

天然高分子混合系ゲルの膨潤・収縮特性

Swelling and Shinking Properties
of a Natural Polymeric Compounds Mixed Gel

深井 康子

FUKAI Yasuko

I 緒言

ゲルとは「3次元網目構造を形成することのできる少量の溶質が自重の何倍もの溶媒を取り込んで膨潤したもの」である。言いかえるとゲルが多量の液体を取り込むことのできる容器とすれば、ゲルは取り巻く環境に応じて大きく（膨潤）なり、小さく（収縮）もなると考えられる。この現象を利用した材料は、高吸収性ポリマーとして紙おむつなどの衛生用品を始め、土木・建築、医用・薬用、農芸、食品などの分野で保水剤や吸収剤として利用されている。さらに、熱や光など環境に敏感なゲルを用いた機能性材料としての開発が次々に進められている。ゲルの膨潤現象は、1950年代のFlory¹⁾にさかのぼり、1970年代になって田中^{2) 3)}は高分子電解質ゲルがアセトン-水混合溶媒中において可逆的、不連続に膨潤・収縮する現象、すなわちゲルの体積相転移現象を発見した。それ以来、ゲルは高吸収性ポリマーの開発など飛躍的な発展を遂げてきた。

ここで天然高分子の場合でも体積相転移現象についてはわずかであるが報告されている。Sakiyamaら^{4) ~6)}は、キトサン、 κ -カラギー

ナンまたはゼラチン（キサントラン）よりなる複合ゲルを調製し、その膨潤挙動がpHに依存して変化すること、すなわちpH依存性高分子電解質ゲルであることを見出し、その複合ゲルの膨潤機構を考えた。国岡⁷⁾は、微生物のポリ（ γ -グルタミン酸）(PGA)とポリ（ ϵ -リジン）(PL)の2種類のポリアミノ酸について γ 線照射によりハイドロゲルを生成し、そのゲルがpHや塩濃度により特徴的な膨潤・収縮による膨潤挙動を示すと報告している。しかし、これらの研究を除けば天然由来のハイドロゲルの膨潤挙動については合成高分子を対象とした研究に比べ極めてわずかである。天然多糖類からなる高分子混合系ゲルの機能性構造材料としての有用性は、環境調和性の観点から天然高分子の有効活用を目指した材料学的研究において今後一層重要となる。

そこでコンニャクゲルコマンナン(KG)とカラギーナン(CA)の混合系ゲルに着目し、圧縮特性についてゴム弾性論に基づく解析を行ったところKG/CA混合比が1/1のとき高強度で高靱性のゲルとなり、ショ糖の添加の影響をより明確に評価できたことを報告した⁸⁾。

本研究では、走査型電子顕微鏡（SEM）によりKG/C A混合系ゲルの微細構造を明らかにし、水/アセトン溶媒組成における体積変化および温度依存性、種々のpH溶液中における体積変化およびその温度依存性について実験した。さらにKG/C A混合系ゲルが将来的にアクチュエータ素材⁹⁾のような機能性構造材料として発展する可能性について検討した。

II 実験

1 試料

KGは市販のコンニャクゲルコマンナン粉（三栄源F F I株製）、CAは同じく市販のκ-カラギーナンcs-88k（三栄源F F I株製）を用いた。膨潤・収縮特性の実験では、凝固剤として水酸化カルシウム（和光純薬株特級）を使用した。

2 KG/C A混合系ゲルの作製

試料ゲルの作製方法⁸⁾に従い、全濃度を2.0wt%とした。走査型電子顕微鏡用試料には、CAゲル、KGゲルおよびKG/C A混合比、0.5/1.5、1.0/1.0、1.5/0.5の3種類のゲルとし計5種類とした。また、膨潤・収縮特性用試料は、KG/C Aの混合比（wt%）1.0/1.0とし、凝固剤として水酸化カルシウムを0.3wt%添加させた混合系ゲルを調製し、実験に用いた。

ここでこの混合系ゲルを選んだ理由は、圧縮特性⁸⁾の結果から混合比が1/1のとき一定の変形量に対して応力値が他の混合比よりも大きく、しかも水酸化カルシウムを添加したところ水に不溶性ゲルとなり、膨潤・収縮挙動の観測に耐え得る適性なゲルであることが明らかとなったためである。

試料の調製は、300mlの丸底フラスコに蒸留水

100gwを入れ、KGおよびCAを少量ずつ加え、均一に攪拌して室温で30分間溶解させた。溶解後、90~92℃のウォーターバス（井内製作所、1wb-100）中でラボスターラー（井内製作所、DC-3E）を用い、攪拌速度325rpmで攪拌した。30分間加熱後、フラスコをウォーターバスから取り出し、全量が100gwになるように蒸留水を補充した。この操作を2回繰り返してゾルの調製を行った。この試料を走査型電子顕微鏡に用いた。一方、膨潤・収縮特性の試料は、調製後の混合ゾル溶液に蒸留水5 mlで溶解させた水酸化カルシウムを加え、直ちに攪拌棒で攪拌後、溶液が凝固しないように素早く2個のステンレス製の容器（75×120×47mm）に厚さが一定になるように配慮しながらゾル溶液を30gwずつ流した。その容器を室温で1時間放置後、5℃の恒温器で24時間冷却した。測定用の試料は、ゲルの大きさを長方形（10×30×3mm）に切り出し5℃の恒温器中に保管した。

3 走査型電子顕微鏡による観察

試料ゲルを調製後、25%グルタルアルデヒド溶液（1/10Mリン酸緩衝液（pH 7.0））に懸濁し、1時間の前固定を施し、次いで1%四酸化オスミウム溶液（1/10Mリン酸緩衝液（pH 7.0））中で1.5時間固定した後、エタノール系列で脱水した後、イソアミルアルコールとエタノールの混合液に室温で30分間浸漬して置換し、その後-28℃の冷凍庫内で2時間放置、そして凍結乾燥器（IYELA製、FDU-830）で一晩凍結乾燥し、最後にイオンスパッタコーティング法（日本電子株製、FINE COAT 10N sputter JEC-1100）を用いてSEM試料の作製を行った。試料は走査型電子顕微鏡（日本電子株製、JSM-840）を用いて15 k Vの加速電圧下で観察した。

4 K GおよびC Aの吸水状態の観察

C A粉末およびK G粉末を純水25mlが入ったシャーレ（直径86mm、高さ20mm）中に均一に入れ、15秒、1分、1時間経過後の水への吸水状態を観察し、写真撮影を行い両者の違いを調べた。

5 水／アセトン系溶媒組成における膨潤度の測定

膨潤実験の溶媒にはアセトン（和光純薬株特級）と純水を用い、組成比（水／アセトン）を100／0、90／10、80／20、70／30、60／40、50／50、40／60、30／70、20／80、10／90、0／100の11種類、すなわちアセトン濃度を0～100vol%とした。実験には、恒温水槽（タイテック株製、DX-10、温度精度±0.02～0.08℃）および冷凍機（タイテック株製、クールパイプ80LF）を使用した。

膨潤実験は、直方体のガラス容器（内寸法35mm×84mm×80mm）中に先に示した11種類の水／アセトン溶液を100ml入れ、恒温水槽中の水温を20℃にあらかじめ保ち、ガラス容器を入れて水温が20℃に達した時点で、各ガラス容器中に長方形の試料ゲル（10×30×3mm）2個を静かに入れた。水槽の温度は、20℃、30℃、40℃、45℃、50℃、60℃に設定して同様の方法で膨潤実験を行った。ゲルの経時変化における寸法は、ノギス（中村製作所、KSM-15型）を用い、縦および横の長さを測定し面積を求めた。

一般的な膨潤実験には体積比で計測する方法が用いられている。しかし、本実験の予備実験では測定温度の上昇につれて、試料ゲルの自重により高さが分かり難い、ノギスの接触によりゲル表面を傷つける、高さの変化より縦および横の変化の方が顕著である、という現象が見ら

れた。また、試料ゲルを浸漬したガラス容器、恒温水槽との関係および比較的短時間でしかもゲルの膨潤・収縮変化をとらえ易くするために試料ゲルの厚さを3mmとしたことなどを総合的に考慮して、膨潤度の測定は次のように面積比で表すことにした。

$$\text{膨潤度} = A / A_0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A : \text{時間経過後の試料ゲル片の面積} \\ A_0 : \text{初めの（膨潤前）試料ゲル片の面積} \end{array} \right.$$

なお測定は、それぞれ2個のゲルについて計測し、その平均を膨潤度とした。

6 種々のp H溶液の調製および膨潤度・平衡膨潤度の測定

種々のp H溶液の調製は、塩酸（和光純薬株特級）、水酸化ナトリウム（和光純薬株特級）および純水を混合させて行った。まず純水を基準とし、酸性側は塩酸を加えて最もp Hが低いp H0.4までの15種類の溶液を調製した。一方、アルカリ側は純水に水酸化ナトリウムを溶かし、最もp Hが高いp H12.5までの溶液を調製した。その際のp Hの測定には、p Hメーター（株堀場製作所、twin pH B-212）を使用して行った。なお、恒温水槽の水の温度は20℃、30℃、40℃とした。

さらに、種々のp H溶液中においてゲル寸法が時間経過とともに変化しなくなるまでの3時間浸漬させ、その時の膨潤度を平衡膨潤度とみなし、膨潤度と同様の方法で算定した。平衡膨潤度の測定は、水／アセトン系溶媒組成においても同様の方法により実施した。膨潤度が平衡に達したときの平衡膨潤度からK G／C A混合系ゲルの膨潤挙動のp H依存性および温度依存性の検討を行った。

III 結果

1 KG/CA混合系ゲルの微細構造および空隙サイズ

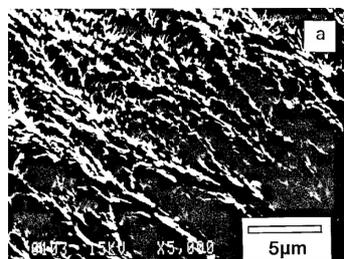
図1にCAゲル (a)、KG/CA混合系ゲル 0.5/1.5 (b)、1.0/1.0 (c)、1.5/0.5 (d) およびKGゲル (e) の5,000倍の走査型電子顕微鏡写真を示した。

この写真より、各混合系ゲルにおいて10個の網目間の空隙サイズの寸法を計測し、平均を求め表1に表した。空隙サイズは、CAゲルが最も大きく $3.80\mu\text{m}$ を示し、次にKGゲルとなり、KG/CA (1.0/1.0) 混合系ゲルではCAゲルの約1/2の空隙サイズを示した。またCAが0.5wt%から1.5wt%と増加することにより空隙サイズはやや大きくなり、これはKGよりはCAゲルからの影響を大きく受けているためだと考えられる。

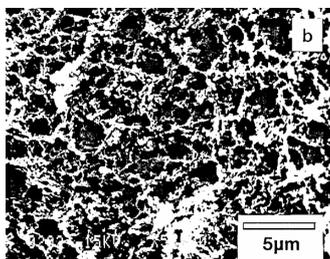
ここで各混合系ゲルを観察すると、CAゲル (a) は繊維が網目構造をとっていることがみら

れ、細い繊維が高密度の網目を形成していることが確認できた。KG/CA (0.5/1.5) 混合系ゲル (b) では、KGが添加されるとCAゲル (a) のときより広がった網目を形成していることが観察できる。さらに、KG/CA (1.0/1.0) 混合系ゲル (c) では、(b) に比べてKG濃度が2倍に増加したためか、(b) よりかなり広がった網目が見られる。KG/CA (1.5/0.5) 混合系ゲル (d) では、(c) よりKG濃度が0.5%濃度に増したと、すなわちCAが0.5%濃度という低濃度の添加であったためか、CAゲル (a) の網目に似た方向性をもった網目構造が確認できた。

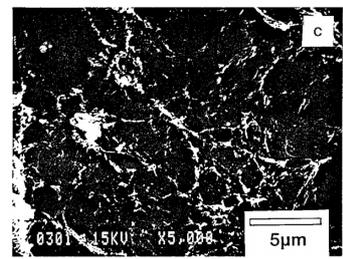
一方KGゲル (e) は、大きな網目空間をもった構造で示されたが、単独ではゲル化しないことを考えると、KG/CA混合系ゲルではKGよりむしろCAが骨格を成して網目構造を形成していると推定できる。



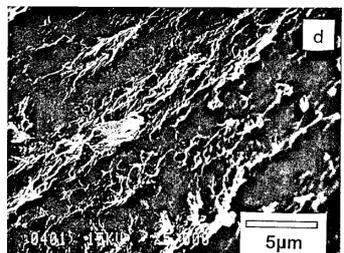
CA (2.0wt%) 単相ゲル



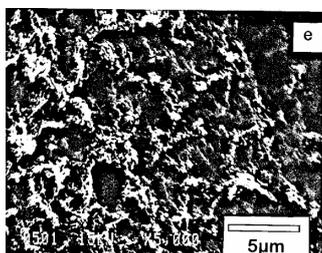
KG/CA (0.5/1.5wt%) 混合系ゲル



KG/CA (1.0/1.0wt%) 混合系ゲル



KG/CA (1.5/0.5wt%) 混合系ゲル



KG (2.0wt%) 単相ゲル様状態

図1 CA単相ゲル、KG単相ゲル状試料およびKG/CA混合系ゲルの走査型電子顕微鏡写真

表1 KG/CA混合系ゲルの空隙（網目間すき間）の平均的大きさ

| KG/CA混合比 (wt%) | (a) 0/2.0 | (b) 0.5/1.5 | (c) 1.0/1.0 | (d) 1.5/0.5 | (e) 2.0/0 |
|-------------------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| 平均空隙径 (μm) | 3.80 | 1.80 | 1.95 | 1.23 | 2.14 |

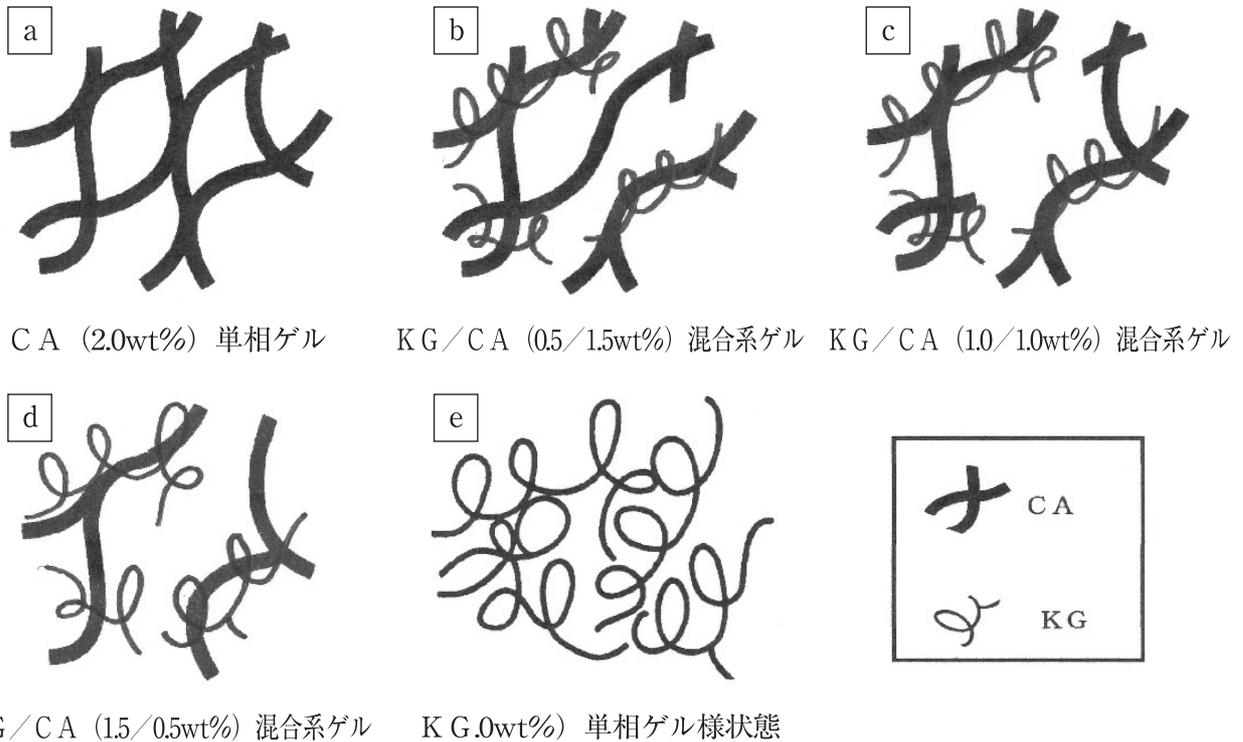


図2 KG/CA混合ゲルのミクロ構造モデル

2 KG/CA混合系ゲルの構造モデル

図1および表1の観察結果と考察をもとにKG/CA混合系ゲルにおける構造モデルを推測し、それを図2に表した。まずCAゲル(a)では、CA繊維が太い網目を形成していると推測される。KGが0.5wt%入った(b)ではKGがCAに細く絡まりあったような構造になっていると考えられ、KG1.0wt%(c)からKG1.5wt%(d)とKGの割合が多くなると十分に水を含んだKGの繊維がCAの網目にさらに入り込み、広がった網目構造を形成していくと推察される。そしてKG2.0wt%(e)ではCAゲルの網目は消失し、単相状態になるものと考えられる。(e)では完全にゲル化は行われていないが、ゲル類似の状態で形が保たれていると想像される。

このことから、先に示したように混合系ゲル

ではCAが網目状に骨格を成し、それをKGが取り巻くようにしてより強固な構造を形成していることが推測される。

さらに詳細に述べると、多糖類であるKG/CA混合系ゲルは、上述のようにCAが網目構造の骨格を形成し、その周りを充分な水を吸収したKGが取り囲むような構造をしており、これは「片方(CA)の成分が作る網目中に取り込まれたもう一方(KG)の成分」という構造として分類できる。一方、高吸水性合成高分子の例と比較すると、ポリビニルアルコール(PVA)/ポリアクリル酸(PAA)混合系の場合、ポリビニルアルコール成分に富んだ部分がポリアクリル酸部分を包含したミクロ相分離構造をとっていると考えられている。¹⁰⁾ すなわちこの合成高分子の例では、2種類の多糖類から構成されるゲル構造モデル¹¹⁾ と言えば相分離網

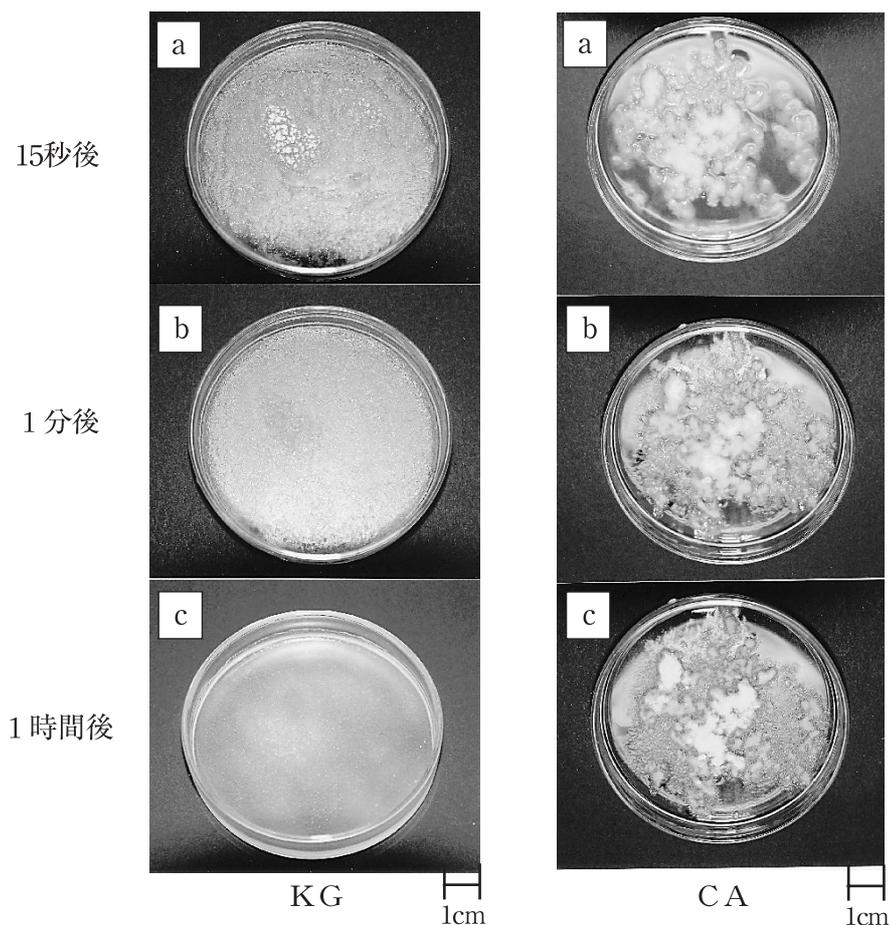


図3 KG粉末およびCA粉末の純水による膨潤の経時変化
(純水25ml中、1.0wt%濃度)

目に相当し、本研究のKG/CA混合系ゲルは、この点でPVA/PA混合系とは異なる構造をもつと推測される。

3 KGおよびCAの親水(吸水)挙動

KG粉末およびCA粉末の純水による膨潤の経時変化を写真上で比較するため図3に示した。KGは、15秒間でシャーレ全体に水を取り込むように盛り上がりながら速い速度で広範囲に広がっていき、1時間後には均一の滑らかな膨潤溶液が観察できた。しかし、CAは1時間経過後も粉末は溶解せずに表面に残っていた。これらの肉眼による両者の観察から、KGの方

が明らかにCAより水の吸水率および吸水速度が大きいことが考えられる。

これらの知見より、各々の親水(吸水)挙動の違いはKG/CA混合系ゲルにおける混合比の変化に伴う膨潤・収縮挙動に何らかの影響を及ぼすものと予想される。

4 凝固剤添加混合系ゲルの膨潤に及ぼす溶媒および温度の影響

KG/CA混合系ゲルを純水/アセトン混合溶液中に浸漬し、アセトン濃度を0~50vol%に変化させたときの20℃~60℃における膨潤度の経時変化を図4に示した。図には膨潤・収縮挙

動が顕著に見られた温度のみ示した。

20℃では、アセトンが40%以上で収縮し、水中およびアセトン濃度20%以下で膨潤している。水中では、1時間～1.5時間で急激に膨潤し始めた。3時間以後では膨潤度の変化はほとんどみられなかった。

30℃では、すべての溶媒組成において20℃とほぼ同一の膨潤状態を示している。

40℃では、20℃、30℃の膨潤度の増加に比べると顕著に膨潤している。浸水1時間では、アセトン濃度10%が水中より膨潤しているが、1.5時間を経過すると水中の方が著しく膨潤し、3時間ではほぼ面積で1.8倍まで膨潤した。この膨潤度は全ての温度の中で最も大きな膨潤度である。これらの結果からアセトン濃度が40%以上では膨潤度が1以下となり、時間経過と共に緩やかな収縮がみられることがわかった。アセトン濃度0～30%までは反対に膨潤挙動が認めら

れる。このようにアセトン濃度の差により収縮・膨潤挙動には明らかな違いが発現することを確認された。

ここで以上の結果より、40℃付近が混合系ゲルの収縮・膨潤挙動における一種の特異点と考えられることから、42℃、44℃、45℃、47℃、50℃とさらに細かく温度を変えて平衡膨潤度の測定を行った。その結果、温度が高くなるにつれて40℃をピークにむしろ膨潤・収縮度は低くなる傾向が見出された。

45℃では30℃とよく似た膨潤・収縮挙動を呈し、一方50℃では45℃よりも1時間経過付近から速やかに膨潤平衡に達し、膨潤度は45℃よりは低く留まっている。すなわち40℃では最も膨潤し、40℃を越えると膨潤せずに収縮することが実証された。また、40%以上の高アセトン濃度では、膨潤度が0.9の収縮状態で推移しており、この場合ゲル表面が白濁化している様子が

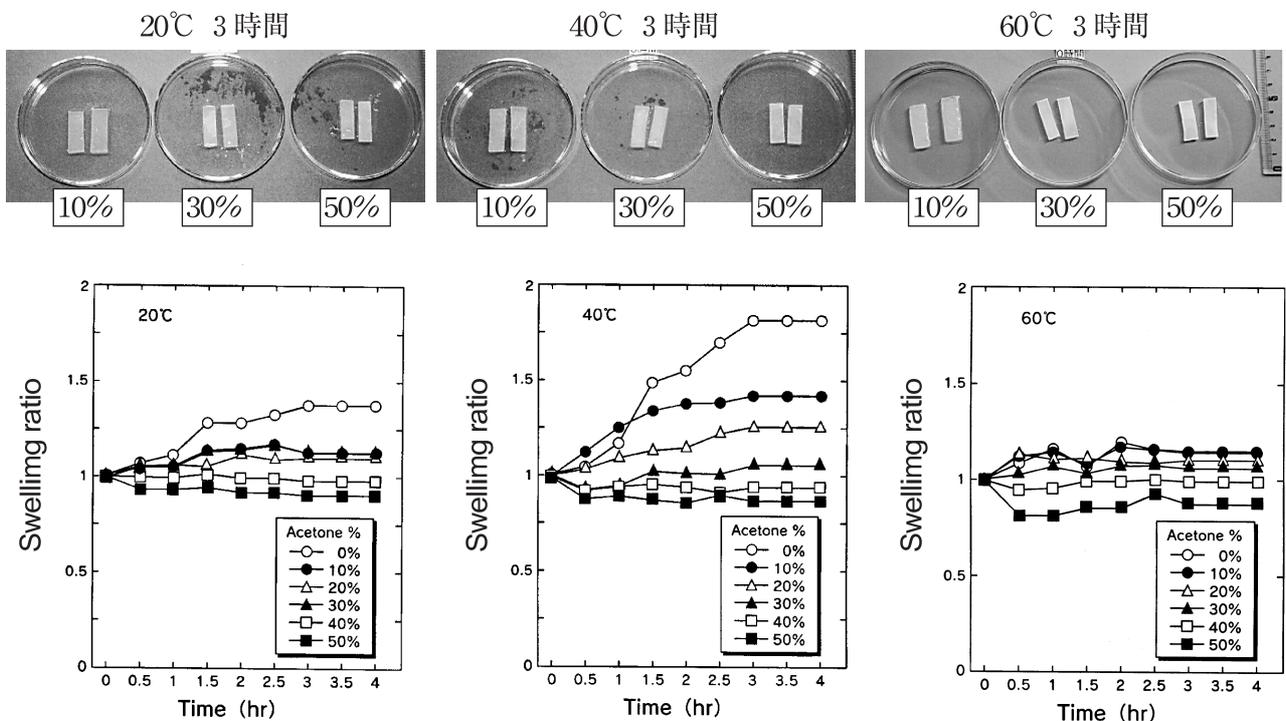


図4 水／アセトン混合溶液中における膨潤度および浸漬3時間経過後のゲルの写真

観察された。

60℃では、低アセトン濃度での膨潤がほとんどみられなかった。CAはゲル化点が40~45℃、融点が60~65℃と知られている。このことから、60℃では骨格を有しているCAが融解し、溶媒を内包すべき網目構造がくずれてきているためだと考えられる。

Williamsら¹²⁾は、KG/CA混合系のゲル化を調べるためDSC降温曲線を求めている。KG/CA = 1 : 1の混合比(全多糖濃度0.6%)の場合、43℃付近で発熱ピークを示しそのピークの強度はこの混合比で極大になるが、CAのみでは発熱ピークは38℃付近で現れると報告している。本研究の混合系ゲルは、0.6%より高濃度であるが、この報告から40℃付近ではゲル化と膨潤の両方の過程が同時に進行しているのではないかと推察できる。この結果からもKG/CA混合系ゲルでは、主としてCAが骨格の網目構造を形成していることが推測される。これはすでに走査型電子顕微鏡の観察結果に基づく構造モデルでも実証された通りである。

より詳しくいうと、40℃以下の低温ではKGの分子鎖はCA会合体の表面に吸着しており、40℃付近ではCAがゲル化すると高含水のKG域が捕らえられて膨潤挙動が顕著に現れる。しかし、40℃より溶媒の温度が高くなるとCA網目の骨格が弱くなっていき、KG域を捕捉できなくなるためゲルは部分的に溶けたような状態となって見かけ上収縮したのではないかと推測される。CAのゲル構造形成に重要と考えられる溶媒極性がKGの存在によってどのように変化しているかなど、CAの構造安定性に及ぼすKGの役割については明らかではない。今後さらに検討する必要がある。

以上の結果からアセトン濃度と膨潤度(浸水

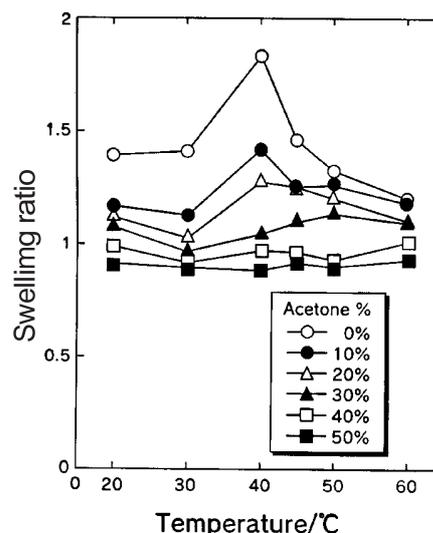


図5 種々のアセトン濃度における浸水3時間経過後の膨潤度と温度依存性

3時間)の関係について温度をパラメータとして図5に示す。アセトン濃度0~20%の低濃度ではすべての温度で膨潤するが、10%、20%のときには30℃で20℃よりも膨潤度は若干低くなっている。これより30℃では他の温度ではみられない膨潤・収縮挙動が発現しているものと考えられる。この興味ある結果は、後述するpHの膨潤度に対する影響においてもみられる現象である。アセトン濃度30%では、30℃を除いてすべての温度で膨潤度が1以上で膨潤状態にあるのに対して30℃では1以下で常に収縮状態がみられた。また、アセトン濃度が40%以上の高濃度ではすべての温度で収縮状態がみられた。

本研究の混合ゲルを親水性ゲルとみなすとき、水/アセトン系、すなわち水/有機溶媒系でみられる体積相転移は、van der Waalsの引力相互作用によって起こると考えられる。齊藤¹³⁾は、類似系でのアセトン溶媒の役割について、溶媒の誘電率を低下させ、結果的にゲル高分子鎖の解離を抑制する役割を果たしていると述べ

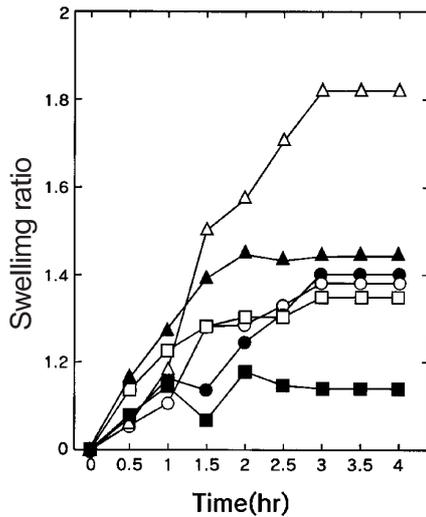


図6 水溶液中のKG/C A混合系ゲルの膨潤挙動

○ : 20°C ● : 30°C △ : 40°C ▲ : 45°C
□ : 50°C ■ : 60°C

ている。

ここで、全ての温度においてゲルの膨潤挙動が大きかった水中での膨潤度の温度依存性を検討するため、図6にそれらをまとめた。この結果、浸水3時間後の膨潤度は40°Cで1.8、45°Cで約1.4となり、次に20°C、30°C、50°Cでは、いずれも1.3~1.4の範囲にあり、最も低いのは60°Cの

1.15であった。40°Cより低い20°C、30°Cおよびより高い50°Cの温度において膨潤挙動が比較的一致している。

溶媒組成による天然高分子の体積変化については、Amiyaら¹⁴⁾がゼラチン、アガロース、核酸のそれぞれのゲルについてアセトン/水系溶媒中で検討している。その結果、アセトン濃度が10%濃度ゼラチンでは53%、5%濃度アガロースでは72%、20%濃度核酸では61%のとき各々不連続に収縮状態になると報告している。本研究では、アガロースと同じ天然高分子の多糖類であるKGとCAの混合系ゲルであるが、アガロースに比べてかなり低いアセトン濃度の30%付近で収縮・膨潤の不安定な領域があるものと考えられる。実験に使用した混合系ゲルの濃度は2 wt%でアガロースの5%濃度と比べてかなり低く、ゲル強度もアガロース5%濃度よりかなり低いためゲルの力学特性が異なることで収縮を引き起こすアセトン濃度に違いが生じたものと考えられる。

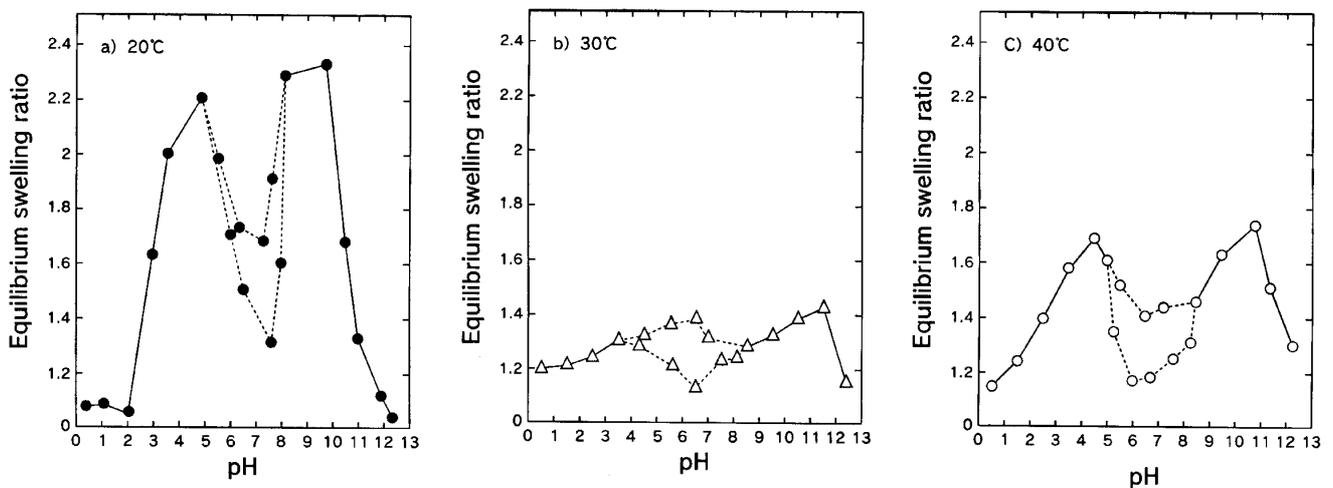


図7 種々のpH溶液中におけるKG/C A混合系ゲルの平衡膨潤挙動

5 凝固剤添加混合系ゲルの膨潤に及ぼすpHおよび温度の影響

混合系ゲルの膨潤に及ぼすpHの影響について、20℃、30℃、40℃における膨潤度の経時変化を測定し、その結果から20℃～40℃の各温度における混合ゲルの平衡膨潤度に及ぼすpHの影響を図7に示した。

ここで、pH7付近の領域では、理由は今のところ定かではないが、ゲルの膨潤度が不安定で一定の平衡膨潤度の数値として確定できにくかったため図中で実線ではなく、破線で測定値の範囲を表した。この現象は20℃に限らず、30℃および40℃にも観察されたため同じような表現で図中に示した。しかし、これらの中では20℃におけるゲルに対するpHの影響において酸性のpH5付近およびアルカリのpH8～11の両方で高膨潤現象がみられ、pH2以下、pH11以上で低膨潤状態を示すことが見出された点に最も興味注がれる。

このような事実から、KG/C A混合系ゲルは酸性官能基と塩基性官能基の両者を併せもつ両性ゲルとしての膨潤機能を有するものとみなすことができると考えられる。ここで塩酸と水酸化ナトリウムで調製した中和水中における挙動と蒸留水における挙動は、必ずしも同列に比較できないのではないかとと思われる。すなわち蒸留水はpH7と考えられるが調整直後はともかく、長時間経つと大気中に含まれている二酸化炭素が溶け込んで平衡状態に達し、pH5.7ぐらいの微酸性に傾いていることが考えられる。¹⁶⁾ また、中和水中でのゲルの体積変化には、ゲルのもつ浸透圧¹⁶⁾のうちで高分子網目のもつ対イオンによる圧力の影響が大きい。そのため中和水中では、各イオンに対する応答が混在して現れ蒸留水中とは異なる収縮や膨潤挙動が見られ

るのではないかと考えられる。

40℃では、20℃とほぼ同じ膨潤傾向が見られ、酸性側のpH4.5およびアルカリ側のpH11付近の両者で平衡膨潤度は大きくなったが、膨潤度は20℃に比べて全体的に低い。

30℃では、中性およびpH11.5でやや膨潤がみられるが、20℃、40℃の膨潤挙動と比べて平衡膨潤度は極めて低い。またpH3.5とpH11.5で膨潤度は高いが、破線で示すように酸性側のピークが中性近くにシフトした現象が観察できる。

すなわち30℃ではpH3.5、pH6.6、およびpH11.5において3つの膨潤ピークが認められる。30℃、40℃の平衡膨潤度が20℃より全体的に低くなった理由は明確ではないが、KGとCAの温度に対する刺激応答性が異なるためではないかと考えられる。特に、30℃での結果は、水/アセトン系溶媒組成の温度依存性においても30℃で膨潤度が低くなったことと一致しており、興味ある結果である。

ここでコンニャクゲルのレオロジー的性状と水酸イオン濃度の関係を検討してみる。沖増¹⁷⁾は、ゲルの性状は主として水酸イオン濃度に依存し、その変化は水酸イオンのゲル形成作用およびゲル解膠作用の二つの相反する作用に競合的に支配されていると述べている。またゲルの硬さについて鈴木¹⁸⁾は、pH10.5～11.5が最大でpH12を過ぎると急激に低下すると報告している。本研究でもpH10～11で膨潤状態がみられたことからゲルの硬さは膨潤すると軟らかくなり、両者の間には密接な関係が成り立つと考えられる。

Sakiyama¹⁹⁾は、カラギーナンとキトサン、ゼラチンとキトサンを各々2%含む2種類の複合ゲルの平衡膨潤度を測定し、両方のゲルは共に中性付近のpHで収縮状態であるが、pH10～

12で膨潤状態となり、pH12以上では再び収縮状態となることを報告している。CA/キトサン複合ゲルの場合の膨潤メカニズムについて、さらに崎山ら^{5) 6)}によれば、調製時においてキトサンのアミノ基は正に、CAの硫酸基は負に荷電しているため両者が静電的引力によって結合した状態にある。酸性から中性の領域では両者の荷電状態が変わらず初期状態のままであるが、アルカリpH域では弱塩基であるキトサンのアミノ基が正電荷を失い、硫酸基との静電的結合が切れるとともに、ゲル内に残った硫酸基の負電荷によってナトリウムイオンなどの対イオンがゲル内に流入してゲルの浸透圧を増加させ、ゲルが大きく膨潤するとしている。

そこで次にこの膨潤メカニズムをKG/CA混合系ゲルに置き換えて考えてみたい。

6 KG/CA混合系ゲルの膨潤・収縮挙動

KGは糖質の多糖類に分類され、中性多糖粘質物である。この中性多糖であるKGに水酸化カルシウムを凝固剤として加えるとカルシウムが2価の陽イオン、つまりカチオン性になりやすく、水と反応して酸化物や塩化物をつくるために塩基性の多糖類に変わる。

一方、CAは硫酸基をもつ酸性多糖類であり、硫酸エステル化されたガラクトタンである。K⁺やNH₄⁺の存在下で熱可逆性のゲルを形成する。しかもκ-CAは、ゲル形成能をもち、カチオンを添加することによりゲル強度が変化し、ガラクトマンナンおよびグルコマンナンと強い相乗効果を示し、弾力性のあるゲルを形成する。また蛋白質やカルシウムによりゲル化能力は大きくなりゲル強度は増すことがわかっている。つまりカルシウムは、KGのゲル化を促進すると同時にCAにも働いてゲル強度を増加

する影響を及ぼすことが考えられる。

そこでカルシウムがKGとCAのどちらにより強く作用し、効率的にゲルの収縮・膨潤に作用するのかを検討してみた。1wt%のCAに0.3wt%の水酸化カルシウムを添加したゲルを作製し、温度を30℃、40℃とし、pH0.6からpH12.5までの水溶液中にゲルを浸水させて実験してみた。その結果、異なるpH溶液で10分以内にゲルは30℃、40℃ともに溶解し、その傾向は40℃で顕著に観察された。すなわちKG/CA混合系ゲルでは、凝固剤の水酸化カルシウムはCAよりもKGに大きく影響し、膨潤・収縮挙動の変化は骨格であるCAよりもむしろKGの作用によるのではないかと考えられる。

これらの事実から、先に述べたKG/CA混合系ゲルのpH応答型の膨潤機構に関しては定性的ではあるが以下のように考えることができる。

調製時においてKGは中性であるが、カルシウムが加わると塩基性の正に荷電し、CAの硫酸基は負に荷電しており、調製直後のゲル内では両者が静電的引力によって結合した両性電解質ゲルと考えることができる。pH7付近の中性では、アニオンとカチオンのイオン架橋のために収縮状態にある。pH4~5以下およびpH10~11以上でゲルが再び膨潤するのは、ゲル内外に生じたイオン濃度（イオン強度）差に由来する浸透圧のためである。酸性pH領域とアルカリpH領域では、塩基であるKGのカルボニル基が正電荷を失ってゲル内に残っていた硫酸基との静電的結合が切れることにより、ゲルが大きく膨潤したものと考えられる。このようなゲルの膨潤機構は、酸性官能基と塩基性官能基の両者を同一高分子鎖中にもつ両性ゲルの膨潤機構^{19) 20)}とみなすことができるであろう。片

山²¹⁾ は、両性ゲルに特徴的な体積相転移現象についてアニオン、カチオン残基間の強い相互作用によって一種の結合が生じ、残った残基の電荷のみが有効に浸透圧に働くために生じると説明している。本研究のKG/CA混合系ゲルに対してもこの膨潤メカニズム、つまりKG/CA混合系ゲルが示すpH応答型の膨潤が適用できるものと考えられる。

つまりKG/CA混合系ゲルにおいて、KGは中性であるが、凝固剤のカルシウムが加わることでCAに作用してKG/CAゲルは両性のゲルに生まれ変わる。しかも中性付近では収縮する。このKG/CA混合系ゲルのような天然ハイドロコロイドゲルは、pHの変化により膨潤・収縮する性質を利用して体内分解性の医薬徐放化基材などへの応用が期待できると考えられる。今後は収縮・膨潤特性のメカニズムを官能基との関連においてより明らかにしたい。

7 KG/CAゲルのアクチュエータの可能性

前項でKG/CA混合系ゲルの膨潤機構は、酸性官能基と塩基性官能基の両者を併せもつ両性ゲルの膨潤機構^{19) 20)}とみなすことができることを述べた。KGは中性であり水酸化カルシウムが加わると凝固し、しかもCAに作用してKG/CAゲルは両性のゲルとしての機能が発現すると考えられる。しかも中性付近では収縮する。これらの機能特性から高分子アクチュエータとしての利用を考えるといくつかの方法が考えられる。

まず、温度変化およびpHの変化を利用したものが最初に思いつく。しかし、これらの方法はシステム自体をコンパクトにすることも変化をコントロールすることも難しいのが欠点である。その点最も有利なものとして考えられるの

は電場で駆動する方法で、要するに電気を使って動かすやり方がある。本実験でのKG/CAゲルを高分子電解質ゲルとしてみたときの駆動原理を探ってみることにしよう。このとき、アクチュエータの本体となるKG/CAゲルに電流を流すとゲルの中のプラスイオンがマイナスの電極に集まり、このときゲル中に含まれている水分子がプラスイオンに引き付けられるようにしてマイナスの電極に集まると考えられる。つまりマイナスの電極側は、水の分子で膨れ上がり、その結果ゲルはプラス電極側に曲がることになるかと予想される。本研究では、この原理に基づいた挙動を実際試してみることはできなかったが、高分子アクチュエータとして今までにない駆動システムを実現させる可能性を秘めていると考えられる。

現在、合成高分子系のアクチュエータは、カテーテルとして血管、消化管、気管、尿道などに薬剤を注入したり体内にたまったものを排出したりする管状の医療器具に応用されている。このような高分子アクチュエータは、柔らかな人体の構造に合わせて体内を傷つける心配がない点で有利である。この他にも福祉の分野で介護用ロボットへの応用も考えられる。今後、いろいろな分野の研究者が、それぞれの視点から高分子アクチュエータの応用方法を提案し、インテリジェント・ゲル²²⁾を開発していくことになるかと予想される。

本研究で得られた天然多糖類混合系ゲルの基礎的な膨潤・収縮挙動に関する知見により、生分解性も期待されるこの材料が、より環境や生体に負荷の少ないケモメカニカル材料として人間のよりよい暮らしの追求に寄与する新しい概念の機械要素として発展することを願いたい。

KG/CA混合系ゲルについて、ゴム弾性論

に基づく詳細な物性評価を可能にしたことも一つの成果⁸⁾であるが、一種の弱い体積相転移現象を見出したことにより、K G / C A 混合系ゲルが両性高分子ゲルとしての固有の膨潤・収縮現象を発見できた²³⁾。すなわち、合成高分子ゲルばかりでなく、天然高分子ゲルにおいても体積相転移現象が観測されたことは環境に調和する機能性材料として、今後このゲルが発展することに少なからず寄与するであろうと考える。

IV 結 言

走査型電子顕微鏡によりK G / C A 混合系ゲルの微細構造の観察を行い、構造モデルを推測した。また凝固剤をした添加混合系ゲルを調製し、水 / アセトン系溶媒組成、p H および温度依存性における膨潤度の影響を測定しゲルの膨潤・収縮挙動について検討した。また膨潤機構についても考察を行った。その結果、以下に示すような知見が得られた。

1) 微細構造

①C Aゲルは網目構造をとっていることがみられ、細い繊維が高密度の網目を作っていることが確認できた。K G / C A (0.5 / 1.5) 混合系ゲルでは、K Gが添加されるとC Aゲルのときより広がった網目が観察された。さらにK G / C A (1.0 / 1.0) 混合系ゲルでは、K Gが2倍に増加したため、かなり広がった網目が見られた。

②網目間の空隙サイズは、C Aゲルが最も大きく $3.80\mu\text{m}$ を示し、次にK Gゲルとなり、K G / C A (1.0 / 1.0) 混合系ゲルではC Aゲルの約 $1/2$ であった。またC Aが0.5wt%から1.5wt%と増加することにより空隙サイズはやや大きくなり、これはK GよりはC Aゲルの

影響を大きく受けているためだと思われる。

③混合比の異なるゲルの構造モデルを提案し、ゲル化機構について検討した。その結果、K G / C A 混合系ゲルは、C Aが網目構造をなして骨格の役割を果し、それにK Gがまつわり付くように存在している微細構造が推測された。

2) 膨潤・収縮特性

①水 / アセトン系溶媒組成 (0 ~ 50vol%) において温度を20 ~ 60°Cと変化させたとき、40°Cにおいて最も顕著な膨潤挙動を示した。60°Cでは収縮状態であった。アセトンが膨潤に及ぼす影響をみると、アセトン濃度が0 ~ 20%では短時間で膨潤状態に達するが、40%以上では膨潤度が1以下で収縮状態であった。

②p Hが平衡膨潤度に及ぼす影響では、20°C、40°Cでp H 5付近とp H 10 ~ 11の両方で膨潤現象がみられ、p H 2以下およびp H 11以上で収縮した。

③K G / C A 混合系ゲルは、酸性官能基と塩基性官能基の両方をもち、両性電解質ゲルとして膨潤機能を発現するものとみなされることが分かった。

④天然多糖類混合系の中で、K GおよびC Aの多糖類混合系ゲルを用いてケモメカニカル材料として必要な機能、すなわち収縮・膨潤挙動を示すゲルを得る可能性が示された。

なお本研究は、第55回高分子討論会 (平成18年9月、富山大学) で発表したものである。

参考文献

- 1) P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1953).
- 2) T.Tanaka, *Phys.Rev.Lett.*,**40**,820 (1978).
- 3) T.Tanaka,D.J.Fillmore, S.-T.Sun, I.Nishio,G.Swislow, and A. Shah,*Phys. Rev.Lett.*,**45**,1636 (1980).
- 4) T.Sakiyama,C.-H.Chu,T.Fugii, and T. Yano,*J.Appl.Polym.Sci.*, **50**,2021 (1993).
- 5) C.-H.Chu,T.Sakiyama,T.Fugii,andT.Yano, *Food Hydrocolloids*, 247 (1994).
- 6) 崎山高明, 熊谷 仁, 高分子加工, **44** (2), 32 (1995).
- 7) 国岡正雄, 高分子加工, **44** (4), 28 (1995).
- 8) 深井康子, 川越 誠, 森田 幹郎, 高分子論文集, **55**, 533 (1998).
- 9) 荻野一善, 長田義仁, 伏見隆夫, 山内愛造, "ゲルソフトマテリアルの応用", 共立出版, 東京 (1991), p.35,p.204
- 10) 増田房義, "高分子新素材4 高吸収性ポリマー", 高分子学会, 共立出版, 東京 (1987), pp.12-13
- 11) P.Cairns, M.J.Miles, andV.J.Morris, *Carbohydr.Polym.*, **8**,99 (1988).
- 12) P. A. Williams, S. M. Clegg, M. J. Langdon, K. Nishinari and O. L. Piculell. *Macromolecules*, **26**,5441 (1995).
- 13) 齊藤正三郎,高分子,**40**,544 (1991).
- 14) T.Amiya and T.Tanaka,*Macromolecules*, **20**,1162 (1987).
- 15) 吉野諭吉, "酸・塩基とは何か", 共立出版, 東京 (1989), p.27
- 16) 山内愛造, 廣川能嗣, "機能性ゲル", 共立出版, 東京 (1990), pp.41-45
- 17) 沖増 哲, "こんにゃくの科学", 淡水社, 広島 (1984), pp.181-182
- 18) 鈴木周一, 食品工業, **11** (16), 26 (1968).
- 19) S.Katayama, A.Myoga, and Y.Akahori, *Polym.Bull*, **28**,227 (1992).
- 20) 片山誠二, 日本ゴム協会誌, **62** (2), 65 (1989).
- 21) 片山誠二, 明賀 聡, 赤堀幸男, 高分子加工, **37** (11), 530 (1988).
- 22) 長田義仁, S. B. ロス=マーフィー, 日経サイエンス, **7** (1993), pp.58-65
- 23) 深井康子, 川越 誠, 森田 幹郎, 高分子論文集, **56** (2), 53 (1999).