

逆浸透膜の水透過性能に着目した素材設計アプローチの開発

南雲 亮

名古屋工業大学大学院工学研究科工学専攻

概要 逆浸透膜による海水淡水化プロセスの普及拡大に向けては、原水中の浮遊物が膜表面に付着して透水性能の経時劣化を招く、いわゆる膜ファウリングを制御する取り組みが欠かせない。そこで本研究は、耐ファウリング性能の発現メカニズムを解析すべく、既往の研究で優れた耐ファウリング性能が報告されている両性イオン性のベタイン素材を対象に、ベタイン素材と有機ファウラントのマイクロ相互作用を分子動力学(MD)法によって評価した。

計算対象には、カチオン基とアニオン基の間に1個のメチレン基が挟まれた種々のベタイン素材を設定した。有機ファウラントのモデル分子には、非極性の *n*-undecane を採用した。ベタイン素材と *n*-undecane の濃度がともに約 50 wt%となるよう設定し、2成分混合モデルを構築した。構築後の計算セルを対象に、ベタイン素材と *n*-undecane のマイクロ相互作用を MD 法によって解析した。マイクロ相互作用を解析するための数値指標として、本研究では系の分散・凝集状態を評価できる「第2ビリアル係数」を導入した。さらに、ベタイン素材および *n*-undecane の分子運動性を評価するための指標として、平均二乗変位を解析した。

一連の解析結果から、設定温度の上昇とともに分子運動性が向上し、統計的なサンプリング精度が大幅に向上することを裏づけた。そこで高温条件下での計算結果に着目すると、*n*-undecane との相溶性が低く系内で凝集するベタイン素材ほど、分子運動性が高くなることが示唆された。本研究の開始当初は、ベタイン素材が凝集するとアニオン基とカチオン基の間に働く強固なイオン性相互作用が支配的となるため、ベタイン素材の分子運動性は低下することも予想されていた。しかし、この予想とは逆の傾向が得られた点は注目に値する。厳密にはベタイン素材の分子量の違いやその影響を考慮する必要はあるが、耐ファウリング性能と分子運動性の序列が類似するという本研究の結果は、両者の間に何らかの相関性が存在する可能性を強く示唆している。さらに本研究では、最も優れた耐ファウリング性能を示すベタイン素材の種類が、既往の研究で推測された結果と一致した。しかし、他のベタイン素材の耐ファウリング性能には明瞭な序列が確認されておらず、今後は MD 計算のモデリングや計算条件の最適化を進めることが重要である。

1. 研究目的

逆浸透膜による海水淡水化プロセスの普及拡大に向けては、原水中の浮遊物(ファウラント)が膜表面に付着して透水性能の経時劣化を招く、いわゆる膜ファウリングを抑制するアプローチが欠かせない。こうした背景から、我々の研究グループでは、種々のマテリアル表面を対象に、耐ファウリング性能の発現メカニズムをマイクロな視点から解析する取り組みを進めてきた。最近の研究⁽¹⁾では、非イオン性のバイオマテリアルとして優れた耐ファウリング性

能を発揮するポリ(2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA) と有機ファウラントのマイクロ相互作用を分子動力学(MD)法によって検証した。具体的な検討対象には、PMEA のほか、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (PHEMA) やポリ(2-メトキシエチルメタクリレート) (PMEMA) など、種々のアクリレート/メタクリレート素材を設定した。その結果、他のアクリレート/メタクリレート素材に比べ、PMEA が非極性の有機ファウラントに対して有意に高い耐ファウリング性能を発現することを分子レベルの視点から裏づけた。この事実

は、様々なポリマー素材の耐ファウリング性能を MD 法によって理論的に予測できる可能性を示唆するものである。そこで本研究は、アクリレート/メタクリレート素材のほか、検討対象を両性イオン性のベタイン素材へと拡大し、耐ファウリング性能の発現メカニズムを解析することを試みた。具体的には、ベタイン素材の側鎖を構成するモノマー構造を有機ファウラントのモデル分子と混合した 2 成分モデル系を計算機上で構築した。構築後の計算モデルを対象に、ベタイン素材と有機ファウラントのマイクロ相互作用を MD 法によって評価した。本稿は、既往の研究⁽²⁾で耐ファウリング性能の序列が推算された複数のベタイン系の素材モノマーを対象に、マイクロ相互作用を評価した結果を報告する。

2. 研究方法

2.1 計算対象

有機ファウラントのモデル物質には、非極性の *n*-undecane 分子(炭素数 11)を採用した。ベタイン系の素材モノマーには、カチオン基とアニオン基の間に 1 個のメチレン基が挟まれた種々の化学構造を設定した(Fig. 1)。

ここでは既往の研究⁽²⁾に倣い、4 級アミン構造とカルボキシ基を有する素材モノマーを NC4-CO₂, 3 級アミン構造とスルホン酸基を有する素材モノマーを NC3-SO₃, 2 級アミン構造とスルホン酸基を有する素材モノマーを NC2-SO₃, 1 級アミン構造を有する硫酸エステル系の素材モノマーを NC1-OSO₃ と略記する。

既往の研究⁽²⁾では、アミンの級数が増えてカチオン基の電荷密度が下がるほど、そしてアニオン基の電荷密度は逆に高いほど、ベタイン素材の耐ファウリング性能が向上することを示唆している。

ここでアニオン基の電荷密度はカルボキシ基がスルホン酸基よりも高く、スルホン酸基は硫酸エステル構造よりも高い点⁽²⁾を踏まえると、Fig. 1 に示すベタイン構造における耐ファウリング性能の序列は、NC4-CO₂ > NC3-SO₃ > NC2-SO₃ > NC1-OSO₃ であると推測される。もしも本研究においても同じ序列を示す結果を得れば、ベタイン素材の耐ファウリング性能がアニオン基とカチオン基の電荷密度と相関するという既往の研究⁽²⁾の推論を支持するため、ベタイン素材の耐ファウリング性能発現メカニズム解明に向けた手がかりとなり得る。

2.2 計算モデルの構築と計算条件

ベタイン系素材モノマーと *n*-undecane のモデリングに際しては、汎用力場の general AMBER force field⁽³⁾を採用し、構成原子の部分電荷は AM1-BCC^(4,5)によって決定した。計算モデルの構築に際しては、素材モノマーの濃度が約 50 wt%となるよう設定し、素材モノマー/*n*-undecane の 2 成分混合モデルを構築した。構築後の計算セルを対象に、温度 298 K, 圧力 1 bar の定温・定圧条件下において、MD 計算を実施した。系が平衡に達したことを確認し、同じ温度の定温・定積条件下における 50 ナノ秒の MD 計算を実行した。さらに、温度を 398 K に変更し、298 K の場合と同様の手順で MD 計算を実行した。得られた計算データを解析することで、ベタイン系モノマーと *n*-undecane 分子のマイクロ相互作用を評価した。計算セル内における各組成の分子数、*n*-undecane 分子の含有率、系が平衡に達した時点における計算セルの各辺の長さや密度を、温度条件が 298 K と 398 K の場合のそれぞれについて、Table 1 および Table 2 に示す。

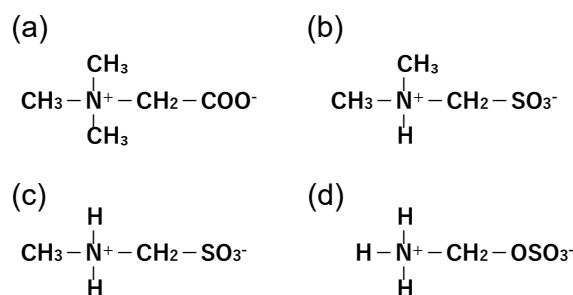


Fig. 1 Chemical structural formula of betaine moieties.
(a) NC4-CO₂, (b) NC3-SO₃, (c) NC2-SO₃, and (d) NC1-OSO₃.

Table 1 Numbers of betaine moieties and *n*-undecane molecules in the simulation cells, *n*-undecane contents, cell lengths, and cell densities used in simulation of betaine/*n*-undecane binary mixtures at 298 K.

	Number of betaine moieties	Number of <i>n</i> - undecane molecules	<i>n</i> -undecane content [wt%]	Cubic dimensions [nm]	Cell density [g/cm ³]
Betaine					
NC4-CO2	405	303	49.96	5.4969×5.5060×5.5042	0.9450
NC3-SO3	341	303	49.95	5.3960×5.3865×5.3905	1.0049
NC2-SO3	379	303	49.96	5.3572×5.3645×5.3554	1.0027
NC1-OSO3	373	303	49.97	5.4747×5.4703×5.4656	0.9822

Table 2 Numbers of betaine moieties and *n*-undecane molecules in the simulation cells, *n*-undecane contents, cell lengths, and cell densities used in simulation of betaine/*n*-undecane binary mixtures at 398 K.

	Number of betaine moieties	Number of <i>n</i> - undecane molecules	<i>n</i> -undecane content [wt%]	Cubic dimensions [nm]	Cell density [g/cm ³]
Betaine					
NC4-CO2	405	303	49.96	5.6584×5.6677×5.6659	0.8664
NC3-SO3	341	303	49.95	5.5472×5.5374×5.5415	0.9250
NC2-SO3	379	303	49.96	5.4971×5.5046×5.4951	0.9436
NC1-OSO3	373	303	49.97	5.3802×5.3849×5.3780	1.0101

2. 3 計算結果の解析方法

既往の研究⁶⁾では、耐ファウリング性能が材料を構成する分子鎖の運動性に左右されることが示唆されている。そこで本研究は、ベタイン素材や有機ファウラントの分子運動性を評価するための指標として平均二乗変位 (MSD) を導入した。一般に、対象成分の MSD が大きいほど、その成分の分子運動性は高いと判断できる。よって本稿では、この MSD を利用することで、分子運動性と耐ファウリング性能の相関を評価することを試みた。

さらに本研究では、ベタイン系モノマーと *n*-undecane 分子のマイクロ相互作用を定量評価すべく、系の分散・凝集状態を評価するための「第 2 ビリアル係数 (B_2)」を導入した。この B_2 は、ナノ粒子系の分散・凝集状態のモデル化に際し、これまで様々な研究で用いられている。そもそも B_2 は、以下の(1)式⁷⁾で定義される。

$$B_2 = -\frac{1}{2}N_A \int_0^r [g(r) - 1]4\pi r^2 dr \quad \cdots(1)$$

上式において N_A はアボガドロ数、 r は対象原子間の距離、 $g(r)$ は対象原子間の動径分布関数 (RDF)、 r' は積分区間の終点となる対象原子間の距離である。つまり B_2 は

距離 r' の関数である。この B_2 が小さいほど、系内に存在する 2 成分間の相互作用は弱く、両者は相溶せずに系内で凝集する傾向を示す。逆に B_2 が大きいほど、2 成分間の相互作用は強く、両者は相溶して系内で分散する傾向を示す。よって B_2 を評価すれば、系内の分散・凝集状態と 2 成分の相溶性を定量的に評価できる。さらに有機ファウラントとの相溶性が弱く系内で凝集するベタイン素材ほど、より優れた耐ファウリング性能を示すと推定できる。そこで本研究では、ベタイン系素材モノマーと *n*-undecane 分子を混合した 2 成分モデルを対象に、各系の B_2 を解析した。これにより、非極性の有機ファウラントに対するベタイン素材の耐ファウリング性能を評価することを試みた。

3. 研究結果

3. 1 平均二乗変位

298 K と 398 K の各々において、MSD の時間変化を解析した。その結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。これらの図より、ベタイン系素材モノマーと *n*-undecane では、分子運動性に顕著な違いがあることが判明した。ベタイン素材の分子運動性が *n*-undecane よりも低いのは、カチオン基とアニオン基の強固なイオン性相互作用に起因する。また

素材モノマーの MSD は揺らぎが大きいのに対し、*n*-undecane の MSD は相対的に揺らぎが小さいことも確認できる。分子運動性が高い *n*-undecane (Fig. 2(b)) については統計的なサンプリング精度が相対的に高いため、ベタイン系素材モノマーの MSD (Fig. 2(a)) よりも揺らぎが小さい

ものと推測される。一方、系の温度が 298 K から 398 K に上昇することで、素材モノマーと *n*-undecane の MSD は絶対値がおおよそ 1 桁程度大きくなることが判明した。この結果は、温度上昇に伴い系内の分子運動性が大幅に向上することを裏づけるものである。

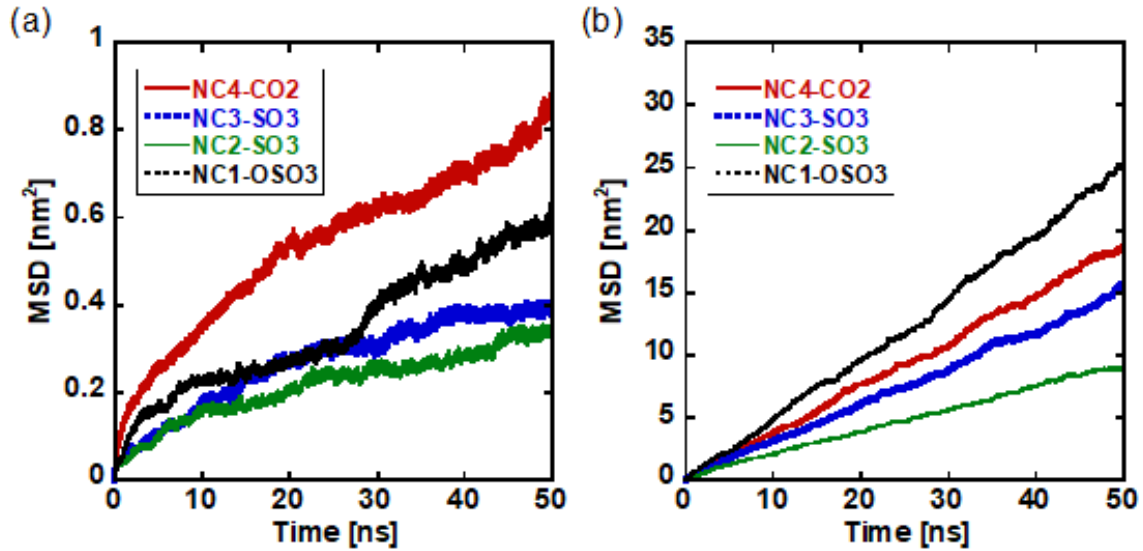


Fig. 2 Time dependence of (a) the MSDs of betaine moieties and (b) the MSDs of *n*-undecane molecules for the betaine/*n*-undecane binary mixtures at 298 K.

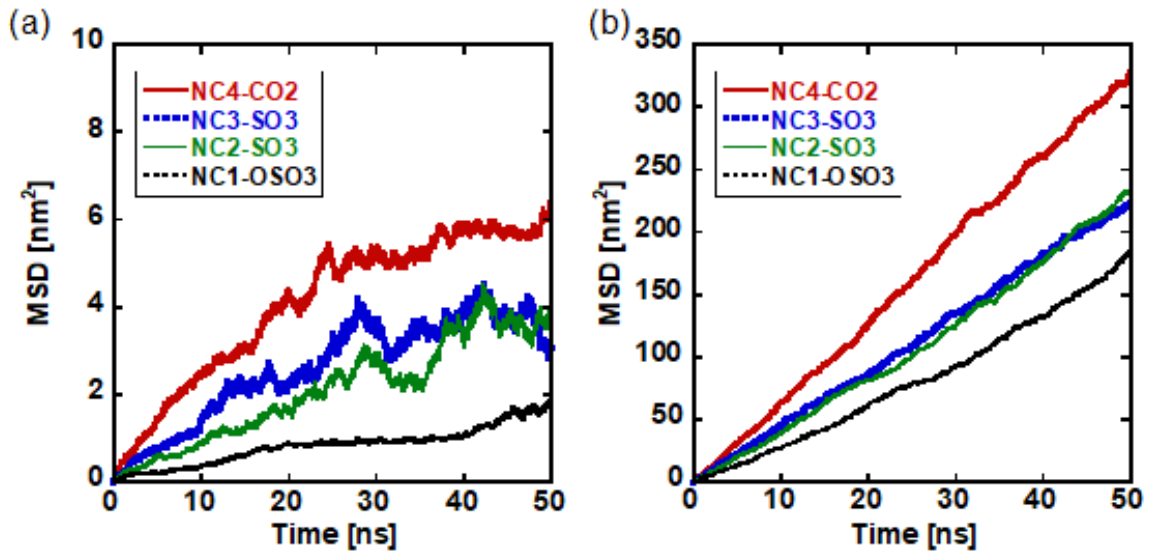


Fig. 3 Time dependence of (a) the MSDs of betaine moieties and (b) the MSDs of *n*-undecane molecules for the betaine/*n*-undecane binary mixtures at 398 K.

3. 2 動径分布関数

ベタイン系素材モノマーのメチレン基を構成する炭素原子間の RDF と、同じ 2 成分系における *n*-undecane 分子を構成する 11 個の炭素原子の中の端から 6 番目の炭素原子間の RDF を解析した。本稿では、前者を「ベタイン間の RDF」、後者を「*n*-undecane 間の RDF」と表記する。298 K と 398 K の各々において、得られた RDF 曲線を解析した。その結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。Fig. 4(a) と Fig. 4(b) を比べると、*n*-undecane 間の RDF はベタイン間の RDF と比べて曲線の揺らぎが小さいことが判明した。そもそもベタイン系素材モノマーの分子運動性は、アニオン基

とカチオン基の強固なイオン性相互作用によって顕著に低下する。一方、このイオン性相互作用は *n*-undecane の分子運動性の低下には直接関与せず、*n*-undecane の分子運動性はベタイン素材よりも総じて高い。分子運動性が高い *n*-undecane については RDF 解析における統計的なサンプリング精度も相対的に高いため、*n*-undecane 間の RDF 曲線は円滑であると推測される (Fig. 4(b))。さらに温度 298 K におけるこれらの傾向は、398 K においても同様である (Fig. 5)。

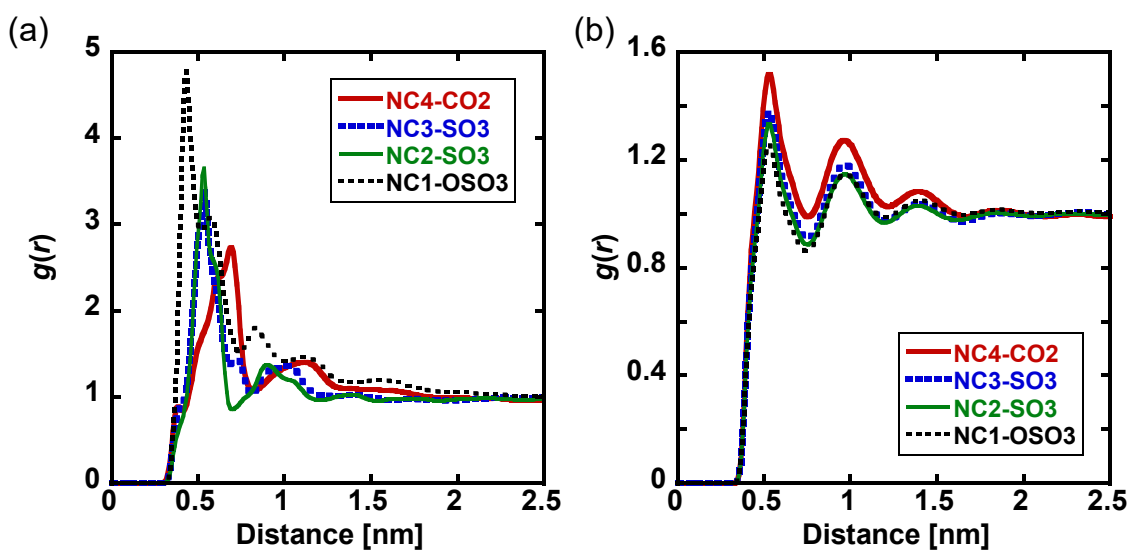


Fig. 4 RDF curves for (a) betaine moieties and (b) *n*-undecane molecules in betaine/*n*-undecane binary mixtures at 298 K

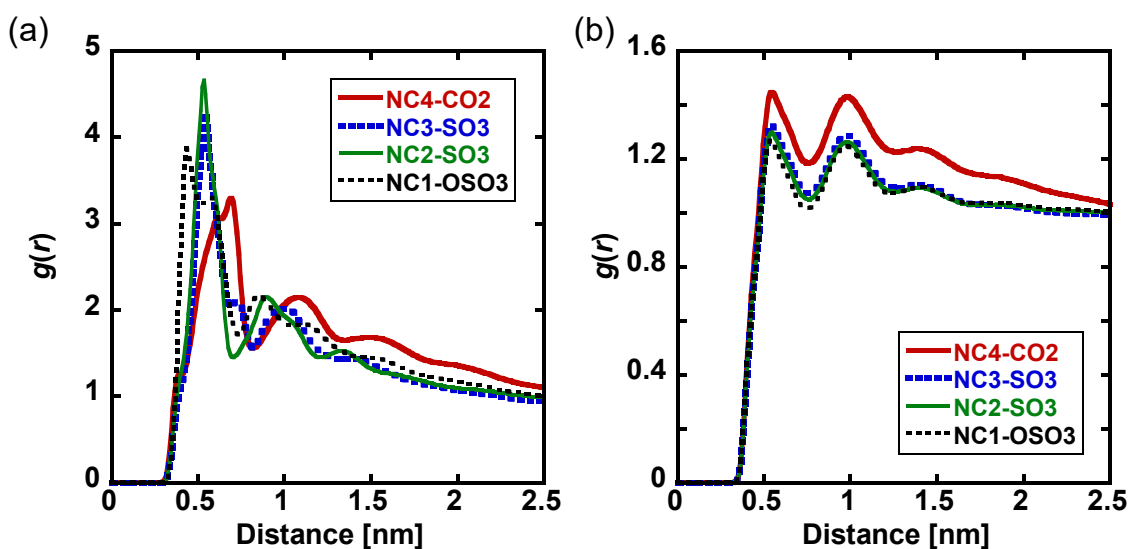


Fig. 5 RDF curves for (a) betaine moieties and (b) *n*-undecane molecules in betaine/*n*-undecane binary mixtures at 398 K

3.3 第2ビリアル係数

前節に示した RDF の解析結果をもとに、(1)式を用いて B_2 を算出した。本稿では、ベタイン間の RDF から算出した B_2 を「ベタイン間の B_2 」、*n*-undecane 間の RDF から算出した B_2 を「*n*-undecane 間の B_2 」と表記する。

298 K と 398 K の各々において、各系における B_2 を距離 r の関数としてグラフ化した。その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。本図より、温度 298 K では B_2 の距離 r に対する変化に揺らぎが生じるのに対し (Fig. 6), 398 K では B_2 が距離 r に対してスムーズに変化することが判明した (Fig. 7)。これは RDF 曲線 (Fig. 4 および Fig. 5) の傾向と全く同様であるが、温度上昇に伴い系内の分子運動性が向上し、統計的なサンプリング精度が向上したことに起因する。またベタイン間の B_2 と *n*-undecane 間の B_2 はともに、398 K における絶対値の方が 298 K における絶対値よりも大きいことが判明した。詳細は今後の検討課題ではあるが、本系においては高温条件でより凝集する傾向を示す可能性が示唆された。

ここで、本稿における計算条件の中で統計的サンプリングの精度が最も高い、温度 398 K における *n*-undecane 間の B_2 に着目すると (Fig. 7(b)), B_2 の序列は NC4-CO2 << NC3-SO3 ~ NC2-SO3 ~ NC1-OSO3 であることが確認された。統計的サンプリングの精度が最も低い、温度 298 K におけるベタイン間の B_2 のみ傾向が異なるが (Fig. 6(a)), 他の B_2 においては、NC4-CO2 の系で B_2 が最も小さく、系内でより凝集する傾向を示すことが判明した。ここで、ベタイン素材と有機ファウラントの相溶性が低いほど、前者の后者に対する耐性は強い。よって本節で示した結果は、計算対象に設定したベタイン系素材モノマーの中では NC4-CO2 が相対的に優れた耐ファウリング性能を発現することを示唆しており、この点については既往の研究⁽²⁾で推定された傾向と一致する。しかし NC4-CO2 以外の他の 3 種類のベタイン素材については明瞭な違いが認められず (Fig. 7(b)), 今後の検討課題であることが確認された。

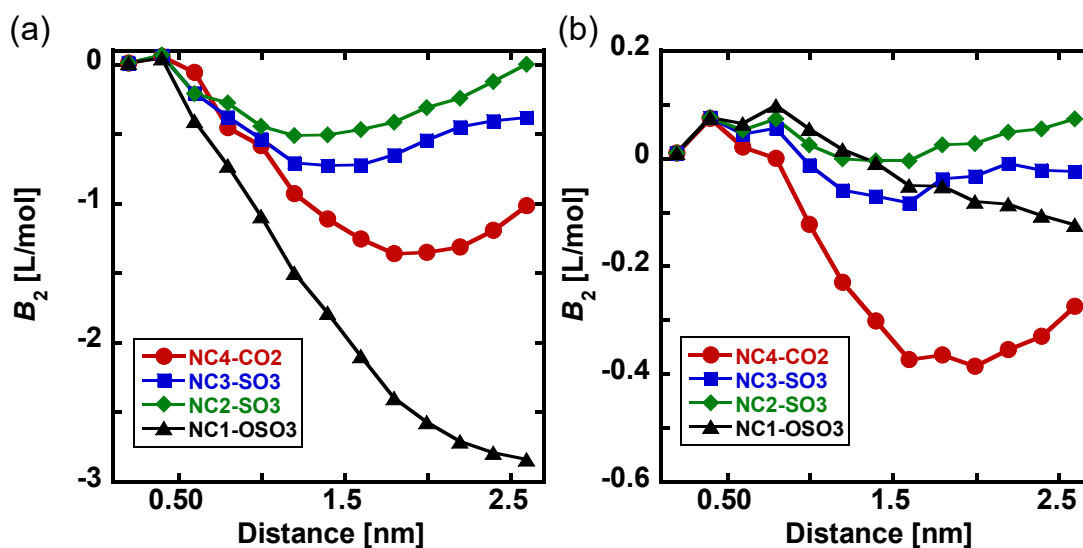


Fig. 6 Variation in B_2 with the terminal radius of the integral interval for the betaine/*n*-undecane binary mixtures at 298 K, with B_2 values calculated using the RDF curves (a) for the betaine moieties and (b) for the *n*-undecane molecules.

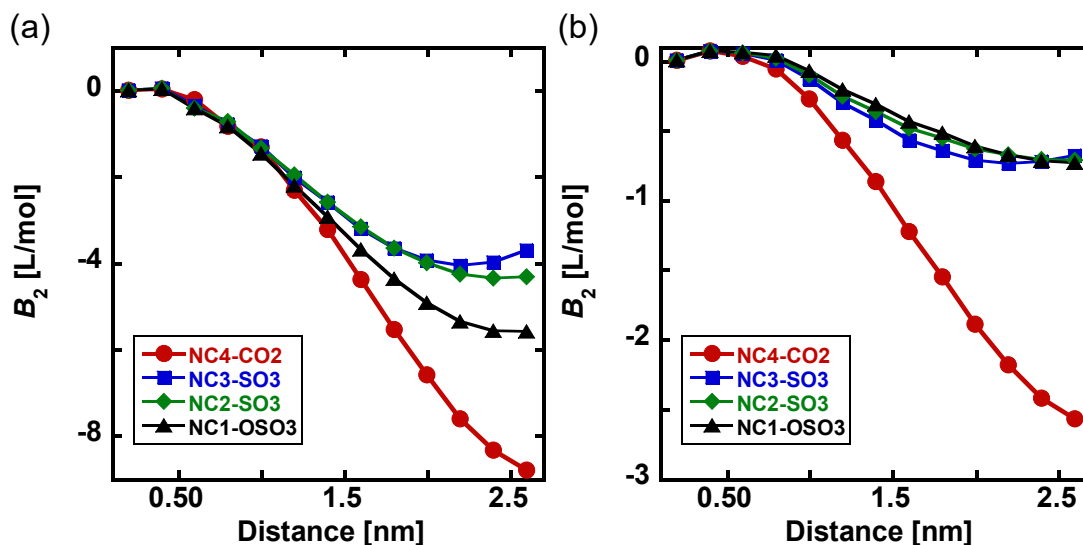


Fig. 7 Variation in B_2 with the terminal radius of the integral interval for the betaine/*n*-undecane binary mixtures at 398 K, with B_2 values calculated using the RDF curves (a) for the betaine moieties and (b) for the *n*-undecane molecules.

4. 考察

本稿に示した一連の結果は、温度の上昇とともに統計的なサンプリング精度が向上することを裏づけている。そこでサンプリング精度が相対的に高い温度 398 K における MSD に着目すると、素材モノマーと *n*-undecane の MSD の序列はともに NC4-CO2 > NC3-SO3 ~ NC2-SO3 > NC1-OSO3 であることが確認される。つまり本稿で検討したベタイン素材の中では、NC4-CO2 の分子運動性が最も高く、NC1-OSO3 の分子運動性が最も低い。この傾向は、既往の研究⁽²⁾で示唆された耐ファウリング性能の序列とも類似する。*n*-undecane との相溶性が低く系内で凝集する NC4-CO2 の系では、*n*-undecane も互いに凝集し、ベタイン間のイオン性相互作用から受ける影響は弱まるため、*n*-undecane の分子運動性はより高いと推察される。その一方、他のベタイン素材よりも凝集傾向を示す NC4-CO2 が、他のベタイン素材よりも高い分子運動性を示すのは、当初の予想とは異なる傾向である。そもそもベタイン素材が系内で凝集するとアニオン基とカチオン基のイオン性相互作用が支配的となるため、ベタイン素材の分子運動性は低下するものと推察される。しかし、この仮説とは逆の傾向が得られた点は注目に値する。厳密にはベタイン系素材モノマーの分子量の違いとその影響を考慮する必要があるが、既往の研究⁽²⁾で示唆された耐ファウリング性能と分子運動性の序列が類似するという本稿で示した傾向

は、両者の間に何らかの相関性が存在する可能性を強く示唆している。

5. 今後の課題

本稿では、ベタイン系素材モノマーと有機ファウラントのモデル分子 (*n*-undecane) を約 50 wt% ずつ混合した 2 成分モデル系を対象に、系の分散・凝集状態と分子運動性を解析した結果を報告した。既述の通り、 B_2 は距離 r の関数であるが、各系における B_2 を距離 r の関数としてグラフ化すると (Fig. 6 および Fig. 7), B_2 のグラフは距離 r の値に応じて交差し、 B_2 の大小関係が入れ替わる場合が生じることが判明した。一方、アクリレート/メタクリレート素材の場合⁽¹⁾は、こうした B_2 の大小関係の逆転はほぼ認められず、素材ごとの B_2 の序列を容易に判定することが可能である。そこで今後は、ベタイン素材においても B_2 の序列を容易に判定すべく、種々のアプローチを講じる予定である。具体的には、計算モデルの長さスケールや設定温度などの諸条件を様々に変更し、MD 法におけるモデリングと計算条件の最適化を進めることを計画している。

これに加え、ベタイン素材と有機ファウラントのマイクロ相互作用を熱力学的に評価する取り組みも、今後の継続課題である。既往の研究⁽⁸⁾では、アミノ酸残基がベタイン系素材モノマーに接近する際の自由エネルギー変化を MD 法によって予測した。将来的には、本稿で示したアプロー

ちに, こうした熱力学的な観点からの理論的考察を取り入れることを見込んでいる。

6. 文献

- 1) R. Nagumo, T. Matsuoka, and S. Iwata, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2021, 7, 3709–3717.
- 2) Q. Shao and S. Jiang, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 7630–7637.
- 3) J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, 2004, 25, 1157–1174.
- 4) A. Jakalian, B. L. Bush, D. B. Jack, and C. I. Bayly, *J. Comput. Chem.*, 2000, 21, 132–146.
- 5) A. Jakalian, D. B. Jack, and C. I. Bayly, *J. Comput. Chem.*, 2002, 23, 1623–1641.
- 6) S. Kobayashi, M. Wakui, Y. Iwata, and M. Tanaka, *Biomacromolecules*, 2017, 18, 4214–4223.
- 7) J. S. Smith, D. Bedrova, and G. D. Smith, *Compos. Sci. Technol.*, 2003, 63, 1599–1605.
- 8) R. Nagumo, K. Akamatsu, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, and A. Miyamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 4458–4462.

Development of a Theoretical Approach to Estimating the Water Permeability of Reverse Osmosis Membrane Materials

Ryo Nagumo

Department of Engineering, Nagoya Institute of Technology

Summary

To improve the antifouling properties of reverse osmosis membranes in seawater desalination processes, it is essential to elucidate the fouling phenomena at the atomistic level. In this study, we evaluated the microscopic interactions between betaine materials which have excellent antifouling properties and organic foulants, by using molecular dynamics (MD) simulations. Nonpolar *n*-undecane molecule was used as a model organic foulant. Simulation cells of betaine/*n*-undecane binary mixtures were constructed and the content of *n*-undecane molecules was set to approximately 50 wt%. For the equilibrated binary mixture systems, MD simulations were conducted to evaluate the microscopic interactions between betaine moieties and *n*-undecane molecules. Here, second virial coefficients were calculated to assess the aggregation/dispersion properties of the binary mixture systems. Mean square displacements (MSDs) were also calculated to estimate the molecular mobilities of betaine moieties and *n*-undecane molecules.

The elapsed time dependences of the MSDs indicated that the accuracies of statistical samplings become dramatically higher with an increase in temperature. In addition, the types of betaine moieties which are less compatible with *n*-undecane molecules have higher molecular mobilities in the binary mixtures. We had expected that the molecular mobilities of betaine moieties would become lower when they agglomerate, because the robust ionic interactions between the anionic group and the cationic group are dominant. Intriguingly, the opposite trend to this expectation was observed in our simulations. Although the effects of the difference in the molecular weights of betaine moieties should be considered in the future, the qualitative agreement between the order of aggregation/dispersion properties and that of molecular mobilities certainly indicates the correlation between the two criteria.

Furthermore, the type of betaine moiety which exhibited the most excellent antifouling property was similar to the type of betaine moiety which was indicated in a previous study. The optimization of the modeling and the simulation conditions in MD simulations are certainly promising to elucidate membrane fouling phenomena.