「ゲル」特集

ゲルと機能

新田 孝之・長田 義仁

1. はじめに

高分子ゲルは一般に液体と個体との中間の物質であると考えられることが多い。高分子ゲルはその3次元網目構造のために溶媒中に拡散することができず一定の大きさを持ち、形状を保持している。形ある液体・柔らかい固体である。ゲルのもつ機能は、溶媒吸収・保持機能、媒体分離機能、衝撃吸収機能などがよく知られており、その性質は単なる高分子溶液とも、また溶媒を含まない網目構造をもつ高分子固体とも著しく異なっている。本稿ではこれらのゲルの機能のうち特に、網目分子と溶媒との相互作用を基本として発現する系について述べる。

材料としてのゲルの特徴は外部環境の認識・適応性、そしてそれに対する反応・応答性をもつということである。このゲルの機能は、その基本的部分において他の素材とは全く性質を異にした特徴を有する。それは次の二点に集約される。

我々はゲルを“開放系 (open system) の材料”ととらえている。多くの人工材料が外部環境の変化に対して独立的にふるまう性質を求め続けてきているのに対して、ゲルは外部環境に対して開放的であり、外部との物質およびエネルギーの交換を行なうことによって常に自己の存在状態を変化させ続けている。この際、物質およびエネルギーの出入りがあるが、これこそ外部環境や刺激にゲルが応答し得る基本である。

ゲルのもう一つの特徴は応答の非平衡性と非線形性である。ゲルそのものが開放系であることと、非常に大きな緩和時間を持つ変形特性を有することからゲルの応答はしばしば非平衡・非線形的なふるまいをする。この二

点は生体系がもつ特性でもある。これまで非平衡・非線形・開放系物質を材料化学の立場から系統的に研究を行なったことはなく、ゲルこそまさに時代の要請に答える未開拓の領域であるということができよう。

ゲルの応答には様々なものがあるが、ごく普通には、まず体積変化として観察される。そこで外部刺激をゲルに印加することによって膨潤・収縮をおこさせ、機能を発現させようという試み (ケモメカニカルシステム) がなされている。それはドラッグデリバリーシステム (DDS) やケミカルバルブ、あるいは人工筋肉など将来的に応用の可能性を数多く有している。

平佐らはポリビニルメチルエーテル (PVME) を用いて繊維状のゲルを合成し、感熱性の人工筋肉モデルを作製した¹⁾。PVME ゲルは温度変化により相転移をおこす。20℃から40℃に温度を上昇させることによって PVME

図1 PVME ゲル繊維の熱収縮¹⁾

新田孝之氏

長田義仁氏

Chemomechanical Reactions of Functional Polymer Gels

筆者紹介 TAKAYUKI NITTA and YOSHIHITO OSADA

Department of Polymer Science, Faculty of Science, Hokkaido University

北海道大学理学部高分子学科, 長田氏は教授, Ph.D

新田氏は機能性高分子ゲルの合成とその電気応答の研究を専門とされる。趣味は水泳, スキューバダイビング。

長田氏は高分子ゲルにおける電気応答の研究と人工筋肉の開発, プラズマ重合およびプラズマ開始重合を専門とされる。著書に「ゲルソフトマテリアルの基礎と応用」(産業図書), 「Membrane Science and Technology」(Marcel Dekker, Inc. New York) などがある。趣味はスポーツ全般。

本稿では、ゲルの物理化学、特に電気化学的特性について概説いただいた。

ゲルは収縮し、繊維一本当り0.31gの熱収縮応力が発生する。(図1) これは単位面積当りの値に換算すると、生体筋の1/3から1/10となる。また、このPVMEゲルが20℃以下では膨潤、40℃以上では収縮する機能を利用して溶液の温度を認識し、自動的に液の流路を切り替えるバルブも製作されている。

ゲルの刺激-応答システムに関してはこの他・電気・光・化学物質など様々な例が研究対象となっている。本稿では特に電気刺激-応答システムに関する研究を中心に、ゲルの機能発現について概説したい。

2. ゲルの電気応答

ゲルの電気応答は、その速度が速いこと、刺激の制御が簡単であり迅速なコントロールが可能であることなどから、最近その研究開発が急速に進んでいる。また、生体内での情報伝達が神経系での電気刺激伝達によること、その電気刺激は筋肉では直接的に力学的エネルギーに変換されること、逆に感覚器では触覚・痛覚・温度の感覚など外部刺激がすべて電気エネルギーに変換されて伝達されることなどを考えると、ゲルにおける電気-化学-力学エネルギーの変換は、生体模倣モデルとしても興味深い。

2.1 電気収縮

高分子電解質ゲルは、天然ゲル、合成ゲルを問わずすべて電気刺激に応答する。具体的には膨潤・収縮・屈曲などの体積変化を電気刺激によって引き起こすことができる。例えばポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (PAMPS) ゲルを一对の電極ではさみ、

図2 PAMPSゲルの電場による収縮²⁾

10V 程度以上の直流電圧を印加すると、ゲルは水をはきだしながら収縮²⁾する(図2)。

一般にゲルの電気による変形は次の様に説明されている³⁾。

ゲル中ではその高分子鎖は解離基とその対イオンとに電離している。ゲルを一对の電極をはさんで直流電圧を印加すると、イオンは各々電極方向へ移動する。この際系によってはイオン変換反応をおこす。対イオンは多量の水を伴って移動するため、電極反応によって外部に水が放出され、ゲルは収縮する。収縮の速度はゲルの性質、形状、電圧の大きさなどにより変化する。また電極をゲルに接触させない系においても、溶液中のイオンの流入・流出により高分子イオンの解離状態が変化し、体積変化を起こす。これらの変形挙動においては、電圧印加によってゲル内部に生じたミクロな化学的状態変化が直接力学的変化を引き起こしている。電極反応に伴うpH変化そのものによって体積変化が起こるという考えがあるが、筆者らは、それがゲル全体の形態変化を引き起こすとは考えていない。

また、ポリ-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (PDMAAPAA) ゲルをN,N'-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で重合させ、テトラシアノキノジメタン

図3 ハイドロゲルとオルガノゲルの電気収縮⁴⁾

(TCNQ) をドーブさせると導電性オルガノゲルを合成することができる⁴⁾。このゲルは定電圧印加によって収縮するが、電極表面での気体の発生がないのでエネルギー

図4 ゲルーパー⁵⁾

ーのロスがなく、ハイドロゲルに比べて収縮速度は数倍速い(図3)。

これらの電気応答機能を利用して様々なアクチュエーターが作製され、研究されている。例えばPAMPSゲルを界面活性剤溶液中で電圧印加することにより、水中でしゃくとり虫の様な動きをする“ゲルーパー”が作製されている⁵⁾(図4)。これは分子機械(molecular machine)の一例とみなすことができよう。

高分子ゲルの電気変形の特徴は、しなやかに動くということにあるが、これに加えて他の材料にはないゲル特有の非線形現象も発現する。例えばポリメタクリル酸(PMAA)ゲルに様々な荷重をかけて電圧を印加すると、荷重が増加するにつれて収縮速度も増加する⁶⁾。またアクリルアミドとAAの弱電解質の共重合体ゲルではゲルを変形させることによって起電力が生じることが見出されている⁷⁾。いずれも応力によって電解質の解離が促進されることによって発現する現象であると考えられている。

2.2 トランスデューサーとしてのゲル

ゲルにおいては変形以外にも様々な電気応答が知られている。

例えば異種のゲルを接合させると、整流性が発現する⁸⁾。アニオン性のPAMPSゲルとカチオン性のPDMA-PAAゲルを用いて、その界面を通じて電圧を印加するとカチオンゲル→アニオンゲルには電流が流れるのに、アニオンゲル→カチオンゲルにはほとんど電流が流れない(図5)。交流に対するこの整流性は40回以上スキャンを繰り返しても整流比25程度の整流性が安定に発現する。

またDMFを溶媒体としてTCNQをドーブした

図5 PAMPS-PDMAPAA ゲルの整流性⁸⁾

図6 PDMAPAA ゲルにおける電流の振動⁹⁾

PDMAPAA ゲルは、定電圧印加において電流の振動が発現する⁹⁾ (図6)。振動の強度、周波数ともに橋かけ度やイオン化度、温度の上昇とともに増大する。対応するポリマー溶液ではこのような現象は全く見られず、ゲルにのみ発現する固有の現象である。さらに PDMAPAA ゲルに DMF 溶液中でテトラシアノベンゼン (TCNB) をドーブさせると、 $10^{-2} \sim 10^{-1} \%$ 程度の光電池を得ることができる¹⁰⁾。変換効率は溶液と比較して $10^3 \sim 10^6$ もの差があり (図7)、そのメカニズムが議論されている。ゲル中においても溶液中においても励起子の寿命は変わらない。しかも蛍光強度は橋かけとともに増えるので、ゲルに観察される大きな光電変換効率はキャリアの移動速度が重要であると考えられている。

3. おわりに

この様にゲルの電気応答は、その応答の種類として収縮変形に取り出すものと、整流性・振動電流など種々の電気的変調を取り出すものとに分れる。

収縮変形による応答ではすでに数多くの研究報告がなされている。ハイドロゲルでは直流電圧を印加すると、電極表面での気体の発生を伴うのでエネルギーのロスがあり、またゲルとの接触の問題も付随する。橋かけ率を増加して強度を増すと収縮速度が遅くなるというジレンマにも直面する。また繰り返し性や信頼性の面でも課題が多い。現在研究されているゲルはほとんどが非晶性で

図7 PDMAPAA ゲルの光電流¹⁰⁾

あり、生体系高分子が持つような構造規則性を有するゲルの例は多くない。構造規則性ゲルの合成法を確立することによって、刺激応答性にも新たな機能を付加することもできよう。しかし先にも述べた様に、電気刺激は迅速にゲルに印加でき、かつその動きも金属によって作られた機械システムと異なることから興味も大きく、今後の研究成果が待たれるところである。

整流性・起電力発生などゲルを電気的素材として機能化させる研究は最近始まったばかりである。ゲルに対する電気応答の研究そのものも過去にあまり例がなく、未開拓の領域である。生体における情報・エネルギー伝達システムがイオンの移動によって円滑に行なわれていることを考えるとゲルの電気応答に関する研究は今後ますます展開されなければならない。

参考文献

- 1) 平佐興彦ら, 高分子論文集, **46**, 661 (1989)
- 2) Y. Osada, *Adv. Polym. Sci.*, **82**, 37 (1987)
- 3) 長田義仁, 安永秀計ら, 高分子年次大会予稿集, **37**, 291 (1988)
- 4) J. P. Gong, I. Kawakami and Y. Osada, *Macromolecules*, **24**, 5246 (1991), **24**, 6582 (1991)
- 5) Y. Osada, H. Okuzaki, and H. Hori, *Nature*, **355**, 242 (1992)
- 6) Y. Osada, R. Kishi, and M. Hasebe, *J. Polym. Sci., Pt. C, Polym. Lett.*, **25**, 481 (1987)
- 7) 澤畑清, 長田義仁, 第4回高分子ゲル研究討論会要旨集, 126 (1991)
- 8) 宮野真理, 長田義仁, 高分子学会予稿集, **39**, 620 (1990)
- 9) M. Miyano, and Y. Osada, *Macromolecules*, **24**, 4755 (1991)
- 10) S. Ohnishi and Y. Osada, *Macromolecules*, **24**, 6588 (1991)

(平成5年1月5日受理)