

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05120

研究課題名（和文）熱力学的指標によるファウリング現象のモデル化と浄水膜設計への応用

研究課題名（英文）Molecular modeling of the fouling behavior by using thermodynamic criteria for the design of membrane materials for water treatment

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ポリマー素材表面の親疎水性を分子動力学法によって簡便に予測できる方法論を提案した。さらにこの方法論を応用し、ポリ（アクリル酸2-メトキシエチル）（PMEA）を含む種々のアクリレート/メタクリレート系素材のファウリング特性を解析した。得られた結果は、PMEAの耐ファウリング性能が顕著に高いことを示す既往の実験結果と符合した。そこで本手法の適用範囲をベタイン素材にも拡大し、ファウラントの親疎水性と耐ファウリング性能の相関関係を検証した。これらの取り組みを通じて、ポリマー素材の耐ファウリング性能を本手法で評価することの妥当性を示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

膜を用いた水処理プロセスの研究分野において、透水性能の経時劣化をもたらす膜ファウリングは、喫緊に解決すべき重要課題である。その一方で、膜ファウリングの詳しいメカニズムを理解するには、浄水膜のごく近傍に存在する浮遊物の性質が膜ファウリングに与える影響を調べるアプローチが欠かせない。そこで本研究は、コンピュータシミュレーション技術を活用することで、水分子や浮遊物のミクロな動きを計算機上で再現し、膜ファウリングの制御に向けた新たな示唆を得ることを試みた。

研究成果の概要（英文）：A simplified approach for predicting the hydrophilicity of the surface of a polymer material was proposed by using molecular dynamics simulations. The fouling behavior of acrylate/methacrylate materials, including poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA), was evaluated by the simplified approach. The obtained results were in a qualitative agreement with the previous experimental data. The approach was also applied to assess the correlation between the hydrophilicities of the foulants and the antifouling properties of betaine materials. This study suggests the validity of the proposed approach for evaluating the antifouling properties of varied materials.

研究分野：化学工学・膜工学、計算化学

キーワード：浄水膜 ファウリング 分子動力学法 動径分布関数 第2ピリアル係数

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、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

膜を用いた水処理プロセスの研究分野において、透水性能の経時劣化をもたらす膜ファウリングは、喫緊に解決すべき重要課題である。その一方で、膜ファウリングの詳しいメカニズムを理解するには、浄水膜のごく近傍に存在する浮遊物の性質が膜ファウリングに与える影響を調べるアプローチが欠かせない。そこで本研究は、計算化学的アプローチを駆使することで、水分子や浮遊物のミクロ挙動を解析し、熱力学的諸量に代表される種々の物理量によってファウリング挙動を評価することを計画した。

### 2. 研究の目的

本研究は、膜素材の近傍における分子のミクロな振る舞いを分子動力学 (**MD**) 法によって解析することで、ファウリング挙動を指標化できる理論的アプローチを開発す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、耐ファウリング性能の評価指標として「第2ピリアル係数」を導入した。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、両性イオン性のペタイン素材を対象とする研究結果を示す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 検討対象

本研究では、4級アミンを有するカルボキシペタイン (**NC4-CO2**) と、1級アミンを有する硫酸エステル系ペタイン (**NC1-OSO3**) の2種類を設定した。両者の分子構造を下の図1に示す。既往の研究 (<引用文献>) では、前者の方が後者よりも耐ファウリング性能に優れていることが示唆されている。

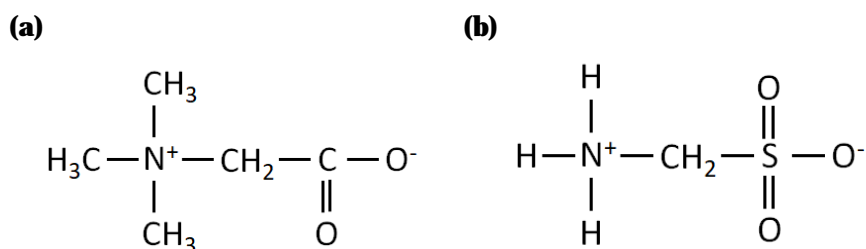


図1. ペタイン素材の分子構造 (a) **NC4-CO2**、(b) **NC1-OSO3**

#### (2) 解析方法

##### 計算モデルの構築

ファウリング原因物質のモデル分子には、既往の研究 (<引用文献>) に倣い、低分子量の有機溶媒分子を設定した。特に本稿では、*tert*-ブチルアルコール、3-ペンタノール、4-ヘプタノールの3種類の溶媒分子を用いた場合の結果を示す。ここで、有機溶媒の親疎水性を表す「1-オクタノール/水分分配係数 ( $\log P$ )」の文献値 (<引用文献>) をグラフ化したものを図2に示す。本図からも分かる通り、3種類の溶媒の中では *tert*-ブチルアルコールが最も親水的であり、4-ヘプタノールが最も疎水的である。

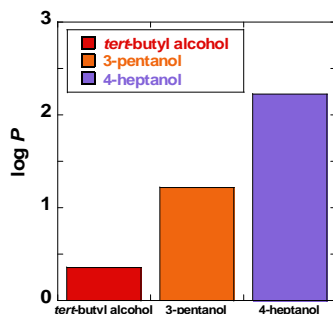


図2. 3種類の有機溶媒の  $\log P$  の実験値 (<引用文献> )

実際の **MD** 計算に際しては、**NC1-OSO3** または **NC4-CO2** のペタイン素材 50 個と、1種類の有機溶媒分子 1400 個を計算セル内に配置して、ペタイン素材と有機溶媒の2成分から構成される分子構造モデルを構築した。本研究で得られた計算モデルのスナップショットの一例を図3に示す。本図では、緑色の分子群が有機溶媒を、赤色の分子群がペタイン素材を表している。

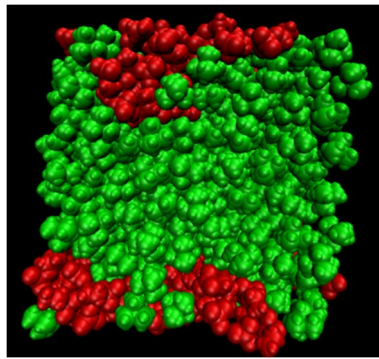


図3．有機溶媒中におけるベータイン分子のスナップショットの例

#### ファウリング特性の解析

公表済みの論文(＜引用文献＞)におけるアプローチと同様、耐ファウリング性能の評価指標として、系の分散・凝集状態を数値化する「第2ビリアル係数  $B_2$ 」を導入した。この  $B_2$  は、下式によって定式化される(＜引用文献＞)。

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

上式において  $N_A$  はアボガドロ数を、 $g(r)$  は中心粒子から半径  $r$  の位置における対象粒子の動径分布関数(RDF)を、 $r'$  は積分区間の終点を表す。本式より、 $B_2$  は  $r'$  の値に依存する。ここでは  $g(r)$  の中心粒子および対象粒子として、各ベータイン分子(図1)のアニオン基とカチオン基の間に挟まれたメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)を構成する炭素原子( $C_M$ と標記)を設定した。 $C_M$  原子間のRDFを解析することで、距離  $r$  の関数としての  $B_2$  の値が決定される。よって系内の分散・凝集状態を  $B_2$  の大小関係によって評価できる。

#### (3) 計算条件

各々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数ナノ秒のMD計算を実行し、系の体積がほぼ一定に到達したことを確認した。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 **298 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  $B_2$  を解析した。

#### 4．研究成果

##### (1) 動径分布関数の解析結果

**NC1-OSO3** と **NC4-CO2** を対象に、有機溶媒と混合した **2** 成分系における  $C_M$  原子間のRDF曲線を解析した。その結果を図4に示す。

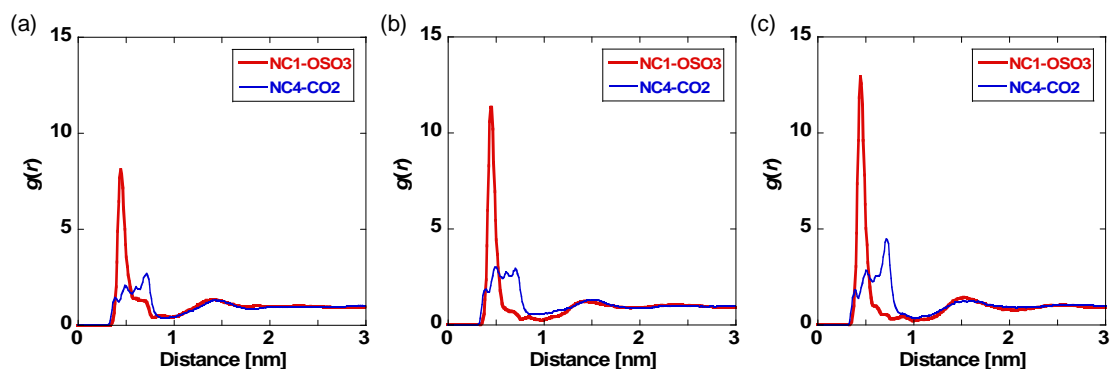


図4．ベータイン分子を構成する  $C_M$  原子間のRDF曲線 (a) *tert*-ブチルアルコール系、(b) 3-ペンタノール系、(c) 4-ヘプタノール系

本図より、**NC1-OSO3** の各系は、いずれも距離 **0.45 nm** の位置に明瞭なRDFピークを観測した。また有機溶媒の  $\log P$  が増加するとともに、RDFピークは高くなる傾向を示した。その一方、**NC4-CO2** の各系は、**NC1-OSO3** 系とは異なり明瞭なピークを生じない。**NC4-CO2** の4級アミン構造を構成するメチル基の立体障害により、近距離におけるベータイン分子間の凝集を阻害している可能性が示唆された。

## (2) 第2ピリアル係数の解析結果

図4で得られたRDF曲線の解析結果に基づき、各系における $B_2$ の $r$ に対する依存性を解析した。その結果を図5に示す。

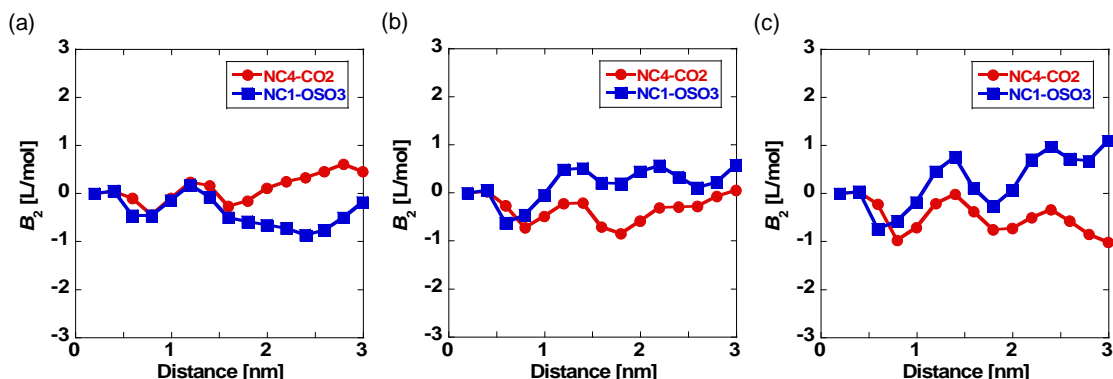


図5 . 各系における $B_2$ の $r$ に対する依存性 (a) *tert*-ブチルアルコール系、(b) 3-ペンタノール系、(c) 4-ヘプタノール系

本図より、有機溶媒の疎水性の増加とともに、**NC1-OSO3**系の $B_2$ が増加傾向を示した。それとは対照的に、**NC4-CO2**系の $B_2$ は減少傾向を示した。特に*tert*-ブチルアルコール系と3-ペンタノール系の間では、**NC4-CO2**と**NC1-OSO3**の $B_2$ の大小関係が幅広い $r$ の範囲において逆転することが確認された。このことは、親水的な溶媒系では**NC1-OSO3**がより凝集するのに対し、疎水的な溶媒系では**NC4-CO2**の方がより凝集することを示唆している。

## (3) 総括

本稿では、*tert*-ブチルアルコール、3-ペンタノール、4-ヘプタノールの3種類の溶媒分子を混合成分に設定した場合の結果を示した。これらの結果も示唆する通り、ポリマー素材の耐ファウリング性能は、ファウラントの諸物性に応じて様々に変化する。特に本稿の結果は、疎水的なファウリング原因物質(ファウラント)に対する耐性は**NC4-CO2**の方が高いこと、逆に親水的なファウラントに対しては**NC1-OSO3**の方が耐性は高いことを示唆する。本研究により、第2ピリアル係数の評価による耐ファウリング性能の解析アプローチは、ポリ(アクリル酸 2-メトキシエチル)などのアクリレート/メタクリレート系素材( <引用文献> )に加え、ペタイン系素材などの幅広い素材に対して適用できる可能性が示唆された。

### <引用文献>

Qing Shao and Shaoyi Jiang, Influence of Charged Groups on the Properties of Zwitterionic Moieties: A Molecular Simulation Study, The Journal of Physical Chemistry B, 118 巻, 2014 年, p.7630–7637.

Ryo Nagumo, Takumi Matsuoka, and Shuichi Iwata, Interactions between Acrylate/Methacrylate Biomaterials and Organic Foulants Evaluated by Molecular Dynamics Simulations of Simplified Binary Mixtures, ACS Biomaterials Science & Engineering, 7 巻, 2021 年, p.3709–3717.

Corwin Hansch, Albert Leo, and David H. Hoekman, Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society., 1995.

James S. Smith, Dmitry Bedrov, and Grant D. Smith, A Molecular Dynamics Simulation Study of Nanoparticle Interactions in a Model Polymer-Nanoparticle Composite, Composites Science and Technology, 63 巻, 2003 年, p.1599–1605.

Masaru Tanaka, Tadahiro Motomura, Miho Kawada, Takao Anzai, Yuu Kasori, Toshifumi Shiroya, Kenichi Shimura, Makoto Onishi, and Akira Mochizuki, Blood Compatible Aspects of Poly(2-Methoxyethylacrylate) (PMEA)–Relationship between Protein Adsorption and Platelet Adhesion on PMEA Surface, Biomaterials, 21 巻, 2000 年, p.1471–1481.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryo Nagumo, Takumi Matsuoka, and Shuichi Iwata	4. 巻 7
2. 論文標題 Interactions between Acrylate/Methacrylate Biomaterials and Organic Foulants Evaluated by Molecular Dynamics Simulations of Simplified Binary Mixtures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Biomaterials Science & Engineering	6. 最初と最後の頁 3709-3717
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsbmaterials.1c00609	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 南雲 亮、中田 惟吹、松岡 拓海、岩田修一
2. 発表標題 非極性溶媒の分散・凝集挙動がアクリレート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
3. 学会等名 化学工学会 第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西河 和真、佐藤 彩夏、岩田 修一、南雲 亮
2. 発表標題 水素結合のミクロな動態変化がCO2応答性マテリアルの立体構造に与える影響:計算化学的解析
3. 学会等名 膜シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中田 惟吹、岩田 修一、南雲 亮
2. 発表標題 非イオン性マテリアルの簡略化モデリングによるファウリング挙動の計算化学的解析
3. 学会等名 化学工学会 第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 南雲 亮、松岡 拓海、岩田修一
2. 発表標題 アクリレート/メタクリレート素材の耐ファウリング性と接触角の関係: 計算化学的解析
3. 学会等名 日本膜学会 第43年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西河 和真、佐藤 彩夏、岩田 修一、南雲 亮
2. 発表標題 分子動力学法による温度応答性マテリアル近傍の水和ダイナミクス解析
3. 学会等名 日本膜学会 第43年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中田 惟吹、岩田 修一、南雲 亮
2. 発表標題 非イオン性マテリアルと有機溶媒の相溶性に着目した耐ファウリング性能の計算化学的解析
3. 学会等名 日本膜学会 第43年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中田惟吹、南雲亮
2. 発表標題 透析膜素材の耐ファウリング性能と吸着物質の分散・凝集挙動の関係: 計算化学的解析
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡拓海、南雲亮、岩田修一、森秀樹
2. 発表標題 分散・凝集状態に着目したアクリレート/メタクリレート素材のファウリング挙動に関する計算化学的解析
3. 学会等名 膜シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧野陽太、南雲亮、岩田修一、森秀樹
2. 発表標題 両性イオン性素材の溶媒和ダイナミクスとファウリング特性の関係：計算化学的解析
3. 学会等名 膜シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関