

PNIPAM ゲルのアクチュエーター化を目的とした 強度向上に関する研究

Research on improving the strength for the purpose of making PNIPAM gel into an actuator

○木村壮吾, 戸森央貴

○Sogo Kimura, Hiroki Tomori

山形大学

Yamagata University

キーワード : N-イソプロピルアクリルアミド (N-isopropylacrylamide), ゲル (Gel),
温度応答性 (Temperature sensitive), 機能性高分子 (Functional polymers),
ソフトアクチュエータ (soft actuator)

連絡先 : 〒 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16 山形大学 工学部 機械システム工学科 戸森研究室
戸森央貴, Tel.: (0238)26-3217, E-mail: tomori@yz.yamagata-u.ac.jp

1. 緒言

近年のロボット技術は、医療や介護、日常生活といった人や動物と接触する機会が多い分野で広く応用されている。例として、コミュニケーションが可能なロボットやリハビリテーション等で用いることができるウェアラブルロボットがある。これら人に触れる機会が多いロボットには高い安全性が求められる。従来のロボットは、正確に制御できる反面、構造が重く硬くなり、重大な事故につながる危険性が高い。そこで本質的な安全性のために、柔軟かつ軽量な材料を用いたソフトアクチュエータが注目されている¹⁾。

ソフトアクチュエータの例として空気圧ゴム人工筋肉、ゲルアクチュエータなどが挙げられる²⁾³⁾。その中でも加工性に優れ、体積変化量が大きいことから、温度応答性ゲルである PNIPAM

ゲルに着目した⁴⁾。これまでも PNIPAM ゲルのアクチュエータ化についての研究は行われてきたが、材料の脆さや応答速度の遅さから研究例が減少している。アクチュエータとして利用するためには、他の部品との機械的接続が必要であり、そのために機械的強度を向上させる必要がある。

ゲルの強度を改善する手法としては、ダブルネットワークゲル (DN ゲル)、ナノコンポジットゲル (NC ゲル)、繊維強化ゲル、タフゲルなどが報告されている^{5)~8)}。しかし、機能性高分子ゲルに適用した例は少ない。そこで、重合の条件を変更するだけで作製でき、余計な材料を加えないため機能性高分子にも汎用的に適用できると考え、タフゲルの手法を PNIPAM ゲルに適用して機械的強度の向上を図る。

本稿では、PNIPAM ゲルのタフゲルの作製、

圧縮試験による強度測定、アクチュエータ(第1案)について報告する。

2. PNIPAM ゲル

ゲルとは、多数のポリマーが三次元的に結合することで作製される。ゲルの身近な例に、ゼリーや寒天、スライムなどがある。ポリマー同士の結合は、架橋剤と呼ばれる物質により作られている。このポリマーとは分子(モノマー)が鎖状に多数結合したものである。このポリマーを作る反応を重合という。

ゲルの中には機能性高分子ゲルと呼ばれるものがある。外部の変化を感知し自ら性質を変化させるインテリジェント性を兼ね備えているものである。特に温度に応答するゲルがPNIPAMゲルである。柔軟性が高いことから環境や生物との親和性があり様々な応用が期待される。体積転移温度である32℃を境に低温側では親水性になるため膨潤し、高温側では疎水性になるため収縮する⁹⁾。この体積変化を利用してアクチュエータに応用することができると考える。

PNIPAMゲルは1990年代~2000年代初期において、温度応答性を示すことからアクチュエータに応用する研究が盛んに行われていた。しかし、脆弱さや応答速度の遅さから次第に研究が衰退した。

3. タフゲル

タフゲルとは、重合時のモノマー濃度を高く、架橋剤濃度を低くすることで、架橋剤に基づく化学架橋だけではなく、高分子鎖の絡み合いによる物理的な架橋を導入し、優れた力学特性を示すゲルである⁸⁾。概略図をFig.1に示す。架橋剤が少ないことで化学架橋による拘束が減り、高分子鎖の自由度が高くなる。そして、モノマーが多いことで高分子鎖の絡み合いによる架橋が増え、エネルギーを分散できる。その結果、ゲ

ルの靱性が高くなり、強度が上がる。タフゲルは、重合の条件を変更することで、従来の汎用的なラジカル重合の方法で作製できる。宮田隆氏らは、アクリルアミド (Acrylamide, AAm) や、2-(メタクリロイルオキシ)エチルホスホリルコリン (2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine, MPC) をモノマーとして用いてタフゲルを作製している。

以上の手法を適用し、PNIPAMゲルの脆弱性を克服し、機械的強度を向上できると考えた。

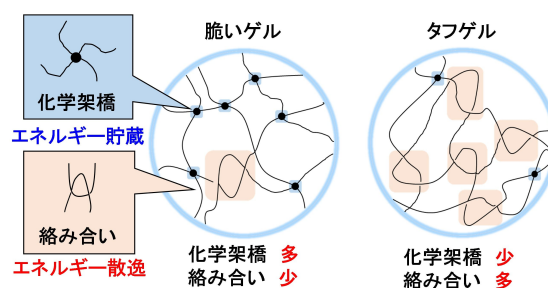


Fig. 1: 物理架橋と化学架橋を有するゲルの概略図。Schematics of hydrogels with physical and chemical cross-links

4. ゲルの作製

4.1 試薬

本研究のゲルの合成は、モノマーにN-イソプロピルアクリルアミド (N-Isopropylacrylamide, NIPAM)、架橋剤にN,N'-メチレンビスアクリルアミド (N,N'-Methylenebisacrylamide, MBAA)、重合開始剤にペルオキシ二硫酸アンモニウム (Ammonium Peroxodisulfate, APS)、重合促進剤にN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine, TEMED) を用いた。試薬はすべて和光純薬株式会社の製品を未精製で用いた。

4.2 組成比

NIPAMモノマーを用いたタフゲルの作製を行った。それぞれの試薬の組成比をTable 1に示

Table 1: ゲルの組成比. Syntesis conditions of Gels

		Normal	Sample_a	Sample_b	Tough
モノマー	NIPAM[mol/L]	0.442	0.442	2.0	2.0
架橋剤	MBAA[mol/L]	0.065	0.003	0.065	0.003
重合開始剤	APS[mol/L]			0.018	
重合促進剤	TEMED[mol/L]			0.010	

す¹⁰⁾¹¹⁾。通常のPNIPAMゲルをNormal, タフゲル同様に架橋剤濃度を低く, モノマー濃度を高くしたものをTough, 比較用にToughに合わせて架橋剤濃度を低くしたものをSample_a, Toughに合わせてモノマー濃度を高くしたものをSample_bとした。

4.3 作製手順

ゲルの作製手順を以下に示す。

- 1) Water・NIPAM・MBAA・TEMEDを混合・攪拌
- 2) 冷蔵庫(3℃)で2時間冷却
- 3) APSを加え, 氷浴中で混合・攪拌
- 4) 型に流し込み, 冷蔵庫内(3℃)でゲル化させる
- 5) ゲル化したら, 純水中で膨潤・洗浄する

4.4 試験片の作製

圧縮試験では, 直径10 mm, 厚さ5 mmの試験片を用いて行った。試験片の画像をFig.2に示す。試験片の作製は, 4.3節で述べた方法に沿って行い, 型を用いて80 mm × 80 mm × 5 mmの板状に成形した。その後, ゲルを膨潤させCO₂レーザーカッターを用いて切り出した。試験片は4種類のゲルそれぞれに5つずつ用意した。

5. 圧縮試験

モノマー濃度と架橋剤濃度を変更することによるゲルの強度への影響を調査するため, 圧縮

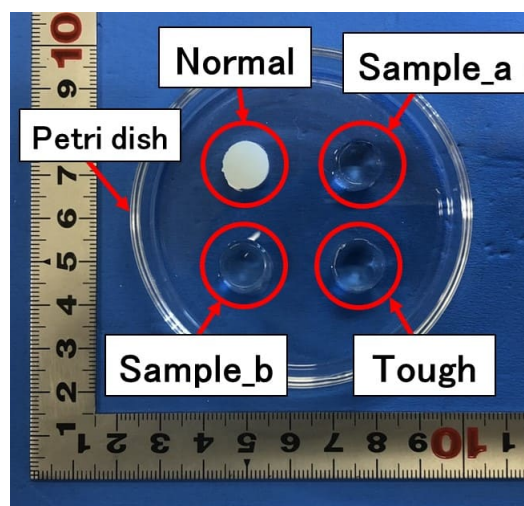


Fig. 2: 試験片. Test sample

試験を行った。以下に, 試験方法, 結果, 考察を示す。

5.1 試験方法

圧縮試験は, 卓上型引張圧縮試験機(エー・アンド・デイ, MCT-2150)を用いて行った。試験環境をFig.3に示す。圧縮試験用治具に試験片を設置する。

試験機は圧縮荷重の上限値を100 N, クロスヘッド速度を10 mm/minに設定し, ゲルが破断するまで圧縮を継続する。圧縮中の荷重を記録し, Fig.4のような点を破断点とし, その荷重を読み取る。

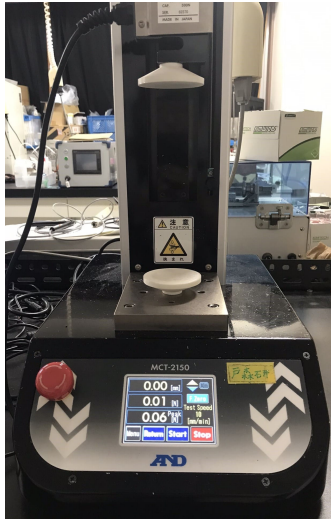


Fig. 3: 試験環境. Test environment

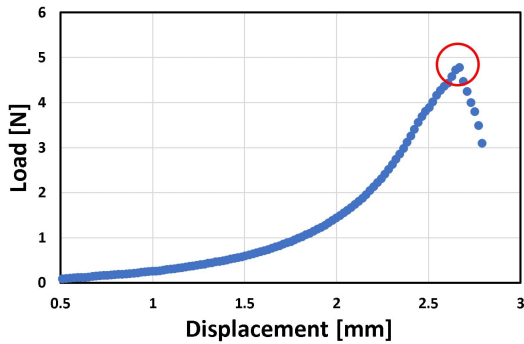


Fig. 4: 破断点. Collapsing point

5.2 結果・考察

圧縮試験より得られた破断時の荷重を箱ひげ図にまとめたものを Fig.5 に示す。グラフより、タフゲルが4種類のゲルの中で圧縮強度が最も大きいという結果となった。また、4種類のゲルを比較すると、架橋剤濃度が高い Normal と Sample.b は高い延性が見られず弾けるように破断し、架橋剤濃度が低い Sample.a と Tough は高い延性が見られ千切れるように破断するという結果になった。

以上のような結果となった理由として、架橋剤濃度が高いゲルは脆いゲルに、架橋剤濃度が低いゲルは靱性の高いゲルになったためと考えられる。

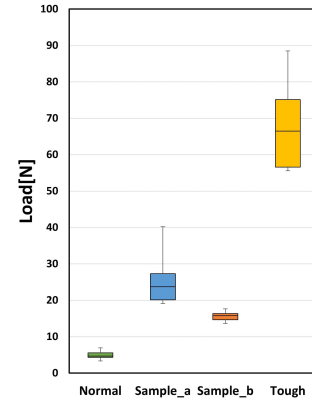


Fig. 5: 圧縮試験結果. Compression test result

6. アクチュエータ (第1案)

PNIPAM ゲルのアクチュエータの第1案としてゲルに切れ込みを入れ、フィルムヒーター (ヒートラボ製 AL-A8-10-24E, PET フィルム) の挿し込む位置により、ゲルの厚さに差を作る。そして、ゲルの厚さの違いにより、収縮量に差を作り、湾曲するアクチュエータを目指す。概観図を Fig.6 に、実際に作製したアクチュエータを Fig.7 に示す。

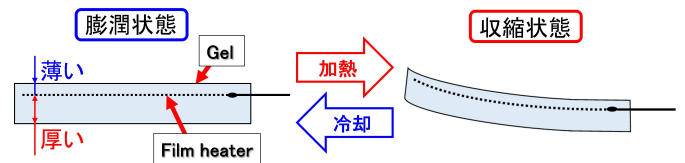


Fig. 6: アクチュエータの概観図. Schematic diagram of actuator

6.1 実験

作製したアクチュエータが想定通りに湾曲するのかを確認するために実験を行った。アクチュエータはゲルにフィルムヒーターを挿しただけのものであるため、容易にフィルムヒーターが抜けてしまう。そのため、作製したアクチュエータをフリーザーバッグに入れ、紐で吊り下げる形にし、フィルムヒーターに直流電源で12Vの電圧を掛け、湾曲するのかを確認します。概観図を Fig.8 に示す。

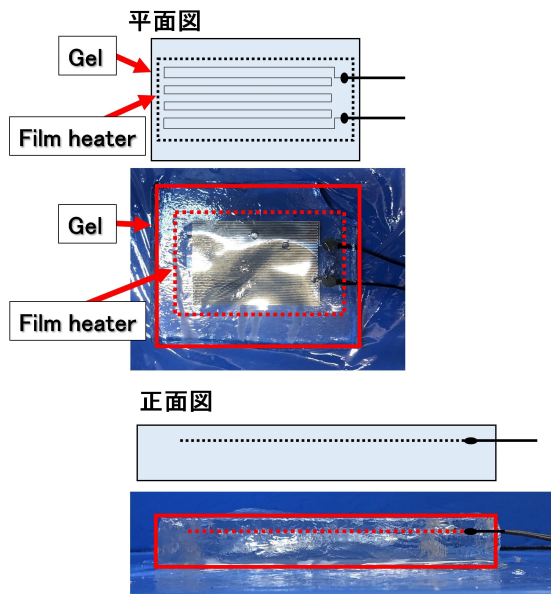


Fig. 7: アクチュエータ図. Actuator diagram

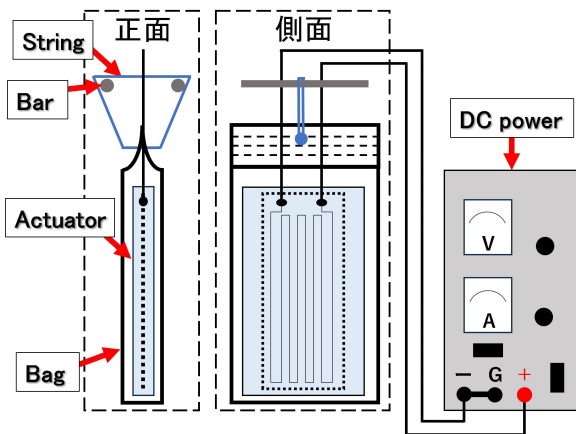


Fig. 8: 実験概略図. Schematic diagram of the experiment

6.2 結果・考察

結果として、ゲルの収縮は確認できたが、湾曲は確認できなかった。このような結果となった理由として、考えられる要因を以下に示す。

- ゲルをかなり厚く作ったためゲル自体の質量により湾曲しにくかったため
- フリーザーバッグの底からゲルへの抗力が掛かっていたため
- ゲルに切れ込みを入れるのが困難であり真っ直ぐにフィルムヒーターが入っていなかったため

今後の課題を以下に示す。

- より湾曲しやすい形状のゲルの作製
- フィルムヒーターをゲルに入れる方法の改善

7. 結言

本稿では、NIPAM モノマーを用いたタフゲルの作製方法と圧縮試験、PNIPAMゲルのアクチュエータ (第1案) について述べた。圧縮試験の結果、NIPAMモノマーを用いた場合でも、タフゲルを作製できることが確認できた。

今後は、PNIPAMゲルにおけるタフゲルの最適な組成比の調査、タフゲルを適用したPNIPAMゲルの温度応答性の調査、圧縮試験以外の強度試験の検討、アクチュエータ案の改善を行う予定である。

参考文献

- 1) 岡崎安直, 山本正樹, 小松真弓, 津坂優子, 足達勇治: 空気圧人工筋肉による人に対して安全な多自由度ロボットアーム技術の開発, 日本ロボット学会誌, 28-3, 302/310 (2010)
- 2) 佐々木大輔, 則次俊郎, 山本裕司, 高岩昌弘: 空気圧ゴム人工筋肉を用いたパワーアシストグローブの開発, 日本ロボット学会誌, 24-5, 640/646 (2006)
- 3) 山野美咲, 小川尚希, 橋本稔, 高崎緑, 平井利博: 収縮型 PVC ゲルアクチュエータの構造と駆動特性, 日本ロボット学会誌, 27-7, 718/724 (2009)
- 4) 伊田翔平, 富永佳子, 谷本智史, 廣川能嗣: 親水性架橋剤を用いて得られるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) ゲルの感温特性, 高分子論文集, 74-3, 195/198 (2017)
- 5) 中島祐, 田中良巳, 古川英光, 黒川孝幸, グン・チェンピン: 超高強度 Double Network ゲルの創製とその高強度化メカニズム, 高分子論文集, 65-12, 707/715 (2008)
- 6) 原口和敏: ナノコンポジットゲル-その本質と多様な機能-, 高分子論文集, 65-10, 619/633 (2008)
- 7) 高田剛, 日出間るり, 古川英光: 繊維強化による高強度ゲルの開発, 日本機械学会論文集, 78-791, 193/197 (2012)
- 8) C. Norioka, Y. Inamoto, C. Hajime, A. Kawamura, T. Miyata: A universal method to easily design tough and stretchable hydrogels, NPG Asia Materials, 13-34, (2021)
- 9) 中山正道: 特集 “DDS に応用される高分子化学” 温度応答性高分子材料, Drug Delivery System, 23 巻 6 号, 日本 DDS 学会 (2008)

- 10) 学校法人 関西大学 宮田隆：高強度ゲル体およびその作製方法ならびにハイドロゲルおよびその作製方法，特開 2020-180239，公開日 2020 年 11 月 5 日
- 11) 温度を認識して見た目が変わるハイドロゲル，おもしろ科学実験室（工学のふしぎな世界），「国立大学 55 工学系学部ホームページ」運営事務局，更新日 2022 年 9 月 22 日，参照日 2023 年 5 月 16 日
<https://www.mirai-kougaku.jp/laboratory/pages/220922.php>