

TSUBAME 共同利用 令和3年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 逐次導入法による長鎖化合物の全原子自由エネルギー計算

英文: All-atom free energy calculation of long-chain compounds by chain-increment method

利用課題責任者

Nobuyuki Matubayasi

所属 大阪大学

Affiliation Osaka University

URL

邦文抄録 本課題では、本グループが開発中の逐次導入法を用いて、polyethylene(PE)/polyvinylidene difluoride(PVDF)ブレンドおよび poly(vinyl) alcohol(PVA)/polyvinylpyrrolidone(PVP)ブレンド系の混合ギブス自由エネルギーを全原子分子動力学シミュレーションを用いて計算した。原子スケールのエネルギー解析および構造解析によってブレンドの相溶/非相溶性やその原因を明らかにした。

英文抄録 In this project, Gibbs free energies of mixing of polyethylene (PE)/poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and polyvinyl alcohol (PVA)/poly(vinylpyrrolidone) (PVP) blends were calculated by all-atom molecular dynamics simulations using the chain-increment method being developed by our group. An atomic-level energies and structural analyses revealed miscibility/immiscibility of the blends and their causes.

*Keywords:* all-atom molecular dynamics simulation, free energy calculation, polymer blend, mutual miscibility

## 背景と目的

ポリマーブレンドとは、異なる種類のポリマーを混ぜ合わせてできた多成分ポリマーの総称である。複合的なポリマーの性質を有するポリマーブレンドは家電製品や生体デバイス、自動車製品など多岐にわたって活用されている。ブレンドの物性は、混ぜ合わせるポリマーのお互いへの溶けやすさである相溶性に依存することが知られている。そこで、新規ポリマーブレンド材料を設計する安価な手段として、計算機シミュレーションを用いて相溶性を評価する手法の開発が期待されている。

ブレンド系の相溶性は、熱力学的には混合前後の自由エネルギー変化である混合ギブス自由エネルギーで決まる。本研究では、ポリマー混合系における混合ギブス自由エネルギー評価を用いて、ポリマー溶液系の相溶性を見積もる。分子間相互作用を考慮するために全原子分子動力学(MD)シミュレーションを行い、各ポリマー鎖の平衡化学ポテンシャル(自由エネルギー)計算から混合ギブス自由エネルギーを見積もる。しかしながら、非常に大きな内部自由度を持ち排除体積が大きいポリマー鎖は、自由エネルギー計算に膨大な数のサ

ンプリングが必要となり、大きな計算コストがかかる。

本プロジェクトでは、この問題を解決するために、高分子がモノマーの繰り返し構造からなる点に注目する。高分子全体ではなく、その構成要素であるモノマーの溶媒和自由エネルギーを計算することを考えるのである。高分子に属するモノマー単位の溶媒和自由エネルギーは incremental chemical potential と呼ばれ、同じ構造の繰り返しモノマーの数が長い長鎖ポリマーほど一定になることが期待される。ポリマー鎖全体の自由エネルギーは incremental chemical potential の総和となるため、ごく少数の incremental chemical potential 計算から全体の化学ポテンシャルを見積もることができれば、計算時間を大幅に短縮することができる。

## 概要

本課題では、重合度  $N = 100$  の polyethylene (PE), polyvinylidene difluoride (PVDF) およびそのポリマーブレンド系である PE/PVDF ブレンド, polyvinyl alcohol (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP) およびそ

のポリマーブレンドである PVA/PVP ブレンドについて、モル比をさまざまに変化させた系を用意して全原子 MD シミュレーション計算を行った。さらに、得られた平衡構造に基づく incremental chemical potential 計算を行なった。incremental chemical potential からブレンド状態および分離状態の高分子全体の化学ポテンシャルを見積もり、混合ギブス自由エネルギーを評価することでブレンドの相溶/非相溶性を判定した。さらに、エネルギー論的解析と分子スケールの構造解析から、ブレンドの相溶/非相溶性の原因を考察した。

### 結果および考察

図 1 は PE/PVDF ブレンド中の各溶質分子(PE, PVDF) の incremental chemical potential およびモノマー単位平均相互作用エネルギーの PVDF モル分率依存性を表す。左が溶質 PE の、右が溶質 PVDF の結果であり、横軸の 0 が PE 単成分系, 1 が PVDF 単成分系の結果である。溶質 PE の場合、ブレンド中の PVDF の割合に対して自由エネルギーも相互作用エネルギーも変わらないのに対し、PVDF はブレンド中の PVDF の割合が増えるとともにどちらも負に大きくなり、化学的に安定化していく。これは、PE が非極性ポリマーであるがゆえに周囲に非極性分子がいようと極性分子がいようとエネルギー的な違いをほとんど受けないのに対し、PVDF が極性ポリマーであるがゆえに同じ極性ポリマーである PVDF との結びつきが強くなるという化学的性質の違いに由来すると考えられる。

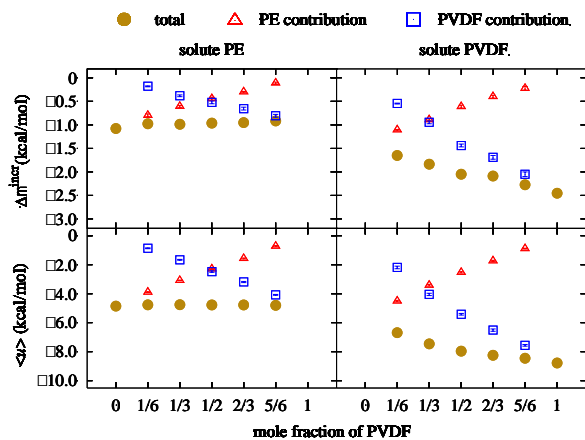


図 1: PE/PVDF ブレンド中の各溶質の incremental chemical potential  $\Delta\mu^{\text{incr}}$  およびモノマー単位平均相互作用エネルギー  $\langle u \rangle$  のブレンド中 PVDF モル分率依存性。左が溶質 PE、右が溶質 PVDF の結果を表す。赤および青はそれ

ぞれ溶媒 PE 分子と溶媒 PVDF 分子の寄与を表し、黄土色はそれらの和を意味する。

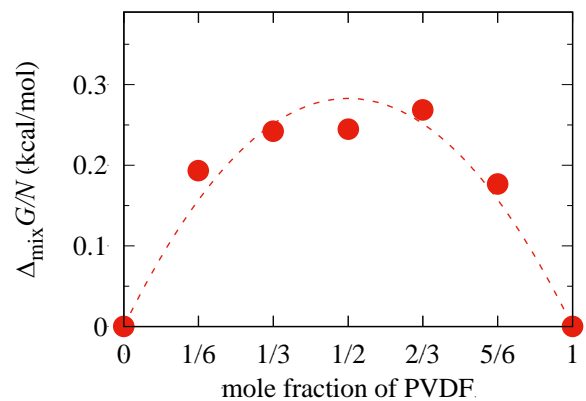


図 2: PE/PVDF ブレンド系における、モノマーあたりの混合ギブス自由エネルギーの PVDF モル分率依存性。

図 2 は図 1 から見積もった PE/PVDF ブレンド系の混合ギブス自由エネルギーの PVDF モル分率依存性である。ブレンド状態にある全ての PVDF モル分率について正となっており、PE/PVDF ブレンドは非相溶であることが分かる。この結果は実験結果と整合している。さらに、図 1 の結果から、このブレンドが非相溶であるのは PE と PVDF が非極性・極性ポリマーであることによる PVDF-PE 間の親和性が弱いことが原因であることが分かった。

### まとめ、今後の課題

全原子 MD シミュレーションを用いたポリマー相溶/非相溶性の判定手法である逐次導入法を PE/PVDF ブレンドのような実在するポリマーを対象として実行し、実験結果と整合する結果を得ることができた。これは、逐次導入法がブレンド相溶性評価に有用であることを示唆している。計算効率を向上させるために、計算時間の更なる短縮が今後の課題として挙げられる。本課題では、十分な鎖の長さをとって鎖長  $N=100$  として計算を行なったが、今後は混合ギブス自由エネルギーの鎖長依存性を調べることにより、より短い長さの高分子で相溶/非相溶性の判定が可能かどうかを調べる予定である。