

## ゲル

## －構造・相転移・輸送－

三重大学・工学部

鶴田昌之

## 【1】はじめに

ゲルは三次元的に架橋された高分子網目と多量の溶媒で形成される物質状態の総称である。このような構造的な特徴を有するため、ゲルは多量の溶媒を含むにもかかわらず典型的な固体の性質を示す。ゲルはその架橋構造の性質によって二種類に大別することができる。第一のものは物理ゲルと呼ばれ、第二のものは化学ゲルと呼ばれるものである。物理ゲルの架橋点は水素結合や疎水相互作用等に代表される弱い物理的相互作用によって形成される。これに対して、化学ゲルの架橋構造は共有結合によって形成されている。従って、物理ゲルにおいては温度・pH等に代表される外部環境の変化に対応して架橋構造の生成・崩壊が起こりゲル化やゲルの融解が観測されることになる。即ち、物理ゲルにおいてはゾル・ゲル転移が観測されることになる。ゼラチンや寒天等の蛋白質や多糖類は物理ゲルを形成する典型的な物質群である。これとは対照的に、化学ゲルにおいては、架橋構造が化学結合によって形成されるため、ゾル・ゲル転移は観測されない。しかし、化学ゲルの最大の特徴は適当な外部環境の変化に対応して体積相転移が観測されることである。ゲルが体積相転移現象を示すということは、1968年にDusekとPattersonの理論によって示されている [1]。しかし、ゲルの体積相転移現象が実験的に発見されるのはこの論文の10年後の1978年である [2]。田中によるゲルの体積相転移の発見ならびにこれに続く多くの実験的研究によって、ゲルの体積相転移現象の全貌が明らかにされたといっても良い [3]。

従来のゲルの研究では、まず種々のゲルについて相転移現象を調べ、その結果を高分子鎖間に働く相互作用を基に解析することにより、ゲルの体積相転移現象の理解を深めてきたといえる。このことは、高分子鎖間の相互作用と体積相転移の対応関係を明らかにしたと言い換えることもできる。このような研究によって、ゲルの体積相転移挙動を決定する基本的な相互作用は四つに分類されることが明らかになった。この四つの相互作用とは、van der Waals相互作用、水素結合、疎水相互作用、そして正負電荷間の静電的相互作用である。これらの相互作用とゲルの体積相転移挙動との関係は、各々の相互作用を示す典型的なゲルの体積相転移挙動を観測することによってほぼ完全に対応がつけられている。従って、現在我々はモノマーの化学構造からそのゲルの体積相転移挙動の概略を予想することができる。

従来の研究の最も大きな成果は、相互作用と相転移挙動の対応関係を明らかにしたことにある。このことは、体積相転移挙動が明かな典型的なモノマーを適当に混合することによって、ゲルの相転移挙動を制御することができるということを意味する。即ち、我々はゲルの分子設計に必要な基本的情報を手に入れたといえる。

## 【2】ヘテロポリマーゲル

ゲルもしくは高分子が二種類の異なったモノマーユニットで形成されている場合、そのゲルや高分子を共重合ゲルあるいは共重合体と呼ぶ。ここでは二成分以上のモノマーユニットからなる系も対象とするので、一般にヘテロポリマーゲルあるいはヘテロポリマーと呼ぶことにする。近年、このヘテロポリマーの重合理論が構築された[4]。この格子モデルを用いた理論から次のようなことが明らかにされた。第一に、最も簡単な場合、即ち二成分系、でさえ得られるヘテロポリマーは、ある条件の基では安定な構造を形成する。ただし、このときのモノマー間の相互作用には引力的な相互作用と斥力的な相互作用が共存しなければならない。また、言うまでもないが、モノマーの配合比も重要なパラメーターとなることは明らかである。そして第二に、このヘテロポリマーは、たとえ熱的揺動によってその構造が破壊されても、かなり高い確率でもとの構造にもどるということである。

これらの理論的な研究の大きな結果は、モノマー間の相互作用の様式とその配合の比率を適当に選ぶことにより、ヘテロポリマーに構造を刷り込むことができるということを示したものである。しかしながら、これらの理論の実験的検証をすることは本質的に不可能であることはただちに気づく。即ち、これらの理論的研究では格子上の孤立した高分子鎖をモデルとしているため、このモデルを実験的に検証するためには、孤立高分子鎖を非常に限られた空間領域で重合しなければならない。しかし、現在我々はそのような重合技術を持ちあわせていない。もちろん、重合反応直後に系に形成されている構造を、通常のコモ重合系で研究する可能性がないわけではない。しかし、通常のコモ重合で得られる高分子溶液系で形成される構造には、複数の高分子鎖間に形成される構造とひとつの高分子鎖内部で形成される構造とが混在していることになる。特に、高分子鎖間に形成される構造は、僅かな外乱でも破壊される。例えば、僅かに系を希釈することによって消滅することもある。従って、構造形成に関する情報を得るためには重合反応直後の系を、そのまま研究に用いなければならない。そのような実験は、非常に困難であることは容易に予想できる。ここにヘテロポリマーゲルを研究する重大な意義がある。即ち、ゲルには架橋構造が存在するため、各々の高分子鎖の相対的な位置関係は溶液の希釈に対応するような条件下、つまりゲルが膨潤しても一定に保たれることとなる。このような幾何学的な制限によって、ゲルが膨潤や収縮の過程を経ても、膨潤度を初期状態のものと等しくすることによって、ゲルを調製した時ゲル内部に刷り込まれた構造をかなり高い確率で再びゲル中に形成させることができるものと考えられる。このことは、ヘテロポリマーゲルを用いることによって、ヘテロポリマーにおける構造形成の原理を実験的に研究することが可能であることを示唆するものである。

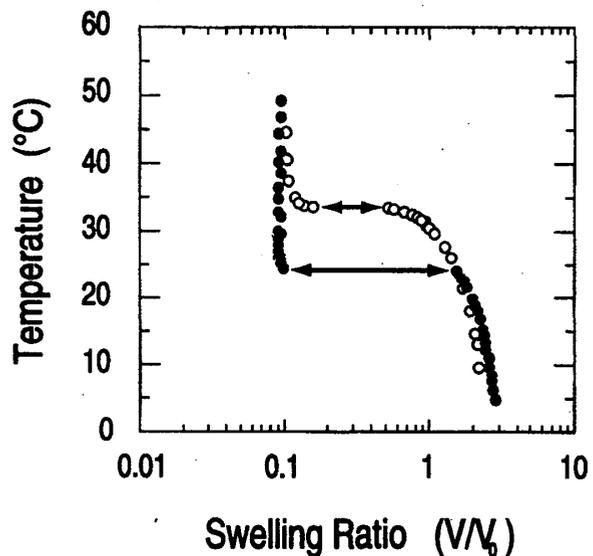
## 【3】ヘテロポリマーゲルの体積相転移

ここでは、我々がゲルは自発的に構造形成すると信ずるに至った経緯を紹介する。従来我々は、疎水相互作用を示すゲル（感熱性ゲルとも呼ばれる）に興味があり研究を行っていた。従来、疎水相互作用とゲルの体積相転移の関係はポリ-N-イソプロピルアクリルアミドゲル（NIPAゲル）を用いて研究が行われていた。我々は、より強い疎水相

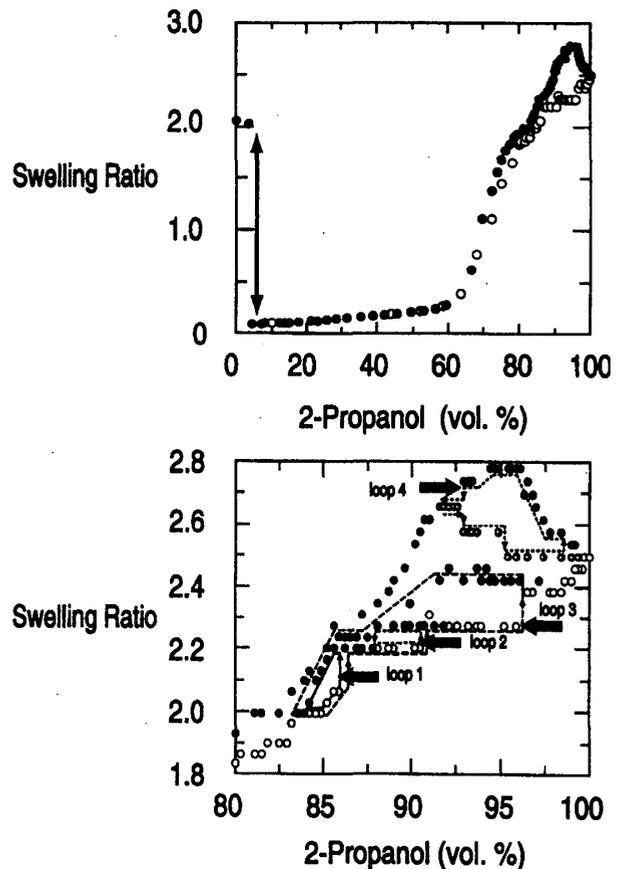
相互作用を示すポリ-N-ノルマルプロピルアクリルアミドゲル (NNPAゲル) に興味をもち研究を行った。

まず、NNPAホモポリマーゲルの水中におけるゲルの膨潤曲線を測定した [5]。第一図から明らかなように、NNPAゲルは低温において膨潤、高温で収縮という疎水相互作用に特徴的な膨潤挙動が観測される。また、およそ24°Cにおいて不連続な体積の減少が観測される。このような不連続な体積相転移は、NIPAゲルと比較すると約10度も低い温度で現れることがわかる。また、相転移に伴う不連続な体積の飛びもNNPAゲルの方が大きい。明らかに、側鎖の構造の僅かな違いが相転移に影響を及ぼしていることがわかる。次に、このホモポリマーゲルの膨潤挙動を溶媒組成を変えて測定した結果を第二図に示す。溶媒には水と2-プロパノールの混合溶媒を用いた。この図から明らかなように、NNPAゲルでは2-プロパノール濃度がおよそ5%のときに膨潤状態から収縮状態への不連続な体積相転移が起こる。2-プロパノール濃度をさらに増加させるとゲルは連続的に膨潤し、2-プロパノール100%においては再び水中と同程度に膨潤する、いわゆる再帰還型の膨潤挙動を示すことがわかる。しかし、高い2-プロパノール濃度領域において、大きなヒステリシスループが観測される。この領域では溶媒濃度の増減に伴ってさらに幾つかの小さなループも観測される。従って、NNPAゲルはホモポリマーゲルであるにもかかわらず、多重相転移現象を示すゲルであることがわかる。このような体積相転移挙動はNIPAゲルでは観測されない。

次に、ゲルの研究の常套手段として、このNNPAゲルに電荷を有するモノマーを共重合することにした。この目的のためには、モノマー調製が容易であるため、通常アク

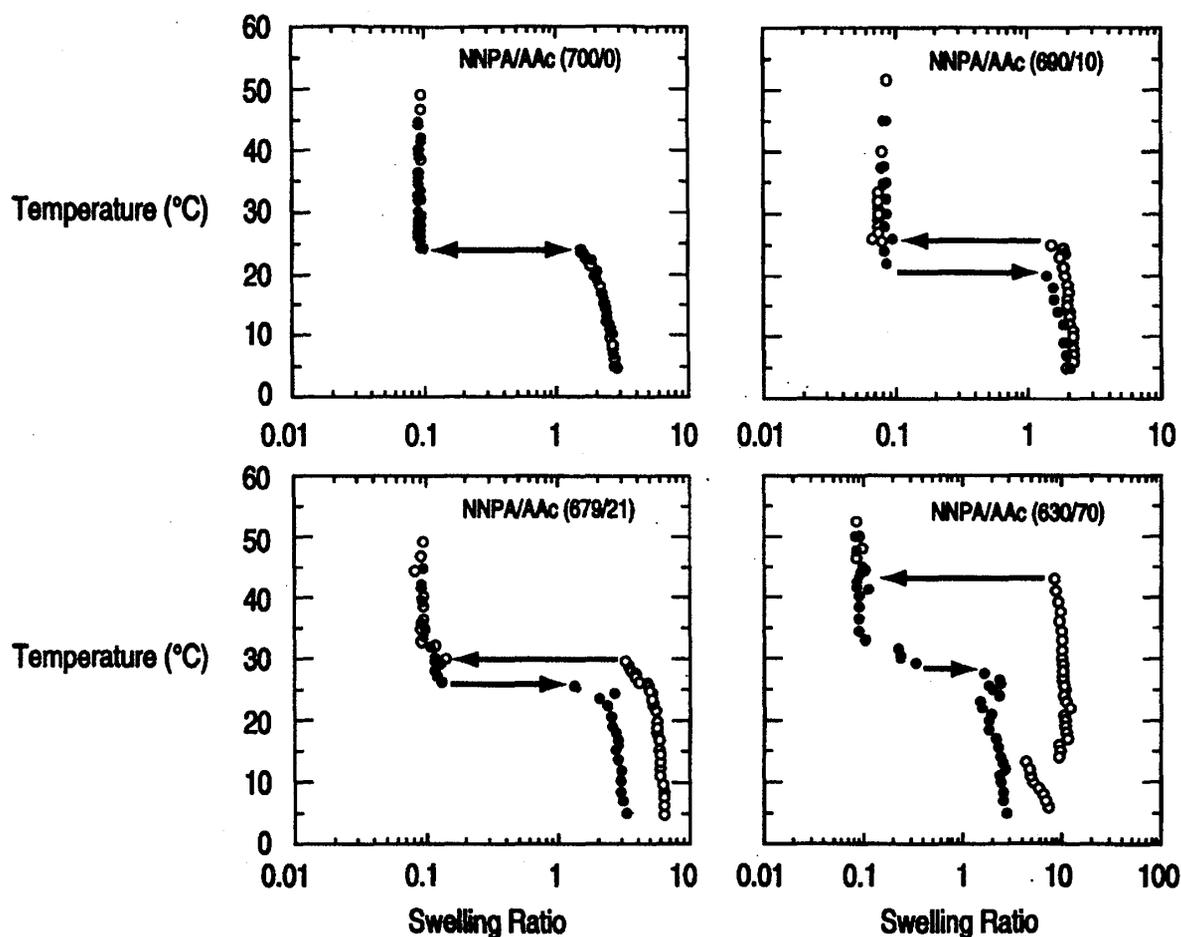


第一図 NIPAならびにNNPAゲルの膨潤挙動。○、●はそれぞれ、NIPAゲル、NNPAゲルの結果を示す。



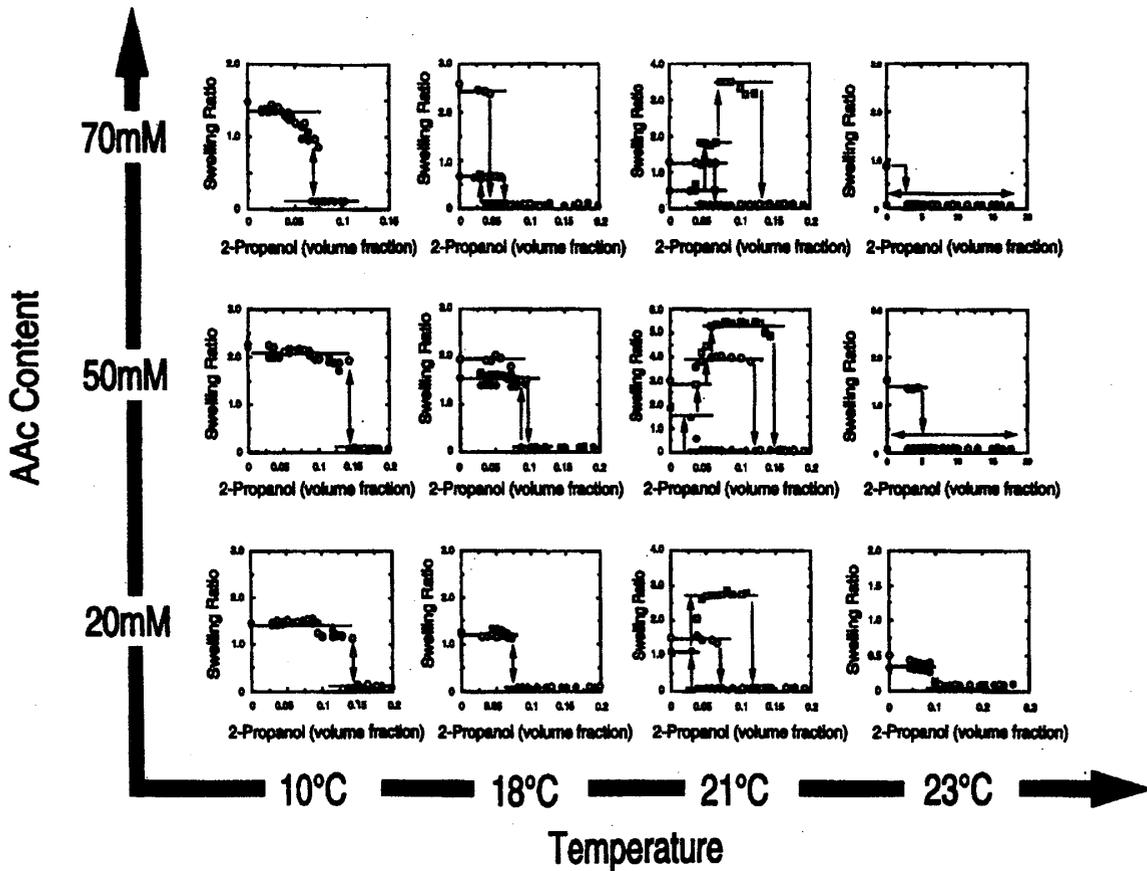
第二図 NNPAゲルの水-2-プロパノール混合溶媒中における膨潤挙動。○、●はそれぞれ、2-プロパノールを増加ならびに減少させる過程を表す。下の図は2-プロパノールの高濃度領域におけるループ。

リル酸もしくはアクリル酸ナトリウムを用いる。我々はここでアクリル酸 (AAc) を選んだ。この選択がそもそものことの始まりであった。通常, AAcのように解離性のモノマーをゲルに導入するとゲルの相転移挙動は大きく変化する。まず, 解離した対イオンの圧力により, ゲルの膨潤度は大きくなる。また, 相転移の温度も高くなりかつ相転移点における体積の飛びも大きくなることが知られている。しかし, 第三図を見るとわかるようにNNPAゲルの相転移挙動に対するAAcモノマーの影響は奇妙である。まず, NNPA-AAcゲルの場合には相転移温度の増加は見られるものの, ゲルの膨潤度は期待されるほど大きく変化しないことがわかる。さらに, 相転移に大きなヒステリシスループが現れ, 相転移が不可逆になることがわかる。次に, 組成の異なるNNPA-AAcゲルの膨潤挙動の溶媒組成に対する依存性を調べた。溶媒組成を変化させても同様に奇妙な相転移挙動が観測される。第四図から, NNPA-AAcゲルの相転移挙動はゲルの組成と測定温度に強く依存することがわかる。一般的に, 高温・高AAc濃度でゲルの体積相転



第三図 NNPA-AAcゲルの水中における膨潤度の温度依存性。○, ●はそれぞれ, 昇温, 降温過程を表す。AAc含有量は, 左上:0%, 右上:1.4%, 左下:3%, 右下:10%である。

移は不可逆である。これに対して、低温・低AAC濃度ではゲルの体積相転移は可逆になる。両者の中間領域で不可逆な多重相転移現象が観測される。



第四図 種々の組成のNNPA-AACゲルの水-2-プロパノール混合溶媒中における膨潤挙動。組成，測定温度によって，ゲルの膨潤挙動が変化することがわかる。

これらの結果を総合的に見て，ゲルの膨潤・収縮の過程においてゲル中に新たな架橋構造が形成されていることを仮定しなければ説明できないと考えた。また，その原因はAAC残基間に形成される水素結合である可能性が高いということに気づいた。即ち，このゲルの体積相転移挙動を理解するためには水素結合の影響を考慮しなければならないということである。そこで，これらの実験結果をゲルの体積相転移の平均場理論を用いて説明することを試みた。

田中らの理論によると，ゲルの平衡膨潤度は次のように書ける [6] .

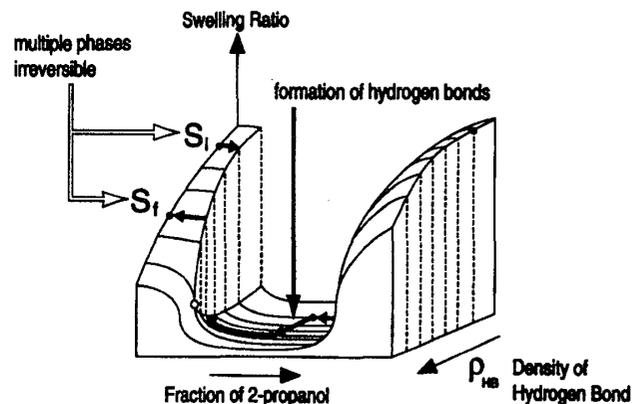
$$\begin{aligned} \tau &= 1 - \frac{\Delta F}{kT} \\ &= -\frac{v_0 v}{N\phi^2} \left[ (2f+1) \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) - 2 \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] + 1 + \frac{2}{\phi} + \frac{2 \ln(1-\phi)}{\phi^2} \end{aligned} \quad 1)$$

ここで、 $\tau$ は換算温度を、 $\Delta F$ は高分子網目と溶媒との相互作用の自由エネルギーを、 $k$ はボルツマン定数を、 $T$ は温度を表す。また、 $N$ と $v_0$ はアボガドロ数と溶媒分子の体積を表す。 $v$ は単位体積中のゴム弾性に寄与するアクティブな高分子鎖の数、そして $f$ はそのアクティブな高分子鎖1本に存在するイオン性解離基の数を表す。最後に、 $\phi_0$ ならびに $\phi$ は基準状態におけるゲル中の高分子網目の体積分率ならびに膨潤平衡状態における網目の体積分率を表す。

ここで、ゲルの高分子網目に水素結合が形成されるとする。水素結合の形成は結果としてゲル中に付加的な架橋点を導入したことと等価である。その影響を最も直接的に受けるのは単位体積中のゴム弾性に寄与するアクティブな高分子鎖の数であると考えられる。従って、アクティブな高分子鎖の数を次のように書き換える。

$$\begin{aligned} v &= v_{\text{chemical}} + v_{\text{HB}} \\ &= v_{\text{chemical}} \left( 1 + \frac{v_{\text{HB}}}{v_{\text{chemical}}} \right) \\ &= v_{\text{chemical}} (1 + \rho_{\text{HB}}) \end{aligned} \quad 2)$$

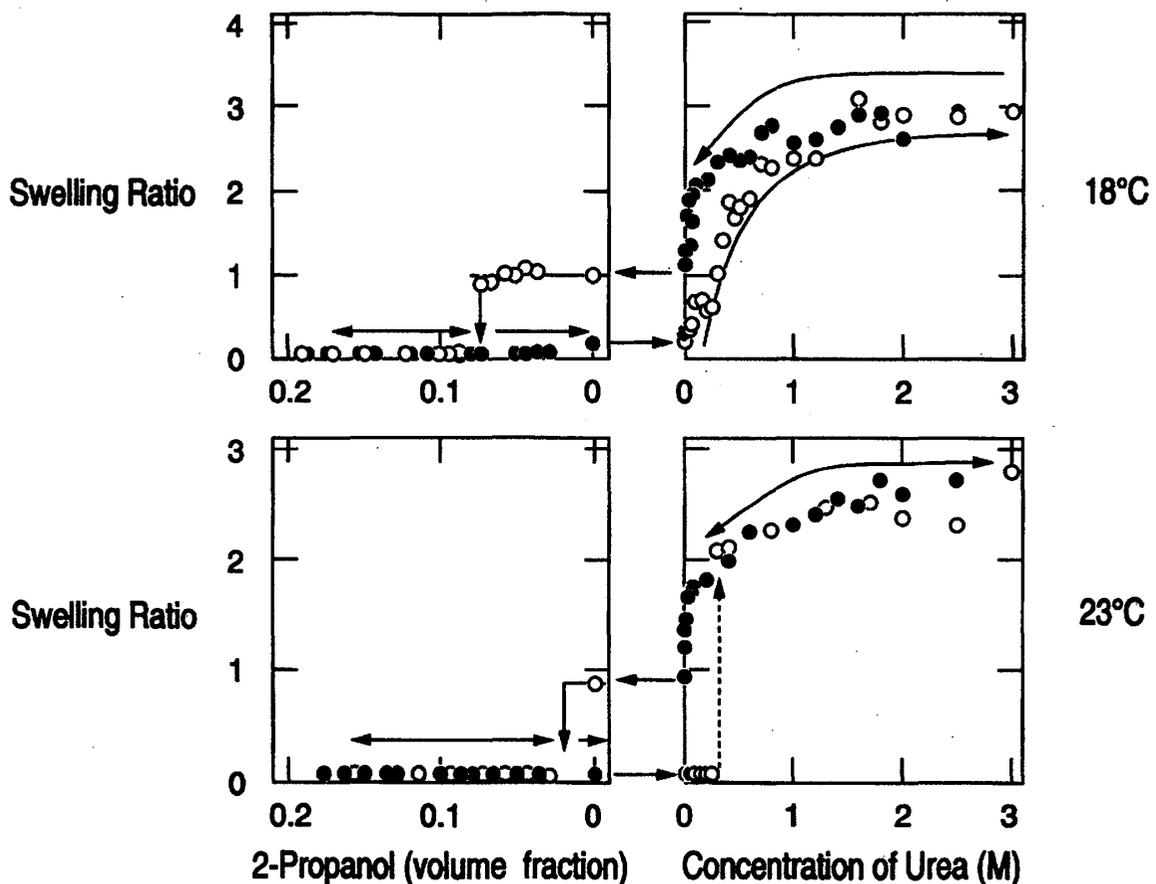
ここで、 $v_{\text{chemical}}$ はゲル調製時においてゲルに導入される化学結合による架橋点の数を表す。また、 $v_{\text{HB}}$ はゲル中に新たに形成される水素結合による架橋点の増分を表す。従って、 $\rho_{\text{HB}}$ は水素結合形成による架橋点の相対的な増分を表すパラメーターとなる。この式と1)式を用いることにより、任意の $\rho_{\text{HB}}$ に対して理論的な膨潤曲線を描くことができる。結果を第五図に模式的に示した。この図から、水素結合の割合が増すにつれ水中におけるゲルの平衡膨潤度が減少し、不連続な相転移が連続的なものに移り変わることがわかる。ここで得られた結果を用いると、実験結果を定性的に説明する



第五図 模式的に表した三次元的理論膨潤曲線。

ことが可能である。最初に水中で平衡状態にあるゲルの膨潤度を $S_1$ とする。2-プロパノール濃度の増加に伴いゲルは不連続な体積相転移を経て再び膨潤する。2-プロパノール濃度が100%から減少する過程でゲルは収縮する。収縮状態において近接したAAc残基間に水素結合が形成されると、ゲルの膨潤曲線は $p_{HB}$ のより大きなものへとシフトすることになる。もし、ここで形成された水素結合が純水中においても破壊されなければ、ゲルの膨潤曲線は高い $p_{HB}$ の値、即ち、 $S_f$ の状態に留まる。従って、水-2-プロパノール-水という一巡の溶媒組成の変化に対して、ゲルの体積相転移挙動は不可逆な多重相転移となることがわかる。これらのことは、ゲル中における新たな水素結合の形成が相転移の不可逆性ならびに多重相転移となって観測されることを示唆するものである。

もし、ゲルの高分子網目に水素結合のような二次的結合が形成されることによって相転移が不可逆もしくは多重相転移となるのであれば、水素結合を人為的に破壊することによって、相転移挙動は可逆になるはずである。この仮定を実験的に証明するため、次のような測定を行った。第六図に示したように、一巡の溶媒組成の変化を経て収縮状態 $S_f$ にあるゲルに水素結合を破壊する試薬である尿素溶液を添加してゆく。尿素濃度の増



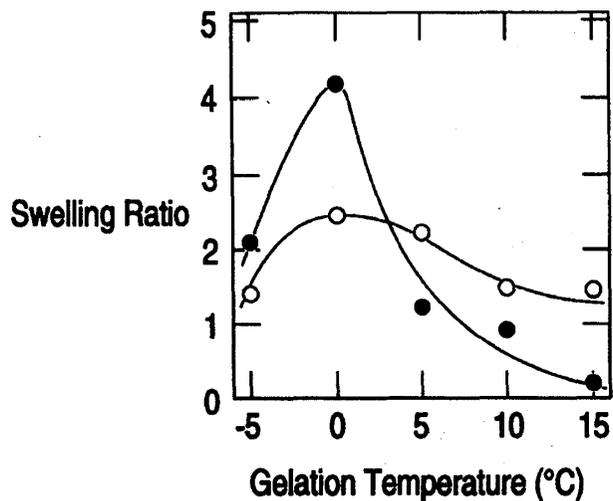
第六図 不可逆な相転移を示すNNPA-AAcゲルの尿素溶液中における膨潤挙動。

加にともないゲルは膨潤することがわかる。尿素濃度の一巡の変化を終えた後、ゲルは最初の膨潤状態 $S_1$ に戻ることがわかる。即ち、NNPA-AAcヘテロポリマーゲルは水-2-プロパノール-水-尿素-水という一連の溶媒変化によって体積相転移が可逆となることが明かとなった。尿素溶液の増減という過程を入れなければ可逆な相転移とならないことが、ゲル中における水素結合の生成を示唆するものである。

この実験結果は、さらに重要なことを示唆する。尿素溶液中においてこのゲルは大きく膨潤している。これに比較して、状態 $S_1$ における水中での膨潤度はずいぶん小さなものである。ゲルが尿素中で膨潤していることは、より

小さな $p_{HB}$ の値に対応することが第五図からわかる。このことは、このゲルでは水中における平衡状態で既にある程度の水素結合が形成されていることを意味する。即ち、NNPA-AAcゲルではゲル調製時に自発的に構造が形成されるということを強く示唆する。この点を確認するために、反応温度を変えて調製したゲルの水中における平衡膨潤度を測定した。第七図から明らかのように、NNPA-AAcゲルは反応温度が0℃のときに最大の平衡膨潤度を示し、反応温度が上昇しても下降してもゲルの平衡膨潤度は小さくなることからわかる。疎水相互作用は温度の上昇に伴って顕著になる。これに対して、温度の上昇は水素結合の破壊をもたらす。従って、反応温度の高い領域では主にNNPAモノマー間の疎水相互作用による引力でゲルはつぶれる。また、低い反応温度の領域では主にAAcモノマー間に形成される水素結合によってゲルはつぶれるものと考えられる。このことは、疎水相互作用-水素結合の系においては、おのこの相互作用の強弱のバランスを反応温度を制御することによってコントロールできることを示唆する。

これらのNNPA-AAcゲルの実験結果をヘテロポリマーの理論と対応させて考えると以下のようなになる。NNPA-AAcゲルは最も単純な二成分ヘテロポリマーゲルである。この系を構成するモノマーであるNNPAならびにAAcは、疎水相互作用と水素結合の形成で特徴付けられるモノマー種である。大局的に見るならば、疎水相互作用と水素結合の形成という現象は互いに独立な現象であると考えて良い。従って、NNPA-AAcゲル系は、同種モノマー間のみ引力的な相互作用が存在するモノマーの組み合わせであるということが出来る。このゲルでは、二種類の構造形成のメカニズムが観測された。第一のものは、ゲルの膨潤・収縮の過程に伴ってゲルに形成される水素結合によってできる構造である。このようにして形成された「後天的な構造」は、水素結合を破壊することにより消失する。第二のものは、ゲルの調製時にゲル中に刷り込まれる「自発的に形



第七図 20℃におけるゲルの平衡膨潤度。横軸はゲルを調製した温度を表す。ゲルの組成は●はNNPA:AAc=680mM:20mM, ○はNNPA:AAc=650mM:50mM。

成される」構造である。このようにして刷り込まれた構造は、たとえ水素結合を破壊しても再構築される。また、この自発的に形成される構造は、ゲルを調製する温度に強く依存する。あるいは、この系においては自発的に形成される構造は疎水相互作用と水素結合の微妙なバランスによって決定されると言い換えても良い。

現在は、静電的相互作用－水素結合、静電的相互作用－水素結合－疎水相互作用等の組み合わせに相当するゲルの研究も行っているので、時間が許せば紹介したい。

#### 【4】ゲルの体積相転移現象と輸送現象

前節で述べたように、ヘテロポリマーゲルには構造を刷り込むことができると考えられる。このような構造刷り込みの原理が確立されるということは、将来的には、ゲルに多くの機能を付与することができるということの意味する。例えば酵素反応や抗原－抗体反応に代表される蛋白質様の機能を有するゲルを人工的に合成する可能性を開くものである。このような機能を有するゲルの応用技術的な背景は非常に大きい。例えば、酵素様の反応を模したゲルのリアクター、分子認識機能を利用した分離・精製・検査技術等は直ちに思い付くものである。さらに、これらの機能とゲルの体積相転移をカップルさせることによって、反応や分離・精製等を制御することも可能となるであろうことが予想される。しかしながら、このような技術にゲルを利用するためには克服しなければならない問題点があることもまた事実である。例えば、ゲルの体積相転移の特性時間はゲルの典型的なサイズの二乗に比例することは良く知られた事実である [7]。従って、体積相転移によって種々の機能を効率良く制御するためには、ゲルのサイズを極力小さくしなければならない。即ち、サブミクロン以下のサイズのゲルを合成する技術の確立が望まれる。また、ゲルに刷り込まれる構造は必ずしもゲルの表面に存在するとは限らない。従って、蛋白質分子のように活性部位が固定され、基質の効果的な取り込みができるわけではない。また、サブミクロンサイズのゲルでさえ、蛋白質分子と比較すると充分大きな系である。従って、ゲルの系ではゲル中における物質の輸送がゲルの機能を有効に発現させるための要となる。しかしながら、ゲル中における物質の輸送現象は十分に理解されているとは言い難い状況にある。我々はゲル中における物質輸送現象、特にゲルの体積相転移現象との関係を明らかにする目的で研究を行っているのでその最近の結果についても述べることにする。

既に述べたように、ゲルは高分子網目と溶媒で形成される。特に、溶媒分子の体積分率は高分子網目のそれに比して充分大きいため、溶媒に圧力勾配が生ずると溶媒分子はゲル中を流れる。また、平衡状態にあるゲル中の溶質粒子は、熱運動をしている。ここでゲルに濃度勾配が生ずると、溶質分子の巨視的な流れが観測される。同様に、電場を印加すると、電荷を有する溶質分子はその電荷に応じて正極もしくは負極の方向へ移動する。いずれの場合においても、ゲル中を流れる溶媒分子や溶質分子はゲルの網目による摩擦抵抗を受ける。このような現象は我々の身近に数多く存在する。例えば、最初の溶媒の流動は毛細管流動に類似している [8, 9]。また、第二、第三の例はゲルパーミエーションクロマトグラフィ用分離カラム内の溶質分子や電気泳動用スラブゲル内の分子の輸送現象等が対応する。これらの現象は各々の現象に特徴的な物理量によって記述

することができる。例えば、ゲル中を流れる溶媒と高分子網目との摩擦係数がゲル中の溶媒の流動を特徴づける物理量である。また、第二、第三の場合では、溶質分子のゲル中における拡散定数や電気泳動易動度がそのような物理量である。従って、ゲル中におけるこれらの物理量が実験的に決定できるなら、ゲルの高分子網目に関する情報を得ることができる。ここでは、ゲル中における溶質分子の拡散定数に関する研究結果について述べることにする。

単純な液体に浮遊する粒子（以後簡単のため、プローブと呼ぶ）の拡散定数は、Stokes-Einsteinの関係式によって以下のように表される [10]。

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (3)$$

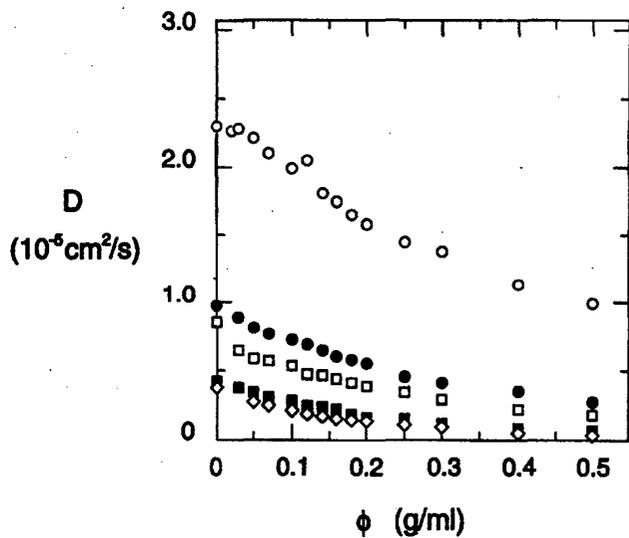
この式で $kT$ は絶対温度 $T$ における熱エネルギー、 $6\pi\eta R$ は半径 $R$ のプローブが粘度 $\eta$ であるような周囲の溶媒から受ける流体力学的な摩擦抵抗を表す。しかしながら、このプローブをゲル中に導入すると溶媒による摩擦のほかに、ゲルの網目による摩擦が重畳することになる。従って、ゲル中における物質の拡散現象を理解するためには、高分子網目がプローブの拡散に及ぼす影響を定量的に調べるなければならない。もちろんそのような試みはこれまでに数多くなされている。しかし、同一のゲルを試料として用いても、研究者によって異なる結果が得られる等、定量性に欠ける実験結果が多いのも事実である [11, 12]。我々は、プローブのゲル中における拡散定数の挙動を明らかにする目的で、最も単純な系における測定を行うこととした [13]。

ポリアクリルアミドゲルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィやゲル電気泳動の媒質として生化学の分野では多量に用いられている。このゲルは、純水を溶媒とする限りは体積相転移を示すことはない素直な性質のゲルである。従って、ゲルの研究では良く対照試料として用いられる。このような理由から、ポリアクリルアミドゲル (AAmゲル) を試料として測定を行った。従って、測定する系はAAmゲル-プローブ-溶媒という三成分からなる系である。この系において、我々が任意に変えることができる変数は、ゲルの濃度、プローブのサイズ、温度である。AAmゲルは温度変化に対して特異的な挙動は示さないので、測定温度は固定してかまわない。それゆえ、種々の異なるサイズのプローブの拡散定数を、異なるゲルの濃度で測定すると良いことがわかる。この実験では、溶媒中の水、エタノール、グリセリン、低分子量ポリエチレングリコール（分子量200）、ショ糖の五種類の分子をプローブとして選択した。これらのプローブを選択した基準は、第一にAAmゲルと特異な相互作用をしないこと、そして第二に水への溶解性が高いことである。このように多数の異なるプローブを用いるため、測定法は統一する必要があると考え、パルス磁場勾配核磁気共鳴法を用いることとした。ゲルの網目のスピン-スピン緩和時間が短いため、観測スペクトルにはゲルの網目に由来する共鳴ピークは観測されず、従って、三成分系においてもプローブ分子のみの拡散定数を決定することができる点がこの測定法の大きな利点である。また、ゲルの高分子網目を均一にするため、ラジカル熱重合法を用いてゲルを調製することにした。ゲルの濃度は2~50g/mlの範囲で変えた。

得られた測定結果を第八図に示す。これらの結果から以下のことが直ちにわかる。ま

ず、ゲルの濃度が増加するに伴ってすべてのプローブの拡散定数は減少する。また、ゲルの濃度が一定の場合には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、各々のプローブの拡散定数のゲル濃度に対する依存性が類似しているということである。第一の点に関しては、既に述べたように、プローブの運動に対して周囲の液体が及ぼす摩擦抵抗の他にゲルの網目による摩擦抵抗が重畳するため拡散定数が小さくなるということは定性的には理解できる。また、第二の点に対しても、定量性はともかく、プローブのサイズが増加するため拡散定数が小さくなるということは理解できる。しかし、第三の拡散定数のゲル濃度依存性に見られる類似性を議論するには一考を要する。我々はこれらの結果すべてを包含する解析を試みた。

この解析のよりどころとしたのはスケーリング則である。ゲル濃度やプローブサイズを変えることにより拡散定数の絶対値は様々に変化する。しかし、希薄なゲル中における大きなプローブの拡散と、濃厚なゲル中を拡散する小さなプローブという二つの状態は互いに相似的な関係にあることが予想できる。即ち、ゲル中の拡散現象はプローブサイズやゲルの網目サイズの絶対値よりむしろそれらの比に支配されることを示唆する。ゲル中のプローブの拡散に対して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式を仮定することと等価である。



第八図 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のゲル濃度依存性。プローブ分子は上から、水、エタノール、グリセリン、PEG、ショ糖である。

$$D = D_0 \cdot f\left(\frac{R}{\xi}\right) = D_0 \cdot f(x) \quad 4)$$

ここで $D_0$ はプローブの水溶液中における拡散定数を、 $f(x)$ は無次元のスケーリング関数を表す。また、 $\xi$ はゲルの網目の相関長を表す。我々に残された問題は、従って、プローブのサイズ $R$ や $\xi$ が系のパラメーターを使ってどのように書けるかということを探ることだけである。ここで用いたプローブは比較的低分子量のものである。従って、プローブのサイズは分子量と以下のような関係があると考える良さそうである。

$$R \propto M^{1/3} \quad 5)$$

また、ゲルの相関長はゲルの濃度 $\phi$ と次のような関係がある [14] .

$$\xi \propto \phi^{-3/4} \quad 6)$$

これらの関係を4) 式に代入し次の関係式を得る。

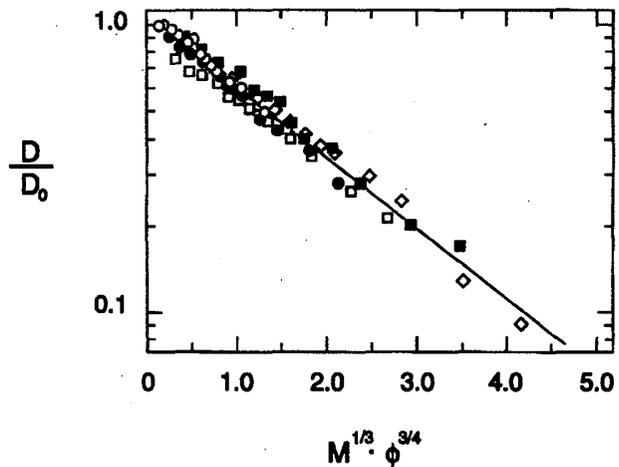
$$D/D_0 = f(M^{1/3}\phi^{3/4}) \quad (7)$$

従って、実験的に得られたプローブの拡散定数 $D$ を、水中における拡散定数 $D_0$ で規格化し変数 $(M^{1/3}\phi^{3/4})$ を用いて整理した。第九図から明らかなように、異なるプローブを用い異なるゲル濃度で測定された全ての実験結果は唯一つの普遍的な関数で表されることがわかる。さらに、この結果から、スケーリング関数は具体的には次のように書けることがわかる。

$$f(x) = \exp(-x) \quad (8)$$

このような関係式は既に流体力学的な理論計算によって求められているものと一致することがわかる [15]。

以上述べたように、AAmゲルにおいては、ゲル中におけるプローブの拡散現象は単純なスケーリング則で記述できることが明かとなった。この実験により、我々は、ゲル中における拡散現象に対する描像を得たと考える。従って、次の我々の目的はこのような測定をゲルの臨界点で行うことである。臨界点近傍における輸送現象の研究により、ゲルにおける臨界現象に対する重要な情報が得られるものと期待できる [16]。



第九図 第八図の結果をスケールした結果。シンボルは第八図と同じである。

## 【5】文献

- [1] K. Dusek and D.J. Patterson, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **6**, 1209 (1968).
- [2] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978).
- [3] 最近の総説として *Adv. Polym. Sci.*, vol. 109 and 110, (1993)を参照のこと。
- [4] V.S. Pande, A. Yu. Grosberg, and T. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **91**, 12972 (1994), V.S. Pande, A. Yu. Grosberg, and T. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **91**, 12976 (1994), V.S. Pande, A. Yu. Grosberg, and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8246 (1994), V.S. Pande, A. Yu. Grosberg, and T. Tanaka, *Phys. Rev.*, **E51**, 3381 (1995), V.S. Pande, A. Yu. Grosberg, and T. Tanaka, *Macromolecules*, **28**, 2218 (1995), 等を参照のこと。
- [5] H. Kawasaki, T. Nakamura, K. Miyamoto, M. Tokita, and T. Komai, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6241 (1995).

- [6] T. Tanaka, D.J. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, Phys. Rev. Lett., 45, 1636 (1980).
- [7] T. Tanaka and D.J. Fillmore, J. Chem. Phys., 70, 1214 (1977).
- [8] M. Tokita and T. Tanaka, J. Chem. Phys., 95, 4613 (1991) .
- [9] M. Tokita, Adv. Polym. Sci., 110, 27 (1993).
- [10] A. Einstein, "Investigation on the Theory of Brownian Movement" (Dover, NY, 1956).
- [11] D. Langevin and F. Rondelez, Polymer, 19, 875 (1978).
- [12] A.H. Muhr and J.M.V. Blanshard, Polymer, 23, 1012 (1982).
- [13] M. Tokita, T. Miyoshi, K. Takegoshi, and K. Hikichi, Phys. Rev., E53, 1823 (1996).
- [14] P.G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics" (Cornell University Press, Ithaca, 1979).
- [15] R.I. Cukier, Macromolecules, 17, 252 (1984).
- [16] M. Tokita and T. Tanaka, Science, 253, 1121 (1991).