

# ゲルの物理と化学の新展開

**Keyword:** 新奇なゲル

## 1. はじめに

太古よりゲルは我々の身のまわりにあり、ゼリーやこんにゃくなどの食料や、にかわなどの接着剤として生活に欠かせないものであった。また、我々のからだをつくる組織としても不可欠な「もの」であった。ゲルとは、網目状になった巨大分子が多く溶媒を取り込んだ状態にあるものを指す。溶媒が水の場合はハイドロゲル、油の場合はリポゲル、空気の場合はエアロゲルと呼ばれている。乾燥剤のシリカゲルはエアロゲルの1つであり、多孔性の「シリカ」(ケイ酸)ゲルである。そのほか、ゲルは吸水剤、徐放剤、化粧品、薬剤などに使われてきたが、近年、熱やpH、光などに応答して形状や体積を変える刺激応答性ゲル、センサーやマーカー、ドラッグデリバリー、生体代替・模倣材料、さらには十分な強度を必要とする構造材料などにも使われるようになってきた。ここでは、こうした最近のゲルの物理と化学について解説する。

## 2. ゲルの構造と浸透圧

ゲルが他の物質と顕著に異なる点は、乾燥状態の自重の数百から数千倍もの溶媒を取り込んで「膨潤」しても溶解しないこと、である。膨潤したゲルを圧縮しても溶媒は滲み出てこない。なぜだろう。比較としてスポンジを考えてみる。スポンジもある程度水を吸うが、水中からスポンジをもち上げると水はしたたり落ちるし、スポンジを押さえればさらに水がでてくる。両者の違いは、スポンジの場合は単にスポンジの隙間に水が入り込んだだけであり、スポンジをつくっている物質(昔は海綿、今はポリウレタンなど)そのものには水を保持する機能はない。一方、ゲルの場合、ゲル網目を構成する分子(ゲル分子と呼ぶことにする)と水との間に分子間相互作用が働いて、ゲル分子が水を保持するからである。微視的には、ゲル分子がまわりの水に溶解している状態にあると考えてもいい。ゲル分子が完全に水に溶解してしまわない理由は、ゲル分子がところどころつながって巨大な網目状分子となっているため、ばらばらにはならないからである。この溶媒を保持する力(圧力)を浸透圧という。浸透圧 $\Pi$ は、溶質分子の数を一定に保ったまま、溶媒分子数が変化したときの系の体積変化に対する自由エネルギー変化と定義される。ゲルの自由エネルギーを格子モデルで表し、格子あたりの自由エネルギーを $F_{\text{site}}$ とすると、浸透圧 $\Pi$ は $\Pi = \phi^2 (\partial/\partial\phi) (F_{\text{site}}/\phi)$ となり、 $F_{\text{site}}$ と溶質の体積分率(膨潤度の逆数といったほうがわかりやすい) $\phi$ で与えられる。高い膨潤能を示すゲルの

多くは、ゲル分子に水中で解離する官能基がついている。この場合、浸透圧は $\Pi = \Pi_{\text{mix}} + \Pi_{\text{el}} + \Pi_{\text{ion}}$ と表すことができる。ここで、右辺の3つの項は、それぞれ浸透圧に及ぼす混合項(mixing)、弾性項(elastic)、イオン項(ion)を表している。混合項はゲル分子と溶媒分子の混合による化学ポテンシャル変化に基づき、常に正である。第2項の弾性項はゴム弾性に起因し、ゲル網目が拡がりすぎるのを抑制する項で膨潤に対しては負の寄与を示す。第3項はゲル網目の荷電基のまわりにある対イオンのドナnpテンポテンシャル(半透膜を隔てたイオン濃度の偏り)によるものである。非荷電ゲルでは、右辺第1項と第2項のバランスで平衡膨潤が決まるのに対し、荷電ゲルでは、第3項が非常に大きな正の寄与をなし、これがゲルの高膨潤の立役者となっている。この項はゲル内外のイオン濃度差が大きいほど大きくなるので、塩を加えたりして、ゲル内外のイオン濃度差を小さくするとゲルは収縮してしまう。ゲルの高い保水力が塩の影響を受けやすいのはこのためである。

## 3. 微視的刺激と巨視的応答

ゲルの非常におもしろい特徴の1つに、微視的刺激・巨視的応答がある。ゲルの膨潤収縮はまさにその一例である。つまり、ゲル分子と溶媒分子に働くさまざまな相互作用(van der Waals相互作用、水素結合、疎水結合、静電相互作用など)のわずかな変化が巨視的応答(膨潤・収縮)として現れる。この現象は、多くの場合、線形応答であり、化学ポテンシャルの変化に比例して浸透圧が変化し、それに見合った体積変化が起こる。しかし、条件によっては、わずかな刺激によりゲル体積に大きな不連続変化が起こることが発見されている(「ゲルの体積転移」)<sup>1)</sup>。大気圧下、100°Cでの水の気液転移が約1,700倍の体積変化を伴うことは良く知られているが、ゲルの場合でも条件次第で収縮状態と膨潤状態で $10^3$ 倍ほども体積が変わる。その他、光やpHなどのわずかな変化によるゲルの膨潤・収縮はアクチュエーターとして、体温の上昇、がん細胞の有無、病原菌の有無などによる膨潤・収縮や薬剤放出はセンサーやドラッグデリバリーシステムとして期待されている。

## 4. 高強力ゲルと変形メカニズム

今世紀に入って、驚異的な物性をもつゲルが次々に開発されている。まず、環状低分子のシクロデキストリン(CD)(輪っか)にポリエチレングリコール(PEG)分子(紐)を通し、PEGの末端をかさ高い分子で塞ぎ、かつCD分子同

士をつなぐことによって、輪っかが紐分子上を自由に移動できる環動ゲルが開発された。このゲルは輪っかが動滑車のようにゲル分子上をスライドすることで、ゲル網目にかかる応力を分散する機能を持ち、大変形、高膨潤を可能にする。また、高分子と無機鉱物（クレイ）からなるナノコンポジットゲルは、厚さ1 nmほどの板状クレイが高分子鎖を束ねたような構造をもつゲルで、輪ゴムのように良く伸びる一方、MPa オーダーの弾性率、数百MPa オーダーの破断強度を実現している。柔らかくてしなやかな分子と脆くて比較的剛直な分子からなるダブルネットワークゲルは変形に対し、脆いゲル分子が先に切断（犠牲結合）することで、ゴルフクラブのスイングにも耐えうる驚異的な耐衝撃強度をもつ。こうしたゲルはゲル網目を形成する紐分子を特徴的な架橋点（結び目）でつないだり、2つの異なる性質の網目を絡み合わせてつくったものである。こうした高強力ゲルの強さの起源や変形メカニズムは中性子散乱やX線散乱などの実験によって解明されている。<sup>2)</sup>

## 5. 不均一性と理想均一網目ゲル

一般に、高分子と架橋点の組み合わせからなるゲルでは網目に不均一性や欠陥が存在するため、柔らかくて脆いゲルしか存在しなかった。ところが、2008年に、それ自身が高分子であり架橋点であるような末端反応性の十字型高分子をA, B, 2種類用意し、それらの末端四点を交差結合することで得られるテトラペグゲルと呼ばれるゲルが開発された。現在、5%ほど未反応末端を残す準理想ゲルが限界ではあるが、網目のサイズが揃った均一網目ゲルとして高強度と高い透明性、高い生体適合性を誇っており、分子ふるいとしても有望視されている。

## 6. さまざまなゲル

2000年代後半から2010年代に入ると、自己修復性ゲル、液晶ゲル、磁場で異方性記憶をすり込んだ異方変形応答性ゲルなど、さらに興味深いゲルが次々と開発されている。図1は非常に排他的な分子認識能( $\beta$ -CD基とアダマンタン基(Ad基)とのホスト-ゲスト相互作用)を数mmオーダーの巨視的サイズのゲルにおいて実現した画期的なゲルの例である。<sup>3)</sup> こうした試みは、正負それぞれの荷電基をもつゲルなどでも試みられてきたが、静電遮蔽効果などの問題で実現しなかったため、この例は驚嘆に値する。このホスト-ゲスト相互作用を使って、何度も破断修復を繰り返すことができる自己修復性ゲルの開発も実現している。さらには、ホスト-ゲストの組み合わせを酵素-基質、抗原-抗体反応などに置き換えれば新たな医用応用も展開されよう。

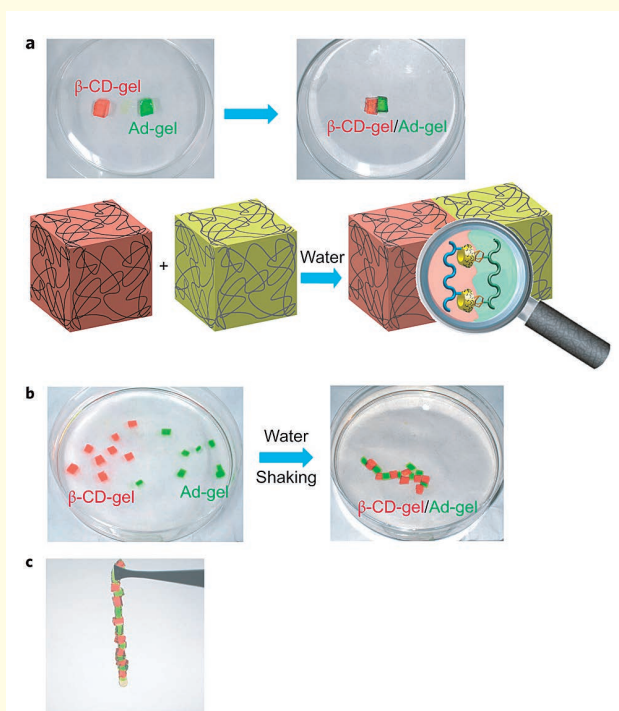


図1 ゲルの個体同士での分子認識。ゲル分子にそれぞれホスト基( $\beta$ -CD基)とゲスト基(Ad基; アダマンタン基)をつけた数mm大の2種のサイコロ型ゲル( $\beta$ -CD-gel, Ad-gel)を水中で揺らすとホスト-ゲスト相互作用によりゲストゲルとホストゲルがつながる。Nature Publishing Groupおよび著者の許可を得て転載。<sup>3)</sup>

## 7. おわりに

近年、長足の進歩を遂げているゲル科学の歴史を物理と化学の観点から概観した。そこには、まず生活に密着した経験論や化学があり、1970年代にゲルの拡散理論や体積相転移の理論といったゲルの物理が展開された。80年代の刺激応答ゲル、90年代のアクチュエーター、ドラッグデリバリーを経て、21世紀初頭にゲルの化学に新展開がみられ、高強力ゲル、液晶ゲル、高異方応答性ゲル、自己修復性ゲル、ゲル認識ゲルなどといった、これまでの常識を覆すようなさまざまな機能性ゲル・新奇性ゲルが次々と報告されている。こうした発展は、独創的なアイデアと高度な合成技術をもつ化学者集団がゲルに興味をもってくれたおかげである。ゲルの科学は、物理と化学を車の両輪のようにして今後もますます発展を続けることであろう。

### 参考文献

- 1) T. Tanaka: *Sci. Am.* **244** (1981) 110.
- 2) M. Shibayama: *Soft Matter* **8** (2012) 8030.
- 3) A. Harada, *et al.*: *Nature Chem.* **3** (2010) 34.

柴山充弘 (東京大学物性研究所 sibayama@issp.u-tokyo.ac.jp)  
 (2016年9月2日原稿受付)