

熱応答性高分子の水和構造に関する分子動力学シミュレーション

京工織大¹ 福井大院工² ○鎌田康平¹・藤原 進¹・橋本雅人¹・水口朋子¹・青木隆史¹・玉井良則²

【緒言】

下限臨界共溶温度 (LCST)をもつポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNiPAM) 等の熱応答性高分子は、LCST 以下の温度では、高分子鎖がランダムコイル状に広がるのに対して、LCST 以上の温度では、グロビュール状に凝集する。これまで、アタクチック PNiPAM の水和構造に関するシミュレーション研究は行われているが¹⁻³⁾、他の立体規則性を有する PNiPAM の水和構造についてはほとんど調べられていない。本研究では、PNiPAM の水和構造及び、水和構造に及ぼす立体規則性の影響を調べるため、水中での単一 PNiPAM 鎖の分子動力学(MD)シミュレーションを行った。

【シミュレーション】

MD シミュレーションは、系を構成している全ての粒子一つ一つの運動について、運動方程式を時間に沿って数値的に解くことによりその運動の軌跡を直接追跡する統計力学的手法である。高分子の分子モデルとして、アタクチック、イソタクチック、シンジオタクチックの立体規則性を持つ PNiPAM を用いた。高分子の初期構造はランダムに生成し、10 種類用意した。重合度 20 の 1 本の高分子鎖の周囲に水 2000 分子をランダムに挿入した。力場として、高分子には OPLS-AA、水には TIP4P を用いた。クーロン相互作用の計算は Ewald 法を用いた。NPTアンサンブルを用い、時間刻み 1fs で運動方程式を数値的に解いた。また、圧力は 1 気圧とし、3 次元周期境界条件を適用した。まず、250K で 200ps の平衡化シミュレーションを行い、4ns のサンプリングを行った。その後、250K でのサンプリング後の配置を初期構造として 300K、350K、400K でそれぞれ 4ns のサンプリングを行い、水和構造を解析した。本シミュレーションでは、MD シミュレーションプログラム PAMPS⁴⁾を用いた。

Molecular Dynamics Simulation on Hydration Structure of Thermoresponsive Polymers

Kohei Kamada¹, Susumu Fujiwara¹, Masato Hashimoto¹, Tomoko Mizuguchi¹, Takashi Aoki¹, and Yoshinori Tamai²

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto Institute of Technology, Hashigami-cho 1, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan, ²Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan)

¹Tel: +81-75-724-7859, Fax:+81-75-724-7859, E-mail: m5617007@edu.kit.ac.jp

Key Word: lower critical solution temperature / poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAM) / thermoresponsive polymer / hydration structure / molecular dynamics simulation

Abstract: As for thermoresponsive polymers with a lower critical solution temperature (LCST) such as poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAM), polymer chains are in an expanded random-coil state below LCST, whereas they are in a compact globular state above LCST. Although several computer simulation studies have been carried out on the hydration structures of an atactic PNiPAM, there have been few simulation studies on those of a PNiPAM with different stereo regularity. In this study, we conducted a molecular dynamics simulation of a single PNiPAM chain in water, in order to investigate hydration structures of a PNiPAM and effects of stereo regularity on hydration structures.

[結果・考察]

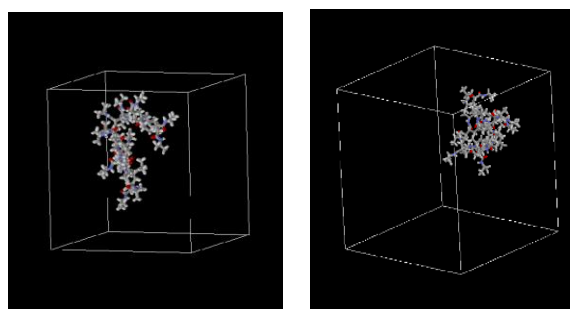
250K 及び 400K におけるアタクチック PNiPAM の水和構造のスナップショットを Fig.1 に示す。この図から、250K では高分子鎖がランダムコイル状に広がっているのに対して、400K ではグロビュール状に凝集していることが分かる。これは、250K では水が高分子の親水基部分と水素結合しているのに対して、400K ではこの水素結合が切断されて、水が高分子の外部へ放出されているためであると考えられる。

250K 及び 400K におけるアタクチック PNiPAM の慣性半径 R_g の時間変化の一例を Fig.2 に示す。この図から、400K の方が 250K よりも R_g の揺らぎが大きいことが分かる。これは、高温では内部回転がしやすい故、立体配座の転移が起りやすいためであると考えられる。

アタクチック、イソタクチック、シンジオタクチック PNiPAM の慣性半径 R_g の温度依存性を Fig.3 に示す。アタクチックとイソタクチックでは温度に対して R_g は減少している。一方、シンジオタクチックでは上記 2 つに比べて全ての温度で R_g は大きく、温度に対して減少していない。これは、シンジオタクチックではトランス配位における隣接側鎖間の立体障害が小さい故、疎水性相互作用が弱いためであると考えられる。

各温度でのポテンシャルエネルギーの平均値は立体規則性による違いはほとんどなく、ポテンシャルエネルギーは温度に対して、直線的に増加している。

発表では、動径分布関数や水素結合の解析結果についても議論する予定である。



(a) 250K

(b) 400K

Fig.1 Snapshots of hydration structures of an atactic PNiPAM (a) at 250K and (b) at 400K.

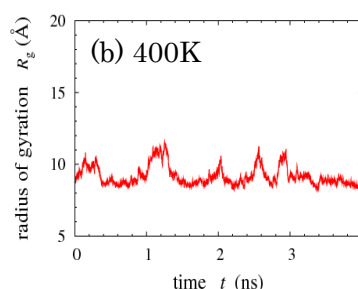
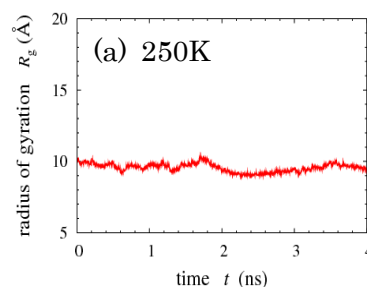


Fig.2 Radius of gyration R_g vs. time t for an atactic PNiPAM (a) at 250K and (b) at 400K.

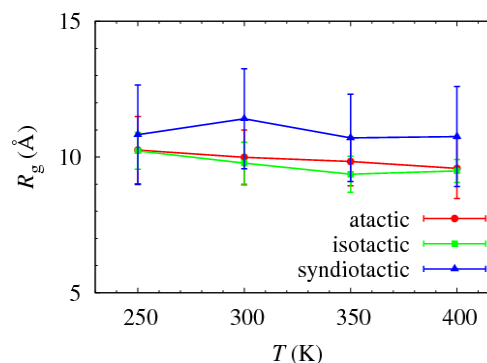


Fig.3 Temperature dependence of the radius of gyration R_g for atactic, isotactic, and syndiotactic PNiPAMs.

[1] S. A. Deshmukh, S. K. R. S. Sankaranarayanan, K. Suthar, and D. C. Mancini, *J. Phys. Chem. B* **116**, 2651 (2012).

[2] Y. Tamai, H. Tanaka, and K. Nakanishi, *Macromolecules* **29**, 6750 (1996).

[3] Y. Tamai, H. Tanaka, and K. Nakanishi, *Macromolecules* **29**, 6761 (1996).

[4] 福井大学大学院工学研究科 玉井良則准教授が作成されたプログラム。