

学 位 論 文 題 名

Cooperative Binding of Surfactant Molecules in the Charged Polymer Network and Its Application to Chemomechanical System

（界面活性剤分子の高分子電解質ゲルに対する
協同的結合とケモメカニカルシステムの応用）

学位論文内容の要旨

生体組織の多くは、種々の生体高分子が集合し高次構造化したゲルから形成され、それぞれが感覚、情報伝達・処理、運動などの機能を分担している。生物のもつダイナミックな動きに着目すると、筋収縮はアクチンとミオシンのスライディングにより数 kg/cm^2 の応力を発生させるとともに、60%以上の高いエネルギー変換効率を有する。これは、化学エネルギーが途中で熱のような損失の多い他のエネルギー形態を経ることなしに直接、機械仕事に変えられているからである。

このような生体筋のもつ優れた機能を合成高分子で実現する試みはケモメカニカルシステムにおいてほかに無く、アクティブな軟体機械、マイクロマシーン(分子機械)、あるいは人工筋肉モデルとしてさまざまなアクチュエータへの応用が考えられる。

筆者は、従来アモルファスだったゲルに構造規則性を付与することにより、応答速度や仕事効率が向上するのではないかと考え、実際にアニオン性高分子電解質ゲルが $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 濃度以上のカチオン性界面活性剤溶液中で速やかに分子集合体を形成し、元の体積の1/10に収縮する現象を見いだした。ゲルはスルホン酸基をもつポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン酸)(PAMPS)ゲルを、界面活性剤は鎖長の異なるN-アルキルピリジニウムクロライド(C_nPyCl , $n=4, 8, 10, 12, 16, 18$)を用いた。

ゲル-界面活性剤分子集合反応は 1)ゲル中のスルホン酸基と界面活性剤分子の静電相互作用および 2)界面活性剤分子間の疎水相互作用 に基づく協同現象であることを明らかにし、その機構を熱力学および動力学的に解析した。得られた実験結果より、 C_{18}PyCl は C_4PyCl に比べて2万倍以上大きな安定度定数(K)を示し、分子集合反応において疎水相互作用が重要な役割を果たしていることがわかった。一方、界面活性剤

分子のゲル中への拡散定数 (D) はC10PyClで最大となった。ゲルの収縮速度 (R) は $R=283(K)^{0.44} (D)^{1.42} (\text{cm s}^{-1})$ の式によって表され、界面活性剤のゲル中への拡散が熱力学的安定度よりも約3倍の重みでゲル収縮に寄与していることが明らかになった。また、硫酸ナトリウム ($3 \times 10^{-2} \text{M}$) を加えることにより、C12PyCl の P A M P S ゲルに対する結合の協同性が約100倍増加することが明らかになった。これは、塩が界面活性剤間および高分子鎖上の電荷反発を緩和し、ミセル状分子集合体を安定化するためと考えられる。

広角および小角 X 線回折法によるゲル-界面活性剤分子集合体の構造解析から、界面活性剤溶液中で収縮したゲルは小角領域に3本の鋭い回折ピークを示し、これが乾燥状態の回折パターンと異なることから、構造がゲル状態に特有なことがわかった。種々のアルキル鎖長の界面活性剤について分子集合体構造を検討した結果、鎖長がC8以下の界面活性剤を吸着したゲルはアモルファスだったのに対し、C10以上で初めてゲル中に高次構造を形成することがわかった。また、分子集合体構造はミセル状凝集体が高次に集合した単純立方晶であり、C12PyCl では格子定数 $a=76.2 \text{ \AA}$ となることが明らかになった。

これらの知見を基礎に筆者は、ゲル-界面活性剤分子集合反応を電氣的に制御することで、応答性に優れたケモメカニカルアクチュエータが作成可能と考えた。種々のアルキル鎖の界面活性剤溶液 (CnPyCl: $1 \times 10^{-2} \text{M}$ + Na_2SO_4 : $3 \times 10^{-2} \text{M}$) 中にシート状 P A M P S ゲル ($5 \times 20 \times 1 \text{ mm}$) をぶら下げその両側から10Vの直流電圧を印加したところ、ゲルが速やかに屈曲することがわかった。また、印加電圧の方向を反転させることでゲルは振子運動を始め、3000回以上一定に繰返し応答することが明らかになった。ここで、ゲル変形のドライビングフォースは、界面活性剤分子とゲルが分子集合体を形成するときの自由エネルギー変化であり、電気刺激は界面活性剤分子の移動方向と分子集合反応の平衡の両方を制御しており、動電現象で説明できることがわかった。

種々のアルキル鎖長の界面活性剤についてその応答挙動を検討した結果、鎖長が8以下でゲルは電場に応答しないが、10以上で大きくアノード側に屈曲することが明らかになった。これは、ゲルに対する界面活性剤分子の協同的結合によるもので、この濃度 (CnPyCl: $1 \times 10^{-2} \text{M}$ + Na_2SO_4 : $3 \times 10^{-2} \text{M}$) でC8PyCl はゲル中のスルホン酸基に対して約20%しか結合しないのに対し、C10PyCl は80–90%結合してゲルを効率的に収縮・変形させるためであることがわかった。さらに、熱力学的解析からC8PyCl はエントロピー、エンタルピーともに負の値を示すことから主に静電相互作用でゲルに結合するのに対し、

C10PyCl は大きな正のエントロピー変化を示すことから、明らかに疎水性相互作用が発現していることがわかった。

さらに筆者は、生物様動きを有するゲルアクチュエータの構築についても試みた。実際、シート状PAMPSゲル($5 \times 20 \times 1 \text{ mm}$)の両端にフックを付け非対称な刻を入れたレールに吊り下げ、界面活性剤溶液(C12PyCl: $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ + Na_2SO_4 : $3 \times 10^{-2} \text{ M}$)に浸漬させる。上下に設置された炭素電極から 10 V の直流電場を印加するとゲルは直ちにアノード側に屈曲し、電場の方向を反転させることでゲルは屈曲・伸長を交互に繰り返し、約 25 cm/min の速度で一方向に”歩いて”移動することが明かになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長 田 義 仁

副 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 教 授 西 村 紳一郎

学 位 論 文 題 名

Cooperative Binding of Surfactant Molecules in the Charged Polymer Network and Its Application to Chemomechanical System

(界面活性剤分子の高分子電解質ゲルに対する
協同的結合とケモメカニカルシステムの応用)

生物のもつ、しなやかで迅速かつ高効率な動きを合成高分子ゲルで実現できれば、ソフト型アクチュエータの開発が可能である。生物から”動き”のエッセンスだけをとりだし、高分子物質を利用して化学エネルギーを直接力学エネルギーに変換する系は”ケモメカニカルシステム”とよばれ、アクティブな軟体機械、マイクロマシーン(分子機械)、あるいは人工筋肉モデルとしてさまざまなアクチュエータへの応用が考えられる。この他、ドラッグデリバリーシステム(DDS)やケミカルバルブなどへの応用は、バイオマテリアル分野からも注目されている。

本研究は、1) 生物様動きをもつケモメカニカルシステム(バイオミメティックゲル)の設計・構築、2) 高分子ゲル-界面活性剤分子集合反応の熱力学および動力学解析、3) 分子集合反応における橋かけの意味、4) 高分子ゲル中における高次構造形成と、いずれもこれまで未開拓であった分野に関する研究である。本論文の中で以下の事実が新たに明かになった。

1) 高分子ゲル-界面活性剤間の協同的分子集合反応に基づく、生物模倣型ケモメカニカルシステム(バイオミメティックゲル)を設計・構築し、電気刺激によるゲルの変形応答特性を実験的に系統的に評価した。実際、尺取り虫のような動きを示すゲルデバイスを作成し、ケモメカニカル挙動を画像解析装置を用いて定量的に解析した。

2) ゲル-界面活性剤相互作用を熱力学的・動力学に解析できることを示し、コ

ンプレックスの生成が主として静電相互作用に基づく「開始過程」と界面活性剤分子の疎水性相互作用に基づく「成長過程」からなることを明らかにした。実験結果から、界面活性剤のアルキル鎖長がC 4からC 18になると2万倍以上大きな安定度定数を示し、分子集合反応において疎水相互作用が非常に重要な役割を果たしていることがわかった。また、塩を加えることにより開始過程の安定度定数が約1000分の1に減少し、逆に協同性が約100倍増加することが明かになった。

3) 対応するポリマー溶液では塩が存在しないときでもゲルに比べて100倍以上高い協同性を示すことを実験的に示し、コンプレックス生成における橋かけの意味を初めて明らかにした。その結果、ゲルは溶液と本質的に異なる普遍的な存在状態であることがわかった。

4) 分子集合体のX線構造解析からコンプレックスが含水状態で結晶構造をとること初めて明らかにし、構造形成過程における高分子網目および界面活性剤分子の疎水性の効果を系統的に明らかにした。

本論文は、生物様動きを有するケモメカニカルシステムの設計・構築をはじめ、高分子電解質ゲルと界面活性剤分子の協同的結合における静電相互作用、疎水性相互作用および橋かけの効果を初めて系統的に明らかにし、さらに高分子網目中に形成された分子集合体の構造解析を行ったもので、得られた実験結果は極めて重要な意味を持つとともに、今後の研究に指針を与えるものとして高く評価される。

審査員一同は、申請者が博士（理学）の学位を得る十分な資格を持つと認めた。