

2P131

## 芳香族アミド膜のナノ構造に関する分子論的考察

(名大院情報科学<sup>1</sup>,JST-CREST<sup>2</sup>)○鈴木雄一<sup>1</sup>,小谷野哲之<sup>1,2</sup>,長岡正隆<sup>1,2</sup>

### [序論]

芳香族ポリアミドを用いた逆浸透膜の1つである Dow FILMTEC FT30 (FT30 膜) は、海水の脱塩処理といった様々な用途に用いられている。FT30 膜は二つの分子 *m*-phenylenediamine (MPD) と benzene1,3,5-tricarboxylic acid chloride (TMC) とが鎖状、網目状に重合しており、不均一な膜密度を持つことが実験的に知られている [1,2]。しかし、その微視的な膜構造が水分子の浸透メカニズムに対してどのような影響を及ぼすのかについては未だ明らかになっていない[3,4]。そこで、高い塩除去率と優れた透水性能を有する逆浸透膜の開発を目的として、その重合反応過程を先行研究[4]を基に分子動力学 (MD) 計算を用いて再現し、FT30 膜の全原子モデルを作成した。FT30 膜を構成する分子数の比率を変えることによる、クラスターや細孔のサイズや分布、及びその形状の変化を解析し、実験との比較を行った[5]。

### [計算方法]

計 500 分子の MPD と TMC を基本セルに配置し、周期境界条件下で 1 ns 間の平衡化 MD 計算 (NVT アンサンブル、温度 340 K) を実行した。MPD と TMC の比率を 1:1 とする場合はそれぞれ 250 分子ずつ配置し、基本セルの一边を 48.7 Å とし、比率を 3:2 とする場合はそれぞれ 300 分子、200 分子配置し、基本セルの一边を 46.7 Å とした。アミド結合形成、MD シミュレーションの二つのプロセスを 1 cycle とし、それを 2000 cycle 繰り返すことで膜モデルを作成した。アミド結合形成の判定では、全ての MPD のアミノ基の窒素原子と TMC のアシル基の炭素原子間との距離を計算し、その距離が  $R$  (1~1000 cycle:  $R = 3.25$  Å, 1001~2000 cycle:  $R = 3.5$  Å) 以内である組から無作為に選び出し、反応前後のエネルギー差  $\Delta E$  を求め、メトロポリス法を用いて結合の採択・棄却を行った。また、アミド結合相互作用にはモース型ポテンシャルを導入した。さらに、基本セル内のアミド結合形成だけではなく、イメージセルとの周期的なアミド結合を形成させた。

### [結果と考察]

表 1 に、最終的に得られた FT30 膜モデルを構成する各残基のアミド結合数を示した。比率 3:2 の膜モデルは比率 1:1 に比べ、MPD と TMC の反応点の総数が等しいために、残基単位当たりのアミド結合数が多くなる結果が得られた。特に TMC(2bond) の数が大幅

表 1 : 各残基のアミド結合数

	比率1:1	比率3:2
MPD(0bond)	2	8
MPD(1bond)	27	73
MPD(2bond)	221	219
TMC(0bond)	20	1
TMC(1bond)	58	15
TMC(2bond)	105	56
TMC(3bond)	67	128

に減少し、TMC(3bond)の数が大幅に増加していることから、鎖状よりも網目状構造の割合が高くなることが分かった。表 2 に、各モデルのクラスター数及び最大クラスターサイズを示した。比率 3:2 の膜モデルは比率 1:1 に比べ、クラスター数が半分となる結果が得られた。また、最大クラスターサイズも比率 1:1 に比べて大きく、それらの結果よりクラスターの凝集性が高いことが分かった。

表 2 : 各モデルのクラスター数及び最大クラスターサイズ

	初期構造	比率1:1	比率3:2
クラスター数	500	21	10
最大クラスターサイズ	1	352	411

図 1 に、各比率の膜モデルの 2000 cycle 後の構造を示した。比率 1:1 の膜モデルはクラスター数が多く(表 2)、大きな細孔が存在していることが分かった(図 1 (a))。一方、比率 3:2 の膜モデルはクラスター数が少なく(表 2)、小さな細孔が点在していた(図 1 (b))。

これまでの実験から FT30 膜内には二つの大きさの細孔が分布していることが分かっている[2]。二つの細孔はそれぞれクラスター内とクラスター間に形成されているのではないかと考察されている[2]が、そのような明確な傾向は見られなかった。また、実験では細孔の形状が全く分かっていないことから、作成した異なる比率から成る二つの膜モデルの、細孔のサイズや分布及びその形状を詳細に分析・比較し、結果を当日に報告する。

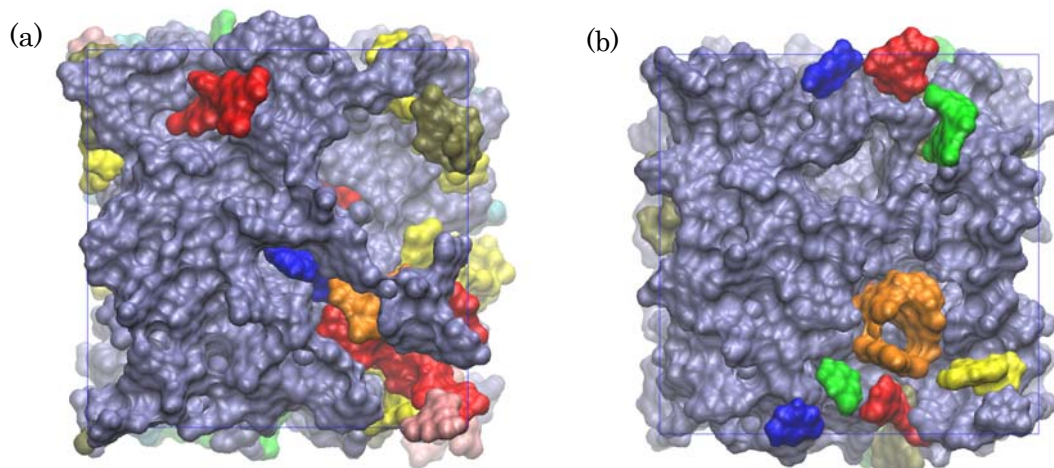


図 1. (a)は比率 1:1、(b)は比率 3:2 の 2000cycle 後の最終構造。クラスターサイズ毎に色分けし、ファンデルワールス球表面により示した。

- [1] S. Y. Kwak.; S. G. Jung.; S. H. Kim., Environ. Sci. Technol., **35**, 4334 (2001)
- [2] S. H. Kim.; S. Y. Kwak.; T. Suzuki., Environ. Sci. Technol., **39**, 1764 (2005)
- [3] Z. Hughes.; J. D. Gale., J. Mater. Chem., **20**, 7788 (2010)
- [4] E. Harder.; D. E. Walters.; Y. D. Bodnar.; R. S. Faibish.; B. Roux., J. Phys. Chem. B, **113**, 10177 (2009)
- [5] Y. Suzuki.; Y. Koyano.; T. Okamoto.; M. Nagaoka, *to be submitted*.