

計算化学による分離膜の耐ファウリング性能予測と 海水淡水化・製塩プロセスへの応用

南雲 亮

名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻

概要 逆浸透膜による海水淡水化プロセスの研究開発を進める際、膜素材の高性能化は必須の課題である。そもそも膜素材の性能低下をもたらす主要因は、海水中の浮遊物が膜表面に付着する「ファウリング現象」である。そこで本研究は、耐ファウリング性を有する膜素材の開発を計算化学の観点から支援すべく、素材近傍の相互作用エネルギーを分子動力学(MD)法によって検証することを試みた。膜素材の耐ファウリング性に影響を及ぼす重要因子の1つには、素材表面の親疎水性が挙げられる。そのため、親疎水性を測定し、定量評価するためのアプローチは不可欠である。本研究は、各種ポリマー素材を対象に、表面の親疎水性を MD 法によって理論予測するためのアプローチを考案し、その妥当性を検証した。本稿では、方法論と研究成果の概要を示す。

ポリマー表面の親疎水性を予測することを目指し、水分子が各種素材の繰り返し単位に接近する際の相互作用エネルギー変化を算出した。その際、両者の重心間距離を遠方に固定し、その距離を小刻みに近づけながら MD 計算を逐次的に実行することで、水分子と繰り返し単位の間で働く相互作用エネルギー曲線を距離の関数として算出する。本研究では、水分子と繰り返し単位が遠方に位置する際の相互作用エネルギーを基準とした場合の、相互作用エネルギー曲線における極小値を解析した。その結果を水の接触角測定による既往の測定結果と比較することで、本手法の妥当性を検証した。

水分子が各種素材に接近する際の相互作用エネルギー曲線を解析した結果、素材によって極小値が顕著に異なることが確認された。この極小値が小さいと、相互作用エネルギー曲線は底深い形状となり、水分子と繰り返し単位との親和性は高いものと判断できる。よって素材表面は親水的であることが示唆される。逆に極小値が大きいと、エネルギー曲線はより平坦な形状となり、両者の親和性は低下するため、素材表面は疎水的であると推察される。各素材における極小値の解析結果を水の接触角の測定値と比較したところ、相関性が認められた。親水性のポリマー素材では、繰り返し単位を単量体や二量体、三量体などに変更することで極小値が変化した点は、今後も詳細な検証が必要である。しかし本稿に示すアプローチの検証を進めれば、見通しのよい逆浸透膜の素材設計への理論的側面から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を進める際、膜素材の高性能化を目指すアプローチは必須である。そもそも膜素材の性能低下をもたらす主要因は、海水中の浮遊物が膜表面に付着する「ファウリング現象」である。そこで筆者らは、耐ファウリング性を有する膜素材の開発を計算化学の観点から支援すべく、素材近傍の相互作用エネルギーを分子動力学(MD)法によって検証する取

り組みを進めてきた。膜素材の耐ファウリング性に影響を及ぼす重要因子の1つには、素材表面の親疎水性が挙げられる。そのため、親疎水性を定量評価するためのアプローチは、高性能な膜素材を開発する上で重要である。親疎水性の制御は幅広い工業分野において求められており、たとえばガラスやミラーに防曇性や防水性を付与するためのコーティング剤や、水の侵入や汚れの付着を防ぐためのコンクリートの保護材を設計開発する際にも検証

が不可欠なテーマと位置づけられる。

こうした背景から、本研究は、各種ポリマー素材を対象に、表面の親疎水性を MD 法によって理論予測するアプローチを検証した。本稿では、方法論の概要と得られた結果を示す。

2. 研究方法

2.1 計算手法

ポリマー表面の親疎水性を予測することを目指し、水分子が各種素材の繰り返し単位に接近する際の相互作用エネルギー変化を算出した。計算モデルの一例を Fig. 1 に示す。

本研究では、両者の重心間距離を遠方に固定し、その距離を小刻みに近づけながら MD 計算を逐次的に実行することで、水分子と繰り返し単位の間働く相互作用エネルギー曲線を距離の関数として計算する。その結果を解析し、水分子と繰り返し単位が遠方に位置する際の相互作用エネルギーを基準とした場合の、相互作用エネルギー曲線における極小値を算出した。得られた相互作用エネルギー曲線の解析例を Fig. 2 に示す。この解析結果を水の接触角測定による既往の測定結果と比較することで、本手法の妥当性を検証する。

各素材の繰り返し単位と水分子を一辺が 10 nm の立方体の中に配置して、温度を 293 K に設定した。MD 計算における時間刻みは 1 フェムト秒に設定し、両者の重心間距離を固定しながら MD 計算を 1,000 万ステップ実施した。

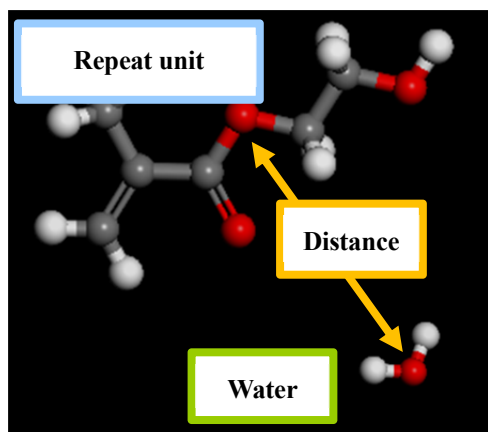


Fig. 1. Schematic of a water molecule approaching a repeat unit of a material

よって計算における実時間は 10 ナノ秒である。1 つの重心間距離に対するエネルギー計算が完了したら、その距離を 0.1-1 Å刻みに変更しながら同様の MD 計算を実施した。これらの結果を解析すれば、Fig. 2 に示すような相互作用エネルギー曲線を描くことができる。

2.2 計算対象

本研究において計算対象に定めるポリマー素材の繰り返し単位は、メタクリル酸ヒドロキシエチル (HEMA)、メタクリル酸メチル (MMA)、プロピレン単量体 (P1) と二量体 (P2)、エチレングリコールの単量体 (EG1) と二量体 (EG2)、ビニルアルコールの二量体 (VA2) と三量体 (VA3)、塩化ビニルの二量体 (VC2) と三量体 (VC3) である。各々の繰り返し単位のモノマーやポリマーの構造式を Fig. 3 に示す。

2.3 水の接触角測定

本研究では、方法論の妥当性を検証するため、各種ポリマー素材表面における水の接触角の測定結果に関する文献値を比較参照した。素材表面の親水性が強いほど、接触角は小さくなる。逆に疎水性が強いと接触角は大きくなる。本研究で計算対象に定めた各素材の常温付近における接触角の文献値¹⁻³⁾を Table 1 に示す。

Table 1 より、PMMA や PVC では参考文献によって測定値に多少の相違が認められるものの、一定の範囲内に収まっていることが分かる。なお、ヒドロキシル基などの酸素原子を多く含むものは接触角が小さいのに対し、酸素原子がなく塩素原子や炭素骨格のみで構成されるもの

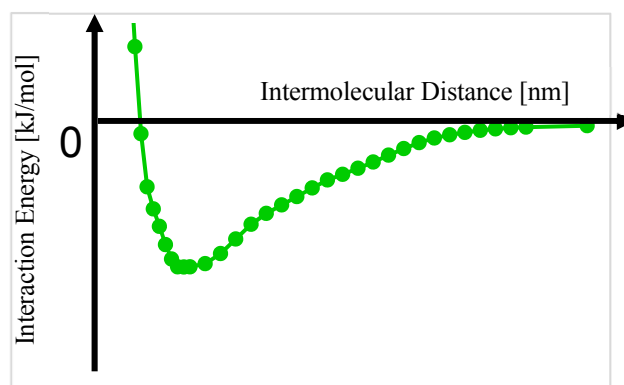


Fig. 2. Schematic of an interaction energy profile for a water molecule approaching a repeat unit

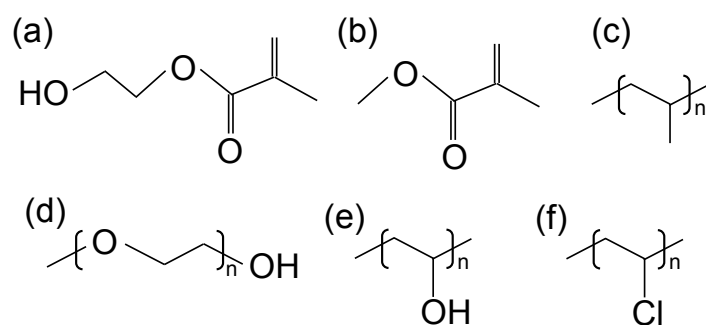


Fig. 3. Chemical structural formulas. (a) HEMA, (b) MMA, (c) polypropylene, (d) polyethylene glycol, (e) polyvinyl alcohol, (f) polyvinyl chloride

Table 1. Water contact angles¹⁻³⁾

Materials	Contact angle (°)	Reference number
poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA)	26.2	1
poly(methyl methacrylate) (PMMA)	68.2	1
	60–80	2
	73.1±1.2	3
polypropylene (PP)	95–117	2
polyethylene glycol (PEG)	54.25–68.27	2
polyvinyl alcohol (PVA)	51	2
polyvinyl chloride (PVC)	87–94.7	2
	84.0±1.5	3

は、接触角が相対的に大きい傾向が確認された。この Table 1 より、具体的な接触角の大小関係は

PHEMA << PVA < PEG < PMMA < PVC < PP
 である。この順序が、各素材における親疎水性の違いを反映しているものと推察される。

3. 研究結果

3. 1 相互作用エネルギー曲線の計算結果

本研究は、MD 法を応用することで、2. に既述した各素材の繰り返し単位に対して水分子が接近する際の相互作用エネルギー変化を計算し、そのエネルギー曲線を描いた。その結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 に示した各素材の繰り返し単位における相互作用エネルギー曲線の極小値を、Table 2 に示す。本表より、

極小値の大小関係は、HEMA << EG2 << MMA~VA3 << VC3 < VA2 << EG1 < P2 < P1 < VC2 となることが確認される。よって対象素材の中では HEMA が水との親和性は最も高く、逆にプロピレン系や塩化ビニル系は水との親和性が低いことが推察される。一方、エチレングリコール系は単量体と二量体で極小値に顕著な相違を生じている。この点については、後に考察する。

3. 2 極小値と接触角の相関性

Table 2 に示す結果と水の接触角の測定値を比較すべく、両者の相関性を検証した。その結果を Fig. 5 に示す。本図より、相互作用エネルギーの極小値と水の接触角の間には、一定の相関性があることが推察される。すなわち接触角が大きくなるにつれ、極小値が高くなることが示唆される。このことは、極小値が低いほど水分子との親和性

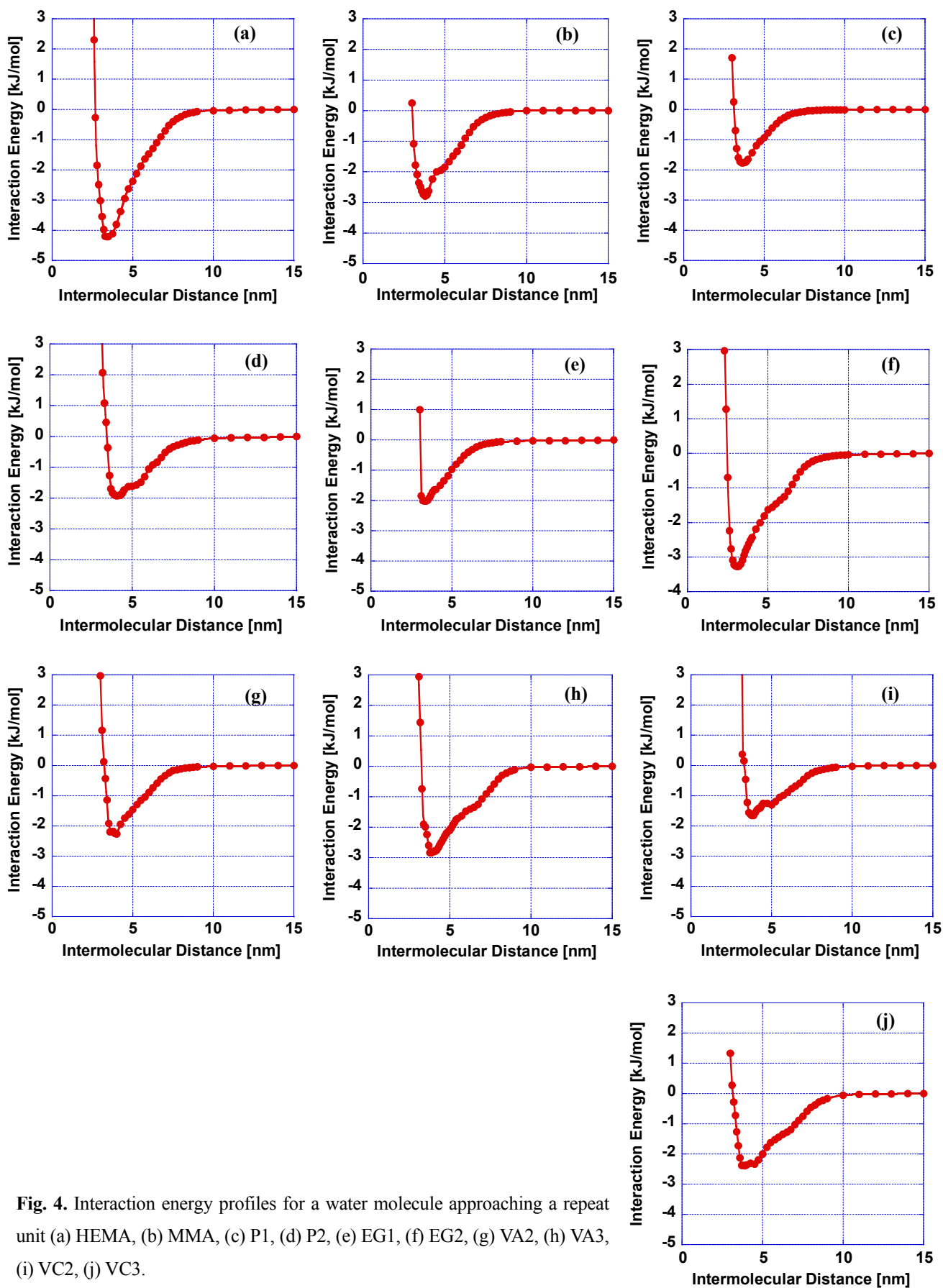


Fig. 4. Interaction energy profiles for a water molecule approaching a repeat unit (a) HEMA, (b) MMA, (c) P1, (d) P2, (e) EG1, (f) EG2, (g) VA2, (h) VA3, (i) VC2, (j) VC3.

Table 2. Minimum values of interaction energy profiles for repeat units

Repeat unit	Minimum value [kJ/mol]
HEMA	- 4.2
MMA	- 2.8
P1	- 1.8
P2	- 1.9
EG1	- 2.0
EG2	- 3.3
VA2	- 2.3
VA3	- 2.8
VC2	- 1.7
VC3	- 2.4

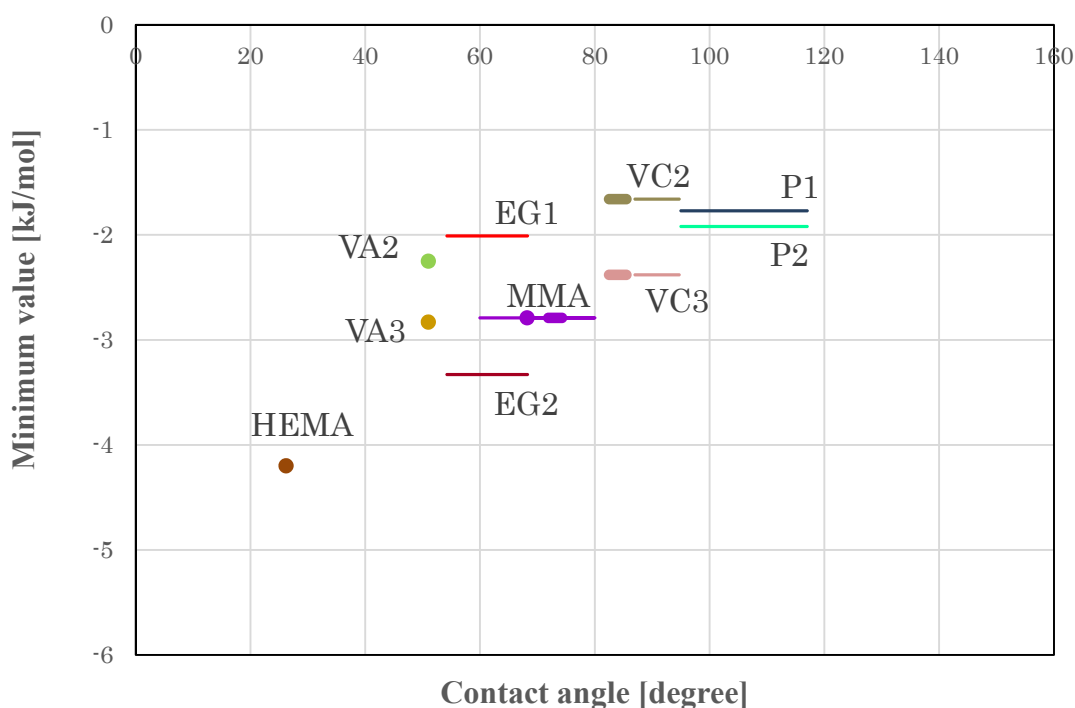


Fig. 5. Relationship between the minimum values and water contact angles

が高く、素材の親水性が高いという既述の推論に矛盾しない。一方、VA2とVA3、EG1とEG2、VC2とVC3を各々比較すると、相互作用エネルギーの極小値は、繰り返し単位の重合度に依存していることが確認できる。その原因については4. で考察する。

4. 考察

Fig. 5 に示した検証結果において、相互作用エネルギー

一の極小値が繰り返し単位の重合度にも依存する点には、十分に留意すべきである。Fig. 5およびTable 2から判断する限り、プロピレンに関しては単量体と二量体で極小値に顕著な相違は生じていない。しかしビニルアルコールや塩化ビニルでは、二量体と三量体の間で0.5-0.7 kJ/mol程度の相違が認められ、エチレングリコールに至っては単量体と二量体で相違が1.3 kJ/molと特に顕著である。塩化ビニルにおいては、素材を構成する塩素原子と水との

相互作用が強く、繰り返し単位の重合度が増すほど、素材と水の親和性が増していくことが示唆される。一方、ビニルアルコールやエチレングリコールは、ヒドロキシル基を有している。さらにエチレングリコールには主鎖に酸素原子が含まれており、これらの酸素原子が水分子と水素結合を形成する。そのイメージを、**Fig. 6** に模式的に示す。本図のように、特にエチレングリコールの単量体や二量体で見られるように、繰り返し単位の重合度が増すほど水素結合の寄与が増大するため、水分子との親和性が顕著に高くなるものと推察される。

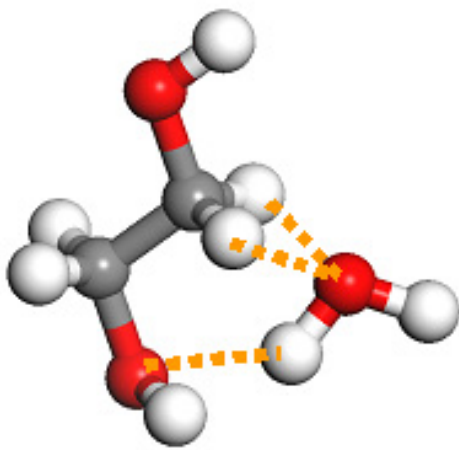


Fig. 6. Schematic of hydrogen bonds between an ethylene glycol and a water molecule

5. 今後の課題

本研究は、MD 法を応用することで、水分子が各種素材に接近する際の相互作用エネルギー曲線を解析した。その結果、素材によって極小値が顕著に異なることが確認された。この極小値が小さいと、相互作用エネルギー曲線は底深い形状となり、水分子と繰り返し単位との親和性は高い。よって素材表面はより親水的であると判断できる。逆に極小値が大きいと、エネルギー曲線はより平坦な形状となり、両者の親和性は低下するものと考えられる。そのため、素材表面はより疎水的であると示唆される。本研究では、各素材における極小値の解析結果を水の接触角の測定値と比較した。その結果、両者には一定の相関性が認められた。ただし、とりわけ親水性のポリマー素材では、繰り返し単位として単量体や二量体、三量体などを用いると極小値が変化する。これは、構成モノマーの数が増えると、水分子とのマイクロ相互作用が大きく変化することを示唆している。今後、様々な候補素材に対して相互作用エネルギー計算を実施することで、本報告に示すアプローチの検証作業を進めれば、見通しのよい膜素材の設計に向けた理論的側面からの議論が期待できる。

6. 参考文献

- 1) 「ナノバイオエンジニアリングマテリアル」、石原一彦 監修、フロンティア出版、2004 年発行、p.98.
- 2) Chemical Abstracts Service (CAS) データ
- 3) 「ぬれ技術ハンドブック、石井淑夫、小石真純、角田光雄 編集、株式会社テクノシステム、2001 年、p.202.

Assessment of Anti-Fouling Property of Membranes Using Computational Chemistry to Design Seawater Desalination and Salt Production Processes

Ryo Nagumo

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

Summary

To develop reverse osmosis membranes for seawater desalination processes, it is significant to design and fabricate higher performance membrane materials. One of the key factors for the higher performance is the reduction of fouling phenomena, where suspended solids in seawater adhere to membrane surfaces. In this study, to promote the development of membrane materials with higher antifouling properties, interaction energies in the vicinity of the materials were evaluated by using molecular dynamics (MD) simulations. Particularly, hydrophilicity is one of the significant factors of antifouling properties and it is essential to measure and assess the hydrophilicities for polymer materials. A methodology to estimate the hydrophilicities using MD calculations was proposed and its accuracy was investigated.

Interaction energy profiles were calculated for a water molecule approaching each repeat unit of material to evaluate the hydrophilicities of polymer materials. In conducting MD simulations, intermolecular distances between a water molecule and a repeat unit were fixed. Energy profiles were assessed as functions of an intermolecular distance between a water molecule and a repeat unit, and minimum values of these profiles were determined.

Consequently, the minimum values were remarkably different between the types of material repeat units. When the values are smaller, the affinities between water molecules and repeat units are certainly higher, leading to higher hydrophilicity. On the other hand, larger minimum values suggest that the affinities are lower, probably resulting in higher hydrophobicity. Our approach certainly leads to the highly efficient materials design of reverse osmosis membranes for seawater desalination processes.