

図 12 10000 step 経過後の状態. $B_x=0T$.

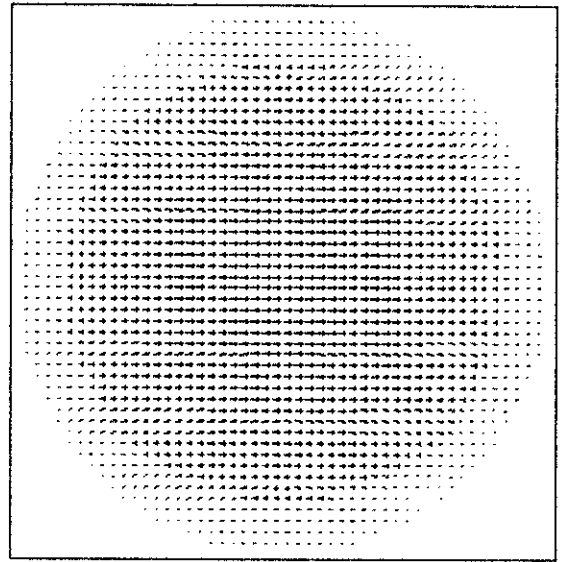


図 13 266086 step 経過後の状態. $B_x=0.75T$.

表 2 $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ 磁化特性

x	飽和磁化 [emu / g]	残留磁化 [emu / g]	保磁力 [Ow]
0.0	66.5	33.3	3580
0.1	27.7	14.9	2960
0.2	68.9	14.5	3980
0.3	71.5	35.8	4250
0.4	69.5	34.8	3880

分担研究報告書

医療用カテーテル利用を目的とした高分子ゲルの耐久性と発生力の向上

分担研究者 野方文雄 岐阜大学工学部人間情報システム工学科教授
研究協力者 玉川浩久 岐阜大学工学部人間情報システム工学科助手

研究要旨 高分子ゲルは、様々な外部刺激によって大変形を示す材料であり、更にそのしなやかな材質から生体に非常に近い材料であると考えられている。この高分子ゲルをアクチュエータ、特に医療用カテーテルとして利用するという目的でこれまで我々は特にポリアクリロニトリルゲル（通称 PAN ゲル）、Nafion の二つのゲルに注目して研究を行ってきた。PAN ゲルは塩基中で大伸張を示すが、強度の低下、分解という問題を抱え、Nafion は低電圧で大きな曲げを示すが発生力が小さいという欠点を抱えていた。我々は PAN ゲルに有効に熱処理を行う事で、そのナノレベルの構造変化を引き起こし、塩基中での強度の維持、分解の抑制に成功した。Nafion は理論的な考察から積層構造を持たせることで発生力を 3~4 倍増大させる事に成功した。

1. ポリアクリロニトリルゲル (PAN ゲル) の塩基水溶液中における強度の低下防止と分解の抑制

A. 研究目的

高分子ゲルは単なる高吸水性材料という初歩的な利用から現在では医療や、スポーツ関連などの様々な分野への応用が広がっている。高分子ゲルは外部溶液の交換や電気刺激など様々な外部からの刺激に対して大変形を示すことで知られている。この大変形を利用してアクチュエータを作ろうという試みが数十年前からある。医療分野に於けるゲルアクチュエータ利用として特に魅力的なものが医療用高分子ゲルカテーテルである。高分子ゲルは生体組織同様、主に液体から構成され弾性率の面でもその性質は生体組織とよく似ている。しかも、多くの高分子ゲルはその変形が自由自在であるという性質を持っている。従って、

ゲルカテーテルは、極めてしなやかな動きを持ち、生体内を全く傷つける事無く利用できる生体に負担の少ない全く新しいカテーテルとなる可能性を秘めている。しかし高分子ゲルは機械的性質に劣るといった欠点があり、実用的なゲルカテーテルを実現する事は容易ではない。ポリアクリロニトリルゲル (PAN ゲル) は酸/塩基中で大伸縮を示し、更にゲルとしては例外的に強度が高い事で知られている。図 1 にその伸縮の様子を示す。酸の中で収縮し、塩基の中で伸張している。図 1 に示した PAN ゲルの伸縮率は 12%であるが、これはピエゾなどの変形を示す従来の材料と比べて非常に大きく、しかもこの伸縮率は容易に 50%以上にまで上昇させる事も可能である。しかし、この PAN ゲルにも塩基性水溶液中で強度が著しく低下し、次第に分解していくという欠点がある。本研究では、従来我々が用いていた PAN ゲルの作製条件を修正す

る事で塩基性水溶液中における PAN ゲルの強度の向上、分解の抑制を試みた。

B. 研究方法

まず最初に、これまで広く用いられてきた PAN ゲルの作製法に付いて図 2 を参照しながら説明する。PAN 繊維 (Silpalon: 三菱レイヨン) 10 本を一つに束ねる (図 2 (a) → (b))。これをホットプレートの上で 220 度 C 下で 5 時間焼成する (図 2 (c) → (d))。そして 80 度 C に加熱した 1M 濃度の NaOH 中で 1 時間加水分解し、HCl 中に保存する (図 2 (e) → (f)) 本研究遂行に当たり、今述べた手順で PAN ゲル試料を一つ作製する。今後これを Pref と呼ぶ。Pref を作製する際、図 2 中のステップ (c) では図 3 (a) に示す様に 2 枚のテフロンシートに挟んだ PAN 繊維をホットプレート上に、ただ単純に置くだけである。この方法では PAN 繊維に有効に熱が伝わらず、有効な焼成は出来ない。我々は以下に述べる推論から有効な焼成が PAN ゲルの強度や耐久性を高めると考え、新たに 6 種類の PAN ゲルの作製を行った。

PAN ゲルの原料となる PAN 繊維は高強度繊維として知られるカーボンファイバーの原料でもある。PAN 繊維を超高温下で熱処理する事により、図 4 に示すようなナノレベルの構造変化を引き起こされ、高強度繊維であるカーボンファイバーになる。同様に、もし PAN ゲル作製の際、図 2 に示すステップ (c) で焼成が有効に行われれば PAN ゲルの強化、耐久性の向上がもたらされる可能性がある。従って図 3 (b) に示す様に PAN 繊維焼成の際に、ホットプレートの上の PAN 繊維に熱伝導が有効に引き起こされるように、あらかじめ 220 度 C に加熱しておいたレンガを置いた。この作製条件で 6 種類の PAN ゲル、P1~P6 を作製した。表にある通り、P1~P6 の違いはその焼成時間にある。Pref、P1~P6 の PAN ゲルに対し以下の測定を行った。

伸縮率測定：PAN ゲルを 1M HCl と 1M NaOH 中で伸縮させ、その最大伸縮比 R を得る。なお R は (PAN ゲルの長さ) ÷ (1M HCl 中で収縮状態の PAN ゲルの長さ) で定義した。耐久性測定：1M NaOH 中で PAN ゲルを十分伸長させ、強度も低下させた状況下で引っ張り試験を行った。発生子測定：1M NaOH 中で十分伸長させた PAN ゲルを 1M HCl 中で収縮させて発生子を測定した。

C. 研究結果

図 5 に示した装置を用いて PAN ゲルの酸、塩基中での伸縮率の時間依存性を測定した。シリンダーの底に PAN ゲルの一端を結び付け、PAN ゲルの他端を糸に結ぶ。この糸の他端をプーリーを経て錘につなげる。錘は PAN ゲルを真っ直ぐ伸ばすために取り付けた。漏斗から 1M HCl をシリンダーに流し込み十分収縮させる。次にこの HCl を排出して 1M NaOH をシリンダーに流し込む。この時の時刻を 0s として 120 秒間 PAN ゲルの長さ比 R を測定する。なお R の定義より時刻 0s の時の長さを 1 とおいた。時刻 120s においてシリンダー中の NaOH を排出し、1M HCl を流し込む。この時から 120 秒間 R の時間依存性を測定した。Pref の R の測定結果を図 6 に示す。Pref は 50% 近い伸縮比を持ち、このような大きな伸縮比変化が比較的短時間で達成されている事がわかる。P1~P6 もその R を Pref の様に変化させた。ただし Pref と異なり P1~P6 の R は P2 以外は最大でも Pref の R の最大値の半分以下であった。表 2 に PAN ゲルの最大伸縮比 R_{max} をまとめておく。Pref に比べ、P2 以外は R_{max} 値がかなり低下している。P1 の R_{max} はかなり低い。これは 220 度 C 下での焼成がわずか 1 時間の短時間であったため、PAN 繊維 (あるいは Silpalon) のゲル化が不十分であった事に起因すると考えられる。P2 の R_{max} 値は他のものに比べて大きく、Pref の R_{max} をも大きく超えている。これは煉瓦を用いた

有効な加熱焼成により、僅か 2 時間で Pref 以上の効果的な PAN 繊維のゲル化が達成されたと考えられる。P3~P6 の R_{max} 値の低さは更に加熱を継続した事による PAN ゲルのナノレベルの構造変化による硬化に起因すると考えられる。P3~P6 の PAN ゲルに図 4 に示したような構造変化が起きたかどうかは定かではないが、構造の強化は達成されたようであった。以下の結果から更にその点を検証してみる。

耐久性測定の結果について述べる。1M NaOH 水溶液中で十分伸長し、強度低下を引き起こした Pref、P1~P6 に荷重を与え、その歪を破断時まで測定した。図 7 に結果を示す。P2 は大きな歪を持ち、低い荷重で破断する。つまり強度が低い。結果は示さないが Pref も P2 と同様に大きな歪を持ち、P2 と同程度の低い荷重で破断する。P3~P6 の歪は小さく、NaOH 中の伸長時、つまり強度が低下している状況にあっても大きな荷重に耐える。この点を明確にする為 Pref、P3~P6 を更に 4 時間の 80 度 C の 1M NaOH 中で加熱した後、引っ張り試験を行った。なお P1 は短時間の加熱処理のために焼きむらがあり、P2 は強度の低下が著しいのでこれら二つの試料に関してはこの実験を行わなかった。P5 の結果を実験結果の一例として図 8 に示す。P5 の破断荷重は低下し、歪が大きくなる故、強度低下があることがわかる。結果は示していないが、P3、P4、P6 も同様であった。しかし、Pref がこの加熱処理後、僅かな応力で破断するのに対し、P3~P6 は強度低下後もまだかなりの強度を保持することが明らかとなった。つまり有効な加熱が PAN ゲルの強度を上げていると結論できる。

最後に発生力の測定を行った。図 9 に発生力測定装置を示す。シリンダー中に PAN ゲルを伸縮率測定の場合と同様にセットする。PAN ゲルに結び付けられた糸の他端を電子天秤の台座に結ぶ。漏斗を通じて 1M NaOH をシリンダー中に注ぎ込み、PAN ゲルを十分伸

張させる。その後 NaOH を排出して、ジャッキでシリンダーの高さを調節して、糸が真っ直ぐ張るようにする。漏斗を通じて 1M HCl をシリンダーに注ぐと PAN ゲルは収縮し、この時発生する収縮力が電子天秤により検出される。HCl を注いだ時刻を 0s として発生力の時間依存性を測定した。Pref の発生力の時間依存性を図 10 に示す。急激に力が上昇している事がわかる。P3~P6 も Pref 同様、時刻 0s から力が発生、急上昇するが、発生力の最大値は Pref の 30~50% 程度にとどまった。一見 P3~P6 の発生力は Pref に比べ劣っているようであるが、正確な比較の為には単位断面積当たりの発生力を比較する必要がある。Pref および P3~P6 の収縮過程における断面積の測定は技術的に困難であり、収縮過程での単位断面積当たりの発生力は得られない。しかし、1M HCl 中で十分収縮し、尚且つ stress-free の状態の Pref、および P3~P6 の直径を顕微鏡下で測定する事でその断面積を求め、この値をもとに単位断面積当たりの発生力がある程度の精度で計算できる。このようにして得られた値から、P3~P6 は Pref と同程度あるいはそれ以上の力を発生しているであろう事が推測された。なお単位断面積当たりの発生力は人間の筋肉の発生力とほぼ同程度 (~0.6MPa) の値であった。

D. 考察

PAN ゲルをカテーテル材料として利用するには Pref の様な伸縮比及び発生力が大きい物が好ましいと思いがちだが、強度や耐久性も重要である。P3 や P4 などは伸縮比は Pref より低いものの、カテーテルとしては十分な伸縮比を示し、更に発生力も人間の筋肉の発生力と何ら遜色無い。そして、高温の塩基性水溶液中に数時間あっても容易に分解せず、かなりの強度も維持されるなどカテーテル利用にとって優れた面を持つ物であった。これらは作製時に有効な加熱焼成を経た為、ナノレ

ベルの構造変化が PAN ゲル内に引き起こされ強化されたと考えられる。

E. 結論

PAN 繊維を焼成する際に有効な加熱処理を施す事で、伸縮性、発生力、強度、耐久性に優れた PAN ゲルが作製出来、PAN ゲルのカテーテル利用に向けて重要な手がかりを得ることができた。

2. Nafion の発生力の向上

A. 研究目的

Nafion は電解質水溶液を含むことで僅か 1V の電圧下において大きな曲げを示すシート状の高分子ゲルである。図 11 には梁状の Nafion が 1V 下で大きな曲げを示すところを示してある。この大きな曲げは電圧をかけてから数秒で引き起こされ、多量の電解質を Nafion 内に強制的に導入する事でさらに曲げの速度を向上させる事も可能である。なお Nafion の上下表面は銀メッキを施してあり、これらは電極としての役割を果たす。このように低電圧で大きな曲げを瞬時に示す Nafion はその材質のしなやかさ等の利点を考え、前出の PAN ゲル同様、生体に負担の少ない医療用カテーテル先端部への利用や、その他様々な物に応用可能と考えられる。しかし、Nafion の発生力は決して大きくはないという問題点があり、カテーテル等への利用の大きな障害となっている。本研究ではこの Nafion の発生力の向上を試みた。

B. 研究方法

我々は理論的な考察より、梁状の Nafion の曲げによる発生力は以下の式 (1) で表され、Nafion の断面二次モーメントを大きくする事で発生力の増大が可能になると考えた。

$$f = 6EI\alpha/l^2 + \rho g l/2 \quad (1)$$

(f , E , I , α , l , ρ , g は、それぞれ、Nafion による発生力、Nafion の弾性率、Nafion の断面二次モーメント、Nafion 先端部のたわみ角、Nafion 試料の長さ、Nafion 試料の単位長さ当たりの密度、重力加速度、である。)

以下に述べる手順により 2 種の断面二次モーメントの異なる Nafion 試料を作製し、その物性の比較を行った。

(i)一枚の Nafion 表面に銀メッキを施した後 CuSO_4 水溶液に浸漬した。以後この Nafion を N-S (Nafion Single layer) とよぶ。(ii)Nafion を二枚重ね、加熱圧着する。表面に銀メッキを施した後 CuSO_4 水溶液に浸漬する。以後この Nafion を N-D (Nafion Double layer) とよぶ。

N-S、N-D に対し 1V 電圧を与えて曲率及び、発生力の時間依存性を測定した。なお曲率及び発生力測定直前に N-S、N-D 共に銅メッキを施す。この操作で N-S、N-D の表面が銅メッキされるが、本来の目的はメッキではなく、可動イオン(銅メッキ液を構成する Cu^{2+} と SO_4^{2-}) を N-S、N-D 内に強制的に導入する事にある。可動イオンは Nafion の曲げを大きく向上させるのでこの操作を行った。

C. 研究結果

N-S、N-D の曲率の時間依存性を図 12 の装置を用いて測定した。ジャッキに固定した梁状の Nafion (15mm×1mm×0.2mm) に 1V の電圧を与え、レーザー変位計でその曲率を測定した。結果を図 13 に示す。N-S に比べ N-D は厚みが増して剛性が上がったことと、二枚の Nafion の界面に存在する不整合性によって曲がりにくくなっている。それでも目に見える程度の曲げが確認する事ができた。

N-S、N-D の発生力の時間依存性を図 14 の装置を用いて測定した。ジャッキに固定した梁状の Nafion (15mm×1mm×0.2mm) の先端を電子天秤の台座の上に乗せ、1V の電圧を与える事で曲げを引き起こし、この曲げによる

発生力の時間依存性を電子天秤によって測定した。結果を図 15 に示す。N-D の発生力は N-S の 3~4 倍程度上昇した。この現象の最も大きな要因は、前述した通り、Nafion を 2 枚重ねた事によって N-D の断面二次モーメントが N-S より大きくなった事にあると考えられる。しかし、N-D は力が発生するまでに電圧を与えてから 20 秒ほどを要している。これは図 13 より明らかな通り、最初の 20 秒ほどの間 N-D は負の曲率を示している事による。つまり、最初の 20 秒間 N-D は、電子天秤を押し戻す方向とは逆方向に動いている為にこのようなことが起こったと考えられる。理由についてはまだはっきりせず、この問題の解決は今後の課題である。

D. 考察

ただ単純に Nafion を 2 枚熱圧着させることで Nafion の発生力を飛躍的に向上させることができた。しかしながら曲げ（曲率）が著しく低下するという問題が生じた。この問題は以下の方法で解決できると考えられる。図 16 に示す様に 2 枚の Nafion の間に柔軟な絶縁膜を挿入すれば界面での不整合性も無く、剛性の上昇も緩和出来、発生力が大きく、大きく曲がる Nafion が得られると考えられる。

E. 結論

Nafion を単純に熱圧着し、積層構造を持たせることでその発生力を飛躍的に増大させる事に成功した。積層構造により Nafion の曲げの低下が引き起こされたが、それを解決するデザインを提案した。そして、このデザインに基づいた Nafion カテーテルの作製を次の研究目標として今後研究を行う。なお Nafion は本報告で示したような梁形状の物が広く研究されているが、様々な形状の Nafion が様々な場で応用可能であると考えられ、その例としてマイクロポンプや弁などが考えられる。我々はその一例として、僅か 1V で稼動する

Nafion 弁をここに提示する（図 17）。

F. 研究発表

1. 論文発表

1. Tamagawa H, Noagata F, Watanabe T, Abe A, Yagasaki K, Jin J.-Y: Influence of metal plating treatment on the electric response of Nafion. *J. Mater. Sci.* 2003, in press

2. 学会発表

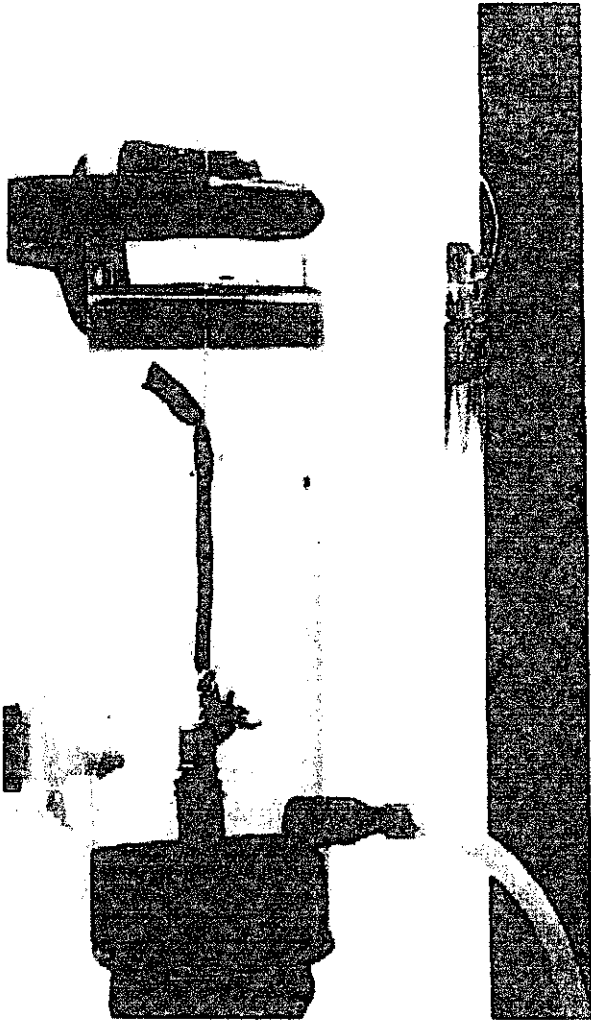
1. Tamagawa H, Noagata F, Watanabe T, Abe A, Popovic S: Influence of the thermal treatment applied to PAN gel on its length change and generated force. accepted in IEEE BIBE 2003, March 2003. Maryland, U.S.A.

2. Tamagawa H, Noagata F: Durable PAN gels prepared by the thermal treatment to PAN fibers. submitted in ATEM'03, September. 2003. Nagoya.

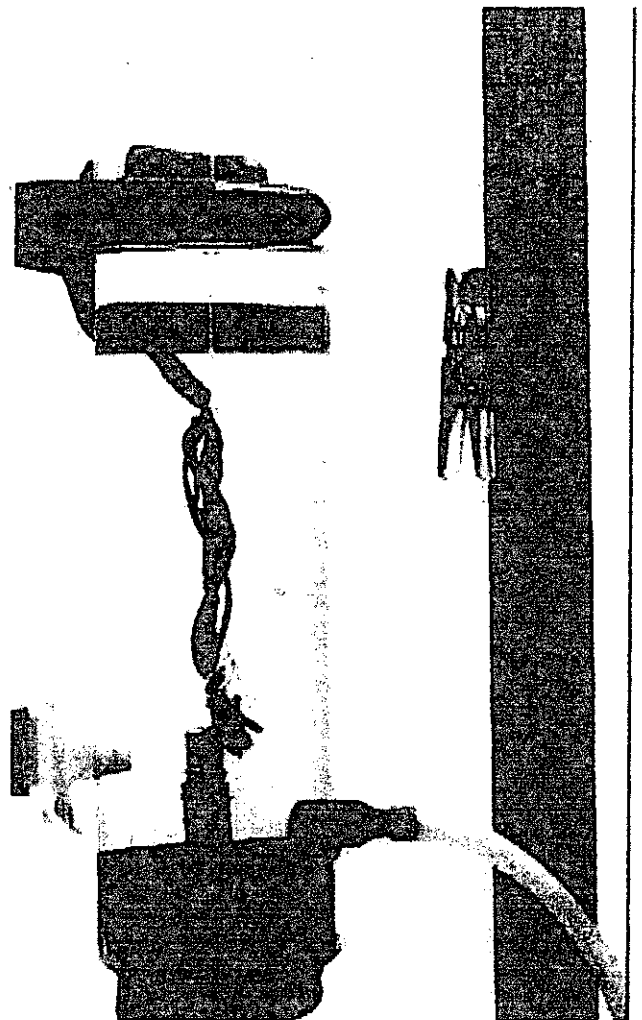
3. 渡邊豊隆、阿部明紀、中川崇晃、高瀬裕樹、玉川浩久、野方文雄：固定解離基を含む高分子膜の外部刺激応答に関する研究。日本機械学会東海支部 第 52 期総会・講演会。2003.3.15. 名古屋

4. 中川崇晃、高瀬裕樹、渡邊豊隆、阿部明紀、玉川浩久、野方文雄：固定負電荷あるいは正電荷を持つ IPMC アクチュエータ 日本機械学会東海学生会 第 34 回学生員卒業研究発表講演会。2003.3.13. 名古屋

☒

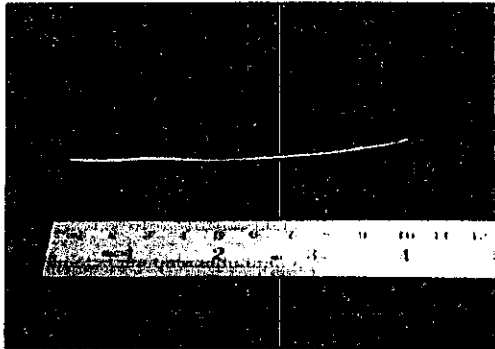


in 1M HCl

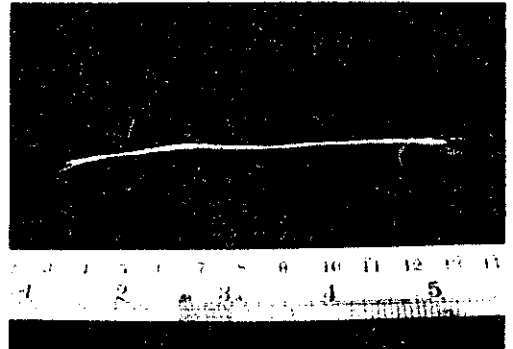


in 1M NaOH

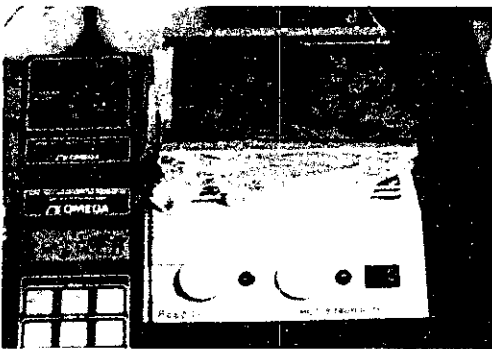
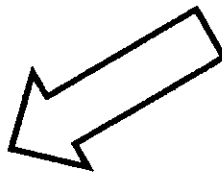
Elongation and contraction of PAN gel
Length change ratio = 12%



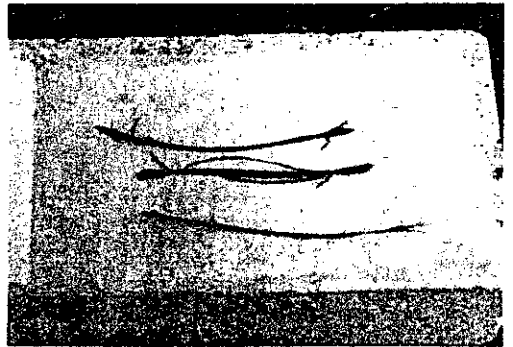
(a) 1 fiber of Silpalon consisting of 30 fiber filaments



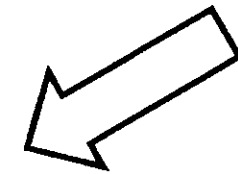
(b) 10 fibers bundled into 1



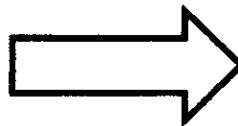
(c) Heating up the bundle of Silpalon fibers at 220°C



(d) Heat treated Silpalon



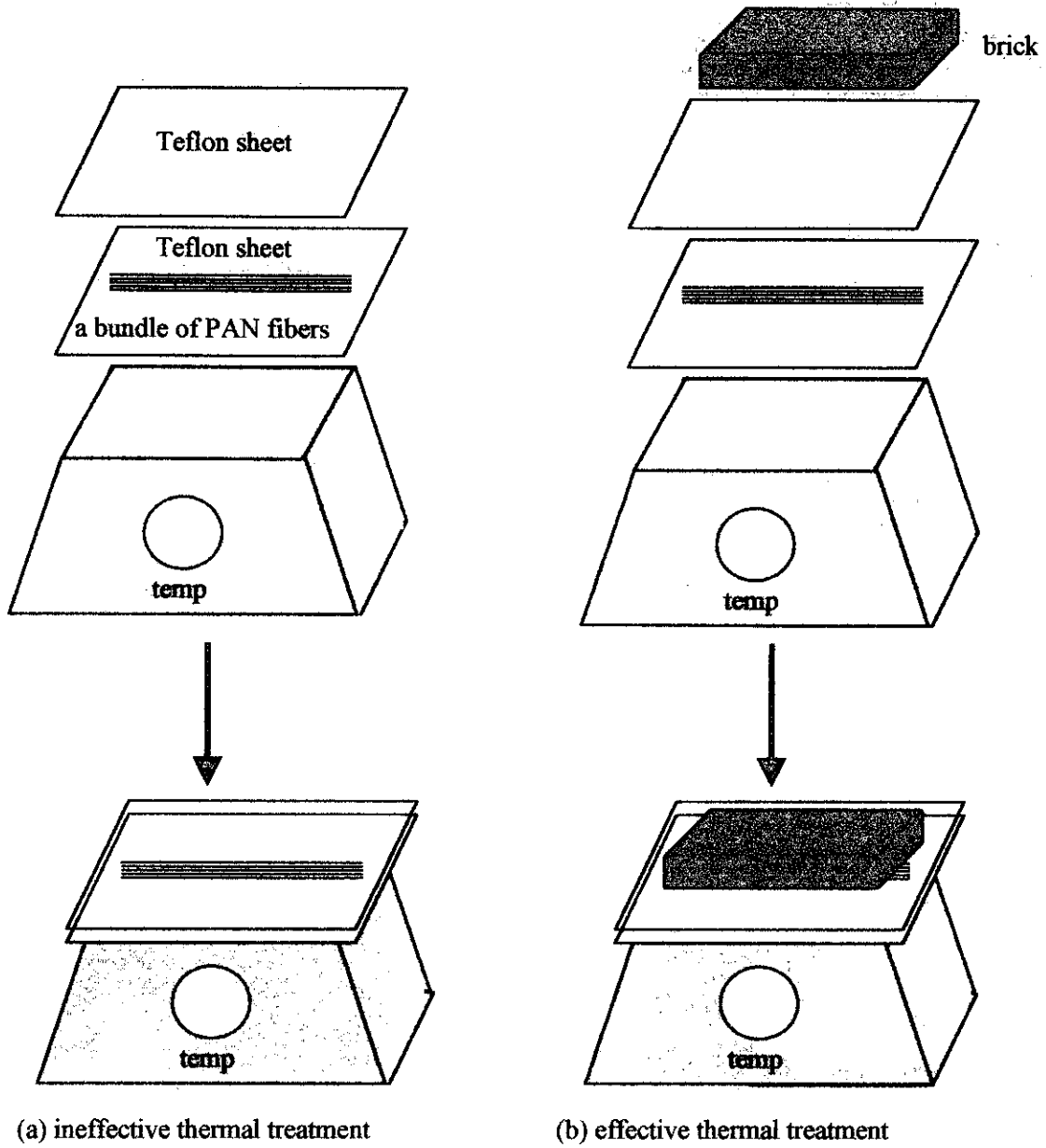
(e) Hydrolyzing the heat treated Silpalon in 1M NaOH at 80°C



(f) Stored in 1M HCl

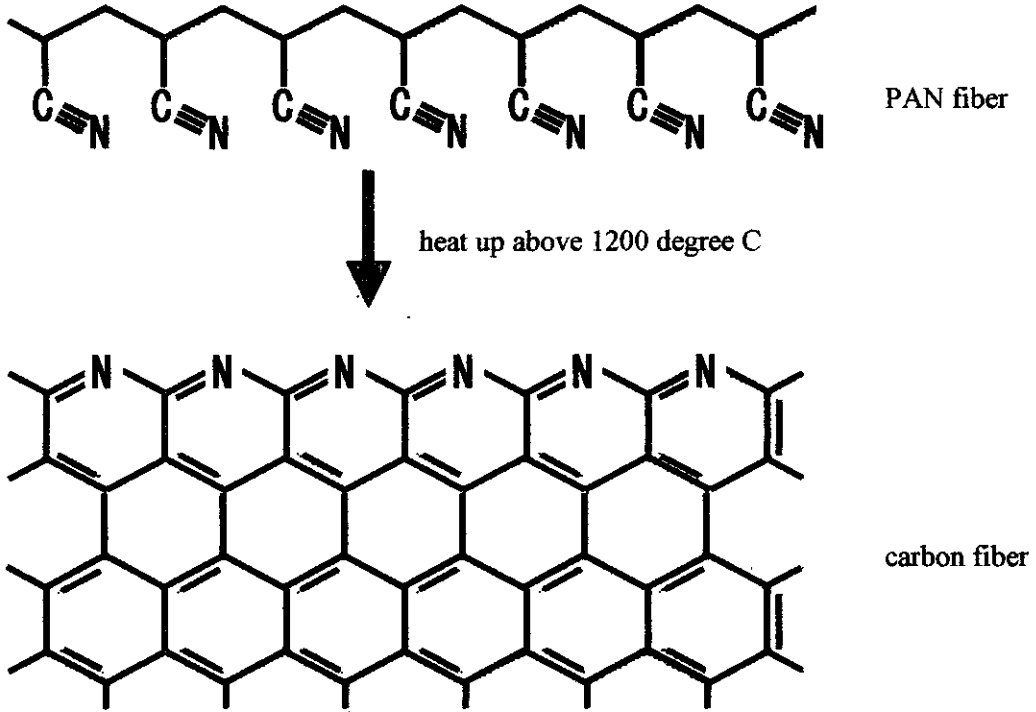
Processing procedure of PAN gel

图3

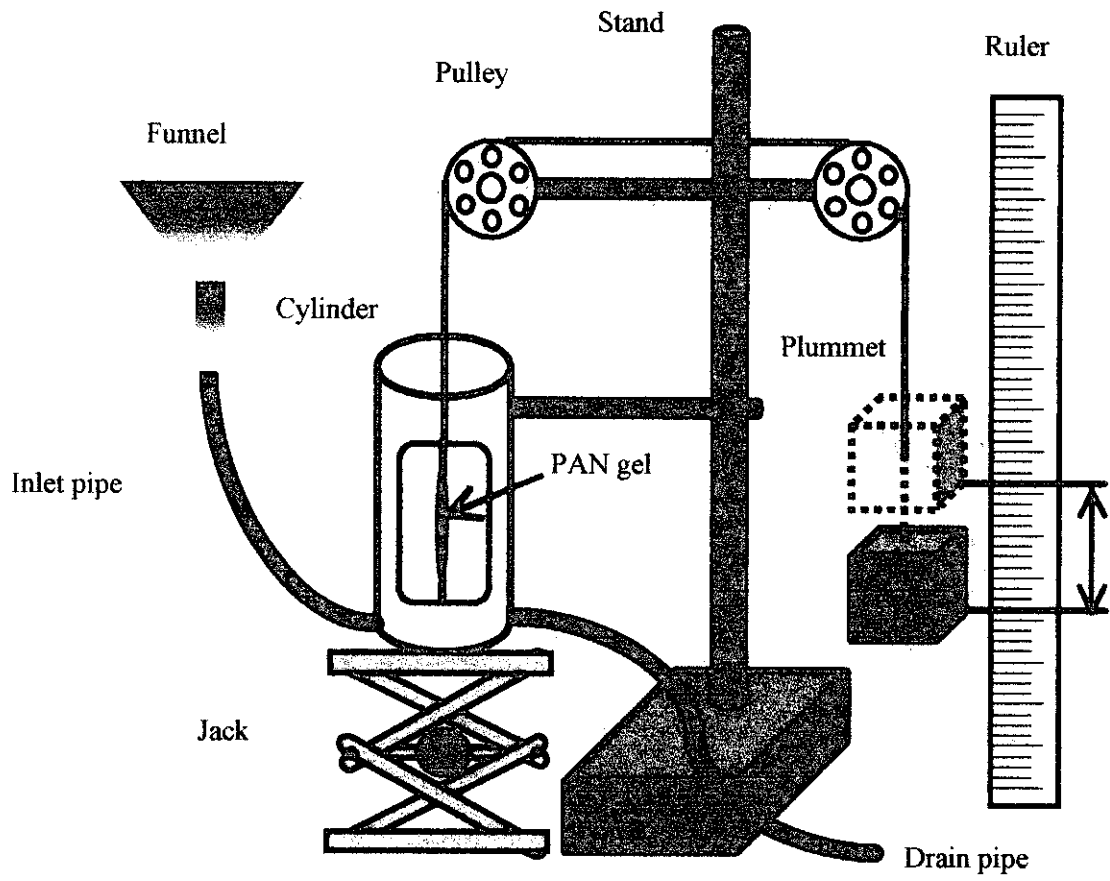


Setups for the thermal treatment on PAN gels
(a) ineffective thermal treatment (b) effective thermal treatment

☒4

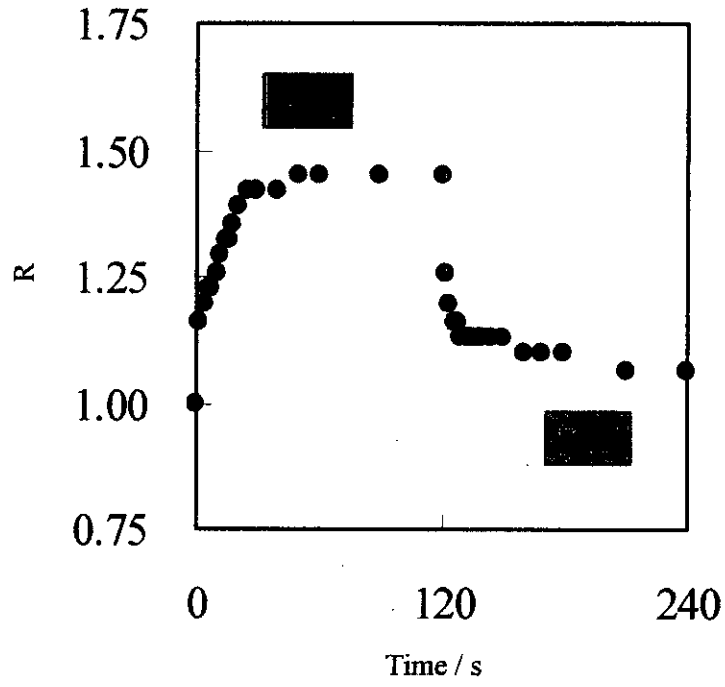


Structural change of PAN fiber into carbon fiber



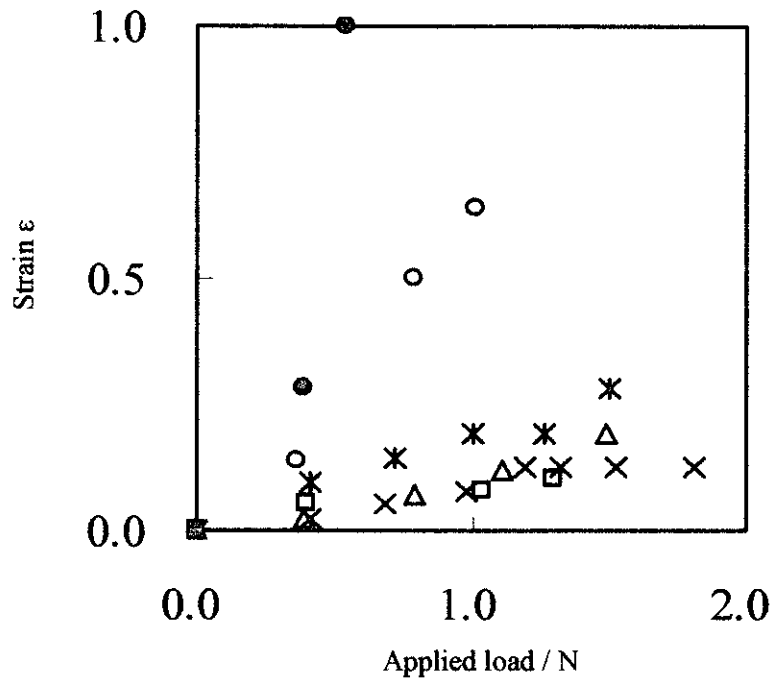
Experimental setup for the measurement of PAN gel length ratio

图6



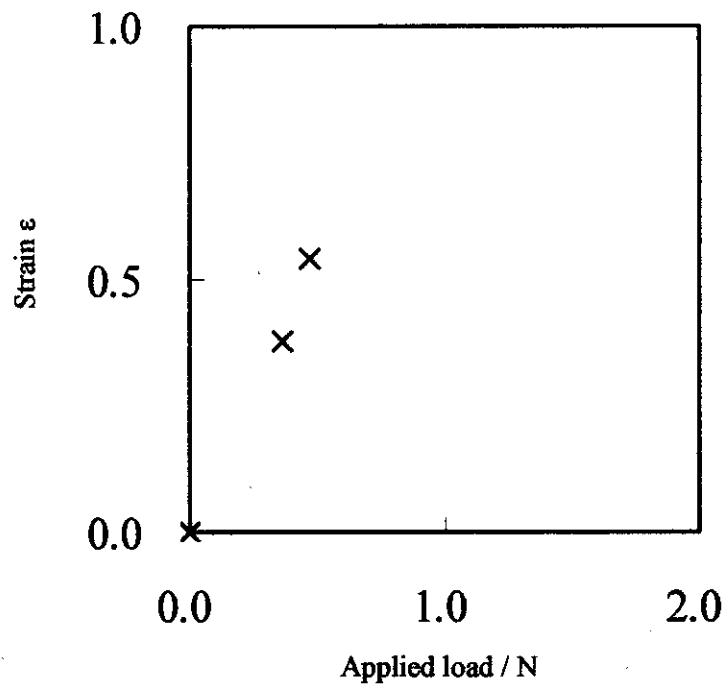
Time dependence of length ratio of Pref

图7

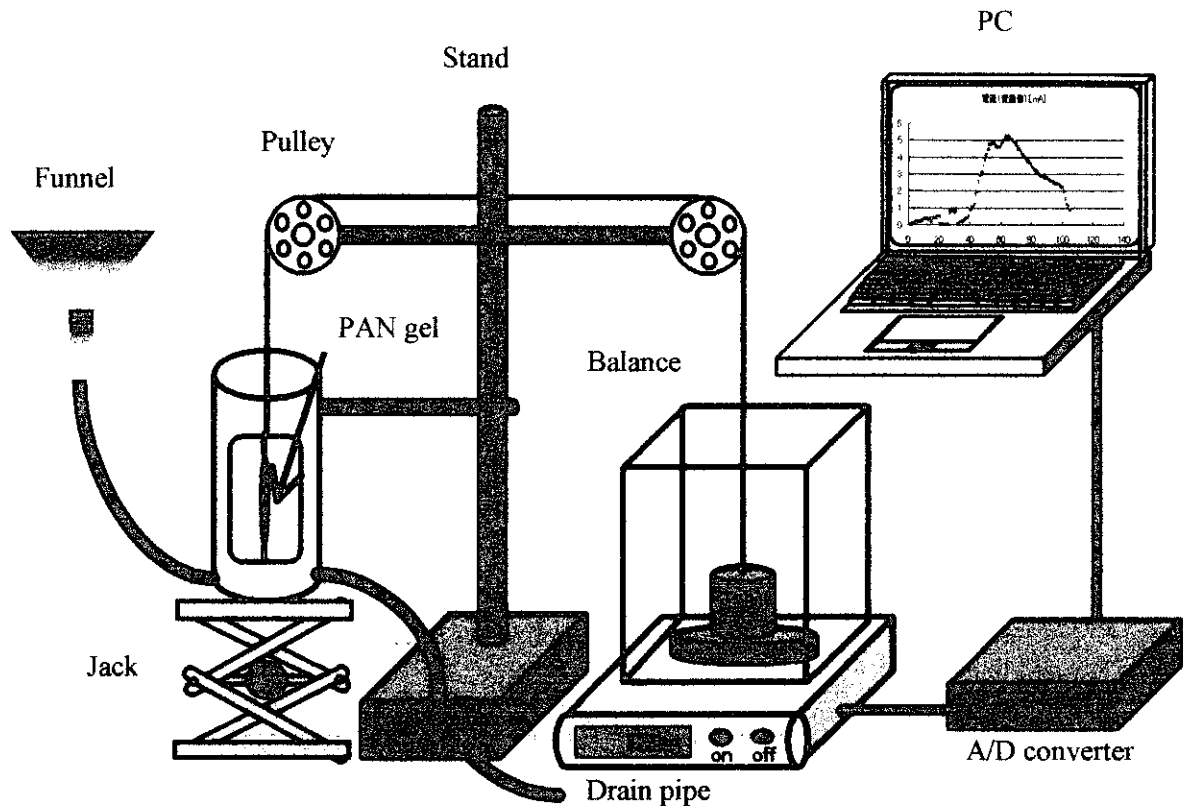


Strains of P1 - P6 against the applied load to them
Load was increased till P1-P6 were torn apart
P1(○), P2(●), P3(△), P4(□), P5(×), P6(*)

8

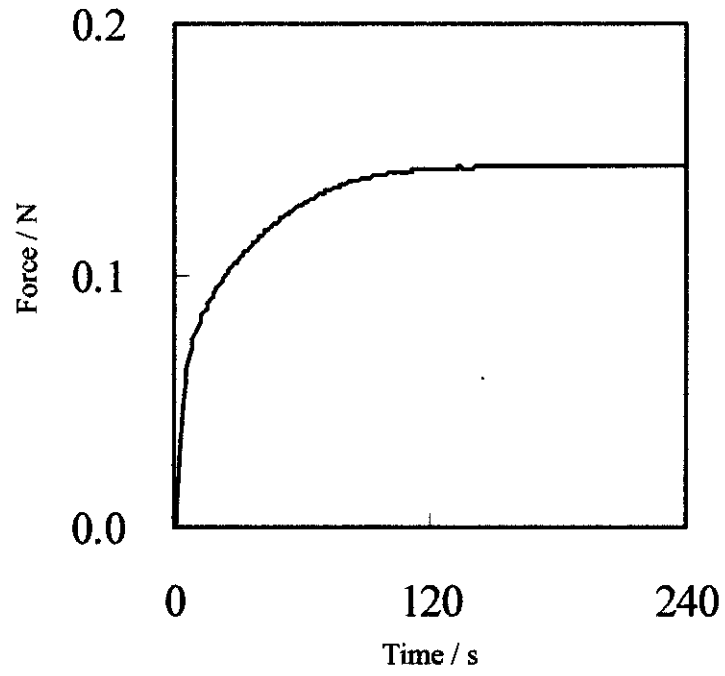


Strain of P5, which underwent an additional treatment in 1M NaOH for 4 hours at 80°C, against applied load. The applied load was increased till P5 was torn apart.

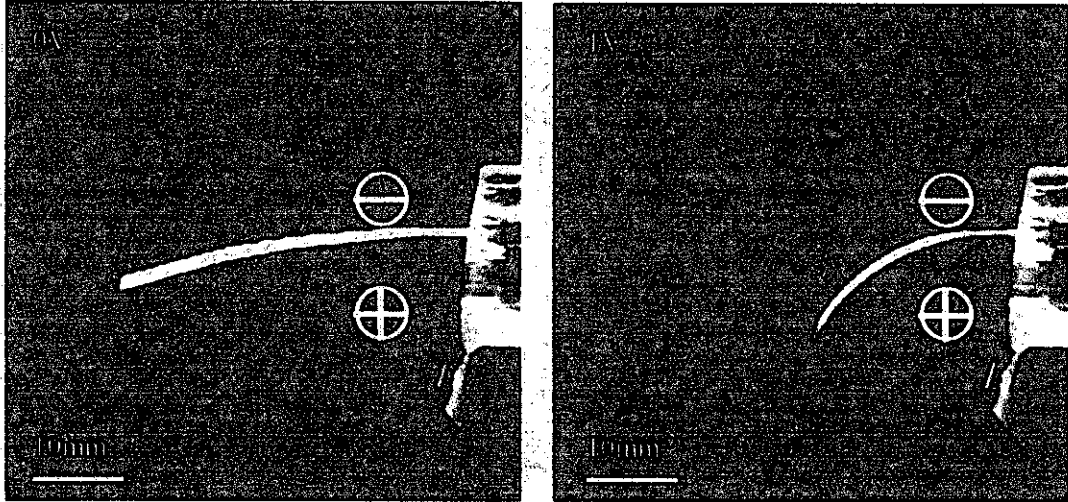


Experimental setup for the measurement of generated force by PAN gel

图10

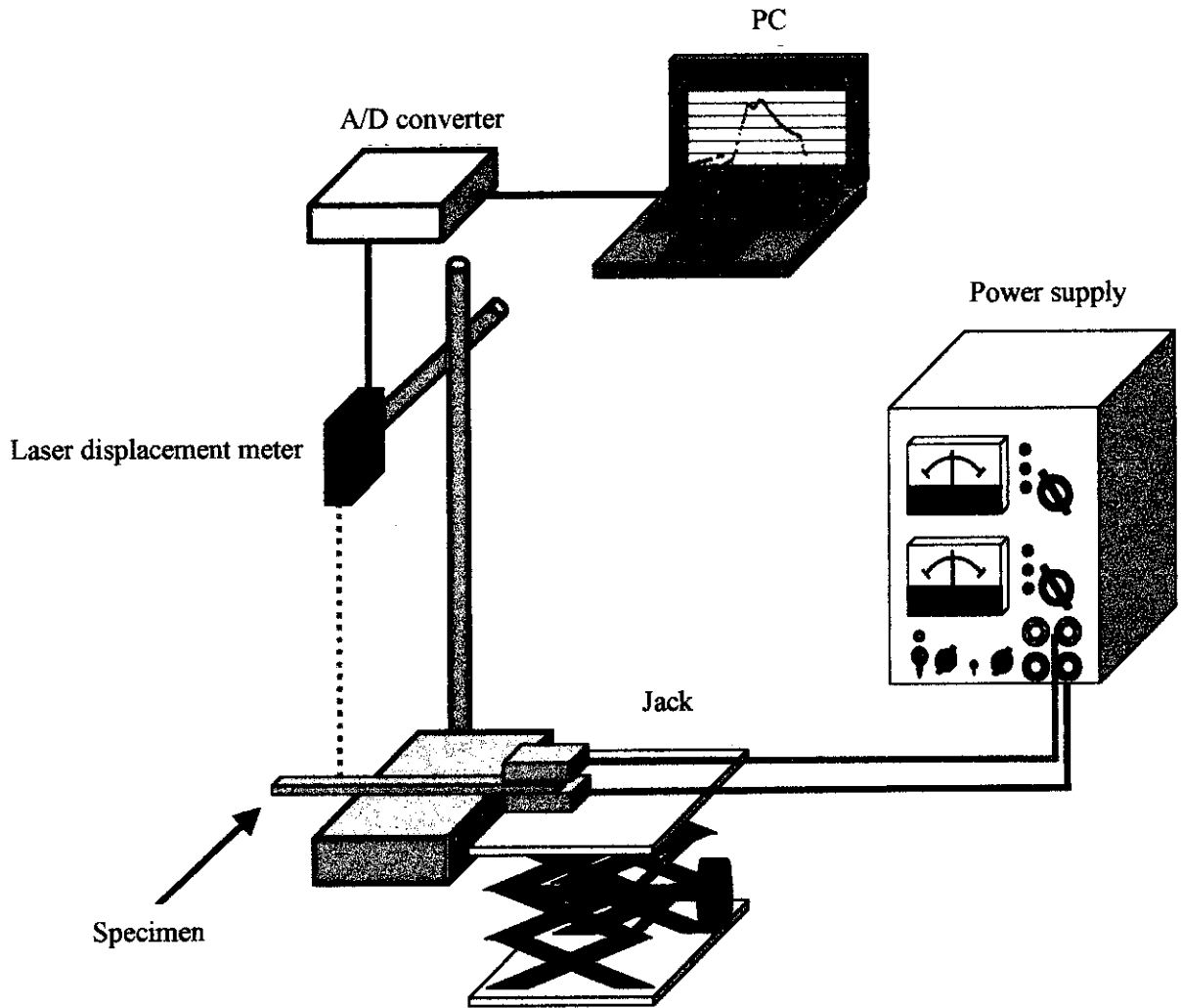


Time dependence of the generated force of Pref



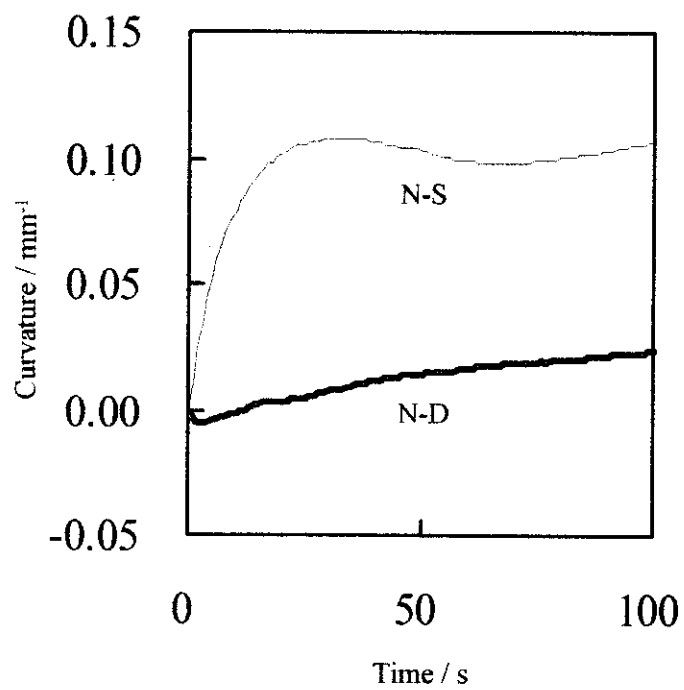
The photos of Nafion beam upon 0V and 1V
 Top and bottom surfaces of Nafion were plated
 with silver, where these silver layers served as
 flexible electrodes.

图12

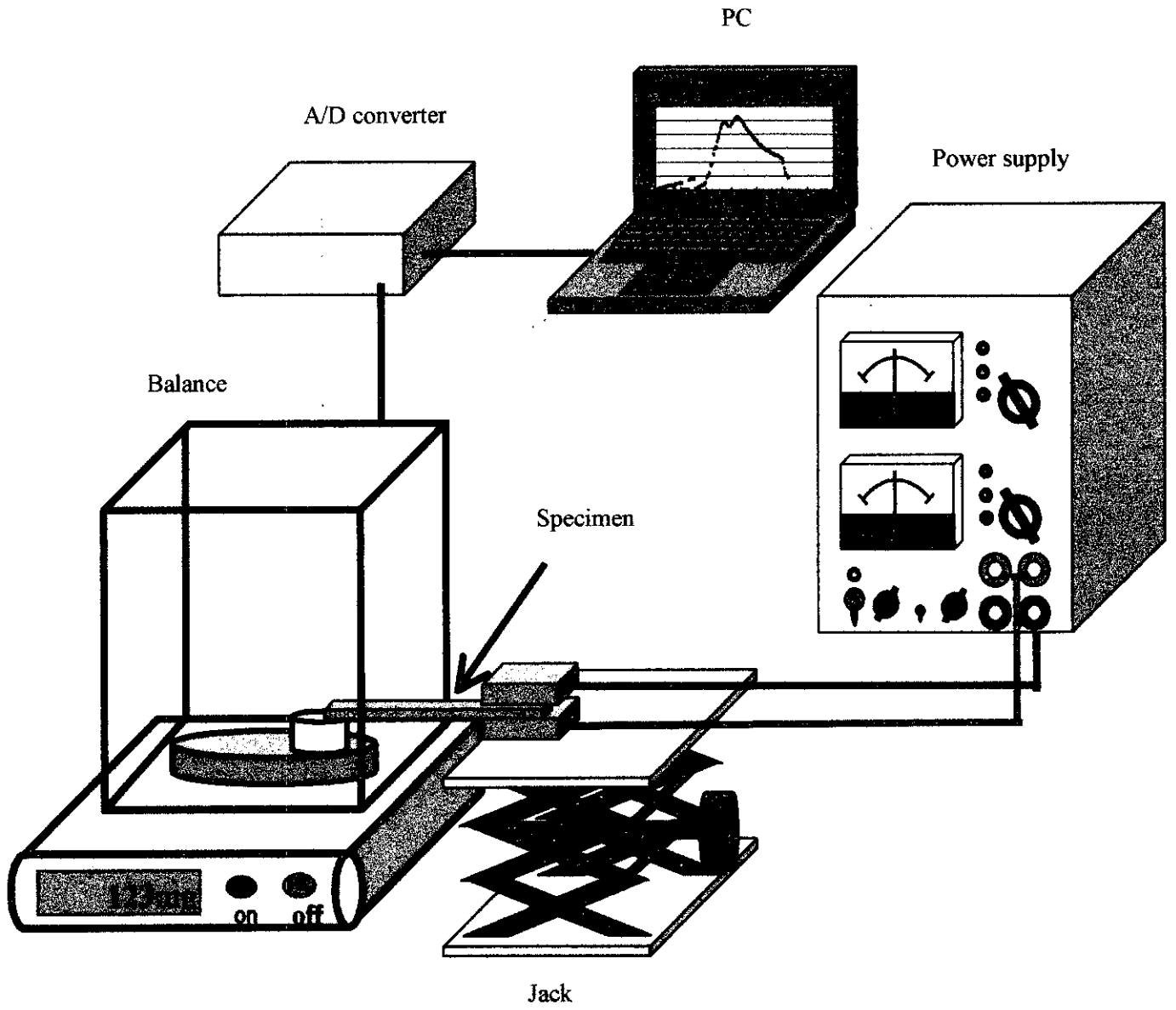


Experimental setup for the measurement of Nafion curvature upon 1V

图13



Time dependence of the curvature of N-S and N-D



Experimental setup for the measurement of generated force by Nafion upon 1 V