

1 0 6 1 0 2 2

研究者代表 岐阜大学工学部教授 矢ヶ崎一幸

共同研究者 岐阜大学工学部助教 玉川 浩久

[研究の目的]

本研究では、高分子材料のひとつであるゲルで作製された、直径 10 μm 程度の微粒子を用いることにより電気駆動型マイクロアクチュエータを開発することを目的とする。本マイクロアクチュエータは、微粒子を単に繋げて電極間に挟むだけで様々な形状のものが容易に製作でき、また、非常に柔らかく、その構成要素として用いることにより人工筋肉の実現化が可能である。さらに、脳血管診断・治療用マイクロカテーテル、聴覚などの感覚器代行、細胞や DNA 操作など、医療や福祉、バイオ分野でも期待されているマイクロマシンの動力源としても適したものである。本研究の成果は人類の幸福のために貢献する新しい形の機械の創造に寄与するものである。

[研究の内容、成果]

上記の研究目的のもと、具体的に次の研究を行った。

- ・直径数百 μm 程度のゲル微粒子の簡易大量合成法を開発した。
- ・COOH 基を含むゲル微粒子の印加電圧下における膨潤収縮挙動を実験的に調べた。さらに、ゲルの膨潤収縮挙動を記述する数学モデルを提案し、その妥当性を検証した。
- ・微小ゲルを用いたマイクロアクチュエータを試作し、矩形波電圧を印加してその形状が制御可能であることを確認した。

I. ゲル微粒子の大量合成法

既に確立していた方法と比較して、より大量に安価にさらに不純物を少なく、直径数百 μm 程度のゲル微粒子を合成する方法を開発した。COOHを含むアクリルアミド系のゲル微粒子を例に挙げて以下に合成手順を述べる。

- (i) アクリルアミドとアクリル酸をモノマーとする共重合体プレゲル液を作製する。
- (ii) 油凝固剤と食用油の混合液体に、プレゲル液を攪拌混合する。溶液中にはプレゲル液滴が生成される。
- (iii) (ii)で作製した溶液を加熱溶解したパラフィン(融点 60 $^{\circ}\text{C}$)に攪拌混合し、さらに攪拌しながら自然冷却してプレゲル液滴を閉じ込めた状態で固化させる。
- (iv) (iii)で作製したパラフィン混合体を 55 $^{\circ}\text{C}$ 下で 4 時間加熱し、プレゲル液滴を重合させる。
- (v) 大量の熱湯中に(iv)で作製したパラフィン混合体を入れ再溶解させ、ゲル微粒子を熱湯中に抽出する。さらに、溶解したパラフィンを除去し、一日静置する。ビーカー底にゲル微粒子が沈殿した後、上澄みを捨てる。
- (vi) (v)の沈殿物にイオン交換水を加え加熱し、ゲル微粒子の表面を洗浄する。一日静置後、上澄みを捨てる。この洗浄操作を数回繰り返す。
- (vii) さらにイオン交換水を入れ、ゲル微粒子内部の不純物を遊離させる。その後エタノールを加え、ゲルを収縮沈殿させて上澄みを捨てる。
- (viii) 最後に透析を行い、不純物の極めて少な

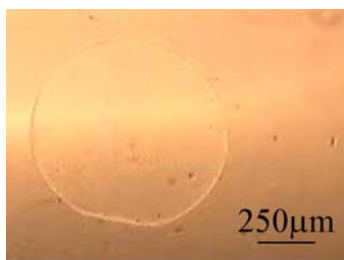


図1 水中での膨潤ゲル微粒子

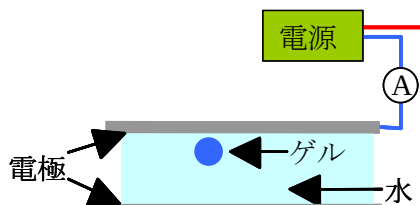


図2 実験装置の概略

いゲル微粒子を作製する。

図1は、この手順で作製されたゲル微粒子をイオン交換水に浸漬し膨潤させたときの様子を写真撮影したものである。このように非常にきれいな球状のゲル微粒子を大量に合成することができる。また、溶媒として水とエタノールを用いて、巨視的ゲルと変わらない可逆的膨潤収縮挙動を観察した。この合成手法は他種のゲル微粒子合成にも有効であった。

II. 電気刺激下におけるゲルの形状変化

II.1 実験

I 節の方法で作製した、負電荷を帯びたアニオン性ゲル微粒子の電気刺激下における挙動を実験により調べた。ゲルは温度等様々な外部環境に鋭敏に応答する為、全ての測定は恒温恒湿機中で温度湿度環境を一定に保って行った。

図2に示すように、水中（pH6程度）でゲル微粒子を正あるいは負の電極近くに置き、5, 7.5 および 15V の3通りの直流電圧を印加して、形状の変化を位相差顕微鏡下で測定した。このとき同時に電極間に流れる電流も計測した。

図3と4に、印加電圧が5Vのとき正極と負極付近にゲルを置いた場合に測定された直径の経時変化を示す。図からわかるように、正極付近に置いた場合アニオン性ゲルは収縮し、負極

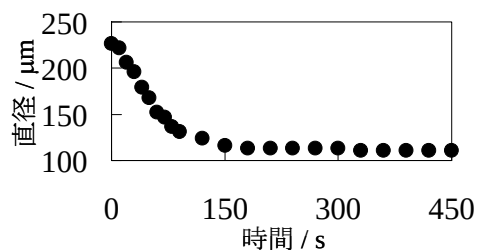


図3 正極付近でのアニオン性ゲルの直径の経時変化

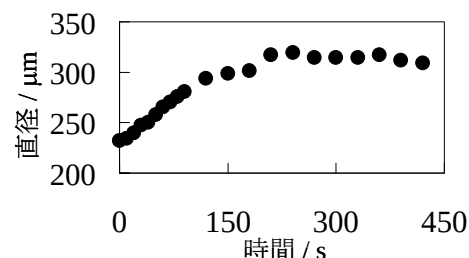


図4 負極付近でのアニオン性ゲルの直径の経時変化

表1 測定電流より予測される電極付近の pH

印加電圧	5V	7.5V	15V
正極付近	3.1	3.2	2.8
負極付近	10.6	10.8	11.5

図5と6は、3通りの印加電圧に対して、ゲル微粒子の初期直径と（直径変化の）時定数の関係を求めた結果である。図より、電圧が高く、初期直径が小さいほど、平衡状態へ到達する時間が短いことがわかる。これは、アニオン性ゲルが低 pH 溶液中で収縮、高 pH 溶液中で膨潤することと、溶媒（水）の電気分解により正極と負極で H^+ と OH^- が生成して、pH が正極で低く、負極で高くなるためと考えられる。

電極間を流れる電流が、電気分解における H^+ と OH^- の生成に伴う電子授受によるものと考えて、電極付近の pH を近似的に算出した。その計算結果を表1に示す。最初水は pH6 程度であるが、印加電圧の大きさによらず、正極付近では pH が低くなり、負極付近では pH が高くなる。印加電圧が 5V と 7.5V の場合、15V の場合と比較すると、正負極とも pH は余り大きな差が見られない。これは、図5と6の結果の傾向と一致している。

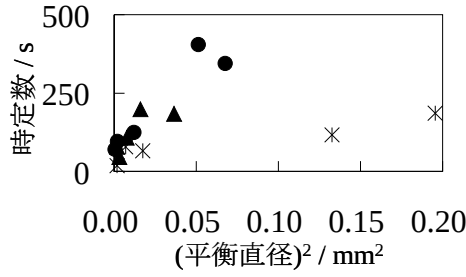


図5 正極におけるゲルの(平衡直径)²と時定数の関係(○は印加電圧が5V, △は7.5V, *は15Vの場合の結果)

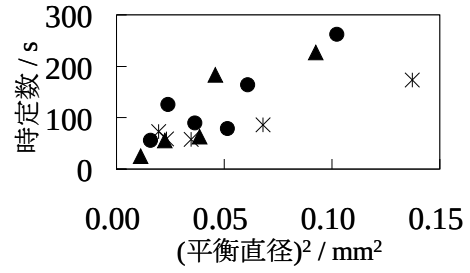


図6 負極におけるゲルの(平衡直径)²と時定数の関係(○は印加電圧が5V, △は7.5V, *は15Vの場合の結果)

II.2 数学モデル

次に、ゲル微粒子直径の経時変化を記述する数学モデルを与える。

まず、膨潤率はゲル内の pH により一意的に決定されるものと仮定し、ゲル内の H^+ の濃度に着目する。ゲル微粒子が正極付近にある場合について考える。

電圧印加直後にゲル外部の H^+ 濃度が上昇し、 H^+ は濃度勾配によりゲル内部へ拡散し、更に電位勾配によりゲル内部へ輸送される。 Δx を微小ゲルの直径とすると、濃度勾配による H^+ の流速 J_d は次式で与えられる。

$$J_d = D(C_{out} - C_{in}) / \Delta x \quad (1)$$

ここで、 D は H^+ の拡散係数、 C_{in} はゲル内部 H^+ 濃度、 Δx はゲル半径、 C_{out} はゲル外部 H^+ 濃度で表1のように電流の大きさから算出できる。電位勾配による H^+ の流速 J_e は次のようになる。

$$J_e = u C_{out} (V_{out} - V_{in}) / \Delta x \quad (2)$$

ここで、 u は H^+ の移動度、 V_{in} と V_{out} は、それぞれ、ゲルの内部と外部の電位である。また、 e を電気素量、 k を Boltzmann 定数、 T を絶対温度として、Einstein の関係

$$u = (eD) / (kT) \quad (3)$$

が成立する。電圧を印加する時刻を $t=0$ とする。ゲル内部の H^+ の量は、ゲル体積 $v = (4\pi/3)\Delta x^3$ を用いて $C_{in}v$ と表わされる。 R を膨潤率とすると、半径 Δx は次式で与えられる。

$$\Delta x = (R/R_0)^{1/3} \Delta x_0 \quad (4)$$

ここで、 R_0 と Δx_0 は、それぞれ、初期時刻 $t=0$ におけるゲル微粒子の膨潤率と半径である。

$S = 4\pi\Delta x^2$ をゲル表面積、 C_0 をゲル合成直後のアクリル酸モノマー濃度とすると、微小時間 Δt におけるゲル内部の H^+ の増加量は、

$$(J_d + J_e)S\Delta t - \frac{KC_0v_0}{R_0} \left(\frac{1}{C_{in}(t + \Delta t) + K} - \frac{1}{C_{in}(t) + K} \right) \quad (5)$$

と計算される。ここで、 v_0 は時刻 $t=0$ でのゲル微粒子の体積、 K は $COOH$ の解離平衡定数である。ゲル微粒子とほぼ同組成の巨視的ゲルの実験結果から、膨潤率 R と Donnan ポテンシャル ϕ を $\log C_{in}$ の多項式によって次のように近似する。

$$R(C_{in}) = a_3[\log C_{in}]^3 + \dots + a_1[\log C_{in}] + a_0 \quad (6)$$

$$\phi(C_{in}) = b_4[\log C_{in}]^4 + \dots + b_1[\log C_{in}] + b_0 \quad (7)$$

また、Donnan ポテンシャル ϕ を用いると、

$$V_{out} - V_{in} = \phi(C_{out}) - \phi(C_{in}) \quad (8)$$

となることに注意する。結局、式(4)-(6)より、次式が導かれる。

$$\dot{C}_{in} - f(C_{in}) = 0 \quad (9)$$

ここで、

$$f(C_{in}) = \frac{R_0 S (J_d + J_e) (C_{in} + K)^2}{(R_0 v + v_0 C_{in} R') (C_{in} + K)^2 - KC_0 v_0} \quad (10)$$

であり、ドットとダッシュは時間 t と C_{in} に関する微分を表す。

式(1)-(4)および(6)-(8)の関係を用いて式(9)を数値的に解くことにより、ゲル内部 H^+ 濃度 C_{in} 、さらに、式(4)の関係からゲル半径 Δx を求めることができる。同様な方法により、膨潤過程の場

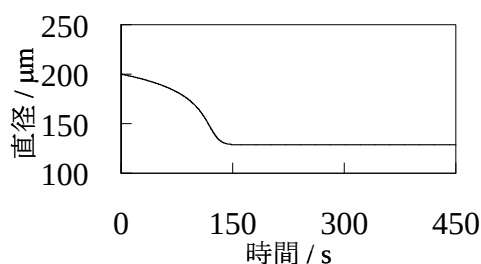


図7 ゲル直径経時変化（数値計算）

合も扱うことができる．初期直径が 200, 300, 400 μm の場合に対して，微小ゲルが正極付近にあり，収縮する場合に計算を行った結果を図 7 に示す．計算結果は図 3 の実験結果をある程度再現している．また，微小ゲルが負極付近にあり，膨潤する場合の計算結果も同様な結果が得られた．

III. 印加電圧によるゲル微粒子変形制御

ゾル-ゲル間の固定電荷間静電相互作用を利用し，正電荷を帯びたカチオン性ゾルにより 10 個のアニオン性ゲル微粒子を接着して，マイクロアクチュエータを試作した．さらに，図 8 に示すように，試作したマイクロアクチュエータを Pt 電極間に置き，振幅 7.5V，周期 20s の矩形波電圧を印加してその変形挙動を観察した．図 9 に示した写真のように，マイクロアクチュエータは可逆的屈曲運動を示した．図 9 では顕微鏡撮影の為視野が狭く図 8 の点線で囲んだ部分のみの撮影となっている．電界方向が上向きの場合にはゲル上面が収縮し，電界方向が下向きの場合はゲル下面が膨潤し，全体として図 8 に示すような屈曲運動を行った．

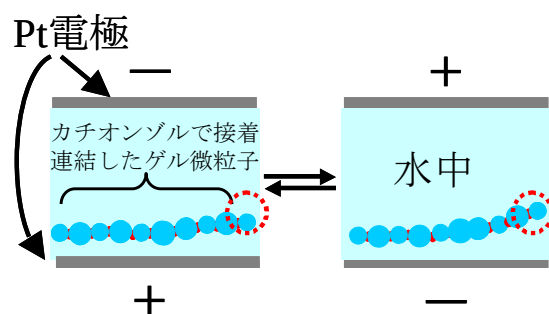


図8 実験装置の概略

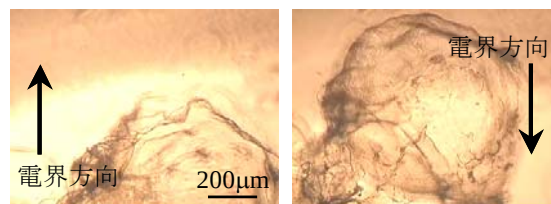


図9 連結ゲル微粒子の運動映像

[今後の研究方向，課題]

微小ゲルを用いたマイクロアクチュエータの実現に向けて研究を進めて行く．この目的のため，以下の課題が残されている．

- (i) 多数の微小ゲルの集積法の確立
- (ii) ゲル表面に密着する屈曲性電極の開発
- (iii) 微小ゲルの機械強度の向上
- (iv) マイクロアクチュエータの発生力の測定および向上
- (v) より正確な微小ゲルの膨潤収縮モデルの提案

[成果の発表、論文等]

- [1] H. Tamagawa, Synthetic procedure of microgels with a narrow diameter distribution, in preparation.
- [2] H. Tamagawa and K. Yagasaki, Electrically-induced volume change behavior of microgels, in preparation.