

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 27 日現在

機関番号：32619

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656023

研究課題名（和文） BZ 反応とカップルした高分子ゲルのダイナミクス

研究課題名（英文） Gel dynamics coupled with BZ reaction

研究代表者

前田 真吾 (MAEDA SHINGO)

芝浦工業大学・工学部・助教

研究者番号：40424808

研究成果の概要（和文）：BZ 反応とカップルしたゲルのダイナミクスについて，調べた．その結果，従来の化学架橋されたゲルでは体積相転移温度以上ではゲルの体積振動は観察されなかったのに対して，マイクロ相分離したゲルでは体積相転移温度以上でも体積振動は観察された．体積振動が誘起された要因は，金属イオンの価数変化に対するドナン浸透圧変化の寄与が大きいことが明らかとなった．

研究成果の概要（英文）：We found the volume oscillation of the microphase-separated, self-oscillating gel above the volume phase transition temperature. The volume change of the gel is explained by a change of the interaction parameter, which is induced by the hydration and dehydration of the polymer chain due to the valance change of the metal catalyst below the volume phase transition temperature. In contrast, the volume change of the gel is explained by a change of the Donnan osmotic pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：応用物性・結晶工学

科研費の分科・細目：有機分子

キーワード：ゲル

1. 研究開始当初の背景

自発的な秩序形成の例として，Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応が広く研究されてきた．BZ 反応は，生体の代謝反応(TCA 回路)の化学モデルとして，人工的に構成された振動反応である．BZ 反応は，クエン酸やマロン酸などの有機酸を出発物質とした循環した反応回路を持っているなど，TCA 回路との類似性が高いことから情報伝達や自己組織化などの種々の生命現象を理解するための化学モデルとしてその重要性が認識されている．その反応過程では金属触媒が周期的な酸化還元反応を起こすため，かくはん条件下では周期的な溶液の色変化を，静置条件下において薄く溶液を広げれば化学反応波が描く同心円や螺旋などの空間パターン

を観察することができる．我々は特にポリマー鎖に BZ 反応の金属触媒を化学的に固定させることで，高分子ゲルのわずかな力学運動が見出されていた(自励振動ゲル)．高分子鎖内に導入された金属触媒である Ru(bpy)₃ は，酸化状態 (Ru(III)) では親水的に，また還元状態 (Ru(II)) では疎水的な部位として働く．

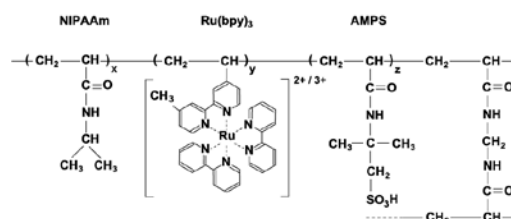


図 1. マイクロ相分離ゲルの化学構造式

我々は最近、マイクロ相分離した自励振動ゲル（図 1）を合成することによって大幅にゲルの膨潤・収縮変位を従来の自励振動ゲルの 10 倍以上変位を大きくすることを実現した (S. Maeda et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008). その結果、空間的に局所的な膨潤領域が伝播する、ゲルの蠕動運動を実験的に初めて目視で捉えることに成功した。

2. 研究の目的

マイクロ相分離した自励振動ゲルの運動について調べる。BZ 反応の配位子の官能基を高分子鎖に共重合することにより、高分子の構造転移とイオンの価数の振動との相関、時間変化を調べる。また、これまであまり明らかにされていなかった、体積相転移点より高温側での体積振動の振る舞いについて調べる。

3. 研究の方法

NIPAAm モノマー, Ru モノマー, AMPS モノマー, 架橋剤の MBAA を加えて、水とメタノールの混合溶媒でゲルを重合した。合成したゲルを、一定温度(約 18°C)のマロン酸(0.0625M), 臭素酸ナトリウム(0.084M), 及び硝酸(0.894M)の混合溶媒中に浸漬し静置した。

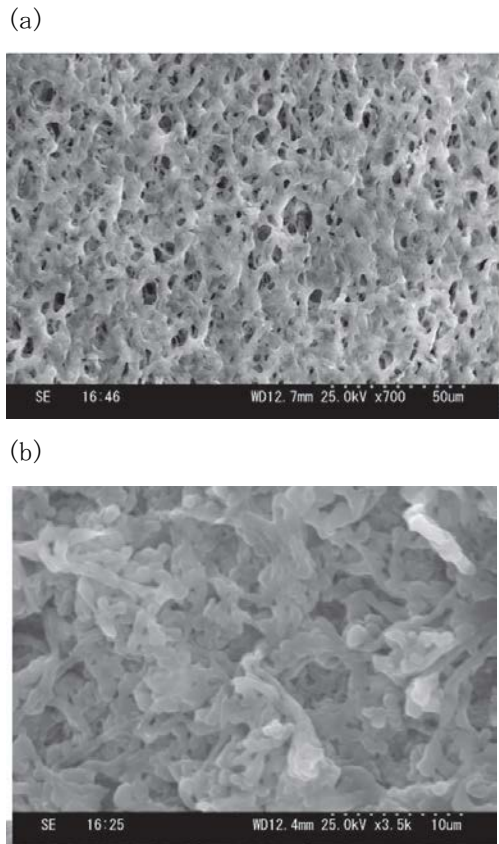


図 2. ゲルの SEM 画像 (a)還元状態 (b)酸化状態

4. 研究成果

図 2 は、マイクロ相分離したゲルの SEM 画像で示す。金属触媒が酸化状態と還元状態で多孔質状のゲルの内部構造が変化していることが明らかとなった。

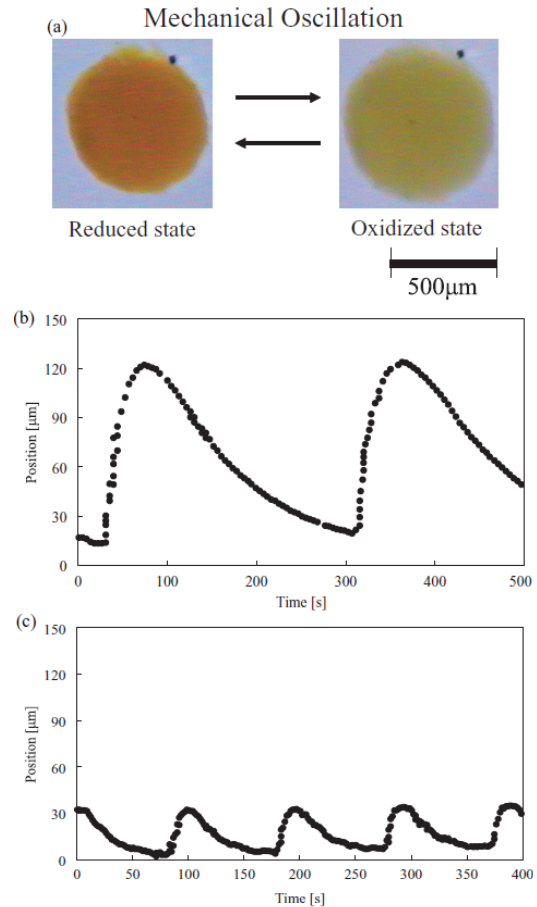


図 3. ゲルの振動挙動 (a)ゲル体積振動 (b)16度におけるゲルの振動挙動 (c)32度におけるゲルの振動挙動

図 3 は、16 度と 32 度におけるゲルの振動挙動について示している。従来の振動ゲルとは大きく異なり、体積相転移温度以上でも明確な体積振動が観察された。図 4 は、温度とゲルの体積の関係を示しており、約 28 度でわずかに体積相転移を起こしていることが分かる。したがって、体積相転移後も BZ 反応によって、ゲルが振動していることが明らかとなった。

図 5 は、体積振動の周波数依存性を示している。アレニウスプロットより活性化エネルギーは 56.4 kJmol^{-1} であることが分かった。体積相転移点 (28 度) 以上で、指数関数的に周波数が増加していることが分かる。この傾向は従来の自励振動ゲルと異なる [K. Miyakawa, et al., *Phys. Rev. E*, 2000]。従来のゲルは体積相転移点以上では、ゲルが

収縮状態にあるので BZ 基質を含むことができずに BZ 反応そのものが誘起されなくなっていた。しかしながら、マイクロ相分離ゲルは収縮状態においても多孔質状態がある程度維持されているため、BZ 反応が起こると考えられる。

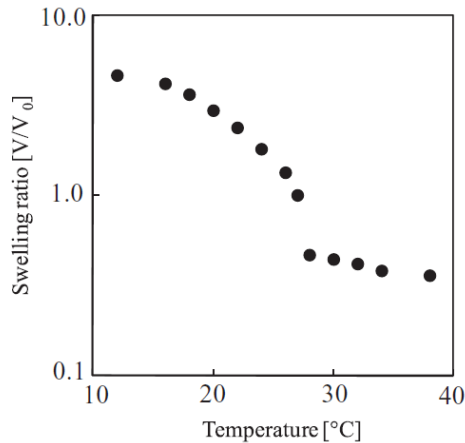


図 4. ゲルの膨潤特性

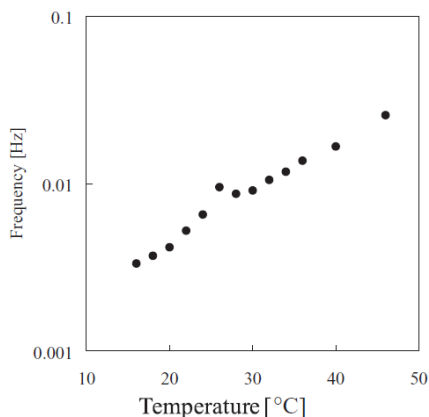


図 5. 周波数の温度依存性
[MA]=0.0625M; [NaBrO₃]=0.084M; [HNO₃]=0.894M

ゲルの膨潤に関する簡易的な1次元モデルを考える。金属イオンが還元状態から酸化状態へ変化するとき、一定の浸透圧がゲルにかかるすると、次のように変位は

$$\Delta d = \frac{P_{\text{out}} d}{K + \frac{3G}{4}} \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \times \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{4d^2} t \right] \right\}$$

となり、 d は変位、 P_{out} は浸透圧、 d はゲルの

長さ、 K は体積弾性率、 G は剛性率、 D は有効拡散係数、 t は時間を示す。ここで、浸透圧が金属イオンの価数変化に対するドナン浸透圧変化は

$$\pi_{\text{ion}} = 2C_s \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{ic_p}{2C_s} \right)^2} - 1 \right\} RT \approx i^2 \frac{C_p^2}{4C_s} RT \quad (C_s \gg C_p)$$

となる。 C_s は溶媒のイオン強度、 C_p はポリマー濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度を示している。さらに、この式よりゲルに加わる浸透圧 P_{out} は、

$$P_{\text{out}} = C \frac{5C_p^2}{4C_s} RT$$

となる。 C は金属イオンの酸化還元電位の程度 ($0 < C < 1$) を示す。これらの式より、16度では P_{out} は 0.00153kPa 程度であるのに対して、32度では 6.4kPa 程度であることが分かった。これは、体積相転移温度以上では、金属イオンの価数変化によるドナン浸透圧変化の寄与が大きいことが明らかとなった。つまり、体積相転移温度以下の領域では金属イオンの価数変化によるドナン浸透圧変化の影響はほとんどなく、ポリマー鎖の親水・疎水性転移が誘起されているが、転移温度以上の領域ではドナン浸透圧変化が大きくなることで、ゲルの体積振動が誘起されることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① S. Maeda, S. Hashimoto, "Volume oscillation of microphase-separated gel", *Macromolecular Chemistry & Physics*, 214, pp. 343-349, 2013. (査読：有り)
- ② S. Maeda, W. Oda, "Volume oscillation in macro porous gel", *Chemistry Letters*, 41, pp. 1526-1528, 2012. (査読：有り)

[学会発表] (計2件)

- ① 前田真吾: "化学ロボットの設計と機能制御", 都立産業技術センター 研究成果報告会, 2012年6月14日(招待講演)
- ② 前田真吾, 原雄介, 橋本周司 "自律駆動ゲルアクチュエータの設計と機能制御" ロボティクス・メカトロニクス 2012(ROBOMECH2012), 2A2-C06, アクティビティ浜松, 2012年5月29日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 真吾 (MAEDA SHINGO)

芝浦工業大学・工学部・助教

研究者番号：40424808