

特集 水と高分子

高分子中で水はどのように振る舞うか？

How do Water Molecules Behave in Polymers?

八木原 晋*・新屋敷 直木・喜多 理王
Shin YAGIHARA*, Naoki SHINYASHIKI and Rio KITA

Department of Physics, School of Science, Tokai University

E-mail: yagihara@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp*

高分子中の水の振る舞いを解釈するには、種々の観測手法を相補的に用いた広い観測時空間域での特徴付けが必要である。拡張した観測領域での凍結やガラス化に伴う相互作用の観測やフラクタルの概念を導入した解析手法による最近のアプローチを紹介し、水素結合性ネットワークの定量的評価の重要性を解説する。

Abstract: Complimentary use of experimental techniques to observe dynamics of water molecules in polymer materials explains the molecular mechanism of physical properties and functions. Recent developments of broadband analysis, which are effective with universal approaches such as fractal and hydrogen bonding network concept are described.

Keywords: Water / Liquid Structure / Polymer Chain Dynamics / Dielectric Relaxation / Broadband Analysis / Hydrogen Bonding Network / Glass Transition / Fractal Structure

1. はじめに

高分子中の水の振る舞いを調べるためには、分子のダイナミクスを観測する測定手段を用意する必要がある。筆者らは広帯域誘電分光 (BDS: Broadband Dielectric Spectroscopy, 1 μ Hz ~ 30 GHz) と熱分析による解析について2000年に本誌で報告した¹⁾。水混合系における多様な水構造²⁾や、そのダイナミクスが構造形成に伴って遅くなっていくスローダイナミクスを観測するためには、広帯域観測が有用になる。誘電分光による液体構造の広帯域観測では、比較的単純なファン・デア・ワールス液体やそれらの混合系を経て、現在多くの研究者によって生体関連分子を含む水混合系の観測が行われている^{3), 4)}。

複雑系物質の液体構造や観測手法自体の特性時間を明記することは極めて重要で、これらの時間尺度の誤解や混同による、結合水などの水構造の議論の混乱を避けなければならない。たとえば、常温で20 GHz付近に観測される緩和時間8 psの誘電緩和は、5,6個の水分子が相互作用して引き起こすダイナミクスによるものと考えられており⁵⁾、水の大きな誘電率を動的な液体構造から説明している。この水構造の崩壊は静的誘電率の減少を引き起こす。多くの観測手法は8 psより大きな観測時間尺度を有するため、このダイナミ

クスは平均化され、観測されないだろう。核磁気共鳴(NMR)の場合には、たとえば10 μ ~ 500 μ sの観測時間尺度での水構造を観測していることになる。現在、ピコ秒・ギガヘルツ域で有効な観測手法は少なく、このような動的クラスターの挙動が議論されることは必ずしも多くはない。今後は、テラヘルツ分光のように⁶⁾さらに短い時間域測定で得られる水1分子程度の振る舞いの知見を併せることで、さらに詳細な水構造やダイナミクスの議論がなされるようになるだろう。

一方、さらに大きな時空間の広がりをもつ水分子間の相互作用も従来示唆されており、やはり広帯域測定が有効である。最近ではこのような大規模な相互作用が、水分子の形成する水素結合ネットワークの概念で解釈されている^{7), 8)}。

複数の手法を相補的に用いて被観測物理量と観測時空間の違いを正確に評価した水構造の議論では、広帯域観測の有利な特徴がさらに際立ったものになる。相補的観測手法による水構造の広帯域での議論では、観測手法によらないユニヴァーサルな解析手法が威力を発揮する。従来のスケール解析に加え、最近のフラクタル解析による自己相似的構造の評価など、平均構造だけでなく構造ゆらぎの評価の導入は、相補的手法に共通の尺度を与える試みである^{3), 9), 10)}。このような構造ゆらぎは巨視的な構造形成や機能発現の分子



八木原 晋 Shin YAGIHARA
東海大学理学部物理学科 [259-1292] 平塚市北金目 1117
教授、理学博士。専門は分子複雑系の物性物理学、生物物理学 (写真左)

新屋敷 直木 Naoki SHINYASHIKI
同上・教授、博士(理学)。専門は分子物性物理学 (写真中)

喜多 理王 Rio KITA
同上・准教授・博士(工学)。専門は高分子溶液物性 (写真右)

機構と密接に関連している。

本稿ではダイナミクスの広帯域性に注目して、現在盛んに進められている水研究のトピックスの紹介と今後の展望についてさらに記述していく。

2. 高分子溶液のダイナミクス

高分子溶液の誘電分光による観測は、無極性溶媒を用いた高分子溶液から行われた。無極性溶媒中ではいくつかの高分子鎖運動が観測されるが、溶媒分子の運動は誘電的に不活性なため捉えることはできない。観測された緩和過程は粘性流体中での高分子鎖ダイナミクスに起因するものとして、分子内相互作用と区別した高分子-溶媒間相互作用から解釈された^{11)~13)}。

一方、水をはじめとする水素結合性液体を溶媒とする高分子溶液では、極性をもつ溶媒分子と高分子両方の分子運動が誘電緩和として観測される。これらの分子運動は、高分子構造や溶媒-高分子間相互作用によって大きく異なる。例えば、溶媒と溶質の分子運動の速さが大きく異なれば、それぞれの緩和が独立に観測される。一方、両者の分子運動の速さが似ていたり、運動が協同的に起こったり、あるいは一方が他方の運動性を完全に支配するなどすれば、単一の緩和として観測されるだろう。したがって高分子近傍の溶媒分子は高分子との強い相互作用によって高分子とともに動き、高分子鎖から遠い溶媒分子は溶媒固有の運動速度を維持する、という考えも多く見受けられる。分子運動を捉えていない静的観測をもとに提唱されるモデルに対して、ダイナミクスの観測からはより現実的なモデリングが可能な場合もあるが、常に実験データからこれらの事実が確認されているわけではない。

高分子水溶液の高周波誘電分光が可能になると、有機溶媒の高分子溶液系とは逆に、まず溶媒である水のダイナミクスの観測から行われ始めた。これは水が大きな緩和を示すだけでなく、微量な不純物やイオンによる電極分極や直流電気伝導成分が非常に大きな誘電率への寄与をもち、水より遅いであろう高分子のダイナミクスがこれらの寄与に隠れてしまい、直接観測できなくなるからである。このような困難はあるが、水素結合性液体-高分子溶液については、限られた濃度と温度の条件で、高分子と液体の分子運動を同時に観測することが可能である^{14), 15)}。

図1に様々な濃度のポリビニルピロリドン (PVP) / 1-ヘプタノール溶液の25℃における複素誘電率の実部 ϵ' および虚部 ϵ'' の周波数の対数に対するプロットを示す。PVP と水および炭素数1~10個の一価のアルコールの混合系では、溶液中の水、アルコール (2 GHz ~ 100 MHz) の緩和と、PVP分子鎖の局所的な運動によると思われる緩和 (10 MHz ~ 10 kHz) がそれぞれ独立に観測された⁷⁾。低周波側に観測される緩和は、1) 周波数域が溶媒よりも低く、無極性溶媒中の高分子鎖の緩和周波数域に近い。2) 緩和強度が

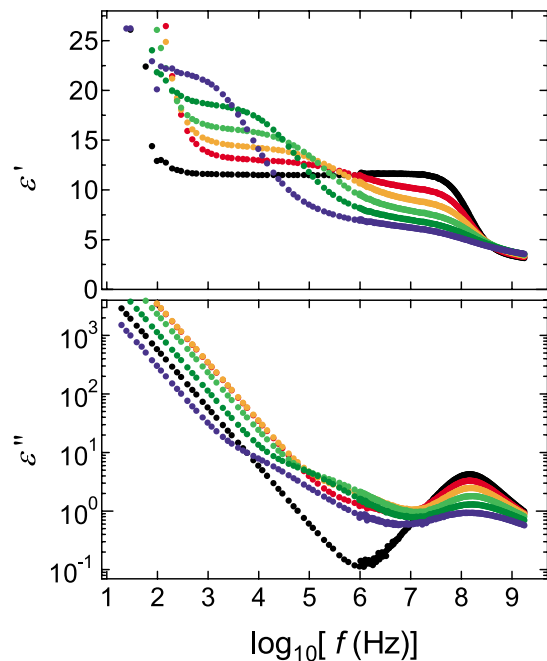


図1 様々な濃度のPVP/1-ヘプタノール溶液の25℃における複素誘電率の実部 ϵ' および虚部 ϵ'' の周波数の対数に対するプロット。0 wt % PVP ; 1-heptanol (●), 10 wt % (●), 20 wt % (●), 30 wt % (●), 40 wt % (●), 50 wt % (●). 100 MHz 付近にアルコールの緩和、1 kHz ~ 10 MHz にわたってPVPの緩和が観測される。25℃の温度だけでも高分子と溶媒の緩和を観測する為には広い周波数域が必要である。

PVP濃度にほぼ比例する。3) 無極性溶媒中の高分子鎖運動のように、損失ピークに対し高周波側が広がった非対称な緩和関数で記述される。4) 無限希釈状態における緩和時間が溶媒の粘度の影響を強く受ける。5) 緩和時間がほぼ高分子濃度の2乗に比例する。これら1) ~ 5) の特徴は、無極性溶媒中の高分子鎖の緩和の特徴と共通であることから、溶液中のPVP鎖の局所的なゆらぎによる緩和であると結論付けることができる。また、高周波緩和として観測された溶媒のダイナミクスの濃度依存性から、アルコールより大きな水の水素結合能が水素結合ネットワークを形成して高分子との相互作用を大規模なものにしていると考えられている⁴⁾。水の水素結合ネットワークの挙動や解析については、今後さらに研究が進んでいくだろう。

3. 高分子水溶液のダイナミクスとガラス転移

様々な液体や高分子などの非結晶性物質のBDS測定によると、物質が液体状態をとる比較的高温の温度域ではナノ秒程度の緩和時間をもつ緩和が一つ観測される。温度を下げ、緩和時間が大きくなると、主緩和 (α 緩和) と一つまたは複数の副緩和が観測される。 α 緩和の緩和時間は温度の低下とともに急激に大きくなり、みかけの活性化エネルギーが低温側で大きくなっていくVogel-Fulcher型^{16), 17)}の温度依存性を示す。 α 緩和は熱測定で観測されるガラス転移の原因と

なる協同的な分子運動に起因し、緩和時間が十分大きくなる (100–1000 s) 温度で、熱測定ではガラス転移が現れる。そのため α 緩和の緩和時間が 100 s または 1000 s になる温度をガラス転移温度 $T_{g\alpha}$ として定義することができる。一方、 α 緩和の高周波側に存在する副緩和では、温度の低下とともに増大する緩和時間の温度依存性が α 緩和よりも小さく、活性化エネルギーが温度によって変化しない Arrhenius 型を示す場合が多い。副緩和は、 α 緩和の素過程である Johari-Goldstein (JG) - β 緩和¹⁸⁾ とそれ以外の局所的な分子運動によるもの (local β 緩和) に分類されている¹⁹⁾。JG 緩和は α 緩和と密接に関係し、 $T_{g\alpha}$ 付近で JG 緩和の緩和時間や緩和強度の温度依存性は大きく変化する。 α 緩和は直接ガラス転移に関係する多くの分子の協同的な構造ゆらぎであり、一方、JG 緩和は局所的な分子運動であるが、協同運動である α 緩和の前駆的かつ局所的な素過程であると提唱されている¹⁹⁾。この α 、 β 緩和の関係に見られるように、非常に広い時間空間尺度で起こる様々なダイナミクスの分子機構や因果関係の解明によって、はじめて生体系などの複雑系に普遍的な階層構造の形成機構を理解することができる、といっても過言ではない。

一般に二成分混合系のガラス転移については、二成分が分子レベルで混ざりあって一つのガラス転移が観測されるか、分子レベルで十分に混合せずに二成分のガラス転移が個別に観測されるという考えが一般的で、分子レベルでの混合状態の判断基準として用いられている。しかし、高分子溶液では高分子と溶媒が十分に混ざり合っているにもかかわらず、それぞれの成分の分子運動速度が異なるので、複数のガラス転移が観測される場合がある^{20), 21)}。

様々な水溶液の誘電分光では、水の緩和時間分布関数が溶質の分子量によって異なることが確認されている^{22), 23)}。アルコール等の低分子量分子と水の混合系では、周波数の対数に対してプロットされた誘電損失曲線が、ピークの高周波側で低周波側より広がる非対称な形状の損失ピークを示す²³⁾。一方、合成高分子や生体高分子水溶液では、対称な損失ピークが観測される²²⁾。これらは、水分子が置かれた環境によって異なる速度分布を示すことを意味している。低分子量分子の水溶液では、小さな溶質分子が水分子と形成する局所構造の生成消滅に伴うダイナミクスが、非対称な緩和時間分布をもつ緩和として観測される。一方、高分子水溶液中の水分子は高分子と水素結合を形成するものの、水分子と高分子鎖運動の空間尺度の違いにより、水の局所的な構造ゆらぎと高分子鎖の局所的な運動が異なった速さで起こる。この場合、高分子は水分子運動に対し空間的な制約を与え、空間的な制限を受けた水分子の運動は損失ピークに対し対称な広がりをもつ緩和を示す。

アルコールやエチレングリコール・プロピレングリ

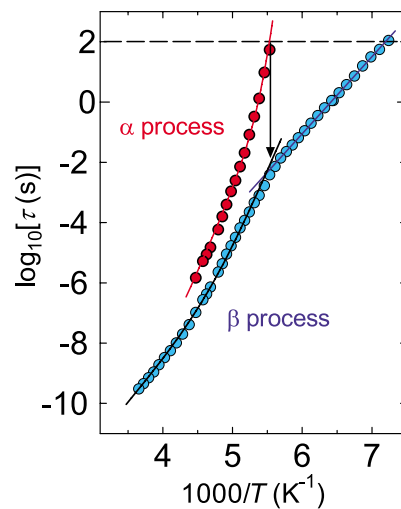


図2 65 wt % PEG400 水溶液で観測された水と PEG400 分子の協同的な運動による α 緩和 (●) と水の局所的な運動による β (Johari-Goldstein) 緩和 (●) の Arrhenius プロット。緩和時間が 100 秒 (破線) になる温度をガラス転移温度 $T_{g\alpha}$ と定義すると、熱分析によるガラス転移点と一致する。 α 緩和の緩和時間は温度の低下と共に Vogel-Fulcher 型、 β 緩和は $T > T_{g\alpha}$ では α 緩和と同様 Vogel-Fulcher 型、 $T < T_{g\alpha}$ では Arrhenius 型の温度依存性を示す。 $T_{g\alpha}$ における β 緩和の緩和時間の温度依存性の変化を図中に矢印で示した。

コールオリゴマー、高分子等の様々な物質の 120 ~ 300 K, 10 μ Hz ~ 10 GHz の広い温度域の BDS 測定では、ガラス転移温度付近に α 緩和と高周波側の β 緩和が観測された^{24)~26)}。その一例として図2に 65 wt % ポリエチレングリコール 400 (PEG400) 水溶液で観測された α 緩和と β 緩和の緩和時間の温度の逆数に対するプロットを示す。 α 緩和はガラス転移をもたらす溶質と水の協同的な分子運動に起因し、 β 緩和は主に水溶液中の水分子の局所的な運動によるものである。高温では β 緩和の緩和強度が α 緩和に比べて大きい、温度の低下と共に小さくなり、逆に α 緩和の緩和強度は大きくなる。これは、低温でガラス状態に近づく、より多くの水分子運動が溶質分子との協同的な運動に変化していくことを意味する。

高分子水溶液のガラス転移温度付近で α 緩和を観測することは、電気伝導や電極分極の影響により多くの場合困難であり、 β 緩和のみが観測される。ガラス転移温度よりも低い温度では、様々な分子の水溶液の β 緩和の緩和時間や活性化エネルギーが、溶質の構造や分子量、ガラス転移温度に依存しない同等な値を示す^{24)~26)}。そのため、水の局所的な分子運動は固有の運動性を保っていると考えられる。 β 緩和の温度依存性がガラス転移温度を境に大きく変化するこの特徴は、水溶液だけでなく、様々な物質で観測される JG 緩和と共通である^{19), 24)}。このことより、水溶液で観測される β 緩和は水の JG 緩和であり、水溶液中の高分子をはじめとした様々な物質の運動は、水の局所的な運動を素過程として起こると考えることができる。

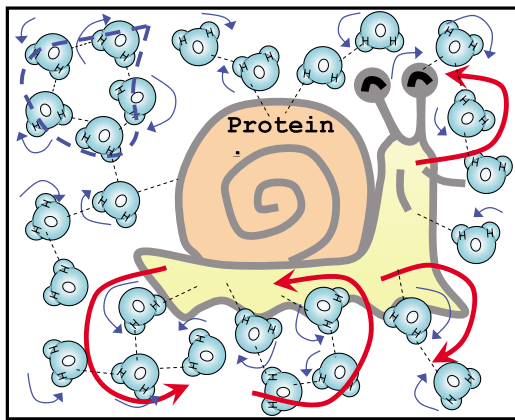


図3 高分子と水のダイナミックスのイメージ図。青い粒が水分子を、カタツムリはタンパク質（高分子）を、細い点線は水素結合を表している。水分子に沿った青い矢印は水分子の局所的な運動で、ガラス転移温度付近の高分子水溶液の誘電分光ではJG緩和として観測される。一方、赤い矢印は高分子の一部と水分子の協動的な運動を表しており、誘電分光では α 緩和として観測される。矢印の長さは α 緩和とJG緩和の時間および空間尺度を同時に表している。全ての水分子はJG緩和に寄与し、同時に、より空間・時間尺度の大きな高分子と水の協動的な運動である α 緩和に寄与する。左上の太く青い点線で囲んだ部分は水分子数個程度で形成する水の局所構造を表している。この局所構造は低温で結晶化して氷となる。

近年、 0°C 以下で多くの水が氷になった氷結20(w/w)牛血清アルブミン(BSA)水溶液の断熱カロリメトリーにおいて、110 K, 135 K, 200 Kでのエンタルピー緩和としてガラス転移が観測されている²⁷⁾。同じBSA水溶液に対してBDS測定を行ったところ、氷結したタンパク質水溶液でも、凍結しない水溶液と同様の統一的解釈ができた²⁸⁾。誘電分光で観測される不凍水、氷、水和したタンパク質それぞれの緩和から得られた T_g の値は、断熱カロリメトリーで観測されたガラス転移温度とほぼ一致した。これは、熱測定で観測されたエンタルピー緩和をもたらす分子運動が誘電緩和で確認できたことを意味する。また、不凍水の緩和とタンパク質の緩和が、氷結しない水溶液で観測された α 緩和と水のJG緩和の関係^{24), 25)}と同等であることから、タンパク質の機能発現に関わるような、水分子とタンパク質の局所的構造ゆらぎの協動的な分子運動は、水の局所運動を素過程としていると考えられる。

様々な水溶液のBDSで普遍的に観測される α 、JG- β 緩和は、水溶液中における小さな空間尺度の速い水の分子運動(JG- β 緩和)から、水和高分子の大規模なゆっくりとした分子運動(α 緩和)への空間および時間的階層構造の賜物である(図3)。これがさらなる高次で複雑な階層の構造形成の源になり得る事は容易に想像がつく。

4. 相補的手法による新しい解析

広い観測時空間尺度を生かした広帯域観測に対する新たな解析手法として、例えば水の誘電分光による水構造のスローダイナミックスの観測から得られた平均的な特性時間に加えてそのゆらぎを同時に評価し、フラクタル構造の概念を導入した新たな解析が提案されている。詳細は割愛するが^{4), 9)}、高分子水溶液や分散系など、従来は異なるカテゴリに属する水系を統一的に特徴付ける試みである。観測手法を越えて時空間領域の階層を縦断するような特徴づけによる、水構造の統一的解釈が期待される。これらのフラクタル解析は、水5,6分子の相関で考えられる空間尺度以上の時空間領域まで階層的に含む観測データによってはじめて可能になるものである。

レーザーを用いた光散乱法や熱力学的非平衡系での最近の計測では、広がった時空間領域の観測窓を利用したフラクタル構造解析や水素結合に影響を受ける高分子の拡散挙動が報告されている。動的散乱法では数ナノメートル～サブミクロンの粒子の並進拡散などが解析でき、観測時間尺度がおよそミリ秒～数秒の計測になっている。これによって、ゲル網目構造のゆっくりとした協動的な拡散が比較的簡単に調べられるようになってきた。共焦点レーザー顕微鏡による実空間観察では水中のゲル網目構造や凝集体の観察が可能であり、これらを用いたゲル網目構造のフラクタル性の比較により、構造と機能を計測・解析する試みも報告されている¹⁰⁾。現在のところ測定例が限定的ではあるが、これらの手法で得られたフラクタル次元の値はほぼ対応している^{4), 9), 10)}。しかし、それぞれの手法の観測領域の違いや、フラクタル次元による特徴付けの精度そのものに意味があるかなどの詳細な議論はまだなされていない。

また最近、これら一連の相補的広帯域測定の一環として、動的散乱法と相補的な情報が得られる熱拡散型強制レイリー散乱法を用いた水溶性高分子のソレー係数測定が行われ、水系において特異的に観測されるマクロな濃度勾配形成現象が見出された²⁹⁾。ここでソレー係数とは、温度勾配によって誘起される溶質の拡散により形成される濃度勾配の大きさと向きを特徴付けるパラメータである。図4に示すように、ソレー係数の正符号は高分子の低温側への拡散に対応している。負のソレー係数は水素結合性の相互作用を有する系においてのみ観測されており、高分子が高温側へ拡散し濃度勾配が形成されたことを表す。また、水を溶媒としたときは Θ 温度($\sim 31^{\circ}\text{C}$)にて濃度勾配が増大した。溶媒を変えた実験より、高分子の拡散とその結果生じるマクロな構造形成が相互作用の変化に大きく影響されることが分かる。このような特異な輸送現象は生体高分子やナノ粒子でも観察されており^{30), 31)}、水分子の振る舞いを直接観察しているわけではない

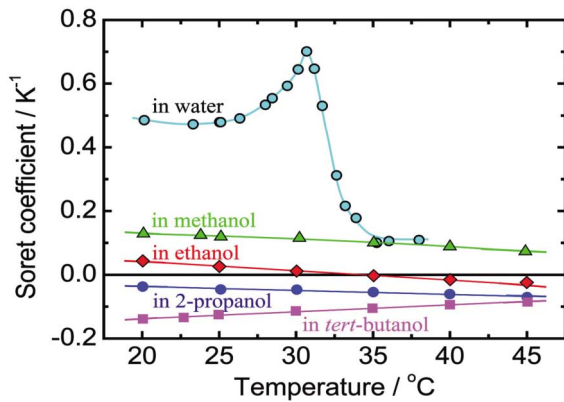


図4 様々な溶媒中のポリイソプロピルアクリルアミドのソレー係数の温度依存性²⁹⁾。水 (●), メタノール (▲), エタノール (◆), 2-プロパノール (●), *tert*-ブタノール (■) ソレー係数の正負の符号は、それぞれ高分子が温度勾配の低温側、高温側へ拡散することを意味する。水中では Θ 温度でピークを示し濃度勾配が増大した。アルコールでは、ソレー係数が炭素数の増加とともに正から負へ変化したり、サンプル温度によって符号が反転することが見出された。

が、温度勾配下での拡散現象を解析することで高分子と水の相互作用を理解する手がかりが得られることを示唆している。今後、誘電分光法などと比較する事で、広い時空領域をまたぐ分子ダイナミクスに与える水素結合性相互作用を理解するための手段となれば、高分子中での水の振る舞いを調べるための重要な手法となることが期待される。

5. おわりに

水複雑系の構造・物性の解析には、広帯域性に着目することではじめて可能になる解釈も多い。広帯域観測の意味と恩恵を考慮すれば、これらの解釈をはじめに可能にしたBDSに限った議論に拘る理由は全くない。単一の観測手法に留まらず、同様に広帯域性が進む他の手法や、通常は観測時間尺度を明記しない物性測定についてもこれを明確にし、相補的に使用していくことで、それぞれの観測時空間尺度を縦断していく

ような解釈を行うべきである。水構造やダイナミクス、さらに観測手法の広帯域性を正しく押さえて解釈することで、新しいユニヴァーサルな解析手法の開発も進むだろう。現在のこの分野での活発な研究状況から、今後10年ほどで水を含む複雑系物質の構造と物性・機能についての広帯域観測は急速に進み、より基礎的で現象論的な理解が得られることで、さらに分子論的な理解や隣接する多様な研究分野への応用に一層の進展が見られると期待される場所である。

文 献

- 1) 八木原晋, 新屋敷直木: 高分子, **49**, 724 (2000)
- 2) 水ハンドブック編集委員会: “水ハンドブック” 丸善 (2003)
- 3) 鈴木 誠, 宮崎 崇: 生物物理, **47**, 295 (2007)
- 4) 八木原晋, 新屋敷直木, 喜多理王: 生物物理, **47**, 302 (2007)
- 5) S. Mashimo, *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **96**, 6358 (1992)
- 6) 永井正也, 田中耕一郎: 応用物理, **75**, 179 (2006)
- 7) N. Shinyashiki, *et al.*: *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2181 (2007)
- 8) F. Wang, *et al.*: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 922 (1997)
- 9) Y. E. Ryabov, *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **116**, 8610 (2002)
- 10) A. Takahashi, *et al.*: *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 832 (2003)
- 11) S. Mashimo: *J. Chem. Phys.*, **67**, 2651 (1977)
- 12) K. Ono, *et al.*: *Polym. J.*, **26**, 1345 (1994)
- 13) B. D. Adolf, *et al.*: *Macromolecules*, **25**, 867 (1992)
- 14) N. Shinyashiki, *et al.*: *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4953 (2006)
- 15) Y. Satokawa, *et al.*: *Macromolecules*, **41**, 2908 (2008)
- 16) H. Vogel: *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921)
- 17) G. S. Fulcher: *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339 (1923)
- 18) G. P. Johari and M. Goldstein: *J. Chem. Phys.*, **53**, 2372 (1970) *ibid.* **55**, 4245 (1971)
- 19) K. L. Ngai, *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **120**, 857 (2004)
- 20) G. Floudas, *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **99**, 695 (1993)
- 21) N. Taniguchi, *et al.*: *Macromolecules*, **37**, 7832 (2004)
- 22) N. Shinyashiki, *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **109**, 9843 (1998)
- 23) N. Shinyashiki, *et al.*: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4481 (1999)
- 24) S. Capaccioli, *et al.*: *J. Phys. Chem. B*, **111**, 8197 (2007)
- 25) N. Shinyashiki, *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 205113 (2007)
- 26) S. Cervený, *et al.*: *Phys. Rev. E*, **77**, 031803 (2008)
- 27) K. Kawai, *et al.*: *Biophys. J.*, **90**, 3732 (2006)
- 28) N. Shinyashiki, *et al.*: to be published
- 29) R. Kita, *et al.*: *Macromolecules*, **40**, 1638 (2007)
- 30) S. Wiegand: *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R357 (2004)
- 31) R. Piazza, *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 153102 (2008)