

# 電場中での高分子電解質ゲル屈曲挙動に及ぼす電解質溶液濃度の影響

職業能力開発総合大学校 東京校 神 林 信太郎

Salt Effects on Curvature Behavior of Polyelectrolyte Gel which bends in an Electric Field

Shintarou KANBAYASHI

**要約** 高分子電解質ゲルは、溶液中において外部からの刺激、例えば温度変化や電場の作用でその大きさや形状を変える性質を持っている。特に電場応答性については、柱状の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屈曲運動を行うことが見出されている。本研究では、固定電離基密度の異なる高分子電解質ゲルを合成し、これらのゲルを浸した電解質溶液濃度を変化させながら直流電圧を印加して、ゲルの屈曲現象を観察した。ゲル内外のイオン濃度変化が、ゲルの屈曲量に及ぼす影響を検討し、屈曲機構モデルの提案を試みた。その結果、外部電解質溶液濃度を高くしてゆくと、プラス極側へのゲルの屈曲量は急激に増大した。さらに濃度を高くすると、屈曲量は急激に減少した。ゲル内部の固定電離基量と、外部電解質溶液のイオン量が等しい条件で最大屈曲を示すことが明らかになった。ゲルの屈曲現象に極大をもたらす電解質溶液濃度が存在する事は、ゲル内外のイオン濃度差に基づく浸透圧と、ドナン電位による膨潤挙動によって説明することができた。この様なゲルの屈曲現象における浸透圧屈曲モデルを提案した。

## I はじめに

近年、生体の運動や筋肉の仕組みに関する研究が進み、生体のようにしなやかでしかも精密に動くシステム、例えば、人工筋肉を目指した研究が注目されるようになった。その候補素材の一つとして高分子ゲルがある<sup>(1)</sup>。高分子ゲルは、高分子網目鎖、イオン、水などで構成され生体に近い柔軟性を有することから、バイオメテックス材料ともいえる。このような高分子ゲルに外部から熱エネルギー、化学エネルギー、あるいは電気エネルギーを与えることで、高分子ゲルに変形や運動などの現象を起こすことができれば、外部からの入力エネルギーを機械エネルギーへ変換する方法を得ることができる。

現在までに、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<sup>(2)~(6)</sup>についての研究が、環境材料の一つとして数多く進められている。

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<sup>(7)~(11)</sup>や、種々の生医学分野への応用が試みられてきた。<sup>(12)~(13)</sup>

ゲル内部に電離基が固定された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<sup>(14)~(17)</sup>。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<sup>(18)</sup>。

前報<sup>(9)</sup>において我々は、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、この屈曲速度は電解質溶液中の陽イオン界面活性剤濃度に依存して著しく上昇することを報告した。さらに、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、これらの屈曲機構についても報告した。

本研究では、高分子電解質の持つ基本特性をふまえ、ゲル内外のイオン濃度変化が及ぼすゲルの屈曲量変化より推定した屈曲機構について報告する。

高分子ゲル内の負の電離基含有量を系統的に変化させるために、2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS)と acrylamide(AAm)のモル分率が異なる共重合高分子ゲルを合成した。これらのゲルを濃度の異なる電解質溶液中で直流電圧を印加した時の、ゲルの屈曲量を測定し、屈曲量に及ぼす電解質溶液濃度と、高分子ゲル内の固定電離基濃度の影響について検討した。

## II 実験方法

### 1 ゲルの合成

ゲルの合成は、AMPS モノマーと AAm モノマーを表1に示すモル分率で水に溶解した。このモノマー混合液に N<sub>2</sub>ガスを十分吹き付けた後、架橋剤として N,N'-methylenebis(acrylamide) (5×10<sup>-2</sup>mol%)、重合開始剤として potassium peroxodisulfate (5×10<sup>-2</sup>mol%)を添加した。厚さ 1 mm のスパ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 1 mm のゲル板を 2 cm 角の大きさに切断し、所定濃度の電解質溶液に 1 週間以上溶媒を交換しながら浸し、十分膨潤させた。

表1 AMPS-AAm 共重合ゲルの組成

ゲル記号	AMPS(g)	AAm(g)	モル分率(R)*
G-0	15.1707	—	0
G-25	11.3625	1.2990	0.25
G-35	9.8475	1.8186	0.35
G-50	7.5750	2.5980	0.50
G-60	5.3025	3.3774	0.60
G-75	3.7875	3.8970	0.75
G-100	—	5.2031	1.00

\*モル分率  $R = \frac{[AAm]}{[AMPS] + [AAm]}$

## 2 電解質溶液の調製

電解質溶液は硫酸ナトリウム水溶液を用いた。0.0~13×10<sup>-2</sup>mol/l の間で12種類の濃度になるように調製した。

## 3 ゲル屈曲量の測定

ゲルの屈曲量の測定は、前報<sup>9)</sup>と同様に行った。

## 4 ゲル膨潤度の測定

種々の濃度の電解質溶液中で膨潤平衡に達したゲルをシャーレに取り出し、ゲル表面の水分を軽く拭き取り重さをはかる。このゲルを55℃の乾燥機中で乾燥させ完全に水分を蒸発させる。このときの乾燥ゲルの重さと膨潤ゲルの重さの比から膨潤度を求めた。

## III 結果と考察

### 1 ゲルの膨潤度と電解質溶液濃度の関係

図1に、ゲルの膨潤度と電解質溶液濃度の関係を示した。G-0~G-75までのゲルは電解質溶液濃度ゼロ、すなわち蒸留水中で非常に高い膨潤度を示している。電解質濃度が高くなると膨潤度は低下し、3×10<sup>-2</sup>mol/l までは急激に低下する。7×10<sup>-2</sup>mol/l 以上の濃度になると、膨潤度の変化は小さくなりほぼ一定値を示す。ゲル内に固定電荷を持たないG-100ゲルの膨潤度は低く、変化もほとんど見られない。ゲル内の固定電荷量が最も大きいG-0ゲルから順に電荷量が低いゲルになると、膨潤度も順に低下する。この様なゲルの膨潤挙動は、ゲル内部と外部液のイオン濃度差に基づく浸透圧によって生じているものと考えられる。

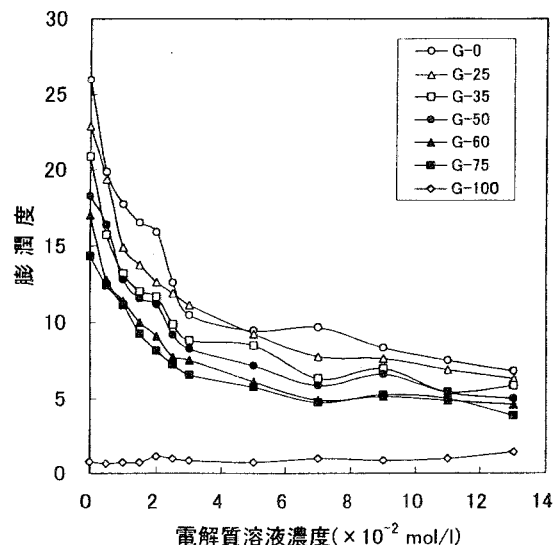


図1 電解質溶液(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)濃度とゲルの膨潤度の関係

以上の結果から、今回合成された AMPS-AAm 共重合高分子ゲルは、系統的にゲル内固定電荷量の違ったゲルが調製できたのもと考えられる。

## 2 ゲルの屈曲量と時間の関係

図2にG-0ゲルの屈曲量と時間の関係を示す。どの電解質溶液濃度の系においても、時間とともに屈曲量は増加し、ある一定時間経過すると屈曲量が最大値を示した後、屈曲は止まる。屈曲停止までの時間は、電解質濃度  $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  と  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  で4分、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  で2分、 $11.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $13.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  まで濃度が高くなると1分

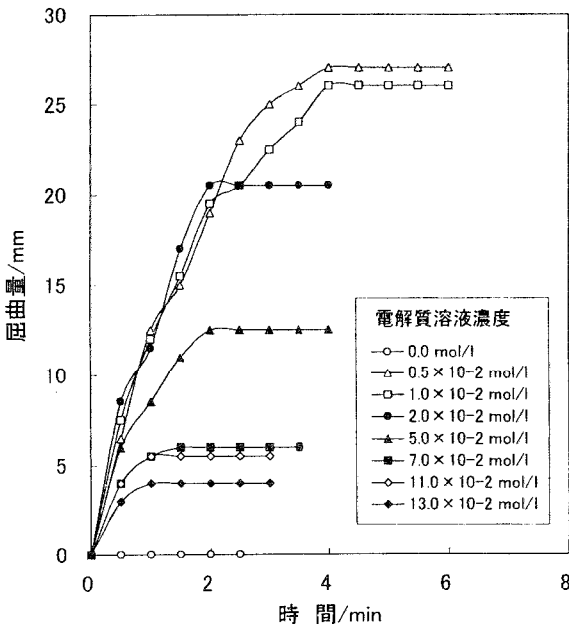


図2 ゲル(G-0)の屈曲量と時間の関係

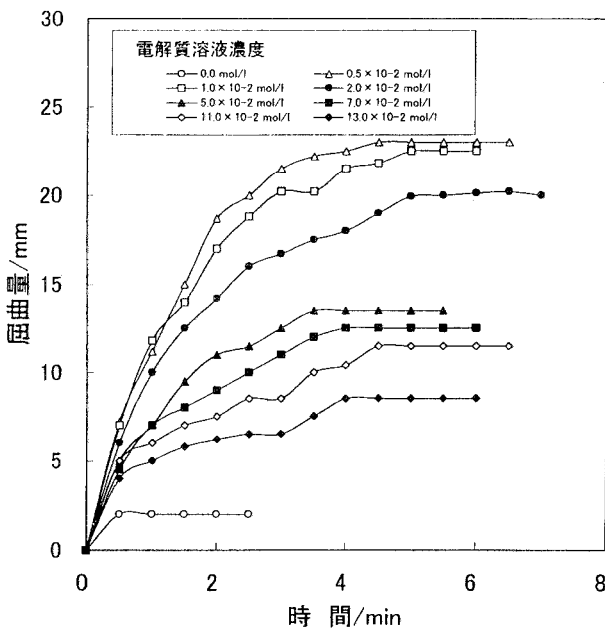


図3 ゲル(G-50)の屈曲量と時間の関係

で屈曲が停止することがわかる。この時の最大屈曲量は、電解質溶液濃度が  $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  から  $13.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  へと増加するにしたがって27mmから4.0mmにまで低下する。この系では、蒸留水中（電解質溶液濃度  $0.0 \text{ mol/l}$ ）での屈曲現象は観察されなかった。

図3はG-50ゲルの屈曲量と時間の関係である。G-0ゲルと同様に時間とともに屈曲量は増加し、一定時間が経過すると最大屈曲量を示して屈曲が停止する。屈曲停止時間は、G-0ゲルとは違い電解質溶液濃度に関係なく、どの濃度系でも4~4.5分の間で屈曲は停止する。また、G-0ゲルに比べて最大屈曲量は、 $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  では約15%屈曲量が減少しているのに対して、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  ではほぼ同程度の屈曲量である。さらに、 $7.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  以上の濃度では、G-0ゲルに比べて約2倍の最大屈曲量を示している。G-50ゲルでは、電解質を添加しない系でも2mm程度の屈曲現象が観察された。

ゲル内の固定電離基量が多いG-0ゲルは、電解質溶液濃度の増加で急激な屈曲量の低下を招いた。これに対して、ゲル内の固定電荷量が低いG-50ゲルでは、G-0ゲルに比較して屈曲量の低下が小さいことが明らかになった。

## 3 屈曲速度と電解質溶液濃度の関係

図4にG-0, G-25, G-35, G-50ゲルの屈曲速度と電解質溶液濃度の関係を示した。屈曲速度は、最大屈曲量までに要した時間から算出した。

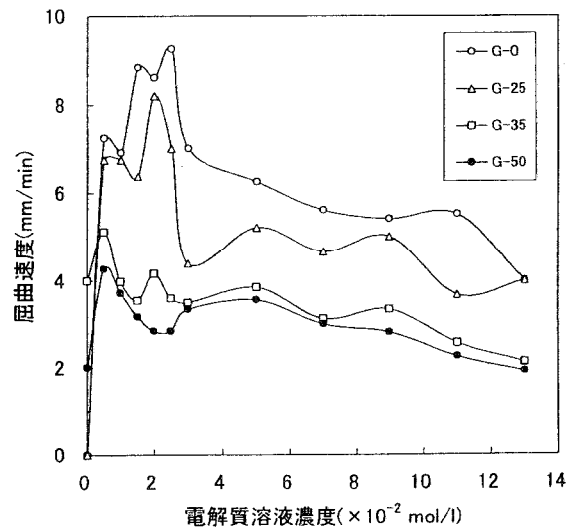


図4 電解質溶液濃度と屈曲速度の関係

G-0ゲルの屈曲速度が最も大きく、ゲル内の電荷量が低いゲルほど屈曲速度は小さくなる。屈曲速度のピークはG-0で  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  付近、G-25で  $2.0 \times$

$10^{-2}$ mol/l 付近、G-35、G-50では $0.5 \times 10^{-2}$ mol/l 付近に現れ、ゲル内の固定電離基密度の減少とともに低電解質濃度へシフトしている。G-0、G-25では、電解質溶液濃度上昇に伴って急激に屈曲速度の減少が見られる。これに対して、G-35、G-50では電解質溶液濃度の変化による屈曲速度の減少はわずかである。

ゲルの屈曲速度は、ゲル外部の電解質溶液濃度の大きさに単純に比例するのではなく、最適な電解質溶液濃度が存在することがわかった。またこの最適電解質溶液濃度は、ゲル内の固定電離基密度とも密接な関係があることも示唆された。

#### 4 ゲルの最大屈曲量と電解質溶液濃度の関係

図5は、ゲルの最大屈曲量に及ぼす電解質溶液濃度の影響を示したものである。全てのゲルは、電解質濃度ゼロでは0~3mm程度の屈曲量で、ほとんど屈曲しない。これに対して、ほんのわずかな $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の添加で、ゲルの屈曲量は急激に増大する。G-0は $1.5 \times 10^{-2}$ mol/l で27mmの最大値を示している。その後電解質溶液濃度が増加すると、最大屈曲量は急激に低下する。G-100では、電解質溶液濃度が高くなっても、屈曲量の変化はまったく見られず、屈曲量2mm程度である。実験精度から考えてG-100ゲルの屈曲現象は、起こらないと判断できる。

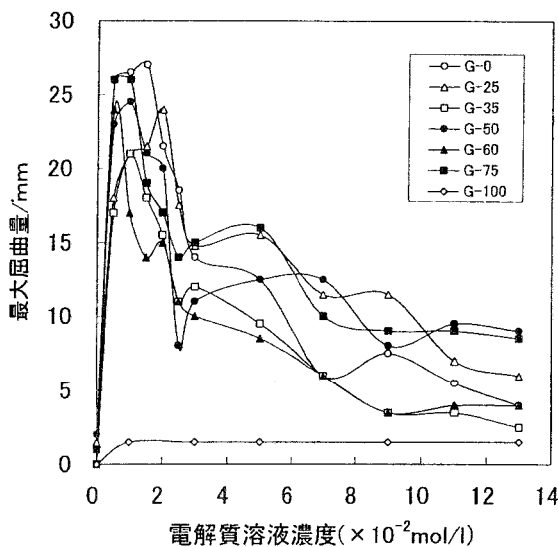


図5 ゲルの最大屈曲量と電解質溶液濃度の関係

この図で、ゲルの最大屈曲量のピークを示す電解質溶液濃度は、G-25で $2.0 \times 10^{-2}$ mol/l、G-35とG-50で $1.0 \times 10^{-2}$ mol/l、G-60とG-75で $0.5 \times 10^{-2}$ mol/l である。つまりゲルの最大屈曲量を示す外部電解質溶液濃度は、ゲル内の固定電荷量が低下するにしたがって、順に低下することがわかる。

#### 5 電解質溶液の電荷量とゲル内部電荷量の関係

ゲルの最大屈曲点における電解質溶液濃度は、ゲル内部の固定電離基濃度が高い系では高く、ゲル内部の固定電離基濃度が低下すると低くなることが明らかになった。ゲルを最大限に屈曲させるには、ゲル内部の電荷量に対する最適な外部電解質溶液濃度の存在が示唆される。そこで、最大屈曲量を示した外部電解質溶液濃度から外部溶液中の実質的な電荷量（可動イオンの絶対量）を計算し、ゲル内部の固定電荷の絶対量に対してプロットしたのが図6である。多少のばらつきは見られるが、ほぼ外部電解質溶液の電荷量とゲル内部の電荷量は1:1の比例関係にあることがわかる。つまり、ゲル内部に存在する固定電荷量と同じ可動イオン量が外部溶液中に存在するとき、ゲルは最も屈曲することが明らかになった。ただし、G-0ゲルはこの関係に従わない。これは、G-25等の固定電荷量が大きいゲルが、実際にはG-0ゲルと似かよった固定電荷を持つためと推測できる。G-0ゲルと他のゲルとの固定電荷量の違いを詳細に検討する必要がある。

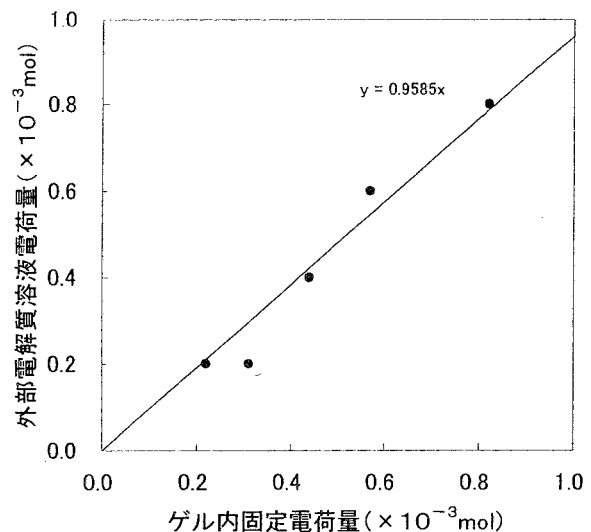


図6 最大屈曲量を示す外部電解質溶液電荷量とゲル内固定電荷量の関係

#### 6 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Flory<sup>29)</sup>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 ( $\pi_1$ )
- ② 高分子鎖のゴム弾性に基づく浸透圧 ( $\pi_2$ )
- 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 ( $\pi_3$ )

これら三つの浸透圧の和  $\pi$  は、次式(1)で表すことができる。

$$\begin{aligned} \pi &= \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 \\ &= -[\ln(1-\nu) + \nu + x\nu^{1/2}]RT/V_1 + \\ &\quad (\nu^{1/3} - \nu/2)RT\nu_e/V_0 + (\sum C_i - \sum C_j)RT \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\nu$  は高分子の体積分率、 $x$  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、 $\nu_e$  は網目における有功鎖の数、 $V_1$  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  $\pi_3$  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。

また、イオン化ゲルが水溶液中で膨潤平衡状態にあるとき、ゲル内部には固定電荷が存在するので、ゲルと外部溶液の界面にドナン電位 ( $\phi$ ) が生じる。この電位は、ゲル中の+イオン (濃度  $[M^+]$ ) が外に出るのを妨げ、ゲル外部の-イオン (濃度  $[X^-]_{out}$ ) がゲルの中に入るのを妨げる。熱エネルギー  $kT$  をもったイオンが大きさ  $\phi$  の電位障壁を乗り越える確率は式(2)

$$p = \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \quad (2)$$

であるから、浸透圧  $\pi$  は式(3)となる。

$$\pi = ([M^+] - [X^-]_{out})(1-p)RT \quad (3)$$

したがって、ドナン平衡の式(4)が成り立つとき、

$$\frac{[M^+]}{[M^+]_{out}} = \frac{[X^-]_{out}}{[X^-]} = \exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right) = \frac{1}{p} \quad (4)$$

ゲル内外の可動イオンの濃度差として式(5)に比例する浸透圧が生じ、ゲルは膨潤する。

$$\Delta C = ([M^+] + [X^-] - [M^+]_{out} - [X^-]_{out}) \quad (5)$$

この様なドナン電位の大きさは、外部電解質溶液濃度とゲル内の固定電荷の濃度との比に依存し、固定電荷

濃度が増加すれば大きくなる。

以上の浸透圧によるゲルの屈曲とドナン電位によるゲルの膨潤挙動をふまえて、ゲルの屈曲機構のモデルを図7に示す。図中の  $C_{out}$  は外部電解質溶液の可動イオン量、 $C_{gel}$  はゲル内部の固定電離基量をそれぞれ示す。

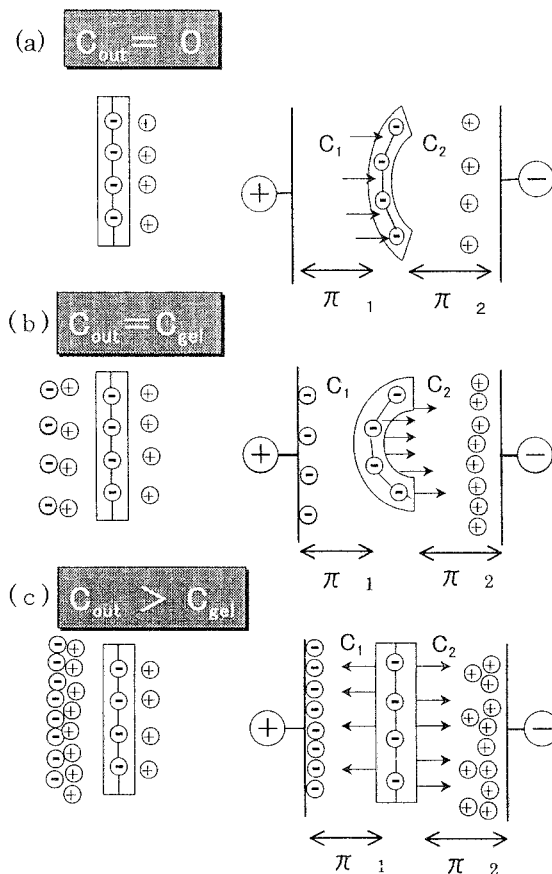


図7 ゲル屈曲機構モデル

$C_{out} = 0$  すなわち電解質を添加していない蒸留水中でゲルに電場をかけると、ゲル内の固定電離基の対イオンがマイナス極側に移動し、ゲルのプラス極側 ( $C_1$ ) とマイナス極側 ( $C_2$ ) でイオン濃度差が生じる。 $C_2$ 側は、ゲル内外のイオン濃度に差がないので浸透圧  $\pi_2 = 0$  になる。 $C_1$ 側ではゲルの内外でのイオン濃度差が生じるので浸透圧  $\pi_1$  が発生し、ゲル側面に水が外部から浸透し膨潤する。その結果ゲル全体は、マイナス極側に屈曲することになる (図7(a))。しかしこの時のイオン濃度差はかなり小さいので、この屈曲現象は僅かであると考えられる。

電解質が添加され  $C_{out}$  が増加すると、今度は  $C_2$ 側のゲル内外のイオン濃度差が増大し新たに  $\pi_2$  が発生する。その結果  $C_2$ 側のゲル内部から水の放出が起こり、 $C_2$ 側でゲルが収縮する。ゲルはさらにマイナス

極側に大きく屈曲するようになる。この屈曲現象には、さきの  $C_1$  側での膨潤効果も加わるものと推測される。

$C_{out}$  がさらに増加し  $C_{out} = C_{gel}$  の状態になると、 $C_2$  側の浸透圧  $\pi_2$  が最大になるので、ゲルの屈曲量は最大になると考えられる (図 7(b))。

$C_{out}$  が  $C_{gel}$  より大きくなった系では、 $C_1$  側の可動イオン濃度が増加し、ゲル内の固定電離基濃度より大きくなるために新たな浸透圧  $\pi_1$  が発生する。 $C_1$  側のゲル側面で脱水現象が起きる。マイナス極側に屈曲していたゲルに対して、プラス極側に屈曲させる力が働くことになる。その結果、ゲルの屈曲量は  $C_{out} = C_{gel}$  条件に比べて急激に減少することになる (図 7(c))。

式(1)においては、 $C_i$  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ものと考えられる。しかし、 $C_i$  と  $C_j$  の差を大きく取るために電解質溶液の濃度を単に増大させてもゲルの屈曲は増大しないばかりか、かえって減少することが本実験で明らかになった。ゲル内のイオン量と外部のイオン量が等しいときにプラス極側への最大屈曲が起き、屈曲量極大をもたらす外部電解溶液の最適濃度の存在を明らかにすることができた。

#### IV まとめ

本研究において、ゲルの片側で起こる浸透圧による膨潤、または脱水現象に伴う収縮により、一種のバイメタルの原理と同様にゲルの屈曲現象が起こることがわかった。この屈曲現象は、浸透圧とドナン電位の生成などが作用した結果と考えられた。また、ゲルの屈曲量極大をもたらす、外部電解質溶液の最適濃度が存在することも明らかになった。この様なゲル屈曲現象に対して浸透圧屈曲モデルを提案した。

電場中での高分子電解質ゲルの屈曲機構については、まだ明確になっていない点も多く、本研究で示した屈曲機構モデルを含めて、さらに詳細な検討を行う必要がある。

#### [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) 岡野光夫、生体材料、11、171(1994)
- (13) 岡野光夫、BME,8,22(1994)
- (14) 神林信太郎・新井孝昭、高分子論文集、48,67 (1991)
- (15) 神林信太郎・新井孝昭、高分子論文集、49,407 (1992)
- (16) 神林信太郎・新井孝昭、高分子論文集、51,115 (1994)
- (17) 神林信太郎・新井孝昭、高分子論文集、51,323 (1994)
- (18) 神林信太郎・並木裕和、日本化学会誌、1000 (1995)
- (19) 神林信太郎、職業能力開発報文誌、11、No.1(21), 37(1999)
- (20) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1971)