

TSUBAME 共同利用 令和元年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 ハイドロゲル保水性発現機構の解明  
英文: Molecular analysis of mechanism of water retention in hydrogel

利用課題責任者 松林伸幸  
Nobuyuki Matubayasi

所属 大阪大学 基礎工学研究科

Affiliation Division of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University  
URL

邦文抄録(300 字程度)

三次元網目構造の内部に水を蓄えたハイドロゲルは、加圧に対して水を離さない優れた保水性を示すことから高吸水性製品に幅広く応用されている。このような保水性を示す分子論的機構には未解明な部分が多い。そこで、本研究課題では分子動力学シミュレーションを用いた保水性発現機構の解明を目指す。自由エネルギー計算などの熱力学的安定性や水素結合ネットワーク構造などの静的性質の解析を行う。

英文抄録(100 words 程度)

In order to investigate the molecular mechanism by which hydrogels retain water, this research project aims to elucidate the mechanism of water retention using all-atom molecular dynamics simulation. We analyze thermodynamic stability such as free energy calculation and static properties such as hydrogen bond network structure.

#### 背景と目的

ハイドロゲルは、構成する高分子の三次元網目構造によって多量の水を保持することができる材料であり、その特性である吸水性を活かして、オムツなどに利用されている。ゲル中の網目構造は、水素結合などの非共有結合に起因する物理架橋、または共有結合による化学架橋によって秩序化されている。物理・化学架橋双方でゲル構造を形成することが知られている poly vinyl alcohol (PVA)ハイドロゲルは、高含水率・高強度という性質に加え生体適合性の高さから人工血管などとして生物医学分野で広く使用されている。

ハイドロゲルの構造や物性は、含水率や PVA 中の親水基の水素結合のような分子レベルの相互作用に大きく依存する。近年では、網目高分子と相互作用している含有水の運動性を測定する実験も可能になっているが、分子レベルの構造を詳細に観察することは難しい。先行研究では、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて PVA ハイドロゲル内の水分子の運動性や PVA ゲルの弾性率などからゲルの性質に迫る解析が行われてきた。しかし、分子間構造や含有水に関わるエネルギー的な議論はされていない。そこで本プロジェクトでは、分子レベルの相互作用を露わに取り入れた MD

シミュレーションとエネルギー表示理論を組み合わせることで、PVA ハイドロゲル中の水分子のエネルギー解析を行う。また、構造情報の解析からハイドロゲル中の分子レベル情報を明らかにした。

#### 概要

重合度 200 の PVA を 50 本と PVA のモル分率が 20 wt%となるように水分子をランダムに配置することで初期構造を作成し、NPT アンサンブルで 300 K と 200 K への降温と昇温を繰り返すことでゲルをモデリングした。これは、実験における凍結融解法に準じた手法である。次いで、ゲルを取り出し、生じた空隙に水分子を挿入し、NPT アンサンブルで計算を行った。PVA の力場には GAFFを採用し、MD 計算は Gromacs 2016.5 を用いた。水分子の動径分布関数(RDF)、そして PVA と水の混合溶媒にさらに水分子を加えたときの自由エネルギー変化をエネルギー表示法による溶媒和自由エネルギー計算から求めた。

#### 結果および考察

Fig.1.(a)に PVA ハイドロゲルの膨潤度を、(b)に真空から PVA ハイドロゲル中への水分子の移行自由エネルギー(溶媒和自由エネルギー)を示す。膨潤し始める

領域で、PVA の寄与が減少し、水の寄与が増大する。系全体の溶媒和自由エネルギーは純水中の値に近く、変化は小さい。つまり膨潤領域では純水中並みの安定度で水が溶解する。

次に、水の周りの配位数を Fig.2 に示す。ここで配位数とは、動径分布関数を第 1 ピーク範囲で積分することで得られる。ある水分子から見た水分子の個数(●)、PVA のヒドロキシ基の個数(▲)を示す。含水量の増加によってヒドロキシ基の配位数は減少するのに対し、同時に水の配位数は増加する。つまり、含水量が増加するほど水分子同士が凝集することが分かった。

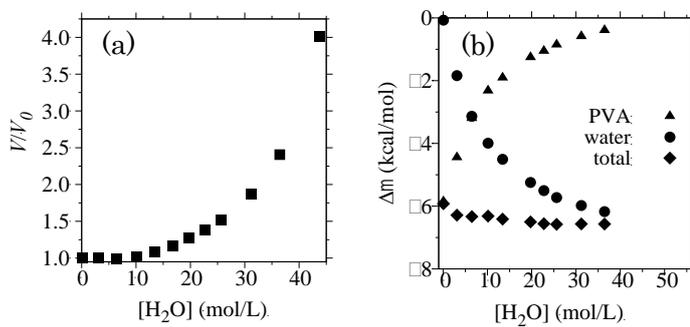


Fig. 1. (a) Degree of swelling in PVA hydrogel. (b) The solvation free energy  $\Delta\mu$  of water molecule.

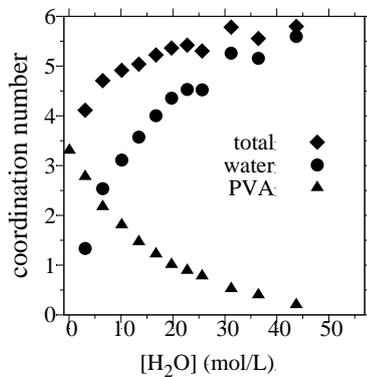


Fig. 2. Coordination number of water and PVA around

#### まとめ、今後の課題

全原子分子動力学シミュレーションとエネルギー表示理論を組み合わせることで PVA ハイドロゲル中の原子レベル情報を取り入れたエネルギー情報と構造情報の解析を行った。膨潤領域では純水中並みの安定度で水が溶解すること、含水量の増加に伴い水分子同士の凝集が見られることがわかった。今後の課題として、緩和弾性率や水分子の拡散係数といったゲルのダイナミクスと関連した量の解析を行う予定である。