

微孔性高分子膜の気体吸収性の自由エネルギー解析

小嶋 秀和

大阪大学 大学院基礎工学研究科 化学工学領域

1. はじめに

高分子膜は、我々の生活に深く関わっている。その中でも微孔性高分子膜は、二酸化炭素回収、水素貯蔵、ドラッグデリバリーシステムなどの応用が期待されている[1]。微孔性高分子膜は内部に nm サイズの微孔を持つが、膜を構成する高分子である PIM (polymers of intrinsic microporosity) が、nm サイズのハードセグメントが柔軟に結合されているために、化学構造に起因して立体障害が発生するためである。膜には透過する速度と分離能のトレードオフがあると一般的に知られているが、従来のガラス状ポリマーのトレードオフのラインを超える性能を持つ PIM が発見されてきた。

透過する分子の膜の透過係数 (透過速度) は、溶解拡散モデル (図 1) により表現され、分子が膜内に入り込む量である分配係数と、分子の膜内での拡散係数の積で表現される。このモデルに基づき PIM の透過性について、膜内での透過分子の透過サイト [2] や拡散経路 [3] 等の分子レベルでの理解が分子シミュレーションを用いて深められてきた。その一方で、従来のガラス状ポリマーとの直接的な比較による PIM の特性である微孔性についてはほとんど理

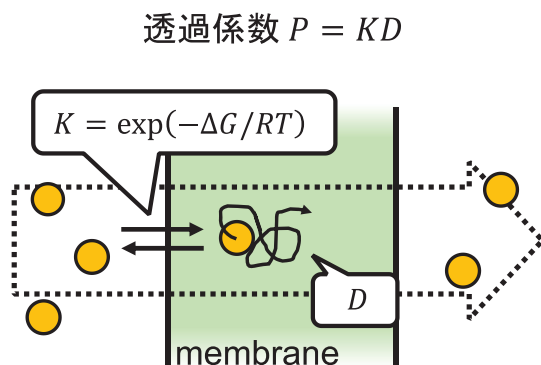


図 1 : 溶解拡散モデル。透過性の指標である透過係数 P は、透過分子の膜外-膜中への分配係数 K と膜中の拡散係数 D の積で表される。

解されていない。吸収性は透過性を支配する因子であると考えられているが、この点における研究はほとんどなされていない。

本研究は、PIM の吸収性についての微孔性に特徴的な理解を得ることを目的とする。溶解性の指標である分配係数は分子の膜内への吸収の自由エネルギー ΔG で表される。PIM の気体吸収の自由エネルギー的特性を、ガラス状ポリマーの結果と比較することで明らかとする。 ΔG は、分子動力学シミュレーション (MD) とエネルギー表示法 (ER) の組み合わせで求めた[4]。比較する高分子として、PIM の典型的モデルである PIM-1 と、多孔性を生じないが PIM-1 と同じく芳香族六員環を持つ PS を採用した (図 2)。透過分子としては、気体の透過分子として典型的な CO_2 、 O_2 、 CH_4 、 Ar を採用した。まず最初にシミュレーションと実験の対応を、 ΔG に加えて拡散係数 D および透過係数 P から確認し、その次に ΔG の成分解析をすることで明らかとなった高分子膜における共通点および PIM で特性について述べる。

2. 方法

膜の性質は表面ではなく内部で代表されるため、高分子が充填された構造に対して MD シミュレーションを行った。ER 法による ΔG 計算に必要なトラジェクトリのために、高分子種それぞれについて、重合体のみを含む参照系と、重合体と溶質 (透過分子) 一つを含む溶液系に対して MD 計算を実行した。 D は、後者の透過分子を含む溶液系について長時間シ

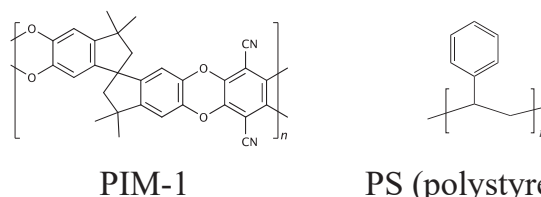


図 2 : 本研究の対象であるポリマー。

シミュレーションを行い、そこから得られた透過分子の平均二乗変位の直線領域に対して線形関数をフィッティングすることで得た。サンプリングは、 ΔG 計算では 300 K、1 bar、 D 計算は 300 K で行った。力場は、高分子には GAFF/RESP、 CO_2 には EPM2、 O_2 には TraPPE、 CH_4 、Ar には GAFF/RESP を用いた。ソフトウェアは、MD 計算には Gromacs 2016.6、 ΔG 計算には ERmod 0.3.5 を用いた。

成分解析は、ER 法のフレームワークにおいて行った。ER 法において、 ΔG は溶液系における溶質-溶媒間相互作用エネルギーの平均値 $\langle u \rangle$ と、溶媒の再配置の寄与である $f(\epsilon)$ のエネルギー ϵ に対する積分で表される。積分区間を、溶液系で現れない値 ϵ^c をしきい値で区切ると、 ΔG は次式のような成分に分けられる。

$$\Delta G = \langle u \rangle + \int_{-\infty}^{+\infty} f(\epsilon) d\epsilon = \langle u \rangle + \Delta G^{\text{excl}} + \int_{-\infty}^{\epsilon^c} f(\epsilon) d\epsilon$$

ΔG^{excl} は、溶媒中に溶質分子が入る空間を生じるために必要なエネルギーである[5]。 $\langle u \rangle$ は、本研究で用いたモデルでは全て、クーロン相互作用 $\langle u \rangle^{\text{cl}}$ と、分散力と反発力の項である Lennard-Jones (LJ) 相互作用 $\langle u \rangle^{\text{LJ}}$ の和で表される。これらの成分について PIM-1 と PS で比較を行った。

3. 結果

3.1 計算による評価の実験との対応

図 3 は、 ΔG 、 D 、 P の計算値と実験値の対応を示している。計算により評価された ΔG は PIM-1、PS 両方で $\text{Ar} > \text{CH}_4 > \text{CO}_2$ の順であったが、これは実験による測定結果と同じであった。計算値と実験値の相関係数は 0.93 と大きく、溶解性の傾向がシミュレーション上で再現できている。 D では、計算値と実験値の相関係数は、全ての透過分子を含めた場合は 0.87、 CH_4 を除いた場合は 0.98 と、 CH_4 を除いては計算値と実験値の対応は良い。実験値と同様にシミュレーションでも PIM-1 の D は全体的に PS の D よりも大きい。微孔性による膜内の空隙(自由体積)の増大による拡散性の向上に起因する。 CH_4 を除い

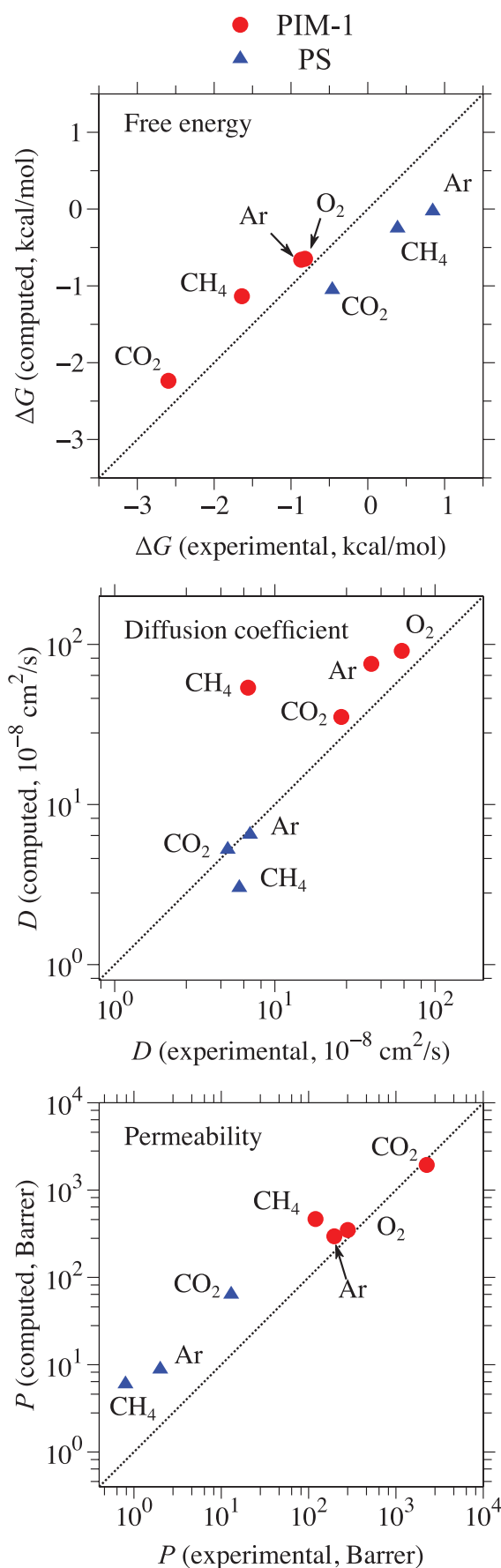


図 3 : ΔG (上段)、 D (中段)、および P (下段) の計算値と実験値の対応。実験値として PIM-1 は Ref. [6]、PS は Ref. [7]を参考にした。

て最も計算値と実験値に乖離がある PIM-1 中の Ar で、計算値と実験値はそれぞれ 91×10^{-8} 、 $62 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ である。拡散係数は評価が難しい値であるが 1.5 倍程度の誤差で精度良く、良く評価できている。一方で CH_4 は PIM-1、PS の両方とも計算値は実験値から大きく離れており、また実験で見られる拡散係数の大きさの溶質の順序から外れている。 ΔG を良く評価できても、 D までも良く評価できるとは限らないと言えるが、膜の機能として重要である P として評価すると、計算値と実験値の対応は良くなり、相関係数は 0.98 となる。これは、 P に対して ΔG の寄与が大きく、また透過性の制御に重要であることを意味する。例えば、PIM-1 の実験値を例にとると、 ΔG の変化幅 1.5 kcal/mol は分配係数 K に変換すると 12 であるのに対し、これと同じスケールで P へ寄与する D の最小値と最大値の比は 5.9 である。従って P への寄与は ΔG の方が 2 倍大きい。また PIM-1 での CO_2 に注目すると、 D は PIM-1 中では低い値であるが、 ΔG の寄与により P は他を離して最も大きい。よって、透過係数 P に対して拡散の因子である D よりも溶解の因子 ΔG の方が重要な因子なのである。

3.2 ΔG の成分解析

シミュレーションにより得られた ΔG が、実験値との対応が良く、また P を精度良く評価できることがわかった。それぞれの差異の要因を調べるために、 ΔG を成分へと分割する。

図 4 の上段は、 ΔG に対する $\langle u \rangle$ が示されている。PIM-1 および PS それぞれで透過分子種についての ΔG - $\langle u \rangle$ の相関はそれぞれ 1.0、0.99 と良い一方で、PIM-1 と PS の値の間には差がある。また Ar、 CH_4 では両膜の間で $\langle u \rangle$ に差がほとんどない一方で、 CO_2 では 0.75 kcal/mol の差がある。 $\langle u \rangle$ をさらにクーロン相互作用と LJ 相互作用に分割したところ、寄与はそれぞれ 0.30、0.35 kcal/mol であった。 CO_2 は他の透過分子と異なる四重極子モーメントを持つが、 $\langle u \rangle$ の差は全てこれに起因するものではない。相互作用を分割した結果は CO_2 以外を含めて図 5 に示されている。クーロン相互作用は LJ 相互作用よりもとても小さ

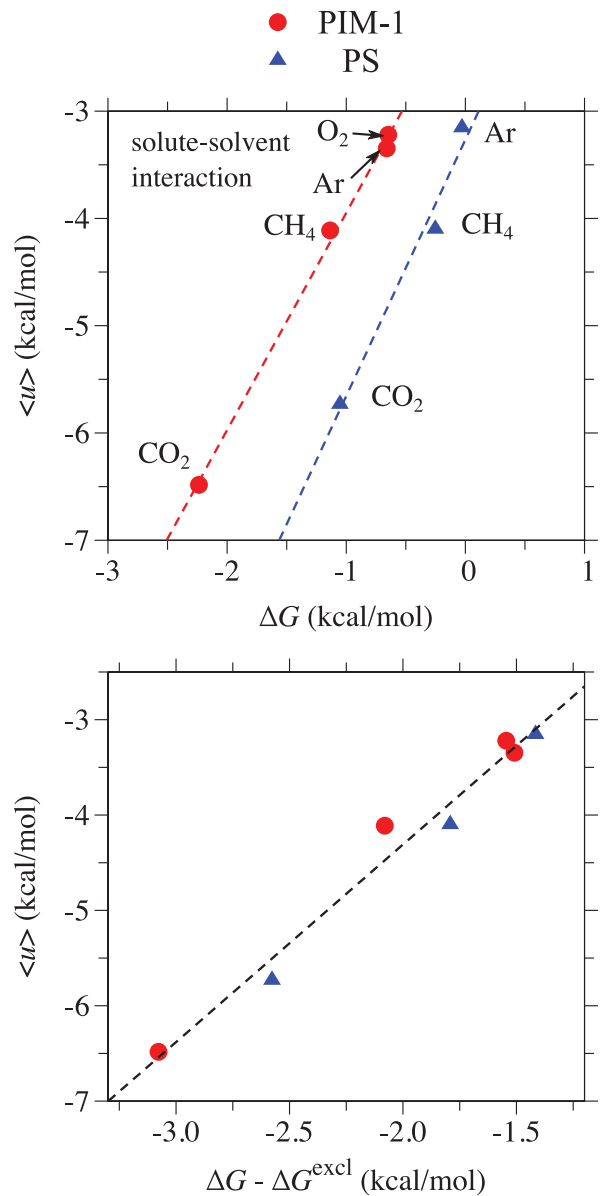


図 4 : ΔG に対する $\langle u \rangle$ (上段)、および $\Delta G - \Delta G^{\text{excl}}$ に対する $\langle u \rangle$ (下段)。赤破線、青破線、黒破線はそれぞれ PIM-1、PS、全データに対するフィッティング直線である。

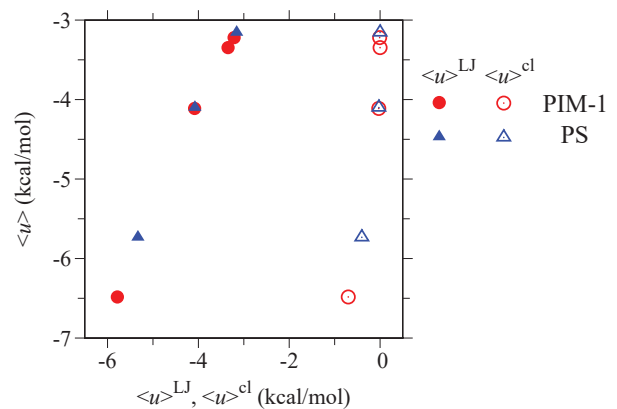


図 5 : $\langle u \rangle^{\text{LJ}}$ および $\langle u \rangle^{\text{cl}}$ に対する $\langle u \rangle$ 。

く 0 に近いいため、 $\langle u \rangle$ は LJ 相互作用が支配的であることがわかる。

排除体積による寄与を ΔG から除き、 $\langle u \rangle$ と比較した結果を図 4 の下段に示す。相関係数が 0.99 ととても大きく、PIM-1 と PS の ΔG の差は排除体積による寄与によるものであったことがわかる。排除体積の寄与を除くと、微孔性の有無によらずポリマー膜の ΔG は $\langle u \rangle$ の一次の式で十分に表現できている。排除体積の寄与は、透過分子が膜中に入る時の高分子原子の排除によるものであり、この寄与の差は膜の原子の充填度の差によるものである。それぞれの膜での ΔG^{excl} の平均値は、PIM-1、PS それぞれで 0.88、1.5 kcal/mol であり、PIM-1 の方が小さい。これは正に膜内の微孔が存在による効果であり、微孔性は透過分子の侵入時の排除体積効果を低下させることで吸収性に対して寄与しているといえる。

4. おわりに

PIM である PIM-1 高分子膜とガラス状ポリマーである PS 高分子膜への気体の透過分子の吸収性の差は排除体積効果によるものであり、微孔性に起因していることが分かった。またこの差異を除くと、PIM とガラス状ポリマーのどちらの吸収性も、透過分子と膜との間の相互作用により一つのモデルで表現できることが示唆された。

今回は、微孔性がどのようにして気体の吸収に寄与しているかの解析を行った。その一方で、拡散性については、高分子膜として同じメカニズムはどれであり、微孔性により何が異なるのか、は明らかとなっていない。これは今後の課題としたい。

参考文献

- [1] S. Das, P. Heasman, T. Ben, S. Qiu, *Chem. Rev.*, **117**, 1515 (2017).
- [2] L. Zhang, W. Fang, J. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11233 (2011).
- [3] H. Frentrop, K. E. Hart, C. M. Colina, E. A. Müller, *Membranes*, **5**, 99 (2015).
- [4] T. Kawakami, I. Shigemoto, N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.*, **137**, 234903 (2012).

[5] Y. Karino and N. Matubayasi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 4377 (2013)

[6] P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, D. Fritsch, *J. Membr. Sci.*, **251**, 263 (2005).

[7] F. Mozaffari, H. Eslami, J. Moghadasi, *Polymer*, **51**, 300 (2010).