

Effects of Chain Dynamics on Structure of Water in Hydrogels

京都大学工学研究科高分子化学専攻 玉井良則

1 緒言

我々は、これまでに、種々のヒドロゲルモデル化合物について分子動力学シミュレーションを行ない、高分子が水分子の水素結合構造や運動性に大きな影響を及ぼすことを示してきた [1]。一方、高分子鎖の運動性も、低分子の存在によって大きく影響を受ける。また、親水性高分子と水とからなるヒドロゲル中では、fragile 液体である水を高分子鎖のネットワークが取り巻いている。このような複合的な環境下における系の緩和挙動を明らかにすることは、ガラス転移の機構を解明する上で非常に重要である。本研究では、ポリビニルアルコール (PVA) ヒドロゲルモデルについて、ガラス転移温度を含む広い温度範囲で分子動力学 (MD) シミュレーションを行ない、高分子鎖の運動性が水から受ける影響、および、高分子鎖の運動性が水の構造性に及ぼす影響を明らかにする [2]。

2 シミュレーション

純水および PVA ヒドロゲルについて、分子動力学 (MD) シミュレーションを行なった。二種類の含水率 $c_w = 27.5$ および 50.0 wt % について計算を行なった。PVA は $\text{H}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_x-\text{CH}_3$ でモデル化される。PVA の重合度 x は 161 ($c_w = 27.5$) または 81 ($c_w = 50.0$)、メソ二連鎖の分率は 0.5 である。基本セル中には高分子鎖 1 本と水 150 ($c_w = 27.5$) または 199 ($c_w = 50.0$) 分子が存在する。また、純水については基本セル中に 216 分子が含まれている。ポテンシャルは、TIP4P(水) および AMBER/OPLS(高分子) を用いた。SHAKE を用いて高分子の結合長および水の分子内自由度を固定した。NPT アンサンブル (能勢-Andersen の方法) で、0.1 MPa, 135–400 K の温度 10–11 点で計算を行なった。高温側から順にシミュレーションを行ない、各温度で 6 ns (高温では 0.5 ns) のサンプリングを行なった。また、MD シミュレーションで得られた瞬間構造 (I-構造) から、最急降下法によって、クエンチ構造 (Q-構造) を得た。

3 結果および考察

純水では 213 K 付近で密度の温度依存性に不連続な転移が見られた。これは、Normal water から Water II への相転移によるものである [3]。ヒドロゲル中では、密度は温度が低下するにつれて単調に増加し、ゲル構造による拘束によって転移が抑制されるものと考えられる。ヒドロゲルの比体積の温度依存性は約 260 K 以下で緩やかになり、ガラス転移温度 T_g がこの付近に存在すると考えられる。図 1 に PVA の主鎖の C^*-C 結合ベクトル、および、側鎖の $\text{C}^*-\text{O}-\text{H}$ 面外ベクトルの配向緩和時間 τ の Arrhenius プロットを示す。 τ は各ベクトルに沿った単位ベクトルの配向相関関数を Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 式にフィッティングすること

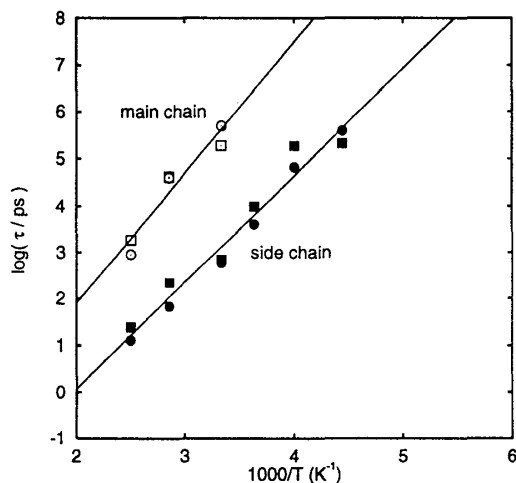


Figure 1: Orientational relaxation time of C^*-C bond vector of main chain (open symbols) and $\text{C}^*-\text{O}-\text{H}$ out-of-plane vector of side chain (filled symbols) in PVA hydrogels of water content $c_w = 27.5$ wt % (square) and 50.0 wt % (circle).

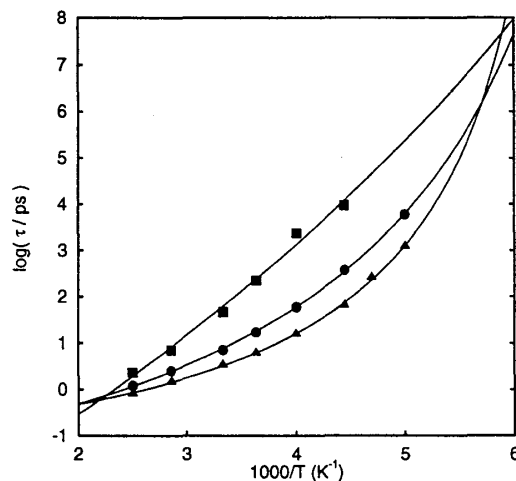


Figure 2: Reorientational relaxation time of water in PVA hydrogels of water content $c_w = 27.5$ wt % (square) and 50.0 wt % (circle) and that in pure water (triangle). The data points are fitted to the VTF equation.

ルに沿った単位ベクトルの配向相関関数を Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 式にフィッティングすること

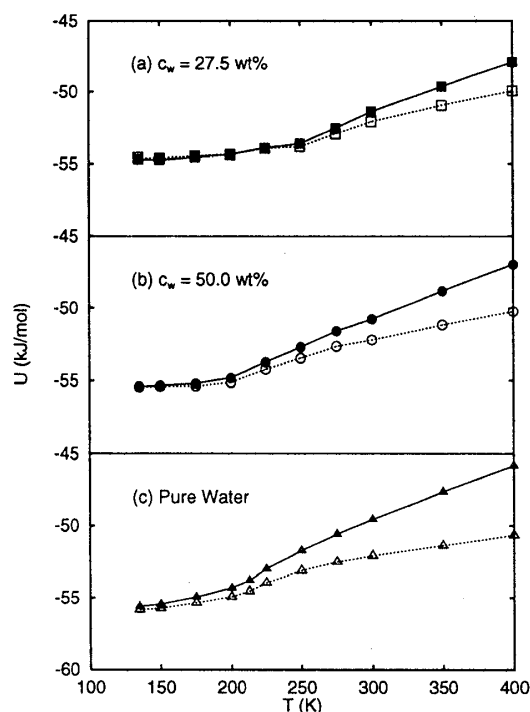


Figure 3: Temperature dependence of potential energy of a water molecule in I-structures (filled symbols) and that in Q-structures (open symbols). Water-water and water-polymer interactions are included.

により得た。

$$C_1(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (1)$$

Arrhenius 則に従うと仮定し、外挿によって T_g における主鎖の緩和時間を見積もると $\sim 10^7$ ps となり、シミュレーションの観測時間 $\sim 10^4$ ps と比べて十分長い。しかし、この温度においても側鎖の緩和時間は $\sim 10^4$ ps である。側鎖の運動は T_g においても凍結されず、約 195 K で凍結される。

水分子の配向緩和時間を図 2 に示す。いずれも、Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式

$$\tau(T) = \tau_0 \exp[B/(T - T_0)] \quad (2)$$

でよく表される。純水中では Arrhenius 型からのずれが大きく、fragile 液体の性質を示すが、ヒドロゲル中では含水率が低下するに従って、strong 液体の性質を示すようになることがわかる。高分子鎖の遅い運動が、高分子-水間の強い水素結合を通して、水分子の性質に大きな影響を与えるものと考えられる。

図 3 にゲル中の水分子のポテンシャルエネルギーの温度依存性を示す。I-構造のエネルギーは調和振動のエネルギー $3RT$ を引いたものである。Q-構造と I-構造のエネルギー差 (非調和項を表す) は含水率が低下するに従って減少する。これは、高分子-水間の (1 対 1 的な) 結合によって、水分子の運動の協同的な側面が覆い隠されるためであると考えられる。純水では 213 K 付近に、液-液相転移にともなう不連続な変化がみられる。ヒドロゲ

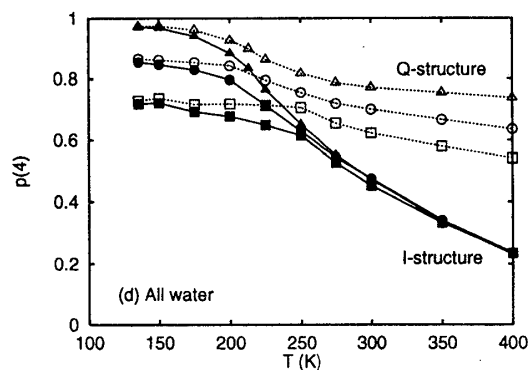


Figure 4: Fractions of water molecules which have four hydrogen bonds in I-structures (filled symbols) and that in Q-structures (open symbols) of PVA hydrogels of water content $c_w = 27.5$ wt % (square) and 50.0 wt % (circle) and that of pure water (triangle).

ル中では、不連続な変化は見られないが、約 250 K ($c_w = 27.5$) および 200 K ($c_w = 50.0$) において折れ曲がりが見られる。この温度は、それぞれ、主鎖および側鎖の運動が凍結される温度に相当している。4 本の水素結合をもつ水分子の分率 $p(4)$ を図 4 に示す。これは、水素結合構造の完全性の目安となる。I-構造では、 T_g 以上の温度において $p(4)$ が含水率に依存せず、純水の結果とほぼ等しい。しかし、Q-構造および低温の I-構造では $p(4)$ に高分子鎖の影響が現れる。ゲル中では、主鎖 ($c_w = 27.5$) または側鎖 ($c_w = 50.0$) の運動が凍結される温度を境として、温度依存性がかなり小さくなっている。

含水率 27.5 wt % の系では 93 % の水分子が第一水和殻に存在する。このため、高分子の影響を直接受け、主鎖の運動が凍結すると、水分子がより低エネルギーの構造をとることができなくなる。これに対して、含水率 50.0 wt % の系では第一水和殻に存在する水分子は 64 % であり、ゲル中の “water ball” の大きさが大きくなる。このため、 T_g 以下でも水分子はより安定な構造へと再配向することができる。側鎖の運動が凍結すると、それに結合した第一水和殻の水分子の運動性が低下し、より安定な規則正しい水素結合ネットワーク構造は形成できなくなると考えられる。このように、水分子の緩和時間と異なる 2 つのモード (高分子の主鎖と側鎖の運動) が存在することが、ヒドロゲル中の水の構造やダイナミクスを特徴づけているものと考えられる。

References

- [1] Y. Tamai, H. Tanaka, and K. Nakanishi, *Macromolecules*, **29**, 6750 (1996); Y. Tamai, H. Tanaka, and K. Nakanishi, *Macromolecules*, **29**, 6761 (1996).
- [2] Y. Tamai and H. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* submitted; Y. Tamai and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* submitted.
- [3] H. Tanaka, *Nature*, **380**, 328 (1996); H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **105**, 5099 (1996).