

高分子電解質ゲルの電場による変形

山形大学 工学部 谷口 貴志

はじめに

近年、ゲルの形状や弾性特性を外場により制御し、新規のソフトマテリアル・デバイスを開発するという研究が盛んに行われている。例えば、電解質ゲルを用いてゲル・アクチュエータを作成し、それを用いた能動マイクロ・カテーテルが開発され注目されている。これは、高分子ゲルを用いれば、従来のアクチュエータには無い柔らかな動きが実現可能であるため、医療材料への応用や新規デバイス材料として期待されているためである。現在、応用的な側面での研究が進んでいるが、ゲルの内部構造の変化と変形や力学特性の関係は未だ不明な点が多く、その変形機構に関する基礎的な研究が重要となってきた。このような背景から、本研究では、電場によるゲルの変形の大きさを理論的に見積り、電解質ゲルのどのような要素が変形へ本質的に寄与しているのかを調べた。

理論解析と結果

電解質ゲル系の外部電場下での変形では、ゲル内部のイオンの運動と溶媒分子の動的な結合が、この現象に強く関与していると考えられている。本研究ではまず、この動的現象を記述するモデル方程式の構築を行った。電解質ゲル変形の時間発展を考えるためには、変形するゲル中での解離イオンの電場下での拡散を考える必要がある。また、ゲル中での力学的な釣合いは、ゲル全体を弾性波が伝播する程度の時間スケールで成立するので、ゲルの形状は、ある時刻での体積分率の空間分布の下での力学的な釣合いで決定される。つまり、ゲルの変形ダイナミクスは溶媒の輸送によって律速される。電場 E 下での溶媒の流速密度 J は、可動イオン濃度 C と圧力 p 、高分子と溶媒の摩擦係数 ζ を用いて $J = -L\nabla p + L_E(C)E$ のように書ける。ここで、第一項は Darcy Law で第二項はイオンの移動による水和した溶媒の輸送量を表している。また $L_E(C)$ は輸送係数で、 $L_E(C) = \frac{eZC(r)w}{6\pi\eta a_H}$ で表されるようにイオンが水和する水の量 w と線形の関係にある。ここで、 e は電荷素量、 Z は価数、 r_c はイオン半径、 η は溶媒の粘度である。溶媒の体積分率の時間発展方程式は高分子ネットワークに由来する応力 σ と圧力 p との釣合いの式 $\nabla \cdot \sigma - \nabla p = 0$ と溶媒の上述のフラックスにより求まる。ここで、応力 σ は $\sigma_{ij} = \frac{k_B T}{a^3} [\{C(r)\phi a^3 + (\phi f' - f)v_o a^3\}\delta_{ij} + \phi/\phi_o(W_{ij} - \delta_{ij})]$ で与えられる。また高分子から解離したイオンの空間分布は $\partial C/\partial t = \nabla D C(r) \nabla [\ln C + eZ\psi(r)/k_B T]$ と静電ポテンシャルに対する Maxwell 方程式 $\epsilon_w \Delta \psi(r) = eZ(C(r) - C_o\phi/\phi_o)$ から求められる。ここで、 C_o , ϕ_o はそれぞれ、解離したカウンターイオンの平均濃度、高分子ゲルの平均の体積分率である。以上をまとめると電場下での電解質ゲルの変形の時間発展は溶媒の体積分率の時間発展、ゲル内部での力学的釣合い、ゲル内部での Maxwell 方程式を解くことにより求めることが出来る。以上で述べたモデル方程式を用い、直径 $D = 0.1\mu\text{m}$ の棒状高分子電解質ゲルの両側面に電極を貼り付け、電場を印加した時のゲルの変形を数値計算により求めた。その数値計算の結果からイオン分布の特徴的な長さ ξ がゲルの直径 D に比べ十分小さい場合、つまり、現実の状況に近い場合、変形が極端に小さくなることが分かった。そこで、ゲルの変形の大きさを決めている因子が何かということ明らかにするために、最も単純な形状である平板ゲルの曲率を解析的に求めて平衡形状を決めている因子を探った。計算ではイオンは完全解離すると仮定し、イオンの平均濃度を $C_o = 10\text{mM}$ 、電極間の静電ポテンシャル差 $\psi_o = 10\text{mV}$ 、イオンの拡散係数 $D = 1.0 \times 10^{-5}\text{cm}^2$ 、温度 $T = 298\text{K}$ 、ゲルの架橋点密度 $\nu_o = 3.0 \times 10^{-29}\text{m}^3$ を用いた。またイオンの水和水の量を

イオン半径 r_c より、次式により見積もった。以下のグラフに電場印加後のカウンターイオンの分布と静電ポテンシャルの分布をもとめた。電場印加後、カウンターイオンは負電極 (右端) に集まり、それに伴い電極近傍で静電ポテンシャルの急激な変化が見られるようになる。最終的に、電極近傍に特徴的な長さを持つ平衡分布に到達する。このように、電場下でのゲルの変形の平衡形状を考えるなら、ゲルを (a) 電極近傍と (b) バルク領域の 2 つの領域に分けることができる。平衡では $J = 0$ であるので、この 2 つの領域でそれぞれ、次の 2 つの方程式 (a) $\nabla_x \sigma = 0$ (電極近傍) (b) $\nabla_x \sigma - weZcE_x = 0$ (バルク領域) が成り立つ。ここで、 $\sigma = -\pi(\phi, C, \psi) + \nu_0 kT(\phi/\phi_0)^{1/3}$ である。この 2 つの領域で摂動論的に静電ポテンシャル、イオン分布、ゲルの体積分率に関する方程式を解き、表面に生ずる過剰応力 $\Delta\sigma$ からゲルに生ずる曲げモーメントを次式 $M = \int_{-L/2}^{L/2} x \Delta\sigma dx = |\gamma_{\pm}|L$, $\gamma_- = \int_0^{L/2} \Delta\sigma dx = -(\partial\pi/\partial c_b) + wk_b T' \frac{\xi}{\xi_w} eZC_b \psi_0 \xi / 2k_B T' < 0$ と $\gamma_+ = \int_{-L/2}^0 \Delta\sigma dx = -\gamma_-$ により求めた。ここで、 π は浸透圧を表す。また、過剰応力は $\Delta\sigma = \sigma_{xx}(\phi_b, C, \psi) - \sigma_{xx}(\phi_s, C, \psi)$ であり、 ϕ_b は、それぞれ、バルク領域と電極近傍での高分子成分の体積分率分布である。この計算の結果からゲル表面には、正 (負) 電極側では正 (負) の有効表面張力、つまり、表面を縮める (広げる) 効果があることが分かる。また、電場下でのゲルの曲げモーメント M も、 $M = \int_{-L/2}^{L/2} x \Delta\sigma dx = |\gamma_{\pm}|L$ であることが分かる。この曲げモーメントから電場下でのゲルの変形曲率 $1/R$ を、 $1/R = MI/E$ (ここで、 I は慣性モーメント、 E は Young 率) から求め、次の表式が得られた。

$$R^{-1} = \left[\frac{\partial\pi}{\partial C_b} + k_B T' \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_{ion}}{a} \right)^3 \right] \frac{K(\phi_b) + G(\phi_b)/3}{K(\phi_b)G(\phi_b)} \cdot \frac{2eZC_b\psi_0}{kT} \left(\frac{\xi}{L^2} \right) \quad (1)$$

ここで、 a はモノマーサイズ、 $K(\phi_b)$ と $G(\phi_b)$ はゲルのバルク弾性率とせん断弾性率でゲルの自由エネルギーから見積もることができる。この結果を用いて次の 2 つの場合 (1) $L = 0.1\mu\text{m}$, $C_0 = 10mM$, $\psi_0 = 10mV$, $T' = 298K$ (2) $L = 200\mu\text{m}$ (他は (1) と同じ) に関するゲルの変形曲率を見積もった。どちらの場合においてもデバイ長 $\xi = 4.3nm$ である。この 2 つの場合の曲率を χ パラメータの関数としてプロットしたのが図 1 である。

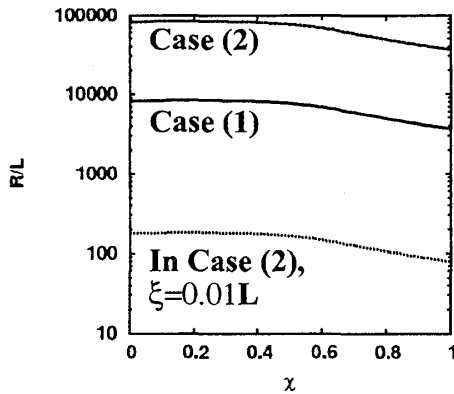


図 1: 曲率半径 R とゲルの厚さ L との比を χ パラメータの関数としてプロットしたもの。

この結果から、Case(1) の場合、 $R \simeq 0.1 \sim 1mm$ で $R/L = 10^3 \sim 10^4$ であり、Case(2) の場合には $R \simeq 2 \sim 20m$ で $R/L = 10^4 \sim 10^5$ であることが分かる。これはゲルの変形が非常に小さいことを意味する。この結果は $R \propto \xi/L^2$ であることに由来している。それでは、実際に

実験で観測されているゲル変形が大きいのは、なぜであろうか？ 実際に用いられているゲルアクチュエータでは電極構造を制御して、界面近傍でのイオン分布の特徴的な長さを大きくしているためであると考えられる。実際に用いられているアクチュエータでは電極を単純な平板電極ではなく、白金や金を何度も還元析出させ非常に入り組んだ樹枝状の電極構造にしている。今回のこの計算から、このような樹枝状の構造を作っている理由が曲率を決めている因子の 1 つである 値を有効的に大きくしているのであることが分かる。たとえば、の値を厚さ L の $1/100$ であるとして Case(2)、つまり、実際のアクチュエータの場合の曲率を見積もると であることが分かる。以上から、ゲル・アクチュエータの曲率を高めるには、イオンの分布の特徴的な距離を高めるような電極構造の作成が必要不可欠であることが分かった。