

# 主論文の要約

論文題目 **All-Atom Molecular Dynamics Study on Interfacial Tension at Amphiphilic Aggregates/Solution and Solid Polymer/Solution Interfaces**  
(全原子分子動力学シミュレーションを用いた両親媒性分子会合体/溶液および固体高分子/溶液間に働く界面張力の分子論的研究)

氏名 北畑 雅弘

## 論文内容の要約

### 1. 序論

界面張力は界面形成時の過剰自由エネルギーを表すことから、高分子の相分離や両親媒性分子の自己組織化など、界面を含む不均一系の自由エネルギーを記述する場合に非常に重要な役割をはたす。例えば、Cahn-Hilliard モデル<sup>1)</sup>における系の全自由エネルギー変化は界面自由エネルギー（界面張力）と混合自由エネルギーの和で表される。このモデルでは、均一な混合状態での自由エネルギーと、界面を形成した場合の過剰な自由エネルギーとのバランスにより、不均一系の構造が決定されると考える。Cahn-Hilliard モデルはマクロスケールのシミュレーション手法である phase-field 法に用いられ、高分子ブレンドの相分離など多様な分野に適用されている。しかし、このような熱力学モデルでは、界面張力は界面の濃度勾配に比例する巨視的な熱力学量でしかなく、界面の分子構造や相互作用がどのように界面張力を決定するかといった分子論的な理解を得ることはできない。

構造形成に界面張力が重要な役割を果たし、かつ界面張力の分子論的な理解がほとんどなされていない系として、両親媒性分子による水中での球状ミセル形成と非溶媒誘起相分離(NIPS)の多孔質形成が挙げられる。これらの系の研究は基礎科学的に興味深いというだけでなく、産業応用上も大きな意義を持つ。球状ミセルは可溶化剤やドラッグデリバリー

など様々な産業分野に応用されている。また NIPS は高分子多孔質膜の製造に用いられ、水処理や酸性ガス分離など分離膜として産業利用されている。

分子動力学(MD)シミュレーションと統計力学的・熱力学的な解析手法を組み合わせることにより、両親媒性分子や高分子、溶媒の化学的な特徴を考慮した界面張力の描像を解明できる。そこで本学位論文では、球状ミセル/水および固体高分子/良溶媒・非溶媒混合溶液の MD シミュレーションを実施し、これらの界面に作用する界面張力の分子論的描像を明らかにした。

## 2. 両親媒性分子会合体に働く界面張力:水中の SDS ミセルとドデカン液滴

両親媒性分子は臨界ミセル濃度(CMC)以上で水に溶解すると、低濃度領域では直径数 nm の球状ミセルとして熱力学的に安定に存在するが、同程度の直径の油滴は安定に存在できない。この球状ミセルの安定性には界面張力が重要な役割を果たすと考えられているが、これまで分子論的な描像は明らかにされていない。

球状ミセルにおける疎水コア付近の領域は、液体の炭化水素に近いことが知られていることから、球状ミセル/水界面は液/液界面とみなすことができる。液/液界面においては、界面張力は界面に生じる局所圧力の異方性に等しい(力学的定義)。球界面における力学的定義による界面張力 $\gamma_s$ は

$$\gamma_s^3 = -\frac{1}{8} \left\{ \int_{R^\alpha}^{R^\beta} \frac{dP_N(R)}{dR} dR \right\}^2 \int_{R^\alpha}^{R^\beta} R^3 \frac{dP_N(R)}{dR} dR, \quad (1)$$

と表される。ここで、 $R$ は動径方向の距離、 $R^\alpha$ ,  $R^\beta$ は積分区間で界面から十分離れた位置、 $P_N(R)$ は動径方向の局所圧力テンソルの分布である。局所圧力は Irving-Kirkwood の方法<sup>2)</sup>を多体力が取り扱えるよう拡張し求めた。本研究では、(a) SDS(sodium dodecyl sulfate)ミセルを計算対象とした。SDS は代表的な界面活性剤であり、会合数や CMC など基礎的な物性が十分に調べられており、工業的にも広く用いられる。また比較のため SDS の疎水性コアを想定したドデカンの液滴の計算も行った。

水中の SDS ミセルとドデカン液滴の動径方向と接平面方向の圧力テンソル差の分布 $P_N(R) - P_T(R)$ を Fig. 1 に示した。これを積分して求められた SDS ミセルとドデカン液滴の界面張力は、それぞれ 20 および 44 mJ/m<sup>2</sup>となった。これに界面の面積との積から界面における過剰な自由エネルギーを見積もると 340 および 1331 kJ/mol となった。即ち SDS ミセルは親水基から 991 kJ/mol もの安定化を得ることがわかった。ドデカン液滴の大きな界面張力は、 $R$ の全領域においてゼロまたは正の圧力差 $P_N(R) - P_T(R)$ を示すこ

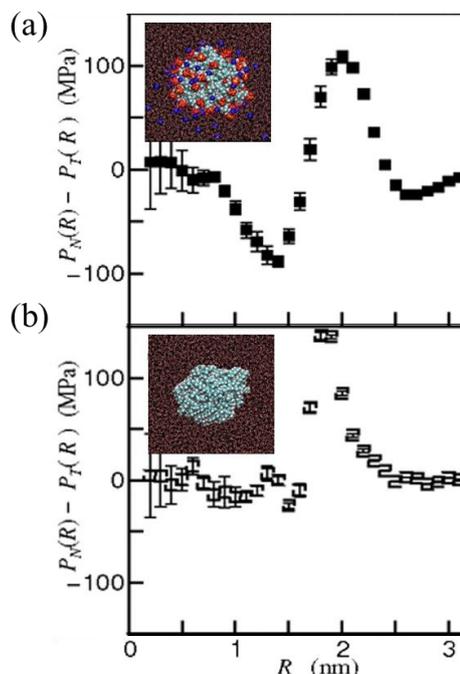


Fig. 1 水中の(a)SDSミセルと(b)ドデカン液滴の圧力テンソル差の分布

とに由来する。一方、SDS ミセルは負の圧力差を示す領域が存在するため、界面張力が小さくなることが明らかになった。また相互作用グループ毎の寄与に界面張力を分割したところ、SDS ミセルは極性の大きなグループの寄与が支配的であり、SDS ミセルの界面張力の大部分は静電相互作用に由来する。

### 3. 固体高分子表面に働く界面張力

高分子溶液を非溶媒中に射出することによって、NIPS で多孔質膜を製造することが工業的に行われている。この膜の細孔形状の決定には、良溶媒/非溶媒の混合溶液と凝固する高分子界面に働く界面張力が大きく寄与すると考えられている。本研究では NIPS 系として、高分子にポリフッ化ビニリデン(PVDF)を、良溶媒に NMP を、非溶媒として水を選択した。PVDF と NMP/水混合溶液の界面は固/液界面であり、固体の弾性率の寄与を考慮する必要があるため、一般的には液/液界面のように力学的定義が適用できない。そこで、固体表面の液滴の接触角(濡れ)から固/液界面張力 $\gamma_{sl}$ を評価する。 $\gamma_{sl}$ は次の Young の式より

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta_{\infty} + \gamma_{sl} \quad (2)$$

と表される。ここで $\gamma_{sv}$ と $\gamma_{lv}$ は固/気および気/液界面張力を示し、 $\theta_{\infty}$ はマクロな液滴の接触角を表す。しかしながら、MD シミュレーションで扱うことのできるマイクロな液滴の接触角は、大きく液滴サイズに依存することが知られている。そのため、次の修正 Young の式を用いることで接触角のサイズ依存性を考慮した。

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} - \frac{\tau}{\gamma_{lv} r_{dr}(Z_0)} \quad (3)$$

ここで $\theta$ はマイクロ液滴の接触角、 $\tau$ は線張力、 $r_{dr}(Z_0)$ は液滴と基板の接触面の半径を表す。なお MD シミュレーションからのマイクロ液滴の接触角を評価には Ingebrigsten-Toxvaerd 法<sup>3)</sup>を用いた。

#### (a) 水によるポリフッ化ビニリデン表面の濡れ

まず PVDF 表面の微細構造が水との濡れ性および界面張力に与える影響を解析した。PVDF は半結晶性高分子であるため、表面は結晶と非晶の混合表面である。そこで結晶表面および非晶表面のモデルを独立に作成し、これらの表面に 5 種類の異なる直径の水滴を接触させ接触角を求めた。

得られた水滴の接触角のサイズ依存性を Fig. 2 に示した。結晶・非晶表面共に  $\cos \theta$  は  $1/r_{dr}(Z_0)$  に比例するため、修正 Young の式に従うことがわかった。修正 Young の式より、マクロ液滴の接触角 $\theta_{\infty}$ は結晶表面で

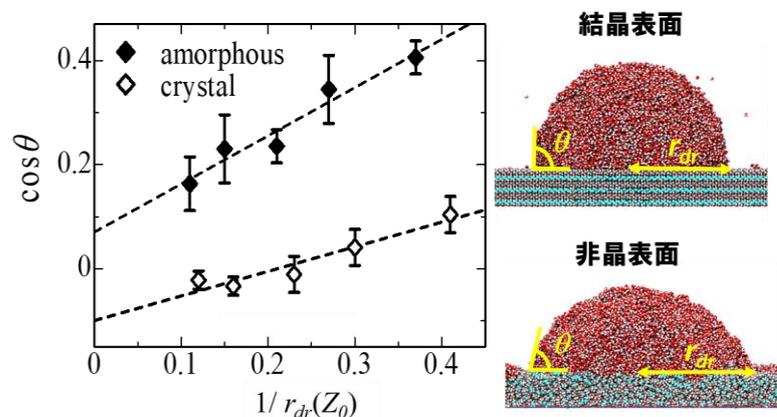


Fig. 2 PVDF結晶および非晶表面における水滴の接触角の液滴サイズ依存性(左図)とシミュレーションスナップショット(右図)

96°、非晶表面で 86°が得られ、非晶表面の方がより低い疎水性を持つことがわかった。結晶/非晶混合表面上の接触角は、純結晶および純非晶の接触角と Cassie 方程式<sup>4)</sup>を用いることで 91°と推算された。推算値は実験値(80°-90°)とよく一致した。Young の式より導かれる界面張力は、混合表面では 34 mJ/m<sup>2</sup>、結晶表面では 40 mJ/m<sup>2</sup>、非晶表面では 28 mJ/m<sup>2</sup>であった。さらに相互作用エネルギーの解析を実施した。その結果、非晶表面は水とより強く相互作用するため、この相互作用が界面の過剰な自由エネルギーを減少させ、表面の疎水性を低下させることがわかった。

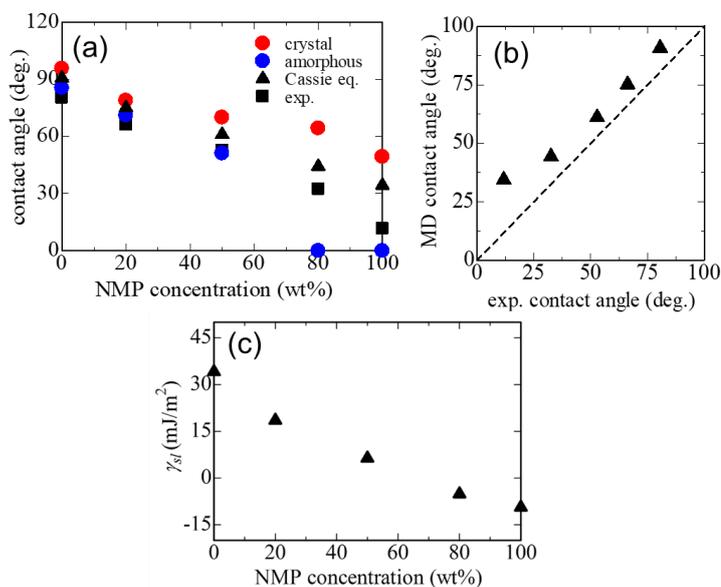
### (b) 良溶媒および良/非混合溶媒によるポリフッ化ビニリデン表面の濡れ

次に NMP および NMP/水混合溶液の液滴を結晶および非晶 PVDF に接触させたときの接触角を MD シミュレーションから求めた。得られたマイクロ液滴の接触角と修正 Young の式から、マクロ液滴の接触角 $\theta_{\infty}$ を算出し、実験値と Fig. 3(a), (b)で比較した。

結晶表面におけるマクロ液滴の接触角は実験値より高く、非晶表面では低い。実際の PVDF 表面は結晶/非晶混合表面であるため、実験値が結晶と非晶の中間に位置することは妥当である。液滴と基板の構造解析を実施したところ、結晶表面では、液滴中の NMP 濃度の増加による接触角の減少は、固/液および気/液界面における NMP 密度の増加で説明できることがわかった。一方、非晶表面では、高濃度 NMP の液滴における接触角は、PVDF の膨潤の影響を強く受けることがわかった。さらに Cassie 方程式から混合表面の接触角を推算したところ、実験値と非常に高い相関(相関係数 0.99)を示すだけでなく、定量的にもよく一致した(Fig. 3(b))。Cassie 方程式の接触角と Young の式を用いて $\gamma_{sl}$ の NMP 濃度依存性を明らかにした(Fig. 3(c))。液滴中の NMP 濃度の増加に伴い $\gamma_{sl}$ は減少し、80wt%以上で負の界面張力を示した。負の界面張力は界面を形成するよりも均一な混合状態の方が安定であることを示しており、NMP が PVDF に対し良溶媒である事実と整合する。

## 4. 結論

上記の MD シミュレーションにより、水中の球状ミセル界面および半結晶性高分子と良・非混合溶媒界面に働く界面張力の分子レベルでの描像を明らかにした。本研究の方法を用いると様々な界面活性剤で構成される球状ミセルの安定性を予測可能であり、工業的に重



**Fig. 3** (a)PVDF表面におけるマクロなNMP/水混合液滴の接触角 (b) MDと実験値の相関 (c) 固/液界面張力のNMP濃度依存性

要な球状ミセルの分子設計につながることを期待される。また固体高分子表面の水による濡れは分離膜のファウリングの指標として活用されている。そこで本手法を様々な高分子表面に適用することで、耐ファウリング膜の分子設計が可能になると考える。さらに本研究で扱った界面自由エネルギーに加え、バルク状態の混合自由エネルギーを MD により求めるとマルチスケールシミュレーションが可能となる。これを NIPS に適用すれば、これまで実験では観測が困難だった細孔形成の過程を、分子描像を考慮して解明することが可能となり、産業界に大きなインパクトを与える研究となるであろう。

## 参考文献

- 1) J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 1958, **28**, 258.
- 2) J. H. Irving and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 1950, **18**, 817.
- 3) T. Ingebrigtsen and S. Toxvaerd, *J. Phys. Chem. C* 2007, **111**, 8518–8523.
- 4) A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.* 1948, **3**, 11.