

高分子の水和

Hydration of Polymer

富樫 幸子, 仲西 正

Yukiko TOGASHI, Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

1. 高分子と相互作用する水^{1),2),3)}

高分子が水と接しているとき, その水は高分子鎖と何らかの相互作用を持ち, 通常の水とは異なる性質を持つ. 本研究室では以前から, この水に焦点をあて, ポリビニルアルコール(PVA)やポリエチレンオキシド(PEO)などからなる含水高分子ゲルの機能性向上の研究を行ってきた.

ゲルはその特徴的な性質から様々な分野で幅広く応用されている. その中でも PVA や PEO ゲルは優れた生体適合性や生分解性を持ち, 特に医学, 生物分野での応用が注目されている.

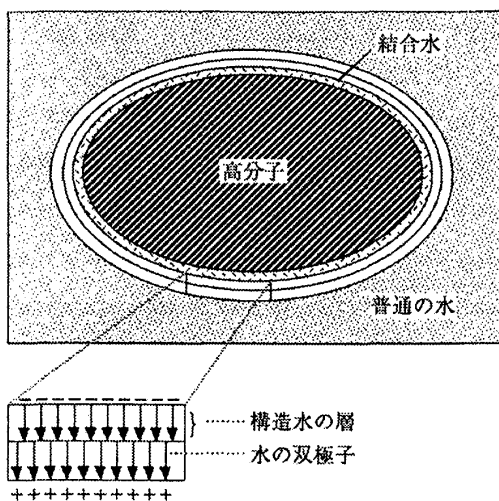


Fig.1 Water structure bordered on polymer

たんぱく質や核酸のような生体高分子中の水も, 無機塩の水和水と同様に生体高分子と相互作用し, Fig. 1のように層構造をなす. 本研究室ではゲル中の水を3種類に

分類し, それぞれ自由水, 凍結結合水, 不凍水と呼んでいる. この呼び名はかなり一般的なものであるが統一はされておらず, 別名が数多く存在する. Fig.1の高分子と直接結合している第1層の水は, 結合水, 不凍水, 不凍結合水と呼ばれることが多い. 第2層の水は, 凍結結合水, 中間水, 構造水などと呼ばれ, 高分子と結合はしていないが, 何らかの影響を受け, バルク水とは異なる挙動を示す. 構造水は高分子の水和殻をなしており, その厚さは0.6–50 nmと言われている.

2. 高分子の親水性領域水和

水分子は, イオン基とは水和し, 極性基とは水素結合することにより, 高分子の親水性領域で構造化される. たとえば水分子のOH基は酸素原子にプロトンを与え, アミノ基やイミノ基に対してはプロトンを受容する.

(水)O–H…O および (水)O…H–N
水素結合のエネルギーは共有結合の約1/20, 3–6 kcal·mol⁻¹と無視できない量である. 水素結合は130°まで曲がり, 長さは0.27–0.31 nmの間で変化する.

ムコ多糖類やグリコサミノグリカン, ペクチン酸のようなポリアニオン性の高分子化合物は同符号の電荷同士が反発するため, タンパク質のように折りたたんだ構造をつくることができない. その結果, 高分子表

面の陰イオン性基が媒質中のナトリウムイオンを引きつけ、高分子-イオン-水の三者で複雑な構造をつくり上げる。

ムコ多糖類は硫酸基を持った二糖類構造の繰り返しからなる。ムコ多糖類のOH基は水素結合によって水分子と結合し、アニオン基は同符号同士で反発しあい、鎖を引き延ばした状態にする。Fig. 2-図のように、負電荷が陽イオンを引き付け、その陽イオンがまた他のイオンを引き付ける。これが繰り返され、陽イオンと陰イオンの交互の層が形成される(Fig2-図)。イオンに取り囲まれた2つの高分子の境界周辺はプロトンに富み、ここでのpHは低い。

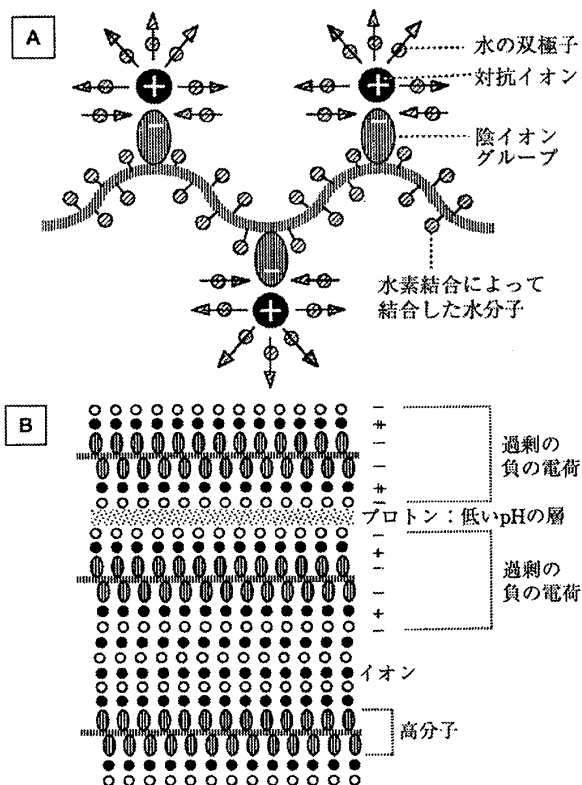


Fig.2 Poly-anionic polymer and water assembly

3. 高分子の疎水性領域水和

無極性分子は水に不溶で、疎水性であるといわれるが、水に反発するというよりは

むしろ引き付けないと言ったほうが正しい。無極性分子は分子の周りに水和層がないため、分子同士が接近して存在するために、ファンデルワールス力によって引き合う。そのため熱運動により2つの分子が接触した後は、離れなくなる。この力は分子の質量に比例するので、無極性分子は質量が大きいほど互いに引き合い、水を引き付けなくなる。つまり、疎水性が強まることになる。これによって「疎水性相互作用」が生じる。疎水残基が親水性残基で囲まれ、疎水残基間のファンデルワールス力が強まる。ただし、希釈率の大きい場合においては、疎水分子は水と会合する。疎水分子の周りで水分子は小さなかご構造を持ち、さらに大きな水化物(hydrate)またはクラスレート(包接化合物; clathrates)と呼ばれる大きな構造となって集合する(Fig.3)。

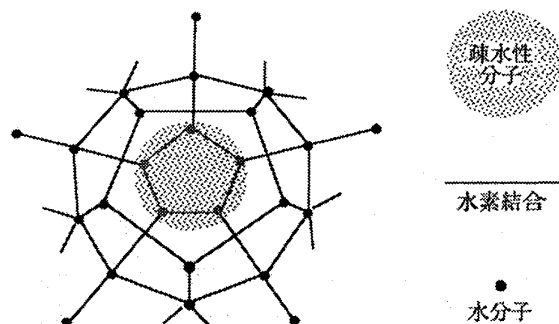


Fig.3 Clathrate structure of methane

4. クラスレート

無極性物質は分子周辺で水を構造化し、結晶化可能な非常に安定な構造をとる。この安定性は特定の性質に依存するものではなく、水の性質に依存している。例えばメタンの場合、Fig.3の様には水分子は一辺が約0.5 nmの五角形で出来た多面体構造をとる。多面体の各視点は水分子の酸素原子で占められる。この構造の網目に無極性分子

が閉じ込められている。一般に、このかごは完全なものではなく、水分子間の結合は純水中よりも強いが、かなり乱雑で環境条件によって制約を受ける。

しかし、無極性分子はごくわずかだがエントロピーが減少する変化を示す。この現象は部分的にはかごの結合力のためと、かごを形成している水分子が可能な配向の数が少ないことによる。

他の結合よりは水素結合を形成する方がエネルギー的に有利なので、各水分子は4個の結合方向をとって、Fig.4のように疎水性分子に跨るような配置をとる。

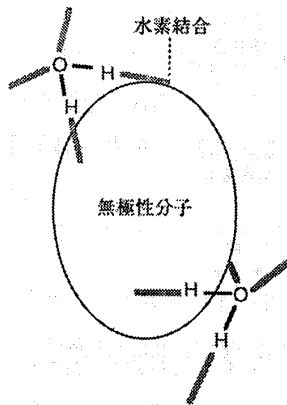


Fig.4 Distribution of water bordered on nonpolar solute

水分子は溶質の上に馬乗りになって他の水分子とも結合できる4つの位置を確保する。この様に水分子は、溶質分子の表面の接線方向に2つまたは3つの水素結合を形成できる。

疎水分子の濃度が増加すると、Fig.5のように水相と無極性相の2つに分離する。まず①のように水分子が多いとき、水分子は無極性分子の周りにクラスレートを形成し、水成分は90%になることもある。②、③では、無極性分子が多くなるにつれ、水分子ができるだけ多くの水素結合を確保しよう

とし、同時に2つの無極性分子の間に挟まれるのを避けようとする。この結果、水分子は外に向けて滑り出し、1つのかご状になって数個の無極性分子を取り囲もうとする。こうして2つの無極性分子は接近し、ファンデルワールス力によって結合し、安定化する(疎水結合)。④で無極性分子の数がさらに増大すると、水分子は液状になって集結し、球状の液滴となる。

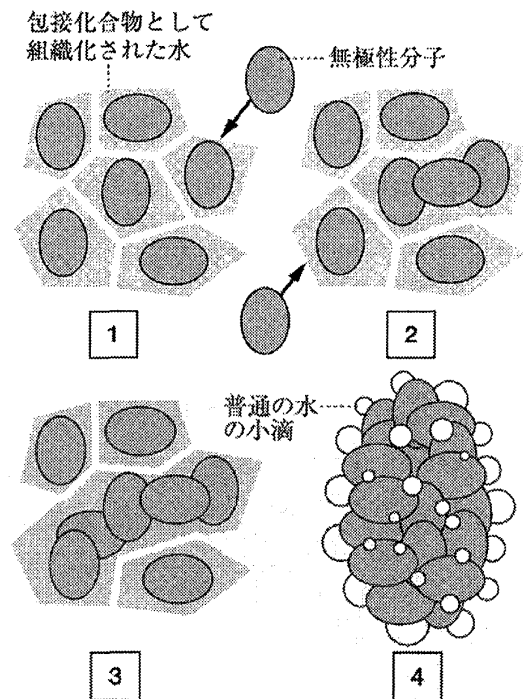


Fig.5 Clathrates separation process for water phase and nonpolar molecule phase

5. 親水性/疎水性高分子

前項までに親水性と疎水性の両領域における水との相互作用について説明を行ってきた。生体高分子には親水性と疎水性の両性質を併せ持つ高分子が元々存在するが、近年、合成高分子においても同様に、親水性と疎水性の両性質を併せ持つ高分子を合成することが出来るようになった。

Shukla ら⁴⁾はPVAの存在下でアクリル

アミド(AM)とスチレン(ST)を共重合させて、PVA を基にした相互侵入高分子網目(IPN)ゲルを得た。Fig.6 のように IPN ゲル中のスチレンの割合を増加させると、スチレン量が 8.6 mM までは、ゲルの膨潤比は増加するが、逆に 8.6 mM を超えると減少していくことがわかる。IPN 鎖のスチレンセグメント間で立体的な反発が起こることにより、網目の孔の大きさが広がり、水分子の浸入を容易にする。スチレン量 8.6 mM 以下ではスチレンの疎水的効果よりも、この影響が強いため、ゲルの膨潤比は増加していくことになる。

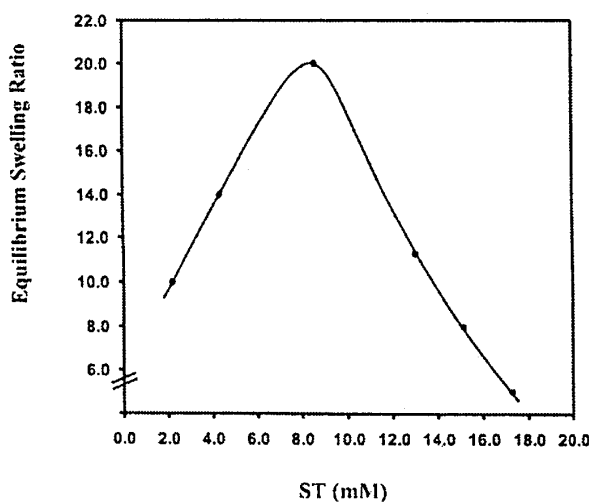


Fig.6 Effect of ST content on the equilibrium swelling of hydrogel.

6. おわりに

高分子の親水性領域と疎水領域では、水との相互作用のメカニズムが異なることがわかった。特に疎水領域では、水和水はクラスレート様の特異的な構造を示す。2つの高分子を組み合わせることのできる IPN やブロック共重合などの複合化は、親水性和疎水性の両性質を高分子に付与することを可能にし、高分子中の水を制御する方法として非常に有効であると言える。

文献

- 1) パスカル・マントレ, 細胞の中の水, 東京大学出版会, 2006, pp.61-81.
- 2) 樋口亜紺, 第 27 回高分子と水・分離に関する研究会講座講演要旨集, 2005, pp.13-16.
- 3) W-I.Cha, S-H.Hyon, Y.Ikeda, Micro-structure of poly(vinyl alcohol) hydrogels investigated with differential scanning calorimetry, *Makromol.Chem.*, **194**, 2433-2441 (1993).
- 4) S.Shukla, A.K.Bajpai, R.A.Kulkarni, Preparation, characterization, and water-sorption study of polyvinyl alcohol based hydrogels with grafted hydrophilic and hydrophobic segments, *J.Appl.Polym.Sci.*, **95**, 1129-1142 (2005).