

九州大学工学部	学生員	上原博志
九州大学工学部	正会員	楠田哲也
九州大学工学部	正会員	入江正浩

1. 目的 機能性高分子ゲルには、温度、電位差、pH等の外部刺激に対する応答性がある。機能性高分子ゲルが有するこの様な現象を利用し、ケモメカニカル材料としての各方向で活用が期待されている。高分子ゲルアクチュエーターは、未だ研究開発の途上にあり、実用化しているものはない。高分子ゲルを利用してすることで、軽量、コンパクトな、また、弾力性に富むアクチュエーターの開発を可能にしえる。現在、機能性ゲルにおける主要の課題は、応答を早くすること、出力を高めることである。本研究では水処理施設内において使用できるアクチュエーターの開発を最終的な目標とし、機能性ゲルとしてN-IPAAm-MA(N-イソプロピルアクリルアミド) (官能基としてMA(メタクリル酸)を導入したゲル) を用いて、水中の化学エネルギーの変化を機械エネルギーに変化させる際の応答速度を増加させる手法を開発することを目的とした。本論では、30%MA含有のNIPAAmによる粒子体ピストンの可能性を実験により示した。

2. 内容

2-1 ゲルの作成と特性測定 pH応答性ゲルでは、溶液のゲル内への浸透速度によってその応答速度が決まる。そこで、通液性を高めその応答速度を高めるために、ゲルをミルにより破碎し、粒子体としてシリンダー内に充填して、上面において荷重を粒膨潤により持ち上げる「粒子体ピストン」を作成し、実験を行なった。

2-1-1 微小ゲルの作成 表-1は共重合ゲルの合成に使用した試薬の組成である。MAは重合阻止剤(Hydroquinone)が混入しているため、7-8mmHg、初留40°C、二次留51°Cで減圧蒸留したものを使用した(oil bathは68°Cで一定)。まず、2枚のスライドグラスの間の両端に厚さ1.0mmのスペーサーを挟み込み、その周辺をシリコンで固定した。そして開口部から表-1の組成の混合溶液を流し込み、開口部もシリコンで塞ぎ60°Cに調節した恒温室に約1時間50分入れ重合させた。重合はラディカル反応なので、反応温度を60°Cに正確に保つ必要がある。長時間反応させると気泡が発生するので、そうならないように反応時間を適切に制御した。反応済みの共重合ゲルを取り出した後、未反応モノマーを取り除くために蒸留水に約1-2日間浸漬し、次にpH7の緩衝液に24時間以上浸し膨潤させ、ミルを用いて破碎した。その後、pH4の状態にて保存し実験に供した。

2-1-2 微小ゲル粒径の測定 微小ゲルの粒径は応答速度に大きな影響を及ぼすため、以下の手順で測定した。まず、微小ゲルの入った溶液をpH4, 5, 6, 7と順に上昇させ、それぞれの状態において顕微鏡写真をとり、粒径分布を求めた。測定結果を図1に示す。図から分かるようにpH4の状態で粒径は0.01mm~0.1mm、pH7の状態で粒径は0.03~0.25mmとなっている。この際、pH4からpH7へ膨潤する時間は最大で2分程度、また、pH7

表-1 N-IPAAm-MA 共重合試薬組成

成分	質量	質量比
N-Isopropylacrylamide (N-IPAAm) Methacrylic acid (MA)	4.2g 1.8g	30%
N,N'-Methylene-bis-acrylamide (BIS) 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN) Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	120mg 90mg 6.0mg	

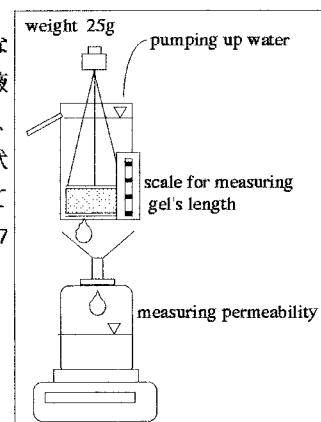


図2 測定装置図

からpH4に収縮する時間は最大で20分程度であった。

2-1-3 ゲル特性の測定 合成したN-IPAAm-MA共重合ゲルは、pHの変化に伴い膨潤、収縮する。この特性を利用して図2に示す装置を作成し、化学エネルギーを機械エネルギーに変換させる実験を行った。直径3.5cmのシリンダ内に作成した微小ゲルを詰め、25gの重りをゲルの上部に載せ、水頭差24cmにて膨潤、収縮の測定を行った。その際、ゲル層の上下端にglass microfiber filterをもうけ、恒温室内(20°C)で、pH4の緩衝液を約5時間シリンダ内を透過させて、ゲルを収縮させた後、pH7の緩衝液を用いて膨潤させ、定水位試験方式にて透水性を測定し、

収縮の際はpH4とpH7とを入れ替えて同様に測定した。今回、pH4でゲル長0.3cm及び0.7cmについて試験し、比較検討した。0.3cmにおける測定では指示液(プロムチモールブルー及びメチルレッドを用い作成したもの)を緩衝液に混ぜてシリンダ内に色を変化させあらかじめ作成しておいたpH4,5,6,7のサンプルと比較し、色によりpH変化を識別できる様にした。

2-1-4 結果及び考察 ゲル長0.7cmにおけるpH4からpH7、pH7からpH4の膨潤比L/L₀のグラフを図3に、同じく透水速度Qを図4に示す。碎いたゲルを用いたことで、厚さ0.7cmのゲル層はで、pH4-7の間で膨潤、収縮とともに約3時間で平衡状態に達した。また、厚さ0.3cmの場合では約30分で平衡状態に達した。pHの変化とゲル膨潤比の変化を比べると、膨潤時にpH5,6の状態も見られるものの、pH4の緩衝液がほぼpH7の緩衝液により押し出されるように変化していく、pH7の緩衝液が下面に達した後は、ゆっくりとpH7に近づいていく様子が見られた。ゲル長はpH7の緩衝液が下面まで浸透する間、急激に膨潤するが、下面まで浸透してしまうとその変化はほぼ終了した。収縮時においては、pHは膨潤時と同じく上面から次第に下がり、それとともにゲルは収縮するが、徐々に水みちが出来、水みちにそってpHが変化していく。全体のゲル膨潤比が短くなるとともに水道が大きくなり、pH4になっていく様子が見られた。また、pH4-7で膨潤、収縮後それぞれ厚さ0.8mm(初期0.7cm)、0.35mm(初期0.3mm)に戻り、可逆性も充分期待できた。これらのことより膨潤は装置内を流れる緩衝液の浸透、それに続く微小ゲル間隙水のpH変化による影響を受けていることが分かる。今後、pHの変化を機械エネルギーに変換してバルブの開閉操作を行うセンサー的役割等にこの装置を利用するためには、粒径、およびフィルター変えること、粒径、間隙径、透水量、透水係数、ゲル膨潤比等からこの装置における理論式を導き出すことにより、この装置での最適状態を探り出し、さらにレスポンスタイムが短く、出力の高い装置にする必要がある。また同時に水処理施設において使用可能であるか、下水中でのpH変化、特にpH5.5-6の間で実験を行い、イオン強度等の影響を考えた実用的な装置の可能性を探りたい。

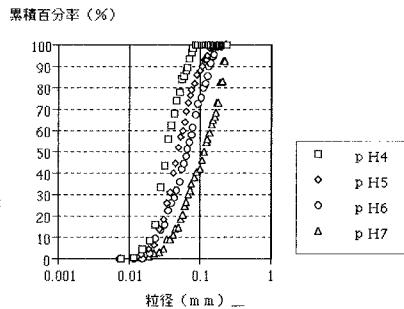


図1 粒径

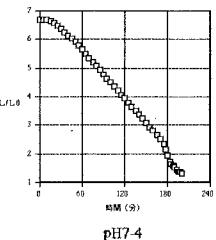
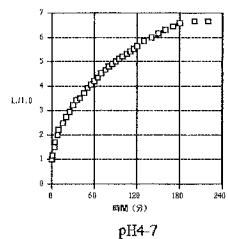


図3 ゲル膨潤長

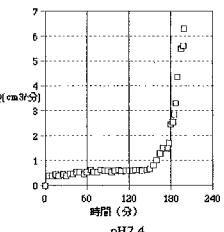
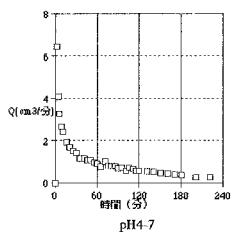


図4 透水量