

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







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

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.

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-本-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 状態からグロビュール(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})。

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

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 、 v_0 は溶媒一個の体積、v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3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 $\pi_{ed} = 0$ という条件により定まる。このとき式(1)は、

$$1 - 2\chi = \frac{2\left\{ \ln (1 - \phi) + \phi + \frac{\phi}{2} \right\}}{\phi^2} + \frac{2\nu\nu_0}{\phi^2} \left\{ \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} - \left(f + \frac{1}{2} \right) \frac{\phi}{\phi_0} \right\} \cdots (2)$$

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。



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^{7,9}) 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。

 $\pi_{gel} = \pi_{ion}$ '(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_{nel} に分けることが出来る。従って,

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

 $=-RT\sum_{i} (c_i - c_i^{-})$ (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。

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

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,

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

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

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^ッ。

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

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。 $D_i \ge u_i$ との間には,Einsteinの関係,

 $u_i = \frac{z_i e D_i}{kT} \tag{9}$

が成り立つ。また,電場 *E* は外部電場 *E*_{ex} とPoisson の式

で定まる,内部電場 E_{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 - 電荷が過剰となり - 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,

 2H₂O
 4H*+4e⁺+O₂
 ···········(11)

 - 極近傍では次式の電極反応で生じるOH⁻イオン
 により電気的中性の条件が満たされる。

4H₂O +4e 4OH +2H₂(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

Concentratio profile				$c = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}} \frac{c}{c^2}$
Potential profile				
Equations	$c = c_1 - (c_1 - c_2) \frac{1 - \exp\left(-\frac{e}{kT} \Delta \phi \frac{x}{d}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{e}{kT} \Delta \phi\right)}$ $\Delta \phi = -\frac{kT}{e} \ln \frac{u + c_2 + u \cdot c_1}{u + c_1 + u \cdot c_2}$	$c = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{d} x$ $\Delta \phi = \frac{kT}{e} \frac{u_t - u}{u_t + u} \ln \frac{c_2}{c_1}$	$c = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{d} x$ $\Delta \phi = \frac{kT}{e} \frac{u_t - u_c}{u_t + u} \ln \frac{c_2}{c_1}$	$\Delta\phi = -\frac{kT}{e} \left(\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \frac{\sqrt{c_1^2 + (\underline{X})^2 + \underline{X}}}{\sqrt{c_2^2 + (\underline{2})^2 + \underline{X}}} + \frac{\mu_{t-\mu}}{\mu_{t+\mu}} \ln \frac{\sqrt{c_2^2 + (\underline{X})^2 + \frac{\mu_{t-\mu}}{2} + \underline{X}}}{\sqrt{c_1^2 + (\underline{2})^2 + \frac{\mu_{t-\mu}}{2} + \underline{X}}} \right)$
Assumption	Constant field	Constant concentration gradient	Electrical neutrality	Donnan equilibrium
Investigator	Goldman	Henderson	Planck	Teorell, Meyer, Sicvers

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

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 Na₂CO₃ 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 10⁻²M Na₂CO₃ aq. under electric field.



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

N - イ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 10~40%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(PFG NMR)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。4µs 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変換シス テムにある。実際,筋肉のエネルギー効率(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³²。

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³³⁾(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³⁴⁾,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³⁸⁾, 規則的構造を持つゲル³⁹⁾,高分子電解質間コン プレックス形成⁴⁰⁾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

- 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.
- 2) Hirokawa, Y. and Tanaka, T. : J. Chem. Phys., 81 (1984), 6379



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





- 3) 伊藤昭二:高分子論文集,46(1989),427
- 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
- 12) Hamlen, R. P., Kent, C.E., and Shafer, S. N. : Nature, 206 (1965), 1149
- 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

10

(1986), 157

- 19) 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
- 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
- 28) 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
- 30) 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
- 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
- 36) 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
- 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

紹 介 著 者



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。