

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820338

研究課題名(和文)耐ファウリング性能の理論計算と水和構造の動態解析による水処理膜の分子設計

研究課題名(英文)Molecular design of membrane materials for water treatment by the theoretical evaluation of anti-fouling properties and the microscopic analysis of hydration structures

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)・助教

研究者番号：20552003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマー膜素材を構成する種々の分子構造を対象に、素材近傍の水和構造や素材間の会合状態を分子動力学法によって理論的に評価した。たとえばポリメタクリル酸メチルを構成するケトン部位は、その近傍において顕著な水和構造を形成するが、会合状態は必ずしも明瞭ではない。これとは対照的に、エチレン-ビニルアルコール共重合体を構成するヒドロキシル基は、互いに会合状態を生じる一方で、明確な水和構造は観測されない。このように、素材近傍の水和構造や会合状態は、素材の種類によって顕著に異なることが確認された。

研究成果の概要(英文)：Hydrations and associations in the vicinity of varied types of polymeric membrane materials were evaluated using molecular dynamics simulations. Robust hydration structures were observed around the ketone groups of poly(methyl methacrylate), while the associations between these groups were not identified. In contrast, remarkable associations were observed between the hydroxyl groups of ethylene vinyl alcohol, whereas there were no clear hydration shells around the groups. These results suggest that the hydrations and the associations in the vicinity of molecular chains are significantly different, depending on varied types of polymers.

研究分野：化学工学・物理化学

キーワード：動径分布関数 ファウリング 分子動力学法 ポリマー鎖 水処理膜

1. 研究開始当初の背景

近年、水不足の深刻化が世界各地で報告されている。急速な人口増加や新興国の経済成長などの複合的要因により、安全な飲料水を利用できない地域は拡大の一途をたどっている。こうした背景から、膜による浄水プロセスが急速に普及しているが、原水中の浮遊物質が膜の表面に付着することによって水透過性能の経時劣化をもたらす、いわゆる「膜ファウリング」の解決が重要な検討課題となっている。

膜ファウリングには、ポリマー膜素材の親疎水性や粘弾性などのマクロな物性、また原水組成や温度・圧力などの運転条件を含め、様々な要因が影響する。そのため、膜ファウリングの機構解明は容易でない。しかし最近、膜素材の表面近傍における水分子の挙動が膜ファウリングの特性にも大きな影響を与えることが指摘されている。こうした背景から、膜ファウリング特性と水分子のミクロ挙動をダイレクトに関連づける基盤的アプローチが重要となっている。

2. 研究の目的

各種ポリマー素材近傍における水分子のミクロ挙動を分子動力学 (MD) 法によって解析することで、ファウリング現象のメカニズムを検証することを目的とする。本研究のアプローチを実践することで、膜ファウリング挙動と水和構造の動態の相関性を考察することを試みた。

3. 研究の方法

(1) 検討対象

膜素材として用いられる種々のポリマーを検討対象に設定し、素材近傍における水分子のミクロ挙動を MD 法によって解析した。また比較対照として、たとえば温度変化に応じて親疎水性が切り替わるポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) などの環境応答性ゲルについても検討した。ここでは特に、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体、さらに透析膜の親水化剤として用いられるポリビニルピロリドン (PVP) の計 3 種類の素材に関する検討結果を示す。

(2) 解析手法

まず、ポリマー分子鎖間の相互作用に着目し、各ポリマー構造の繰り返し単位であるメタクリル酸メチル (MMA)、エチレン 2 分子とビニルアルコール 3 分子の共重合体 (ここでは EVOH と表記) さらにビニルピロリドン (VP) を計算機上でモデリングした。これらの分子構造を図 1 に示す。具体的なアプローチとしては、たとえば素材近傍における水分子の密度分布を検証すべく、繰り返し単位の各構成原子を中心とする水の酸素原子の動径分布関数 (RDF) を計算した。RDF を解析する際の模式的なイメージを図 2 に示す。解析

対象とする中心原子の遠方を基準に取り、その中心原子から距離 r に位置する厚み dr の球殻内に存在する対象分子の相対的な密度として RDF を定義する。

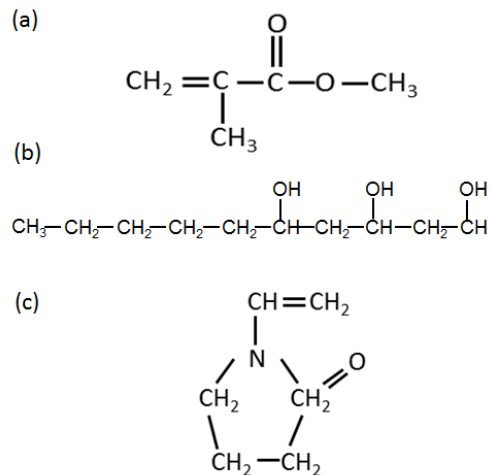


図 1. ポリマー膜素材の繰り返し単位の分子構造 (a) MMA、(b) EVOH、(c) VP

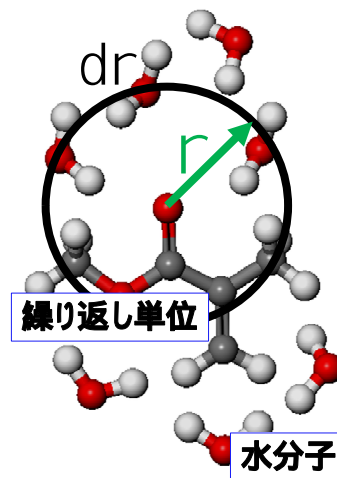


図 2. RDF 解析のイメージ図

(3) 計算条件

MD 計算を実施する際には、各素材を対象に、多数の繰り返し単位と水分子を計算セル内に配置して、含水率が 40wt% または 60wt% となるように設定した。計算セルのイメージを図 3 に示す。温度は 310 K に設定し、各計算セルに対して定温定圧の条件下で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。これに続き、計算完了後の構造を用いて、定温定積の条件下で数ナノ秒から十数ナノ秒の MD 計算を実行した。得られた座標データの経時変化を解析することで、たとえば各素材の構成原子と水の酸素原子の距離の関数として RDF を算出できる。このように、種々の素材に対して RDF 曲線を詳細解析すれば、素材近傍において形成される水和構造を観測できるため、水和構造の動態を分子レベルで議論できる。

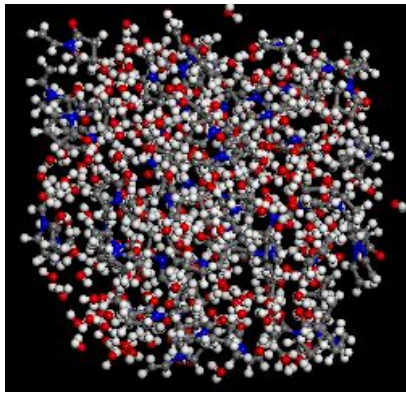


図3 . 計算セルのイメージ図

4 . 研究成果

(1) 素材近傍における水和構造の解析

MMAとVPにおいてはケトン部位の酸素原子を RDF 解析の中心原子に設定し、EVOH においてはエチレン重合部と隣接するヒドロキシル基の酸素原子を中心に設定した。含水率が 40wt%と 60wt%の 2 通りの場合について水の RDF 曲線を解析した結果を、以下の図 4 (a)(b)に各々示す。

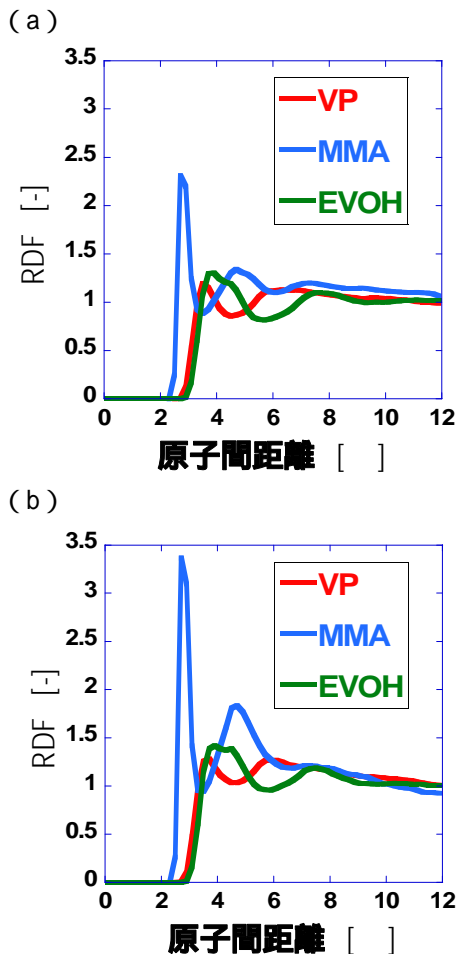


図4 .各素材の水和RDF曲線 (a)含水率40wt%、(b)含水率60wt%

本図より、素材の種類によって RDF 曲線の形状は大きく異なることが確認された。特に

MMA の場合、ケトン部位の酸素原子と水の酸素原子間が約 2.7 の距離において、高さが 2 以上の明瞭な水和ピークを観測した。この結果は、MMA のケトン部位における構成酸素原子の近傍で、水分子が水素結合を介した顕著な水和構造を形成することを示唆している。その一方、VP および EVOH においては、MMA のケトン酸素よりも遠い原子間距離において高さ 1.5 未満のピークは存在するものの、水和構造の発達には MMA と比較して明確なものではない。特に VP の場合、PVP において主鎖骨格を形成するビニル基の存在に伴う立体的な効果によって、ケトン酸素の近傍における水和構造の形成が阻害されるものと推察される。

(2) 素材間の会合状態の解析

素材間の会合状態についても検証すべく、(1)において RDF 解析の中心に設定した構成酸素原子間の RDF 曲線を解析した。その結果を図 5 に示す。本図において (a)と(b)は各々、含水率が 40wt%と 60wt%の結果である。

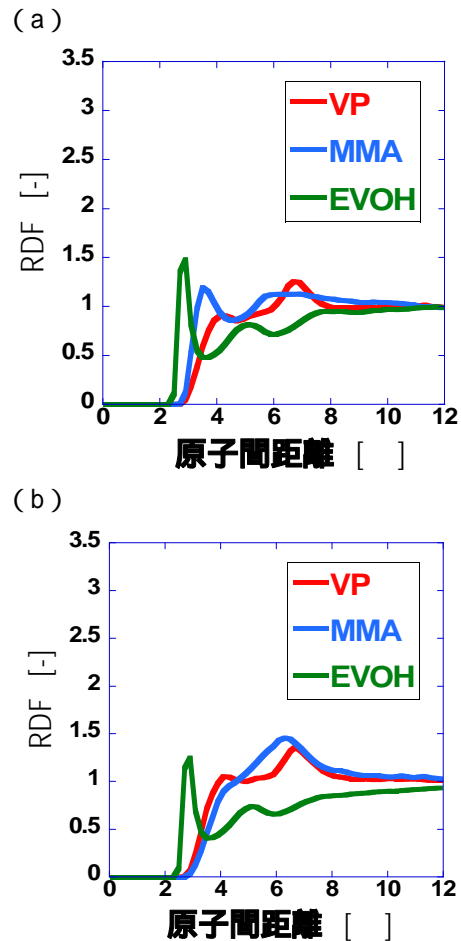


図5 .各素材の会合RDF曲線 (a)含水率40wt%、(b)含水率60wt%

本図より、(1)と同様、素材の種類によって RDF 曲線の形状に大きな相違があることが確認された。特に EVOH は、含水率の値にかかわらず、ヒドロキシル基の酸素原子間が約

2.9 の距離において明瞭な会合ピークを生じている。これにより、EVOHを構成するヒドロキシル基は、水素結合を介して近傍のヒドロキシル基と会合を形成することが示唆された。それに対し、VPおよびMMAにおいては、EVOHよりも遠い原子間距離においてピークが観察されるものの、それらはMMAと比較して必ずしも明瞭ではない。特にVPの場合、水和のRDF曲線と同様、PVPの主鎖骨格を形成するビニル基の存在に伴う立体的な効果によって、ケトン酸素近傍の会合プロセスが阻害される可能性が考えられる。

(3) 結論

MD法を応用することで、ポリマー膜素材を構成するMMA、EVOH、VPの3種類の繰り返し単位を対象に、素材近傍における水和構造や素材間の会合状態を理論的に評価した。その結果、素材ごとに水和構造と会合状態が顕著に異なることが判明した。たとえばMMAのケトン部位を構成する酸素原子近傍では、水和構造が顕著に発達するのに対し、会合状態は必ずしも明瞭ではない。一方、EVOHの場合、ヒドロキシル基間で会合を生じるのに対し、ヒドロキシル基の近傍において明確な水和構造は観測されない。またVPでは、ケトン部位を構成する酸素原子の近傍において水和および会合に関係する明確なRDFピークを生じない。これはPVPにおいて主鎖骨格を形成するビニル基の立体的な効果に起因するものと解釈できる。こうした素材近傍における水和や素材間の会合の動態は、膜ファウリング特性にも大きな影響を及ぼすことが推測される。今後も様々な指標を導入して素材近傍のミクロ挙動解析を進めれば、耐ファウリング性能の発現メカニズム解明に向けた理論的なアプローチの構築が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0件)

[学会発表](計 13件)

扇田 惇史、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、CO₂ 応答性ポリマーの水和挙動と側鎖間相互作用に関する分子シミュレーション、化学工学会第81年会、2016年3月15日、関西大学(大阪府吹田市)

南雲 亮、三宅 孝明、寺尾 翔平、岩田 修一、森 秀樹、ベタインポリマーの側鎖近傍における水和挙動の分子動力学シミュレーション研究、第53回高分子と水に関する討論会、2015年12月11日、東京工業大学(東京都目黒区)

濱中 直人、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、温度応答性材料の近傍における溶媒和構造の計算化学的解析、第53回高分子と水に関する討論会、2015年12月11日、東京工業大学(東京都目黒区)

中川 拓也、南雲 亮、三宅 孝明、岩田 修一、森 秀樹、計算化学による両性イオン性バイオ材料の分子設計、第53回高分子と水に関する討論会、2015年12月11日、東京工業大学(東京都目黒区)

南雲 亮、中川 拓也、三宅 孝明、寺尾 翔平、岩田 修一、森 秀樹、分子動力学法による低ファウリング型ポリマー素材の溶媒和メカニズム解析、膜シンポジウム2015、2015年11月26日、神戸大学(兵庫県神戸市)

南雲 亮、中川 拓也、三宅 孝明、岩田 修一、森 秀樹、両性イオン性材料の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、化学工学会第47回秋季大会、2015年9月10日、北海道大学(北海道札幌市)

中川 拓也、三宅 孝明、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、分子動力学法による両性イオン性材料近傍の水和メカニズム解析、分離技術会年会2015、2015年5月29日、明治大学(神奈川県川崎市)

濱中 直人、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、分子動力学法を利用したアクリルアミド系材料近傍における溶媒分子のミクロ挙動解析、分離技術会年会2015、2015年5月29日、明治大学(神奈川県川崎市)

鈴木 涼也、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、分子動力学法による透析膜近傍の水和メカニズム解析、日本膜学会第37年会、2015年5月14日、早稲田大学(東京都新宿区)

南雲 亮、寺尾 翔平、三宅 孝明、岩田 修一、森 秀樹、ポリマー素材近傍の水和構造とファウリング特性に関する分子動力学シミュレーション研究、日本膜学会第37年会、2015年5月15日、早稲田大学(東京都新宿区)

鈴木 涼也、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、透析膜のファウリング制御に向けた水和水のミクロ挙動解析、化学工学会第80年会、2015年3月21日、芝浦工業大学(東京都江東区)

南雲 亮、三宅 孝明、寺尾 翔平、岩田 修一、森 秀樹、分子動力学法による水分子の挙動解析とポリマー膜素材への応用、化学工学会第80年会、2015年3月20日、芝浦工業大学(東京都江東区)

三宅 孝明、南雲 亮、岩田 修一、森 秀樹、両性イオン性マテリアル近傍の水和に着目した耐ファウリング性能の理論解析、膜シンポジウム2014、2014年11月26日、神戸大学(兵庫県神戸市)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南雲 亮 (NAGUMO, Ryo)
名古屋工業大学・工学研究科・助教
研究者番号：20552003

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：