

# ポリマーに対する水の溶解性のMD解析

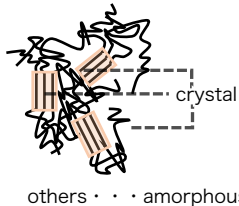
阪大院・基礎工 ○ 向江謙心、小嶋秀和、矢ヶ崎琢磨、松林伸幸

## Introduction

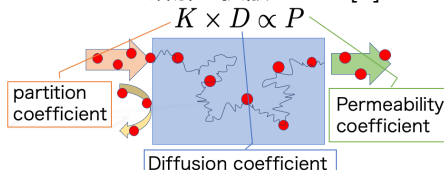
ポリマー分離膜：工業的に用いられている分離膜の一種 (ex. ガス分離)

➤ 透過性能が変化する要因

- 膜を形成するポリマーの種類
- 透過分子の種類
- 微視的なポリマーの集合様態 (amorphous, crystal)



➤ 溶解・拡散モデル [1]



実験的には溶解性・拡散性の寄与は測定可能であるが、それらに対する分子論的な解析は困難

➤ 集合様態による溶解性・拡散性の差異の分子論的な起源は明らかにされていない

➤ 透過性能の制御には、ポリマーと透過分子に対する分子論的な理解が必要

[1] Rong Xu, et al., *Scientific reports*, 12.1 (2022)

目的：ポリマーの集合様態による水の溶解性の差異を分子論的に解明

分配関数

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

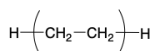
$\Delta G$ ：溶解自由エネルギー

## Methods

➤ 対象系

ポリマー：polyethylene (PE)

水：分子数 1

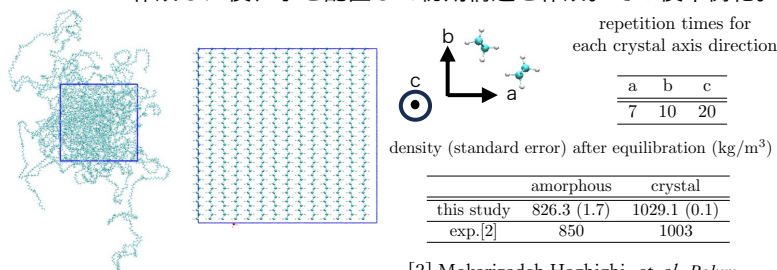


	degree(n)	number of polymer
amorphous	140	20
crystal	20	140

➤ 構造サンプリング

amorphous：密度が約0.0025 atom/ $\text{\AA}^3$ になるようにポリマーをランダムに配置。その際、水も配置し、初期構造を作成。その後平衡化。

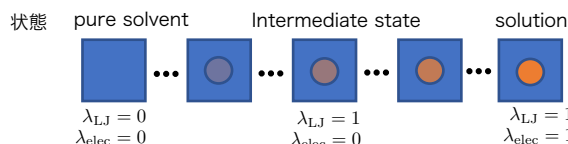
crystal：単位格子を下の表にあるように繰り返し、結晶構造を作成した後、水を配置して初期構造を作成。その後平衡化。



[2] Mokarizadeh Haghghi, et al., *Polym. Bull.*, 77 1681-1694 (2020).

➤ 溶解自由エネルギー $\Delta G$ の算出

Bennett Acceptance Ratio (BAR)法 [3]



$$\Delta G = \sum_{\lambda_{LJ}} \Delta G(\lambda_{LJ}, \lambda_{elec} = 0) + \sum_{\lambda_{elec}} \Delta G(\lambda_{LJ} = 1, \lambda_{elec})$$

$$\Delta G_{i \rightarrow i+1} = \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{\langle f(U_i - U_{i+1} + C) \rangle_{i+1}}{\langle f(U_i - U_{i+1} - C) \rangle_i} \exp(C) \right)$$

$i$ ： $i$ 番目の中間状態

[3] C. H. Bennet, *J. Comp. Phys.*, 22 245-268 (1976).

➤  $\Delta G$ の寄与分割

$$\sum_{\lambda_{LJ}} G(\lambda_{LJ}, \lambda_{elec} = 0) = \Delta G^{LJ} + \Delta G^{exc}$$

$$\sum_{\lambda_{elec}} G(\lambda_{LJ} = 1, \lambda_{elec}) = \Delta G^{elec} + \Delta G^{reo}$$

$\Delta G^{LJ}$ ：Lennard-Jones (LJ) 相互作用の寄与

$\Delta G^{exc}$ ：排除体積効果の寄与

$\Delta G^{elec}$ ：静電相互作用の寄与  $\Delta G^{reo}$ ：ポリマーの再配向の寄与

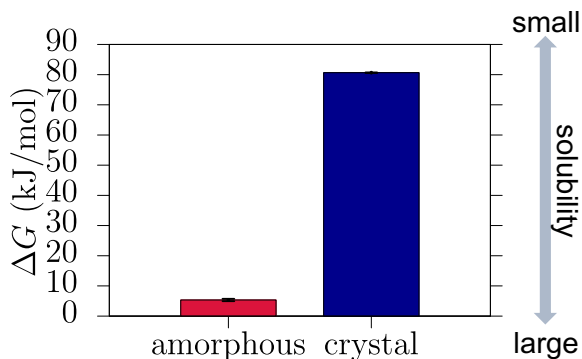
$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(\beta x)}$$

$$C = \ln \frac{Q_i n_{i+1}}{Q_{i+1} n_i}$$

$$n$$
：サンプル数

## Result and Discussion

➤ 各集合様態における水の溶解性



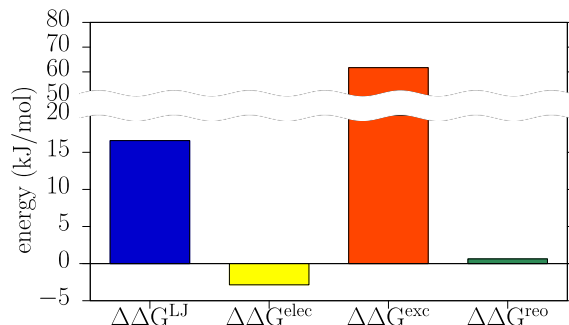
$$\Delta G_{crystal} > \Delta G_{amorphous}$$

➤ 水分子はamorphous中に比べ、crystal中へ溶解しにくい 実験結果と矛盾がない [4]

[4] Puleo A, et al., *Polymer*, 30 1357-1366 (1989).

➤ 各集合様態における溶解性の寄与分割

$$\text{寄与の分割 } \Delta \Delta G^x = \Delta G_{crystal}^x - \Delta G_{amorphous}^x$$



$\Delta \Delta G^{LJ}$ ：隙間がない結晶構造中で水分子はエネルギー的に不安定化する

$\Delta \Delta G^{exc}$ ：規則性を持って分子が配置されている結晶構造は自由体積が小さいため、排除体積効果により不安定化する

$\Delta \Delta G^{elec}$ 、 $\Delta \Delta G^{reo}$ ：PEが疎水的であるため集合様態による違いが小さい

## Conclusion

✓ 水分子はamorphous中に比べ、crystal中へ溶解しにくい

✓ 集合様態による溶解性の差の要因は、主にポリマー中への水分子挿入に伴う排除体積効果によるエネルギー損失であり、次にポリマー分子-水分子間のLJ相互作用による不安定化が寄与している。