The Response of Ionic Gels Upon Electric Fields

Yoshiharu Hirose

1.はじめに

高分子ゲルは 3 次元的に架橋した高分子網目が溶媒中で膨潤したものである(Fig.1) 1。高分子はFig.2に示すように,溶媒中で周囲の条件によりその形(コンフォメーション)を様々に変えることが出来る。コンフォメーション変化による高分子の末端間距離の変化は高分子ゲルにおける架橋点間距離の変化に対応している。それ故,高分子ゲルは外部の溶媒組成,イオン濃度,温度等の変化によりその体積を変えることができる。これを高分子ゲルの膨潤収縮現象と呼んでいる。

高分子ゲルは我々の身近にあり、例えば豆腐やこんにゃくは天然高分子と水からなる高分子ゲルである。共に水の割合は90%以上で非常に柔らかくこわれやすい材料である。しかし、ポリビニルアルコールのような合成高分子からなる高分子ゲ

Solvent

Fig.1 Model of polymer gel.

ルでは水の割合は90%で柔らかいけれども,手で引っ張ってもちぎれないくらい強いものが得られている。

高分子ゲルの膨潤収縮現象を工学的に応用するためには、制御の容易さ、応答速度の点から、その膨潤収縮現象を電場によって制御できることが望ましい。本稿では溶媒が水であり、高分子がイオン基を持っている高分子ゲル(以下、イオン化ゲルあるいは単にゲルと呼ぶ)の電場応答性の研究の現状について述べる。このようなゲルとしては、イオン基を含んだ合成高分子ゲルばかりでな

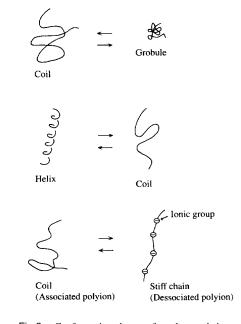


Fig.2 Conformation change of a polymer chain.

キーワード 高分子,ゲル,電場,イオン,移動度,拡散定数,膜電位,機能性高分子,人工筋肉,アクチュエータ

く, コラーゲンのような天然あるいは生体高分子 も知られている。

本稿の構成は,次の通りである。まず,ゲルの電場応答性の理解には,ゲルの膨潤・収縮機構とゲルに電場がかけられた場合のイオンの移動についての理解が必要である(2.理論)。次に,ゲルの電場応答性の実験結果をこの理論を用いて理解することを試みる。いくつか,完全には理解できていないことがあることがわかる。そこでその点の解明に有用と思われる最近のキャラクタリゼーション手法についても触れる(3.実験)。最後に,電場応答性ゲルの応用例を紹介する(4.応用)。

2.理論

2.1 高分子鎖のコンフォメーション

高分子ゲルの膨潤・収縮はそれを構成している高分子鎖一本一本のコンフォメーション変化に対応している。例えば、N-イソプロピルアクリルアミドゲルは純水中で35 で膨潤状態から収縮状態に体積相転移するが²⁾、このゲルを構成している高分子である、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)もまたほぼ同じ温度でランダムコイル状態からゲロビュール(糸掬)状態に転移する³。

イオン化ゲルを構成している高分子鎖はその鎖の上にイオン基を持っているもので,高分子電解質またはポリイオンと呼ばれている。高分子鎖上のイオン基が解離して帯電したポリイオンと対イオンに分かれた状態ではポリイオンはクーロン斥力により伸びたコンフォメーションをとる。未解離状態ではランダムコイル状態をとる(Fig.2)。

最近では,高分子や高分子電解質のコンフォメーションに関する計算機シミュレーションの例が 報告されている⁴)。

2.2 体積相転移

ゲルの平衡状態における膨潤度は、ゲル中の溶媒分子の化学ポテンシャルとゲルに接する外部溶媒中の溶媒分子の化学ポテンシャルが等しいという条件により定まる。この条件はゲルの浸透圧が外部溶媒の浸透圧に等しいという条件と等価である。Flory-Hugginsの式に基づき、ゲルの浸透圧は次式で与えられる5.6%。

$$\pi_{\text{gel}} = \frac{RT}{v_0} \left\{ \ln \left(1 - \phi \right) + \phi \right\} + \frac{RT}{v_0} \chi \phi^2 + vRT \left\{ \frac{\phi}{2\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right\} + fvRT \frac{\phi}{\phi_0} \cdots (1)$$

ここで, ϕ はゲル中の高分子の体積分率, ϕ_0 は基準状態(ゲルの 3 次元網目が形成された時点)における ϕ , ν_0 は溶媒一個の体積, ν は高分子網目を架橋点で切り放したときに生じる高分子鎖の単位体積当たりの数,R は気体定数,T は絶対温度,f は高分子鎖 1 本当たりの解離状態にあるイオン基の数, χ は高分子と溶媒の相互作用を表すパラメータである。第 1 項は混合エントロピーによる浸透圧,第 2 項は高分子と溶媒との相互作用による浸透圧,第 2 項はゴム弾性による浸透圧,第 4 項は対イオンによる圧力を表している。純溶媒(浸透圧0)中でのゲルの膨潤度 $V/V_0 = \phi_0/\phi$ は $\pi_{\rm gul}=0$ という条件により定まる。このとき式(1)は,

$$1 - 2\chi = \frac{2\left\{\ln(1 - \phi) + \phi + \frac{\phi^2}{2}\right\}}{\phi^2} + \frac{2vv_0}{\phi^2}\left\{\left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{1/3} - \left(f + \frac{1}{2}\right)\frac{\phi}{\phi_0}\right\} \cdots (2)$$

となる。この式の左辺は換算温度と呼ばれ,系の温度あるいは溶媒組成に対応する。縦軸にこの換算温度を,横軸にゲルの膨潤度をとり,fの値を変えて式(2)をプロットした結果をFig.3に示す。

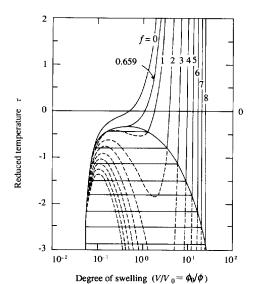


Fig.3 Equation of state for polymer gel.

この図は気体に対するファンデアワールスの状態 方程式のT-Vグラフに相当し f=0.659を臨界値と し, f がそれ以上のとき体積相転移が起こること を示している。

ゲルの体積相転移にはゲルを膨潤させようとする力(対イオンによる浸透圧または外部張力⁷⁾) と収縮させようとする力(ゴム弾性,溶媒の貧溶 媒化)という相反する2種類の力が必要である。

2.3 電解質水溶液中の膨潤度8)

電解質水溶液中のゲルの膨潤平衡は,外部水溶液中のイオンによる浸透圧を π_{ion} とすれば,次式により定まる。

$$\pi_{\text{gel}} = \pi_{\text{ion}} \qquad (3)$$

式(1)より π_{gel} は対イオンによる浸透圧 π_{ion} とそれ以外の寄与 π_{net} に分けることが出来る。従って ,

$$\pi_{\text{net}} = -\pi_{\text{ion}} + \pi_{\text{ion}}'$$

$$= -RT \sum_{i} (c_i - c_i') \qquad (4)$$

ただし, c_i , c_i はそれぞれゲル内外のi種イオン(i=1,2...)の濃度である。

平衡時の c_i , c_i を決定するには,もう一つの平衡条件が必要である。ゲル中には固定電荷が存在する。対イオンは拡散によりゲルの外にまで広がって分布する。従ってゲルと外部水溶液の界面には電気 2 重層が生じ,対イオンを閉じこめるような電位分布が生じる(Fig.4)。ゲル内外の電位が異なる場合には,イオンの電気化学ポテンシャルが接触する 2 つの相で等しくなければならないことから,次式が成り立つ必要がある。

$$\frac{c_i}{c_i^i} = K^{z_i} \qquad (5)$$

ここに , z_i は i 種イオンの価数である。この条件をドナン平衡 , 定数 K をドナン比と呼ぶ。ゲル内外の電位差 ϕ とドナン比には e を素電荷 , k を Boltzmann定数とすると ,

$$\phi = \frac{kT}{a} \ln K \qquad (6)$$

の関係がある。 ϕ をドナンポテンシャルと呼ぶ。 ゲル内の電気的中性の条件は式(5)を使えば,

$$\sum_{i} z_i K^{z_i} c_i' - n = 0 \qquad (7)$$

ただし,n は解離したイオン基の濃度である。更に,ゲル内のイオン基の解離平衡及び膨潤度と

 $\Delta c = (c_i' - c_i)$ との関係 - ゲルの状態方程式 - を使えば,式(7)より,ドナン比 K が得られる。即ち,外部水溶液のイオン濃度を与えると,ゲルの膨潤度及び,ゲル内のイオン濃度が決定できる。

Fig.5は上記の考えに従って,経験的なゲルの 状態方程式を用い,アクリルアミド-アクリル酸 共重合体ゲルのNaOH-HCI水溶液中での膨潤度 を外部水溶液のpH,[NaCl]に対して計算した結果

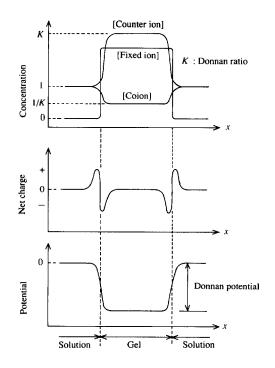


Fig.4 Donnan equilibrium.

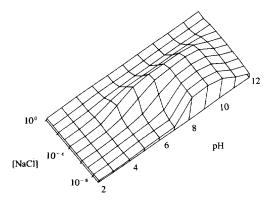


Fig.5 Degree of swelling (vertical) of ionic gel.

をプロットしたものである?)。

多価イオンが存在するとゲル内の電気的中性の 条件を満たすために必要な対イオンの数が減少す るのでイオンの浸透圧は減少する。

2.4 電場中でのゲル内外のイオン濃度

以降では簡単のために一次元の問題(Fig.6)として述べる。外部電場が存在する場合のゲル内外のpH,イオン濃度はイオン濃度 c_i に関するNernst-Planckの式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u_i \frac{\partial}{\partial x} (Ec_i) \qquad \cdots (8)$$

を解く問題に帰着する。ただし, D_i , u_i はそれぞれ i 種イオンの拡散定数,移動度を表す。 D_i と u_i との間には,Einsteinの関係,

$$u_i = \frac{z_i e \, D_i}{\iota T} \tag{9}$$

が成り立つ。また , 電場 E は外部電場 $E_{\rm ex}$ とPoisson の式

$$\frac{\partial E_{\rm in}}{\partial x} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i z_i c_i \qquad \cdots (10)$$

で定まる,内部電場 $E_{\rm in}$ との和である。ただし, ε_0 は真空の誘電率を表す。

2.4.1 ゲルと電極とが接している場合 ゲルの両端を除く内部では電気的中性の条件が満たされていると考えられるので,式(8)の中の電場Eは場所によらず一定である。ゲル中には電極反応に参加しないM・とX・イオンが存在するとする。電場により+イオンは-極へ,-イオンは+極へ移動する。電極反応に参加しないイオンの濃度はそれぞれがたどり着いた電極付近で増加し,離れ去った電極付近では減少する。従って+極近傍では-電荷が過剰となる。+極近傍では次式の電極反応で

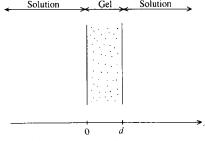


Fig.6 One dimensional model of gel in an electrolyte solution.

生じるH+イオンにより,

 $4H_2O+4e$ $4OH+2H_2$ \cdots (12) 従って,+極近傍は酸性に-極近傍はアルカリ性になりゲル内部にpH勾配が生じる。この考えは電極反応に参加するイオンを含む場合にも容易に拡張できる。また H^+ ,OH イオンしか存在しない理論的純水においては,電極間にpH勾配は形成されないことが分かる。 E が一定の場合,式(8) は解析的に解けるので,ゲル内部のpH変化もまた計算できる 10 。

2.4.2 ゲルと電極とが離れている場合 この場合,外部水溶液とゲルとの界面も問題に なる。界面では電気的中性の条件は保証されない ので,電場 E はもはや一定と見なすことが出来ない。

a ゲルの両側のイオン濃度が一定の場合

かく拌や濃度維持装置を用いゲルの両側のイオン濃度を強制的に一定に保った状況は,荷電膜の輸送現象や神経細胞膜の活動電位を説明するモデルとなるので多くの研究がある。

定常状態のイオン濃度,電位分布については Table 1に示すようないくつかの理論がある¹¹。しかしながら,過渡状態におけるイオン濃度,電位分布についてはまだ解かれていないようである。Planckの式は厳密にはPoisson方程式(10)を満足していない。

b ゲルから遠く離れたところのイオン濃度が 一定の場合

ゲルの大きさに比べて,外部水溶液の体積が非常に大きく,かつ外部水溶液をかく拌しない場合には,ゲルから遠く離れたところのイオン濃度が一定という境界条件が適当である。この問題はまだ解かれていない。

3.実験

イオン化ゲルは大きく分けて次の3つの機構で 外部電場によりその体積を変化させることが出来る。

- (1) pHまたはイオン濃度の変化
- (2) 相転移の誘起
- (3) コンプレックス形成

 Table 1
 Potential and concentration profile across a gel at the steady state.

Investigator	Assumption	Equations	Potential profile	Concentratio profile
Goldman	Constant field	$c = c_1 - (c_1 - c_2) \frac{1 - \exp\left(-\frac{e}{kT} \Delta \phi \frac{x}{d}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{e}{kT} \Delta \phi\right)}$ $\Delta \phi = -\frac{kT}{e} \ln \frac{u_{+2} + u_{L1}}{u_{+1} + u_{L2}}$	¢ ← Gel ← O ← O ← O ← O ← O ← O ← O ← O ← O ←	Gel (-1)
Henderson	Constant concentration gradient	$c = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{d} x$ $\Delta \phi = \frac{kL}{e} \frac{u_t - u}{u_t + u} \ln \frac{c_2}{c_1}$	0 d x	
Planck	Electrical	$c = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{d} x$ $\Delta \phi = \frac{kT}{e} \frac{u_4 - u}{u_4 + u} \ln \frac{c_2}{c_1}$	0 4 8	
Teorell, Meyer, Sievers	Donnan equilibrium	$\Delta\phi = -\frac{kT}{e} \left(\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \frac{\sqrt{c_1^2 + (\frac{X}{2})^2 + \frac{X}{2}}}{\sqrt{c_2^2 + (\frac{X}{2})^2 + \frac{X}{2}}} + \frac{u_t - u_t}{u_t + u_t} \ln \frac{\sqrt{c_2^2 + (\frac{X}{2})^2} + \frac{u_t - u_t}{u_t + u_t}}{\sqrt{c_1^2 + (\frac{X}{2})^2 + \frac{u_t - u_t}{u_t + u_t}}} \right)$	10 14 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	C-1 (+) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-

 $\Delta \phi \equiv \phi_2 - \phi_1$, u₊: mobility of cation, u₋: mobility of anion, X: [fixed ion]

本節では,イオン化ゲルの電場応答の実験結果を上記の3つに分類して紹介し,この現象の特徴についてまとめる。

3.1 pHまたはイオン濃度の変化

既に述べたように,イオン化ゲルにおいては,ゲル内部のpH,イオン濃度(イオン強度)に応じて平衡膨潤度が決まる。電場によりpH,イオン濃度変化を誘起し,ゲルを膨潤あるいは収縮させることができる。

イオン化高分子ゲルの電場応答に関する最初の報告は、GEの研究者による。Hamlenらは繊維状のポリビニルアルコール・ポリアクリル酸共重合体ゲルを1% NaCl 水溶液中に垂直に垂らし、ゲルの表面に白金黒をコートして一方の電極とした。これと平行にもう一本の白金線電極を垂らし、電極間に 5 Vの電圧をかけると、ゲルの電極を+極にした場合ゲルは収縮し、・極にしたとき元の長さに戻った¹²。この他にもゲルと電極とが接した場合の実験結果はいくつかあるが^{13、14})、いずれも 2 . 4 . 1 で説明したpH変化によるイオン基の解離度の変化により理解できる。

コラーゲン膜の両側の電解質水溶液の濃度を一定(両側でその濃度は異なるがpHは同じ2.8)に保ち,電極とゲルとを離して電場をかけたときには,濃度の高い側([NaCl] = 0.010M)を+にした場合ゲルは収縮し,濃度の低い側([NaCl] = 0.004M)を+にした場合ゲルは膨潤する 15 。

Table 1のどの理論を用いても,外部電場を印加して新しい定常状態に移行した時の電場印加前後のゲル(膜)内部のイオン濃度の変化を計算すると,濃度の高い側を+にした場合ゲル内部のイオン濃度が増加し,濃度の低い側を+にした場合ゲル内部のイオン濃度が減少する。上記の実験結果はイオン濃度の変化による膨潤度の変化により理解できる。

アクリルアミド - アクリル酸共重合体ゲルや , 繰り返し凍結解凍の方法で作られたポリビニルアルコール - ポリアクリル酸ゲルは , $0.01M \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液中で + 極側から膨潤をはじめ , やがて全体が膨潤する (Fig.7) $^{16.17}$ 。 イオン基の割合 , 外部電解質の種類と濃度により + 極側から収縮をする場合もある。一方 , 0.001M NaCl水溶液中で部分

加水分解ポリアクリルアミドゲルに電圧をかけたときのゲル近傍のpH変化をpH指示薬を用いて観測すると,電場印加により+極近傍が酸性になり,-極近傍がアルカリ性になると同時にゲルの内部にもpH勾配が生じる(Fig.8) 18 。このときゲルのアルカリ性側(+側)は膨潤し酸性側(-側)は収縮するためバイメタルのように屈曲する。やがて+極から進行してきた酸性領域がゲルに達すると($t=t_0$),ゲルの内部はほぼ一様に酸性(pH~4)となりゲルは全体的に収縮を始める。これらの実験結果は2.4.2の場合に相当する。この場合のゲルの体積変化の理解には,ゲル内部のイオン濃度の時間変化がどういう原理で支配されているか更に研究する必要があると思われる。

3.2 相転移の誘起

イオン化ゲルの体積相転移を電場により誘起することが試みられている。

相転移組成に近い,水-アセトン混合溶媒中の部分加水分解ポリアクリルアミドゲルに電場を印加した場合にはゲルの+極側で収縮が起こる19)。

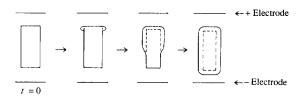


Fig.7 Shape change of PVA-PAA gel in 10⁻² M Na₂CO₃ aq. under electric field.

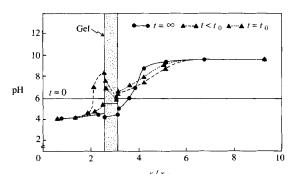


Fig.8 The change of pH profile during application of an electric field.

N-4ソプロピルアクリルアミドゲルは室温では膨潤状態にあるが,高温で収縮する型の温度相転移現象を示す。イオン基を含まないゲルでは相転移温度 $T_c=35$ であるが,イオン基の量が増えるに連れ T_c は上昇する。ビーズ状のイオン化ゲル($T_c=39$)では,電場印加(E=10 V/cm)により T_c が31 に下がり,新しい相転移温度は非イオン化ゲルの T_c よりも低い 20 。

3.3 コンプレックス形成

イオン化ゲルは又,多価イオンあるいはポリイオンと,それぞれキレートないしコンプレックスを形成して収縮する。電場によりこれらのイオンを移動させ,ゲルの体積変化が引き起こされる。

2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸とアクリルアミドの共重合体ゲルを Co²+イオンを含む電解質水溶液中で平衡にさせた後,直流電場を印加すると Co²+の赤色が + 極側から薄れ, + 極側からゲルの膨潤が始まる。Co²+イオンはゲル中のイオン基とキレートを形成しゲルを収縮させるので,電場により Co²+イオンが移動し Co²+の濃度が減少した + 極から膨潤する²¹)。

ポリジメチルアミノプロピルアクリルアミド 4 級塩中でポリメタクリル酸ゲルに電圧を印加したときにもゲルは + 極側から収縮する。これはポリジメチルアミノプロピルアクリルアミド 4 級塩とポリメタクリル酸ゲルとが高分子 - 高分子コンプレックスを形成して収縮したためである。このようなコンプレックス形成は協同的に起こるために、イオンを動かした場合に比べて収縮速度が大きい^{22,23}。

3.4 イオン化ゲルの電場応答性の特徴

イオン化ゲルの電場応答現象においては,上記の他にもまだ解明されねばならないいくつかの興味ある現象が報告されている。

a 膨潤収縮特性

イオン化ゲルの電場下での,等張性あるいは等 尺性収縮過程では,収縮速度及び仕事率が荷重と 共に増大する。

ポリメタクリル酸ゲルや,ポリビニルアルコール・ポリアクリル酸ゲル膜などの弱酸基を含むゲルにおいて,ゲルに一定の張力をかけた状態で電場を印加したとき,収縮速度が張力と共に増加す

る。これは,ゲルを構成するポリイオンの鎖が,イオン化によって伸びるのとは逆の反応,即ち,ポリイオン鎖が伸ばされることによりイオン化が進む(解離の増大)という逆ケモメカニカル反応が起こっているためである²⁴。

ゲルのメカノケミカル・エネルギ - 変換効率 = (ゲルに重りをのせて膨潤させたときにゲルがなす仕事)/(ゲルが自由膨潤するときの仕事)は $10 \sim 40\%$ で,架橋密度が低い方がが大きい 25)。

b 発振

ゲルに一定の直流電圧を印加するとゲルに流れる電流の振動が観察される(他励発振)^{26,27}。このような非線形現象が発現されるメカニズムについては,神経興奮等の非線形・非平衡現象との関連からも非常に興味深い。

3.5 ゲルのキャラクタリゼーション

上記のように、ゲルの電場応答には、まだ未解明の点があり、ゲルのキャラクタリゼ・ションが進展することが期待される。高分子ゲル一般に共通する性質(構造、架橋密度、弾性率)については割愛し、電場応答性ゲルに特徴的な性質(高分子ゲル内のイオン濃度、イオンの移動度、電位)の新しい実験方法について簡単に触れておきたい。

細胞内のイオン濃度を測定する方法として,イオン濃度による蛍光強度の変化を測定する方法がある²⁸。

高分子電解質の存在により対イオンの移動度(式(9)より拡散定数に比例する)は大きく減少する。ゲル膜の両側のイオン濃度変化をその膜中の濃度勾配が直線であると仮定して解析して得られた,ゲル中のイオンの拡散定数は自由な水中の値の70%である²⁹。濃度プロファイルになんら仮定をおかずに移動度を測定する方法として,パルス勾配NMR(PFGNMR)があり,ゲル中の対イオンの拡散定数が膨潤度に大きく依存する結果が得られている³⁰。この方法では測定可能な拡散定数には下限があり,それを更に小さくするためには大きな磁場勾配を必要とする。

細胞電気穿孔は、細胞の外から電場をかけ、細胞膜に孔をあける手法である。細胞膜に誘起される電位の発生、穿孔はマイクロ秒の現象である。ウニの卵細胞を用い細胞膜を電位感受性の蛍光色

素RH292で染めて,パルスレーザー蛍光顕微鏡によりこの細胞電気穿孔過程の計測を行った。4 μs ごとの電位変化が観測され,定常状態の電位分布としてFig.9の結果が得られた³¹。

4.電場応答の応用

電場応答性高分子ゲルの応用にはその力学機能を利用する応用と輸送機能を利用する応用がある。現在のところ,実用までには至っていないが,幾つかのプロトタイプが試作されている。

化学エネルギーを直接,即ち熱機関を用いずに,機械エネルギーに変換するシステムはケモメカニカルシステムと呼ばれている。自然界に存在するケモメカニカルシステムの代表例は筋肉である。筋肉ではアデノシン3リン酸(ATP)のもつ化学エネルギーが機械エネルギーに変換される。ケモメカニカルシステムの狙いは,直接エネルギー変換であることによる高効率エネルギー効率(ATPの結合エネルギーのうち機械エネルギーに変換される割合)として,ヒトの筋肉のエネルギー効率50%,ウサギの筋肉のエネルギー効率40%,カメの筋肉のエネルギー効率80%という高い値が知られている³²²。

高分子ゲルが人工のケモメカニカルシステムの候補材料(人工筋肉のモデル)として取り上げられた歴史は古い。現在では、筋肉の収縮機構と高分子ゲルの体積変化機構との違いはよく知られており、高分子ゲルは筋肉のモデルとしては適当でない。しかしこのことは高分子ゲルで筋肉を越えるケモメカニカルシステムができる可能性を否定するものではない。また、高分子ゲルは生体適合性に優れている可能性が高く、将来、人工器官(人工内臓、人工心肺)、義肢等に用いられることが期待されている。

ゲルの電場による屈曲現象の発見¹⁶⁾は,ゲルを用いたアクチュエータの開発スピードを大きく加速した。この現象は,ゲルの膨潤または収縮がゲルの片側から進行するために,バイメタルの原理で曲がる現象である。この現象を応用して,イオンを含んだ水中の物体を掴むことができるアクチュエータが作られた¹⁷⁾(Fig.10)。ゲルは柔ら

かい材料であるため複雑な形状の物体もコンピュータの力を借りずに持ち上げることができた。ゲルの屈曲に必要なイオンと水をゲルに担わせて,上記のアクチュエータを空中で作動させることも可能になった。

生物の運動機能もゲルの屈曲現象により実現可能である。魚の形をした浮きを水中に垂直に浮かせ,それにシート状ゲルを尾ヒレのように取り付け人工の魚を作った。電場の極性を交互に切り換えることにより,その尾ヒレを左右にふらせる

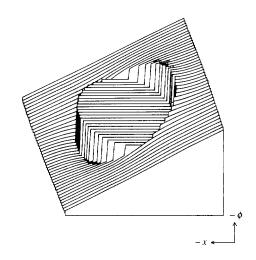


Fig.9 Potential profile around a cell exposed to an external electric field. The profile represent potential values in a plane containing the center of the cell and the field axis.



Fig.10 The polymer gel fingers.

と, それは水中で魚のように泳いだ¹⁷⁾ (Fig.11)。

電場屈曲現象を応用してもう一つ別の方法で一方向性の運動が出来る³³³(Fig.12)。ラチェットに吊るされたゲルが屈曲するとフックBだけが左に移動しゲルが元に戻るとフックAだけが左に移動する。結局、電場の極性を交互に変えるとゲルは、尺取り虫のような動きをしながら左に進む。一方向性のブラウン運動は生体筋肉の特性を説明できる可能性があるといわれており³⁴³,この結果はたいへん興味深い。

ゲルの電場応答を応用したモーターの試作も試 みられているが 35 , 実力はまだまだ低い(1回転/50分)。

イオン化ゲルの膜の輸送的性質は次の4つの機構を通して電場により制御することができる³⁶。

- 1.膜の膨潤/収縮(中性物質の透過率が変わる)
- 2. 電気浸透(中性物質の透過率が変わる)
- 3.電気泳動(荷電物質の透過率が変わる,イオンの正負により透過速度が異なる)
- 4.ドナン分配(荷電物質の透過率が変わる) ケミカルバルブや薬剤放出の制御にも電場応答性が利用できる14,37)。

5. おわりに

イオン化高分子ゲルの電場応答をどのように理解するかという観点で書き始めた。しかしゲルの電場応答については,今後の研究に待つところが多いように思われる。また,非水系溶媒のゲル³®〉,規則的構造を持つゲル³®〉,高分子電解質間コンプレックス形成⁴®〉など,ゲルの合成化学的なおもしろさが紹介できなかったが,ゲルが工学的に応用されるためには,新しいゲルの合成が必要であると思われる。

参 考 文 献

- 1) 代表的な総説として,
 - 田中豊一: 日経サイエンス, No.3 (1981), 80 田中豊一: 日本物理学会誌, 41 (1986), 542 "特集高分子ゲル", 高分子, 37 (1988), 733 日本化学会編: "有機高分子ゲル", 季刊化学総説, No.8 (1990), 178p.
- Hirokawa, Y. and Tanaka, T.: J. Chem. Phys., 81 (1984), 6379

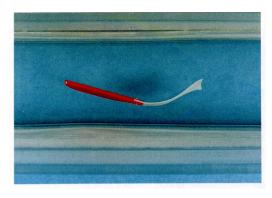


Fig.11 The artificial fish with a polymer gel tail fin.

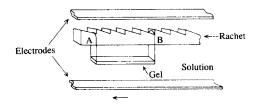


Fig.12 "Gel looper" hanging from a rachet.

- 3) 伊藤昭二:高分子論文集,46(1989),427
- 4) Hooper, H. H., Blanch, H. W., and Prausnitz, J. M.: Macromolecules, 23 (1990), 4820
- Flory, P. J.: Principles of Polymer Chemistry, (1953), 688p., Cornell Univ. Press
- 6) Tanaka, T.: Phys. Rev. Lett., 40 (1978), 820
- Dusek, K. and Patterson, D.: J. Polym. Sci. A-2, 6 (1968), 1209
- 8) Ricka, J. and Tanaka, T.: Macromolecules, 17 (1984), 2916
- Hirose, Y., Shiga, T., Okada, A., and Kurauchi, T.: Polym. Prepr. Jpn., 36 (1987), 2891
- 10) Hirose, Y., Giannetti, G., Marquardt, J., and Tanaka, T.: 第 1回高分子ゲル研究討論会講演要旨集, (1988), 37
- 11) 花井哲也: 膜とイオン, (1978), 293p., 化学同人
- Hamlen, R. P., Kent, C.E., and Shafer, S. N.: Nature, 206 (1965), 1149
- 13) Fragala, A., Enos, J., LaConti, A., and Boyack, J.: Electrochim. Acta, 17 (1972), 1507
- 14) Osada, Y. and Hasebe, M.: Chem. Lett., (1985), 1285
- Shoenfeld, N. A. and Grodzinsky, A. J.: Biopolymer, 19 (1980), 241
- 16) 志賀亨, 倉内紀雄: Polym. Prepr. Jpn., 34 (1985), 508
- 17) 志賀亨, 広瀬美治, 岡田茜, 倉内紀雄: 高分子論文集, 46 (1989), 709
- De Rossi, D., Chiarelli, P., Buzzigoli, G., Domenici, C., and Lazzelli, L.: Trans. Am. Soc. Artif. Intem. Organs, 32

(1986), 157

- Tanaka, T., Nishio, I., Sun, S. T., Ueno-Nishio, S.: Science, 218 (1982), 467
- 20) Hirotsu, S.: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl., 24 (1985), 396
- Osada, Y., Yasunaga, H., Maekawa, S., Miyano, M., Sawahata, K., Kishi, K., and Umezawa, K.: Polym. Prepr. Jpn., 37 (1987), 3116
- 22) Maekawa, S. and Osada, Y.: ibid., 38 (1989), 494
- 23) Maekawa, S. and Osada, Y.: ibid., 38 (1989), 3901
- 24) Osada, Y., Kishi, R., and Hasebe, M.: J. Polym. Sci. C, 25 (1987), 481
- 25) Zriny, M. and Horkay, F.: 第2回高分子ゲルシンポジウム講演要旨集, (1991), 29
- 26) Umezawa, K. and Osada, Y.: Chem. Lett., (1987), 1795
- Osada, Y., Umezawa, K., and Yamauchi, A.: Macromol. Chem., 189 (988), 597
- Grynkiewicz, G., Poenie, M., and Tsien, R. Y.: J. Biol. Chem., 260 (1985), 3440
- 29) 大森隆夫, 栗木安則, 大嶋哲, 湯村守雄, 河村光隆: 第2 回高分子ゲル研究討論会, (1989), 1
- Gibbs, S. J. and Johnson, C. S.,Jr.: Macromolecules, 24 (1991), 6110
- 31) 木下一彦: 限界を越える生物顕微鏡, (1991), 105, 学会 出版センター
- 32) 矢野雅文, パリティ, 1-5 (1986), 26
- 33) Okuzaki, H. and Osada, Y.: 第2回高分子ゲルシンポジ

- ウム講演要旨集, (1991), 131
- 34) 三井利夫, 大島広行: 日本物理学会誌, 44 (1989), 908
- 35) Terashima, Y., Hayashi, T., and Yoshida, K.: 第2回高分子ゲルシンポジウム講演要旨集, (1991), 126
- Grimshaw, P. E. and Grodzinsky, A. J.: Chem. Eng. Sci., 44 (1989), 827
- 37) Kim, S. W., Bae, Y. H., and Kwon, I. C.: 第 2 回高分子ゲルシンポジウム講演要旨集, (1991), 41
- 38) 田中洋充, 志賀亨, 広瀬美治, 岡田茜, 倉内紀雄: 第4回 高分子ゲル研究討論会, (1991), 68
- 39) Osada, Y. and Yasunaga, H.: 高分子論文集, 46 (1989), 655
- Kabanov, V. A., Zezin, A. B., Izumrudov, V. A., Bronich, T. K., and Bakeev, K. N.: Makromol. Chem. Suppl., 13 (1985), 137

著者紹介



広瀬美治 Yoshiharu Hirose

生年:1950年。 所属:高分子研究室。

分野:高分子ゲル,機能性高分子に関す

る研究。

学会等:高分子学会,日本物理学会,日 本化学会会員。