

整理番号	2023-J-034	報告者氏名	前田 真吾
------	------------	-------	-------

研究課題名 高速応答する電気駆動型ゲルアクチュエータの創成

<代表研究者> 機関名：東京科学大学 職名：教授 氏名：前田 真吾

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

近年、ソフトロボットの研究が進んでおり、特に刺激応答性高分子ゲルを用いたゲルアクチュエータが注目されている。これらのゲルは、外部の刺激に応じて膨潤・収縮し、形状や体積が変化する特徴を有している。刺激応答性高分子ゲルの膨潤・収縮運動には溶媒分子のゲル内への拡散が関わっており、溶媒の影響を受けた高分子ゲルの網目の協動的な拡散がダイナミクスを支配すると理解されている。一般に刺激応答性ゲルの動作速度は遅く、パワーが小さいため、ソフトアクチュエータや人工筋肉への応用には課題が残っている。膨潤・収縮運動は溶媒分子の拡散によって制御され、その速度はゲルの内部構造に依存することが分かっている。研究代表者は、ナノファイバーを使った温度応答性ゲルに多孔質構造を導入することで、速い膨潤・収縮を実現した。また、マイクロ相分離構造を有する不均質な多孔質構造も速い応答を示すことを見出しており、ゲルの網構造と応答性の関係について物理モデルを構築した。ゲルの物理モデルとしてゲルを多孔質体として考え、溶媒が浸透し一様に変形する場合を考えた結果、ロジスティック方程式に帰着されることが分かった。さらにそのモデルの妥当性を評価するために、銅錯体の酸化還元によるゲルのキネティクスを評価した。結果として、マイクロ相分離構造を持つ poly (AAm-co-AAc) ゲルがマイクロ相分離構造を持たないゲルと比較して、銅錯体の形成による収縮速度が 5 倍以上速いと分かった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

査読付き論文

Yuhei Yamada, Shingo Maeda, Simple model for the kinetics of stimuli-responsive gels with porous structures, Journal of the Physical Society of Japan, 93, 8, 083801, 2024.

招待講演

前田真吾, ソフトマテリアルとやわらかいロボットの設計, 日本物理学会第 79 回年次大会, 9 月, 北海道大学, 2024.

Shingo Maeda, Keynote speaker, Active smart materials for soft robots, National conference on Mechanical and industrial Engineering SeNTI × MEET2024, Gadjah Mada University, Indonesia, 2024 年 9 月 12 日

Shingo Maeda, Invited speaker, Self-motion of soft materials, IEEE CASE Workshop, 2024 年 9 月 1 日

Shingo Maeda, Invited speaker, Active gels driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction”, MRS Fall Meeting, 2023 年 12 月 1 日

口頭発表

平澤瑞希, 山田雄平, 前田真吾, 古川英光, 阿部壮真, 坂下大輔, 櫻井佑真, ミクロ相分離構造がゲルの収縮ダイナミクスへ与える影響の評価, 日本物理学会第 79 回年次大会, 9 月, 北海道大学, 2024.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的

近年、やわらかい素材を活用したソフトロボットに関する研究が世界的に推進されている。ソフトアクチュエータの中でも機能性ソフトマテリアルの一種である刺激応答性高分子ゲルを利用したゲルアクチュエータは、外部の刺激に応じて形状や体積を変化させる材料やデバイスであり、近年、ロボティクス、医療、バイオテクノロジー、エネルギー関連など多岐にわたる分野で注目されている。刺激応答性高分子ゲルは、外部の環境変化に応じて物理的または化学的特性（例えば、体積、形状、色、硬さなど）が変化するマテリアルである。これらのゲルは、刺激に応答して、膨潤・収縮することが特徴である（図1）。したがって、ゲルアクチュエータは、従来の硬い機械的なアクチュエータとは異なる特性を発揮することができる。しかしながら、刺激応答性高分子ゲルの刺激に対する応答性は極めてゆっくりとしており、パワーが非常に小さいことが知られている。図2に示すように、刺激応答性ゲルの動的特性の膨潤・収縮速度は極めて遅い[1]。これは刺激応答性ゲルをソフトアクチュエータや人工筋肉への応用するためには致命的であり、ゲルの高速の膨潤・収縮応答の実現は未達成の課題である。刺激応答性高分子ゲルの膨潤・収縮運動には溶媒分子のゲル内への拡散が関わっており、溶媒の影響を受けた高分子ゲルの網目の協同的な拡散がダイナミクスを支配すると理解されている[1]。ゲルの特徴的なサイズを R 、緩和時間（膨潤・収縮の特性時間）を τ とすれば、次元解析から $\tau = R^2/D$ の関係がある。ここで D はゲルの協同拡散係数（典型的には $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ）であり、 D の値が大きければ膨潤・収縮が速くなる。しかしながら、現状では協同拡散係数 D を大きくするために、どのようにゲルの内部構造をデザインすれば良いか不明である。申請者これまで、ナノファイバーを集積した温度応答性高分子ゲルを合成し、その内部にマクロな多孔質構造を導入することで、速い膨潤と収縮現象を見出した[2]（図3）。これはミクロな凝集構造によるゲルの多孔質化によって、溶媒の排出経路が確保されたことに起因していると推察された。また、ミクロ相分離構造を有する不均質な多孔質構造を温度応答性高分子ゲルに導入することで、速い応答性を実現した。これらは温度応答性高分子ゲルで実現したものの一般的な刺激応答性ゲルに拡張されておらず、また電気やイオンなどの刺激に応答するゲルアクチュエータを実下できれば、応用範囲が広がることを期待される。そこで、本研究では高分子ゲルの網目構造が速い応答性を實現するデザインに関する数理モデルについて検討し、実験において実証する。このような速い応答によってハイパワーなゲルアクチュエータへの展開が可能となる。

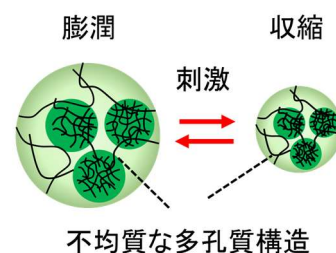


図1. ゲルの膨潤・収縮

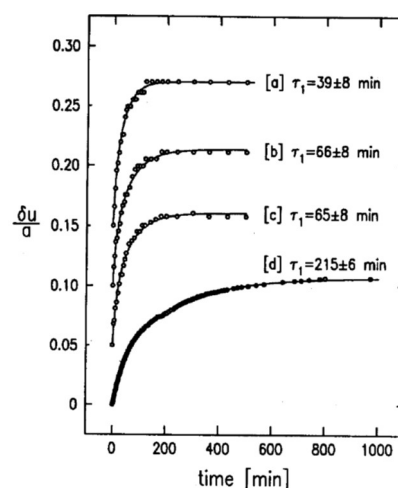


図2. ゲルの膨潤過程[1]（縦軸はゲルの相対変位）

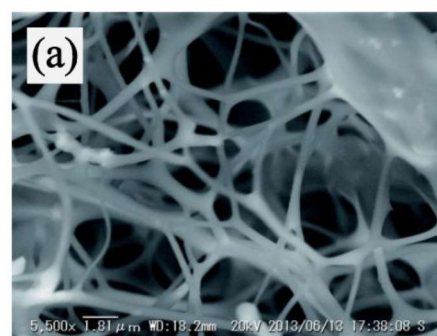


図3. 多孔質化されたゲルの内部構造

経過

ゲルの物理モデルとしてゲルを多孔質体として考え、溶媒が浸透し一様に変形する場合を考える。ゲルの表面における流量を Q 、時間を t として刺激応答性ゲルの体積 V の変化は

$$\frac{dV}{dt} = Q$$

と記述できる。多孔質媒体の浸透理論から、 Q を多数のパイプ流の流量 q_j の足し合わせとして

$$Q = \sum_j q_j$$

のように表現し、和の取り方 Σ_j として多孔質構造の効果が導入した。ここで q_j の形は、ゲルの膨潤・収縮の場合と多孔質媒体の浸透の場合とで大きく異なると考えられる。このモデルでは、ゲルを異なる径を持つ複数の管の集合として近似流体抵抗や浸透圧、ゲルの復元力をもとに流量を得て、ゲルの体積を導いている。Hagen-Poiseuille 則に従うとした管内の流速は、管の長さ、管の半径を用いて次式で表される。

$$\sim \frac{\Delta}{4}$$

圧力差 Δ は浸透圧の強さ、ゲルの復元力の強さ、自由状態でのゲルの体積 v_n を用いて濃度に比例した吸引力から体積に比例した弾性的復元力を除いた次式で導かれている。

$$\Delta = \dots \left(\frac{-}{n} \right)$$

以上から、不均一な管の合成された流体抵抗の強さ γ を使い、次式が導き出されている。

$$\frac{d}{d} = \left\{ \dots \left(\frac{-}{n} \right) \right\}$$

初期状態でのゲルの体積を v_0 とする。次式のパラメータを使い、これらの式を解くことで、ゲルの体積の時間変化は(1)式のロジスティック方程式を導いた。

$$= \sqrt{1 + \frac{4}{n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4}{n}}} = \sqrt{1 + \frac{4}{n}} \cdot \frac{e^{+} - 0 - n}{e^{-} - 0} \cdot e = \frac{n}{2} + \frac{n}{2} \sqrt{1 + \frac{4}{n}}$$

$$(t) = \frac{-}{e / + 1} + e \dots (1)$$

本研究の実験では、銅錯体の酸化還元によるゲルアクチュエータの性能を検討した。そこでマイクロ相分離構造を持つ poly (AAM-co-AAc) ゲルの利用を検討した。ゲルの銅錯体の形成による収縮について、ゲルのキネティクスを表す数理モデルを用いて評価を行い、アクチュエータとして最適となるようなゲルを探究した。ゲルの合成において、モノマーとしてアクリルアミドとアクリル酸を使用した。溶媒には、マイクロ相分離構造を持たないゲルを合成する際に水のみをマイクロ相分離構造を持つゲルを合成する際にアセトンと水を混合したものを使用した。開始剤として V-50 (1 mol%)、架橋剤として MBAA (1 mol%) を使用した。ゲルはチューブ状に合成したのち、径と高さが等しい円柱状に成形した。ゲルのサイズは複数用意し、径をそれぞれ 1, 1.2, 1.3, 1.5, 2 mm とした。銅錯体を形成させるための溶液として、硝酸銅水溶液は濃度が $10^{-8}, 10^{-7}, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} \text{ M}$ のものを用意した。ゲルを硝酸銅水溶液に浸漬し、顕微鏡を使いタイムラプス撮影を行い、面積を計測した。計測した面積から、体積を計算した。

結果と考察

マイクロ相分離が速度に影響を及ぼしているかを確認するため、径 1 mm でのマイクロ相分離構造を持つゲル、マイクロ相分離構造を持たないゲルの初期状態からの体積変化率をグラフ化し比較したものを図 4 に示した。図 4 から、マイクロ相分離構造を持つゲルがマイクロ相分離構造を持たないゲルに比べて、体積変化率の減少が速い。また、径が 1 mm でない場合でも同様な結果が得られ、マイクロ相分離構造が収縮速度を上昇させていることが示唆される。ポリアクリル酸が銅錯体を形成して収縮す

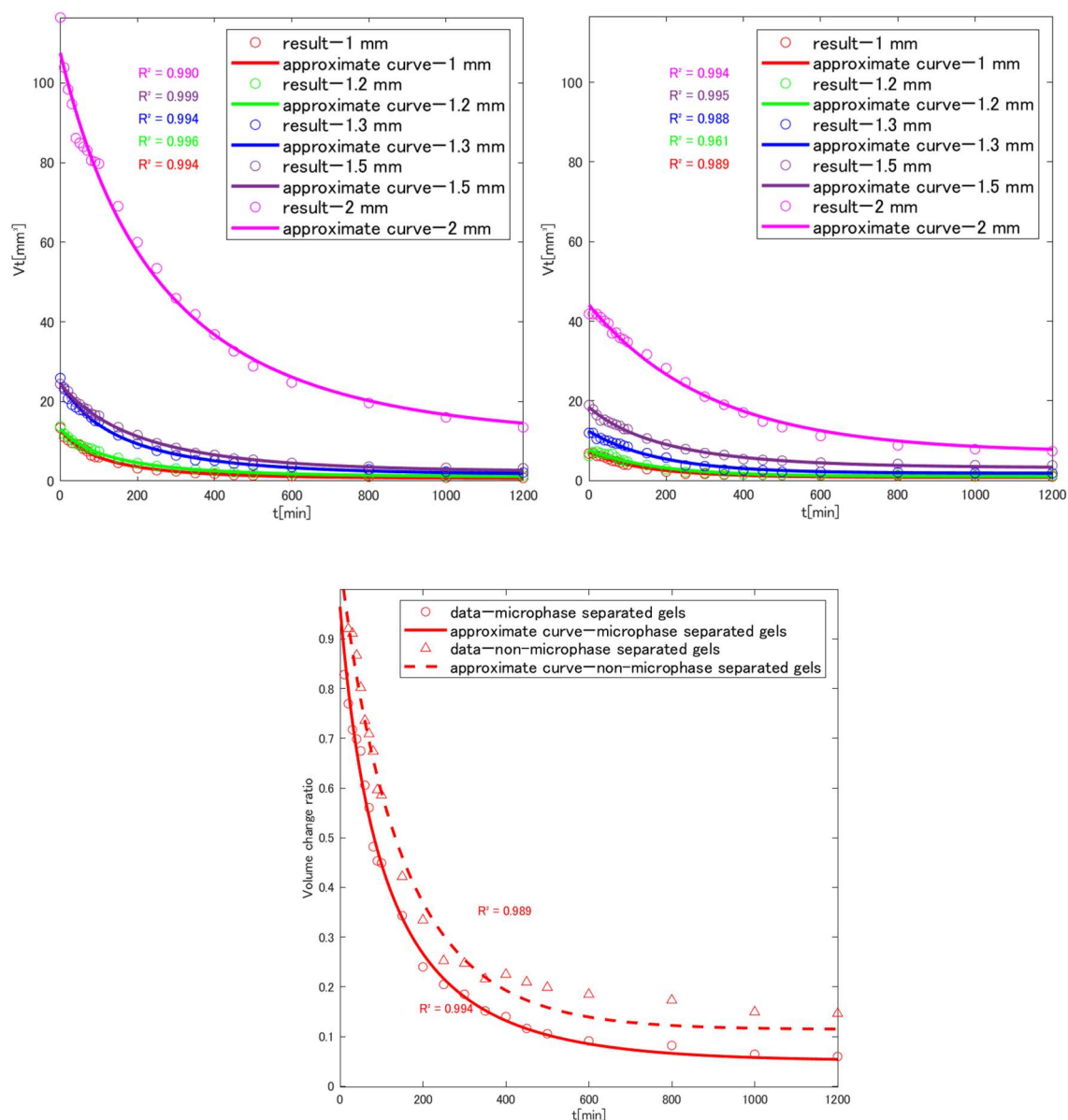


図 4. ゲルキネティクスに関する実験

る現象について、poly (AAm-co-AAc) ゲルについても同様な現象が起こる結果が得られた。ゲルのモノマーとして、アクリルアミドに対しアクリル酸の比が上がるほど体積変化率は大きくなるとわかった。マイクロ相分離構造を持つゲルはマイクロ相分離構造を持たないゲルと比較して、銅錯体の形成による収縮速度が 5 倍以上速いと分かった。

参考文献

- [1] T. Tanaka, D. J. Filmore, Kinetics of swelling of gels, *J. Chem. Phys.*, 70, 1214, 1979.
- [2] S. Maeda, T. Kato, H. Kogure, N. Hosoya, Rapid response of thermos-sensitive hydrogel with porous structure, *Appl. Phys. Lett.*, 106, 171909, 2015.
- [3] S. Maeda, Y. Hara, R. Yoshida, S. Hashimoto, Peristaltic Motion of Polymer Gels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6690, 2008.