

令和元年6月3日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06825

研究課題名（和文）分子鎖の時間揺らぎを考慮した膜ファウリング特性シミュレータの開発

研究課題名（英文）Influence of the dynamic fluctuation of molecular chains on membrane fouling properties: Computational chemistry study

研究代表者

南雲 亮（Nagumo, Ryo）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：20552003

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：種々のポリマー素材を構成する繰り返し単位やオリゴマーを対象に、溶媒和構造や分子運動性などのミクロな情報を分子動力学法によって評価した。たとえばスルホベタインやホスホベタインの繰り返し単位を構成する荷電基の近傍における溶媒和構造を解析した結果、アニオン基においては特に強固な溶媒和構造が形成されることが判明した。さらにカチオン基が溶媒分子を束縛する強さは、ベタインの種類によって異なっており、ホスホベタインでは水和構造が支配的であることを示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界的な水不足の深刻化を背景に、膜による水処理システムが急速に普及しつつあるが、原水中に含まれる浮遊物質が膜表面に付着する「膜ファウリング」は、当該分野で解決すべき重要課題と認識されている。そこで本研究は、原水に接触する素材表面の動力学現象を計算化学手法によって検証することを試みた。本研究のアプローチを推進すれば、膜素材を構成する分子鎖の挙動変化が膜ファウリング特性に与える影響を分子レベルで検証できる。

研究成果の概要（英文）：Solvation structures in the vicinity of the monomers/oligomers of polymeric materials and their molecular mobilities were evaluated using molecular dynamics simulations. Robust solvation structures are observed in the vicinity of the anionic groups of the repeat units of sulfobetaine and phosphobetaine. The binding strengths of the solvent molecules around the cationic groups are certainly different depending on the types of betaines. We also suggest that the hydration structures are significant in the vicinity of the phosphobetaine repeat units.

研究分野：化学工学・計算化学

キーワード：水処理膜 膜ファウリング 分子動力学法 ベタイン 溶媒和

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

世界的な水不足の深刻化を背景に、膜による水処理システムが急速に普及しつつあるが、原水中に含まれる浮遊物質が膜表面に付着する「膜ファウリング」は、透水性能の劣化を招くため、解決すべき重要課題と認識されている。膜ファウリングの主な影響因子としては、温度・圧力などの運転条件や原水組成、膜素材の親疎水性や荷電特性、表面粗さなどの諸物性が指摘されてきた。一方、最近の研究では、膜素材を構成するポリマー分子鎖の運動性も、主要なファウリング因子であると示唆されている (<引用文献> )。

### 2. 研究の目的

本研究は、分子鎖の運動性が膜ファウリング挙動に与える影響を分子動力学 (MD) 法によって解析し、膜ファウリングの詳細機構に関する分子レベルの洞察を得ることを目的に設定した。特に研究期間中、種々の材料を対象に、分子鎖の運動性を考察する上での重要指標として「動径分布関数 (RDF)」と「滞留時間」を解析した。本稿は、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材料 (<引用文献> ) を対象とする研究概要を示す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 検討対象

本研究では、*N,N*-dimethyl-*N*-(3-sulfopropyl)-3'-methacrylamidopropanaminium inner salt (SPB) と 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) の2種類の両性イオン性材料の繰り返し単位を設定した。両者の分子構造を以下の図1に示す。前者はスルホベタイン系、後者はホスホベタイン系に分類される。

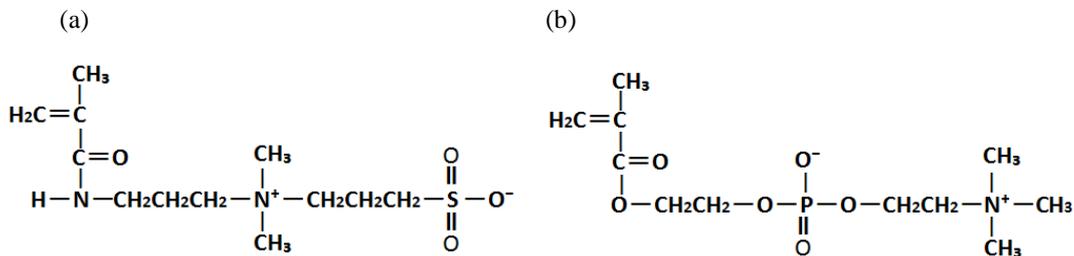


図1. 素材モノマーの分子構造 (a) SPB モノマー、(b)MPC モノマー

#### (2) 解析方法

##### 計算モデルの構築

水中における有機物質のファウリング挙動を簡略的にモデル化するため、水とメタノールの等モル混合溶媒系を想定した。実際の MD 計算に際しては、SPB または MPC の両性イオン性モノマー濃度が 50wt% となるよう、水/メタノール/両性イオン性モノマーの3成分で構成される分子構造モデルを構築した。本稿では、SPB モノマーを含有するモデル系を「SPB 系」、MPC モノマーを含有するモデル系を「MPC 系」と略称する。SPB 系における計算モデルのスナップショットを解析した例を図2に示す。本図において、ブルー系の分子群が水分子を、レッド系の分子群がメタノール分子を表しており、SPB モノマーにはイエロー系の配色を施している。

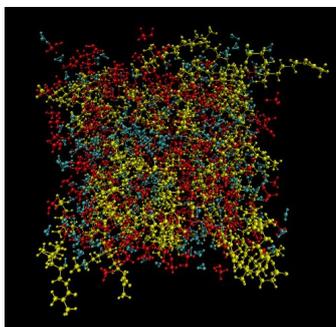


図2. 水/メタノール等モル混合溶媒中における SPB モノマーのスナップショット

##### 動径分布関数の解析

両性イオン性モノマーを構成する荷電基の近傍における水またはメタノールの溶媒和構造を検証すべく、本研究では RDF を導入した。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  $r$  の関数として表すものである。実際の解析では、アニオン酸素原子 ( $\text{O}^-$ ) またはカチオン窒素原子 ( $\text{N}^+$ ) を中

心とする水またはメタノールの RDF を解析し、O を中心とする場合は水またはメタノールの水素原子（それぞれ  $H_W$  および  $H_M$  と表記）を、 $N^+$  を中心とする場合は水またはメタノールの酸素原子（それぞれ  $O_W$  および  $O_M$  と表記）を解析対象に設定した。得られた RDF 曲線を評価すれば、荷電基の近傍における水とメタノールの密度分布を検証できる。

#### 滞留率と滞留時間の解析

水またはメタノールが荷電基の近傍に束縛される強さを定量的に評価すべく、「滞留率」と「滞留時間」を導入した。両者の算出方法は、本稿の「5. 主な発表論文等〔雑誌論文〕」に記載のものと同一である。具体的には、滞留率を「ある時刻において荷電基の構成原子を中心とする半径  $r$  の球内に存在していた溶媒の構成原子のうち、その時点から  $t$  ピコ秒間においても同じ球内に滞留し続けているものの割合」と定義する。ここでは SPB 系と MPC 系の両者について、 $N^+$  を中心とする  $O_W$  および  $O_M$  の滞留率を算出し、求めた滞留率の時間変化をフィッティングすることで、滞留時間を評価した。

#### (3) 計算条件

SPB 系と MPC 系の各々の計算セルを対象に、温度 300 K、圧力 1 bar の定温・定圧条件下において 1 ナノ秒の MD 計算を実行し、系の体積がほぼ一定に到達することを確認した。得られた計算モデルを対象に、定温・定積条件下における温度 300 K の MD 計算を 10 ナノ秒間実施した。得られたトラジェクトリデータを解析することで、RDF と滞留時間を解析した。

### 4. 研究成果

#### (1) 荷電基近傍における溶媒和構造

SPB 系と MPC 系の各々を対象に、O を中心とする  $H_W$  および  $H_M$  の RDF と、 $N^+$  を中心とする  $O_W$  および  $O_M$  の RDF を解析した。その結果を図 3 に示す。

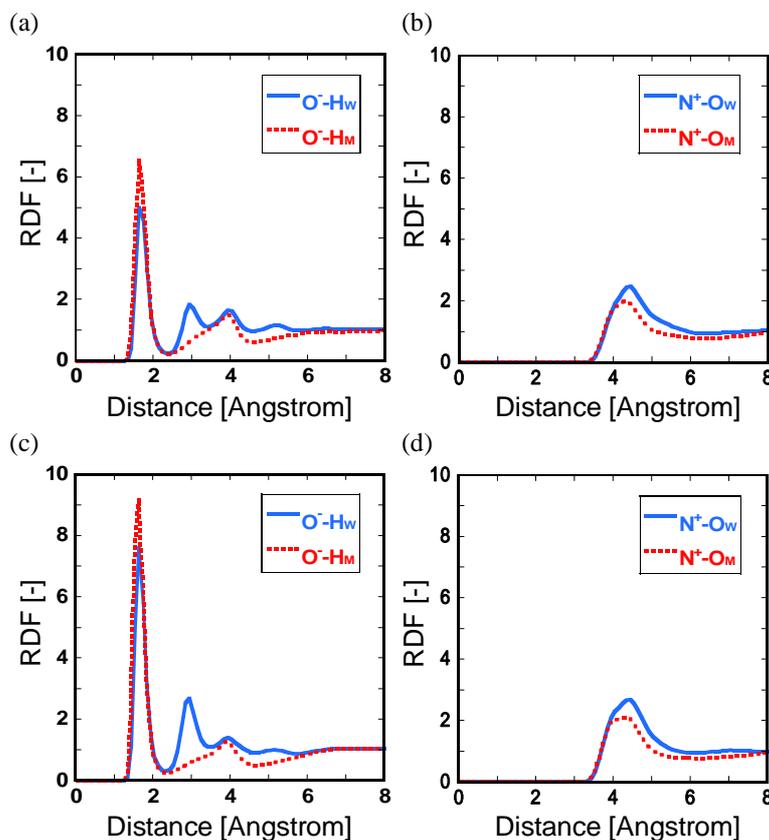


図 3 .両性イオン性モノマーを構成する荷電基の近傍における溶媒分子の RDF 曲線 (a) SPB の O 近傍における  $H_W$  と  $H_M$  の RDF、(b) SPB の  $N^+$  近傍における  $O_W$  と  $O_M$  の RDF、(c) MPC の O 近傍における  $H_W$  と  $H_M$  の RDF、(d) MPC の  $N^+$  近傍における  $O_W$  と  $O_M$  の RDF

図 3 の(a)と(c)より、SPB と MPC を構成する O の近傍では、約 1.7 Å の距離において顕著に鋭い第一溶媒和ピークが観測された。また特に  $H_W$  の RDF 曲線では、約 3.0 Å の距離においても明瞭な第二溶媒和ピークが確認された。一方、図 3 の(b)と(d)より、 $N^+$  の近傍では、4.0 Å を越える距離でブロードな溶媒和構造が存在することが示唆された。O 近傍の溶媒和と比べて溶媒分子が荷電基から離れた位置に存在しているのは、そもそもカチオン基が 4 級アミン構造で構成されており、 $N^+$  に隣接するメチル基やメチレン基の立体障害が影響しているためである。

また図3の(a)と(b)、さらに(c)と(d)の溶媒和ピークの高さを比較すると、 $N^+$ 近傍よりも  $O^-$ 近傍の方が強固な溶媒和構造を形成することが示唆される。よって両性イオン性材料が耐ファウリング性能を発現するプロセスに対しては、カチオン基よりもアニオン基の方が寄与している可能性がある。これはヘキサン純溶媒中における両性イオン性モノマー近傍の溶媒和構造を検証した既往の研究( <引用文献> )でも示唆されている。ただし水/メタノール等モル混合溶媒系の場合は、図3の(a)と(c)に示すとおり、 $O^-$ 近傍における溶媒和ピークの高さは  $H_W$ よりも  $H_M$ の方が高い。これは純水中と非極性のヘキサン純溶媒中における両性イオン性モノマー近傍の溶媒和を比較した結果( <引用文献> )から得られる推論とは異なる傾向であり、一般的なファウリングの原因物質と比べてメタノール分子の極性が高いことを示唆している。ただし、図3の(a)と(c)における  $H_W$  の RDF 曲線で観測された第二溶媒和ピークは、同図の  $H_M$  では観測されず、水分子のみが  $O^-$ の近傍で複数の溶媒和圏を形成することに留意すべきである。第二溶媒和圏まで含めて考えると、 $O^-$ 近傍においてはメタノール溶媒和よりも水が支配的となっている可能性があり、 $O^-$ 近傍における溶媒和構造の詳細解析は、今後の検討課題として位置づけられる。

## (2) 荷電基近傍における溶媒分子の滞留時間

SPB系とMPC系の各々を対象に、 $N^+$ 近傍での  $O_W$  および  $O_M$  の滞留時間を解析した。その結果を解析半径  $r$  の依存性としてグラフ化したものを図4に示す。

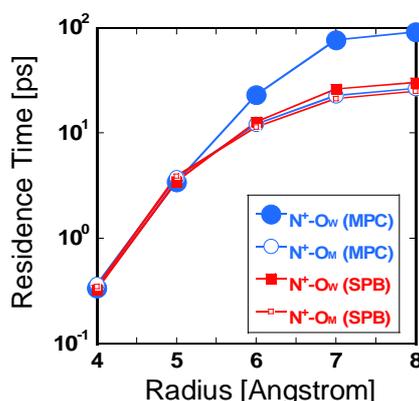


図4．両性イオン性モノマーの  $N^+$ 近傍における  $O_W$  と  $O_M$  の滞留時間

図4より、解析半径  $r$  が大きくなると、MPC系における  $N^+$ 近傍での  $O_W$  の滞留時間が、 $O_M$  の滞留時間と比べて有意に長くなることが判明した。この結果は、図3のRDF解析では必ずしも明確な溶媒和構造を形成しないものと想定されたカチオン基が、MPC系においては水分子を優先的に束縛している可能性を示すものである。本図の結果を利用して、 $N^+$ 近傍での  $O_M$  の滞留時間  $\tau_{OM}$  に対する  $O_W$  の滞留時間  $\tau_{OW}$  の比  $\tau_{OW}/\tau_{OM}$  を算出した。その結果を図5に示す。

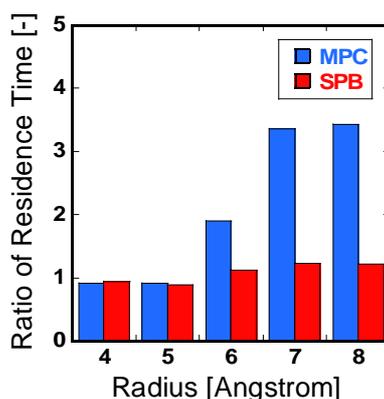


図5．素材モノマーの  $N^+$ 近傍における  $O_M$  の滞留時間に対する  $O_W$  の滞留時間の比  $\tau_{OW}/\tau_{OM}$

図5より、SPB系の  $\tau_{OW}/\tau_{OM}$  は0.8から1.3程度で推移するのに対して、MPC系では半径  $r$  が大きくなると  $\tau_{OW}/\tau_{OM}$  が3を越えることが判明した。この結果は、荷電基が溶媒分子を束縛する強さが両性イオン性材料の種類によって異なる可能性を示すものであり、今後は  $O^-$ を中心とする  $H_W$  および  $H_M$  の滞留時間についても、高精度なフィッティングによって詳細に評価することの重要性を示唆している。

## <引用文献>

Ji-Hun Seo and Nobuhiko Yui, The effect of molecular mobility of supramolecular polymer surfaces on fibroblast adhesion, Biomaterials, 34巻, 2013年, p.55-63.

Kazuhiro Sato, Shingo Kobayashi, Asuka Sekishita, Miyuki Wakui, and Masaru Tanaka, Synthesis and thrombogenicity evaluation of poly(3-methoxypropionic acid vinyl ester): A candidate for blood-compatible polymers, *Biomacromolecules*, 18 巻, 2017 年, p.1609–1616.

Ryo Nagumo, Ryoya Suzuki, Takaaki Miyake, Haruki Furukawa, Shuichi Iwata, and Hideki Mori, Molecular dynamics study of the correlation between the solvation structures and the antifouling properties of three types of betaine moieties, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 50 巻, 2017 年, p.333–338.

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計 2 件)

Ryo Nagumo, Atsushi Shimizu, Shuichi Iwata, and Hideki Mori, Molecular dynamics study of the molecular mobilities and side-chain terminal affinities of 2-methoxyethyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate, *Polymer Journal*, 査読有, 51 巻, 2019 年, p.365–370.

DOI: 10.1038/s41428-018-0121-z

Ryo Nagumo, Kenta Yamamoto, Shuichi Iwata, and Hideki Mori, Estimation of the binding strengths of the ketone groups of vinyl pyrrolidone analogs to the surrounding solvent based on molecular dynamics simulations, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 査読有, 52 巻, 2019 年, p.1–7.

DOI: 10.1252/jcej.18we091

### [学会発表](計 13 件)

山本 健太、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、ビニルピロリドン系オリゴマーの極性が拡散速度に与える影響：計算化学的解析、化学工学会 第 50 回秋季大会、2018 年。

南雲 亮、山本 健太、岩田 修一、森 秀樹、ビニルピロリドン類似化合物の極性基に着目した水和ダイナミクスの計算化学的解析、日本膜学会 第 40 年会、2018 年。

南雲 亮、清水 淳史、岩田 修一、森 秀樹、有機ファウラントの極性が膜素材の耐ファウリング性能に与える影響：計算化学的解析、膜シンポジウム 2017、2017 年。

清水 淳史、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、アクリレート/メタクリレート素材の会合状態に着目した膜ファウリング挙動の理論解析、化学工学会 第 49 回秋季大会、2017 年。

山本 健太、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、分子動力学法によるビニルピロリドン系マテリアル近傍の水和メカニズム解析、分離技術会年会 2017、2017 年。

扇田 惇史、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、メタクリレート素材の pH 応答性メカニズムに関する分子動力学シミュレーション、第 66 回 高分子学会年次大会、2017 年。

南雲 亮、清水 淳史、岩田 修一、森 秀樹、アクリレート素材の分子運動性とファウリング挙動の関係：計算化学的解析、日本膜学会 第 39 年会、2017 年。

扇田 惇史、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、計算化学手法による pH 応答性メタクリレート素材の相分離挙動解析、日本膜学会 第 39 年会、2017 年。

南雲 亮、扇田 惇史、鈴木 涼也、岩田 修一、森 秀樹、ポリマー側鎖の荷電特性と溶媒和構造に着目した膜ファウリング挙動の計算化学的解析、膜シンポジウム 2016、2016 年。

Ryo Nagumo, Ryoya Suzuki, Takaaki Miyake, Shuichi Iwata, and Hideki Mori, Molecular dynamics simulation of the influence of the solvation structures on the antifouling properties of polyzwitterions, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10), 2016 年。

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。