——一般論文——

周期的電圧変化による架橋ポリ(アリルトリメチル アンモニウムクロリド)ゲル膜の膜厚変化

(2001年9月3日受理)

岩元和敏*・井上真吾・荻野美春・城田章弘・田島秀一

微小電極を使い、架橋ポリ(アリルトリメチルアンモニウムクロリド)(PATMAC)のゲル膜に周期的電圧変化を加えることで、数時間にわたって膜厚の周期的変化が安定に持続することが確かめられた。膜厚変化の振幅は電極間電圧に比例し、また膜を膨潤平衡するのに用いた NaCl 水溶液の濃度に依存し、 $0.03\text{--}0.05\text{ mol/dm}^3$ NaCl 水溶液中で膨潤平衡に達した膜で最も大きくなった。さらに、5 本および 10 本の微小電極を並べて、順次電圧を切り替えることにより、膜表面に一方向に伝搬する波が生じることが確かめられた。

1 緒 言

カルボキシル基や第四級アンモニウム基などの電離基を持つ架橋高分子は水溶液中でイオンに解離し、水を吸収して膨潤する。大量の水を吸収した高分子は高分子ゲルと呼ばれている。これら高分子ゲルの膨潤収縮は、Tanaka ら¹⁾により理論的に解析されてきた。さらに、高分子ゲルの体積変化を利用した人工筋肉²⁾³⁾や、酵素との組み合わせによる反応制御^{4)~7)}などへの応用研究が活発に行われてきた。とくに、濃度差や温度差による高分子ゲルの体積変化を利用して力学的仕事を取り出す試みは、Sussman らによって最初に報告⁸⁾され、それ以降、数多く報告されてきた⁹⁾。これらは高分子鎖と溶媒との間の化学的相互作用のエネルギー変化を直接力学的エネルギーに変換する系として興味深い。

高分子ゲルの体積変化は浸透圧差で溶媒が吸収放出されることによって起こるから、体積の変化速度はゲルの形状に依存する¹⁰⁾。例えば小さな粒子^{10)~12)}や細い繊維⁸⁾¹³⁾など、体積に対する表面積の割合が大きな形状の物体の体積変化は速くなる。事実、平佐らはポリ(メチルビニルエーテル)(PMVE)の多孔質ゲル繊維に荷重をかけ、PMVE の転移温度(38 °C)以上に昇温すると、96 kPa の収縮応力を発生して 1 s 以内に収縮することを報告している¹³⁾。

著者らは、1 mm 程度の微小電極上に架橋ポリメタクリル酸ゲル膜¹⁴⁾および架橋ポリ(1-メチル-4-ビニルピリジニウムクロリド)(以下 PMVPC と略記)のゲル膜¹⁵⁾を乗せ、電極間に正負の向きが周期的に逆転する 1 V の電圧を印加することにより、膜厚の周期的変化を起こすことができることを報告してきた。膜厚の周期的変化は数時間安定に持続するが、徐々に膜厚が減少した。これは高分子ゲル膜を収縮させる力に比べて復元力が弱いためである。復元力は高分子鎖のミクロブラウン運動によるゴム弾性と

考えられる。高分子鎖と溶媒との摩擦が小さいほどミクロブラウン運動は活発となるはずであるから、小さな側鎖を持つ高分子鎖の方が復元力は大きくなると考えられる。そこで前報¹⁵⁾で用いた架橋 PMVPC ゲル膜より小さな側鎖を持つ架橋ポリ(アリルトリメチルアンモニウムクロリド)(以下 PATMAC と略記)のゲル膜について検討を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 架橋 PATMAC ゲル膜の作製

平均分子量 65000 のポリアリルアミン(Aldrich) 0.17 g(3.0×10^{-3} mol モノマー単位)を 2.0×10^{-3} dm³ のメタノールに溶解し、架橋剤として 0.037 g(1.5×10^{-4} mol), 0.073 g(3.0×10^{-4} mol), 0.11 g(4.5×10^{-4} mol)の 1,6-ジブロモヘキサン(関東化学)を加えた。これらの溶液を厚さ 100 μm のスぺーサーを挟んだ 2 枚のガラス板の間に流し込み、35 °C で 1 週間反応させて、架橋度の異なる 3 種類の架橋ポリアリルアミン膜を得た。膜面積は 50 mm×50 mm である。なお、膜がはがしやすいように、テフロンフィルム(キング製作所)を張ったガラス板を用いた。得られた架橋ポリアリルアミン膜を約 0.05 dm³ のメタノールに入れ、0.4 g(2.8×10^{-3} mol)の CH₃I(関東化学)を加え、アルミホイルで光をしゃ断し、35 °C で 2 日放置後ピリジン 0.08 g(1×10^{-3} mol)を加え、さらに 2 日後 0.16 g(2×10^{-3} mol)を追加することで部分的に第三級アミン膜とした。メタノールを交換後、再び 0.4 g の CH₃I を加えて 2 日間 35 °C で静置後に 0.24 g(3×10^{-3} mol)のピリジンを加えて部分的に第四級アンモニウム塩となった膜を得た。ピリジンを加えたのは、残留する第一、第二、第三級アミンの HBr 塩から HBr を除くためである。これらの膜を 0.5 mol dm^{-3} NaCl 水溶液に 1 週間浸し、ヨウ化物イオンを塩化物イオンと交換して測定用膜を得た。第四級化反応が完全に進行していると架橋 PATMAC ゲル膜が得られているはずであるが、一般に高分子の反応は完全に進むことはない。一部、第一、

Table 1 Molar ratios of 1,6-dibromohexane to the amino group in polyallylamine in the solutions used for the preparation of crosslinked polyallylamine membranes

	[1,6-dibromohexane]/[amino group]
Membrane A	0.05
Membrane B	0.1
Membrane C	0.15

第二, 第三級アミンが残留しているはずである. 本来, 架橋度および第四級化率は測定で決定すべきであるが, 作製された膜は薄く, 量的に少ないため, 第四級化率および架橋度の定量的測定は行わなかった. 合成時に架橋剤として用いた 1,6-ジブロモヘキサンとポリアリルアミン中のアミノ基のモル比を Table 1 に示した. 以降, これらの膜を合成時の架橋剤量の少ない順に Membrane A, Membrane B, Membrane C と呼んで区別する. 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mol dm⁻³ の NaCl 水溶液中で膨潤平衡に達した膜について, 膜厚および微小電極による膨潤収縮挙動を測定した.

2.2 電極の作製

2 本, 5 本, 10 本の銀電極を並べた測定用電極を作製した. 前報¹⁵⁾と同様に, 厚さ 0.3 mm の銀板を幅 2 mm の短冊状に切り, 2 枚の銀板間に厚さ 0.2 mm のガラス板を挟み, エポキシ樹脂 (EPO-THIN, Buehler) で固定することで 2 本の銀電極 (0.3 mm × 2 mm) が 0.2 mm 間隔で平行に並んだ測定用電極を作製した. 同様に, 厚さ 0.1 mm の銀板とガラス板を交互に重ねてエポキシ樹脂で固定することにより, 5 本および 10 本の銀電極を平行に並べた測定用電極を作製した. 銀板の厚さを 0.1 mm としたのは, 電極部分を小さくするためである. 電極部分の大きさは, 5 本電極で 2 mm × 1.3 mm, 10 本電極で 2 mm × 2.8 mm であった. 測定の直前に, 銀電極を陽極として 1 mol dm⁻³ KCl 水溶液中で電気分解することで Ag/AgCl 電極とした. 以降, それぞれの測定用電極を 2 本電極, 5 本電極, 10 本電極と呼ぶこととし, それらを構成する銀電極を表すときは微小電極または銀微小電極と呼ぶこととする.

2.3 測定

2.1 で作製した高分子ゲル膜を約 5 mm × 5 mm の大きさに切り取り, 2.2 で作製した電極表面を完全に覆うように乗せ, さらに水の蒸発を防ぐためにポリ(塩化ビニリデン)フィルム(サランラップ, 旭化成)で覆って測定に用いた. 測定用電極を防振台上の XYZ 軸ステージ(B72-60C, 駿河精機)に固定し, 同様に防振台上に設置した支柱に固定されたレーザーフォーカス変位計により, 電極に被せた高分子ゲル膜表面の高さ方向の変化を測定した. 高さ方向の変化は, 測定開始時の膜表面の高さを基準に, その点からの変位 $Z(\mu\text{m})$ として測定した. 2 本電極を用いた測定では, 電極間に 1 V の電圧を加え, 1 s 間隔で正負の向きを切り替えながら, 一方の Ag/AgCl 微小電極上の高分子ゲル膜表面の高さ方向の変化を測定した.

5 本電極, 10 本電極の測定は前報¹⁵⁾の方法に従った. すなわち, 各微小電極上の高分子ゲル膜表面の高さの変化を測定し, それらを計算機処理することで, 膜表面に生じる伝搬波を求めた. 5 本電極の測定における電圧変化の方法は前報¹⁵⁾と同じであり,

Fig. 1 A periodic change of the thickness of Membrane B equilibrated in a 0.05 mol dm⁻³ NaCl solution. Z represents the vertical deviation of a membrane surface measured from the starting point ($Z=0$). The potential difference of two electrodes is 1 V, and the polarities of two electrodes were reversed every one second interval.

一端の微小電極から順に 5 s 周期で電圧を切り替えた. 10 本電極は直列に並べた 2 組の 5 本電極から構成されており, 前方の 5 本電極と後方の 5 本電極の電圧切り替え順序は同じである.

3 結果

2 本電極を用いた測定例を Fig. 1 に示した. 膜は 0.05 mol dm⁻³ NaCl 水溶液中であらかじめ膨潤平衡とした Membrane B である. 縦軸の 0 点は測定開始時における膜表面の高さである. 電圧変化は図中に周期 2 s の矩形波として示されており, 電圧変化に同期して膜の表面は高さ方向に周期的に変化した. 水の電気分解の電圧は約 1.23 V であり¹⁶⁾, 1 V の電圧では気体の発生は起こらないことから, 測定された膜表面の変化は高分子ゲル膜の膨潤収縮による膜厚変化を表している. 電極電位が正のとき電極付近の高分子ゲル膜は膨潤し, 負のとき収縮することが確かめられた. この挙動は, 前報¹⁵⁾で用いた架橋 PMVPC ゲル膜の場合と同じであり, 正の固定電荷を持つ膜に共通する現象と考えることができる.

膜厚の周期的変化の振幅はほぼ一定であり, 数時間にわたって安定に持続した. Fig. 1 は測定開始後, 300 s, 900 s, 1800 s, 3600 s, 7200 s 経過したときの測定データを図示している. 横軸の時間は任意単位であり, 数値で経過時間を表した. 膜厚変化の振幅は測定開始後 7200 s 経過してもほとんど変化しない. 膜厚の周期的変化の再現性は高く, 測定を繰り返しても, 振幅はほぼ $\pm 1 \mu\text{m}$ の誤差内で再現された. 一方, 膜表面の高さ Z の時間依存性は単純ではなかった. Fig. 1 の測定では, 測定開始時から 300 s 経過する間に Z は低下し, その後上昇し, 1800 s 以降再び低下した. しかしながら, 同条件下で行った別の測定では, 膜表面は単調に低下するなど, 膜表面の高さ Z の経時変化では再現性が認められなかった.

電極間電圧 E と膜厚変化の振幅 A との関係を図 2 に示した. 膜は Fig. 1 の膜である. 電圧 E を 1 V から 0.2 V ずつ下げ, それぞれの電圧に変更して 30 s 以内に振幅を測定した. ほぼ原点を通る直線が得られ, 振幅 A は電圧 E に比例することが

Fig. 2 A linear relationship between amplitude A and potential difference E .

The membrane used for the measurement was the same with that of Fig. 1. E was decreased from 1 V to 0.2 V by 0.2 V (Δ), and then was increased up to 1 V by 0.2 V ($\circ$).

確かめられた. 続いて 0.2 V から 1 V まで戻したところ, 振幅 A は電圧 E を下げていったときの値とほぼ一致した. この結果は, 架橋 PMVPC ゲル膜の場合と同じであり, 今回測定に用いた膜の膜厚変化の機構は, 前報¹⁵⁾の場合と同じと結論できよう.

Fig. 3 に, 膜厚の相対的变化 A/L と架橋度および NaCl 濃度の関係をまとめた. L は 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mol dm^{-3} の NaCl 水溶液中で膨潤平衡に達したときの膜厚であり, 図中に値 (μm 単位) を記した. いずれの架橋度の膜においても, NaCl 濃度が 0.03–0.05 mol dm^{-3} 付近で最も振幅が大きく, 濃度が高くなるにつれて振幅は減少した. 架橋度が最も低い Membrane A は軟らかく, 取り扱いが困難であった. とくに NaCl 濃度が 0.1 mol dm^{-3} より高くなると, 膜が軟らかすぎて測定電極上に重ならないように広げることができず, 膜厚 L および振幅 A を測定するには至らなかった.

0.05 mol dm^{-3} NaCl 水溶液中で膨潤平衡となった Membrane B を用いて 5 本電極および 10 本電極の測定を行った. 5 本電極上に被せた高分子ゲル膜の, 各微小電極上の膜厚変化を Fig. 4 に示した. 各微小電極に, 一方の端から順に番号を付けて表した. 図中の階段状グラフは各微小電極における時間経過を表し, 5 s 周期で繰り返す. 両端の微小電極 1, 5 上の膜厚変化の振幅は小さく, 内側になるほど大きな振幅となった. この傾向は 10 本電極の測定においても同様に観察された. Fig. 5 に 10 本電極測定における各微小電極上の膜厚変化を示す. 両端の微小電極 1, 10 上の振幅は小さく, 中央付近で大きな振幅が得られた.

Fig. 4, 5 に示された 5 本電極および 10 本電極に関する測定データを計算機処理することにより Fig. 6, 7 に示す高分子ゲル膜表面の伝播波が求められた. 微小電極の相対的な位置を横軸の番号で表し, 同時刻におけるゲル膜表面の高さを折れ線で表した. 時間の経過に伴い, ゲル膜表面に生じた波状の起伏が微小電極 1 から微小電極 10 に向かって伝搬していくことが示された (Fig. 7).

Fig. 3 Plots of the relative deviation A/L vs. $[\text{NaCl}]$ for membranes of different crosslinking ratios.

L represents the thickness of the membrane and its value is shown in this figure in μm unit. Membrane A equilibrated in an NaCl solution of 0.1 mol dm^{-3} or higher concentration was so soft that it was impossible to spread the membrane homogeneously over the electrodes.

Fig. 4 Changes of membrane thickness vs. time measured on a 5-electrode.

The potential difference is 1 V. Each step of five stairs means 1 second propagation and all the electrode potentials are switched simultaneously according to the respective stairs. Polarities of the respective microelectrodes for each step were shown in the previous paper¹⁵⁾.

Fig. 5 Changes of membrane thickness *vs.* time measured on a 10-electrode. Voltage changes of the microelectrodes 6–10 are the same with those of the microelectrodes 1–5, respectively.

Fig. 6 Propagation of a wave pattern in one period (5 s) generated on the membrane surface for the 5-electrode measurements.

Fig. 7 Propagation of a wave pattern in one period (5 s) generated on the membrane surface for the 10-electrode measurements.

4 考 察

前報¹⁵⁾で架橋 PMVPC ゲル膜を用いて測定した結果、振幅はほぼ一定であるが、膜厚は時間の経過に伴い徐々に減少した。これは膨潤収縮を繰り返している間に、微小電極上の膜中の水が電極周辺に押し出されたことを示している。電極上の高分子ゲル膜が膨潤収縮するのは、次の陽極反応

および陰極反応

により生じる負極から正極へ向かう Cl^- の流れに付随して、 Cl^- の水和水として高分子ゲル膜中水を運ばれるためと考えられる。膜厚の周期的膨潤収縮の間に微小電極上の膜中の水が周辺に追い出されるのは、膜の復元力が弱いためであろう。

高分子ゲルの復元力は高分子鎖のミクロブラウン運動による復元力、すなわちゴム弾性と考えられる。したがって側鎖が小さな高分子鎖で構成された高分子ゲルを用いることで、膜表面が低下しないようにできると考え、架橋 PMVPC ゲル膜よりも側鎖が小さな架橋 PATMAC ゲル膜について測定したが、今回の測定では再現性が悪く、ゲル膜表面の低下に関する明確な結論を得ることができなかった。その理由として、膜表面の高さ Z の測定値に、膜表面の凹凸、傾き、膜内の不均一性、温度変化、溶媒蒸発などの要因による経時変化が含まれるためと考えられる。一方、周期的膜厚の振幅測定では、これらの経時変化の影響は消えるので、再現性のよい測定結果が得られたのであろう。膜表面高さの経時変化について明確な結論を得るためには、測定条件についてより厳密な制御が必要である。

膜表面高さの経時変化に対して明確な結論は得られなかったが、膜厚変化の振幅は架橋 PMVPC ゲル膜に比べて今回の架橋 PATMAC ゲル膜の方が大きかった。電荷密度、膨潤度などの違いがあるので簡単に結論付けることはできないが、高分子鎖の側鎖が小さく、ミクロブラウン運動の摩擦が小さくなったことが有利に作用したと考えられる。

架橋度の異なる Membrane A, B, C に対する膜厚変化の振幅と NaCl 濃度の関係を Fig. 3 にまとめた。振幅への架橋度の影響は小さかった。Membrane A において、NaCl 濃度が 0.1 mol dm^{-3} より高くなると、膜は軟らかくて破れやすくなり、取り扱いが困難であった。いろいろ工夫してみたが、測定できるように電極上に膜を広げることができなかった。NaCl 濃度が高くなると、膜は収縮して硬くなるはずである。逆の結果となった理由は不明である。

Membrane B の膜厚が他の二つの膜に比べて大きい。これは、膨潤が大きいだけでなく、膜作製時に膜厚が大きかったと理解すべきであろう。膜厚調整は微妙であり、架橋膜合成時のガラス板の押さえ方のわずかな違いで膜厚は変化してしまう。押さえ方の違いで Membrane B が厚くなったと考えている。そのため、 L の値が Membrane A, C よりも大きな値となり、その結果、 A/L の値が小さくなったのであろう。実際、振幅 A で比較すると、Membrane A, B, C の振幅はそれぞれ $16.5, 19.9, 17.0 \mu\text{m}$ であり、Membrane B が最も大きかった。膜厚変化は膜内で均一に起こるのではなく、電極に接する部分で大きく、膜表面付近では小さいはずである。したがって膜が厚いと相対的に A/L は小さくなるのであろう。

5 本電極を用いた測定では、各微小電極上の膜厚変化の振幅は、それぞれの微小電極の位置に大きく依存した。Fig. 4 に各微小電極上で測定された 1 周期 5 s 間の膜厚変化を示した。微小電極 1 上の膜厚変化の振幅は小さく、他の微小電極上の振幅は大きかった。微小電極 1 は 5 本の微小電極中で一番端に位置し、隣接する部分の膜厚変化が起こらないことから振幅は小さく、他の微小電極上では、隣接する膜厚変化に引き続いて起こることで膜厚変化は大きくなったと考えられる。微小電極 5 では微小電

極 1 同様, 隣接する部分で膜厚が変化しないことから振幅が幾分小さくなったのであろう。

電極数を増やせば, 大きな振幅が現れる範囲を広げることができはすである。そこで 10 本電極を作製し, 測定した結果を Fig. 5 に示した。微小電極 6—10 の電圧変化は微小電極 1—5 の繰返しであり, 微小電極 1—5 の電圧変化は 5 本電極の場合と同じである。予想通り, 両端の微小電極上を除く幅広い範囲で大きな振幅の膜厚変化が観察された。とくに中央部分において, 高分子ゲル膜の膜厚変化の振幅はほぼ $30\text{ }\mu\text{m}$ となり, 2 本電極で測定された最大振幅のほぼ 1.5 倍であった。隣接する微小電極によるゲル膜の膜厚変化が協同的に作用することにより振幅が大きくなったと考えられ, 電極間距離, 周期, 塩濃度などの条件を最適化することで, さらに大きな振幅を実現することが可能であろう。

Fig. 6 に 5 本電極上の高分子ゲル膜表面に生じる伝搬波, Fig. 7 に 10 本電極上に生じた伝搬波を図示した。Fig. 7 は Fig. 6 の波の繰返しであり, 時間の経過とともに, 膜表面に生じた山と谷は順次電極 1 から電極 10 へ向って移動する様子を見て取れる。微小電極 6—10 の電圧制御は微小電極 1—5 の繰返しであるから, 電極数を 5 本単位で増やすことで, 同一電圧制御回路を用いて伝搬波の伝わる範囲を容易に拡大できることが示された。応用として, 高分子ゲル膜上に発生した伝搬波で動く装置または膜表面に接した物体を搬送する装置の開発が期待される。

- 1) T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978).
- 2) Y. Osada, M. Hasebe, *Chem. Lett.*, **1985**, 1285.
- 3) Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, *Nature*, **355**, 242 (1992).
- 4) E. Kokufuta, Y.-Q. Zhang, T. Tanaka, *Nature*, **351**, 302 (1991).
- 5) E. Kokufuta, S. Matsukawa, T. Tanaka, *Macromolecules*, **28**, 3474 (1995).
- 6) K. Matsuda, H. Orii, M. Hirata, W. Kokufuta, *Polym. Gels Networks*, **2**, 299 (1994).
- 7) E. Kokufuta, S. Matsukawa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1073 (1996).
- 8) M. V. Sussman, A. Katchalsky, *Science*, **167**, 45 (1970).
- 9) 長田義仁, 王 林監修, 平井利博, “機能性高分子ゲルの開発技術”, シーエムシー (1999), pp. 236—247.
- 10) T. Tanaka, D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys.*, **70**, 1214 (1979).
- 11) R. Kishi, Y. Osada, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 655 (1989).
- 12) T. Sawai, S. Yamazaki, Y. Ikariyama, M. Aizawa, *Macromolecules*, **24**, 2117 (1991).
- 13) 平佐興彦, 森下恭好, 小野村理加, 一条久夫, 山内愛造, 高分子論文集, **46**, 661 (1989).
- 14) 岩元和敏, 倉島文和, 小澤 学, 山崎岳人, 日化, **1997**, 609.
- 15) 岩元和敏, 倉島文和, 齊藤賀子, 橋爪孝之, 山崎泰正, 和田 大, 辻山文治郎, 日化, **2001**, 169.
- 16) 玉虫伶太, “電気化学”, 東京化学同人 (1967), p. 307.

Thickness Changes of Crosslinked Poly (allyltrimethylammonium chloride) Gel Membranes Induced by a Periodic Voltage Change

Kazutoshi IWAMOTO*, Shingo INOUE, Mihar OGINO,
Akihiro SHIROTA and Hidekazu TAJIMA

*School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University;
317 Nishino, Numazu-shi 410-0395 Japan*

Periodic changes in the thickness of crosslinked poly (allyltrimethylammonium chloride) (PATMAC) gel membranes, induced by a periodic voltage change, were confirmed to continue for several hours stably on a microelectrode. The amplitude of the periodic change was proportional to the applied voltage, and was dependent on the concentration of NaCl solutions, in which all the membranes were preliminarily equilibrated before use. The amplitude was largest when it was equilibrated in $0.03\text{--}0.05\text{ mol dm}^{-3}$ NaCl solutions. Moreover, a propagating wave could be generated on the surface of a gel membrane fixed on a 5-electrode or 10-electrode, by switching the polarity of each microelectrode in order.

~~~~~