

# ゲルの体積相転移と輸送物性

鴫田昌之 三重大学工学部  
Masayuki TOKITA

ゲルは高分子の三次元網目と多量の溶媒とで形成される複雑系である。ゲル中における網目の濃度は非常に低いため、ゲルは「希薄な固体」とであると考えられる。このようなゲルの特徴は、電気泳動やゲルパーミエーションクロマトグラフィ等の技術に応用されている。しかし、ゲル中における物質の拡散や輸送現象は十分に理解されているとはいえない。本稿では、最近の研究成果を基にゲル中における物質の輸送現象に関する解説をする。

## 1. はじめに

ゲルは高分子網目と溶媒で形成される複雑系である。通常、ゲル状態においては溶質である高分子がゲルの全体積に占める割合は溶媒分子に比して非常に小さい。しかし、高分子が網目構造を形成しているため、ゲルは形態保持性や弾性等の典型的な固体の性質を示す。つまり、ゲルは希薄溶液としての特徴と固体としての特徴を合わせ持ついわば「希薄な固体」である。このようなゲルの構造的な特徴は、ゲルの物性に顕著に反映される。本稿では特に、ゲルを介した輸送現象について詳述することにする。

## 2. 輸送現象

容器の中の水に落とした一滴のインクは充分時間が経つと容器の水に広がる。この現象は、言うまでもなく、拡散と呼ばれる現象である。最初容器の一部に局在していたインクは、周囲の溶媒分子の、あるいはそれ自身の熱的な揺動によって容器の全ての部分に輸送される。この過程を特徴づける物理量は、インク分子の拡散定数である。類似の現象は自然界には数多く存在する。毛細管中の液体に圧力勾配が生ずると、巨視的な流れが起こる。この液体の流れは毛細管の摩擦係数によって特徴づけられる。また、電場勾配下におかれた溶液中の電荷を有する溶質の流れは、溶質分子の易動度によって記述される。いずれの場合においても、摩擦抵抗や易動度と呼ばれる諸量が物質の流れ、すなわち、輸送現象を特徴づける物理量ということになる。ここでは、特にゲル中における物質の拡散定数について述べることにする。

## 3. ゲルと拡散

単純な液体中に存在する粒子（以後、拡散を観測する物質をプローブと呼ぶことにする）の拡散定数は、良く知られているように、Stokes-Einsteinの関係式によって記述できる<sup>1)</sup>。

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (1)$$

ここで、 $kT$ は絶対温度  $T$  における熱揺動の大きさ、 $6\pi\eta R$  は半径  $R$  のプローブが粘度が  $\eta$  であるような周囲の溶媒から受ける流体力学的な摩擦抵抗である。しかし、全く同一のプローブ分子でも、ゲル中における拡散では溶液中における拡散とは事情が変わってくる。

ゲル中の高分子は三次元高分子網目を形成している。従って、プローブ分子のゲル中における拡散では溶媒による流体力学的摩擦抵抗に、ゲルの網目による摩擦抵抗が重畳することになる。これまでに、用いるゲルやプローブ分子の化学構造によって多様な実験結果が得られることが知られている<sup>2)</sup>。理論的にも、流体力学的な解析あるいは有効媒質近似に基づいた解析等がなされ、一応の成功をみている。これらの事実は、どの実験あるいは理論が優れているという優劣の問題というよりむしろゲルという物質状態の多様性を物語るものである。しかし、このような現状をつぶさに見ると、一つの残された問題があることに気づく。すなわち、我々はゲル中にお



鴫田昌之 三重大学工学部分子  
素材工学科 (514 津市上浜町  
1515) 助教授、理博  
1983年北海道大学大学院理学研  
究科博士課程終了、同年教務職  
員、1987年助手、1992年より  
三重大助教授、専門は高分子物  
性、〈趣味〉音楽鑑賞、読書

Transport Properties of Gels and Phase Transition

けるプローブ分子の拡散現象に対する普遍的な法則を得るに至っていないということである。従って、最初に我々が知らなければならないのはゲル中における拡散現象を記述する普遍的な法則であると考えことは極めて自然である。

#### 4. 一般的背景

我々の研究の解説を行う前に少し一般的な背景を明らかにしておく必要がある。ゲル中における拡散現象を研究する場合、ゲルという状態をどのように考えるかという立場を明確にすることは意外に重要である。ゲルは溶液ではないし、稠密な固体でもない。「希薄な固体」である。しかも、その網目構造は時間的にも空間的にも揺らいでいる。しかし、網目を構成する高分子は架橋されているため、この揺らぎの緩和時間は小さなプローブの拡散運動に比べて充分ゆっくりとしたものであると考えて良い<sup>3)</sup>。また、架橋点が存在するため、網目を構成する高分子鎖は平均として平衡状態における位置のまわりに揺らぐことになる。このようなことから、比較的小さなプローブの拡散に対しては、ゲルは内部が溶媒で満たされた平均的な孔径( $\xi$ )を有する多孔性の物質であると考えて良さそうである。プローブ分子は、従って、この溶媒の部分を通して拡散することになる。このとき、プローブ分子は網目が存在することによる抵抗を受けるわけであるが、この網目の摩擦抵抗の大きさはプローブ分子の流体力学的半径( $R$ )はもちろんのこと、ゲルの網目の平均的孔径にも依存することは明らかである。つまり、ゲル中におけるプローブ分子の拡散現象を研究する際には、ゲルの網目の平均的孔径と、プローブ分子の流体力学的半径という2種類のサイズの影響に関する情報を得る必要があることになる。実験的には、種々の大きさの異なるプローブ分子の拡散定数を、濃度の異なるゲル中で測定しなければならない。

#### 5. アクリルアミドゲル

我々は最初にポリアクリルアミドゲルを用いて実験を行った<sup>4)</sup>。あらかじめ、プローブ分子を混入したプレゲル溶液を調製し、これを熱重合することにより試料ゲルを得た。用いたプローブ分子は、水・エタノール・グリセリン・ポリエチレングリコール(MW: 200)・ショ糖である。これらのプローブのゲル中における拡散定数のゲル濃度依存性を、パルス磁場勾配核磁気共鳴法を用いて測定した。この測定法ではゲル中に存在するプローブ分子のみの拡散定数を精密に決定できることが大きな利点である<sup>5)</sup>。得られた結果を図1に示す。この図から以下のことろがただちにわかる。まず、一つのプローブに関して見ると、プローブの拡散定数はゲルの濃度の上昇に

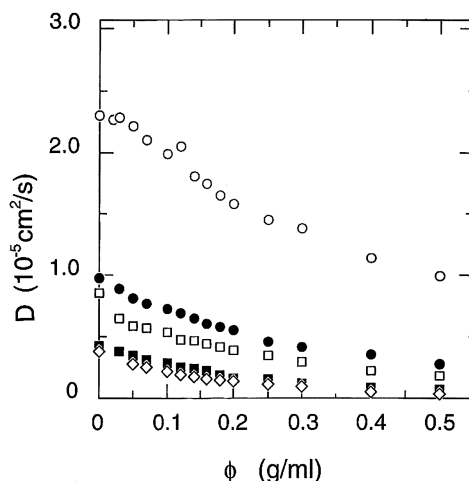


図1 ポリアクリルアミドゲル中におけるプローブ分子の拡散定数。プローブは上から、水、エタノール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ショ糖。ゲル濃度ゼロにおけるこれらのプローブの拡散定数の値は水溶液中におけるものである。

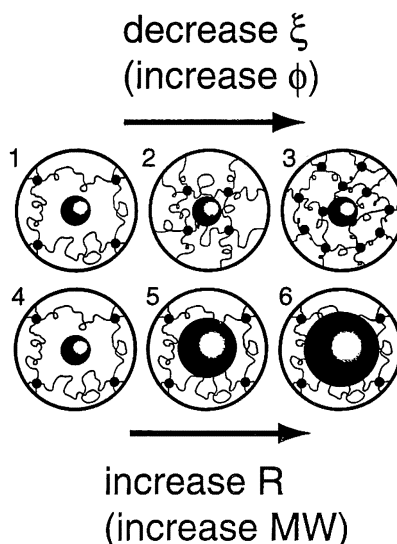


図2 ゲルの網目サイズとプローブのサイズの関係。上段1, 2, 3はプローブのサイズを一定とし、ゲルの濃度を変えた場合であり、下段4, 5, 6はゲルの網目サイズが一定でプローブのサイズを変えた場合に相当する。これらの図で、2と5の状態は互いに相似である。

伴って減少する。また、あるゲル濃度に着目すると、プローブの拡散定数はプローブの分子量の増加に伴って減少する。最後に、各プローブの拡散定数のゲル濃度に対する減少のしかたは良く類似している、ということであ

る。

一般に、ゲル中を拡散するプローブ分子の拡散定数は溶液状態における同一のプローブ分子の拡散定数より小さくなることは明らかである。しかし、ゲル中のプローブ分子の拡散定数が溶液の状態よりどの程度小さくなるかということを実験的に議論するのは難しい。しかし、以下のことは容易に想像できる。いま、プローブ分子を半径  $R$  の剛体球と考えることにする。このような球体が図2に模式的に示したようにゲル中に分散しているとすると、プローブの分子量を変えることやゲルの濃度を変えることは、それぞれ、剛体球の半径やゲルの網目の大きさを変えることに対応する。サイズの異なるプローブや濃度の異なるゲルの網目における状況を考えると、「希薄なゲル中における大きなプローブ分子」という状態と、「濃厚なゲル中における小さなプローブ分子」という二つの状態は明らかに相似した状態である。このことは、ゲル中におけるプローブ分子の拡散定数は、プローブ分子のサイズや高分子網目のサイズの絶対値よりはむしろそれらの比によって決まることを示唆する。このような、描像を認めることは、プローブの拡散定数に対して次のような関係を仮定することに対応する。

$$D = D_0 \cdot f\left(\frac{R}{\xi}\right) \quad (2)$$

ここで、 $D_0$  はプローブの水溶液中における拡散定数、 $f(x)$  は普遍関数である。そうすると、残された問題は  $R$  や  $\xi$  とプローブ分子の分子量やゲルの濃度との定量的な関係を調べるとのことのみである。いま、プローブ分子は剛体球であると仮定しているから、プローブ分子の半径はその分子量と次のような関係があると考えて良いであろう。

$$R \propto M^{1/3} \quad (3)$$

また、ゲルの網目サイズは高分子濃度  $\phi$  に次のように依存することが知られている<sup>6)</sup>。

$$\xi \propto \phi^{-3/4} \quad (4)$$

これらの関係を使うと、

$$D/D_0 = f(M^{1/3}\phi^{3/4}) \quad (5)$$

と書ける。従って、得られた測定データを水溶液中における各々のプローブ分子の拡散定数  $D_0$  で規格化し、 $(M^{1/3}\phi^{3/4})$  という変数を用いて整理した。結果が図3である。この図から明らかなように、種々プローブの規格化された拡散定数のゲル濃度に対する依存性は、唯一つの直線関係で現すことができる。この図から、また、 $f(x)$  の具体的な関数型が

$$f(x) = \exp(-x) \quad (6)$$

であることもただちに理解できる。この関係は、既に、流体力学的な理論計算によって示唆されている<sup>7)</sup>。

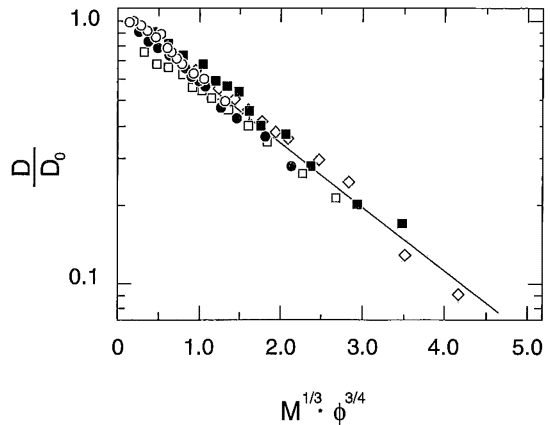


図3 図1の結果をスケールングしたもの。シンボルは図1に準ずる。

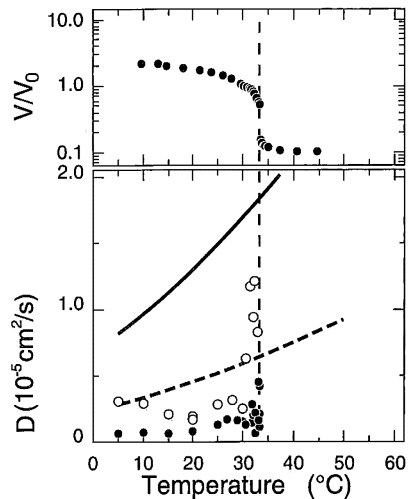


図4 NIPA ゲルの膨潤曲線(上)とプローブの拡散定数の温度依存性(下)。○はナトリウムイオンの●はショ糖のNIPAゲル中における拡散定数の温度依存性を現す。下図中の曲線はStokes-Einsteinの理論式に基づいて計算したナトリウムイオン(実線)ならびにショ糖(破線)の水溶液中における拡散定数の温度依存性。NIPAゲルの体積相転移点近傍においてこれらのプローブ分子の拡散定数は顕著に増加することがわかる。スケールング関数を用いて計算することにより、相転移の近傍ではNIPAゲルの網目サイズは6倍以上に増加していることがわかった。

## 6. ゲルの体積相転移と輸送

ポリアクリルアミドゲルのように性質が素直なゲル中では、プローブの拡散定数は式(5)、(6)のような単純なスケールング則で記述できる。そこで、次に興味をもた

れるのがゲルの体積相転移との関係である。この点を明らかにするため、*N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) ゲルを用いて測定を行うこととした<sup>9)</sup>。この測定にはタイム・ラグ法を用いた<sup>9), 10)</sup>。測定方法や装置の詳細については既報を参照頂きたい<sup>11)</sup>。

得られた結果を図4に示した。この図はNIPAゲル中におけるナトリウムイオン(NaCl)とショ糖の拡散定数の温度依存性を示したものである。この図から明らかのように、NIPAゲル中におけるこれらのプローブ分子の拡散定数は、NIPAゲルの体積相転移温度の近傍で著しく増加することがわかる。これに対して、これらのプローブ分子のアクリルアミドゲル中における拡散定数の温度依存性には顕著な変化は観測されなかった。

NIPAゲルでは、温度の上昇に伴ってゲルが収縮する<sup>12)</sup>。ゲルが収縮することにより、ゲルの濃度は相対的に増加する。ゲルの濃度の増加は、ゲル中に存在するプローブ分子の拡散定数の減少をもたらすことは、ポリアクリルアミドゲルの結果からも明らかである。従って、直感的には、ゲルの体積相転移点近傍においては、プローブ分子の拡散定数は減少するように思われる。しかし、実験結果はこの予測と全く逆である。このことは、相転移点近傍においては、ゲルの収縮に伴う網目密度の増加よりむしろ網目の密度揺らぎの発散の影響がより顕著であることを示唆する。

NIPAゲルの体積相転移において、網目密度の揺らぎが相転移点の近傍において発散すること、そして、網目密度の揺らぎの発散に伴いゲルの摩擦や弾性が異常な挙動を示すことが明らかにされている<sup>13)~15)</sup>。ゲルの網目密度に揺らぎが生ずることによって、ゲル中には網目密度の高い部分と低い部分が共存することになる。また、このような網目密度の揺らぎが相転移温度で発散することは、その密度差が相転移温度の近傍でより大きくなることを示唆する。すなわち、ゲルの網目密度分布は体積相転移の近傍において不均一になることを意味する。このことは、ゲルの平均的な孔径は、相転移の近傍においては、密度揺らぎの相関長で決定されると言い換えることもできる。既にポリアクリルアミドゲルでみたように、ゲルの孔径の増加はプローブ分子のゲル中における拡散定数の増加を促す。このような理由によって、ゲルの体積相転移点の近傍においては拡散定数の急激に増加したものと考えられる。

## 7. おわりに

以上、ゲルと輸送現象に関して、最近我々の研究室で得られた結果を含めて述べてきた。ここでは、非常に初歩的な研究結果を、ゲルに対する非常に粗い描像を基に述べた。勿論、厳密にはまだまだ考慮すべき因子が数多くあることも事実である。しかし、ゲル中における拡散現象を支配している普遍的な原理を明らかにするという目的のためには、研究の始めから現象の詳細を考慮するのは「木を見て森を見ず」という結果になりかねない。これらの点は、むしろ実験系をうまく選択することによって解決するべきである。実際に、ここで述べたように、ゲルを構成するモノマー・プローブ・溶媒を適当に選ぶことにより、現象をかなり単純化して取り扱うことができる。このようにして普遍的な原理を解明した後に、相互作用の詳細を考慮することが現象の理解をより深めることにつながるものである。

ゲルを介した輸送現象を理解することは、ゲルの応用的研究の基礎としてまた生物系における輸送現象を解明するための一つのモデルとして重要な意味を持つものであると信ずる。この解説を読んで頂き、少しでも興味を持っていただけたら幸いである。

## 文 献

- 1) A. Einstein: "Investigations on the Theory of Brownian Movement", Dover, (1956)
- 2) A. H. Muhr, J. M. V. Blanshard: *Polymer*, **23**, 1012 (1982)
- 3) T. Tanaka, L. O. Hocker, G. B. Benedek: *J. Chem. Phys.*, **59**, 5151 (1973)
- 4) M. Tokita, T. Miyoshi, K. Takegoshi, K. Hikichi: *Phys. Rev.*, **E53**, 1823 (1996)
- 5) E. O. Stejiskal, J. E. Tanner: *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965)
- 6) P. G. de Gennes: "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, (1979)
- 7) R. I. Cukier: *Macromolecules*, **17**, 252 (1984)
- 8) M. Tokita: 投稿準備中
- 9) H. Daynes: *Proc. Roy. Soc.*, **A97**, 286 (1920)
- 10) J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, (1975)
- 11) M. Tokita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 2418 (1995)
- 12) Y. Hirokawa, T. Tanaka: *J. Chem. Phys.*, **81**, 6379 (1984)
- 13) T. Tanaka: *Phys. Rev.*, **A17**, 763 (1978)
- 14) T. Tanaka, S. Ishiwata, C. Ishimoto: *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 771 (1977)
- 15) M. Tokita, T. Tanaka: *Science*, **253**, 1121 (1991)