

海水成分のマイクロ挙動に着目した逆浸透膜の分子モデリング

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において、海水中の浮遊物が膜の表面に付着することで透水性能の経時劣化をもたらす「膜ファウリング」は、解決すべき重要課題と位置づけられている。膜ファウリングには様々な要因が影響するが、特に素材表面の「親疎水性」は、耐ファウリング性能を決定づける重要因子と指摘されている。そこで本研究は、親疎水性を支配する詳細メカニズムを分子動力学法によって考察することを試みた。

具体的な検討対象には、たとえば温度変化に応答して親疎水性が切り替わるアクリルアミド系の高分子ゲルを採用した。特にポリ(*N*-*n*-プロピルアクリルアミド)、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)、ポリ(*N*-エチル *N*-メチルアクリルアミド)の3種類に着目した。これらのゲルは、下限臨界溶液温度(Lower Critical Solution Temperature: LCST)よりも低い温度で親水性を示し、LCSTよりも高い温度では疎水性に変化する。高分子ゲルを構成する素材モノマーの分子量は3種類とも同じであるが、LCSTはそれぞれ異なる値を示す。よって素材モノマーの分子構造の違いが親疎水性に与える影響を検証する上でも、これら3種類のゲルは適切なモデル系である。本研究では、主な解析指標として動径分布関数(RDF)を採用した。このRDFは、解析対象とする中心原子から距離 r に位置する厚さ dr の球殻内に存在している対象原子の相対密度を、その距離 r の関数として数値化したものである。このRDFを詳細に解析することで、素材近傍の水和挙動と素材間の会合状態を検証することを試みた。

その結果、素材モノマーが2級アミン構造を有する場合はアミド結合間において水素結合を介した会合状態を形成するのにに対し、3級アミン構造を有する場合、立体障害によってアミド結合間の会合を生じないことが確認された。また2級アミン構造を有する場合は、アミド部位の窒素原子に隣接する水素原子の近傍で水和構造を形成するが、温度による水和と脱水の挙動は、素材の種類によって明確に異なることが判明した。以上の結果から、アミド部位の窒素近傍における会合状態の違いが、LCSTの高低に強い影響を及ぼす可能性が示唆された。今後も種々の計算化学的アプローチを駆使することで、膜の表面物性を分子レベルで検証するための基盤構築が期待できる。

1. 研究目的

逆浸透膜による海水淡水化プロセスにおいて、海水中の浮遊物が膜の表面に付着することで透水性能の経時劣化をもたらす「膜ファウリング」は、解決すべき重要課題と位置づけられる。膜ファウリング特性には様々な要因が複合的に影響するが、特に素材表面の「親疎水性」は、耐ファウリング性能を決定づける重要因子と指摘されている。こうした背景から、筆者らは、親疎水性の支配因子を分子動力学(MD)法によって検証する取り組みを進めてきた。本稿では、温度変化に応答して親疎水性が切り替わるア

クリルアミド系の高分子ゲルを対象に、親疎水性の挙動変化を分子レベルで検証した結果を報告する。

2. 研究方法

2.1 計算対象

計算対象には、ポリ(*N*-*n*-プロピルアクリルアミド)(PNPAAm)、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAAm)、さらにポリ(*N*-エチル *N*-メチルアクリルアミド)(PEMAAm)の3種類のアクリルアミドゲルを採用した。これらの構造式をFig. 1に示す。3種類とも温度応答性を示

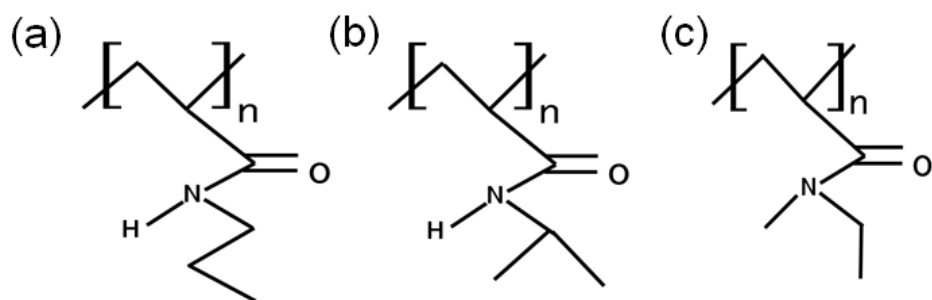


Fig. 1. Chemical Structural formula of (a) PNPAAm, (b) PNIPAAm, and (c) PEMAAM

し、下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature: LCST) よりも低い温度では親水性を示し、LCST よりも高い温度では疎水性に変化する。またポリマーを構成する素材モノマーの分子量は 3 種類とも同じであるが、PNPAAm, PNIPAAm, PEMAAM の LCST はそれぞれ 23°C, 33°C, 56°C と異なる値⁽¹⁾が報告されている。よって 3 種類の温度応答性ゲルの中で疎水性の温度領域が最も広いのは PNPAAm であり、逆に親水性の温度領域が最も広いのは PEMAAM である。本稿は、3 種類の素材モノマーの分子構造の違いが LCST の高低に与える影響について、MD 法による検証結果を示す。

2. 2 計算方法

本研究では、ポリマー側鎖近傍の水和挙動やポリマー側鎖間の会合状態を検証すべく、動径分布関数 (RDF) を解析した。この RDF は、Fig. 2 に模式的に示すように、解析対象とする中心原子から距離 r に位置する厚さ dr の球殻内に存在している対象原子の相対密度を、その距離 r の関数として表すものである。具体的には、各ポリマーを構成する素材モノマーと水分子を多数配置した分子構造モデルを構築した。その一例を Fig. 3 に示す。これらの計算モデルを対象に、各素材に対して MD 計算を実施した。その解析データから、素材モノマーの各構成原子を中心とする水の酸素原子の RDF を算出し、ポリマー側鎖近傍における水和挙動を検証した。さらに素材モノマーの構成原子間の RDF も合わせて解析することで、ポリマー側鎖間の会合状態を評価した。

2. 3 計算条件

まず、PNPAAm, PNIPAAm, PEMAAM の素材モノマーである *N*-*n*-プロピルアクリルアミド (NPAAm), *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm), *N*-エチル *N*-メチルアクリルアミド (EMAAM) の分子構造モデルを構築した。これら

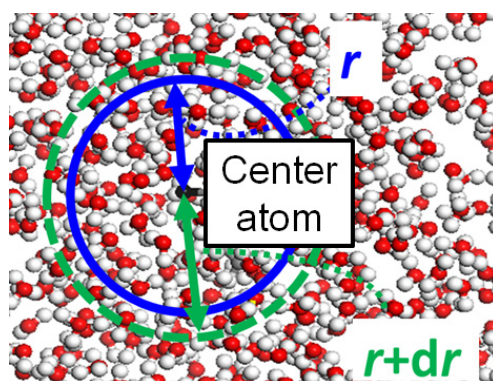


Fig. 2. Schematic of the evaluation of radial distribution functions

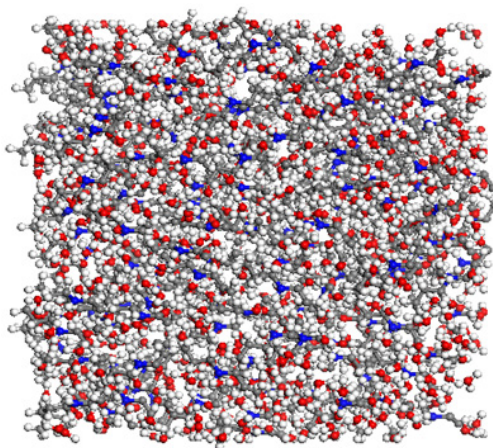


Fig. 3. Image of a simulation cell

3 種類の各素材モノマー 120 個と水分子 1,132 個を計算セル内に配置して、含水率が約 60 wt% の初期構造モデルを構築し、定温・定圧条件下において系の体積がほぼ一定になるまで数ナノ秒の MD 計算を実施した。その際の圧力は 1 bar に設定した。得られた計算モデルを対象に、温度を 270 K と 360 K の 2 通りに設定して、定温・定積条件下で数ナノ秒から十ナノ秒の MD 計算を実施した。出

力された原子座標データの経時変化を解析すれば、素材モノマーの各構成原子を中心とする RDF を定量できる。その解析結果をもとに、素材モノマー近傍における水和構造と素材モノマー間の会合状態をナノオーダーで検証することを試みた。

3. 研究結果

3.1 素材モノマー近傍の水和構造

素材モノマー近傍における水和構造を検証すべく、含水率が 60 wt% の条件において、素材モノマーの各構成原子を中心とする水の酸素原子の RDF 曲線を解析した。その結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 において、実線と点線は各々 270 K と 360 K における解析結果である。3 種類のポリマー素材の全てにおいて、270 K は LCST よりも低温であり、360 K は LCST よりも高温である。また図中の黒線は、NPAAm と NIPAAm に

おいてはプロピル基の末端炭素を中心とする RDF であり、EMAAM においてはエチル基の末端炭素を中心とする RDF を示している。さらに赤線はケトン部位の酸素原子を中心とする RDF であり、青線は窒素原子を中心とする RDF を示している。また緑色の曲線は、NPAAm と NIPAAm においてはアミド基を構成する水素原子を中心とする RDF であり、EMAAM においては窒素に隣接するメチル基の構成炭素を中心とする RDF を表している。本図より、3 種類の素材モノマーともに、ケトン部位の酸素近傍において 2 を超える高さの明瞭な水和ピークを生じることが判明した。これにより、3 種類の素材がケトン部位において特に顕著な水和構造を形成することが示唆される。さらに、このケトン部位の近傍における水和構造は、素材の種類による違いが確認されず、これは黒色の曲線で示した末端炭素の近傍においても同様である。一方、緑色の RDF 曲線を比較すると、NPAAm と NIPAAm の両者にお

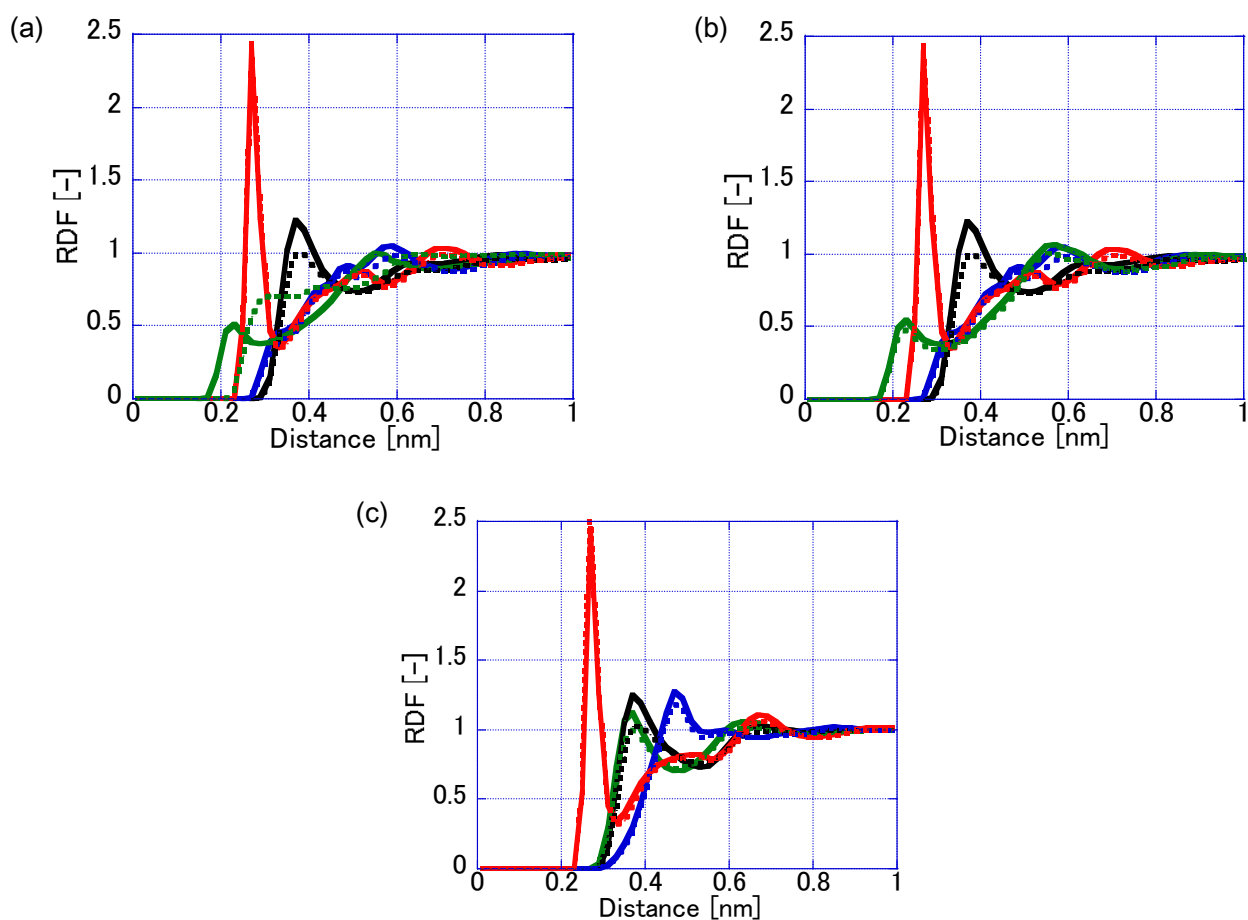


Fig. 4. RDF curves for the oxygen atoms of water around each constituent atom in (a) NPAAm, (b) NIPAAm, and (c) EMAAM. Water content is 60 wt%

いて温度 270 K で原子間距離が 0.3 nm 未満の位置に高さが約 0.5 程度の軽微な水和ピークが観測されるのに対し、EMAAm においては対応するピークを生じない。NPAAm と NIPAAm のアミド結合を構成する水素原子は水素結合を介して水を束縛するのにに対し、EMAAm の窒素原子に隣接するメチル基の近傍は、そのような水素結合が作用しないことに起因する。しかし EMAAm では、原子間距離が 0.3 nm を越える位置ではあるが、1 を超える高さの水和ピークが温度変化によらず観測される。さらに青色の RDF 曲線を比較した場合、3 種類の素材モノマーのうち EMAAm のみ、メチル基の近傍における水和構造に起因した付随ピークが観測される。

再び緑色の曲線で示した NPAAm と NIPAAm のアミド部位の水素原子を中心とする RDF に着目すると、NPAAm が温度上昇によって既述の軽微な水和ピークを

消失するのに対し、NIPAAm は温度が上昇してもそのピークは維持される。この結果は、温度上昇に伴い、NIPAAm はアミド部位の水素近傍において脱水和を生じることを示しており、PNPAAm の LCST が PNIPAAm や PEMAAm よりも低いことと相関している可能性が示唆される。

3. 2 素材モノマー間の会合状態

素材モノマー間の会合状態を検証すべく、素材モノマーの構成原子間の RDF を解析した。その結果を Fig. 5 に示す。本図において、(a) は NPAAm, (b) は NIPAAm, (c) は EMAAm の RDF を示している。また実線と点線は、各々 270 K と 360 K における解析結果である。さらに図中の黒線は、NPAAm と NIPAAm においてはプロピル基の末端炭素間の RDF を示しており、EMAAm においてはエチル基の末端炭素間の RDF を示している。一方、図中の

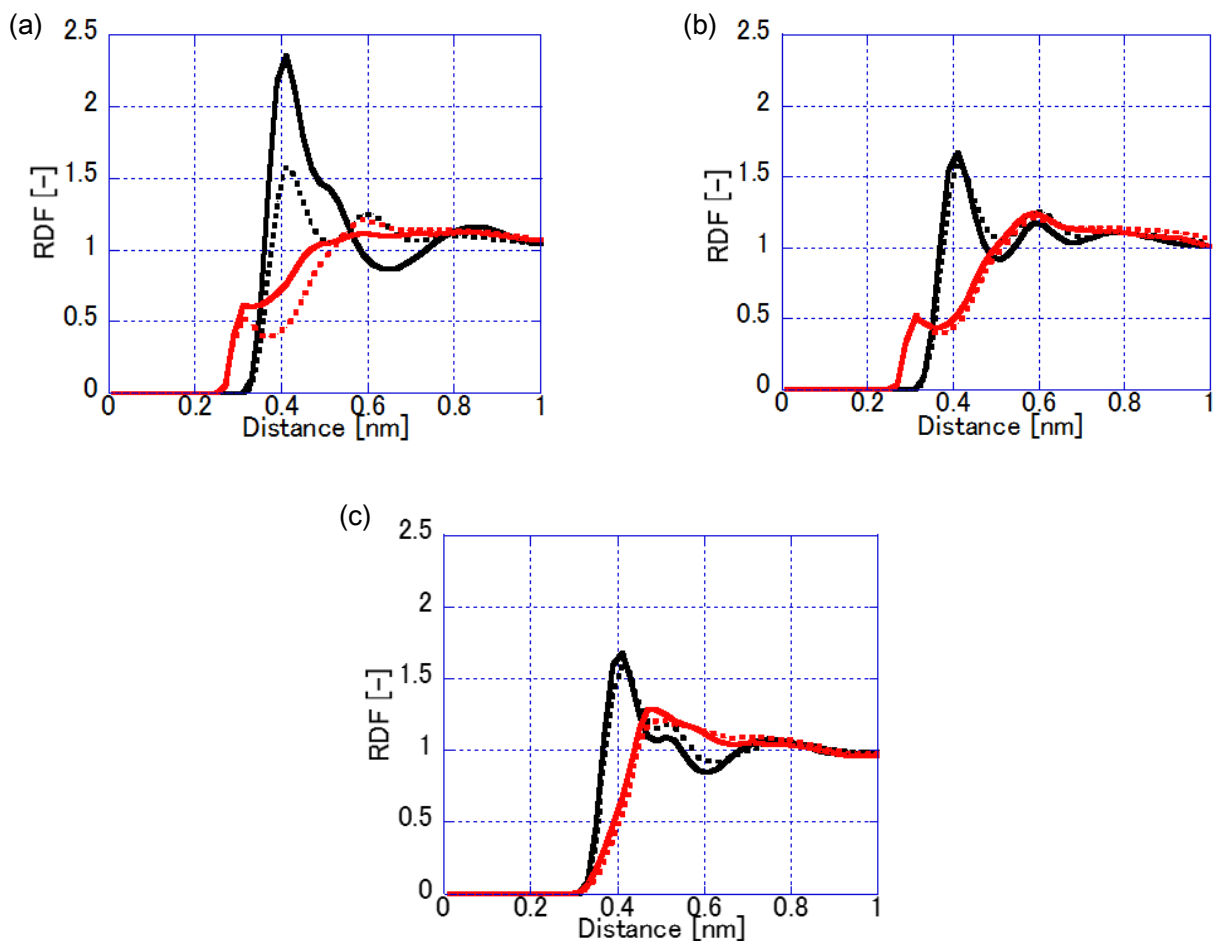


Fig. 5. RDF curves between the constituent atoms of (a) NPAAm, (b) NIPAAm, and (c) EMAAm. Water content is 60 wt%

赤線は、素材モノマーを構成する窒素原子と、その周囲に存在する素材モノマーを構成する酸素原子の間の RDF を示しており、よってアミド結合間の会合状態を表す RDF として位置づけられる。

まず Fig. 5(a)より、NPAAm モノマーの末端炭素原子間の RDF 曲線は、原子間距離が約 0.4 nm 付近において顕著な会合ピークを生じることが判明した。特に 270 K においては、そのピーク高さが 2 を超える。しかし温度が 360 K に上昇すると、そのピーク高さはおよそ 1.5-1.6 程度となり、Fig. 5(b)における NIPAAm および Fig. 5(c)における EMAAm の末端炭素間における会合のピーク高さと同程度まで低下する。さらに NIPAAm と EMAAm の末端炭素間の会合ピークの高さについては、NPAAm のような明瞭な温度変化は観測されない。こうした NPAAm 固有の末端炭素間における会合状態の温度変化は、低温領域において NPAAm の末端炭素が NIPAAm や EMAAm よりも顕著な会合状態にあることを示す結果であり、PNPAAm が PNIPAAm および PEMAAm よりも幅広い温度領域において疎水性を示すという実験的事実に符合する。

一方、アミド結合を構成する窒素原子と酸素原子の間

の RDF 曲線を比較すると、まず NPAAm の場合、Fig. 5(a) に示すとおり、両者の原子間距離が約 0.3 nm 付近において微小な会合ピークを生じている。これは Fig. 5(b)に示す NIPAAm の場合でも同様であるが、NPAAm の場合は温度の低下に伴い RDF 曲線が概ね上方にシフトする。この結果も、PNPAAm が PNIPAAm よりも LCST が低いという実験データと符合する。NPAAm の場合を例に、素材モノマー間が会合する際の模式図を Fig. 6 に示す。

一方、EMAAm では、Fig. 5(c)に示すとおり、NPAAm および NIPAAm とは対照的に、アミド結合間の軽微な RDF ピークは観測されない。この有意な差は、両者の化学構造の相違によって説明できる。つまり NPAAm と NIPAAm の窒素原子は 2 級アミン構造をとるのに対し、EMAAm の窒素原子は 3 級アミン構造を形成する。EMAAm の場合、窒素原子に隣接するメチル基の立体障害によってアミド結合間の会合が阻害されるのに対し、NPAAm と NIPAAm では、窒素原子に隣接する水素原子の存在により、水素結合を介したアミド結合間の会合ピークが生じるものと解釈できる。両者の相違の模式的なイメージを Fig. 7 に示す。

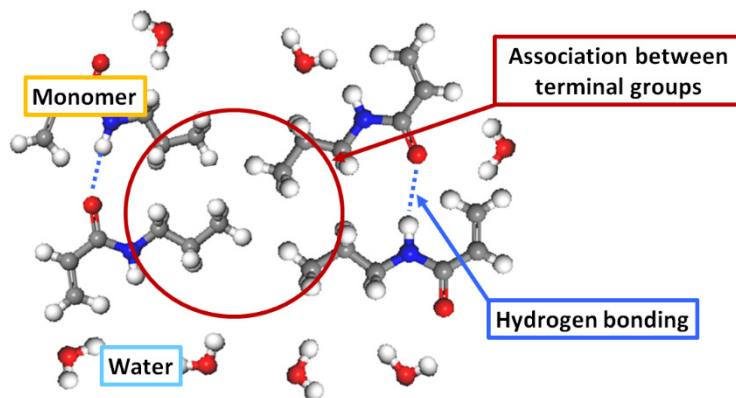


Fig. 6. Schematic of association structures between the NPAAm monomers

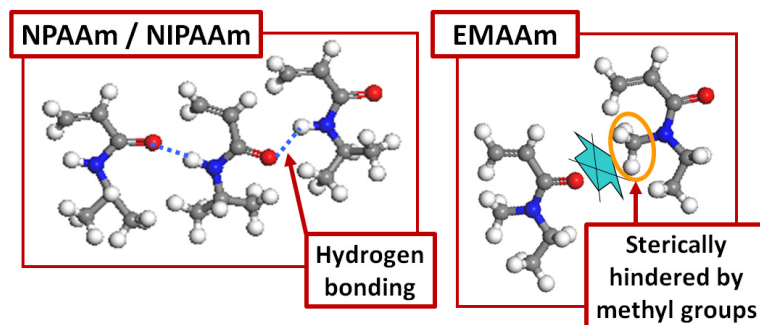


Fig. 7. Schematic of association structures between the monomers

NPAAmとNIPAAmのアミド結合間の会合状態をさらに検証すべく、計算セル内に水分子を含まない含水率 0 wt%の場合の RDF 曲線を解析した。計算手順は既述の含水率 60 wt%の場合と同様であり、各素材モノマーのみを 299 個配置した分子構造を採用した。その結果を Fig. 8 に示す。本図において、(a)は NPAAm, (b)は NIPAAm, (c)は EMAAm の RDF を示しており、実線と点線は各々 270 K と 360 K における解析結果である。また黒線は、NPAAmとNIPAAmにおいてはプロピル基の末端炭素間の RDF であり、EMAAMにおいてはエチル基の末端炭素間の RDF を示している。一方、赤線は含水率 60 wt%の場合と同様にアミド結合間の RDF を示している。

Fig. 8 より、NPAAmとNIPAAm では、原子間距離が約 0.3 nm 付近においてアミド結合間の会合ピークが顕著に高く、特に 270 K においては 2 を超えるピーク高さを示すことが確認された。これとは対照的に EMAAm では、対応

する会合ピークそのものを生じない。このように、含水率が 0wt%の場合は、NPAAm と NIPAAm においてアミド結合間の顕著な会合ピークが観測される。しかし Fig. 5 に示すとおり、含水率が 60 wt%まで向上すると、この会合ピークは消失こそしないが、そのピーク高さは有意に低下する。その一方、Fig. 5 と Fig. 8 の黒線の比較から、末端炭素間の RDF は逆に含水率 60 wt%の方が高い会合ピークを示すことが確認された。

4. 考察

本研究では、PNPAAm, PNIPAAm, PEMAAM の 3 種類の温度応答性ゲルを対象に、各素材モノマー近傍の水和構造と素材モノマー間の会合状態に着目し、素材ごとに LCST が異なる要因を RDF 解析によって検証した。その結果、2 級アミン構造を有する NPAAm と NIPAAm がアミド結合間の水素結合を介して会合を生じるのに対し、3

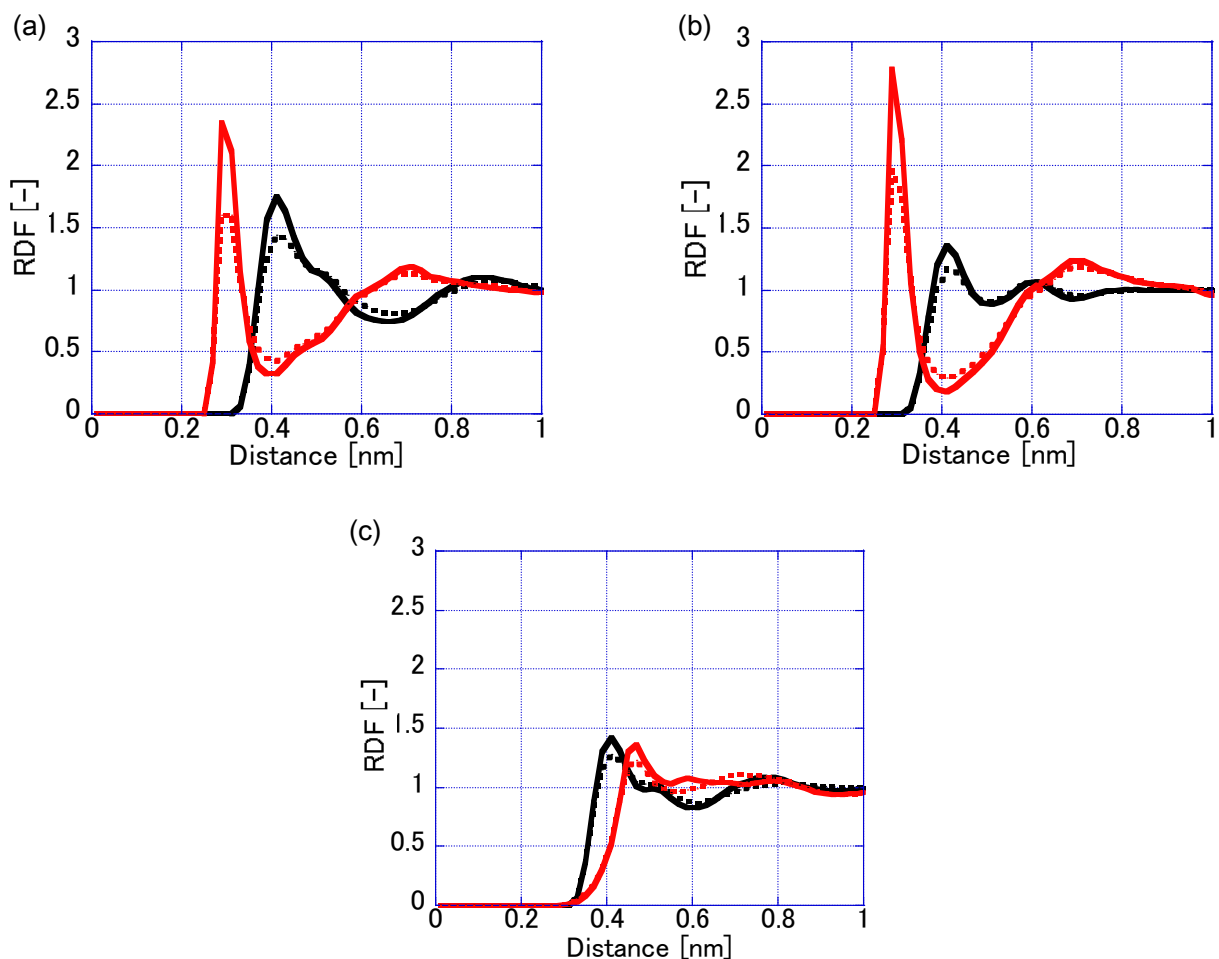


Fig. 8. RDF curves between the constituent atoms of (a) NPAAm, (b) NIPAAm, and (c) EMAAm. Water content is 0 wt%

級アミン構造を有する EMAAm はメチル基の立体障害によってアミド結合間の会合を形成せず, EMAAm モノマー近傍への水分子の接近が容易であることが示唆された。こうした窒素原子の近傍における会合メカニズムの相違が, PEMAAm の LCST が顕著に高いことの一因となっている可能性がある。また NPAAm と NIPAAm のアミド部位を構成する水素近傍の水和構造を解析した結果, 温度 270 K においては両者ともに水和構造を形成するが, 温度が 360 K に上昇すると NPAAm のアミド水素近傍において脱水和を生じることが確認された。これとは対照的に, NIPAAm の場合は 360 K においても水和構造が保持される。こうしたアミド結合近傍における NPAAm と NIPAAm の水和メカニズムの相違が, PNPAAm の LCST が顕著に低いことの要因として考えられる。

5. 今後の課題

本稿に示す研究結果から, 複数の検討課題が明らかとなった。たとえば EMAAm では, アミド結合間において会合を生じないことが判明し, NPAAm や NIPAAm とは対照的な結果を示したが, 今後は会合状態の有無と LCST の高低の直接的な相関関係を理論的に検証する取り組みが必要である。また NPAAm と NIPAAm を比較した場合, なぜ NPAAm のみが温度上昇とともにアミン部位の水素近傍において脱水和を生じるのかについて, 熱力学的な観点からの解釈が求められる。

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

Molecular Modeling of Reverse Osmosis Membranes by Investigating the Microscopic Behaviors of Compositions of Seawater

Ryo Nagumo

Nagoya Institute of Technology

Summary

Membrane fouling phenomena have been one of the significant challenges in the development of reverse osmosis membranes for seawater desalination. Many microscopic and macroscopic factors definitely influence the fouling properties of membrane surfaces. In particular, the hydrophilicity of the surfaces is one of the crucial factors of antifouling properties. In this study, molecular dynamics (MD) simulations were conducted to gain an insight into detailed mechanisms of the hydrophilicity. We investigated the hydration and association structures in the vicinity of repeat units of thermo-sensitive polymer gels, such as poly(*N*-*n*-propylacrylamide), poly(*N*-isopropylacrylamide), and poly(*N*-ethyl-*N*-methylacrylamide).

In the MD simulations, the temperatures were set to 270 K and 360 K, which are below and above their lower critical solution temperatures (LCSTs), respectively. Radial distribution functions (RDFs) between the repeat units and the surrounding water molecules were calculated to evaluate the hydration structures in the vicinity of the repeat units under 60wt% of water content. In addition, the RDFs between the repeat units were also calculated to assess the association structures on the corresponding water content. Our RDF data suggest that the difference in the LCSTs for the three types of polymers strongly correlates with the hydration structures and the association structures in the vicinity of the constituent nitrogen atoms in the amide groups. RDF calculations from MD simulations certainly contribute to the screening of crucial factors of varied properties, such as hydrophilicity and antifouling properties.