

高分子ブラシの防汚機構の研究 ～大規模計算で解明する新時代の材料技術～

研究・開発機関 : 大阪大学大学院 基礎工学研究科
 利用施設 : スーパーコンピュータ「富岳」、九州大学情報基盤研究開発センター ITO
 計算規模 : 数万原子、合計2ミリ秒の全原子分子動力学計算
 利用ソフトウェア : GROMACS

Before

- 高分子ブラシは高性能な防汚材料の一つとして期待されていますが、その防汚機構については解明されていませんでした。
- 多数の高分子からなる高分子ブラシを原子レベルのシミュレーションで扱うことは、計算機の能力が足りず困難でした。

After

- 全原子分子動力学シミュレーションによって、水中の高分子ブラシへの分子吸着過程を再現できました。
- 今後の防汚材料の開発に役立つ高分子ブラシの防汚機構が明らかになりました。

背景と目的

水中の固体表面に有機物が付着する現象は、さまざまな問題を引き起こします。例えば、タンカーの船底にフジツボや貝が付着すると、速度が低下し燃費が数十%も悪化します。また、人工血管や臓器に血中のタンパク質が付着すると、血栓が形成され、生命に関わる危険を伴います。

固体表面の疎水性が高いと汚れが付着しやすいことが知られていますが、表面に親水性の分子を付加することで、水と相互作用しやすくなり、防汚性が向上します。その方法の一つが高分子ブラシです。高分子は鎖状の細長い分子であり、一端を固体表面に結合できます。鎖の数が十分に多いと、図1に示されるように、ブラシ状の構造を形成します。多くの実験では、親水性のある高分子ブラシがタンパク質や細菌の付着を劇的に抑制することが確認されていますが、その分子機構は十分に解明されていません。なぜ親水的な表面は汚れを防ぐのか。この基礎的な疑問を解決することで、より効率的な材料開発が可能になります。

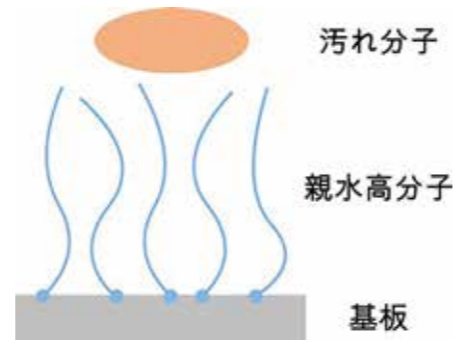
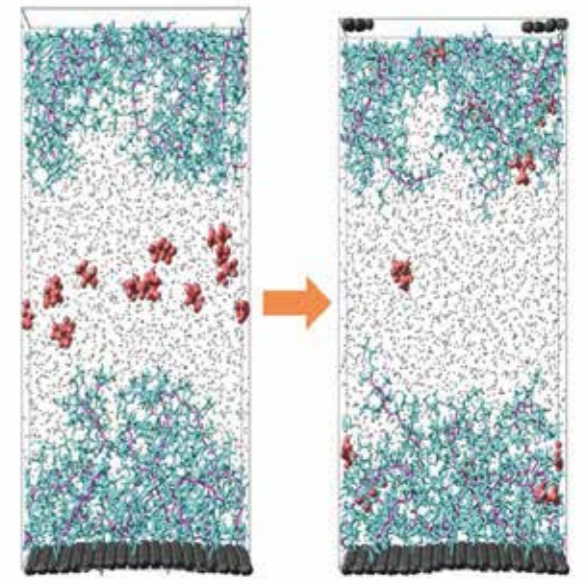


図1 高分子ブラシの模式図

汚れ分子は基板や高分子との間の引力によって吸着します。分子動力学法を用いると、これらの分子間相互作用を詳細に解析できます。計算機の発展により、大規模な分子動力学の計算機シミュレーションが可能になり、高分子ブラシの防汚機構の研究が進みました。本稿では、明らかになった防汚機構の仕組みについて紹介します。

■ 利用成果

図2は、高分子ブラシが吸着分子(赤)を吸着するシミュレーションの初期状態と1マイクロ秒後の状態を表しています。人工血管などを想定した例で、上下にある高分子ブラシ(紫と水色)の間に吸着分子(赤色)が溶けた水溶液(灰色)がある状態です。このように、全原子分子動力学シミュレーションでは、すべての原子の動きを計算で再現できます。左図の初期状態では、汚れのもとになる吸着分子がブラシの近くにありますが、右図の1マイクロ秒後には、高分子の形が変わり、吸着分子がブラシに吸着していることが確認できます。



初期状態 1マイクロ秒後
 図2 PHEMAブラシへのロイシン類似分子の吸着

高分子ブラシとしては、PHEMA(弱親水性)とPCBMA(強親水性)の2種類を比較しました。熱統計力学に基づいたシミュレーションの解析結果では、強親水性の高分子は水と強く結びつき、ブラシ内部に水のバリアを形成して汚れの侵入を防ぎます。一方、弱親水性の高分子は水との結びつきが弱いため、汚れ分子がブラシの隙間に入り込みやすくなります。また、ブラシ内に多くの水が含まれることで、吸着分子への引力が弱くなることも確認されました。即ち、防汚効果は高分子の親水性が強いか弱いかの性質によって決まり、それ以外の要素(分子の形など)はあまり影響しないことが分かりました。この発見は、新しい防汚材料開発のヒントになります。

次に、単位面積当たりの高分子ブラシの数(グラフト密度)に注目してみました。密度の高い高分子ブラシの防汚性能は良くなります。しかし、作成手法に制限があるため、実際には密度が高くないブラシも使われています。

図3では、高分子ブラシの親水性、密度、構造の関係を示しています。基本的に親水性が高いほど汚れを防げますが、密度が中程度の場合に、弱親水性の高分子ブラシの方が汚れを防ぐ効果が高いという意外な結果が得られました。この密度では強親水性の高分子はブラシ内部に水を多く含み、汚れ分子がその隙間をすり抜けて基板に吸着できます。一方、弱親水性の高分子は互いに凝集してブラシ内の隙間が少なくなるため、汚れの侵入を防ぎます。この発見を応用すれば、異なる性質の高分子を適切に組み合わせることで、両者の利点を併せ持つ、より優れた防汚材料を開発できる可能性があります。

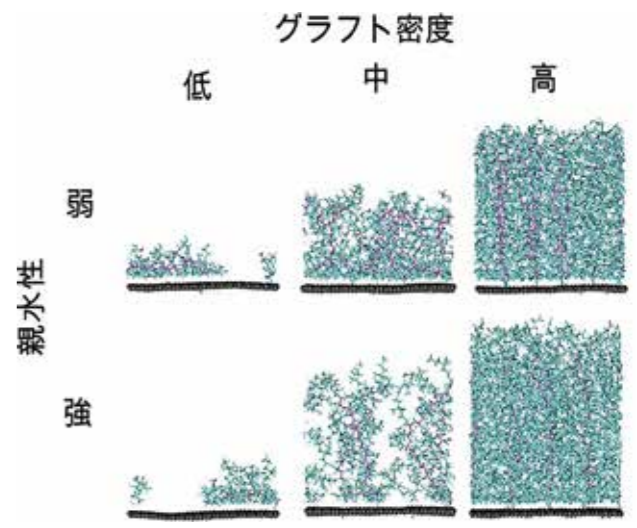


図3 ブラシ構造の親水性ならびにグラフト密度依存性

出典: T. Yagasaki, and N. Matubayasi, Langmuir 39, 13158-13168 (2023).
 T. Yagasaki, and N. Matubayasi, Langmuir 40, 15046-15058 (2024).