

電場中で屈曲する高分子ゲルの屈曲機構の検討

東京職業能力開発短期大学校 神林 信太郎

Examination of Curvature Mechanism of Polymer Gel which Bends in the Electric Field

Shintarou KANBAYASHI

要約 柱状に切断した高分子電解質ゲルを電解液中で平行電極間に置き、直流電圧を印加するとゲルを屈曲させることが出来た。電解液に陽イオン界面活性剤を添加すると、ゲルの屈曲速度を著しく向上させることも出来た。さらに、電場を連続的に反転させるとゲルの屈伸運動が観察された。この様な高分子ゲルの屈曲機構の解析と、添加する界面活性剤の濃度変化やアルキル鎖長の影響について検討した。ゲルの屈曲は、高分子ゲル内部の固定電離基密度と、ゲル外部に存在する可動イオン濃度との差に基づく浸透圧の生成に基づくものと考えられた。高分子ゲルの屈曲量の増加と屈曲速度の向上は、①ゲル内の固定電離基密度が高い系で、②界面活性剤濃度が高く、③アルキル鎖長の長い界面活性剤の系で観察された。これらの結果から、界面活性剤の添加に伴うゲルの屈曲効果の向上は、ゲルの負極側で生じる膨潤作用と、ゲルの正極側で生じる凝集力が、相乗効果として現われた結果であると考えられた。

I はじめに

高分子ゲルとは溶媒によって膨潤した架橋高分子をいう⁽¹⁾。一般的な高分子ゲルのイメージとしては、コンニャクやゼリー等を思い浮かべるとよい。ゲルは身近でかつその利用の歴史が古い材料である。それにもかかわらず最近ゲルが、新たな関心を集めている。その背景には、ゲルが高吸水材料として使用されはじめたこともあるが、ゲルという状態が材料として多くの可能性を有していることが再認識されはじめたこともある。

溶媒組成変化、温度や pH 変化、電場付加などの外部の環境変化に応答して不連続な膨潤・収縮変化（体積相転移）する刺激応答性高分子ゲル^{(2)~(6)}は、環境材料の一つとして世界的なレベルで数多くの研究が推進されている。相図の作製などによる巨視的観測に加え、光散乱や中性子散乱法などによる微視的な網目の構造解析⁽⁶⁾、さらに高分子化学的な分子設計手法により刺激応答性を制御する試みが行われている。

またその応答性を利用して、外部刺激の on-off による薬物放出制御^{(7)~(11)}や、生理活性物質の分離精製^{(12)~(13)}、バイオリアクター⁽¹⁴⁾、細胞の接着・脱着制御⁽¹⁵⁾など、種々の生医学分野への応用が試みられてきた。^{(16)~(17)}

高分子電解質ゲルは、基本的には高分子電解質溶液の基本特性に基づく物理化学的性質を持つ。既に我々は、高分子電解質溶液の電離挙動を始めとした一連の高分子電解質複合体に関する熱力学的検討を行っている^{(18)~(21)}。また、高分子電解質を担体とする錠剤の絞り出し効果についても、薬物放出制御の観点から検討している⁽²²⁾。

柱状に切断した高分子電解質ゲルを電解質溶液中で平行電極の間に置き、直流電圧を印加するとゲルが屈曲した。電解質溶液に陽イオン界面活性剤を添加するとゲルの屈曲速度を著しく上昇させることもできた。また、電場を連続的に反転させるとゲルの屈伸運動も観察されたので報告する。

本研究では、高分子電解質の持つ基本特性をふま

負の電離基含有量を系統的に変化させた、2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) ゲルを合成し、ゲル屈曲機構の基本特性の評価を行った。さらに、電解質溶液中に陽イオン界面活性剤を添加することで、ゲルの屈曲速度を早めることのできる機構について、界面活性剤のアルキル鎖長の違いと濃度変化の観点から検討した。

II 実験方法

1 ゲルの合成

ゲルの合成は、AMPSモノマーとacrylamide(AAM)モノマーをモル分率([AAM]/([AMPS]+[AAM]))で0(G0)、0.25(G25)、0.5(G50)の割合で混合した。このモノマー混合液にN₂ガスを十分吹き付けた後、架橋剤としてN,N'-methylenebis(acrylamide)(5×10⁻²mol%)、重合開始剤としてpotassium peroxodisulfate(5×10⁻²mol%)を添加した。厚さ1mmのスペーサーを挟んだガラス板(260×200×4mm)の間にこの溶液を速やかに注入し、60℃で6時間重合させた。重合反応が終了した後、ガラス板をはがし厚さ約1mmのゲル板を2cm角の大きさに切断し、蒸留水を交換しながら1週間以上蒸留水に浸し、十分膨潤させた。

2 界面活性剤

使用した陽イオン界面活性剤は、アルキル鎖長の異なる decyltrimethyl ammonium chloride (C10), dodecyltrimethyl ammonium chloride (C12), hexadecyltrimethyl ammonium chloride (C16)をそれぞれ用いた。これらの界面活性剤は、特に精製せず市販品をそのまま所定の濃度に溶解して使用した。

3 電解質溶液の調製

電解質溶液は硫酸ナトリウム水溶液(2.4×10⁻²mol/l)中に上記の界面活性剤を0.01~0.1×10⁻³mol/lの濃度になるように添加して調製した。

4 ゲル屈曲量の測定

ゲルの屈曲量の測定は、50×3×1.3mmのサイズに切断したゲルをゲル固定用ステージに乗せゲル中心部を虫ピンで止め固定する。このステージを100×60×15mmのプラスチック容器にセットする。この容器には白金電極が60mmの間隔になるように貼り付けてある。この容器に電解液50mlを入れ6Vの電圧をかけ、

30秒毎に図1のAとBの長さを計測しA+Bをゲルの屈曲量とした。

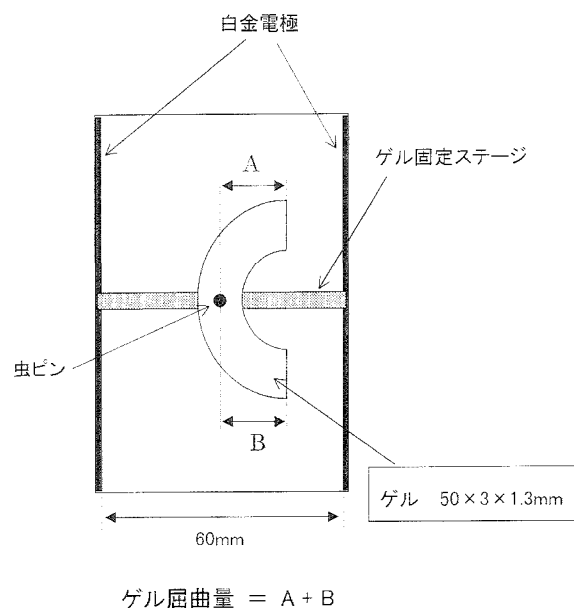


図1 ゲル屈曲量測定装置

電場反転による屈曲量の測定は、プラスチックケース中に電解質溶液50mlを入れ(電解質溶液中の界面活性剤濃度はC10:0.01mol/l、C12:0.01mol/l、C16:0.001mol/lに調製した。)、20秒毎に電極の電場を反転させた。電場の反転は、自作のリレーボードを用いコンピューター制御で行った。実験電圧は10Vで行ったが、ゲルの屈曲運動の耐久性を見るために、屈曲量が低下し始めたなら適宜電圧を上げて測定を続けた。

III 結果と考察

1 ゲル屈曲量と時間の関係

図2は、G25ゲルをC16の界面活性剤の入った電解質溶液に浸したときの屈曲量と時間の関係を示したものである。屈曲量は、界面活性剤濃度が高くなるにしたがって大きくなるのがわかる。界面活性剤を添加していない系では、最大10mmの屈曲量なのに対して、0.01mol/l添加した系では最大屈曲量は33.5mmまで増加する。

屈曲量と時間の関係を見ると、ゲルの屈曲量は時間とともに大きくなっているのがわかる。ただし、界面活性剤濃度が比較的低い0~0.002mol/lの範囲の系では、1.5分付近までゲルはいったん負極側に最大で8mm程度屈曲することがわかる。その後時間とともにゲルは正極側に屈曲する。界面活性剤濃度が高くなる

にしたがって、この負極側への屈曲量は減少し、界面活性剤濃度が 0.005 mol/l 以上の系では観察されない。このような負極側への屈曲現象は、ゲル内部の電離基濃度とゲル外部のイオン濃度の差に基づく浸透圧によるものと考えられる。

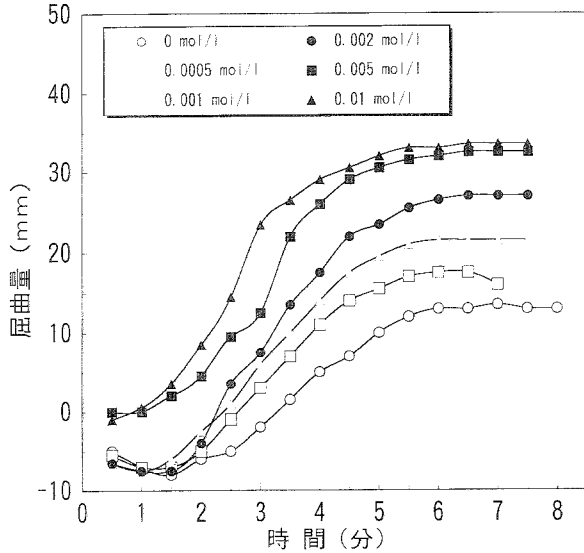


図2 C16濃度変化に伴うG25ゲルの屈曲量と時間の関係

G0~C16系、G50~C16系の時間に伴う屈曲量の変化も、図2のG25~C16系と良く似た傾向を示した。

ゲルの屈曲は、時間経過とともに小さくなり、G0~C16の系では6分で屈曲はほぼ停止する。図2に示したG25~C16系では6分、G50~C16系では7分でそれぞれゲルの屈曲は停止した。ゲル内の電荷量が大きなG0ゲルは、静電的相互作用により界面活性剤をゲル側面に多く吸着できる。界面活性剤間の疎水性相互作用は、当然界面活性剤の吸着密度に比例する。ゆえにG0ゲルは、他のG25、G50ゲルに比べて大きな疎水性相互作用をゲル側面に生じることになる。この力は、素早いゲルの屈曲を起こし、比較的短時間で飽和屈曲点を迎えることになるものと考えられる。

2 最大屈曲量と界面活性剤濃度の関係

図3は、G50ゲルの最大屈曲量と界面活性剤濃度の関係を界面活性剤別に示したものである。電解質溶液中に界面活性剤を添加しないときには、最大屈曲量は 18 mm であるのに対し、界面活性剤C10を添加すると $20 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$ で 27.5 mm まで屈曲量が増加することがわかる。C12では $10 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$ で 37.5 mm 、C16では $5 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$ で 34.5 mm まで屈曲量が増加する。以上の結果からC10、C12、C16と界面活性剤のアルキル鎖長が長くなるにしたがって、低濃度で大きなゲル

の屈曲が起こることが明らかになった。また、ゲルの屈曲量は界面活性剤濃度の増加に伴い増大するが、ある濃度に達すると界面活性剤の添加の効果は消失する。界面活性剤添加効果の消失点は、C10で 0.02 mol/l 、C12で 0.01 mol/l 、C16で 0.005 mol/l となり界面活性剤のアルキル鎖長が長くなるに従い低濃度でゲルの屈曲量を効果的に大きくすることが可能であることがわかった。つまり界面活性剤の添加は、ゲル側面に吸着した界面活性剤のアルキル鎖間に生じる疎水性相互作用による凝集力がゲルの屈曲を増大させていることを示唆するものと考えられる。

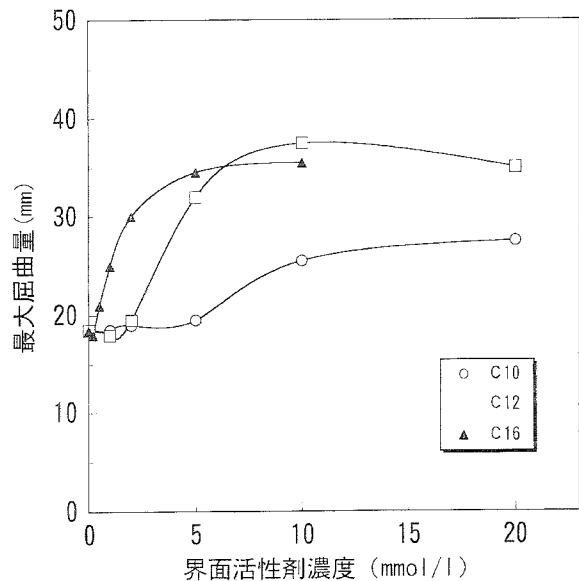


図3 G50ゲルの最大屈曲量と各界面活性剤濃度の関係

3 屈曲速度と界面活性剤濃度の関係

図4に各ゲルの平均屈曲速度と界面活性剤濃度の関係を示す。界面活性剤濃度の増加に伴いゲルの平均屈曲速度も増加していることがわかる。増加傾向はアルキル鎖長の長いものほどいくぶん大きい。

界面活性剤を電解質溶液中に添加しないときには、平均屈曲速度は約 $59\text{ }\mu\text{ m/s}$ なのに対して、C10を添加すると速度は徐々に速くなり、最大で1.5倍まで増加する。C12では1.6倍に、C16では1.8倍にまで屈曲速度の増加が見られた。特にC16では、 $2 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$ という低濃度の界面活性剤の添加で大きな屈曲速度の増加が見られ、ゲルの屈曲速度の向上にはアルキル鎖長の長い界面活性剤が有効であることがわかる。

平均屈曲速度と界面活性剤濃度の関係を検討した結果、①界面活性剤濃度の増加はゲルの屈曲速度を早める、②ある程度まで界面活性剤濃度が増加すると屈曲速度に変化が見られなくなる、③アルキル鎖長の長い

界面活性剤ほど低濃度で急速に屈曲する、ことが明らかになった。この様な界面活性剤濃度とアルキル鎖長の変化に伴う屈曲速度の向上は、電場中のゲル側面に吸着した界面活性剤分子間に働く疎水性相互作用によるものと考えられる。

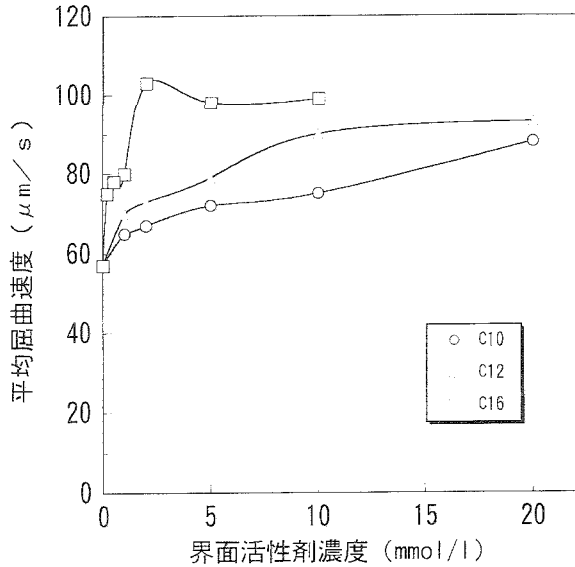


図4 G0ゲルの平均屈曲速度と各界面活性剤濃度の関係

4 ゲルの屈伸運動

以上の様なゲルを、界面活性剤が添加された電解質溶液中で、電場を20秒間隔で連続的に反転させると、ゲルの屈伸運動が観察された。

C12 (0.01mol/l) を添加した硫酸ナトリウム (2.4 × 10⁻²mol/l) 電解質溶液中で、G0ゲルが示す屈伸運動の様子を図5に示した。15分まで20秒間隔で10Vの電場を反転させると、ゲルは正極側に向かって交互に速やかに屈曲を繰り返す。図のように振れ幅約20mmで、安定な屈伸運動を繰り返した。今回の実験では、最大35分間、屈伸回数にして105回屈伸運動を連続し

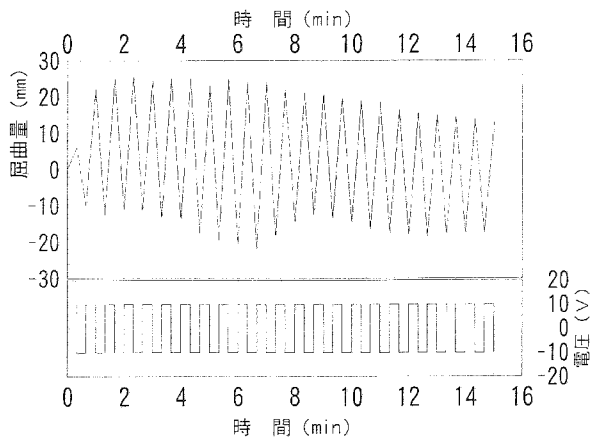


図5 G0~C12系ゲルの電場反転に伴う屈曲量の変化

て行わせることができた。設定条件を工夫すれば、1時間以上の屈伸運動も十分に可能であるものと考えられた。屈伸運動によるゲルの耐久性についての検討を今後行うことは、このゲルの有効利用を考える上で大変重要であると思われる。

ゲルの種類によっては、途中で屈伸の振れ幅が時間とともに減少する系も見られたが、電圧を10Vから20Vに上げることで屈曲量は瞬時に回復し、再び安定な屈伸運動を続けて行わせることが可能であった。

5 ゲルの屈曲機構

屈曲現象は高分子ゲルの膨潤収縮運動の一つと考えられる。溶液中において膨潤収縮による高分子ゲルのサイズはFlory¹³⁾によれば、以下の三つの浸透圧を用いて検討することができる。

- ①高分子鎖と溶媒の相互作用に基づく浸透圧 (π_1)
- ②高分子鎖のゴム弾性に基づく浸透圧 (π_2)
- ③高分子ゲルの内外に存在する可動イオンの濃度差に基づく浸透圧 (π_3)

これら三つの浸透圧の和 π は、次式(1)で表すことができる。

$$\pi = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3$$

$$= -[\nu(1-\nu) + \nu + \chi\nu^{1.2}]RT/V_1 + (\nu^{1.3} - \nu/2)RT\nu/V_0 + (\sum C_i - \sum C_j)RT \quad (1)$$

ここで、 ν は高分子の体積分率、 χ は溶解度パラメーター、 V_0 は乾燥状態での高分子の体積、 ν_0 は網目における有効鎖の数、 V_1 は溶媒のモル体積、 C_i はゲル中のイオン濃度、 C_j は外部溶液中のイオン濃度、 R は気体定数、 T は温度をそれぞれ表す。式(1)右辺第3項は、高分子に固定された高分子イオン間の静電的反発力を反映する。

高分子ゲルと外部溶液とが完全に平衡状態にあれば、三つの浸透圧はそれぞれ一定値をとるので全浸透圧は $\pi = 0$ となる。この状態で直流電場が印加されると高分子に固定された電離基は移動できないが、その対イオンと自由イオンがそれぞれ正極と負極方向へ移動する。すると高分子ゲルの正極側と負極側で浸透圧 π_3 の値に差が生じる結果、高分子ゲルは電極の片方の側で膨潤し、一種のバイメタルの様な原理で屈曲することになる。

C_i と C_j の差が大きく取れる条件に高分子ゲルを設定すれば、高分子ゲルの屈曲現象は大きくなる。しかし、この時の高分子ゲルの屈曲速度は、ゲルの内外である程度の浸透圧が生じるまでのタイムラグが存在し、屈曲応答性はそれほど良いものとはいえない。

このような系に陽イオン界面活性剤を添加すると、屈曲速度の向上が見られた。界面活性剤が添加された電解質溶液に浸されたゲルは、ゲルの持つスルホン酸基と界面活性剤の正電荷間の静電的相互作用で、いわゆるポリイオンコンプレックスを生成しゲル表面に界面活性剤分子が吸着する。この様な状態の高分子ゲルに電圧を印加すると、負極側のゲル表面に吸着していた界面活性剤は、ゲルから離れて負電極に吸着する。このため負極側のゲル表面には、ゲル内の固定電荷間の反発力が作用し膨潤することになる。一方、正電極側のゲル表面に吸着している界面活性剤は、疎水性相互作用により界面活性剤分子のアルキル鎖間に凝集力が働き、ゲル側面に収縮力が作用する。この膨潤力と収縮力がゲルの別々の側面で作用するために、屈曲速度が著しく向上したものと考える。

図6は、ゲル屈曲機構のモデル図である。図6の(A)は、界面活性剤の添加された電解質溶液中に高分子ゲルを浸した状態を示す。静電的引力によってゲル表面に界面活性剤が吸着する。この状態に置かれたゲルに電圧を印加すると、図6(B)のように負極側の界面活性剤が電極側に向かって泳動する。一方、正極側では界面活性剤分子はゲルに吸着したままなので、界面活性剤分子のアルキル鎖間の疎水性相互作用による凝集力が働く。負極側のゲル内固定電荷間の静電的

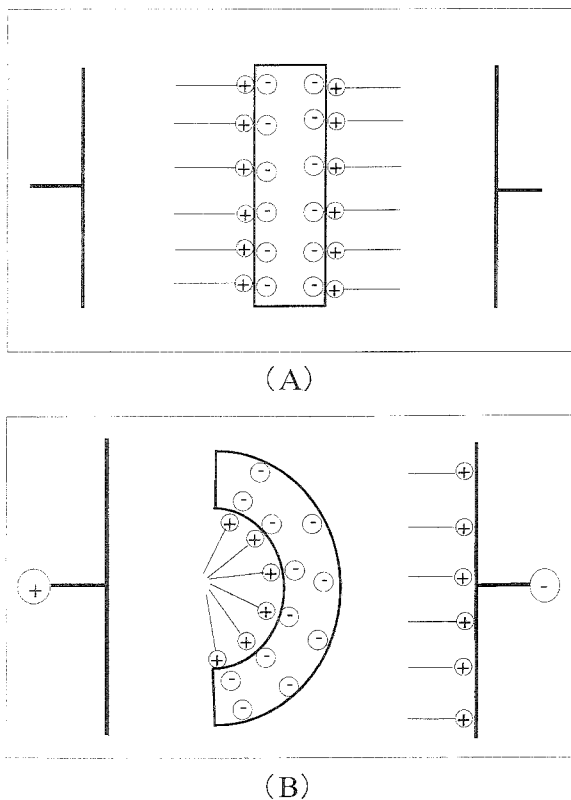


図6 ゲルの屈曲機構モデル

発力と、正極側で作用する凝集力が相乗効果をおよぼすことで、ゲルの屈曲速度を著しく向上させることが出来たものと考えられる。

今回合成したゲルを、電場応答性材料として応用する場合、屈曲の応答速度は満足のゆく結果が得られた。しかし、ゲル自身の強度が十分ではないことが、今後の検討課題である。エネルギーの変換効率としてはまだまだかなり低いが、電気エネルギーを機械的エネルギーへ変換する新しい方法として大変興味深い現象である。電解質溶液中でしか作動しないこの様な高分子ゲルを、将来は空気中でも自由に動かすことが出来れば、さらにその応用範囲が広がるものと確信している。

謝辞

本研究を進めるにあたり、電源装置の調達や制御プログラムの作成等に、多人なご援助をいただいた東京職業能力開発短期大学校電気技術科、田中晃先生（現：北九州職業能力開発短期大学校）に感謝いたします。

[参考文献]

- (1) 萩野一善・長田義仁・伏見隆夫・山内愛造、ゲル、産業図書(1991)
- (2) T.Tanaka, D.Fillmore, S.T.Sun, I.Nishio, G.Swislow and A.Shah, Phys.Rev. Lett., 45, 1636 (1980)
- (3) Y.Hirokawa and T.Tanaka, J.Chem. Phys., 81, 6379 (1984)
- (4) Y.H.Bae, T.Okano, and S.W.Kim, J.Polym. Sci., Part B:Polym.Phys., 28, 923(1990)
- (5) 吉田亮・酒井清孝・岡野光夫、膜, 17, 33(1992)
- (6) 柴山充弘、高分子加工, 42, 192(1993)
- (7) T.Okano, Y.H.Bae, H.Jacobs and S.W.Kim, J.Controlled Release, 11, 255 (1990)
- (8) L.-C.Dong and A.S.Hoffman, J.Controlled Release, 15, 141(1991)
- (9) R.Yoshida, K.Sakai, T.Okano and Y.Sakurai, Adv.Drug Delivery Rev., 11, 85 (1993)
- (10) R.Yoshida, T.Okano, Y.Sakurai and K.Sakai, J.Biomater. Sci., Polym. Ed., 6, 585 (1994)
- (11) 吉田亮、日本臨床, 56, 118 (1998)
- (12) M.Matsukata, Y.Takei, T.Aoki, K.Sanui, N.Ogata, Y.Sakurai and T.Okano, J.Biochem., 116, 682(1994)
- (13) H.Kanazawa, K.Yamamoto, Y.Matsushima, N.Takai, A.Kikuchi, Y.Sakurai and T.Okano,

- Anal.Chem., 68, 100 (1996)
- (14) T.G.Park and A.S.Hoffman, *Enzyme Microb. Technol.*, 15, 476 (1993)
- (15) T.Okano, N.Yamada, M.Okuhara, H.Sakai and Y.Sakurai, *Biomaterials*, 16, 297 (1995)
- (16) 岡野光夫、*生体材料*, 11, 171 (1994)
- (17) 岡野光夫、*BME*, 8, 22 (1994)
- (18) 神林信太郎・新井孝昭、*高分子論文集*, 48, 67 (1991)
- (19) 神林信太郎・新井孝昭、*高分子論文集*, 49, 407 (1992)
- (20) 神林信太郎・新井孝昭、*高分子論文集*, 51, 115 (1994)
- (21) 神林信太郎・新井孝昭、*高分子論文集*, 51, 323 (1994)
- (22) 神林信太郎・並木裕和、*日本化学会誌*, 1000 (1995)
- (23) P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ.Press, Ithaca, N.Y. (1971)