

高分子と水の不思議な世界

佐藤 満 研究室～物質科学専攻



佐藤 満 准教授

高分子関連の産業は日本の化学産業のほとんどを占めており、日本の社会に欠かせない存在である。現在、多くの高分子材料が開発されていて、高層ビル、水道管や電線などのインフラ設備、医療などあらゆる分野で利用されている。高分子の研究は活発で、今でも数多くの新素材が開発されている。今や高分子なくして私たちの生活は語れないものとなっている。

佐藤研究室では、水と高分子の関係について親水性と疎水性の観点から研究し、特異な機能をもった高分子材料の開発を進めている。



疎水性から親水性に変える

物質の水への溶解には水和という現象が関わっている。溶解とは、溶質が水中に均一に分散する現象のことだ。また、水和とは何らかの相互作用を通じて、水分子が物質の周りを取り囲んでいる状態のことである。取り囲む水分子が密になるほど水和は強くなる。水和による相互作用が溶質同士の分子間力を上回るとき、溶解が起こる。したがって、物質が水に溶解するには、ある程度強い水和が必要である。

溶解という現象は、物質の親水性、疎水性を分類する尺度としても使われている。この尺度で考えると、水に溶解する物質を親水性に、水中に沈殿する物質を疎水性に分類できる。

高分子の世界では、水分子と物質の間において複雑な相互作用がはたらく。そのため、たとえ単一の構成単位の繰り返しからなる合成高分子だとしても、高分子の溶解性とその構成単位の溶解性は全く異なる場合がある。具体例としては、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)が挙げられる。以下では、これをPNIPAと略記する。

PNIPAは、モノマーの状態では、温度による溶解性の変化がゆるやかである。しかし、高分子

の状態では、温度による溶解性の変化が急であり、低温では溶解するものの、ある温度を上回ると沈殿が生じるようになる。

この原因は、PNIPAが親水基と疎水基を両方もっていることにある。低温では、疎水基周りに水和するやや不安定な疎水性水和と、親水基に水素結合で水和する水素結合性水和が共に起こるため、PNIPAは水に溶解する。高温では疎水性水和が不安定となり、疎水基同士が集まって水和している水分子を追い出す。このためPNIPAの沈殿が生じる。

環境によって溶解性が変化するということは、溶解性という尺度における親疎水性が変化するということである。つまり、PNIPAは環境の違いによって親水性と疎水性が変わる物質であるといえる。この例のように、水和が強くなるような環境を作れば、他の疎水性の高分子でも親水性を示すようにできる可能性がある。

実際に先生は、通常の状態では疎水性であるにもかかわらず、特定の状態では親水性を示す高分子を発見した。次にその高分子について詳しく述べていく。



塩析に対して耐性をもつ高分子ゲル

もともと先生は、塩析の仕組みについて研究を行っていた。塩析とは、溶液に塩を加えることで、溶質の溶解性が低下して沈殿が生じる現象である。溶液に塩を加えて、溶質の水和が不安定になると、相対的に溶質分子同士の相互作用が強くなって、沈殿が生じるのである。塩析をするときに加える塩を塩析剤といい、少量で塩析の作用を示すほど強い塩析剤といえる。先生は、高分子における塩析の性質を調べるために、さまざまな高分子の構成単位について水合の様子を調べた。その結果、フェノールのヒドロキシ基が特殊な性質を示すことを発見した。そこで先生は、フェノールを構造として含む物質を用いて高分子を作れば、強い塩析剤を加えても、ほとんど塩析しないような高分子ができるのではないかと考えた。強い塩析剤を加えてもほとんど塩析しない性質を、超耐塩性という。

さらに詳しく調べると、その特殊な性質はフェノールのヒドロキシ基のような酸性を示す基と、芳香族を含む系が、直接つながっていることが原因で生じるということがわかった。

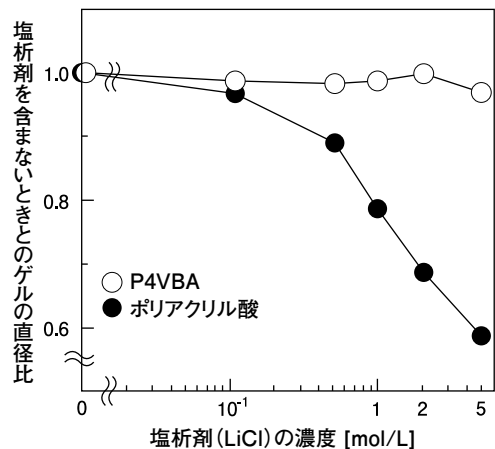
そこで先生は、ポリ(4-ビニルフェノール)とポリ(4-ビニル安息香酸)という二種類の高分子を用いて、水合と塩析の実験を行った。以降では、ポリ(4-ビニルフェノール)をP4VPh、ポリ(4-ビニル安息香酸)をP4VBAと略記する。実験の結果、二種類の高分子はどちらも水に溶けにくく、溶解性については、ともに疎水性を示した。しかし、高分子の側鎖同士を架橋して、ゲルと呼ばれる状態にすることで、多量の水を含むようになるとともに、超耐塩性を示すようになることがわかった。ゲルが水を含んでいる状態は、ゲルでない物質が水に溶解している状態に相当する。ゲル状態における超耐塩性とは、強い塩析剤を加えても水分子を放出しないということである。

先生は、二つの高分子から作成したゲルを調べることで、含まれている水の挙動と超耐塩性を示すようになる理由について詳しく研究した。まず、P4VPhのゲルを用いて、含まれている水の挙動について調べた。水を含む一般的な高分子ゲルでは、架橋する割合が高くなると含む水の量が

少なくなり、高分子と直接相互作用する水の割合が増えるため、水の運動性は低下する。しかし、P4VPhのゲルでは、架橋する割合が低い方がゲル中の水の運動性が低くなることがわかった。この現象には、P4VPhのベンゼン環に結合しているヒドロキシ基の水素原子の水和効果が高いことが大きく関わっている。しかし、ゲル中の水の運動性が低くなる詳しい原理はいまだに解明されていない。先生は現在、この原理を解明しようと研究を続けている。

超耐塩性の研究には、P4VPhと共にP4VBAも用いた。P4VBAが含む水の量を調べるために、円柱型に成型したゲルを作り、塩析剤を含むときと、含まないときとのゲルの直径比を測定した(図1)。直径比が大きいほど、ゲルが多量の水を含んでいることを意味する。通常のゲルでは、水を含んだ状態で塩析剤を加えると、ゲルの水合が解消され水分子を放出するので、直径比が小さくなる。しかし、P4VBAのゲルに塩析剤を入れると超耐塩性を示し、直径比が変化しなかった。

超耐塩性を示す原因は、塩析剤の陽イオンと陰イオンが、それぞれ別の原理でP4VBAに近づくことができることにある。陽イオンと陰イオンが



P4VBAは超耐塩性を示すため、塩析剤の濃度が増加しても、含まれる水の量が変化しない。ポリアクリル酸は超耐塩性を示さないため、塩析剤の濃度が増加すると、含まれる水の量は減少する。

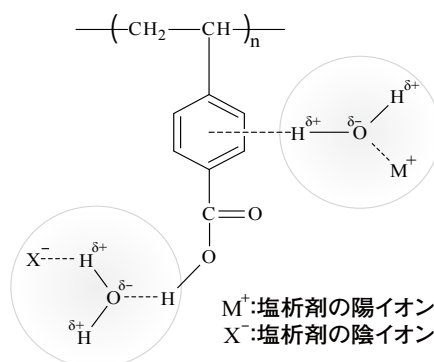
図1 塩析剤の濃度と含む水の量の関係

近づくことができないと、塩析剤を加えたときに、ゲルの近辺とゲルから離れた部分の塩析剤の濃度差が小さくならないので、浸透圧によってゲル中の水分子が放出される。しかし、P4VBAのゲルでは、陽イオンと陰イオンがどちらも近づくことができるので、浸透圧が低くなりゲル中の水分子がゲル外に放出されず、ゲルとの水和が保たれる(図2)。

陽イオンがP4VBAのゲルに近づくことができる仕組みには、ベンゼン環が関わっている。ベンゼン環の表面には、 π 電子という電子が存在している。水分子中の水素原子は電気的に正に偏っているが、陽イオンに水和した水分子は特にその偏りの度合いが高いため、この π 電子と有利に相互作用できる。つまり、ベンゼン環の近くに陽イオンがあることで、水和が安定になるのである。

陰イオンがP4VBAのゲルに近づくことができる仕組みには、ベンゼン環に結合している酸性基中の水素原子が関わっている。この水素原子は、通常のアルコール性ヒドロキシ基より酸性が強い。そのため、この水素原子は、より電気的に正に偏っている。陰イオンに水和した水分子の酸素原子は、より電気的に負に偏っているため、この酸性の水素と有利に相互作用できるのである。つまり、酸性基の近くに陰イオンがあることで、水和が安定になるのである。

以上のようにして、先生はもともと疎水性であった物質を、条件次第では水分子を大量に含むような親水性の物質として利用できるということ



陽イオンと陰イオンが近づくことで、ゲルの近辺とゲルから離れた部分の塩析剤の濃度差が小さくなる。

図2 P4VBAと塩析剤の関係

を発見した。また、その物質は超耐塩性という特殊な性質も示すということも発見した。

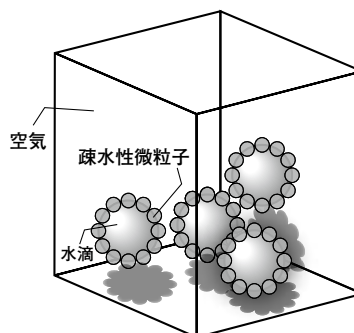
現在、この超耐塩性を示すゲルを実用化する方法はまだ見つからない。このゲルの問題は、一度水分子が抜けると、高分子同士の分子間力が強すぎて水分子が入る余地がなくなってしまい、二度と水分子を含まなくなるところである。ゲルに水分子を含ませるためには、高分子ゲルに塩基を加え陰イオンの状態にし、高分子同士を反発させて分子間力を弱くしなければならず、さらに、水分子を含んだ後に酸で元に戻すという過程を経なければならない。この過程の煩わしさが実用化において障害となっている。先生は、この問題点の解決を含めて、超耐塩性のゲルの新たな性質を発見しようと研究を続けている。

液体を粉末化する

先生は、ドライ物質についての研究も行っている。ドライ物質とは、ドライウォーター(DW)、ドライゲル(DG)、ドライイオン液体(D-IL)の総称である。ドライ物質は、基礎研究も応用研究もほとんどされていない未開拓の分野であった。

DWは直径数十 μm から数百 μm の大きさの水滴の表面を、1nmから数百nmの大きさの疎水性微粒子で覆ったもの(図3)で、水と疎水性微粒子を攪拌機で混ぜて作る。DWは粉末のような外観であり、さらさらと流れる性質がある。

DWは本来液体である水を粉末状にしているため、液体のときよりも水の総表面積がとても大き



水滴を疎水性微粒子が覆うことで粉末状になる。

図3 DWのモデル

くなっている。総表面積が大きいと、気体との境界面が広くなるので、気体をすぐに溶かすことができる。この性質を利用しメタンガスをDWに高压で溶かして、メタンの貯蔵材料にしようと研究している研究者もいる。しかし、総表面積が大きいと水が蒸発しやすいことと、水滴を疎水性微粒子が覆っているため強度が低くなっていることが欠点として残っている。

先生はDWの改良を目的として、DWの材料である水を他の液体に代えて、ドライ物質を調製しようと試みた。その結果、世界で初めてD-ILの調製に成功した。D-ILとは、DWにおける水の代わりに、イオン液体を用いたものである。イオン液体とは、常温で液体の塩のことである。イオン液体の多くは、有機物のイオンを含むので強い疎水性を示す。

一般に、二つの物質の境界面には、その二つの物質の中間の親疎水性をもつ物質が存在するほうが、安定であるということが知られている。そのため、ドライ物質を作るのに用いる微粒子の親疎水性は、液体と空気の間程度にする必要がある。空気は疎水性がとても強いので、DWでは、水と空気の間程度の親疎水性をもつ物質として疎水性微粒子が用いられている。しかし、イオン液体と空気では、二つが共に強い疎水性を示すので、その二つの間の親疎水性の強さをもつ疎水性微粒子を作り出すことができない。そのため、水の代わりにイオン液体を用いてドライ物質を作るのは非常に難しいと考えられていた。

先生は、この問題を解決するために水と混ざるようなイオン液体を用意した。イオン液体は基本的に疎水性であるが、構成するイオンによっては、水と混ざるものもある。水と混ざるイオン液体は、親水性が比較的高いと考えられ、ドライ物質となることが期待された。そこで、今までに4種類の水と混ざるイオン液体について調べた。その結果、[ch][dhp]と[bmim][I]という二種類のみから、D-ILが調製できた。二つのイオン液体はそれぞれ特有の性質をもち、それがD-IL生成につながっていると考えられる。

[ch][dhp]はイオン液体の中では珍しく、強い親水性を示す液体である。そのため、水を用いてDWを生成するときとほとんど変わらない状況であったので、D-ILが生成したと考えられている。

[bmim][I]のD-ILでは、ヨウ化物イオンが特別な働きをしている可能性があると考えられている。ヨウ化物イオンは大きな陰イオンであるため電荷密度が低く、塩化物イオンなどに比べると疎水性が強い。そのため、ヨウ化物イオンの水溶液では、ヨウ化物イオンが空気との境界面に露出している。イオン液体中でもそのようなことが起こると推測されるが、まだ真偽が確かめられていないため、先生は研究を続けている。

また、調製したD-ILの性質を調べていくうちに、不可解な事実が発見された。[bmim][I]のイオン液体に水を加えていくと、D-ILが生成しなくなったのである。理論的には、水を多くして溶液の親水性を強くすれば、D-ILがより生成しやすくなると考えられるが、それとは逆の結果になった。この結果について、先生はD-ILの生成には、イオン液体における親疎水性とは別の性質が影響を与えているのではないかと考えて、研究を進めている。

先生は、D-ILの応用例として、二酸化炭素を分離する材料にD-ILを利用することを考えている。二酸化炭素は、イオン液体に対する溶解性が特に高いので、D-ILにすることでイオン液体の総表面積が大きくなれば、その特性を効果的に利用できるのではないかと期待されている。具体的には、二酸化炭素を含むメタンガスを、D-ILに通すことで二酸化炭素をD-ILに溶かしこみ、メタンガスの純度を高めることができると考えている。先生は現在、この二種類以外のイオン液体によるD-ILの調製を試み、どのような条件がD-ILの生成に関与しているのかを研究している。

D-ILの生成に関与する条件が明らかになれば、効率よくD-ILを調製できるようになり、D-ILの実用化につながっていく。D-ILが先生の研究によって、化学産業の常識を変える新素材となる日も近いのである。

水と高分子の関係について興味深いお話を多数していただき、ありがとうございました。お忙し

い中、取材に協力していただいた佐藤先生に心より御礼申し上げます。(山崎 清行)