

ポリマー材料実践講座 II

「高分子ゲル」



「高分子ゲル」



October 13, 1997 FORTUNE

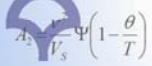
図1 調製後、溶媒によってさらに膨らもうとすることで、表面に幾何学的パターンが生じている高分子ゲル。色は色素によって着けられている。

Nature. 325,796(1987)

高分子ゲルは、この20年程度の間、急激な進歩を遂げた高分子科学の分野の一つである。

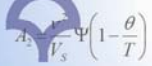
高分子ゲルとは、“高分子が架橋して3次元網目構造を形成し、溶媒を吸収して膨潤はするが溶解しない、固体と液体の中間に属する状態をとる物質”と定義されている。

ゲルの特性を利用した製品は、既に我々の生活の中に数多く存在しており、基礎研究に関しても、最近の測定手法の発展によって、多くの知見が得られるようになってきた。

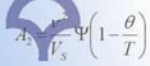


授業内容

- 1) 高分子ゲルとは？
- 2) 身の回りにおける高分子ゲル
- 3) 高分子ゲル研究の流れ
- 4) 最新の高分子ゲル研究：基礎から応用



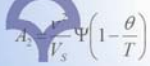
1) 高分子ゲルとは？



ゲル(Gel)の語源

- ゼラチン、ジェラータの語源でもある、ラテン語の gelare (ゲラーレ) が由来ではないかと考えられている。gelare は「凍る、固まる」という意味。
- ゼリー (英語: jelly、フランス語: gelee、ドイツ語: Gelee) も同じ語源

Chemical Abstractsの索引において、ゲルが”gels”として認められる(1982年)までは、”gelatine”や”colloid”というキーワードで調べられることが多かった。



高分子ゲルの分類

三次元網目を形成する高分子による方法

有機高分子ゲル、無機ゲル、多糖ゲル、タンパク質ゲル

★ 架橋様式による方法

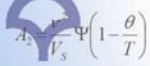
物理ゲル、化学ゲル

媒体による方法

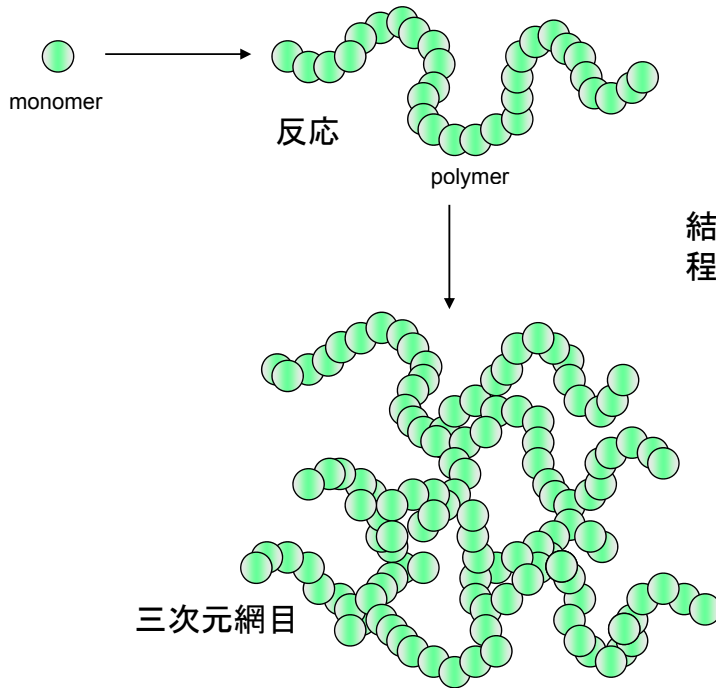
キセロゲル、ハイドロゲル、リポゲル、イオンゲル

形態・サイズによる方法

マイクロゲル、ポーラスゲル



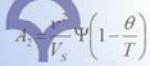
高分子からなる物理ゲル



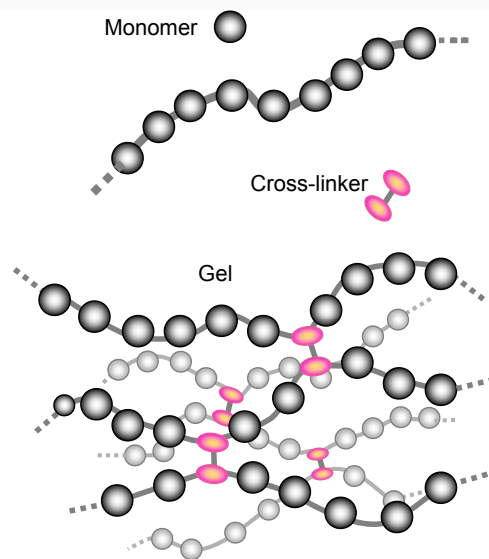
結合エネルギーが熱エネルギー程度の弱い結合で架橋されたゲル

絡まり、
解離形成可能な弱い結合
(水素結合、イオン結合、
疎水性相互作用など)

図2 物理ゲルの概念図



化学ゲル

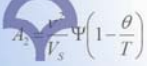


共有結合で架橋されたゲル

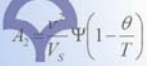
by T. Tanaka

Monomers are individual molecules like amino acids. These can be chemically chained together to make Polymers. Replacing some of these monomers by chemicals that can make multiple bonds allows These Polymers to connect to each other to make network that we call a gel.

図3 化学ゲルの概念図

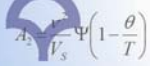


2) 身の回りにおける高分子ゲル



産業で利用されているゲル

- 食品-加工食品、保存食品、お菓子
- 医薬-コンタクトレンズ、湿布剤
- 工業製品-サニタリー用品、写真フィルム
- 農業-土壌保水剤、植物栽培培地
- 化学-センサー、分離・濃縮用素材、電池
- 接着剤-粘着性を発揮しやすくする為に物体間の隙間に入り込めるゼリーの特質を生かしている。
- その他、宇宙科学、ライフサイエンス



身の回りのゲル

(食品)

豆腐



Yahooホームページより
<http://store.yahoo.co.jp>

寒天、ゼリー



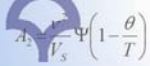
かんてんパパホームページより
<http://www.kantenpp.co.jp>

“液体を半固体化”

物理ゲル

加工性、保存性、食感などの向上

図4 食品用ゲル



リチウムポリマーバッテリー

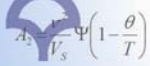


“液体を半固体化”

物理ゲル、化学ゲル

発火剤ガソリンやアルコールのようにこぼれる、揮発するという危険性を排除しつつ形に納められるという利点を持つ半固体という特徴を生かしたもの。

図5 バッテリーの電解質用ゲル



トイレタリー製品

芳香剤



エステル化学ホームページより
<http://www.st-c.co.jp>

“液体を半固体化”
 および“徐放性”

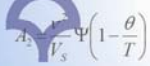
物理ゲル、化学ゲル

紙おむつ

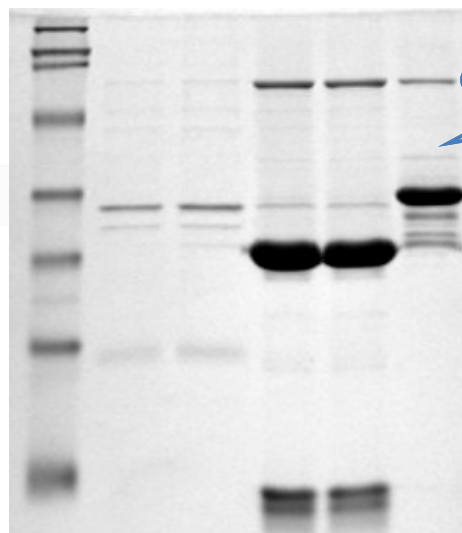


日本マート株式会社ホームページより
<http://www.japan-mart.co.jp/>

図6 トイレタリー製品用ゲル



電気泳動用



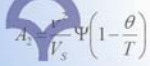
“分子ふるいとして”

物理ゲル、化学ゲル

<http://ja.wikipedia.org/wiki/ファイル:SDS-PAGE.jpg>

現在のバイオ分野の発展を支えている。

図7 タンパク質や核酸分析に用いる電気泳動用ゲル



振動吸収用ゲル

機能

防振
 衝撃吸収
 地震対策
 放熱
 健康
 福祉介護・看護
 感触

用途

スポーツ・レジャー
 医療・介護・育児
 住居
 機械・設備
 雑貨
 運輸
 PC・電子機器
 OA機器
 電気製品
 特殊用途

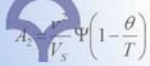


“振動吸収材として”

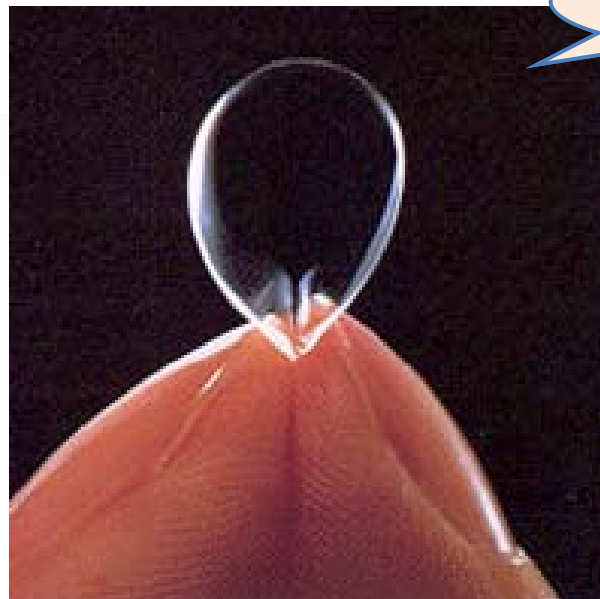
物理ゲル、化学ゲル

<http://www.geltec.co.jp/index.htm>

図8 振動吸収剤としてのゲル



ソフトコンタクトレンズ

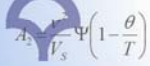


“生体適合性レンズとして”

化学ゲル

www.bausch.co.jp/cl_info/detail/choice.html

図9 コンタクトレンズ用ゲル



生物実験用

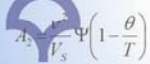
Discovery Ant Gel Habitat



スペースシャトル内実験に使用(2003年)

<http://shopping.discovery.com/product>

図10 実験用ゲル

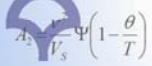


玩具(スライムなど)



www3.familie.ne.jp/~dkkp/shop/83.htm

図11 玩具用ゲル



生体組織を構成するゲル

眼球: レンズ

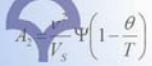
我々の体にもゲル状の部位
がたくさんある。

軟骨: 緩衝材

胃壁: 内蔵の保護

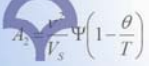
細胞もゲル

“生体中のゲルは機能性の高いものが多い”



基礎研究でも応用でも、ゲルの役割は脇役が多かった・・・。

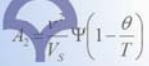




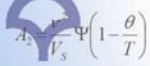
基礎研究においても研究対象とされることは少なかった。
例えば、高分子化学者にとってゲル化は失敗！！



ゲルった〜！



3) 高分子ゲル研究の流れ



ゲルの基礎研究の歴史

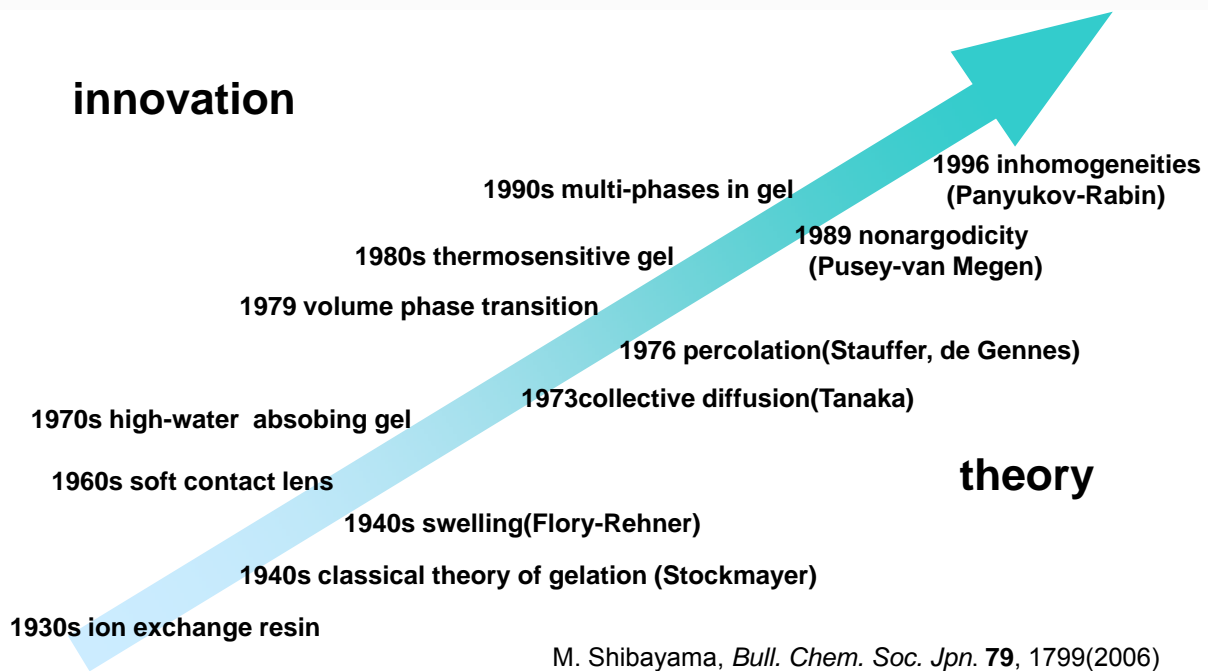
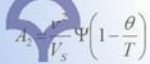


図12 ゲルの基礎研究における大きな発見や概念の歴史



高分子ゲルの代表的研究者



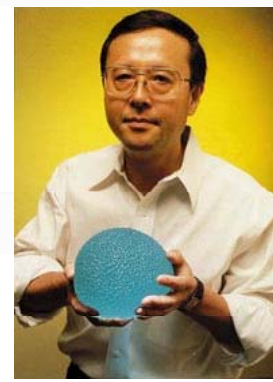
Paul J. Flory
1910–1985

- 高分子物理化学の理論および実験研究
- 74年にノーベル化学賞受賞
- 高分子ゲルの膨潤収縮の理論的解明



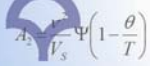
Pierre-Gilles De Gennes
1932–2007

- 液晶などの体積相転移現象の理論構築により91年にノーベル物理学賞受賞
- “ソフトマテリアル”の提唱者



田中豊一
1946–2000

- タンパク質の折れたたたみ問題に関する理論および実験研究
- 高分子ゲルの体積相転移現象の発見と理論的解明



ソフトマテリアルとは？

- Soft Materials are indeed bring in two of the major features: those are “Complexity” and “Flexibility”.

複雑性

柔軟性

- These two features may provide possibilities to create inconceivable materials.

想像もできない材料

by Pierre-Gilles De Gennes

ソフトマテリアル:ゲル、コロイド溶液、液晶など

高分子ゲルも複雑性と柔軟性を示し、想像もしないような物性を示すことがある。



高分子ゲルの体積相転移現象の発見より

1970年以降のゲルに関する学術論文の数

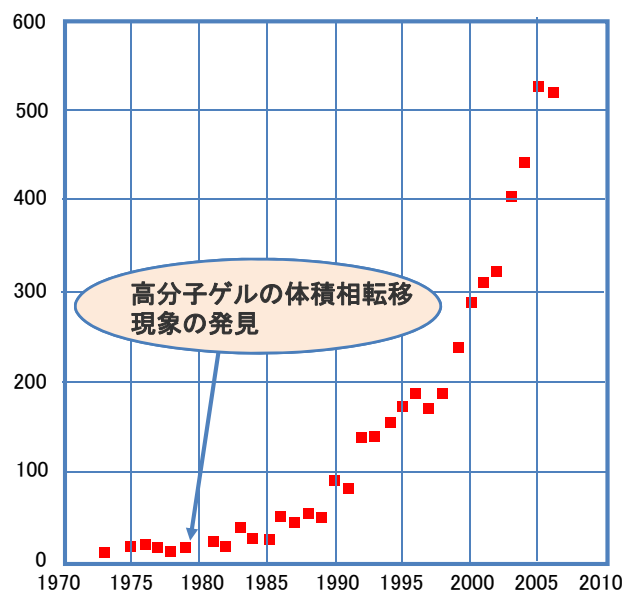
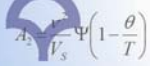
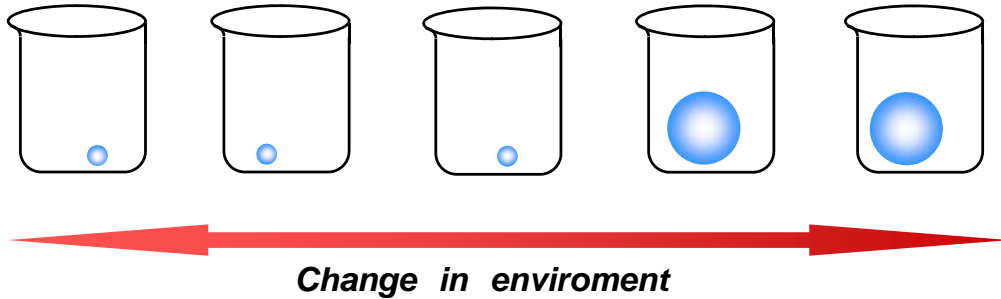


図13 ゲル研究の論文の推移



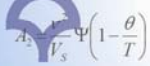
ゲルの体積相転移現象の発見



(temperatur, solvent, pH, ions, light,
Electric and magnetics fields, molecures.)

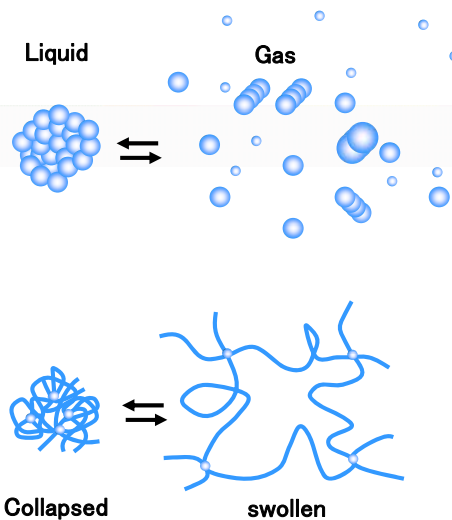
It was discovered in the 70's that gels can undergo an abrupt change, or phase transtion, between collapsed and swollen states in response to tiny changes in their environmets.
by T. Tanaka

図14 高分子ゲルの体積相転移



低分子の体積相転移との類似性

The phase transition is universal to
Both synthetic and natural gels



Universally found in both synthetic and natural gels,
Tha volume change is reversible and can be as large as
many thousand fold.

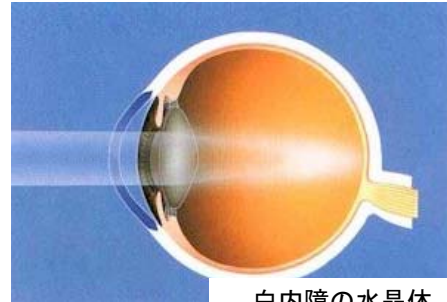
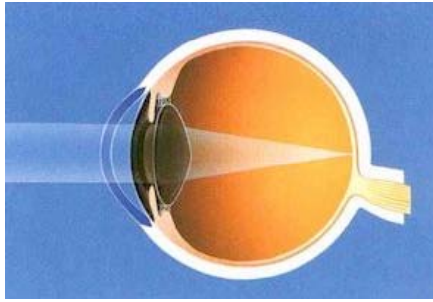
by T. Tanaka

図15 低分子と高分子ゲルの体積相転移の類似性



ゲルの体積総転移現象が発見されるまで

きっかけは白内障の研究



白内障の水晶体



全体的にぼやけて見える

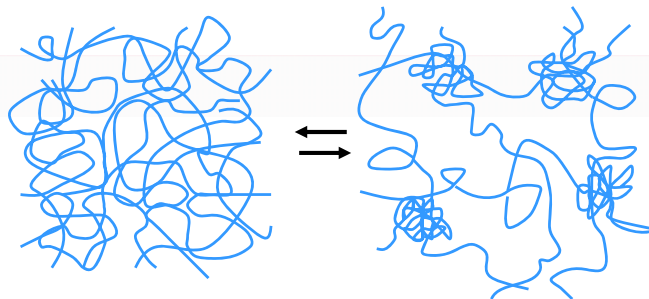
水晶体内に拡散するタンパク質の変性が白内障の原因では？
動物の眼球は高価で保存がきかないので、
眼球のモデルとしてアクリルアミドからなる高分子ゲルを使用



ゲルの相転移現象：白濁

Critical Friction

M. Tokita



Way above the critical point

near the critical point

Near the critical point the polymer network density fluctuates extensively and dynamically, creating relatively swollen and shrunken regions. Water can pass through the swollen region and the friction diminishes. See tokita et al, Science.

By T. Tanaka

まずは、タンパク質を用いずに、ポリアクリルアミドゲルからの光散乱の環境依存性を調べることに取り組んだ。

↓
水で膨らんだポリアクリルアミドゲルが、-20℃で白濁！

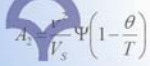
↓
田中：これは相転移だ！（左図）
他の研究者：ゲル内で水が結晶化したにすぎない。

↓
屈折率計により、凍っていないことを実験的に証明。しかし、より分かりやすい方法が必要

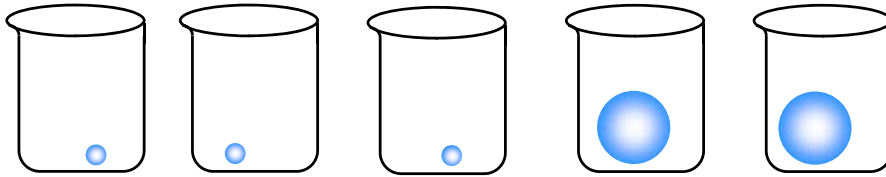
↓
貧溶媒の利用
：水にアセトンを加える。

↓
次の日に見ると。。

図16 高分子ゲルが低温で白濁した際(右)の分子構造



ゲルの体積相転移現象の発見



Change in enviroment

(temperatur, solvent, pH, ions, light,
Electric and magnetics fields, molecures.)

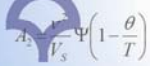
相当前に作ったゲルを用いたので、再度新しくゲルを作って、再実験を行う。



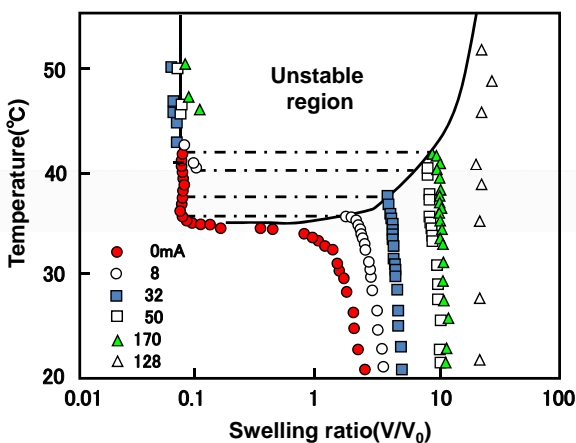
It was discovered in the 70's that gels can undergo an abrupt change, or phase transtion, between collapsed and swollen states in response to tiny changes in their environmnets.

by T. Tanaka

しかし、新しいポリアクリルアミドゲルは体積相転移を示さない！なぜ？



ゲルの体積相転移現象



The degree of swelling (the ratio of final, equilibrium volume to initial volume) of copolymer gels of *N*-isopropylamide and ionizable sodium acrylate in water is plotted as a function of temperature. The toaal monomere concentration of thegels at the preparation is fixed to be 700 mM. The concentration of sodium acrylate varies, and is shown in the figure.

J. Chem. Phys. **87**,1392(1987)

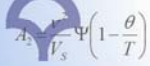
図17 高分子網目にイオン基を導入すると高分子ゲルの体積相転移現象が見られる

混合とゴム弾性の寄与を考慮した式はFloryが導いた。

イオン化の効果

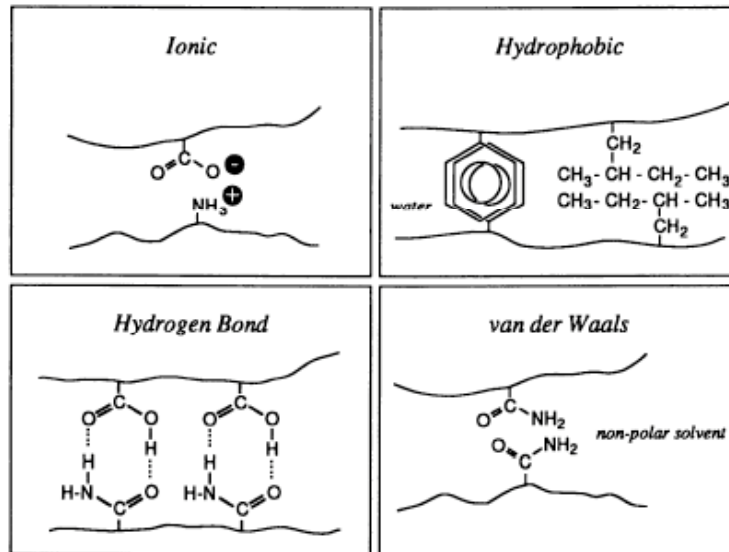
$$\begin{aligned} \Pi &= \Pi_{\text{mixing}} + \Pi_{\text{elastic}} + \Pi_{\text{ion}} \\ &= -\left(\frac{NkT}{\nu}\right) \left[\phi + \ln(1-\phi) + \chi\phi^2 \right] \\ &\quad + \nu kT \left[\frac{\phi}{2\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{1/3} \right] + \nu kT \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \end{aligned}$$

フローリーハギンスの式に、イオン化の効果を検討すると、理論的にも体積相転移現象を説明できた！



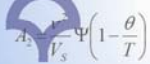
分子間の相互作用

体積相転移を引き起こす上で重要な水溶性高分子に生じる主な分子間の相互作用

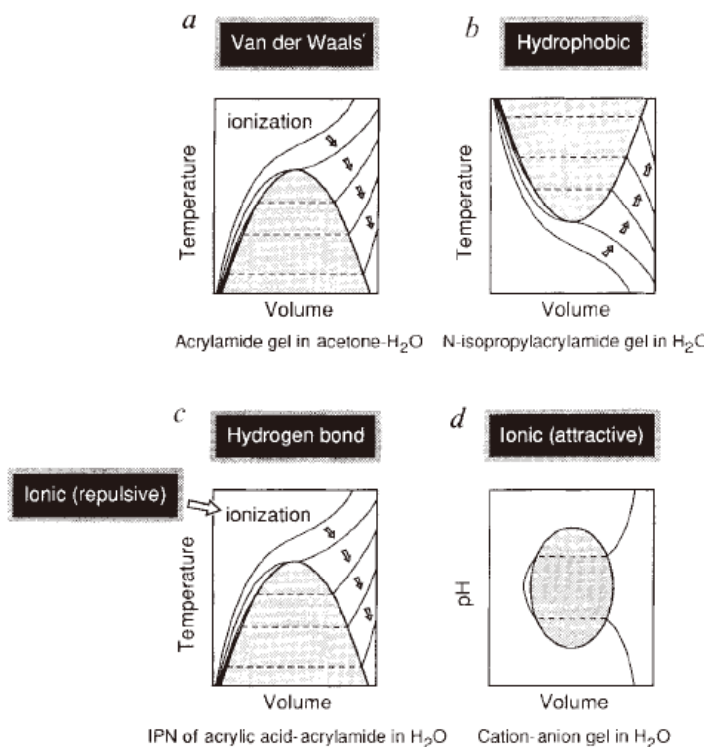


ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, DC, 1992.

図18 高分子ゲルを構成する高分子間に働く分子間相互作用

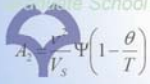


様々な様式の体積相転移



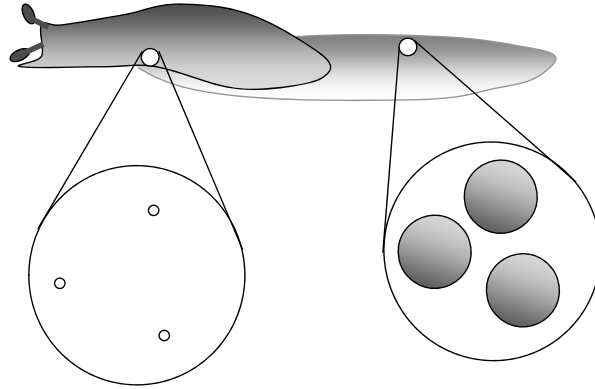
Nature 349, 400 - 401

図19 様々な分子間相互作用によって引き起こされる高分子ゲルの体積相転移



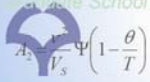
高分子ゲルの体積相転移現象の利用

ナメクジの分泌液: 虫などの敵を近づかせない。

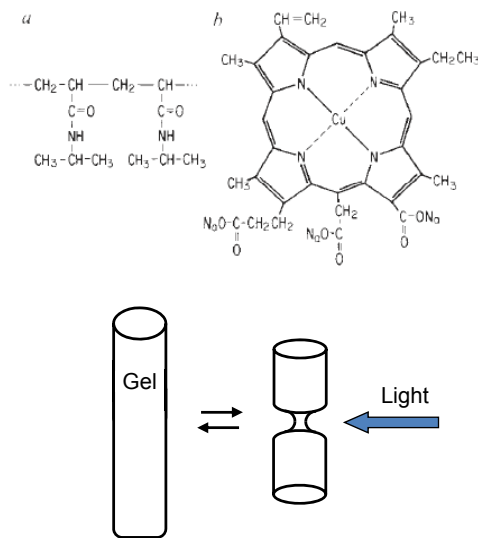


ナメクジから放出されたカルシウムイオンを含む高分子は大気中の水を吸収すると相転移的に膨らむ

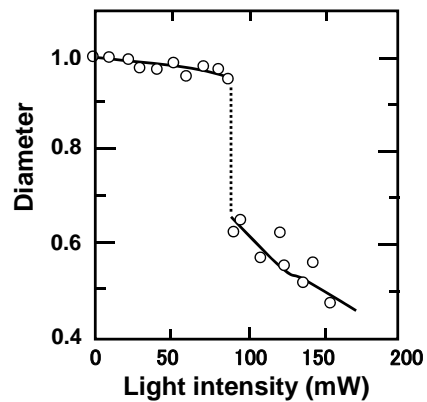
by T. Tanaka



可視光を照射すると相転移するゲル



Chemical structures of *N*-isopropylacrylamide (a) and trisodium salt of copper chlorophyllin (b). Chlorophyllin has a double bond that can be covalently connected to the polymer network. C. The collapse of the gel under illumination.



Diameter of *N*-isopropylacrylamide/chlorophyllin copolymer gel as a function of intensity at 31.5°C. The data were taken on the gels with the same composition but with an initial diameter different from the one used in fig 20.

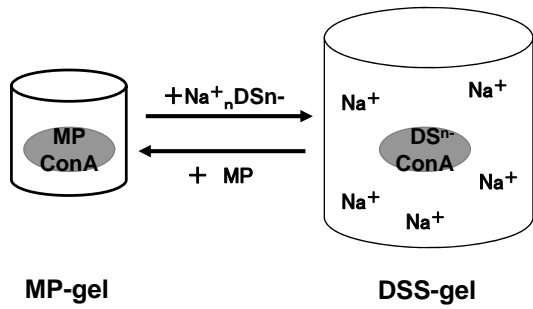
Atsushi Suzuki & Toyochi Tanaka, *Nature* **346**, 345 - 347

図20 葉緑素を感温性高分子ゲルに導入すると、光のエネルギーを熱に変えるため、光照射で体積相転移が見られる。



特定の糖鎖を認識して相転移を示すゲル

硫酸化多糖を認識できる酵素をゲル内に包括させると、硫酸化多糖の吸着によって体積相転移が見られる。



Schematic illustration of saccharide-responsive, Reversible swelling of a N-Isopropylacrylamide gel loaded with concanavalin A. $\text{Na}_n^+ \text{DS}^-$ is dextran Sulphate sodium(DSS).

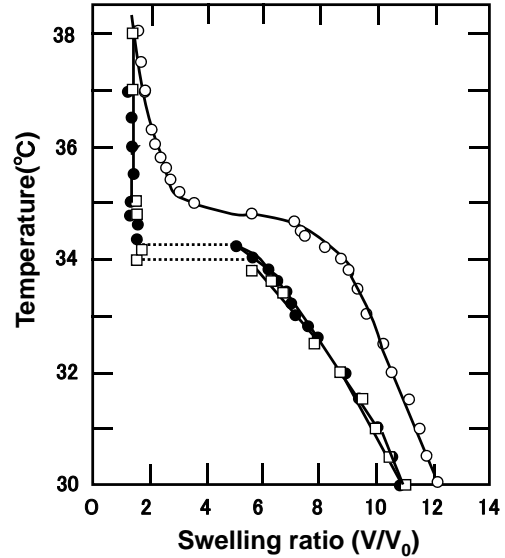
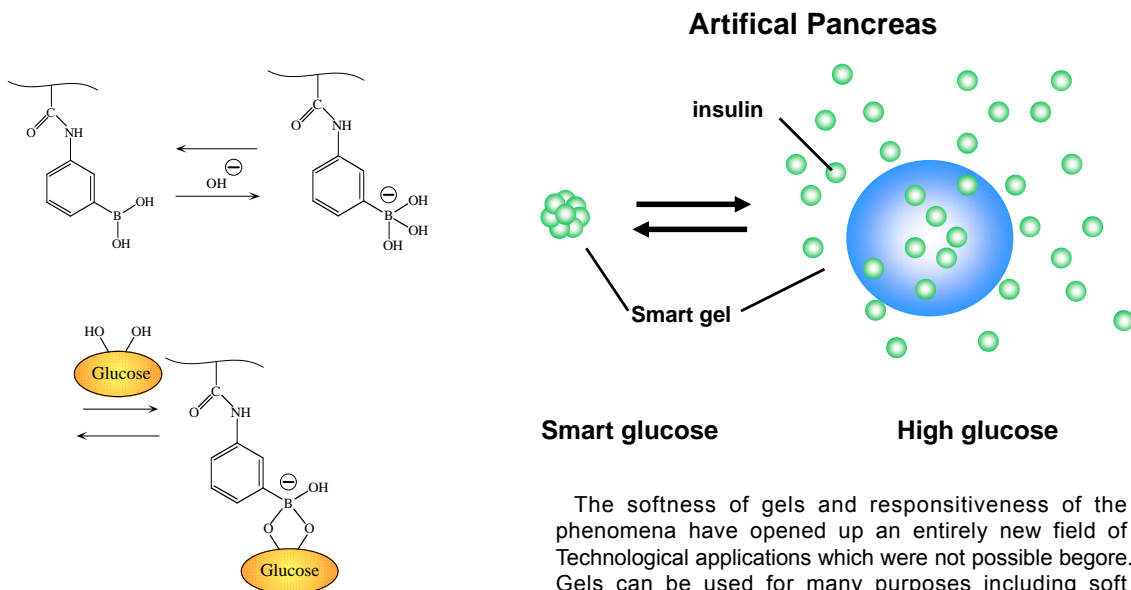


図21 硫酸化多糖の吸着によって体積相転移

Etsuo Kokufata, Yong-Qing Zhang & Toyochi Tanaka, *Nature* 351, 302 - 304



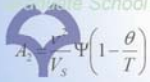
グルコースを検知してインシュリンを放出するゲル:人工膵臓



The softness of gels and responsiveness of the phenomena have opened up an entirely new field of Technological applications which were not possible before. Gels can be used for many purposes including soft actuators, controlled drug delivery systems, sensors, artificial pancreas shown above is an example.

by T. Tanaka

図22 グルコースを認識できるフェニルボロン酸を組み込んだゲル: グルコース濃度に応じてゲルに内包しているインシュリンを放出する。



テーラーメイド型分子認識ゲル

認識させたい分子を共存させてゲルを合成すると、その分子を特異的に吸着できるゲルが得られる。

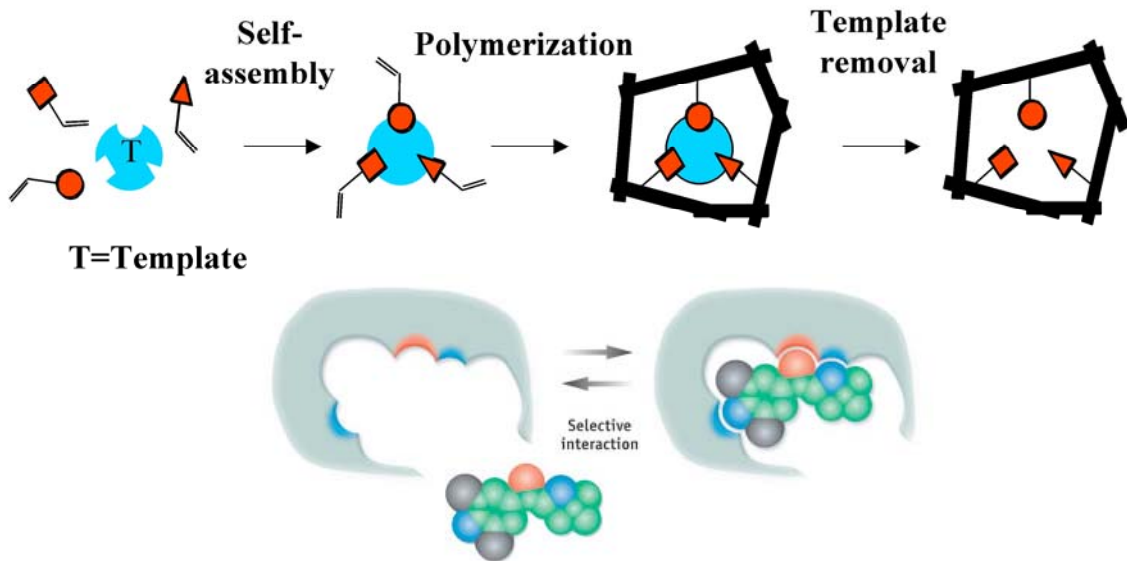
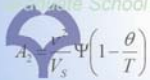


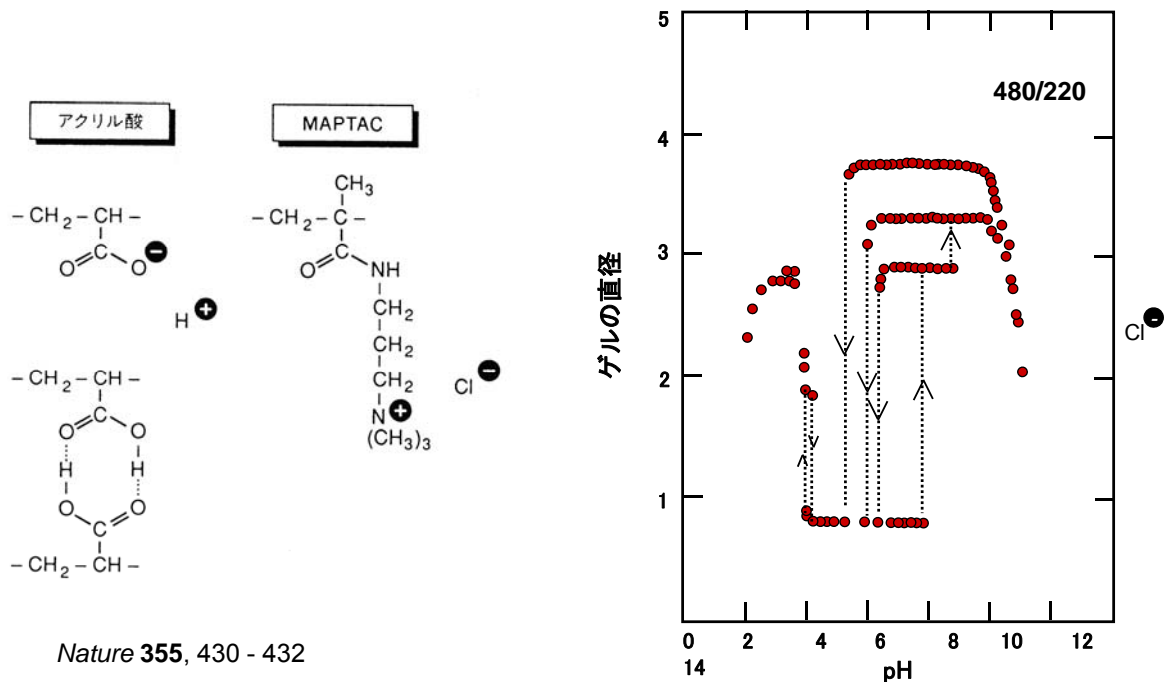
図23 分子を特異的に吸着するゲル

http://www.infu.uni-dortmund.de/images/big_090_Figure1.jpg
<http://fig.cox.miami.edu/~cmallery/255/255tech/mip2.htm>



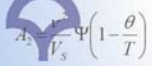
多重相を示すゲル

様々な分子間相互作用が生じるゲルは様々な相間で体積相転移が見られる。



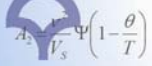
Nature 355, 430 - 432

図24 多重相を示すゲル



4) 最新の高分子ゲル研究：基礎から応用

1. 強度の向上
2. 表面の利用

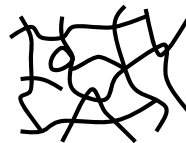
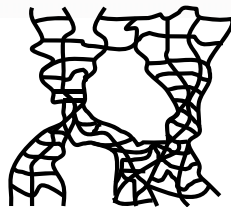


空間不均一性

トポロジ的不均一性

結合不均一性

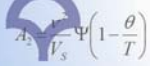
不均一性
の
種類



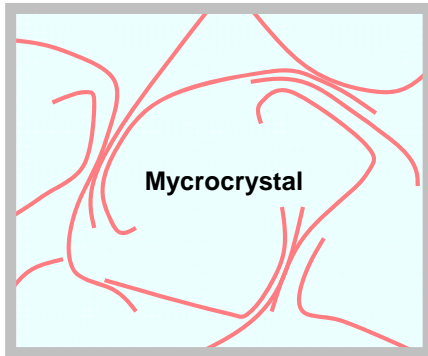
不均一な構造があると機械的強度が弱い！

東京大学柴山研究室ホームページより

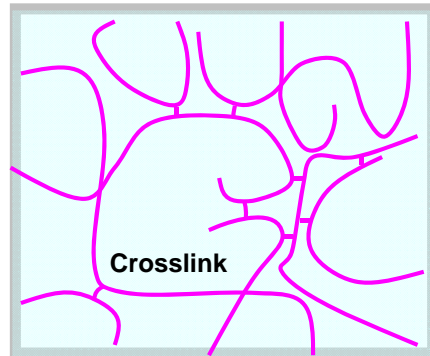
図25 高分子ゲル網目に生じる不均一性



典型的なゲルの構造



物理(架橋)ゲル



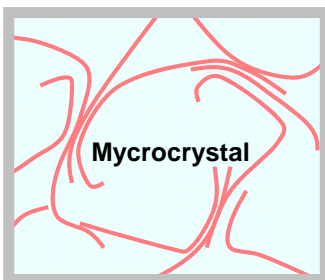
化学(架橋)ゲル

アドバンスドソフトマテリアルズ社ホームページより

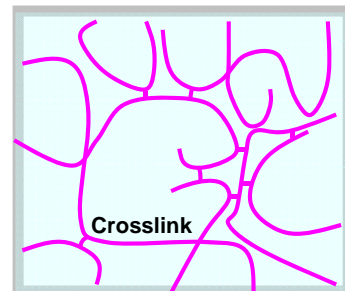
図26 物理ゲルと化学ゲルの概念図



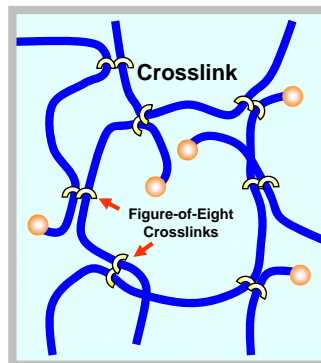
新しい架橋構造を導入したゲル



物理(架橋)ゲル



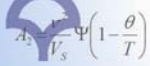
化学(架橋)ゲル



環動ゲル

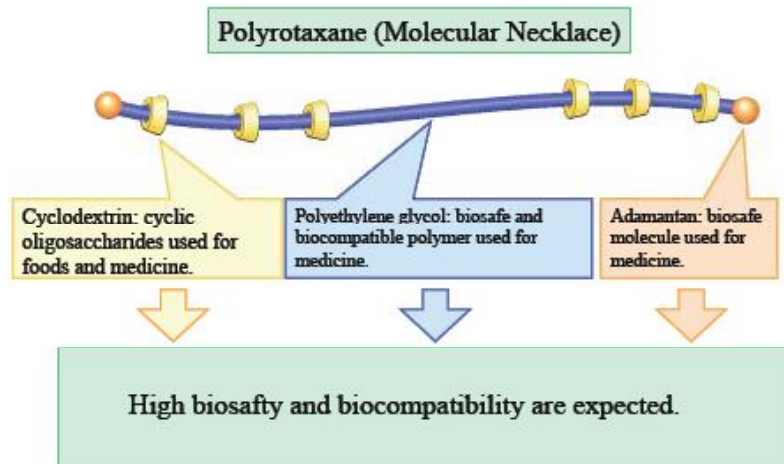
アドバンスドソフトマテリアルズ社ホームページより

図27 新しい架橋様式を有する高分子ゲル(環動ゲル)の概念図



ポリロタキサン

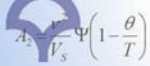
Biosafety & Biocompatibility



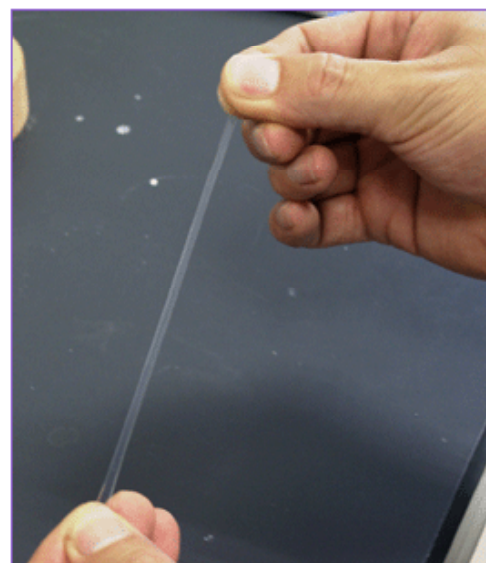
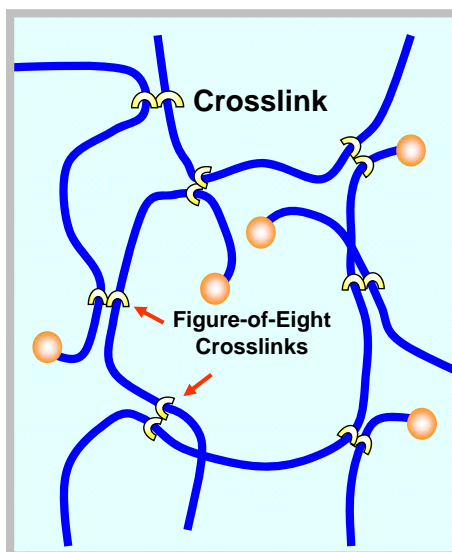
アドバンスドソフトマテリアルズ社ホームページより

シクロデキストリンとポリエチレングリコールからなるポリロタキサンは大阪大学の原田明らによって合成された。

図28 環動ゲルを構成するポリロタキサンの概念図

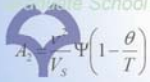


環動ゲル



アドバンスドソフトマテリアルズ社ホームページより

図29 環動ゲルは良く伸びる



粘度鉱物と高分子鎖を複合したゲル

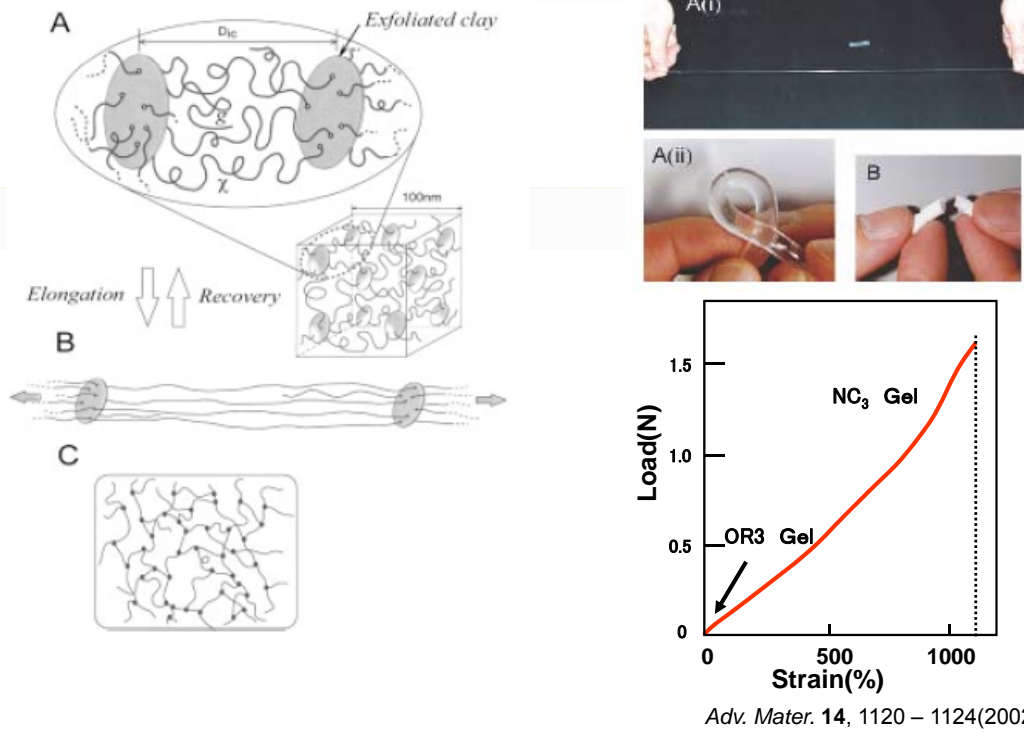
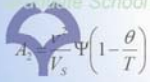
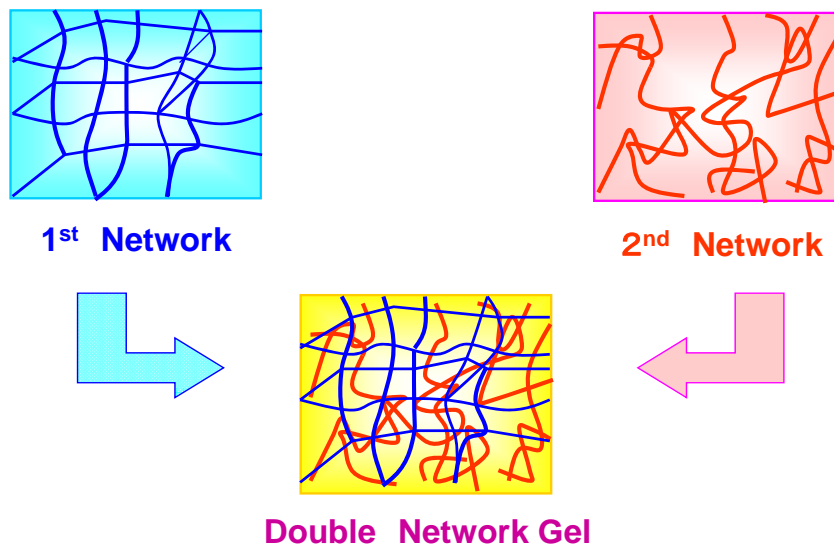


図30 粘土鉱物を架橋点として調製された有機無機複合ゲル

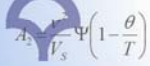


高強度 Double Network Gel



北海道大学ゲン研究室 ホームページより

図31 二種類の高分子網目が分子レベルで絡み合ったゲル



高強度 Double Network Gel

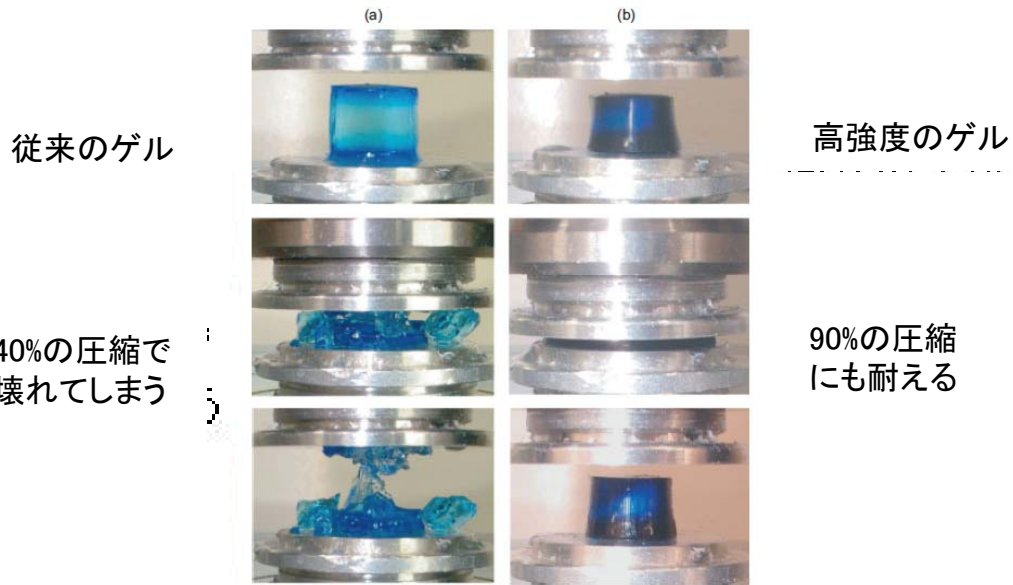


図32 二種類の高分子網目が分子レベルで絡み合ったゲルの高強度性

Adv. Mater. 15, 1155 – 1158(2003)



ゲル表面の利用

Thermo-Responsive Intelligent Surfaces

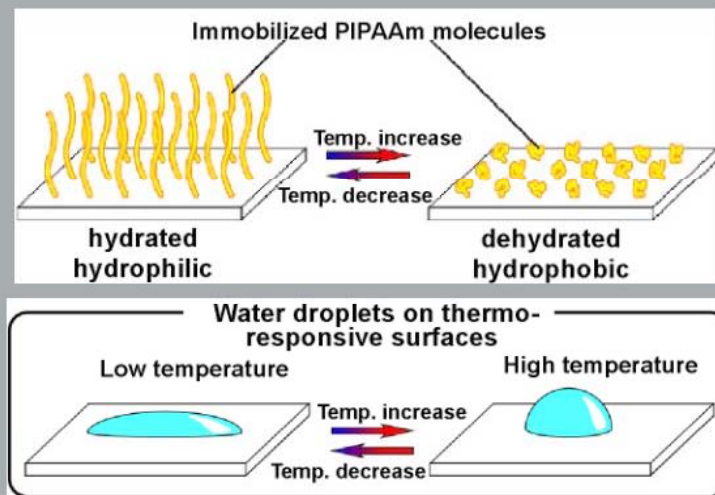
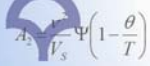


図33 感温性高分子がグラフトされた表面の親水-疎水の温度変化

<http://www.pages.drexel.edu/~nb93/cr.html>



細胞シートの構築

感温性高分子もしくはゲルの表面で培養された細胞は温度の変化のみで細胞をシート状に取り出すことができる

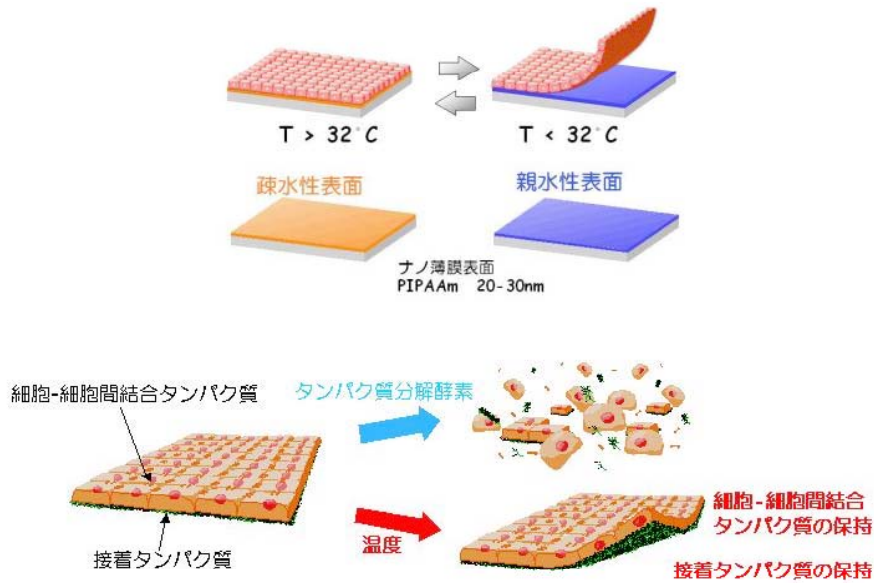


図34 温度応答性表面制御による細胞シートの操作

<http://ips-info.jp/column/interview04-01.html>



細胞シートから組織を構築する

細胞をシートを重ねることで臓器の機能を持つようになる

Tissue Reconstruction from Cell Sheets

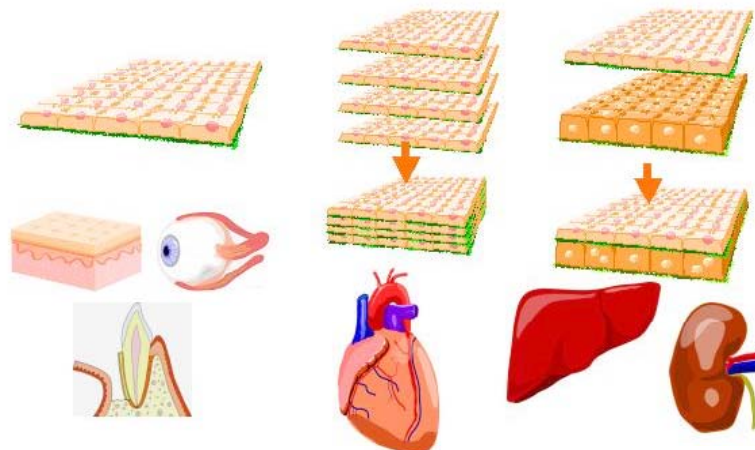
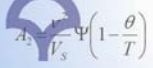


図35 細胞シートからの組織構築

<http://www.pages.drexel.edu/~nb93/cr.html>



細胞をシートを病理部位などに貼ることで治癒可能になる

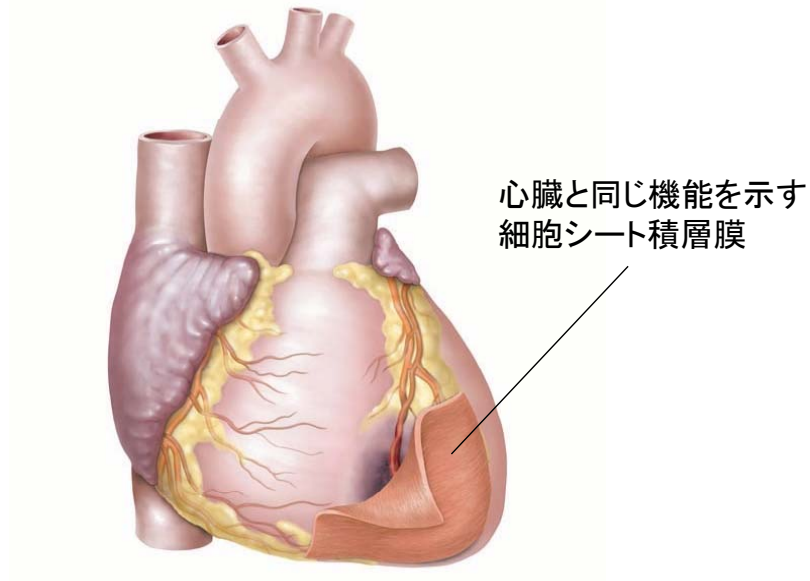


図36 細胞シートの再生医療への利用

<http://ips-info.jp/column/interview04-01.html>