

## PVDFと溶媒の親和性に関する分子論的研究：全原子分子力学シミュレーションによるPVDF表面と溶媒との接触角計算

<sup>1</sup>先端素材高速開発技術研究組合, <sup>2</sup>名大院工, <sup>3</sup>東レ

○北畑 雅弘<sup>1,2,3</sup>, Taddese Tseden<sup>2</sup>, 岡崎 進<sup>2</sup>

### A molecular dynamics study on the affinity of PVDF and solvent : calculation of contact angle between PVDF surface and solvent using all-atom molecular dynamics simulation

○Masahiro Kitabata<sup>1,2,3</sup>, Tseden Taddese<sup>2</sup>, Susumu Okazaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Research Association of High-Throughput Design and Development for Advanced Functional Materials, Japan*

<sup>2</sup> *Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan*

<sup>3</sup> *Toray industries, Inc. Japan*

**【Abstract】**In order to investigate porous formation mechanism of Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) by non-solvent induced phase separation (NIPS) and in order to understand the wettability of the PVDF membrane surface at a molecular level, contact angle calculations were conducted based on molecular dynamics (MD) simulation. Contact angles of the PVDF surface with water (non-solvent), NMP (solvent), and their mixture solution were obtained, and interfacial free energy between the PVDF surface and (non-)solvent were calculated. PVDF  $\alpha$  (020) surface and water droplet (TIP4P/2005) shown that the contact angle  $\theta_{\infty}$  is 96 degree and the solid-liquid interfacial free energy  $\gamma_{sl}$  is 41 mJ/m<sup>2</sup>. Other droplets and the PVDF amorphous surface will be discussed in our presentation.

**【序】**Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)は、優れた機械強度や化学的安定性、高耐熱性など様々な特性を持つことから産業用途に広く用いられている半結晶性の高分子である。PVDFの重要な用途の一つとして、水処理や膜蒸留、ガス分離に用いられる多孔質分離膜が挙げられる[1]。この多孔質分離膜の代表的な製造方法の一つとして、非溶媒誘起相分離(NIPS)法が知られている。NIPSはポリマー溶液を非溶媒に接触させ、ポリマー溶液中に侵入した非溶媒でポリマーを相分離させることにより多孔質構造を得る手法である。NIPSは分離膜の製造に広く使われているものの、実験的に相分離構造を観察することが難しいことから、細孔メカニズムの詳細は未だ解明されていない。またNIPSによる多孔質構造形成の支配因子の一つとして、高分子・溶媒・非溶媒間の親和性が考えられている。

そこで本研究では、NIPSメカニズムを分子論的に理解するための基礎検討として、親和性を示す物理量の一つである高分子-溶媒界面の自由エネルギーを分子力学(MD)シミュレーションにより明らかにすることとした。具体的には、代表的なNIPS系であるPVDF/NMP(溶媒)/水(非溶媒)系を想定し、PVDF表面と水またはNMPまたはそれらの混合溶液との接触角をMDより求め、後述のYoung's equationよりそれらの界面自由エネルギーを求めることとした。

またMDによるPVDF表面との接触角計算は、NIPSメカニズムの解明の基礎検討という意味だけでなく、PVDF膜の濡れ性に関する研究という側面からも意義深い。水処理膜用途においては耐ファウリング性向上などのために濡れ性の向上が試みら

れ、逆に膜蒸留などの membrane contactor 用途では物質移動性の向上のため濡れ性の低減が試みられている[1]。濡れ性を示す物理量は接触角であり、本研究は PVDF 膜表面の濡れ性を分子論的に理解する一助ともなる。

【方法】PVDF は半結晶性であり、MD で計算可能な大きさでは結晶および非晶表面を同時に扱うことは困難である。そこでまず溶液キャストなど一般的な手法により得られた PVDF フィルムにおいて見られる、代表的な結晶面である  $\alpha$  (020) 面[2]上に液滴を接触させる MD シミュレーションを実施した。具体的には Fig.1 に例示した系のように、PVDF  $\alpha$  (020) 面に直径  $D=4, 5.5, 7, 10, 13\text{nm}$  の液滴(水、NMP、NMP 水溶液)を接触させた系を作成した。これらの系について平衡化 MD 後、NVT( $T=298\text{K}$ )で 20ns の MD を実施し、Ingebrigtsen- Toxvaerd の方法[3]により液滴の接触角を決定した。得られた接触角と Young's equation を用い、PVDF 表面と液滴間の界面自由エネルギー  $\gamma_{sl}$  を求めた。

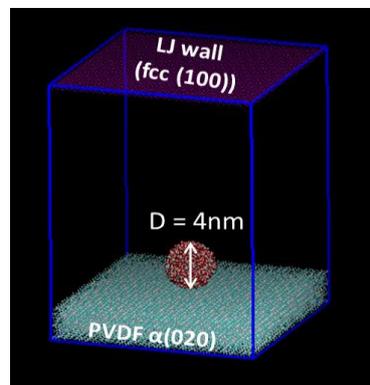


Fig.1 An initial structure of  $D=4\text{nm}$  water droplet on the PVDF crystal surface

【結果・考察】PVDF  $\alpha$  (020)面に直径  $D=4, 5.5, 7, 10, 13\text{nm}$  の水滴(TIP4P/2005)を接触させたときの、接触角計算の結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 は平衡時の液滴の接触面の半径  $r_{dr}$  の逆数に対する接触角  $\theta$  を表しており、水滴が大きくなると接触角も大きくなるのがわかる。つまり  $\theta$  は液滴サイズに依存することがわかる。MD で扱える nm オーダーの微小な液滴のこのような振舞いはよく知られており、微小液滴の接触角  $\theta$  とマクロ液滴の接触角  $\theta_{\infty}$ の間には次の generalized Young's equation が成り立つ。

$$\cos(\theta) = \cos(\theta_{\infty}) - \tau / \gamma_{lv} r_{dr}. \quad (1)$$

ここで  $\tau$  は線張力、 $\gamma_{lv}$  は液滴の気液界面張力を表している。(1)式より Fig. 2 の回帰直線の切片から接触角  $\theta_{\infty}$  を求めることができ、 $\theta_{\infty}=96^{\circ}$  であった。実験値  $85^{\circ}$  と比較するとやや大きな値になった。これは実際の PVDF フィルムが結晶部と非晶部の混合表面であるのに対し、計算では結晶表面のみであるためと考える。また固気および気液界面張力  $\gamma_{sv}$ 、 $\gamma_{lv}$  の文献値 [4] と Young's equation ( $\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos(\theta_{\infty}) + \gamma_{sl}$ ) を用いると  $\gamma_{sl}=41\text{mJ}/\text{m}^2$  となった。なお紙面の都合上、NMP や NMP 水溶液の液滴の接触角や液滴の構造、非晶表面における接触角についての議論は当日行う。

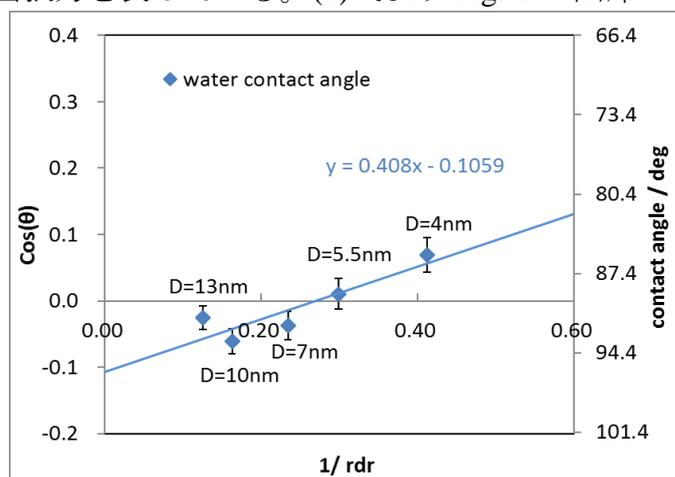


Fig. 2 Size dependence of the contact angle for water droplet on PVDF  $\alpha$  (020) surface

【謝辞】この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (P16010) の結果得られたものです。

#### 【参考文献】

- [1] G. Kang and Y. Cao, *J. Memb. Sci.* **463**, 145 (2014).
- [2] M. Steinhart, et al, *Phys. Rev. Let.* **97**, 027801 (2006).
- [3] T. Ingebrigtsen and S. Toxvaerd, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8518 (2007)
- [4] C. Vega, et al, *J. Chem. Phys.* **126**, 154707 (2007), S. Wu, *J. Poly. Sci. Poly. Symp.* **34**, 1, 19-30 (1971).