PEG の分子間相互作用の温度 T 依存性を明らかにするため、全原子モデル (分子力場) を用いた分子動力学 (MD) シミュレーションにより、PEG 水溶液の第2ビリアル係数 A_2 の T 依存性を検討した結果について報告する。

2. モデルと方法

PEG に対する分子力場として General AMBER 力場 (GAFF)²⁾ を採用した。その際、各原子の (固定) 部分電荷として、PEG を全 *trans* 形態に固定し、Hartree-Fock 近似の下、6-31G* 基底関数を用いて、連続媒体近似の枠内で IEFPCM 法により溶媒である水の影響を考慮して評価した Restrained Electrostatic Potential (RESP) 電荷^{3,4)} を採用した。水分子のモデルとして TIP4P-D モデル⁵⁾ を採用した。MD シミュレーションは GROMACS5.0.6 を用いて行った。

初期状態として一辺 $l_0 = 6.45$ nm 立方体セル中に 10, 15, 20, あるいは 30 個の PEG20 量体を配置し、PEG 分子の個数に応じて 8333, 8040, 7799, あるいは 7325 個の水分子を配置した。PEG の重量分率 w は、それぞれ、5.65, 8.52, 11.3, あるいは 17.0% となる。このような初期状態から、周期境界条件下、全ての結合長を平衡値に拘束した上、エネルギー最小化、4–20 ns の平衡化後、20 ns の間サンプリングシミュレーションを行った。運動方程式の時間発展間隔は 2 fs とした。また、原子間に働く van der Waals 型相互作用は 0.9 nm でカットオフし、静電相互作用は実空間カットオフ距離 0.9 nm の Particle Mesh Ewald 法^{6,7)} を用いて計算した。 T および圧力 p の制御には、それぞれ、能勢-Hoover 法および Parrinello-Rahman 法を用いた。

以上のようなモデルと方法を用いて、 $T = 25$ °C および 100 から 300 °C の範囲において 20 °C 毎に、 $T \leq 100$ °C の範囲では 1 bar、 $T > 100$ °C の場合はその温度における水の平衡蒸気圧⁸⁾ になるように p を設定して MD シミュレーションを行い、各温度、質量濃度 c における PEG 分子の重心間距離 r の関数である PEG 重心間動径分布関数 $g(r; c)$ を

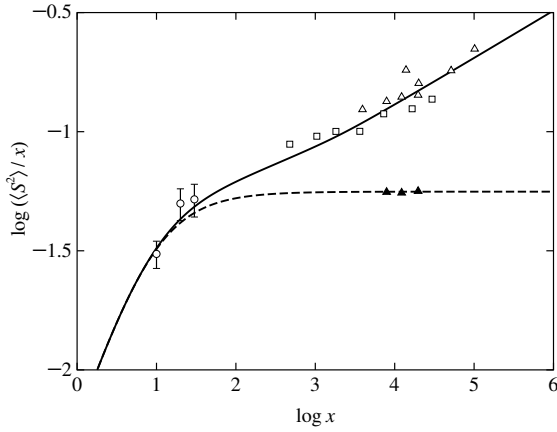


図 1. $\log(\langle S^2 \rangle / x)$ 対 $\log x$ プロット

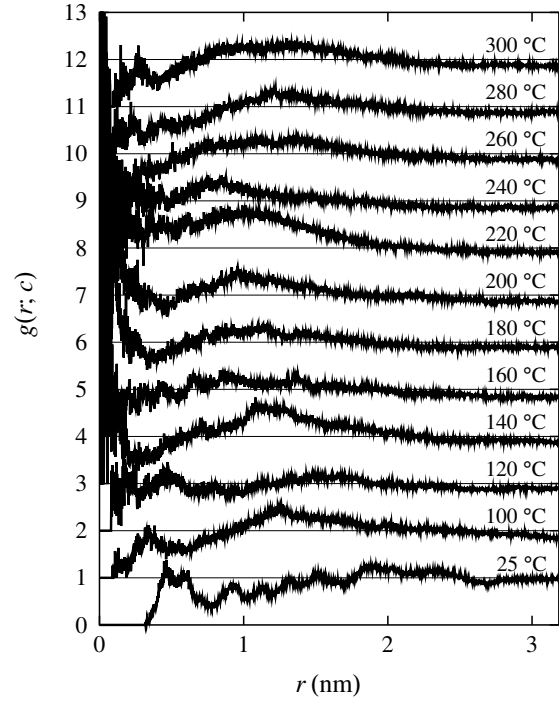


図 2. $g(r; c)$ 対 r プロット ($w = 5.65\%$)

評価した。なお、 c はセルの平衡体積から計算される。得られた $g(r; c)$ を用いて、次式で定義される有限濃度 c における見かけの第 2 ビリアル係数 $A_2(c)$ を計算した。

$$A_2(c) = \frac{2\pi N_A}{M^2} \int_0^\infty [1 - g(r; c)] r^2 dr. \quad (1)$$

ここで、 N_A は Avogadro 定数、 M は溶質分子量である。最終的に、 $A_2(c)$ を無限希釈極限 ($c \rightarrow 0$) に外挿し、 A_2 を得た。

また、後述のように、用いたモデルの妥当性の確認のため、別途、PEG10, 20, および 30 量体について水中 25 °C における平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を評価した。その際、初期状態として一辺 $l_0 = 5.00$ nm 立方体セル中に 1 個の PEG10, 20, あるいは 30 量体を配置し、PEG の重合度 x に応じて 4076, 4056, あるいは 4029 個の水分子を配置した。このような初期状態から、上述と同様の方法を用いて MD シミュレーションを行った。なお、 $\langle S^2 \rangle$ の計算の際は、鎖の太さの影響を除くため、PEG 分子骨格を構成する C および O 原子のみを考慮した。

3. 結果と考察

図 1 に、 $\langle S^2 \rangle / x$ 対 x の両対数プロットを示す ($\langle S^2 \rangle$ in nm^2)。白丸が水中 25 °C における MD 値を表し、白四角⁹⁾、白三角¹⁰⁾ は同溶媒条件における実験値を表す。また、黒三角は 0.45 M の K_2SO_4 水溶液中 34.5 °C (Θ) における実験値を表す。図中、破線および実線は、それぞれ、実験データに対する最適な非摂動および摂動みみず鎖理論値¹¹⁾を表す。本研究で得られた MD 値は、最適摂動みみず鎖理論値と良く一致し、用いたモデルが妥当であることが分かる。

図 2 に、 $w = 5.65\%$ の場合の、図中に示した各温度における $g(r; c)$ 対 r のプロットを示す。100 °C 以上の場合の各プロットは、温度が低い順に、上方に 1, 2, ..., 11 だ

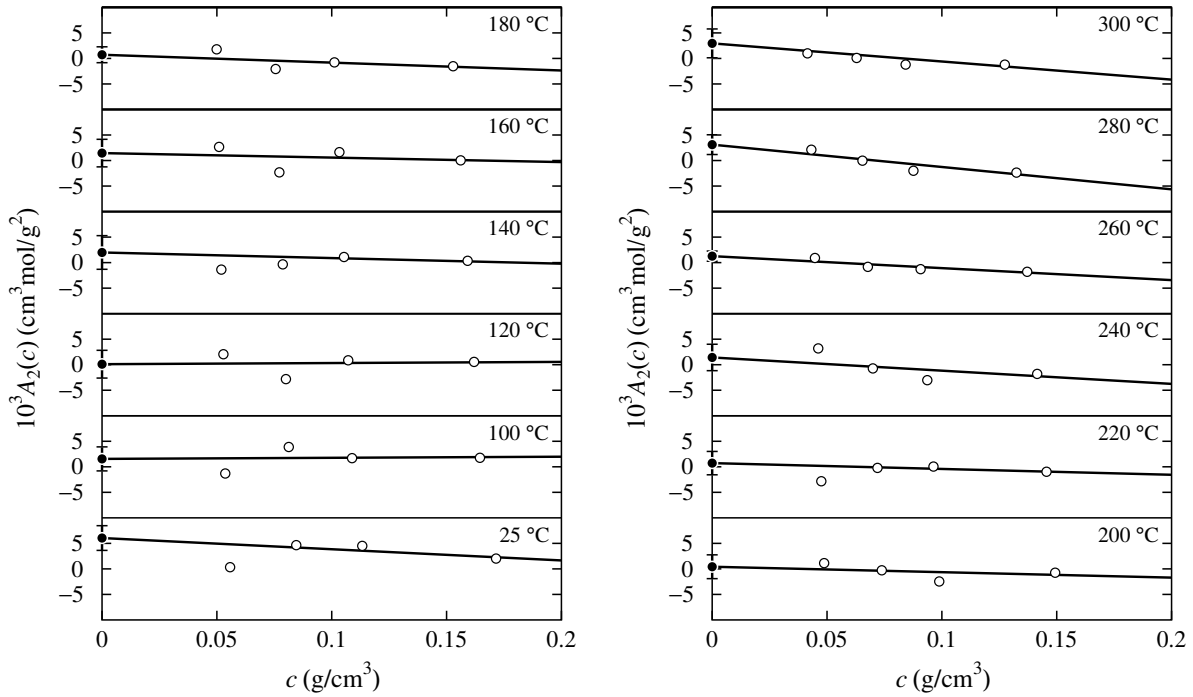


図 3. $A_2(c)$ 対 c プロット

けシフトしてある. 各温度において PEG 鎖の有限濃度における見かけの根平均二乗回転半径は, 温度にほとんど依存せず, 約 0.9 nm である. 25 °C においては $g(r)$ は 1 を大きく上回るようなピークを持たないが, 100 から 240 °C の温度範囲において各プロットは頂点を $r \approx 1.1$ nm に持つ幅の広いピークを持つ. これは, 25 °C に比べ, 100 から 240 °C の温度範囲において, PEG 分子間相互作用がより引力的になることを示す. 240 °C 以上の温度範囲では, 各プロットのピーク高さは 100 から 240 °C に比べ低くなる. これは, さらに昇温することで, PEG 分子間相互作用が再び斥力的になっていくことを意味する. 他の w の場合も $g(r)$ は同様の挙動を示した.

いずれの温度の場合も, 系のサイズが有限であることに起因して, r が小さい領域においてプロットがばらつき, r が大きい領域における $g(r; c)$ の漸近値が 1 より小さくなっている. それらの影響を除くため, 便宜的に, 式 (1) に代えて, 次式を用いて $A_2(c)$ を計算した.

$$A_2(c) = \frac{2\pi N_A}{M^2} \int_0^{l_0/2} [1 - g'(r; c)] r^2 dr \quad (2)$$

ここで, $g'(r; c)$ は $g(r; c)$ を用いて次式のように定義される.

$$\begin{aligned} g'(r; c) &= 0 && \text{for } 0 \leq r < a \\ &= g(r; c) && \text{for } a \leq r < \sigma \\ &= 1 + [g(r; c) - 1]e^{-16(r/\sigma-1)^2} && \text{for } \sigma \leq r \leq l_0/2 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで, $a = 0.1$ nm, $\sigma = 2.5$ nm とした.

図 2 に, 図中に示した各温度における, $A_2(c)$ 対 c のプロットを示す. $T \leq 240$ °C の場合は低濃度側においてデータ点がばらついているが, $T \geq 260$ °C の場合は調べた c の範

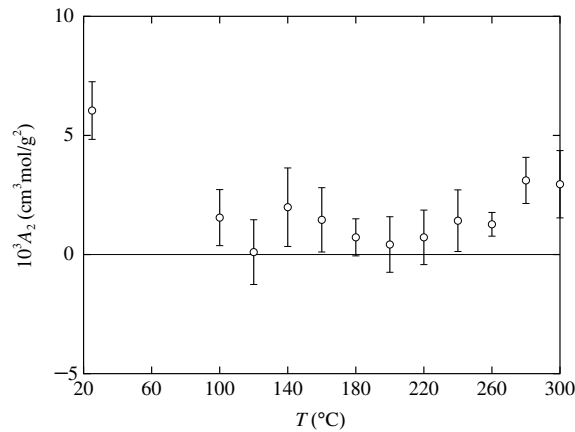


図4. A_2 対 T プロット

囲において全てのデータ点は直線に従っている。そこで、全て温度の場合について、データ点を直線外挿し、 $c = 0$ における直線の切片から A_2 を評価した。

図4に、 A_2 対 T プロットを示す。調べた T の範囲において $A_2 > 0$ であるが、 T が大きくなるのにもない、 A_2 は減少して極小値を経た後に増加に転じる。このような A_2 の挙動は、温度上昇にともない1相状態から2相状態へと変化し、さらに温度が高くなると1相状態に戻るといふ、閉環型相挙動に対応する。

文献

- 1) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer*, **17**, 685 (1976).
- 2) J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, **25**, 1157 (2004).
- 3) C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell, and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10269 (1993).
- 4) W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9620 (1993).
- 5) S. Piana, A. G. Donchev, P. Robustelli, and D. E. Shaw, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 15323 (2015).
- 6) T. A. Darden, D. M. York, and L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089 (1993).
- 7) U. Essmann, L. Perera, and M. L. Berkowitz; T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **103**, 8577 (1995).
- 8) W. Wagner and A. Pruss, *J. Phys. Chem. Reference Data*, **22**, 783 (1993).
- 9) T. Kato, K. Nakamura, M. Kawaguchi, and A. Takahashi, *Polym. J.*, **13**, 1037 (1981).
- 10) S. Kawaguchi, G. Imai, J. Suzuki, A. Miyahara, T. Kitano, and K. Ito, *Polymer*, **38**, 2885 (1997).
- 11) 川口 正剛, 高分子, **65**, 296 (2016).