

特集 高分子材料の酸素透過係数に関する分子構造要因解析手法*

Factor Analysis Technique on the Molecular Structure of the Oxygen Permeability Coefficient of Polymer Materials

外山 哲男
Tetsuo TOYAMA

Various techniques were proposed to predict the polymer material properties, however an effective technique was not forthcoming. In order to apply the Quantitative Structure Property Relationship (QSPR) method applied to low molecule materials in medical development etc. to polymer materials, new descriptors which offset the size effect of polymer materials were introduced. The oxygen permeability coefficient was predicted with high precision.

Key words: Polymer, QSPR, QSAR, P_{O_2} , Prediction of property, Permeation rate

1. はじめに

高分子材料開発において分子構造から物性値を予測する手法は計算化学的な手法を含めて各種試みがなされているが、効果的な手法はいまだ提案されていない。一方、酸素透過特性の把握はガス分離膜材料、ガスバリア材料等の開発に不可欠であるが8桁にもおよぶ変動幅のため統一的な予測法はいまだ提案されてはいない。

本稿では高分子の酸素透過特性を題材にして分子構造から酸素透過特性を予測する手法を提案した。その手法の高分子材料の物性予測への一般的な適用についての見通しを示す。

2. 高分子の物性予測法

2.1 各種物性予測手法

Fig. 1に材料の解析手法を示す。理論に基づいた計算化学の分野では、分子構造が単純な低分子、結晶等に対して厳密解が得られる密度汎関数法 (DFT):

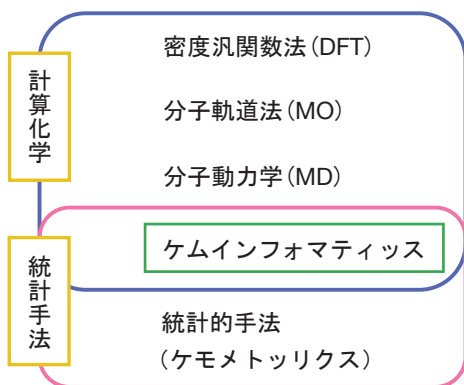


Fig. 1 材料解析手法

Density Function Theory), 分子軌道法 (MO: Molecular Orbital) が用いられる。また構成原子数が多い溶液系,高分子系では古典的力学を用いる分子動力学法 (MD: Molecular Dynamics) も用いられる。この計算化学に基づいた手法は理論に基づいた正確な解析が可能であるが、計算機的能力がまだまだ不足しているために高分子のような複雑系に対しては満足のおける解法が確立できてはいない。一方、生物系を含む複雑系の材料においては実験データを重視する統計的手法 (ケモメトリックス) も多く用いられているが、その解析過程においては理論的な裏付けが不足している。

そこで計算化学, 統計手法の双方の利点を合わせ持つケムインフォマティクスが最近注目を集めている。このケムインフォマティクスは分子の構造と物性値 (特性, 活性) を統計的手法を用いて結びつけ、物性値を分子構造から算出される分子特徴を表す値 (ディスクリプター) の関数として表すため高分子のような複雑系に対しても適用できると期待できる。このケムインフォマティクスは構造特性相関法 (QSPR: Quantitative Structure Property Relationship) または構造活性相関法 (QSAR: Quantitative Structure Activity Relationship) と呼ばれている。次に、この構造特性相関法を高分子に適用する新しい手法について述べる。

2.2 構造特性相関法の高分子への適用

Fig. 2の上部に低分子における構造特性相関法の解析手順を示す。各分子の分子構造を作成し、その分子構造から各種ディスクリプター (分子の特徴を表す値、

*2007年7月23日 原稿受理

分子量, 表面積, 荷電数, エネルギー順位など) を計算し, そのディスクリプターを用いて目的とする物性値を統計的手法を用いて解析し, 物性値をディスクリプターを用いて記述する推算式 (多くは一次式) を導き出す。この推算式を導く過程で物性値を支配しているディスクリプターを統計的手法を用いて明らかにする。一般的には導出した推算式に含まれるディスクリプターが物性値を支配している重要因子とみなすことができる。

低分子では材料を構成する分子を一義的に定義し, 各種ディスクリプターを算出し, 物性値の推算式を導くことができる。これに対して高分子では繰り返し構造は定義できるが個々の分子は非常に長い分子鎖で構成されており, しかもその長さは一つひとつの分子で異なり, ある分布を持って存在している。このため低分子で用いる手順を適用することはできない。

そこで我々は高分子を構成する繰り返し構造を抜き出し, 低分子モデルを作成することにより各種ディスクリプターを算出し, このディスクリプターに高分子解析が可能となる改良を加えた。この改良ディスクリプターを用いて高分子の物性解析, 物性値の推算式算出を行った (Fig. 2 下部参照)。

3. 解析

3.1 解析対象

Fig. 3に高分子のガス透過現象を示す。高分子におけるガス透過はガス分子の高分子への溶解, 内部拡散, 反対側へのガス放出を経てなされる。材料物性としての

ガス透過係数 P はガスの面積あたりの透過速度 F に膜厚 t を掛け, 上流と下流のガスの分圧差 ΔP で割って求められ, 材料固有の値とみなすことができる。この透過係数 P は $\text{cm}^3(\text{STD}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ の単位で表す。

本稿ではこのガス透過係数の中でガス分離膜材料, ガス遮断材料の特性値として最も重要視される酸素透過係数 P_{O_2} を解析した。

3.2 手法

Table 1に使用ソフト, 解析条件を示す。Table 2に解析した高分子の酸素透過係数を示す。

3.3 高分子用改良ディスクリプター算出

Fig. 4に改良ディスクリプター算出の考え方と手順を示す。高分子の解析には高分子全体を繰り返しユニット単位で切断し, ディスクリプター算出可能な大きさに低分子化する必要がある。その場合, 切断する位置に応じて表面積, 体積などのディスクリプターの値が変わってしまうことが問題となる。この解決手法として切断時の分子の大きさを相殺する新規のディスクリプターを提案した。具体的には通常方法で算出したディスクリプターに含まれる炭素数で割り算をした。その結果, 分子構造パラメータが繰り返しユニットの大きさに依存しなくなりポリマー本来の値を算出できる。なおユニット化する時に切断部分にはメチル基を付加した。Table 3に算出した改良ディスクリプターを示す。

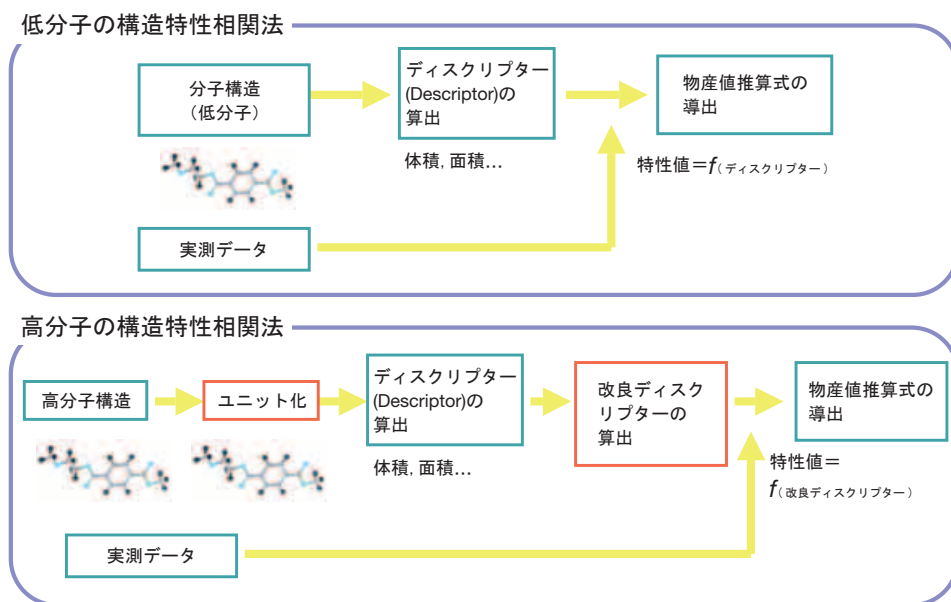


Fig. 2 解析手順

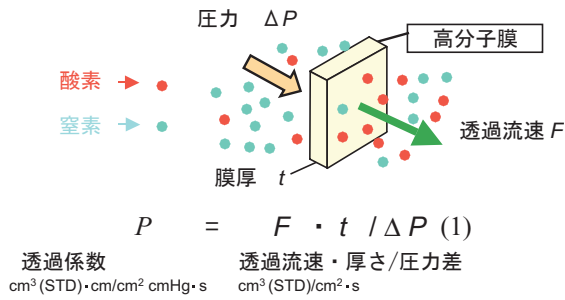


Fig. 3 透過係数の算出式

Table 1 解析条件

使用手法, ソフト
Acceylrys CeriusII QSAR

酸素透過係数
文献値より

改良ディスクリプターの方針

- 高分子の分子量（繰返し数）に依存しない（サイズ効果を相殺する）
- 高分子が本来持つ性質を表す（密度, 極性, 反応性...）

Table 2 高分子の酸素透過係数

汎用樹脂名	$P / 10^{10}$ (cm ³ (STD)・cm/cm ² ・s・cmHg)
ポリトリメチルシリルプロピン	3000
シリコーン	605
ポリイソブレン	23.3
ポリブタジエン	19
ポリ4メチルペンテン	32.3
ポリプロピレン	47.7
クロロブレン	4
低密度ポリエチレン	2.72
高密度ポリエチレン	0.403
テフロン	4.2
ポリスチレン	2.63
エチルアクリレート	1.15
PET	0.059
塩化ビニル	0.0453
ナイロンS	0.038
塩化ビニリデン	0.0053
ポリビニルアルコール	0.0089
ポリメタリロニトリル	0.0012
ポリアクリロニトリル	0.0008
ポリカーボネート	1.4
ポリビニルアセテート	0.5

[Physical Chemistry of Membranes]

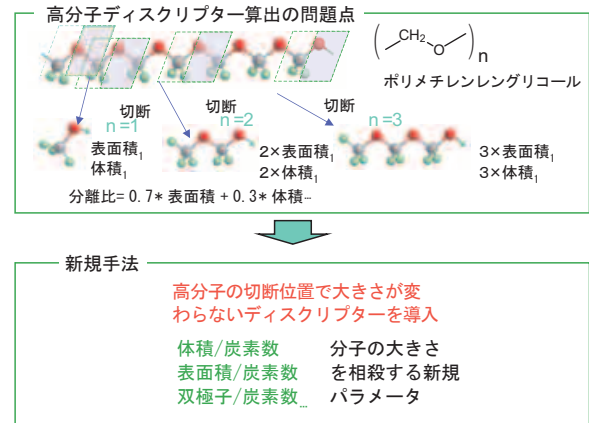


Fig. 4 高分子用改良ディスクリプター

3.4 解析, 推算式の導出

P_{O_2} は8桁にも及ぶ変動幅を持つため P_{O_2} を一般的に用いる1次式にて表現すると P_{O_2} が大きな高分子の性質のみが推算式に反映し, 良好な推算式を得ることができない. この対策として $\log P_{O_2}$ の推算式を導出した. さらにある定数までは0, その定数を越えた後は一次式となるスプライン式を取り入れることでより相関係数の高い式を導出した. 改良ディスクリプターを用いて $\log P_{O_2}$ の推算式を遺伝的アルゴリズムを用いてスプラインを含む一次式で記述した. Table 4に導出した酸素透過係数 $\log P_{O_2}$ の推算式を相関係数 r^2 の高い順に示す. なお〈〉に囲まれた項はスプライン式である. 最も相関係数が高い推算式では r^2 が0.91となった.

3.5 実験値との比較評価

最も相関係数が高い推算式 ($r^2=0.91$) を用いて求めた $\log P_{O_2}$ の推算値と実測値の相関をFig. 5に示す. $\log P_{O_2}$ の小さい(ガスを遮断する)材料から $\log P_{O_2}$ の大きい(ガスをよく透過する)材料まで, 新規に導入した改良ディスクリプターを用いた推算式で予測できることが分かった.

3.6 考察

導出した推算式に含まれるディスクリプターに注目して分子設計することにより P_{O_2} の大きな, または小さな高分子材料を提案することができる.

本手法では酸素透過係数 P_{O_2} を題材に解析を行ったが, 本手法を酸素透過係数に限定する条件は用いていない. そのため本手法は P_{O_2} 以外の物性値の推算式導出, 要因解析にも適用可能であると考えられる.

Table 3 改良ディスクリプター

ポリマー名	logP ₀₂ 実測値	C 数	分極率/ C 数	双極子/ C 数	回転半径/ C 数	表面積/ C 数	体積/ C 数	密度	慣性モーメント/C数	回転結合 /C 数	水素受容 数 /C 数	水素供与 数 /C 数
ポリトリメチルシリルプロピン	-6.52288	6	784	0.028	2.84	41.7	28.4	0.836	24.6	0.17	0.00	0.00
シリコーン	-7.21825	2	1340	0.874	2.36	90.7	58.4	0.892	31.3	0.50	0.50	0.00
ポリイソプレン	-8.63264	5	810	0.034	2.65	36.5	24.8	0.791	20.1	0.40	0.00	0.00
ポリブタジエン	-8.72125	4	884	0.003	2.73	40.1	26.8	0.784	25.0	0.50	0.00	0.00
ポリ4メチルペンテン	-8.4908	5	747	0.032	2.40	37.3	26.0	0.772	16.0	0.40	0.00	0.00
ポリプロピレン	-8.32148	3	902	0.029	2.11	46.5	32.1	0.750	14.2	0.33	0.00	0.00
クロロプレン	-9.39794	4	1257	1.425	2.71	43.7	30.4	0.976	29.3	0.50	0.25	0.00
低密度ポリエチレン	-9.56543	2	1097	0.000	2.01	58.5	39.6	0.733	16.6	0.50	0.00	0.00
高密度ポリエチレン	-10.3947	2	1097	0.000	2.01	58.5	39.6	0.733	16.6	0.50	0.00	0.00
テフロン	-9.37675	2	776	0.000	1.63	51.7	37.9	1.820	38.8	0.00	3.00	0.00
ポリスチレン	-9.58004	8	729	0.081	2.85	25.2	19.0	0.885	20.8	0.25	0.00	0.00
ポリジメチルブタジエン	-9.67778	6	760	0.032	2.60	33.5	23.5	0.796	17.6	0.33	0.00	0.00
エチルアクリレート	-9.9393	5	907	0.325	2.83	40.7	28.3	0.921	28.2	0.80	0.40	0.00
PET	-11.2291	10	885	0.278	4.72	28.6	21.7	1.099	92.8	0.70	0.50	0.00
塩化ビニル	-11.3439	2	1843	2.749	2.05	66.5	46.7	0.991	26.1	0.50	0.50	0.00
ナイロン6	-11.4202	6	856	0.479	3.70	40.7	27.0	0.885	60.3	1.00	0.17	0.17
塩化ビニリデン	-12.2757	2	3078	4.057	1.90	71.7	52.4	1.406	46.5	0.00	1.50	0.00
ポリビニルアルコール	-12.0506	2	1269	1.218	2.03	64.3	43.9	0.843	20.4	1.00	0.50	0.50
ポリメタリロニトリル	-12.9208	3	708	0.973	2.11	45.6	32.2	0.859	18.6	0.67	0.33	0.00
ポリアクリロニトリル	-13.0969	4	659	0.748	2.18	39.6	28.4	0.856	16.4	0.50	0.25	0.00
ポリカーボネート	-9.85387	16	712	0.259	4.21	21.5	16.7	1.002	51.7	0.25	0.13	0.00
ポリビニルアセテート	-10.301	4	1005	1.308	2.42	43.8	31.1	0.933	25.1	0.75	0.50	0.00

Table 4 酸素透過係数推算式

Index	Equation	r ²
1	-3.32559 - 1.21297 * "Dipole-mag/C" - 0.173617 * < 43.9455 - "Vm/C" > - 7.161122 * < 2.41671 - "Rad of Gyration_1" > - 4.64316 * "Rotlbonds/C" - 0.015473 * < 776.3 - Apol/C >	0.91
2	-3.425 - 1.2034 * "Dipole-mag/C" - 0.01613 * < 776.3 - "Apol/C" > - 7.21663 * < 2.40388 - "Rad of Gyration_1" > - 4.62294 * "Rotlbonds/C" - 0.169077 * < 43.9455 - Vm/C >	0.91
3	-3.31133 - 1.22077 * "Dipole-mag/C" - 0.172749 * < 43.9455 - "Vm/C" > - 7.11631 * < 2.41671 - "Rad of Gyration_1" > - 0.014175 * < 783.707 - "Apol/C" > - 4.67697 * "Rotlbonds/C"	0.91
4	-3.4103 - 4.65804 * "Rotlbonds/C" - 0.014783 * < 783.707 - "Apol/C" > - 1.21151 * "Dipole-mag/C" - 7.16808 * < 2.40388 - "Rad of Gyration_1" > - 0.168159 * < 43.9455 - Vm/C >	0.91

本手法では高分子の基本骨格構造のみの情報でP₀₂の推算, 要因解析を行った. このため高分子が持っている分子量分布, 高次構造, 混合系, 添加物, 共重合体等の要因を推算式の導出, 要因解析には加味していない. これらの要因の考慮は本手法の今後の課題である.

4. まとめ

高分子のサイズ効果を相殺する改良ディスクリプターを新たに提案し, この改良ディスクリプターを用いて酸素透過係数を記述する推算式を構造特性相関法にて求めた. 得られた推算式からの推算値と実測値の相関は相関係数0.91と良い相関が得られた.

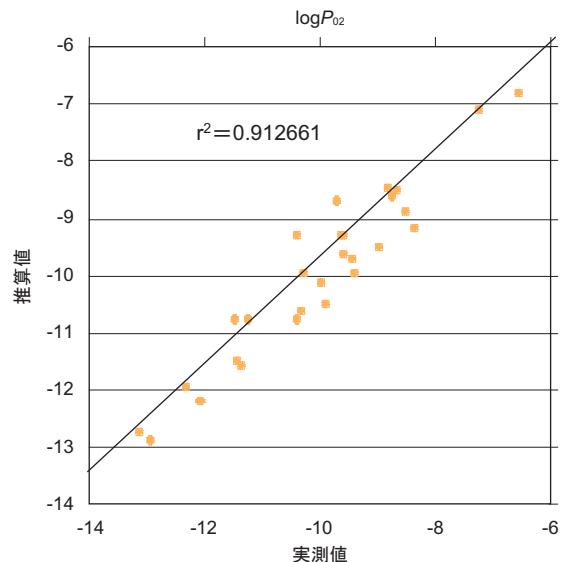


Fig. 5 酸素透過係数の実測値と推算値の相関

<参考文献>

- 1) 辻田義治著「Physical Chemistry of Membranes」accelrys社発行マニュアル高分子データベース「Poly Info」物質・材料研究機構 (NIMS)



<著 者>



外山 哲男

(とやま てつお)

基礎研究所

有機材料開発, 分析技術開発に

従事