

Figure 17

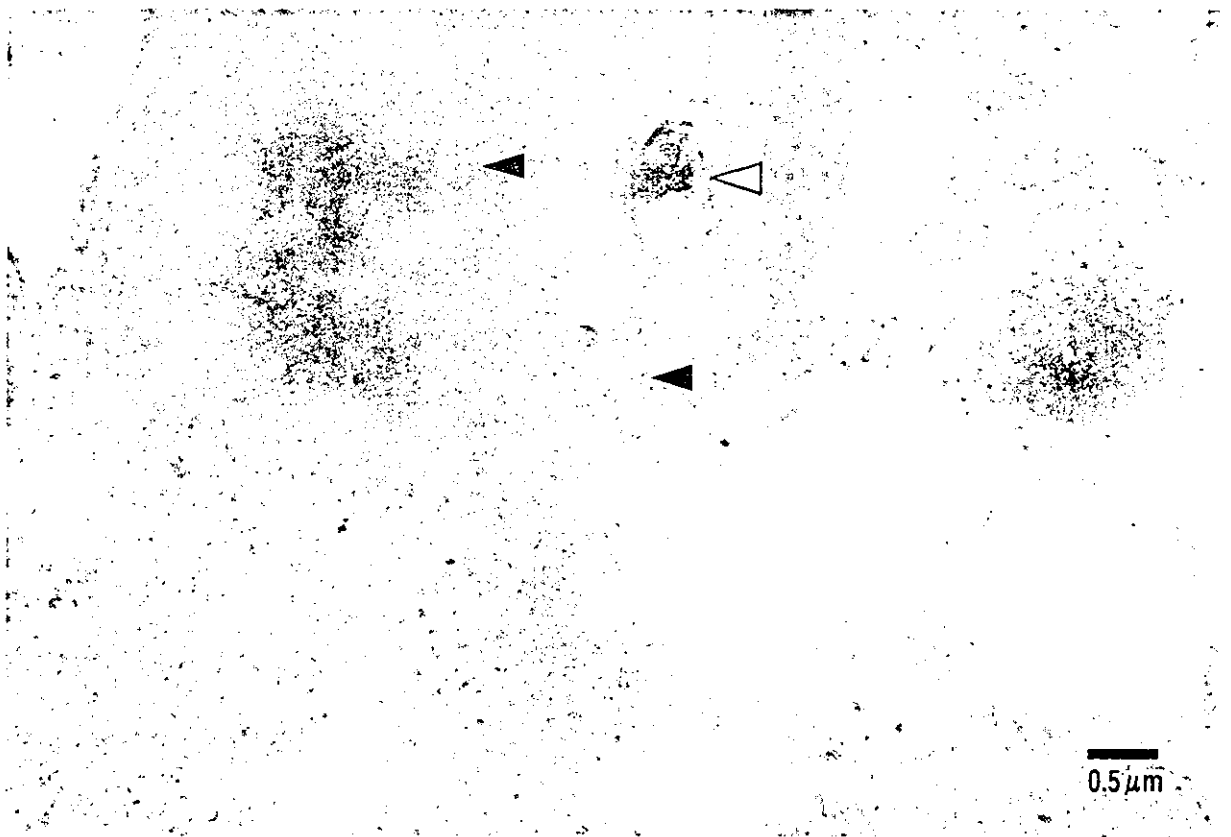


Figure 18

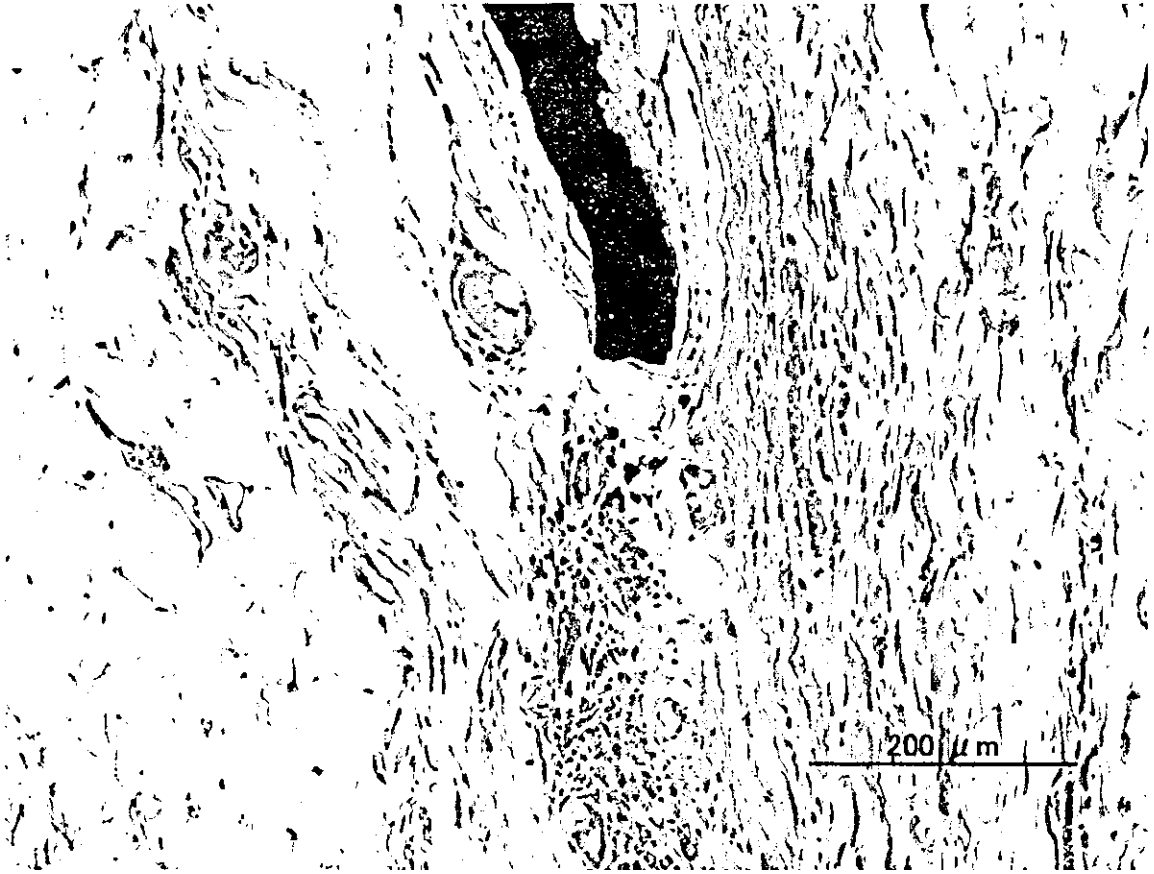


Figure 19

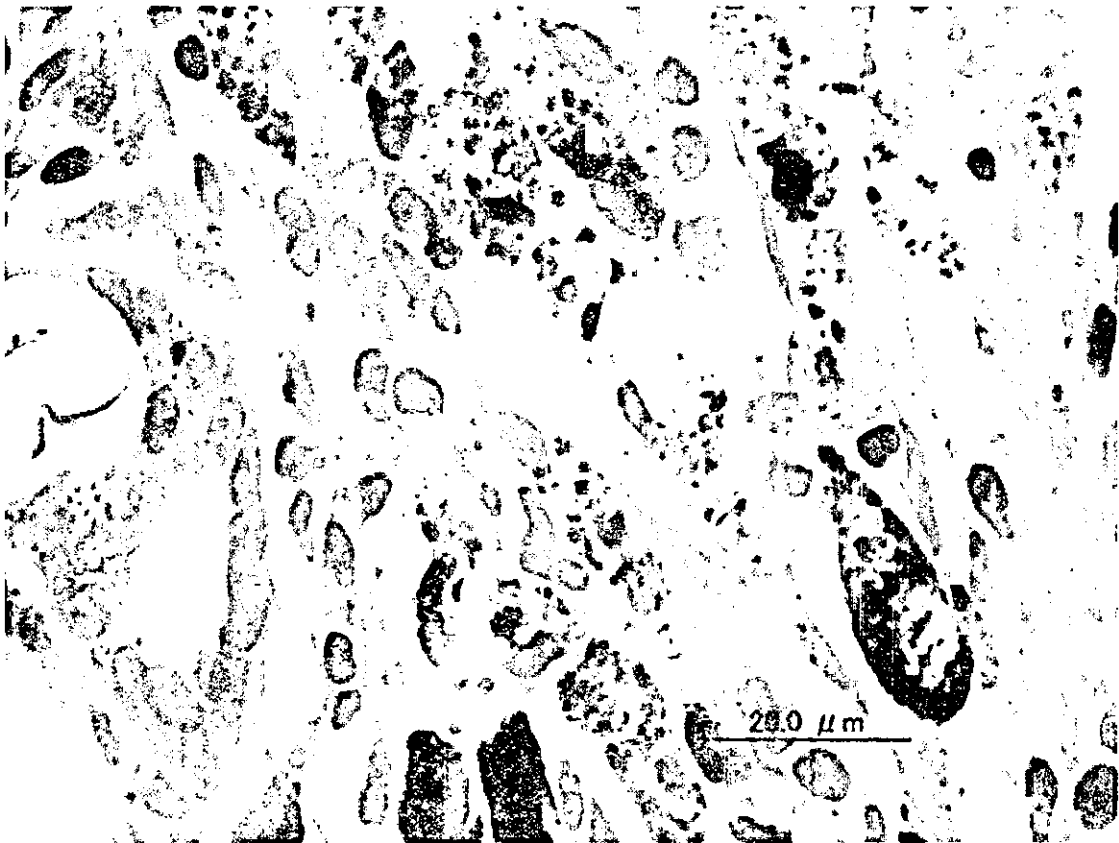


Figure 20



Figure 21

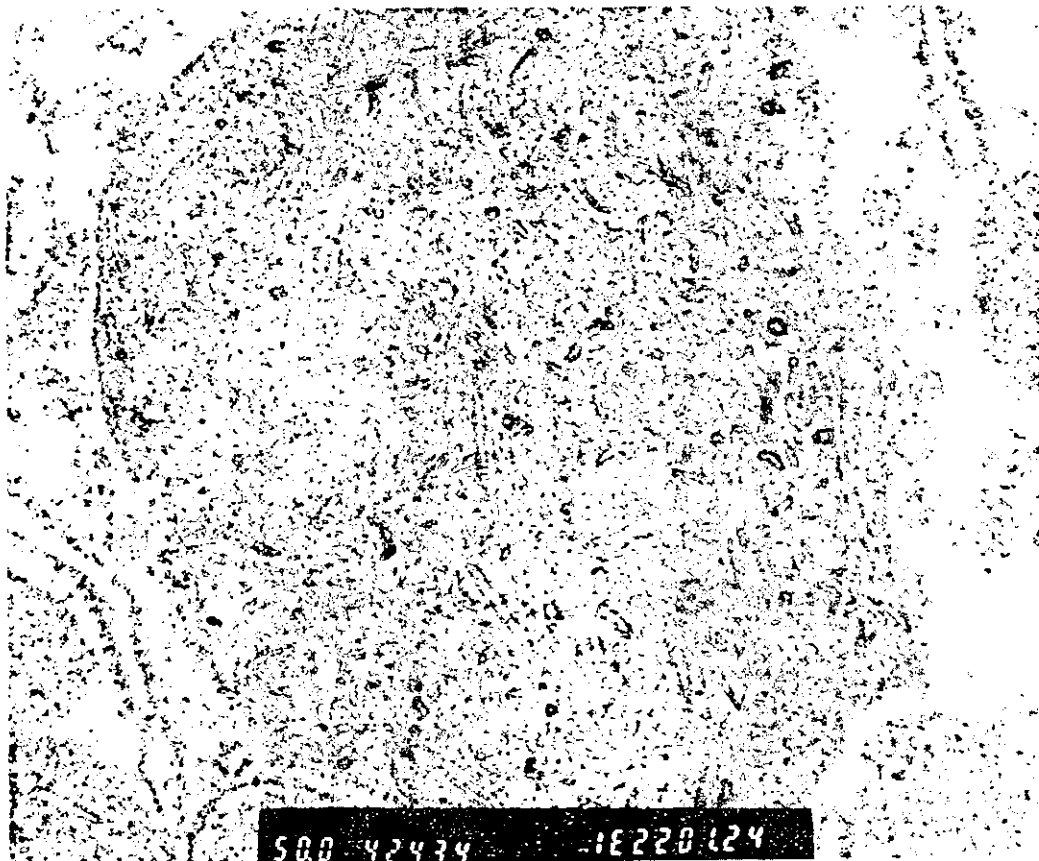


Figure 22

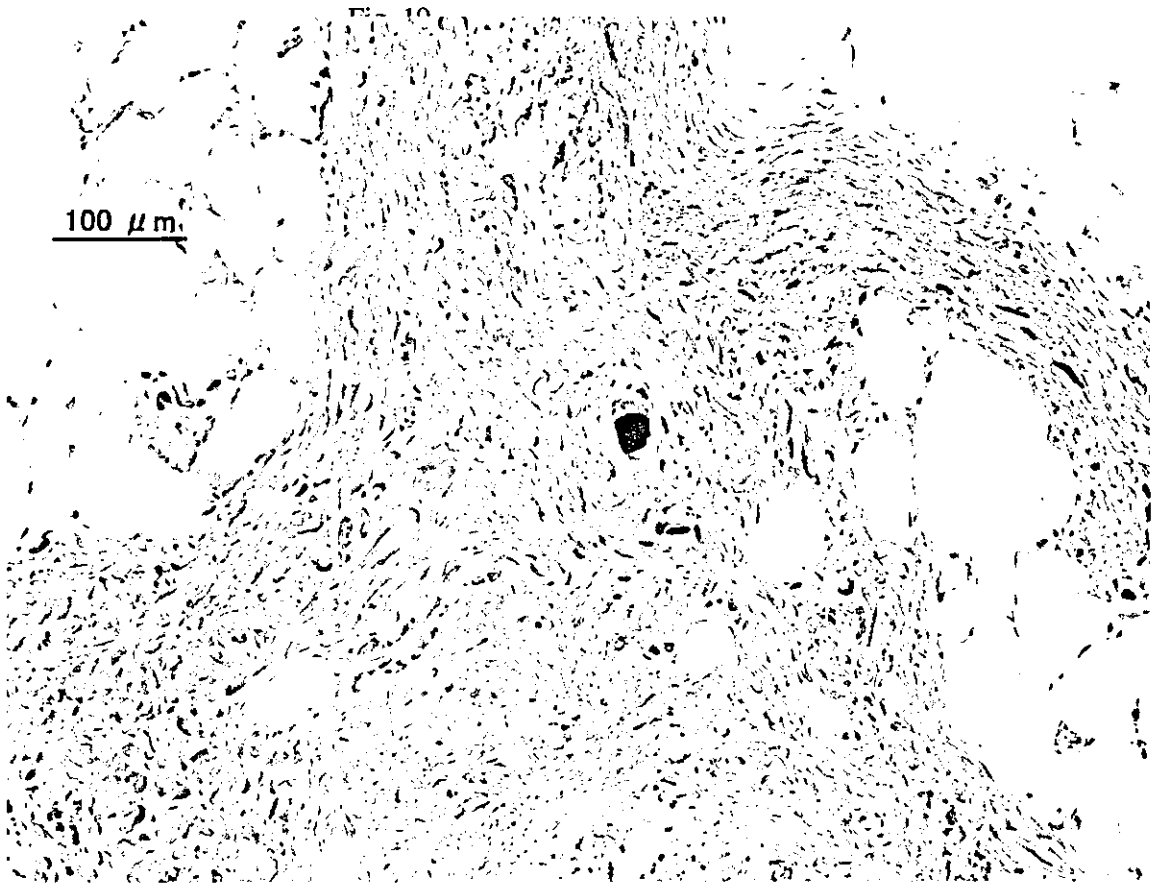


Figure 23

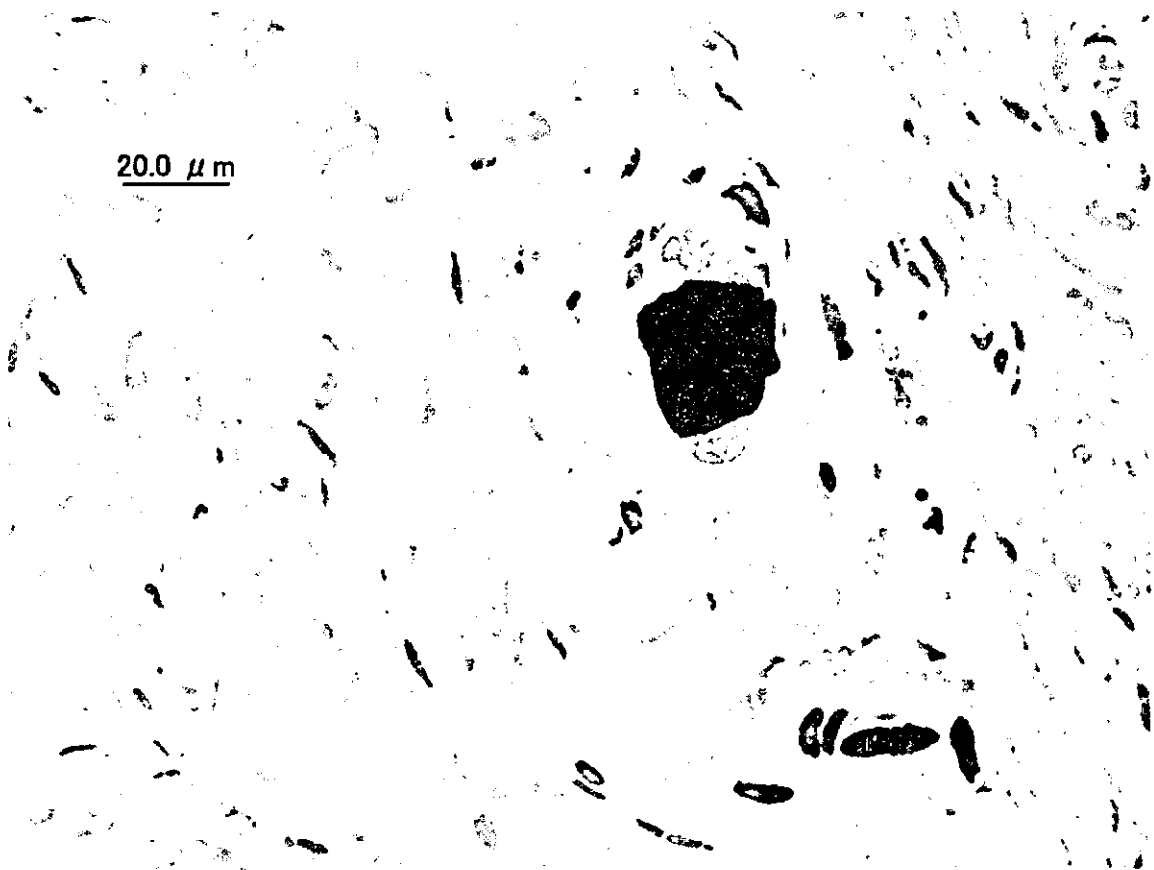


Figure 24



Figure 25

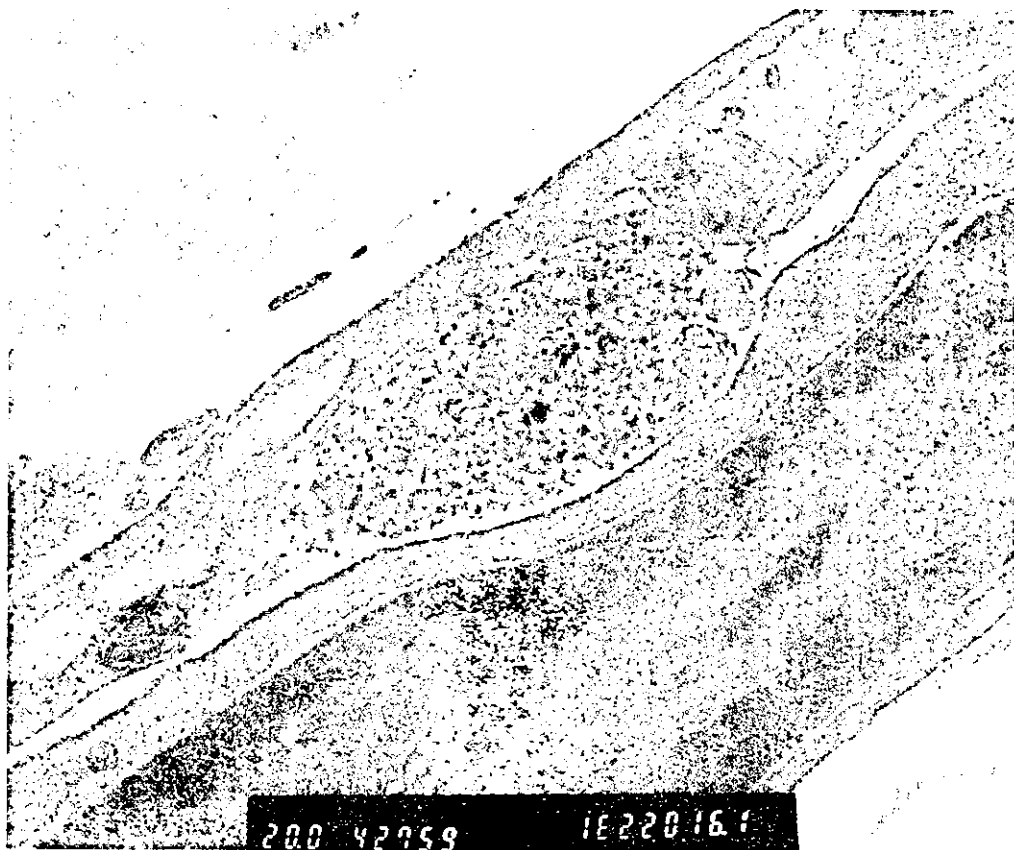


Figure 26

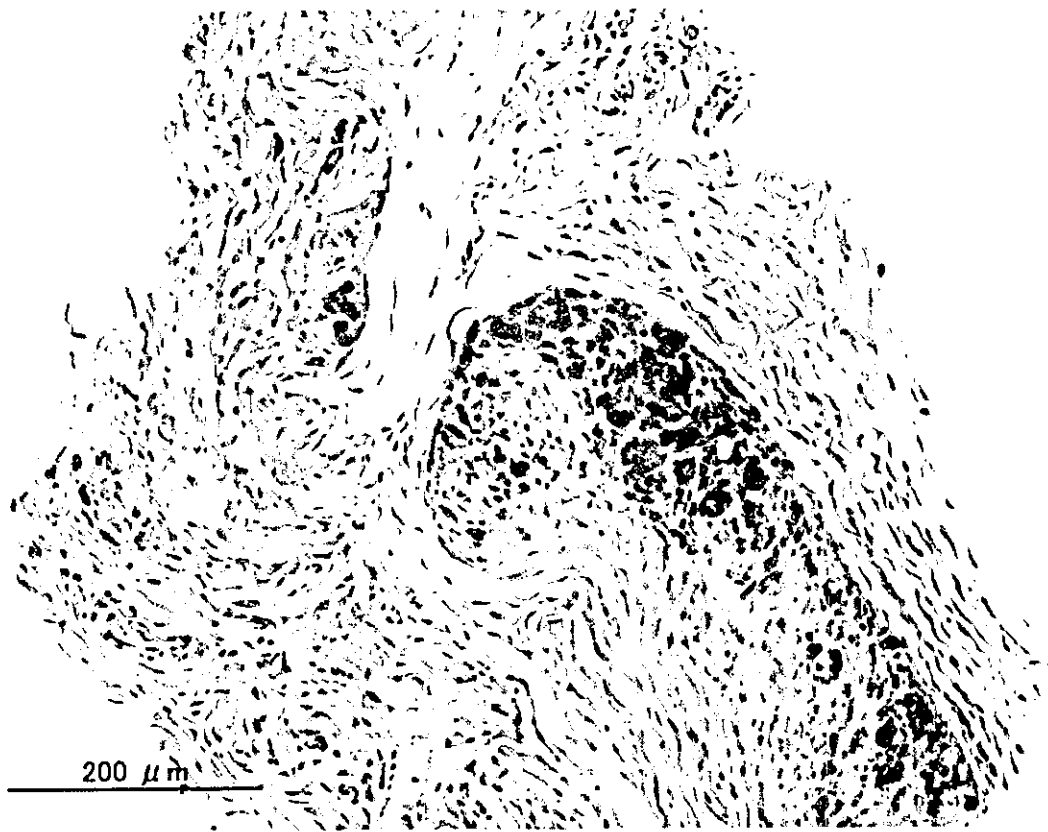


Figure 27

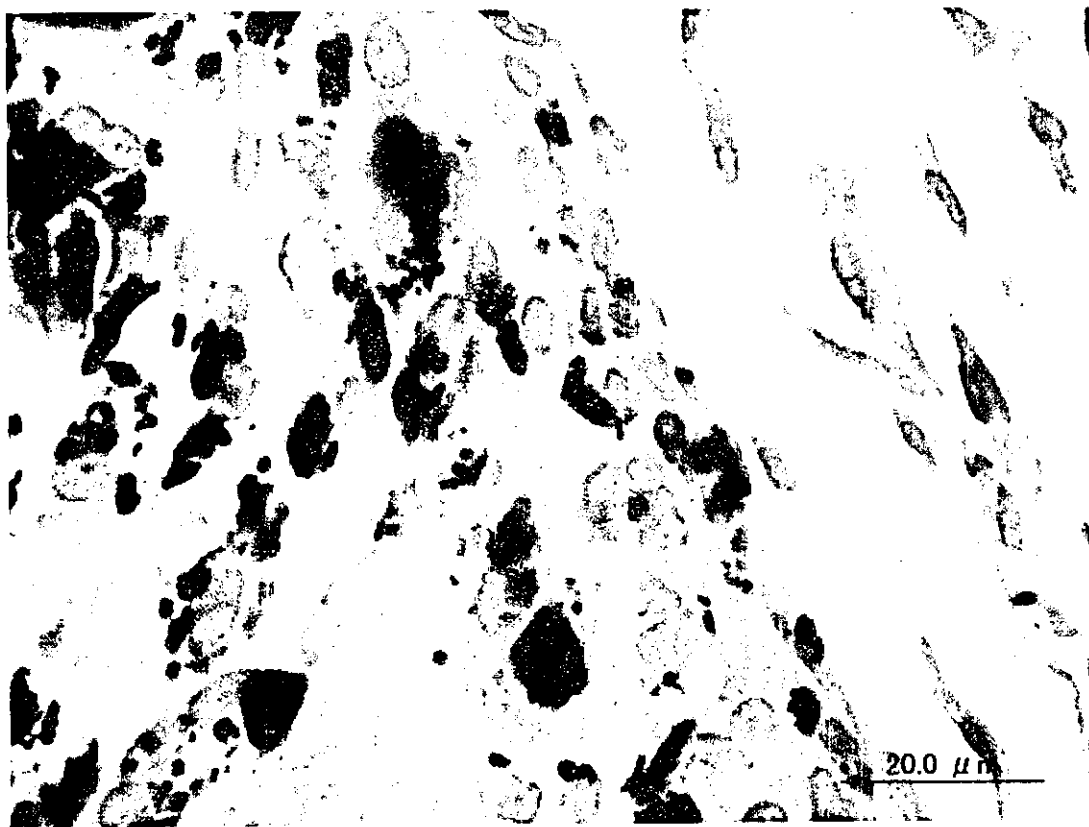


Figure 28

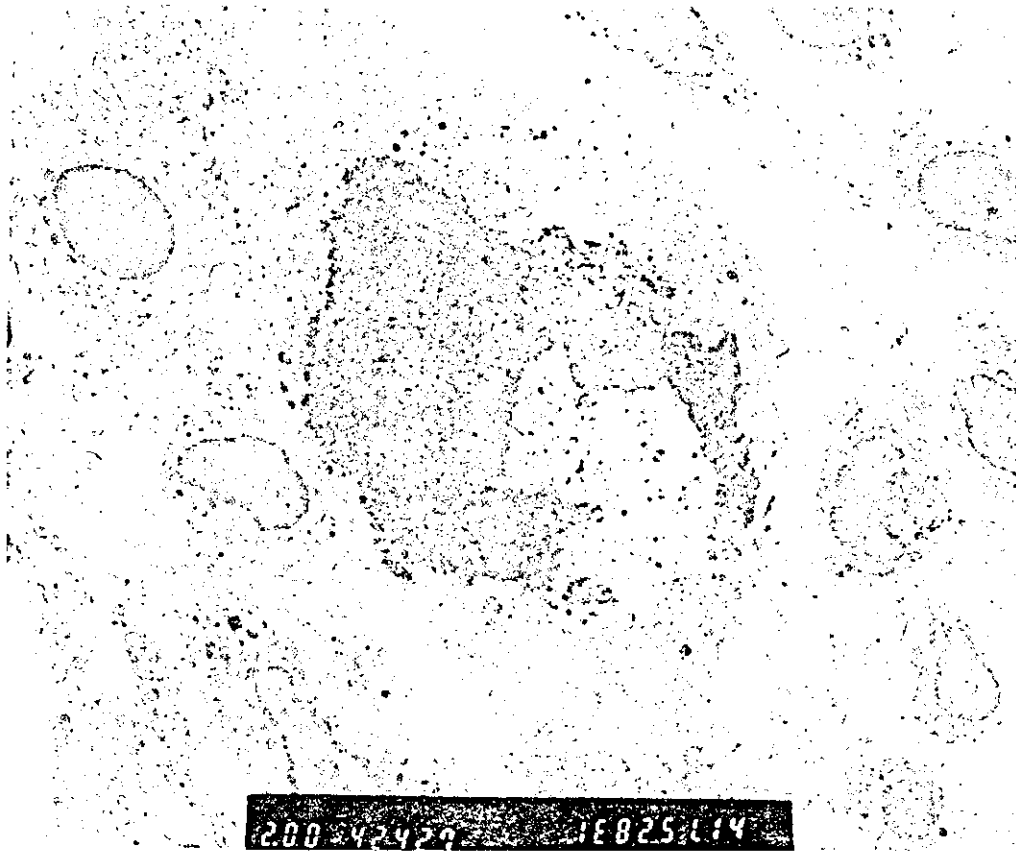


Figure 29

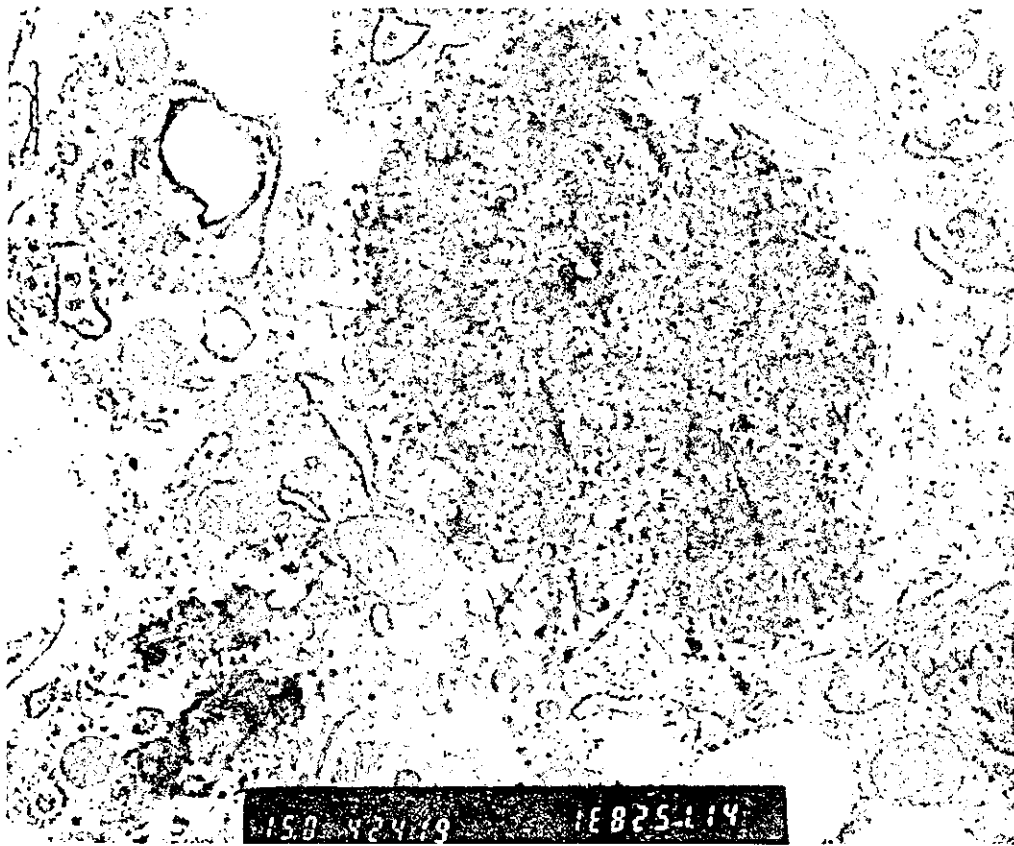


Figure 30

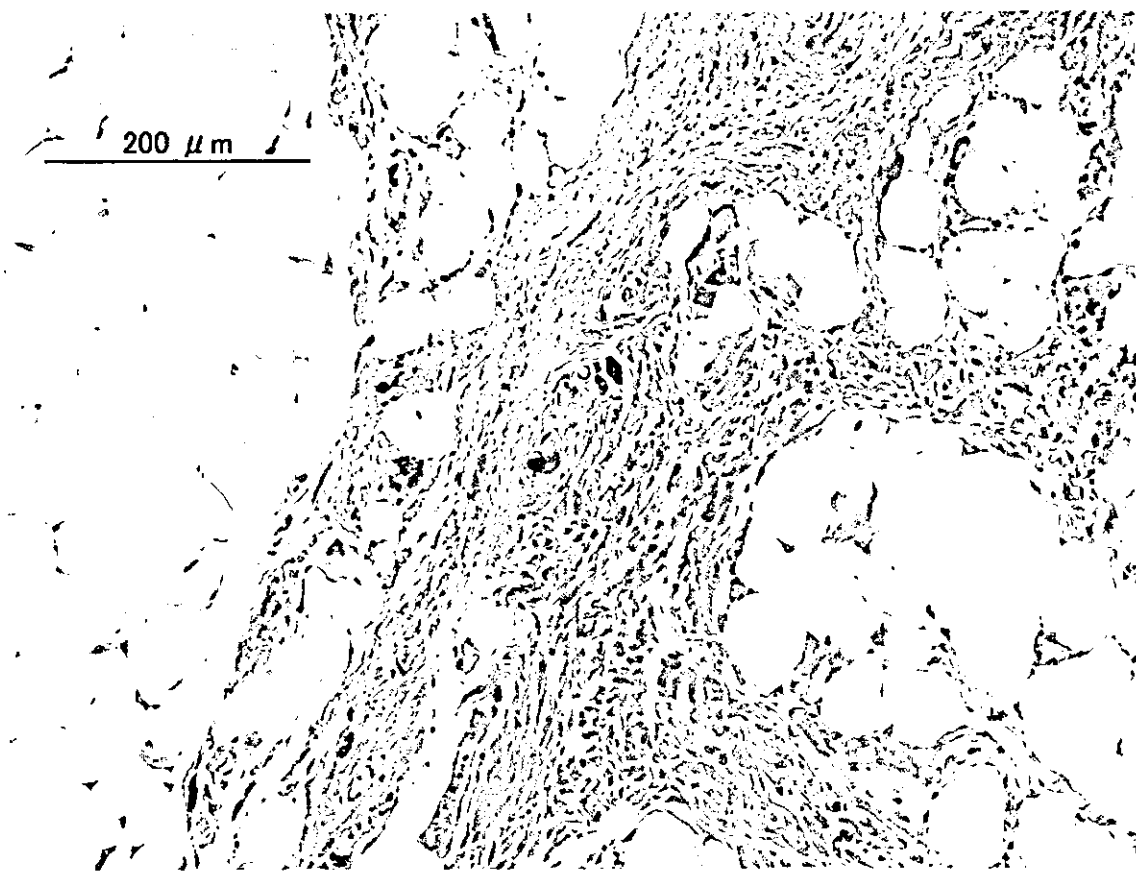


Figure 31

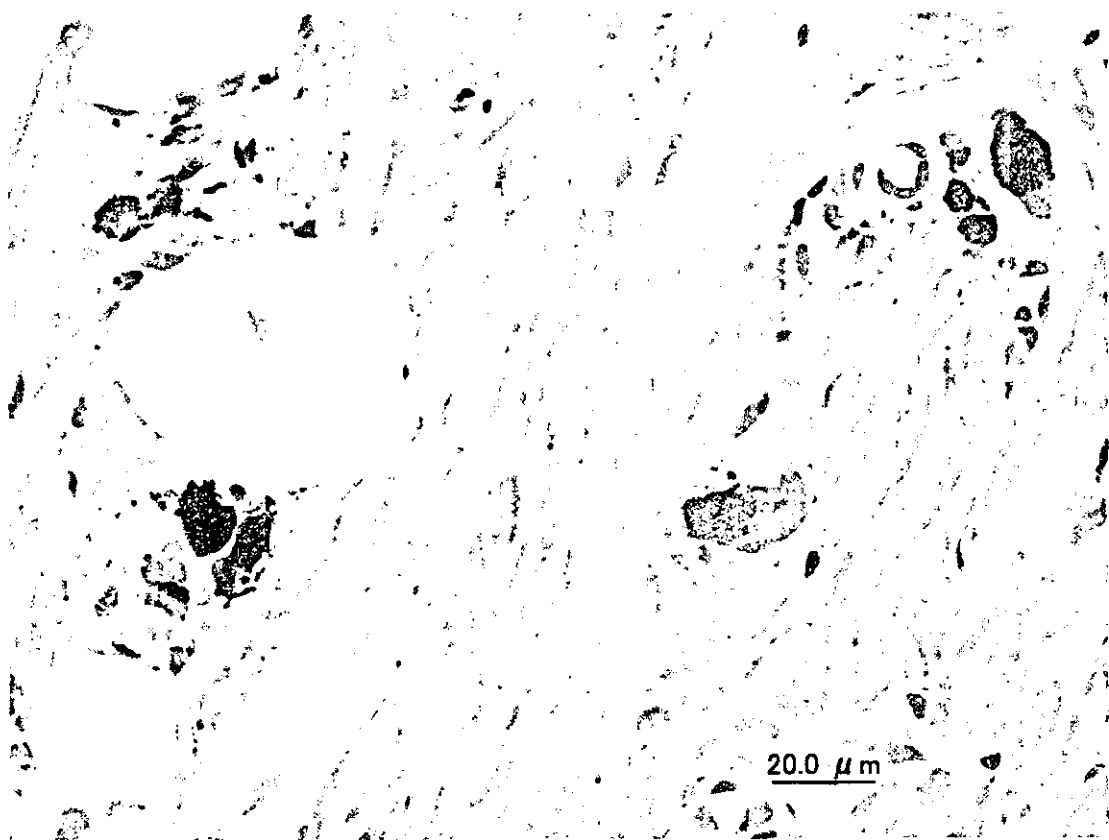


Figure 32

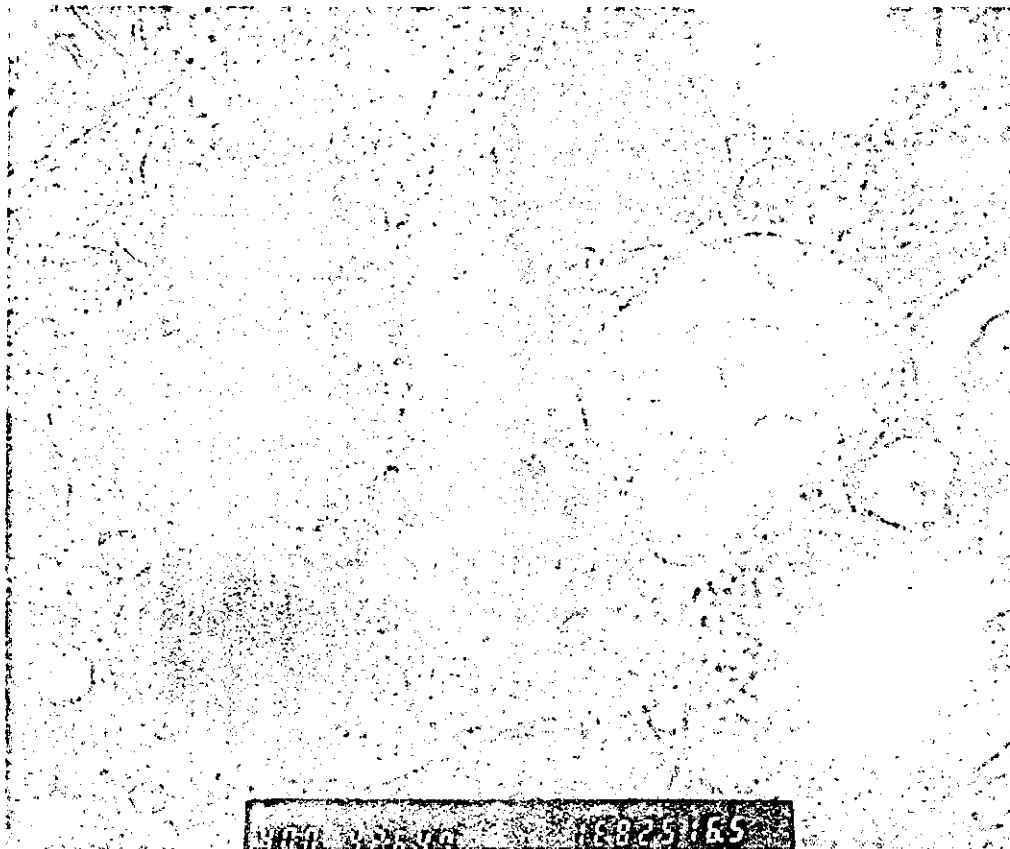


Figure 33



Figure 34

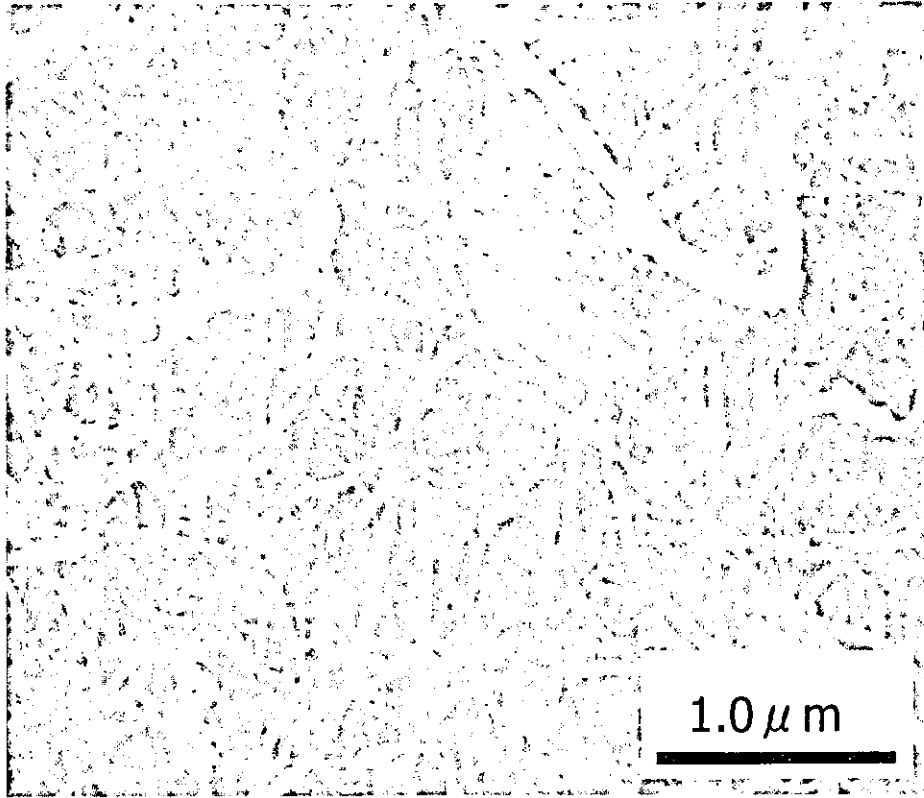


Figure 35

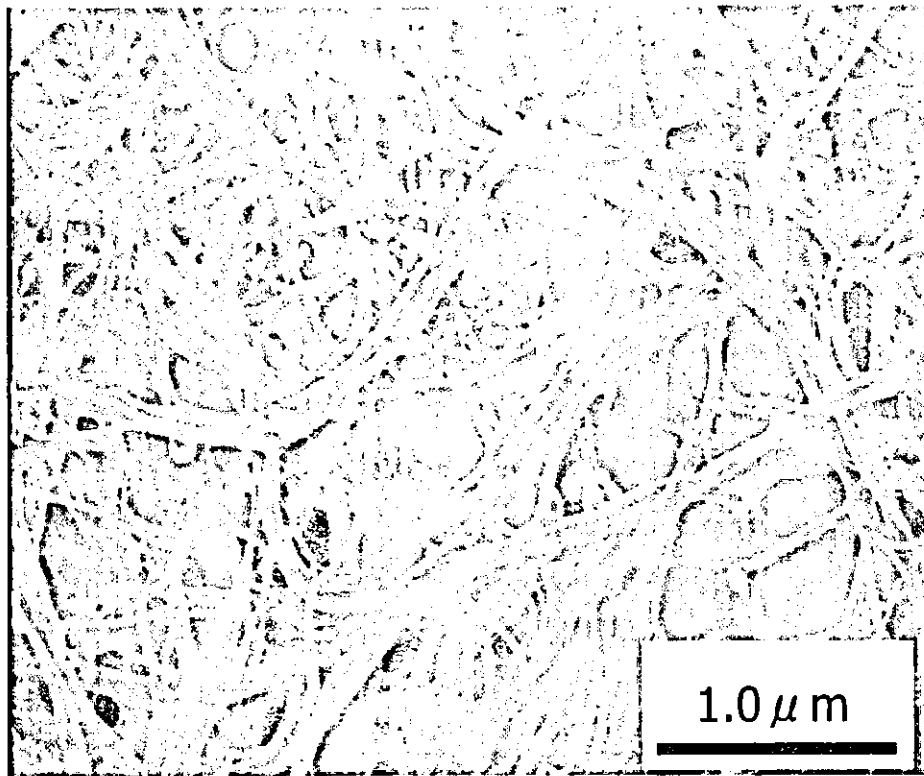


Figure 36

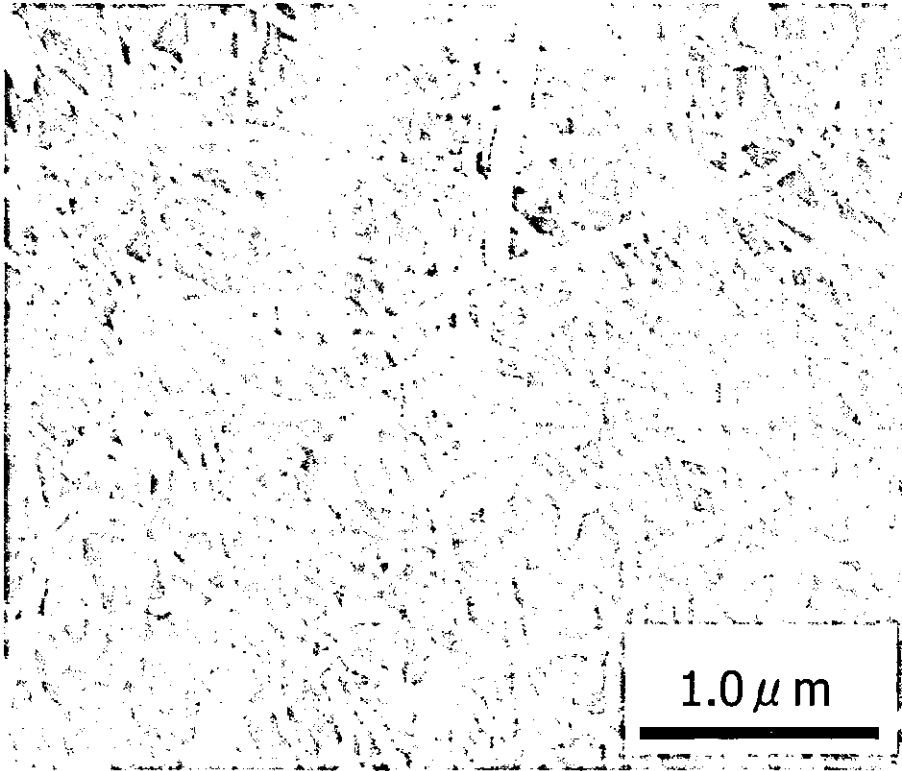


Figure 37

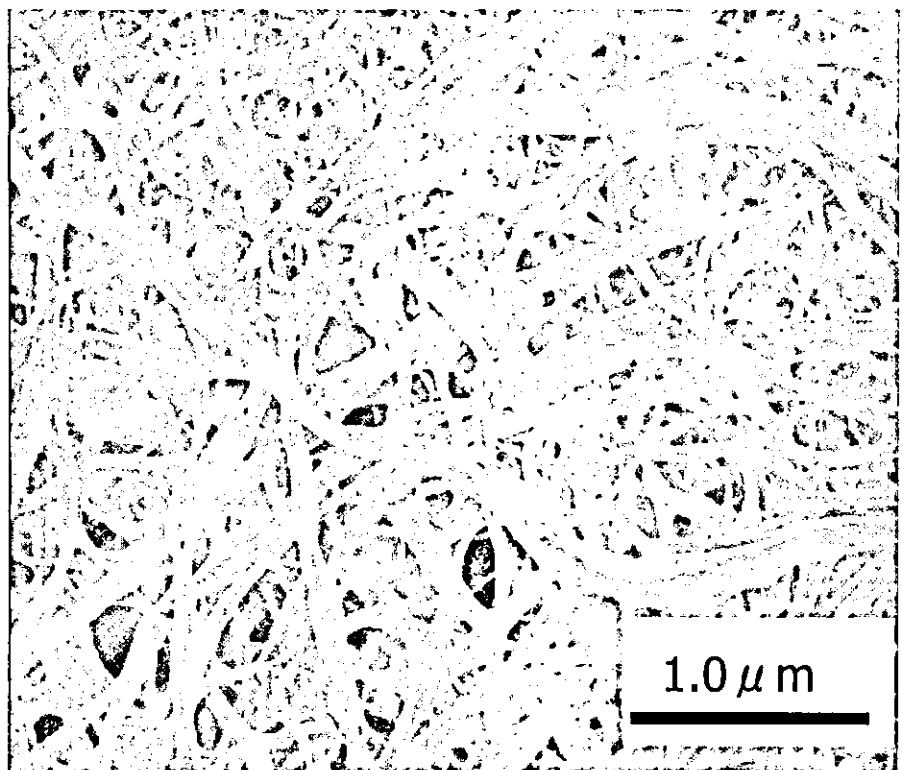


Figure 38

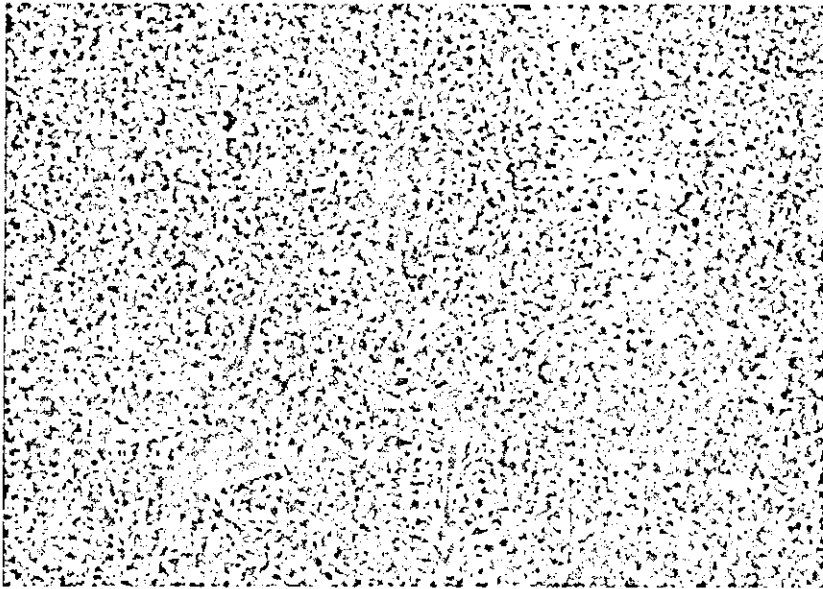


Figure 39

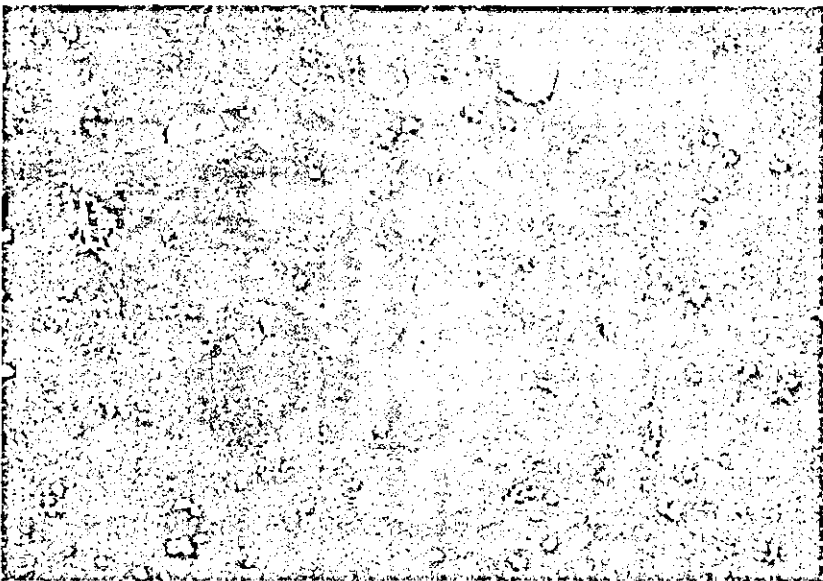


Figure 40

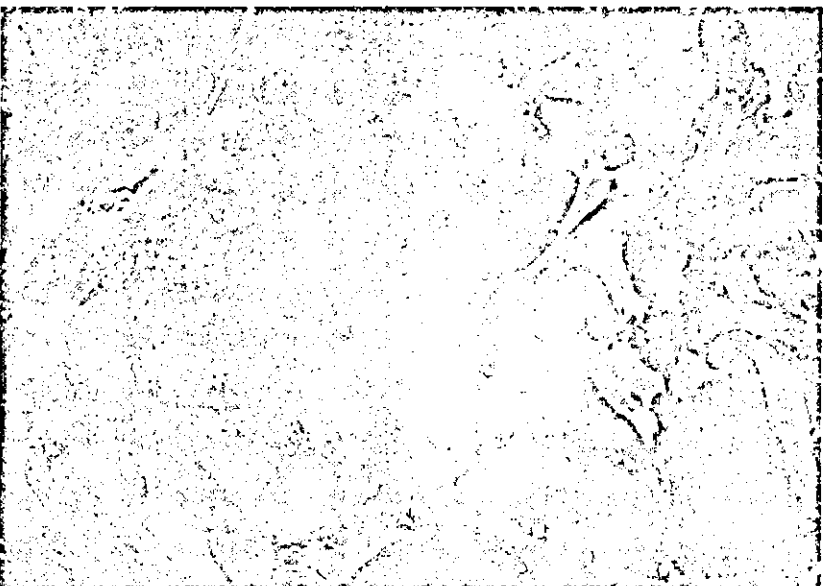


Figure 41

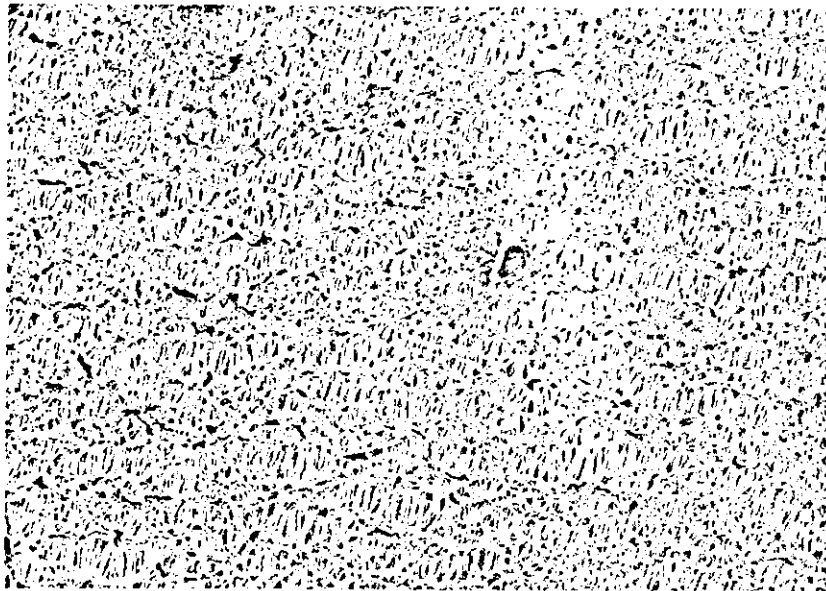


Figure 42

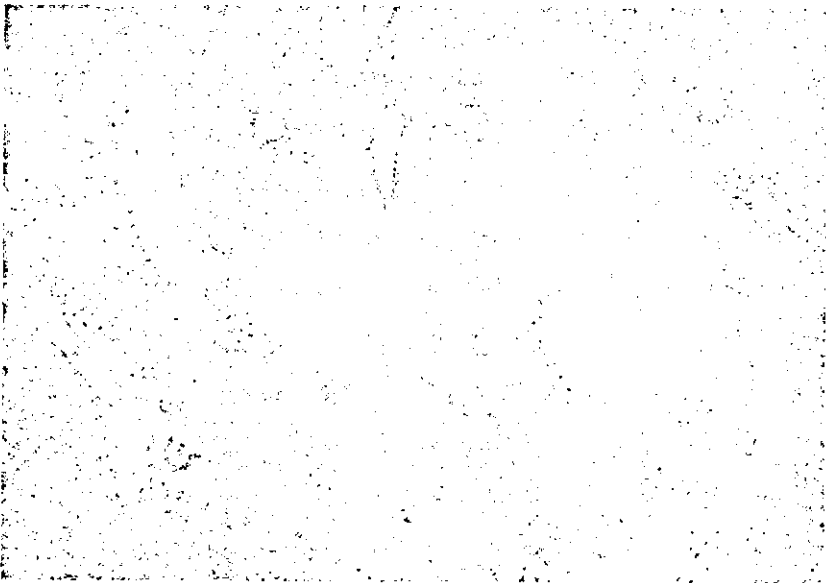


Figure 43



Figure 44

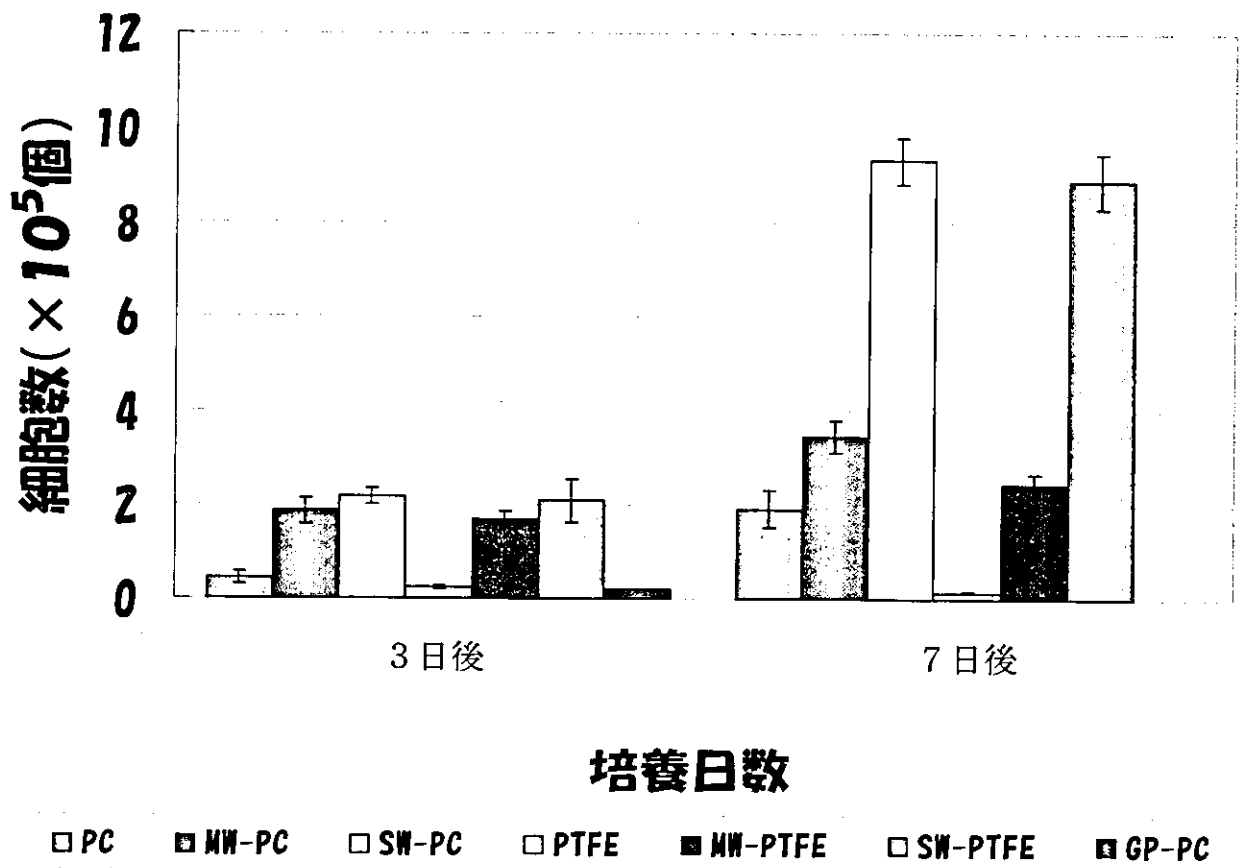


Figure 45

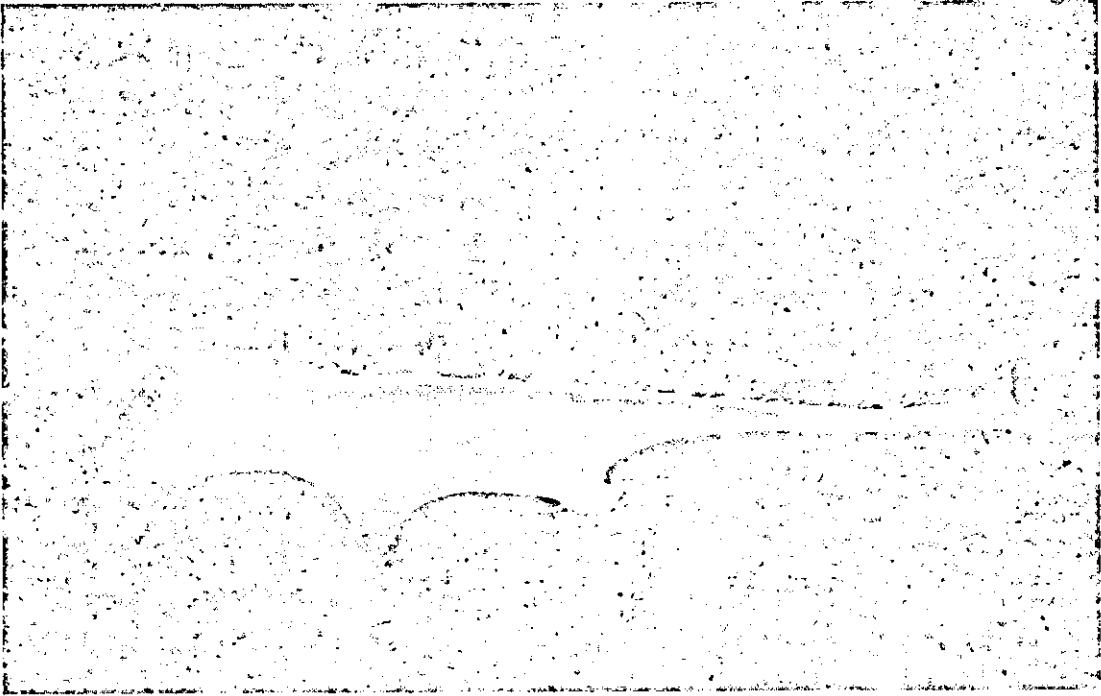


Figure 46

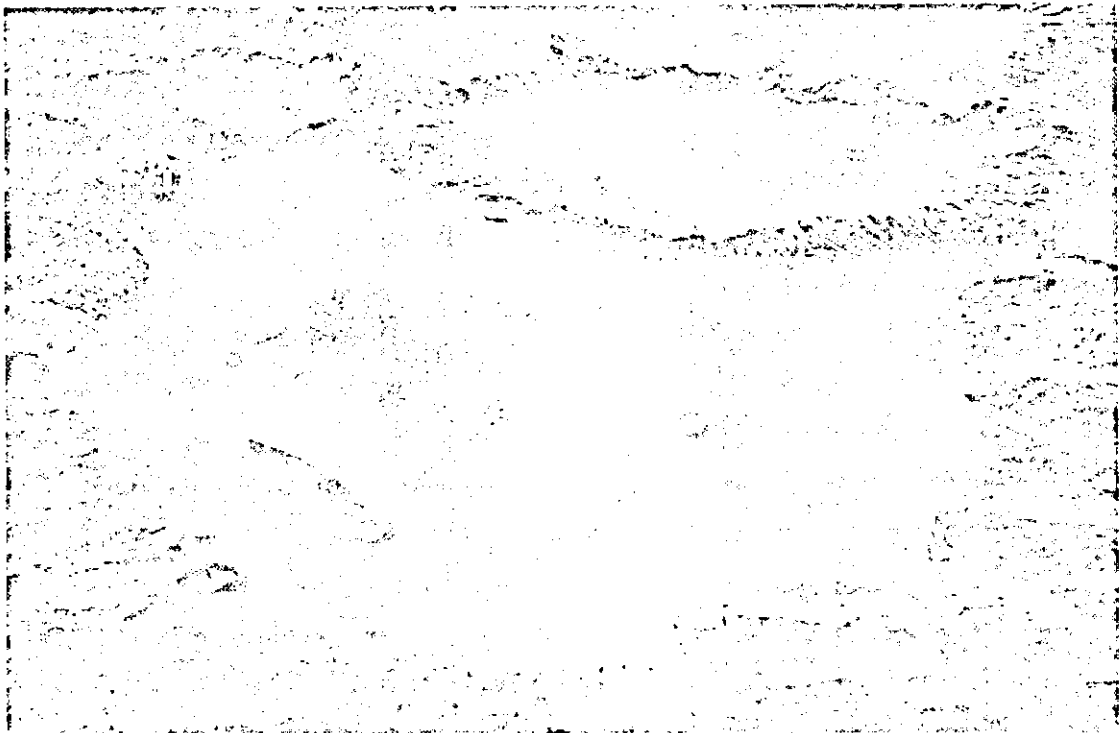


Figure 47

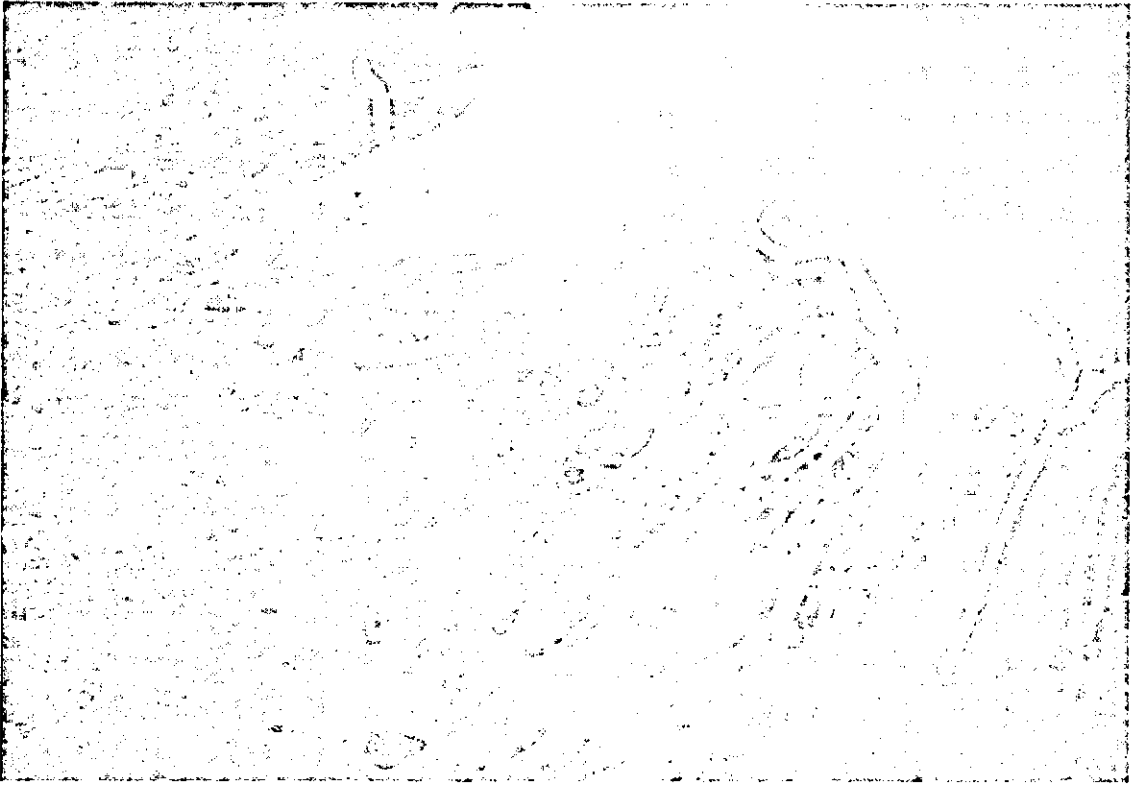


Figure 48

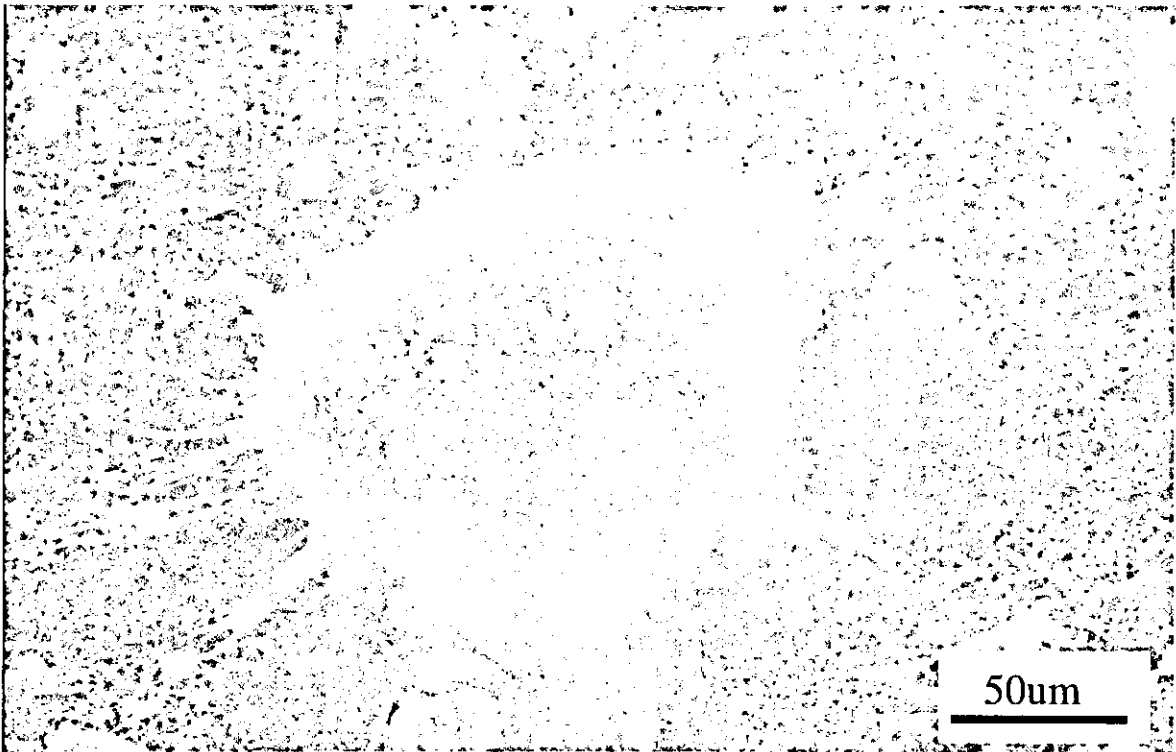


Figure 49

付図説明

Figure 1:600H-CNFs 埋入 1 週後組織像. HE 染色

Figure2:Figure1 拡大像

Figure3:600H-CNFs 埋入 1 週後 TEM 像

Figure4:Figure3 拡大像 矢頭：ライソゾーム

Figure5:600H-CNFs 埋入 1 6 週後組織像. HE 染色

Figure6:Figure5 拡大像

Figure7:600H-CNFs 埋入 1 6 週後 TEM 像

Figure8:Figure7 拡大像 矢頭：ライソゾーム

Figure9:600-HCNFs TEM 像 白矢頭：H-CNFs 黒矢頭：構造が変化した H-CNFs

Figure10:1200H-CNFs 埋入 1 週後組織像 HE 染色

Figure11:Figure 10 の拡大像

Figure12:1200H-CNFs 埋入 1 週後 TEM 像

Figure13:Figure12 の拡大像

Figure14:1200H-CNFs 埋入 1 6 週後組織像 HE 染色

Figure15:1200H-CNFs 埋入 1 6 週後の血管周囲の組織像 HE 染色

Figure16:1200H-CNFs 埋入 1 6 週後の TEM 像

Figure17:Figure16 の拡大像

Figure18:1200H-CNFs 埋入 1 6 週後の TEM 像 白矢頭：短縮された H-CNFs 黒矢頭：構造が変化した H-CNFs

Figure19:220MWCNTs 埋入 1 週後の組織像 HE 染色

Figure20:Figure19 の拡大像

Figure21:220MWCNTs 埋入 1 週後の TEM 像

Figure22:Figure21 の拡大像

Figure23:220MWCNTs 埋入 1 6 週後の組織像 HE 染色

Figure24:Figure23 の拡大像

Figure25:220MWCNTs 埋入 1 6 週後の TEM 像

Figure26:220MWCNTs 埋入 1 6 週後の TEM 像, 細胞外

Figure27:825MWCNTs 埋入 1 週後組織像 HE 染色

Figure28:Figure27 の拡大像

Figure29:825MWCNTs 埋入 1 週後 TEM 像

Figure30:Figure29 の拡大像

Figure31:825MWCNTs 埋入 1 6 週後の組織像 HE 染色
Figure32:Figure31 の拡大像
Figure33:825MWCNTs 埋入 1 6 週後の TEM 像
Figure34:825MWCNTs 埋入 1 6 週後の TEM 像
Figure35:PC 膜に固着した MWCNTs SEM 像
Figure36:PC 膜に固着した SWCNTs SEM 像
Figure37:PTFE 膜に固着した MWCNTs SEM 像
Figure38:PTFE 膜に固着した SWCNTs SEM 像
Figure39:PC 膜上で培養 7 日後の SEM 像
Figure40:PC+MWCNTs 上で培養 7 日後の SEM 像
Figure41:PC+SWCNTs 上で培養 7 日後の SEM 像
Figure42:PTFE 膜上で培養 7 日後の SEM 像
Figure43:PTFE+MWCNTs 上で培養 7 日後の SEM 像
Figure44:PTFE+SWCNTs 上で培養 7 日後の SEM 像
Figure45:各種スキャホールドでの細胞数
Figure46:PC 膜上での培養 7 日後の細胞
Figure47:PC+MWCNTs での培養 7 日後の細胞
Figure48:Figure47 の拡大像
Figure49:トリプシン処理後の細胞

分担研究報告書

医療用機器利用を目的としたイオン交換膜の長時間高精度電界屈曲制御法

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 Nafion 等のイオン交換膜は表面を銀メッキした後に含水させると、1V 程度の僅かな印加電圧で屈曲する事が知られている。我々は、これまでマイクロポンプやカテーテル等の医療用機器への利用を目的として、イオン交換高分子膜アクチュエータの開発研究を行ってきたが、その屈曲制御性は僅か数分で失われてしまう事が問題であった。しかし、従来の手法と異なり、イオン交換膜(ここでは表面に銀メッキを施した Selemion を用いた)を脱水する事により、数時間を越える長時間に渡り、高い屈曲制御性を実現した。更に、この屈曲が従来のメカニズムとは異なり、銀メッキ層の酸化還元によるものである事を示唆するいくつかの証拠を得た。そして、この手法を用いてポンプの試作品を作り、流量 900ml / min を実現した。

以下、二部に分けて、今年度の研究成果を報告する。一つ目は(i)「脱水イオン交換膜の印加電圧下における屈曲制御性」について、二つ目は(ii)「脱水イオン交換膜の屈曲メカニズム」についてである。

1. 脱水イオン交換膜の印加電圧下における屈曲制御性

A. 研究目的

Nafion 等のイオン交換膜は表面を金属メッキした後に含水させると、1V 程度の僅かな印加電圧下で屈曲する事が知られている。我々は、これまでマイクロポンプやカテーテル等の医療用機器への利用を目的として、イオン交換高分子膜アクチュエータ材料の開発研究を行ってきたが、その屈曲制御性は僅か数分で失われてしまう事が問題であった。しかし、Selemion(旭硝子)と呼ばれるイオン交換膜を用いた実験を行う中

で、従来の手法に反し、イオン交換膜を脱水してもその屈曲性は失われず、むしろ、含水イオン交換膜と対照的に、長時間に渡って精度の高い屈曲制御が可能になる事が明らかとなった。

B. 研究方法

B-1. 含水イオン交換膜の屈曲メカニズム

まず実験の詳細に入る前に、従来受け入れられている含水イオン交換膜の屈曲メカニズムについて述べる。ここでは梁状のNafionを例に説明する。Nafion は厚さ 180 μ m 程度の高分子膜であり、多量の固定解離基-SO₃H を含んでいる。図 1 に Nafion の分子構造を示す。図 2 は上下面を金属メッキされた梁状 Nafion の試料の構造を示している。なおこの試料は含水状態にあるとする。

Nafion に電圧を印加すると屈曲が引き起こされる。これは図 3 に示す様に、Nafion 内部に存在する水和カチオンが印加電圧によって上

方へ引き寄せられ、Nafion 上面から下面へかけて体積勾配が生ずる事で下方への屈曲が引き起こされると広く考えられている。この屈曲メカニズムは Nafion のみならず、他種のイオン交換膜の屈曲メカニズムとしても受け入れられるものであると考えられている。

以下、イオン交換膜の一つである Selemion を用いて長時間高精度屈曲を目指して実験を行った。

B-2. 脱水 Selemion の屈曲

用いた Selemion は厚さが 140 μm 程度の膜状高分子で、Nafion 同様 $-\text{SO}_3\text{H}$ を固定解離基として持つ。 $-\text{SO}_3\text{H}$ は水の存在下で $-\text{SO}_3^-$ と H^+ に解離する。

試料として Selemion 表面を銀鏡反応により銀メッキした。そして、長さ 20mm、幅 2mm の短冊状に切断した。これら短冊状の銀メッキした Selemion の半分を 1M の HCl 中で保存し(以後この試料を H-S と呼ぶ)、残り半分を脱水するためにデシケータ中に乾燥剤と共に保存した(以後この試料を D-S と呼ぶ)。同様にして短冊状の銀メッキした Nafion も作製し、半分を 1M の HCl 中で保存し(以後この試料を H-N と呼ぶ)、残り半分を脱水するためにデシケータ中に乾燥剤と共に保存した(以後この試料を D-N と呼ぶ)。

これら 4 種の試料に対して直流電圧を印加し、その屈曲による曲率の時間依存性を測定した。そして更に屈曲制御性を見るために印加電圧の極性を変化させる事に伴う、曲率の変化挙動を調べた。

次にやや高い振動数の交流印加電圧のもとで曲率がどの様に振舞うかを調べた。

C. 研究結果

C-1. 屈曲とその制御性

図 4 は一定電圧下での H-N と H-S の曲率の時間依存性を示す。この測定は梁状の試料

を図 3 に示す様に水平に保持して、電圧をかけた場合の曲率の時間依存性を記録したものである。なお、下方への屈曲を正曲率を持つ屈曲と定義した。3V 印加の場合、いずれも 1V 印加の場合よりも電圧が高いので、最初はより大きい曲率を示すが、すぐに屈曲緩和が起きてしまう。屈曲緩和はアクチュエータ材料には望ましくないが、含水イオン交換膜に特徴的な現象であると考えられており、この発生を抑制する事は困難である。印加電圧 1V の場合は比較的安定した曲率を維持するようである。なお H-S に関し、印加電圧 1V の場合、電圧印加直後、負の曲率(矢印)が現れるが、もし従来の屈曲メカニズムが正しいのであれば、これは H-S 中に含まれる水和 Cl^- が試料の下面方向へ印加電圧によって引き寄せられる為であると推測される。次に、上記と同種の試料に極性反転を伴う一定電圧を印加して、その曲率の変化を調べた。図 5 はその結果である。図横軸の矢印で示された時刻(30 秒毎)に極性反転を行った。いずれの試料も決して望ましい屈曲制御性を示す事は無かった。時間と共に、また極性反転回数が増すごとにその曲率値が初期時刻での曲率値より大きくなり始める。

ここまで行われた測定と同じ測定を D-N、D-S に対して行った。D-N は一定電圧 1V、3V いずれの場合も屈曲を示さず、D-S も一定電圧 1V 下では屈曲を示さなかった。しかし 3V の一定電圧下では図 6 に示す様に屈曲を示した。更に、含水された Selemion 試料 H-S に比べその曲率は小さいものの、極性反転無しの 3V 一定電圧下で屈曲緩和は起き無かった。また、30 秒ごとの極性反転を行った場合、その曲率値は高い精度で制御されうる事が観測された。例えば、図 6 中矢印 a(曲率は -0.02mm^{-1} 程度)で示された時刻において極性反転を行うと 30 秒後には曲率は矢印 A で示された値 (0.02mm^{-1} 程度)になる。矢印 b で示された時刻における曲率は -0.02mm^{-1} 程度で a における曲率とほぼ等しいが、この時刻に極性反転を行