

## 計算化学支援による分離膜の素材設計と製塩・海水資源利用プロセスへの応用

南雲 亮

名古屋工業大学大学院工学研究科

**概要** 逆浸透膜による海水淡水化プロセスの研究開発において、透水性能や塩阻止率、さらには耐ファウリング性能など、種々の膜性能を向上させるアプローチは欠かせない。従来、逆浸透膜の汎用素材として位置づけられるのは芳香族ポリアミドや酢酸セルロースに代表されるポリマー材料である。その一方、シリカ骨格のゼオライト系やカーボン系の無機素材を逆浸透膜として応用し、高い透水性能を発揮できる可能性を示す研究成果が最近報告されている。

そこで本研究は、無機素材の耐ファウリング性の有無を理論的に検証すべく、ファウリング原因物質のモデル分子が水中において無機素材に接近する際の相互作用エネルギー変化を分子動力学(MD)法によって算出した。その際、無機素材とモデル分子の重心間距離を固定し、その距離を微小な刻み幅で接近させながら MD 計算を逐次的に実行することで、両者に働く相互作用エネルギー曲線を重心間距離の関数として解析した。その結果、相互作用エネルギー曲線には明確な極小点が存在することが判明した。

さらに本研究は、膜素材の耐ファウリング性能を左右する重要因子の一つとして、特に素材表面の「親疎水性」に注目し、その発現メカニズムを MD 法によって検証した。具体的には、温度変化に応答して親疎水性が切り替わるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAAm)ゲルを対象に、NIPAAmモノマーユニット近傍における水分子の動径分布関数(RDF)を解析した。ここでRDFとは、ある原子を中心に設定し、その周囲に位置する原子の密度分布を、中心からの距離の関数として表したものである。ここでは、1個のNIPAAmモノマーユニットの周囲に数百個の水分子を配置して、等温・等圧条件下でのMD計算を実施した。計算セルの密度がほぼ一定に推移していることを確認した上で、等温・等積条件下において10ナノ秒のMD計算を実施した。得られたRDF曲線を考察したところ、RDFのピーク高さと温度の間に相関性が確認された。具体的には、温度の上昇とともに水のRDF曲線のピークが低くなる傾向を示し、これは既往の知見とも符合している。

今後も様々な理論的アプローチを駆使することで、見通しのよい分離膜の素材設計への寄与が期待できる。

### 1. 研究目的

逆浸透膜による海水淡水化プロセスの研究開発において、透水性能や塩阻止率、さらには耐ファウリング性能など、種々の膜性能を向上させるアプローチは欠かせない。逆浸透膜の性能低下をもたらす主な要因は、海水中の浮遊物が膜の表面に付着する「膜ファウリング」である。そこで筆者らは、膜素材の耐ファウリング性能を左右する重要因子の一つとして、特に素材表面の「親疎水性」に注目し、その発現メカニズムを分子動力学(MD)法によって検証する取り組みを進めてきた。本稿では、温度変化に応答し

NT (d=1.2 nm) N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAAm) (PNIPAAm)ゲルを対象に、ゲルを構成するモノマーユニット近傍の水和メカニズムを MD 法によって解析した結果を報告する。

### 2. 研究方法

#### 2.1 計算対象

PNIPAAmの分子構造をFig. 1に示す。PNIPAAmの水和ゲルは、下限臨界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature: LCST)である約32℃よりも低い温度におい

て親水性を示し、それよりも高い温度では疎水性を示す。

## 2. 2 計算の方法と条件

本稿は、NIPAAm モノマーユニットに水分子が接近する際の相互作用エネルギー変化と、水和構造を端的に解析できる動径分布関数 (Radial Distribution Function: RDF) の2つの指標を解析し、PNIPAAm ゲル近傍の水和メカニズムと親疎水性の相関関係を検証した結果について報告する。

### 2. 2. 1 相互作用エネルギー

PNIPAAm のモノマーユニットに水分子が接近する際の相互作用エネルギー曲線を予測することで、モノマーユニットに対する水の親和性を評価することが可能であるかを検証した。まず、一辺 100 Å の立方体セルの中にモノマーユニットと水分子を 1 つずつ配置した。その模式図を Fig. 2 に示す。MD 計算の際は、タイムステップを 1 フェムト秒に、またカットオフ距離は 10 Å に設定し、温度は 283 K から 333 K までの範囲で 6 通りに変更した。

### 2. 2. 2 動径分布関数

動径分布関数 (RDF) とは、ある原子を中心に設定し、

その周囲に位置する原子の密度分布 (存在確率) を、中心からの距離の関数として表したものである。この RDF を解析すれば、素材近傍に水和している水分子の配位数や水和の強さを評価することができる。

ここでは、1 個の NIPAAm モノマーユニットの周囲に数百個の水分子を配置して、等温・等圧条件下において MD 計算を実施した。計算セルの密度がほぼ一定に推移していることを確認した上で、等温・等積条件下において 10 ナノ秒の MD 計算を実施した。その際のタイムステップは 1 フェムト秒に、またカットオフは 10 Å に設定し、温度は 270 K から 350 K まで 8 通りに変更した。計算セルのイメージ図を Fig. 3 に示す。

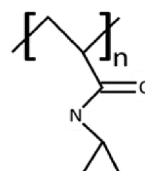


Fig. 1. Chemical Structural formula of PNIPAAm

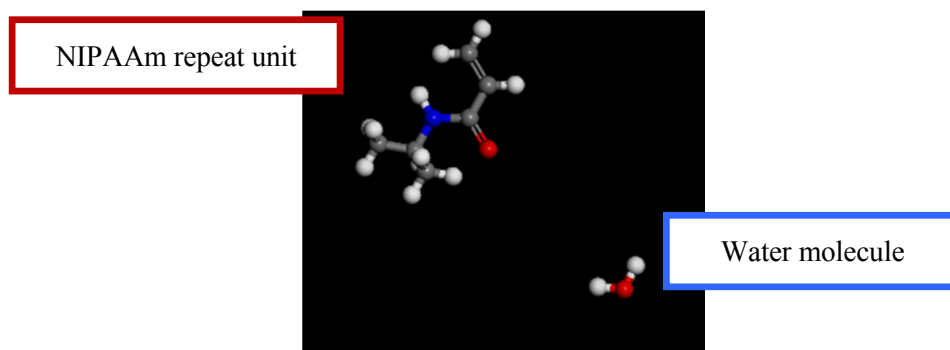


Fig. 2. Schematic of a water molecule approaching a repeat unit of PNIPAAm

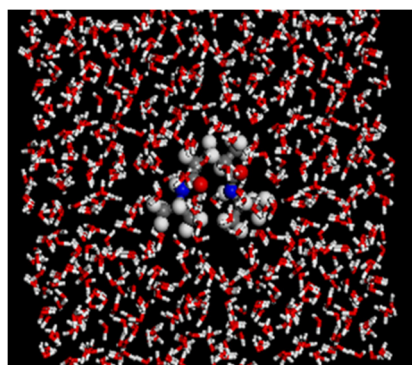


Fig. 3. Schematic of a NIPAAm repeat unit surrounded by explicit water molecules

### 3. 研究結果

#### 3.1 相互作用エネルギー曲線

NIPAAm モノマーユニット 1 個と水分子 1 個を配置した簡便な計算モデルを採用し、両者が接近する際の相互作用

用エネルギー変化を予備的な MD 計算によって算出した。その際、両者の重心間距離が 15 Å の場合を基準と定め、283 K から 333 K までの温度範囲におけるエネルギー曲線を描いた。その結果を以下の Fig. 4 に示す。

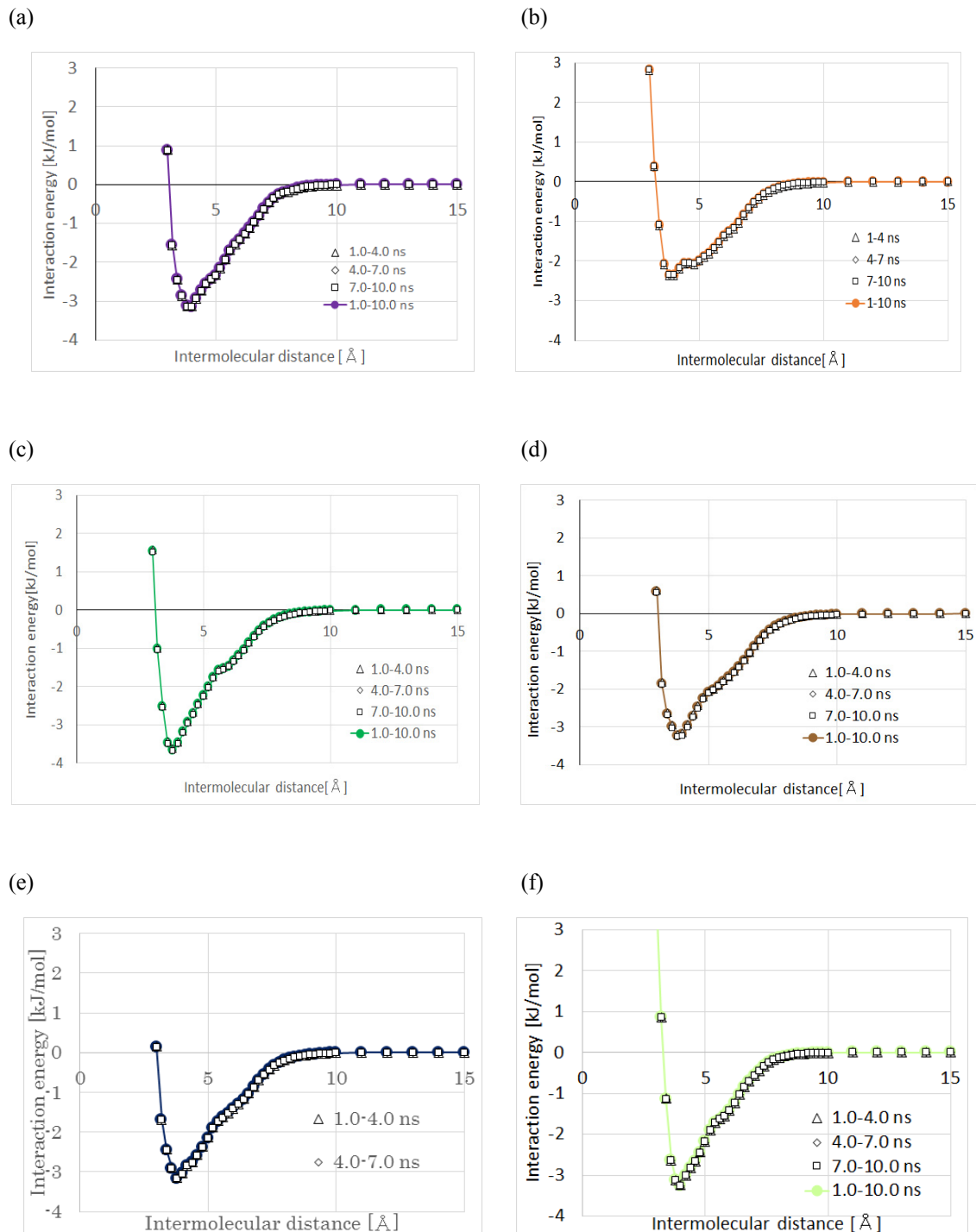


Fig. 4. Interaction energy profiles for a water molecule approaching a NIPAAm repeat unit.

(a) 283 K, (b) 293 K, (c) 303 K, (d) 313 K, (e) 323 K, and (f) 333 K.

本図より、NIPAAm モノマーユニットに水分子が接近する際の相互作用エネルギー曲線には極小点が存在し、その極小値はおよそ-3 kJ/mol となることが判明した。これは検討した温度範囲において、水分子が NIPAAm 近傍に安定的に存在できることを示しているが、設定温度とエネルギー極小点の間に明確な相関性は確認されなかった。モノマーユニットと水分子が 1 個ずつの単純な計算モデルを採用し、水和ゲルの親疎水性を評価することに難があることは明らかである。次節の RDF 解析では、1 個の NIPAAm モノマーユニットの周囲に数百個の水分子を配置して、モノマーユニット近傍の水和構造をより厳密に解析することとした。

### 3.2 動径分布関数

設定温度を 270 K から 350 K まで 8 通りに変更した場合の RDF 曲線を解析した。NIPAAm モノマーユニットを構成する各原子の中でも、水分子の RDF 曲線のピークが有意に高いのは、アミド結合内の酸素原子(ON)である。そこで ON を RDF 解析の中心原子に設定し、この中心から距離  $r$  に存在する水の水素原子(HW)と酸素原子(OW)の各々について、RDF を距離  $r$  の関数  $g(r)$  として算出した。各温度における解析結果を Fig. 5 に示す。

本図より、RDF 曲線に顕著なピークが現れる中心原子 ON からの距離は、HW が 2 Å 弱であるのに対し、OW では 3 Å 弱となることが判明した。また OW と HW の RDF 曲線のピーク高さの比は、各設定温度においてほぼ同じであることも確認された。よって NIPAAm モノマーユニット近傍の水分子は、水素結合を介してアミド結合の酸素原子を取り囲むように配位するものと推察される。そのイメージ図を Fig. 6 に示す。なお Fig. 5 からは、設定温度の上昇とともに RDF 曲線の極大値が小さくなることも確認できる。これは温度の上昇とともに NIPAAm モノマーユニットの近傍で脱水和を生じることを示唆する結果であり、PNIPAAm ゲルが LCST である約 32 °C よりも低い温度においては親水性を示し、それよりも高い温度では疎水性を示すという実験的事実に対応しているものと判断できる。

本節では、これまで NIPAAm モノマーユニットのアミド結合を構成する酸素原子に着目して RDF 曲線の解析結果を考えてきたが、NIPAAm 二量体でも同様の検討を実施した結果について、以下に報告する。二量体においてアミド結合を構成する一方の酸素原子を ON、もう一方の

酸素原子を O1N と表記して、モノマーユニットと同じ温度条件下において RDF 曲線を解析した。その結果を Fig. 7 に示す。

本図より、NIPAAm 二量体における水分子の RDF 曲線は、モノマーユニットの場合と形状において大差なく、ON と O1N のいずれの酸素原子を解析中心とする場合も、RDF 曲線に有意な違いを生じないことが判明した。

## 4. 考察

PNIPAAm が温度応答性を示すメカニズムは、ポリマー側鎖の分子構造に基づいて定性的には以下のように説明される。そもそも PNIPAAm を構成するモノマーユニットは、親水性のアミド基と疎水性のイソプロピル基によって構成されている。低温においては親水性のアミド基が水分子と水素結合を形成し、多くの水和水を取り込むことで PNIPAAm ゲルが膨潤する。しかし水素結合は熱に弱く、加熱すると水素結合の解離によって脱水和を生じ、疎水的なイソプロピル基が疎水性相互作用によって凝集しようとする。温度上昇によって凝集の効果が水和の効果を上回ると、PNIPAAm の網目鎖全体が収縮することになる。つまり水和による相互作用と疎水性相互作用のバランスの変化によって、ゲルの温度応答性が現れる。

本稿では、270 K から 350 K までの温度領域において、NIPAAm の単量体および二量体を構成するアミド結合の酸素原子を中心に定め、水分子の RDF を解析したところ、温度の上昇とともに RDF 曲線のピークが低くなることが確認された。このことは、既述の一般的な知見と符合している。

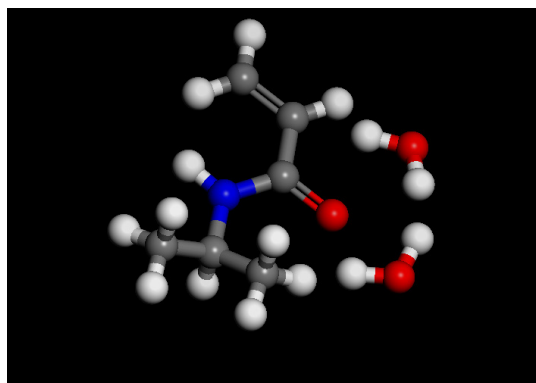
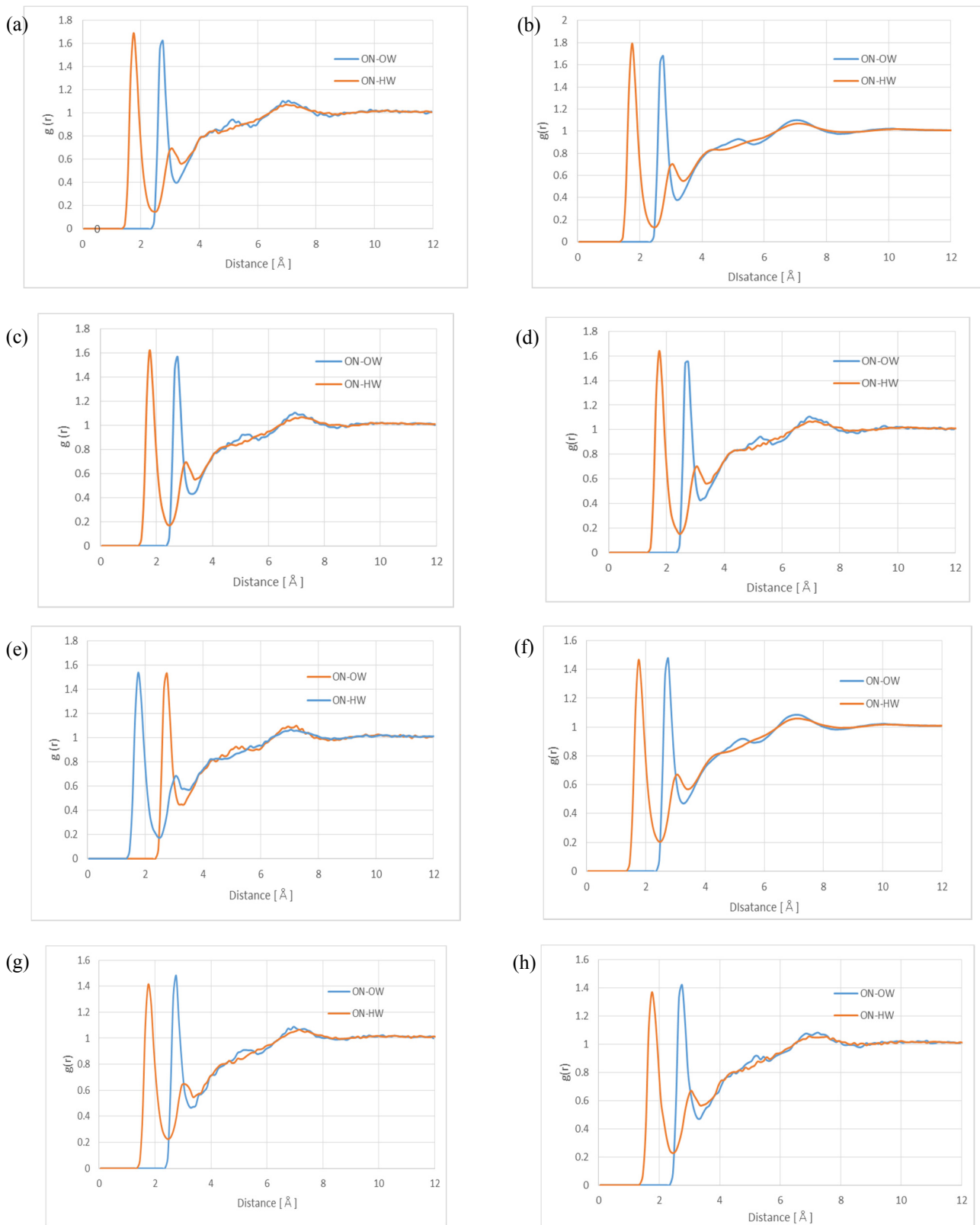
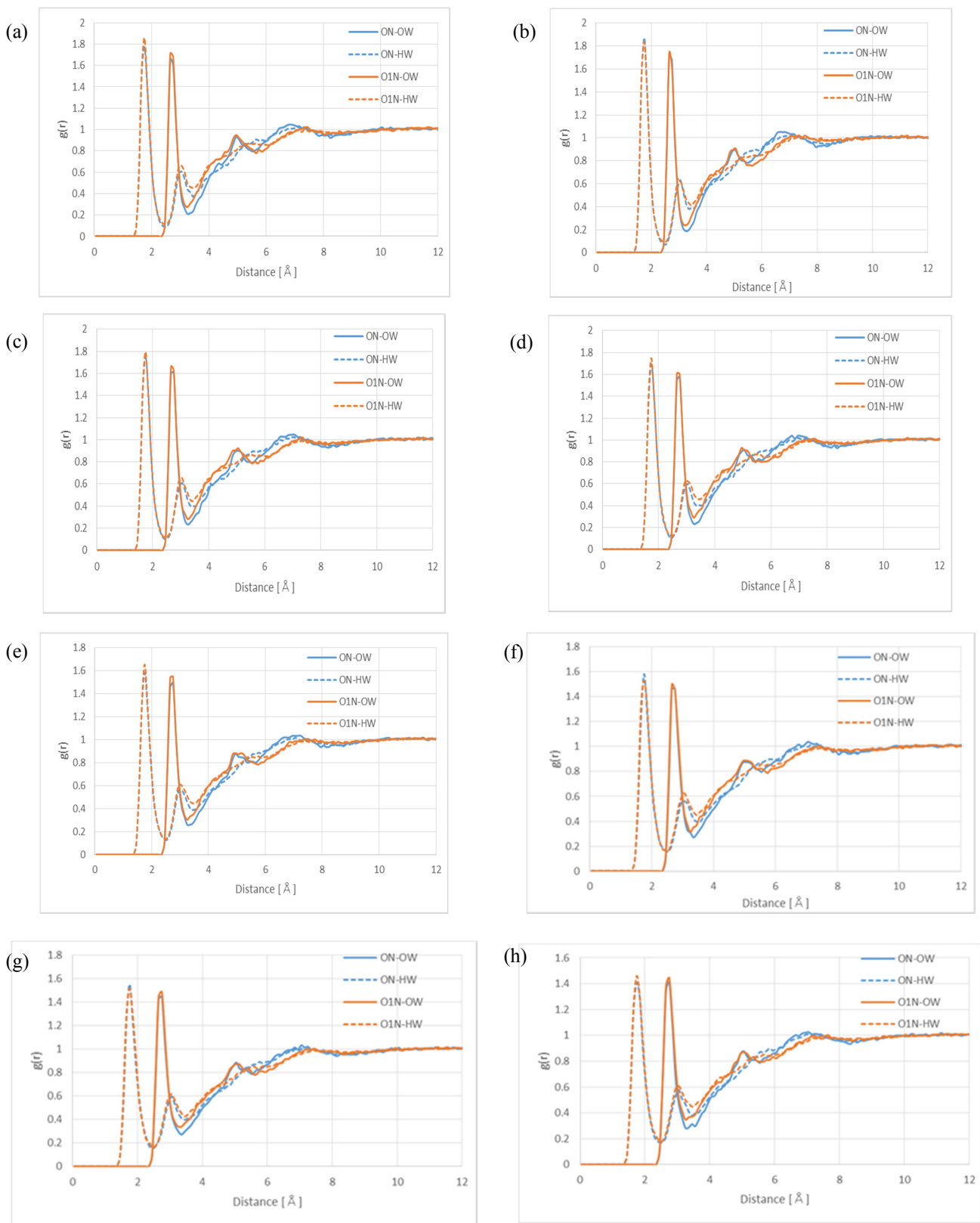


Fig. 6. Schematic of hydrogen bonds between a NIPAAm repeat unit and water molecules



**Fig. 5.** RDFs between the oxygen atom (ON) of the NIPAAm repeat unit and the oxygen atom (OW: blue lines) and the hydrogen atom (HW: orange lines) in water molecules, respectively.

(a) 270 K, (b) 280 K, (c) 290 K, (d) 300 K, (e) 320 K, (f) 330 K, (g) 340 K, and (h) 350 K



**Fig. 7.** RDFs between the oxygen atom (ON) of a NIPAAm dimer and the oxygen atom (blue lines) and the hydrogen atom (orange lines) in water molecules, respectively.

(a) 270 K, (b) 280 K, (c) 290 K, (d) 300 K, (e) 320 K, (f) 330 K, (g) 340 K, and (h) 350 K

## 5. 今後の課題

本稿の前半では、水分子 1 個と NIPAAm モノマーユニット 1 個を配置した簡便な計算モデルを採用し、両者が接近する際の相互作用エネルギー曲線の解析結果を示した。この場合、設定温度と自由エネルギー曲線の形状の間には、明確な相関性は確認されなかったため、NIPAAm の単量体あるいは二量体の周囲に少なくとも数百個の水分子を配置した計算モデルを導入した。本稿の後半に示すように、それらのモデルを用いて様々な温度条件下において MD 計算を実行し、NIPAAm 近傍の水和

構造を RDF 解析に基づいて検証したところ、RDF 曲線のピーク高さと設定温度の間に相関関係が認められた。このように、無数の水分子を顕微鏡的に考慮した計算モデルを用いて相互作用エネルギーを理論解析すれば、親疎水性の発現メカニズムを熱力学的な観点から考察できる。

## 6. 参考文献

- 1) 「機能性ゲルとその応用」、廣川能嗣・伊田翔平 著、米田出版、2014 年発行、第 4 章。

## Material Design of Separation Membranes Using Computational Chemistry to Promote Salt Production and Marine Resources Utilization

Ryo Nagumo

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

### Summary

In the research and development of reverse osmosis membranes for seawater desalination, it is essential to improve membrane performances, such as water permeability, salt rejection, and antifouling properties. Aromatic polyamides have widely been used as a membrane material for desalination. The application of inorganic materials, such as zeolites and carbons, have recently been paid attention for a promising approach to fabricating novel high-performance reverse osmosis membranes. In this study, to evaluate antifouling properties of inorganic materials, the interaction energy profiles of an organic molecule approaching an inorganic material in aqueous solution were calculated by using molecular dynamics (MD) simulations. As a result, the profiles shows energetically stable minimum, suggesting that membrane fouling occurs on the surfaces.

Furthermore, we have focused on the hydrophilicity, because it is one of the significant factors of antifouling properties. The microscopic hydration behaviors in the vicinity of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), which is one of the most major thermo-responsive hydrogels, were investigated by using MD simulations. The temperatures were set at 270 K, 280 K, 290 K, 300 K, 320 K, 330 K, 340 K, and 350 K. Radial distribution functions (RDFs) between the oxygen atom in a NIPAAm repeat unit and the surrounding water molecules were analyzed for all the simulations. Consequently, the correlation between the maximum values of the RDFs and the temperatures were confirmed. As the temperature is higher, the maximum value becomes smaller. These approaches certainly contribute to the design of membrane materials for desalination processes.