

液体が固まる「ゲル化過程」の普遍法則を解明

～ ゼリー・ヨーグルト・豆腐・医用材料：やわらかくウェットな物質開発の指導原理 ～

1. 発表者：

作道 直幸（東京大学 大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻 特任助教）
安田 傑（東京大学 大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻 修士2年）
酒井 崇匡（東京大学 大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆ポリマー溶液が、液体状のゾルから固体状のゲルに変化する過程（ゲル化過程）において、保水力（浸透圧）の減少の仕方を決める普遍法則を世界で初めて明らかにしました。
- ◆フランスの物理学者ドゥジェンヌ博士は、1972年、鉄が磁石に変わる現象とポリマー溶液の共通点を発見し、ノーベル物理学賞を受賞しました。本研究は、ポリマー溶液だけでなく、ゲルが同じ共通点を持つことを発見しました。
- ◆ゲルの保水力（浸透圧）を、数学的な普遍法則に基づいてコントロールできるようになり、超高齢化社会で求められる、やわらかくウェットな新規ゲル材料開発につながります。

3. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻の作道直幸特任助教、安田傑大学院生、酒井崇匡教授らは、ゼリー・ヨーグルト・豆腐など、液体を固めて作製されるやわらかくウェットな物質群の「ゲル化過程」に共通の普遍法則を発見しました。

ゼラチン液が固まってゼリーになる、牛乳が固まってヨーグルトになる、と言った現象は、ゲル化と呼ばれます。液体が固体状のゲルに変わる理由は、ポリマー溶液（注1）中のポリマーがつながり、大量の水を含む巨大な三次元網目構造を形成するからです。ゲルの保水力を決める浸透圧（注2）はゲル化の過程で大幅に減少しますが、その変化を統一的に説明する法則は知られていませんでした。

本研究では、ゲル化過程を模倣したサンプルを作り分けることにより、液体状のゾルから固体状のゲルまでのゲル化過程の浸透圧変化の正確な測定に成功しました。測定結果を、普遍的状態方程式（注3）の観点から解析した結果、ゲル化過程の浸透圧は、ゼリー・ヨーグルト・豆腐などの物質の種類に依らず、共通の普遍法則で説明できることを発見しました。

ゲルは、医用材料としても幅広く用いられています。本研究成果により、「経験と勘」によるトライアンドエラーを減らし、数学的な普遍法則に基づいて、超高齢社会に向けた医用材料開発が可能となります。

今回の発見は、ノーベル賞受賞者ドゥジェンヌ博士（注4）が発見したポリマー・磁性体対応（注5）に基づきます。この対応は、鉄が磁石に変わる磁性転移、液体ヘリウムの超流動転移、素粒子のクォーク・グルーオンの相転移など、様々な臨界現象（注6）にも共通です。本研究成果は、様々な物理学分野の研究を踏まえて着想されており、役に立たないと思われがちな基礎研究が新規ゲル材料開発という近い将来に役に立つ研究に結びつく好例と言えます。

本研究成果は、米国物理学会発行の学術雑誌「Physical Review Letters」のオンライン版に米国東部時間12月21日に掲載されます。

4. 発表内容：

研究の背景

私たちは、ゼラチン液を固めてゼリーを、牛乳を固めてヨーグルトを、豆乳を固めて豆腐を、作ります。これらは全て、ポリマー溶液（注1）中のポリマーがつながり、大量の水を含む巨大な三次元網目構造を形成することで固体状の「ゲル」になるという共通点があります。ゲルの形成過程は、ゲル化と呼ばれます。

ゲルは、やわらかくよく伸び、ウェットで生体組織に近いので、紙オムツの吸湿剤・ソフトコンタクトレンズ・止血剤・癒着防止剤など、生体に接触して用いられる医用材料としても幅広く応用されています。しかし、医用材料には多次元的な力学特性と生体適合性が要求されるため、現在の応用範囲は限定的です。超高齢化社会においては、革新的な新規医用材料が求められていますが、ゲルの物理には未知の部分も多く、所望の新規ゲル材料を作り出すためには、経験と勘による、かなりのトライアンドエラーが要求されます。

本研究では、ゲルの応用に重要な力学特性の一つである浸透圧（注2）を決める法則は何か、と言う問題に取り組みました。ゲルの浸透圧は保水力の要因であり、ゲル表面から染み出す液体（例えば、ホエーと呼ばれるヨーグルトから出る水分）の量を決定します。浸透圧はゲル化過程で大幅に低下することが知られていますが、その支配法則は知られていませんでした。

研究内容

現代のニュートンと呼ばれたフランスの物理学者ドゥジェンヌ博士（注4）は、1972年、鉄が磁石に変わる現象である磁気相転移とポリマー溶液の物理に密接な共通点があることを発見し、後にこれらの成果でノーベル物理学賞を受賞しました。この共通点の肝は、ポリマー鎖の長さが非常に長いことから、そのマクロな性質が、ポリマー鎖がどの化学種かと言ったミクロな細部に依らず普遍的な振る舞いをする点にあります。例えるなら、細部ではなく対象全体を見る「印象派の絵画」のようなものです。このような普遍性は、磁気相転移だけでなく、液体ヘリウムの超流動転移や素粒子のクォーク・グルーオンの相転移など、様々な臨界現象（注6）に共通です。そのため、ポリマーの研究に、素粒子物理学・統計物理学などの様々な物理学分野の知見を利用できるようになり、大きなブレイクスルーが起きました。しかし、発見から50年近くの間、枝分かれのない直鎖状のポリマーの溶液についてのみ対応関係があると考えられてきました。

本研究グループは、ドゥジェンヌ博士のアイデアは、ポリマー溶液だけでなく、固体状のゲルを含むゲル化過程全体にわたっても成り立つのではないかと着想しました。本研究では、ゲル化過程を模倣したサンプルを作り分けて、1サンプル当たり1週間近い長時間の測定を根気強く行うことで、液体状のゾルから固体状のゲルまでのゲル化過程において浸透圧の低下の様子を正確に測定しました。測定結果を、普遍的状態方程式（注3）の観点から解析した結果、ゲル化過程の浸透圧は、ゼリー・ヨーグルト・豆腐などの物質の種類に依らず、共通の普遍法則で説明できることを世界で初めて発見しました。

社会的意義・今後の予定

本研究により、ゲル化過程の浸透圧の普遍法則が解明されたことで、やわらかくウェットな新規ゲル材料開発において、保水力をコントロールするための材料設計指針が得られました。これは、超高齢化社会で求められる新規医用材料の開発からトライアンドエラーを減らし、開発を促進することが期待されます。例えば、摂食・嚥下障がい者を対象とする嚥下食において、ゲル表面からの水の染み出し（離水）は、食べ物の誤嚥により細菌が気管支や肺に入ること

発症する致命的な誤嚥性肺炎の要因になります。ゲルからの離水を防ぐことは、この問題の解決につながります。

今後、本研究グループでは、ゲルの様々な物理特性の基礎学理のさらなる探究を行います。現在、広く使用されているゲルの支配方程式は、1990年代頃までにフローリ博士（1974年ノーベル化学賞受賞）、ドゥジェンヌ博士（1991年ノーベル物理学賞受賞）らによって提案されました。それらの多くは、実験および理論的な基礎付けが不十分なまま今日まで用いられ続けており、現代的な観点から批判的に再検討することで、ゲルの理解が大きく進む可能性があります。ゲルの物理特性を数学的に表現することにより、材料開発の現場から経験と勘を極力排除し、普遍的な設計指針が得られます。基礎学理の探求は、成果至上主義の中で忌避されがちですが、超高齢化社会に向けた革新的な新規ゲル材料開発のための、有力な道の一つだと考えられます。

本研究は、科学研究費補助金・基盤研究S（16H06312）、基盤研究B（18H02027）、若手研究（19K14672）、および科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST（No. JPMJCR1992）、センター・オブ・イノベーション（COI）プログラム（No. JPMJCE1304）、の助成を受けて行われました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：Physical Review Letters

論文タイトル：Universal Equation of State Describes Osmotic Pressure throughout Gelation Process

著者：Takashi Yasuda, Naoyuki Sakumichi*, Ung-il Chung, Takamasa Sakai*

DOI 番号：10.1103/PhysRevLett.125.267801

アブストラクト URL：<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.125.267801>

6. 問い合わせ先：

東京大学大学院工学系研究科

特任助教 作道直幸（さくみち なおゆき）

東京大学大学院工学系研究科

教授 酒井崇匡（さかい たかまさ）

研究室 URL：<http://www.tetrapod.t.u-tokyo.ac.jp/sakai-tei/TetraNet/>

7. 用語解説：

(注1) ポリマー溶液：分子量の非常に大きい巨大分子をポリマー（高分子）と言う。ポリマーには、線状のもの（直鎖ポリマー）、枝分かれ構造を持つもの、三次元的に網目構造を持つもの、などがある。ポリマーを水などの溶媒に溶かしたものがポリマー溶液である。

(注2) 浸透圧：水は通すが、溶けているもの（例えば、ポリマー）は通さない「半透膜」を固定し、その両側に濃度が異なる液体をおいたときに表れる、両側の圧力の差を浸透圧と言う。ゲルを水に漬けたとき、ゲル（つまり、巨大なポリマーネットワーク）の表面が半透膜の役割を果たすため、ゲルに浸透圧が生じる。ゲルの保水力は、浸透圧で決まる。なお、保存食である漬物は、塩などの浸透圧を利用して作られる。

(注3) 普遍的状態方程式：一定量の気体の体積・温度・圧力との関係を与える方程式を「気体の状態方程式」と言う。同様に、液体の濃度・温度・浸透圧との関係を与える方程式を「浸透圧の状態方程式」と言う。これらの状態方程式は、気体の種類または液体の種類によって様々だが、物理系を特徴付ける長さスケールが非常に大きい特別な場合には、物の個性が無くなり、少数のパラメータだけを持つ普遍的状態方程式（スケーリング関数と呼ばれる普遍的な無次元関数）で表されることがある。枝分かれの無い直鎖ポリマー溶液の浸透圧は、ポリマーが非常に長いために普遍的状態方程式で表されることが、1970年代頃から知られていた。

(注4) ピエール＝ジル・ドゥジェンヌ博士：1932年パリに生まれ、2007年に死去したフランスの物理学者。1991年ノーベル物理学賞受賞時に、スウェーデン科学アカデミーは、ドゥジェンヌ博士を「現代のニュートン」と賞賛した。受賞理由は「単純な系の秩序現象を研究するために開発された手法が、より複雑な物質、特に液晶や高分子の研究にも一般化され得ることの発見」。磁性・超伝導・液晶・ポリマー・界面科学と、広範な分野で先鋭的な研究を行った。

(注5) ポリマー・磁性体対応：鉄・ニッケルなどの磁石になる物質を強磁性体と言う。強磁性体は、隣り合う電子の持つ「スピン」が整列することで磁石になる。強磁性体は、キュリー温度と言う特別な温度未満でのみ磁石になれる。キュリー温度において、強磁性体は2次相転移と言う特別な変化が起こり、比熱などに異常が発生する。キュリー温度における磁性体の理論モデル（ハイゼンベルグモデル・XYモデル・イジングモデル）において、スピンの動く次元をゼロにした特別な場合が、枝分かれのない鎖状ポリマー溶液を記述する理論モデル（自己回避ランダムウォーク）に対応することを、ドゥジェンヌ博士が示した。この一件無関係な両者が対応することを、ポリマー・磁性体対応と言う。

(注6) 臨界現象：窒素、酸素、二酸化炭素などの気体において、液化が起こる最高の温度・圧力の状態を臨界点という。臨界点の近くにある気体は、粒子密度のゆらぎが異常に大きくなることにより、白く濁る。同様のことは、磁性体のキュリー温度付近でも起こり、これらを臨界現象と言う。臨界点の気体とキュリー温度の強磁性体は、全く異なる物理系であるにも関わらず、臨界現象の観点からは共通の普遍性を示すことが知られている。この普遍性は、物理系を特徴付ける長さスケールが非常に大きくなることが起源になっている。ポリマー溶液は、ポリマー鎖の長さが非常に長いことから、臨界現象と同様の普遍性を示す。

8. 添付資料：



図1：本研究では、ゼリー・ヨーグルト・ソフトコンタクトレンズなど、液体を固めて作製されるやわらかくウェットな物質群のゲル化過程に共通の普遍法則を発見しました。ゲルの保水力（浸透圧）は、ゲル化によって減少します。ゼリーやヨーグルトの表面で液体がしみ出すのは、ゲル化による保水力の低下のためです。この保水力を決める法則が明らかとなりました。

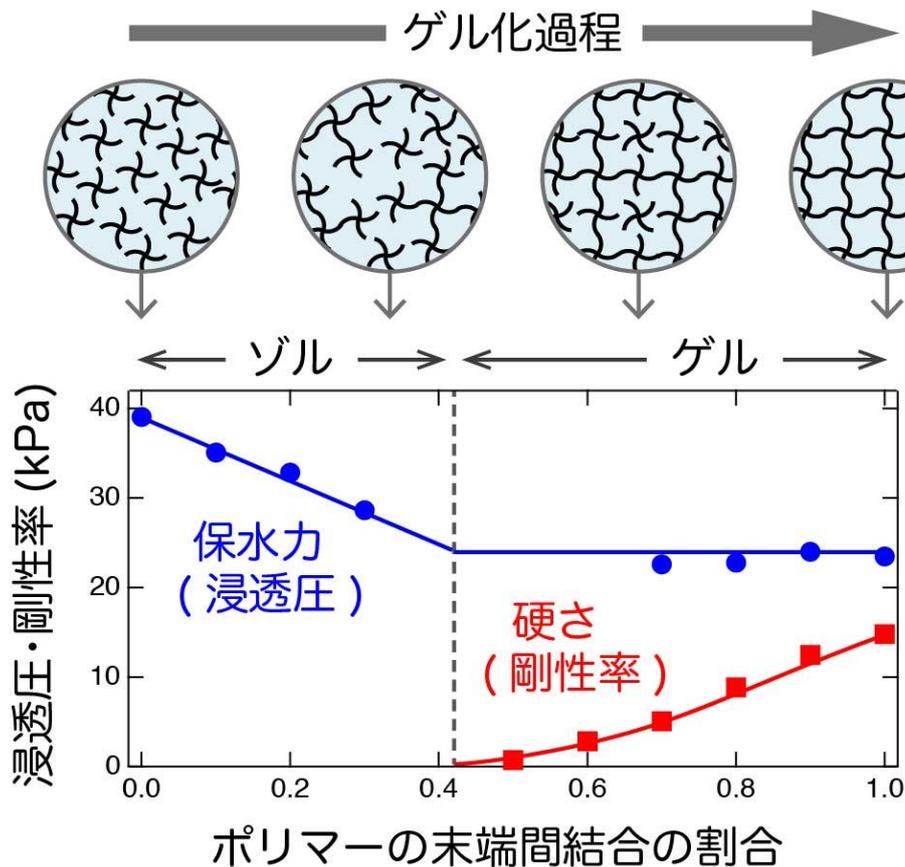


図2：本研究で用いたゲルは、四分岐ポリマー（左端の円の中の黒線）の末端同士が化学反応によって結合することで、ゲル化が進行します。末端間結合の割合が小さいときは、液体状の「ゾル」です。末端間結合の割合がある閾値以上になると、ポリマーは系全体に広がる巨大な三次元網目構造を形成し、硬さ（剛性率）を持った固体状の「ゲル」となります。ゲル化の進行とともに、ゲルは硬くなります。一方、保水力（浸透圧）はゾル状態ではゲル化の進行とともに低下し続け、ゲル状態では一定となります。本研究では、保水力（浸透圧）の変化を説明する普遍法則を明らかにしました。

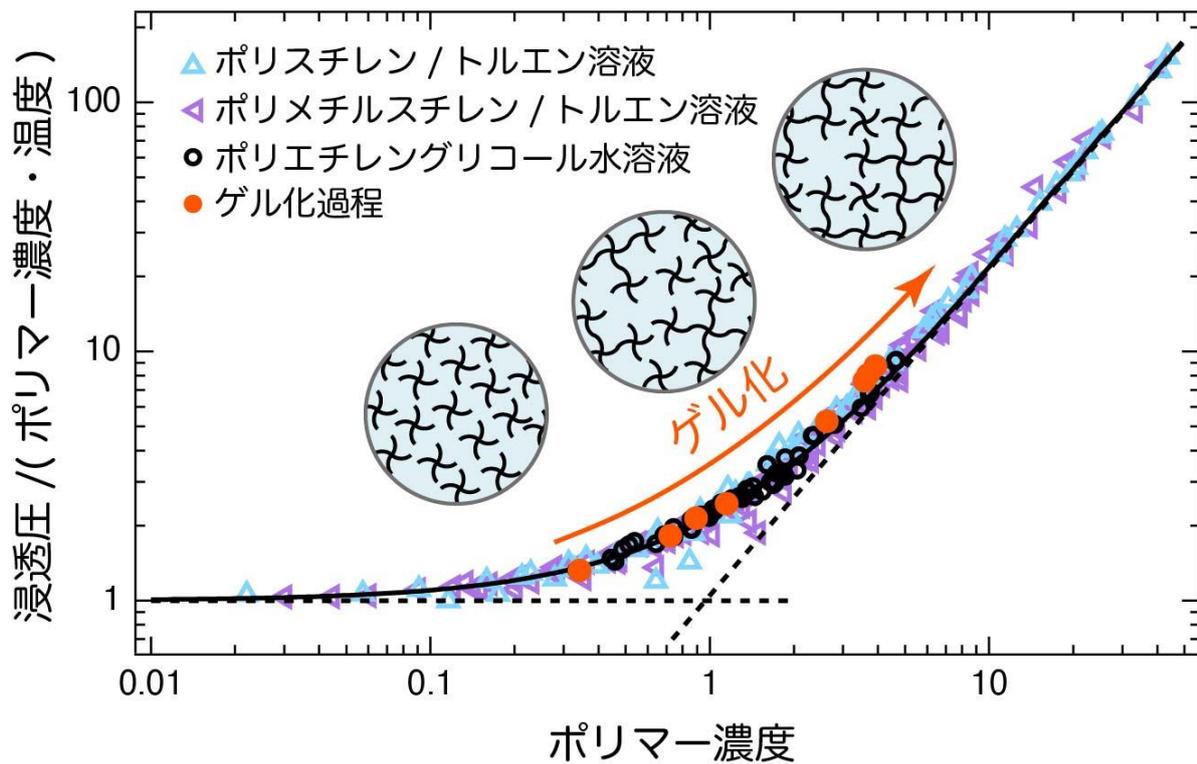


図3: 浸透圧の普遍法則を表す両対数グラフ。縦軸は、浸透圧をポリマー濃度と温度で割って、単位を持たない量（無次元量）に変換しています。横軸も同様に、ポリマー濃度を無次元量に変換しています。単位を持たない無次元量に変換することで物質の個性がなくなり、普遍法則が現れます。黒の実線が、ポリマー溶液の浸透圧の普遍法則を表す「普遍的状態方程式」です。黒の点線は、濃度が薄いとき（ファンツホッフの法則）と濃いとき（スケーリング則）の振る舞いです。青と紫は、枝分かれの無い、2種類の直鎖状高分子（ポリスチレンとポリメチルスチレン）をそれぞれ有機溶媒（トルエン）に溶かした溶液の結果です。黒丸は、四分岐高分子（ポリエチレングリコール）を水に溶かした水溶液の結果です。オレンジは、本研究で調べたゲル化過程です。ポリマー溶液が普遍的状態方程式に従うことは以前から知られていましたが、今回、ゲル化過程も同じ普遍的状態方程式に従うことを発見しました。