

### 3 成分間のマイクロ相互作用に着目した逆浸透膜の素材設計

南雲 亮

名古屋工業大学大学院工学研究科工学専攻

#### 概要

海水を淡水化するプロセスとして逆浸透膜を利用した処理法が社会実装されているが、プロセスの効率化に向けては膜ファウリングを低減する取り組みが欠かせない。ファウラントとなる浮遊物としてはイオン分のほか、タンパク質や糖類などの生体高分子、種々の有機成分などの存在が指摘されている。こうした背景から、膜ファウリングのメカニズム究明に向けては、膜材料の表面、その近傍を浮遊するファウラント、そしてファウラントを取り囲む無数の水分子の 3 成分が形成するマイクロ相互作用を精緻に解析する取り組みが欠かせない。

そこで我々の研究グループでは、種々の材料表面を対象に、耐ファウリング性能の発現メカニズムを分子動力学(MD)法によってマイクロな視点から解析する取り組みを進めてきた。近年、我々が注目しているのが、親疎水性や荷電特性などの表面物性と耐ファウリング性能の関係である。たとえば双性イオンを有するベタイン系素材は、優れた耐ファウリング性能を発揮することが報告されており、既に幅広く実用されている。そしてノニオン系のポリ(2-メキシエチルアクリレート)(PMEA)もまた、高分子バイオマテリアルとして社会実装されている。PMEAの表面は必ずしも親水的であるとは言えないが、高い耐ファウリング性能を発揮する。この事実は、「親水的な表面ほど水分子のバリア機能によりファウラントの付着を防ぐ」という従来の考え方が普遍的なものではないことを示唆している。

こうした背景から、本研究は、主たる研究項目として以下の 2 点を設定した。第一は、ベタイン系素材の側鎖を構成する荷電基と耐ファウリング性能の相関を MD 法で解析する取り組みである。これにより、ベタイン系素材の耐ファウリング性能発現メカニズムを解析できる理論的アプローチを提案した。そして第二は、ノニオン系素材の親疎水性を MD 法で簡便に解析するアプローチを構築する取り組みである。具体的には、温度応答性マテリアルとして代表的なポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)を対象に、親疎水性を理論予測するための方法論を提案した。

#### 1. 研究目的

水を淡水化するプロセスとして逆浸透膜を利用した処理法が社会実装されているが、プロセスの効率化に向けては膜ファウリングを低減する取り組みが欠かせない<sup>(1-5)</sup>。一般に膜ファウリングとは、海水中の浮遊物(ファウラント)が膜表面に付着し、透水性能の経時劣化を招く現象のことを指す。ファウラントとなる浮遊物としてはイオン分のほか、タンパク質や糖類などの生体高分子、種々の有機成分などの存在が指摘されている。こうした背景から、膜ファウリングのメカニズム究明に向けては、膜材料の表面、そ

の近傍を浮遊するファウラント、そしてファウラントを取り囲む無数の水分子の 3 成分が形成するマイクロ相互作用を精緻に解析する取り組みが欠かせない。

そこで我々の研究グループでは、種々の材料表面を対象に、耐ファウリング性能の発現メカニズムを分子動力学(MD)法によってマイクロな視点から解析する取り組みを進めてきた<sup>(6-10)</sup>。近年、我々が特に注目しているのが、親疎水性や荷電特性などの表面物性と耐ファウリング性能の関係である。実際、双性イオンを有するベタイン素材<sup>(11-13)</sup>は高い耐ファウリング性能を発揮することが報告されてお

り、高分子バイオマテリアルとして社会実装されている。たとえばカルボキシ基を有するカルボキシベタインやスルホン酸基を有するスルホベタイン、ホスホリルコリン基を有するホスホベタインなどが知られており、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (MPC) ポリマー<sup>(11)</sup>などが幅広く社会実装されている。本研究では、こうしたベタイン系素材の荷電特性と耐ファウリング性能の関係を究明することが、耐ファウリング性能発現メカニズムの解明にも寄与するものと考えた。

ベタイン系の他にも、たとえばノニオン系のポリ(2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA)<sup>(14, 15)</sup>は、高分子バイオマテリアルとして既に社会実装されている。この PMEA は側鎖末端がメキシ基で構成されており、PMEA 表面は必ずしも親水的であるとは言えないが、高い耐ファウリング性能を発揮する。一方、側鎖末端にヒドロキシ基を有しており PMEA 表面と比べて顕著に親水性の高いポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (PHEMA)は、PMEA ほどの耐ファウリング性能を発現しない<sup>(14, 15)</sup>。こうした既往の実験結果は、「親水的な表面ほど水分子のバリア機能によりファウラントの付着を防ぐ」という従来の考え方が必ずしも普遍的なものではないことを示唆している。

こうした背景から、本研究は、主に以下の2点を具体的な研究項目と設定した。第一は、耐ファウリング性能と荷電特性の関係を検証すべく、ベタイン系素材の側鎖を構成する荷電基と耐ファウリング性能の相関を MD 法で解析する取り組みである。そして第二は、ノニオン系素材の親疎水性を MD 法で簡便に解析するアプローチを構築する取り組みである。本稿は、上記の中の第二項目に的を絞り、ノニオン系素材の親疎水性を簡便に予測するアプローチ構築を試みた研究内容を報告する。

## 2. 研究方法

### 2.1 計算モデルの構築と計算条件

計算対象には、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM)を採用した。PNIPAM は代表的な温度応答性マテリアルとして知られており、下限臨界溶液温度 (LCST) である 30–35°C<sup>(16)</sup>よりも低温では親水性を、逆に高温では疎水性を示す。そのため、温度変化がPNIPAMの親疎水性に与える影響を MD 法により簡便に予測することが可能となれば、種々のマテリアルに対しても親疎水性を実験前にあらかじめ理論予測できる可能性が視野に入る。

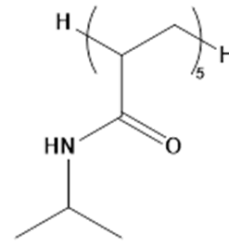


Fig. 1 Chemical Structure of NIPAM pentamer

本研究では PNIPAM を構成する繰り返し単位の *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) を直鎖状に繋げた NIPAM 5 量体を採用し、多数の水分子と混合した 2 成分モデル系における親疎水性の温度変化を解析することを試みた。本研究で採用した NIPAM 5 量体の化学構造を Fig. 1 に示す。

NIPAM5 量体と水分子のマイクロ相互作用のモデル化に際しては、それぞれ general AMBER force field<sup>(17)</sup>と TIP3P モデル<sup>(18)</sup>を採用し、NIPAM 5 量体を構成する原子の部分電荷は AM1-BCC<sup>(19, 20)</sup>によって決定した。計算モデルの構築に際しては、系内における含水率が 30wt%、50wt%、70wt%、90wt%となるよう設定し、NIPAM 5 量体/水の 2 成分混合モデルを構築した。含水率が 30wt%、70wt%、90wt%の系については、温度を 280 K から 330 K まで 10 K おきの 6 通りに設定した。含水率 50wt%の系に対しては 340 K と 350 K も加えて合計 8 通りの温度条件で検証した。構築後の計算セルを対象に、設定温度ごとに圧力 1 bar の定温・定圧条件のもと 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 30–50 ナノ秒の MD 計算を実行した。得られた計算データを解析し、NIPAM5 量体と水分子のマイクロ相互作用を評価した。

ここでは含水率が 50wt%の場合について、計算セル内に配置した各組成の分子数、系が平衡に達した時点における計算セルの各辺のおよその長さや計算セル密度を以下に記す。まず、6111 個の水分子と 194 個の NIPAM 5 量体を直方体の計算セル内に配置して、定温・定圧条件下の MD 計算を実施した。系が平衡状態に達すると、計算セルの 1 辺がおおよそ 70 Å となり、計算セルの密度は温度にもよるが 0.996–1.06 g/cm<sup>3</sup> の値を示した。一方、含水率が 30wt%の系においては 3667 個の水分子と 271 個の NIPAM 5 量体を、70wt%の系においては 8556 個の水分子

子と 70 個の NIPAM 5 量体を, 90wt%の系においては 11000 個の水分子と 39 個の NIPAM 5 量体をそれぞれ計算セル内に配置して, 50wt%の系と同様の計算手法によって得られたデータを解析した。

## 2. 2 解析方法

### 2. 2. 1 動径分布関数

既往の研究<sup>(8-10)</sup>に倣い, 本研究では動径分布関数 (RDF) を解析した。RDF を解析することで, 解析中心に定めたある原子から距離  $r$  の位置に存在する対象原子の相対的な密度を評価できる。そこで本研究では, NIPAM 5 量体の側鎖近傍における水和構造を解析すべく, 5 量体を構成する 5 個の繰り返し単位中の端から 3 番目の繰り返し単位を対象に, アミド結合の窒素原子に付加した水素原子と水の酸素原子の RDF を解析した。さらに同じ繰り返し単位のアミド結合を構成する酸素原子と水の水素原子の RDF も合わせて解析した。

### 2. 2. 2 第 2 ビリアル係数

NIPAM 5 量体と水分子のマイクロ相互作用を解析すべく, 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  $B_2$  は以下の(1)式<sup>(21)</sup>で定義され, 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。

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

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 RDF,  $r'$  は積分区間の終点となる対象原子間の距離である。(1)式より,  $B_2$  は距離  $r'$  の関数として扱うことができる。この  $B_2$  が小さいほど, 系内に存在する 2 成分間のマイクロ相互作用は弱く, 相溶せずに系内で互いに凝集する傾向を示す。逆に  $B_2$  が大きいほど, 2 成分間のマイクロ相互作用は強く, 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, 系内における 2 成分の相溶性を定量的に評価できる。そこで NIPAM 5 量体と水の 2 成分モデル系に対して  $B_2$  を解析すれば, NIPAM 5 量体の親疎水性を評価できるものと考えた。

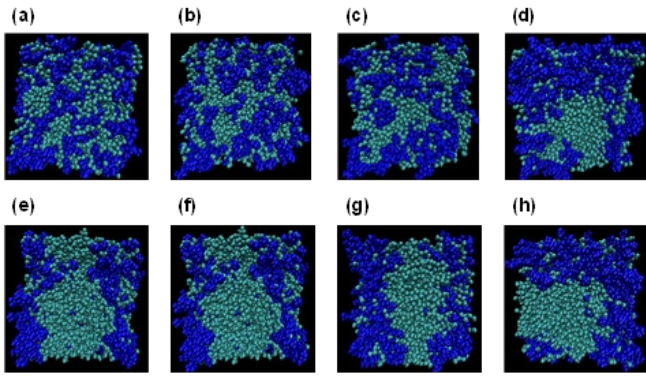
### 2. 2. 3 水素結合数

特に含水率 50wt%の系において, NIPAM 5 量体の分子鎖近傍に形成される水素結合の数を解析した。まず, 系内の NIPAM 5 量体とそれとは別の NIPAM 5 量体の間に形成される水素結合数の合計に対して時間平均を解析し, NIPAM 5 量体 1 個あたりに換算した。本稿では, その数を「溶質—溶質間の水素結合数」と呼称する。さらに, 系内の NIPAM 5 量体とその近傍に存在する水分子の間に形成される水素結合数の合計に対して時間平均を解析し, NIPAM 5 量体 1 個あたりに換算した。本稿では, その数を「溶質—溶媒間の水素結合数」と略称する。水素結合の算出に際しては, 既往の研究例<sup>(22-24)</sup>を参考にした。具体的には, ドナー原子, 水素原子, アクセプター原子の 3 原子のなす角が  $150^\circ$  以上であり, かつドナー原子とアクセプター原子間の距離が  $3.6 \text{ \AA}$  以内である場合に, 水素結合が形成されているものと判定した。これにより, 系の温度変化が水素結合数に与える影響を解析した。

## 3. 研究結果

### 3. 1 含水率 50wt%の系におけるスナップショット

含水率が 50wt%の NIPAM 5 量体/水 2 成分モデル系を対象に, 40 ナノ秒時点のスナップショットを解析した。その結果を Fig. 2 に示す。本図において, NIPAM 5 量体は濃いブルー系の配色で, 水分子はシアン系の配色で表示されている。本図より, 280 K, 290 K, 300 K の低温領域においては NIPAM 5 量体と水分子が相溶して分散状態を示しているのに対し, 310 K 以上になると NIPAM 5 量体が凝集している様子が観測された。この結果は, PNIPAM 水溶液の親疎水性が  $30 \sim 35^\circ\text{C}$  の LCST を境に変化する既往の実験的傾向<sup>(16)</sup>と符合する。しかしその一方で, Fig. 2 のスナップショットは 40 ナノ秒時点の計算モデルをある 1 つの方向から解析したものに過ぎない。換言すれば, 系内の分散・凝集状態を長時間にわたり平均化したものではない。さらにスナップショットによる判別は分散・凝集状態の微妙な差異を見極めるのは難しい場合も多く, 本研究では後述の  $B_2$  による分散・凝集状態の定量評価を試みた。



**Fig. 2** Binary mixtures of water molecules and NIPAM pentamers for the water content of 50wt% at 40 ns in real time. Temperature is (a) 280 K, (b) 290 K, (c) 300 K, (d) 310 K, (e) 320 K, (f) 330 K, (g) 340 K, and (h) 350 K. Color code: blue, pentamer; cyan, water.

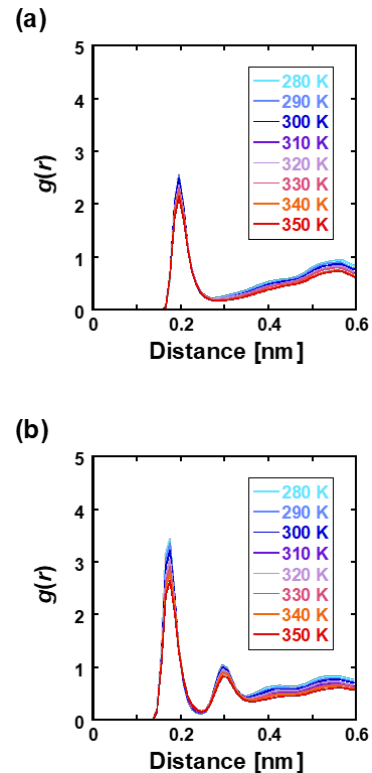
### 3. 2 水和構造

含水率が 50wt% の NIPAM 5 量体/水 2 成分モデル系について、NIPAM 5 量体を構成する 5 個の繰り返し単位の中の端から 3 番目の繰り返し単位を対象に、アミド結合の窒素原子に付加した水素原子と水の酸素原子の RDF を解析した。その結果を **Fig. 3(a)** に示す。本図より、約 0.2 nm の原子間距離において、水素結合に起因する鋭い水和ピークが観測された。低温領域の 280 K および 290 K において水和ピークの高さは約 2.5 であるが、温度が上がるとピーク高さは下がり、高温領域の 340 K および 350 K ではそれぞれ約 2.2 および約 2.1 の値となった。この結果は、アミド結合の水素原子と水の酸素原子の間に形成される水素結合が、温度上昇とともに一部解離することを裏づけている。

これに続き、同じくアミド結合を構成する酸素原子と水の水素原子の RDF を解析した。その結果を **Fig. 3(b)** に示す。本図より、**Fig. 3(a)** の RDF と比べて中心原子に近い約 0.18 nm の原子間距離において、水素結合に起因する鋭い第一ピークが観測された。低温領域の 280 K および 290 K において水和ピークの高さは約 3.4 であるが、温度が上がるとピーク高さは下がり、高温領域の 340 K および 350 K ではそれぞれ約 2.8 および約 2.6 の値を示した。この結果は、アミド結合の酸素原子と水の水素原子の間に形成される水素結合が、温度上昇とともに一部解離することを裏づけている。さらに **Fig. 3(b)** における第一ピークは、**Fig. 3(a)** のピークよりも高く、中心原子に近い。この結果は、

アミド基の酸素原子と水分子の間に形成される水素結合の方が、アミド基の水素原子と水分子の間に形成される水素結合よりもやや優位であることを示唆している。

さらに **Fig. 3(b)** の RDF 曲線を確認すると、いずれの温度条件下においても、約 0.3 nm の原子間距離に第一ピークと比べてやや低い第二ピークが観測された。低温領域の 280 K および 290 K においてそのピーク高さはそれぞれ約 1.1 および約 1.0 であるが、温度が上がるとピークはやや低くなり、高温領域の 340 K および 350 K ではそれぞれ約 0.9 および約 0.8 の値を示した。本図における第二ピークの出現は、水を構成する水素原子が 2 個存在していることに起因する。つまり 2 個の水素原子のうち水素結合を介してアミド結合の酸素原子とダイレクトに相互作用する水素原子由来のピークが約 0.18 nm の原子間距離において観測され、もう一方の水素原子由来のピークが約 0.3 nm の原子間距離において付随的に観測されたものとの推論が成り立つ。



**Fig. 3** (a) RDF curves for the oxygen molecules of water molecules around the hydrogen atoms in the amide bonds of NIPAM pentamers and (b) RDF curves for the hydrogen molecules of water molecules around the oxygen atoms in the amide bonds of NIPAM pentamers.

### 3.3 水分子間の動径分布関数

各々の NIPAM 5 量体/水 2 成分モデル系について、水の酸素原子間の RDF を解析した。その結果を Fig. 4 に示す。含水率 30wt% の系 (Fig. 4(a)) においては、いずれの温度条件下においても約 0.27~0.28 nm の原子間距離において水分子間の水素結合に起因する鋭いピークが観測された。低温領域の 280 K および 290 K において水和ピークの高さはそれぞれ約 7.2 および約 7.0 であるが、温度が上がるとピークはやや低くなり、高温領域の 320 K および 330 K ではそれぞれ約 6.4 および約 6.3 であることが確認された。この結果は、水分子間の水素結合が温度上昇とともに一部解離することを示唆している。

含水率 50wt% の系 (Fig. 4(b)) においても、全ての温度条件下において約 0.27~0.28 nm の原子間距離で水分子間の水素結合に起因する鋭いピークが観測された。低温領域の 280 K および 290 K において水和ピークの高さはそれぞれ約 5.0 および約 4.9 であるが、温度が上がるとピークはやや低くなり、高温領域の 340 K および 350 K ではそれぞれ約 4.4 および約 4.3 であることが確認された。この結果は、水分子間の水素結合が温度上昇とともに一部解離することを示唆している。

含水率 70wt% の系 (Fig. 4(c)) においても、全ての温度条件下において約 0.27~0.28 nm の原子間距離で水分子間の水素結合に起因する鋭いピークが観測された。低温領域の 280 K および 290 K において水和ピークの高さはそれぞれ約 4.0 および約 3.9 であるが、温度が上がるとピークはやや低くなり、高温領域の 320 K および 330 K では 3.5~3.6 程度であることが確認された。この結果は、水分子間の水素結合が温度上昇とともに一部解離することを示唆している。

含水率 90wt% の系 (Fig. 4(d)) においても、全ての温度条件下において約 0.27~0.28 nm の原子間距離で水分子間の水素結合に起因する鋭いピークが観測された。低温領域の 280 K および 290 K において水和ピークの高さはそれぞれ約 3.3 および約 3.2 であるが、温度が上がるとピークはやや低くなり、高温領域の 320 K および 330 K では約 3.0 および約 2.9 であることが確認された。

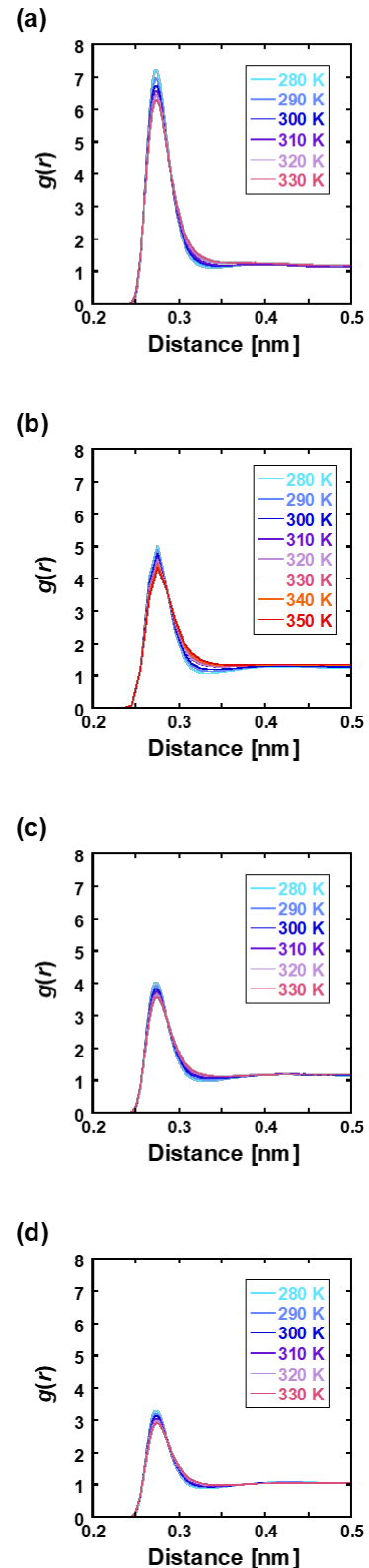


Fig. 4 RDF curves for the oxygen atoms of water molecules in binary mixtures with NIPAM pentamer. Water content is (a) 30wt%, (b) 50wt%, (c) 70wt%, and (d) 90wt%.

この結果は、水分子間の水素結合が温度上昇とともに一部解離することを示唆している。以上に示した水分子間の RDF を解析すれば、既述の(1)式に基づき  $B_2$  を算出できる。その結果を次節に示す。

### 3.4 第2ピリアル係数の距離依存性

前節の結果に基づき、各系における  $B_2$  を算出した。含水率 30wt% の系における算出結果を Fig. 5 に示す。本図より、各温度における  $B_2$  の線が交差し、温度の違いに応じた  $B_2$  の明確な序列は見出されないことが判明した。さらに  $B_2$  の絶対値は、いずれの温度条件においても 1 未満であり、系内が概ね分散状態であることが示唆された。そこで系内における各成分の挙動を目視すべく、280 K および 330 K の 2 通りの温度条件における 25 ナノ秒時点のスナップショットを解析した。その結果をそれぞれ Fig. 6(a) および Fig. 6(b) に示す。ここでは Fig. 2 と同じく、NIPAM5 量体を濃いブルー系の配色で、水分子をシアン系の配色で表示している。本図より、系内の 70wt% を占める NIPAM 5 量体の間隙に、より少数の水分子が分散している状況が観測された。つまり水分子は NIPAM 5 量体の分子鎖の間隙を埋めるように配置されており、結果として系内で分散状態を示している。これにより、温度条件によらず  $B_2$  の絶対値が 1 未満を示すものと推測される (Fig. 5)。また比較対照のため、NIPAM 5 量体の端から 3 番目の繰り返し単位のアミド結合を構成する窒素原子間の RDF から  $B_2$  を算出したところ、Fig. 5 と同様、 $B_2$  の絶対値は温度条件によらず 1 未満となった。30wt% のような低含水率条件下においては、NIPAM 5 量体と水の分子サイズの顕著な違いに伴い、水分子が NIPAM 5 量体の間隙を埋めるように配置される。これにより、水分子と NIPAM 5 量体が温度によらず系内で分散状態を示すものと推測される。

含水率 50wt% の系についても、各温度における  $B_2$  を算出した。その結果を Fig. 7 に示す。本図より、 $B_2$  の線に多少の交差は認められるものの、 $B_2$  の値は温度上昇とともに概ね減少することが確認された。この結果は、低温領域から高温領域にかけて PNIPAM 水溶液が親水性から疎水性にシフトする既往の実験的傾向<sup>(16)</sup>と符合する。さらに本図では、300 K および 310 K における  $B_2$  の線の間有意差が確認された。この点についても、PNIPAM 水溶液の親疎水性が 30~35°C の LCST を境に変化する既往の実験的傾向<sup>(16)</sup>と符合した。また 350 K の高温領域において

は  $B_2$  が -3 を下回る値を示しており、含水率 30wt% の系と比べて系内が有意に凝集していることが判明した。比較対照のため、NIPAM 5 量体の端から 3 番目の繰り返し単位のアミド結合を構成する窒素原子間の RDF から  $B_2$  を算出した。その結果、 $B_2$  の絶対値は 340~350 K などの高温領域において -3 を下回り、NIPAM5 量体は含水率 30wt% の系と比べて相対的に凝集していることが確認された。

含水率 70wt% の系についても、各温度における  $B_2$  を算出した。その結果を Fig. 8 に示す。本図より、含水率 50wt% の場合 (Fig. 7) と同じく、各温度における  $B_2$  の線に多少の交差は認められるものの、 $B_2$  の値は温度上昇とともに概ね減少することが確認された。さらに 300 K および 310 K における  $B_2$  の線の間有意差が認められ、PNIPAM 水溶液の親疎水性が 30~35°C の LCST を境に変化する既往の実験的傾向<sup>(16)</sup>と一致した。しかし一方で、 $B_2$  の絶対値は、いずれの温度条件においても 2 未満であり、含水率 50wt% の場合と比較すると有意に小さい。そこで系内における各成分の挙動を目視すべく、280 K および 330 K の 2 通りの温度条件下における 25 ナノ秒時点のスナップショットを解析した。その結果をそれぞれ Fig. 9(a) および Fig. 9(b) に示す。ここでは Fig. 2 と同じく、NIPAM 5 量体を濃いブルー系の配色で、水分子をシアン系の配色で表示している。本図より、280 K においては NIPAM 5 量体が系内で分散しているのに対し、330 K においては相対的に凝集している様子を観察できる。しかし 70wt% を占める水分子は系内で幅広く分散しており、よって水分子間の RDF から算出した  $B_2$  の値は含水率 50wt% の系よりも大きくなったと推測される。また比較対照のため、NIPAM 5 量体の端から 3 番目の繰り返し単位のアミド結合を構成する窒素原子間の RDF から  $B_2$  を算出した。その結果、 $B_2$  は 340~350 K などの高温領域において -10 を下回る値を示した。よって水分子とは対照的に、NIPAM 5 量体は含水率が 30wt% および 50wt% の系と比べて系内で顕著な凝集状態にあることが示唆された。

含水率 90wt% の系についても、各温度における  $B_2$  を算出した。その結果を Fig. 10 に示す。本図より、 $B_2$  の絶対値は温度条件によらず 1 未満であり、系内が概ね分散状態であることが確認された。そこで系内における各成分の挙動を目視すべく、280 K および 330 K の 2 通りの温度条件下における 25 ナノ秒時点のスナップショットを解析した。その



結果をそれぞれ Fig. 11(a)および Fig. 11(b)に示す。ここでは Fig. 2 と同じく, NIPAM 5 量体を濃いブルー系の配色で, 水分子をシアン系の配色で表示している。本図より, 全体の 90wt%を占める水分子が系内の大部分の領域を専有しており, NIPAM 5 量体は局所的に存在している様子が確認された。含水率 90wt%の系において, NIPAM 5 量体はそもそも系内に 39 個しか存在しておらず, 分散・凝集状態を解析する際のサンプリング精度は 50wt%や 70wt%の含水率条件の場合と比べて著しく低下する。そのため, 310 K における  $B_2$  の値が 300 K のそれを上回るなど (Fig. 10),  $B_2$  の温度依存性にも揺らぎが生じているものと推察される。また比較対照のため, NIPAM 5 量体の端から

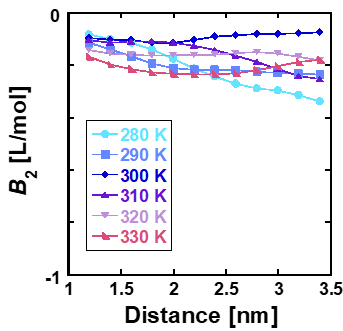


Fig. 5 Variation of  $B_2$  with the terminal radius of the integral interval ( $r'$ ) for the NIPAM pentamer/water binary mixtures for the water content of 30wt%.

3 番目の繰り返し単位のアミド結合を構成する窒素原子間の RDF から  $B_2$  を算出した。その結果,  $B_2$  は 340 K や 350 K の高温領域において -25 を下回る値を示した。これにより, 水分子とは対照的に, NIPAM 5 量体は含水率が 70wt%以下の系と比べて顕著な凝集傾向にあることが確認された。

本節の結果により, 含水率が 50wt%と 70wt%の場合において, 系の分散・凝集状態の温度変化が LCST の実験的傾向<sup>(16)</sup>と符合することが判明した。この事実は, 素材オリゴマーと水分子を混合した簡略的な 2 成分モデル系の分散・凝集状態を解析すれば, 温度応答性材料の LCST を理論予測できる可能性を示唆するものである。

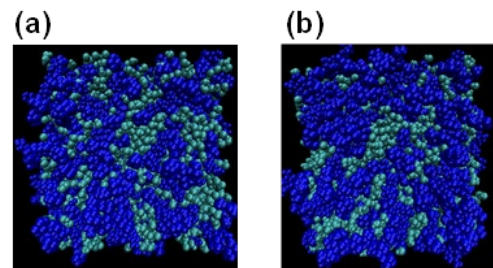


Fig. 6 Binary mixtures of water molecules and NIPAM pentamers for the water content of 30wt% at 25 ns in real time. Temperature is (a) 280 K and (b) 330 K. Color code: blue, pentamer; cyan, water.

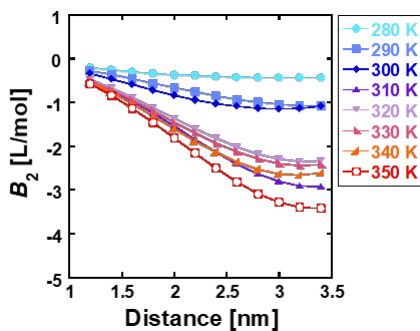


Fig. 7 Variation of  $B_2$  with the terminal radius of the integral interval ( $r'$ ) for the NIPAM pentamer/water binary mixtures for the water content of 50wt%.

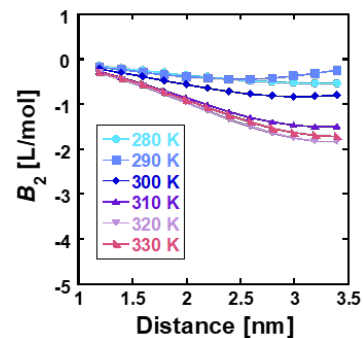
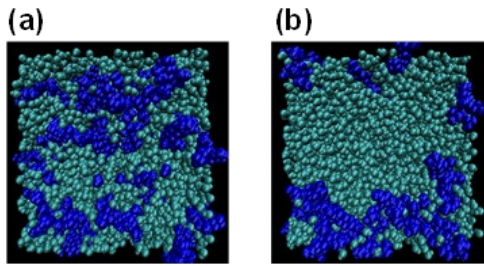
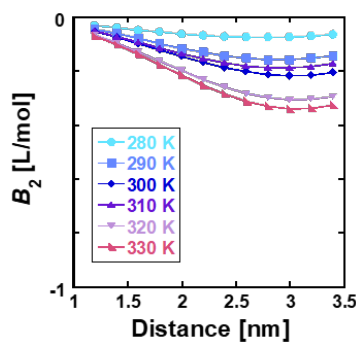


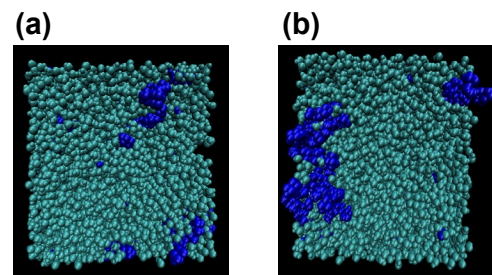
Fig. 8 Variation of  $B_2$  with the terminal radius of the integral interval ( $r'$ ) for the NIPAM pentamer/water binary mixtures for the water content of 70wt%.



**Fig. 9** Binary mixtures of water molecules and NIPAM pentamers for the water content of 70wt% at 25 ns in real time. Temperature is (a) 280 K and (b) 330 K. Color code: blue, pentamer; cyan, water



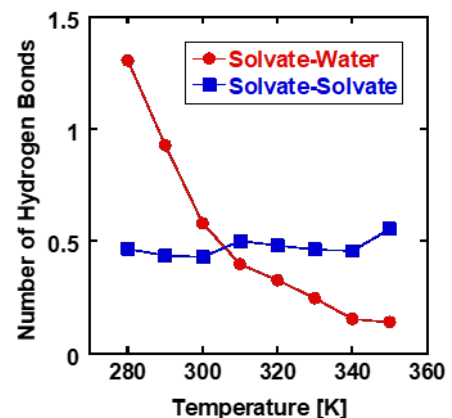
**Fig. 10** Variation of  $B_2$  with the terminal radius of the integral interval ( $r'$ ) for the NIPAM pentamer/water binary mixtures for the water content of 90wt%.



**Fig. 11** Binary mixtures of water molecules and NIPAM pentamers for the water content of 90wt% at 25 ns in real time. Temperature is (a) 280 K and (b) 330 K. Color code: blue, pentamer; cyan, water.

### 3. 5 水素結合数の温度依存性

既述の方法論に基づき、含水率 50wt% の系を対象に、「溶質—溶質間の水素結合数」と「溶質—溶媒間の水素結合数」を解析した。その結果を **Fig. 12** に示す。本図より、「溶質—溶質間の水素結合数」は温度変化によらず横ばいの傾向を示すのに対し、「溶質—溶媒間の水素結合数」は温度上昇とともに顕著に減少することが判明した。この結果は、PNIPAM 水溶液における LCST の発現が、PNIPAM の分子鎖間に形成される水素結合というよりも、むしろ PNIPAM の分子鎖と水分子の間に形成される水素結合に由来することを示唆している。換言すれば、温度上昇に伴う PNIPAM 水溶液の温度応答挙動が分子鎖近傍の脱水和に支配されており、分子鎖間の会合挙動は温度応答に必ずしも関与しないことを示すものである。



**Fig. 12** Temperature dependence of the number of hydrogen bonds between solvate molecules and that of hydrogen bonds between solvate molecules and water molecules.



#### 4. 考察

本研究より、含水率が 50wt%と 7wt%の場合において、系の分散・凝集状態の温度変化が LCST の実験的傾向<sup>(16)</sup>と符合することが明らかとなった。この結果は、素材オリゴマーと水の簡略的な 2 成分モデル系の分散・凝集状態を解析すれば、温度応答性材料の LCST を理論予測できる可能性を示唆するものである。

また本手法においては、そもそも適用対象を温度応答性材料に限定する必要はない。今後の検証次第であるが、本研究において取り組んだアプローチは、様々な材料の親疎水性を簡便に予測するための足掛かりになり得るものと考えられる。

#### 5. 今後の課題

今後は、MD 計算における統計的サンプリングの高精度化に向けた取り組みが求められる。本研究では、計算モデルの1辺を約 70 Å に、また素材オリゴマーの重合度を 5 に設定しているが、これらのモデリング条件や種々の計算条件の最適化を進めることで、本研究における予測手法の精度向上が期待できる。

#### 6. 文献

1. M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Maye, *Nature*, 2008, **452**, 301–310.
2. L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, and P. Moulin, *Water Res.*, 2009, **43**, 2317–2348.
3. M. Elimelech and W. A. Philip, *Science*, 2011, **333**, 712–717.
4. R. Zhang, Y. Liu, M. He, Y. Su, X. Zhao, M. Elimelech, and Z. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5888–5924.
5. N. AlSawafth, W. Abuwatfa, N. Darwish, and G. Husseini, *Water*, 2021, **13**, 1327.
6. 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.
7. R. Nagumo, K. Akamatsu, R. Miura, A. Suzuki, N. Hatakeyama, H. Takaba, and A. Miyamoto, *J. Chem. Eng. Japan*, 2012, **45**, 568–570.
8. R. Nagumo, R. Suzuki, T. Miyake, H. Furukawa, S. Iwata, and H. Mori, *J. Chem. Eng. Japan*, 2017, **50**, 333–338.
9. R. Nagumo, T. Matsuoka, and S. Iwata, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2021, **7**, 3709–3717.
10. R. Nagumo, Y. Suzuki, I. Nakata, T. Matsuoka, and S. Iwata, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2023, **9**, 4269–4276.
11. K. Ishihara, H. Nomura, T. Mihara, K. Kurita, Y. Iwasaki, and N. Nakabayashi, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, **39**, 323–330.
12. H. Kitano, S. Tada, T. Mori, K. Takaha, M. Gemmei-Ide, M. Tanaka, M. Fukuda, and Y. Yokoyama, *Langmuir*, 2005, **21**, 11932–11940.
13. Z. Zhang, H. Vaisocherová, G. Cheng, W. Yang, H. Xue, and S. Jiang, *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 2686–2692.
14. M. Tanaka, T. Motomura, M. Kawada, T. Anzai, Y. Kasori, T. Shiroya, K. Shimura, M. Onishi, and A. Mochizuki, *Biomacromolecules*, 2000, **21**, 1471–1481.
15. S. Kobayashi, M. Wakui, Y. Iwata, and M. Tanaka, *Biomacromolecules*, 2017, **18**, 4214–4223.
16. H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, 1992, **17**, 163–249.
17. J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 1157–1174.
18. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 926–935.
19. A. Jakalian, B. L. Bush, D. B. Jack, and C. I. Bayly, *J. Comput. Chem.*, 2000, **21**, 132–146.
20. A. Jakalian, D. B. Jack, and C. I. Bayly, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 1623–1641.
21. J. S. Smith, D. Bedrova, and G. D. Smith, *Compos. Sci. Technol.*, 2003, **63**, 1599–1605.
22. Y. Wu, H. L. Tepper, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 024503.
23. S. H. Min, S. K. Kwak, and B.-S. Kim, *Soft Matter*, 2015, **11**, 2423–2433.
24. R. Nagumo, K. Nishikawa, A. Sato, and S. Iwata, *Polym. J.*, 2023, **55**, 85–93.

## Evaluation of Microscopic Interactions for Three Types of Components for the Materials Design of Reverse Osmosis Membranes

Ryo Nagumo

Department of Engineering, Nagoya Institute of Technology

### Summary

Reverse osmosis membranes have been used as a process for desalinating seawater, and efforts to reduce membrane fouling are essential to enhance the process efficiency. Ionic components, biopolymers such as proteins and polysaccharides, and various organic compounds have been pointed out as diffusing solids/particles (foulants) that cause membrane fouling. Thus, it is essential to analyze the microscopic interactions between the three components: membrane surface, foulants which diffuse near the surface, and numerous water molecules surrounding the foulants.

Our group has investigated the mechanisms of the fouling behavior of polymeric materials, by using molecular dynamics (MD) simulations. In particular, we have focused on the relationship between surface properties, such as hydrophilicities and charge densities, and fouling behavior. For example, betaine polymers, which have zwitterionic groups and exhibit excellent antifouling properties, have been put to practical use as biomaterials. Nonionic poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA) has also been used as a biomaterial. Although the PMEA surface is not more hydrophilic than the poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) surface, PMEA surface exhibits much more excellent antifouling properties than PHEMA surface, indicating that the approach to form a barrier of water molecules by coating the membrane surface with hydrophilic agents is not absolutely effective.

In this study, we set the two main objectives. The first is the analysis of the correlation between the constituent charged groups in the side chains of betaine polymers and the antifouling properties, by using MD simulations. A theoretical approach to investigate the mechanisms of antifouling properties of betaine polymers was proposed. The second is the development of a methodology to evaluate the hydrophilicity/hydrophobicity of nonionic polymeric materials, by using MD simulations. In particular, a simplified approach to assess the hydrophilicity of poly(*N*-isopropylacrylamide), which is a representative temperature-responsive material, was proposed.