非線形メカノケミカルシステム

鈴木 誠*

1. はじめに

生物は、そのとり巻く環境からエネルギーや養分をとり、自らの体を作り上げ、環境の変化に対しそれぞれの能力に合わせた適応戦略をもって生きている。特に動物は、外界に対し積極的に働きかけるためのアクチュエータを持っている。外界の変化に対し速やかに対処できる動物の能力が、知覚すなわちセンサと適確な情報処理を行う中枢、そして体を動かすアクチュエータのバランスのとれた構成によることは今更いうまでもない。ここでは入力部と出力部における機械的なトランスデューサ機能について焦点を合わせたい。

生物における機械的なトランスデューサとは、センサとしての触覚、聴覚、そしてアクチュエータとしての筋肉、せん毛、べん毛等をさしている。これらはメカノケミカル系(化学・機械エネルギー変換系)であるが、そのミクロな内部機構については未だ多くの謎が残されている。とはいえブラックボックスとして見れば、それらの多くは非線形系である。電子工学で非線形素子といえば、ダイオード、サイリスタ、バリスタあるいはスイッチング素子、メモリー素子等があるが、生物系でも重要な部分の多くは非線形系である。特にエネルギーを一時的に蓄え、外からの小さな刺激でそれを別の形のエネルギーとして放出する機能素子は、いろいろな部位に見い出すことができる。例えば筋肉細胞は、ミトコンドリアの産生するアデノシン3リン酸(ATP)の加水分解のエネルギーを神経パルスに応じて、機械的な仕事に変換する。触覚は、機械的な刺激により電気パルスを発生させる際にATPのエネルギーを利用する非線形能動素子である。皮膚には常に空気分子が衝突しているがあるレベル以下の刺激には感応しない。非線形的であることが、あるレベル以上の刺激にのみ反応するシステムを可能にするわけ

である。

概して、線形素子を使用するシステムに比べ非線形素子を使用したシステムは同じ機能を実現するうえで要素の数も少なくすみ、構成も単純になる。

生体の機械機能素子をモデル化し、機能を模倣する試みは、医学的、工学的に重要な意義をもっている。生体の機械機能はおおむねロボット工学的に人工的に実現されているとはいえ生体における素子の大きさ、機能の高さ、エネルギー効率等を考え合わせると、現在の技術では、はるかに及ばない高度なものが多い。特に筋肉のように化学エネルギーを機械の仕事に変換する高性能アクチュエータの実現は工学者の夢でもある。

筋肉特に骨格筋の動力源としての特徴は、小型で力強く、速く、効率が良いということであろう。小型動力源としての電動モーターの特性を参考のために図1に示そう。これを見ると小型モーターの出力と重量との間にはほぼ2乗則が成立している。また効率は重量の2分の3乗に比例している。10Wモーターの効率はおよそ0.1程度であり、この経験則に従って100分の1の重さのモーターを考えれば、効率はなんと1万分の1程度に

* 通産省工業技術院機械技術研究所(〒305 茨城県新治郡桜村並木1-2)システム部バイオメカニクス課主任研究官、工博。昭和49年、山形大学工学部電子工学科卒業。50～51年、カナダ、ウェスタンオンタリオ大学でM.E.Sc. 56年、東北大学大学院工学研究科電子工学課程修了。同年、機械技術研究所入所、現在に至る。＜趣味＞スキー、山歩き、ゴルフ等。

図1 電動モータの性能に関する経験則

なってしまう。機械的なメカニズムに頼る限り、小型化はすなわち無力化を意味することになる。さて、いまこの経験則をどう解釈するかは、他にまかせることにして、小さくとも効率の良い動力源をつくりたいというのが我々の希望である。そのためにはバルク全体で分子レベルの構造変化が起こり、全体として伸縮するような材料を用いれば良いであろう。いま我々が知っている人工の材料として熱-機械エネルギー変換を行う形状記憶合金¹⁾、あるいは化学-機械エネルギー変換を行うメカノケミカル材料がある。筆者は化学エネルギーを直接利用するメカノケミカル材料による人工筋肉作りに取り組んでいる。

2. メカノケミカル材料とは

正確にはケモメカニカル(chemomechanical)材料というべきだが慣用的にこう使っている。詳しくは長田らのレビューを参照していただくことにして、ここでは、原理的な説明に留めよう。

化学反応により構造変化する代表的な例として、高分子電解質ゲルがある。これはスルホン基、カルボキシル基、あるいはアミノ基などのイオン性解離基を有するゲルである。これらは水溶液のpHによって解離度が変化し、高分子鎖のコンフォメーションを変える。ゲルとは三次元的に

架橋された高分子ネットワークであるから、高分子鎖の変化はゲルの体積・形状の変化をもたらす。ゲルの体積変化を誘起する要因としては、このほか、疎水性-親水性変化反応、光異性化反応による高分子間相互作用の変化、酸化還元反応、イオン種の違いによるイオン交換反応、温度による会合しやすさの変化を利用した系等が研究されている^{2,3)}。

最近話題になっている相転移系としては部分的に加水分解したポリアクリルアミドゲルがある。これは温度や溶液の塩濃度等によって最大1000倍の体積変化が生じる興味ある系である⁴⁾。最近、梅本、奥居らのグループはアクリルアミドを紡糸したのち架橋して細繊維を得た。この材料は水とアセトンの交換によって、筋肉なみの収縮力を発生し10秒のオーダーで1サイクルの伸縮を行うことができる⁵⁾。

メカノケミカル系に光感应性を与える試みとして、入江らはトリフェニルメタルのロイコ体の可逆的光イオン解離を利用し、アクリルアミドゲルを光で伸縮制御できることを示した⁶⁾。

メカノケミカル材料に感熱性を与えた例として、長田はポリメタクリル酸の膜がポリエチレンオキシドの水溶液中で敏感に温度に反応して伸縮することを示した⁷⁾。

メカノケミカル材料により筋肉なみの応答性を持ったアクチュエータを実現しようとする場合、応答性を100倍~1000倍程度改善しなければならない。

ゲルの相転移による体積の急激な変化はやはり非線形現象である。小さな温度変化あるいは溶媒の組成の小さな変化等により、不連続的に大きな体積変化あるいは弾性率の変化が得られる点で、生体模擬メカノケミカルシステムの構築において重要な要素になると考えられる。

生体の機械機能を模擬するシステムの構築において、筋細胞あるいは感覚器といったあるまとまった機能をもつ単位、すなわち機能素子の実現が課題になる。その実現のためには、素材そのもので非線形性を示すものに限らずエネルギー変換を効率良く実現する素材の開発も要求される。

3. メカノケミカル PVA ハイドロゲル

3.1 PVA ハイドロゲル

PVA ハイドロゲルは最近注目されている新生

体材料である。これはポリビニルアルコールの5～15%水溶液を繰り返し冷凍・解凍することによって得られる⁸⁾。その力学的特性は、弾性率で1 MPa, 300%以上の伸び率, 1～10 MPaに及ぶ引張強度を示しゴムの性質に良く似ている。PVAハイドロゲルはそれ自体メカノケミカル材料としては目立たない。しかしながら, このPVAハイドロゲルの力学的特性を利用すれば, 優れたメカノケミカル特性を有する新素材を得ることができるはずである。その理由は高強度, 高含水性にある。従来のメカノケミカル材料の合成法の1つ, 架橋剤を用いた共重合法によると, 一様な架橋構造を得ることが困難であり, どうしても強度的不均一を生じる。そのために膨潤状態では脆く弱いものになりやすい。これを補償するために架橋剤の量を増したり含水率を小さくするとそれだけ溶液に対する応答性が悪くなる。すなわちゲル内部でのイオンの拡散や水分のゲル内流動性を低下させることになる。この意味からも高強度・高含水のゲルには大きな期待がかけられる。

3.2 ユニポーラ型PVAハイドロゲル

筆者らは以上の観点から, 高分子アクチュエータのための新素材としてメカノケミカルPVAハイドロゲルの合成及びその基礎特性の解析を行ってきた⁹⁾。使用するエネルギー源としては, 溶液中の水素イオン濃度, 塩濃度, 溶液の誘電率等を利用することができる。水素イオン濃度に良く感応するものとして高分子電解質がある。例えば, 弱酸性高分子電解質であるポリアクリル酸PAAはpHが4以上でそのカルボキシル基が解離しポリアニオン(高分子陰イオン)となる。pHが4以下では-COOH基となり, 電氣的に中性となる。ポリアニオンの状態では鎖は対イオン圧力により広がった形状となるが, 電離していない状態では鎖は自己の熱運動により収縮する。このPAAをPVA水溶液に混合し, 冷凍・解凍によって作製したPVAハイドロゲルでは, ゲルの架橋構造の中でPAA鎖がからみあった構造をしており, PAAの伸縮によりゲルの伸縮が起こる。すなわち酸側で収縮, アルカリ側で膨潤する。この材料はPVAハイドロゲルの架橋構造の中でPAA鎖がからみあった構造をしている。この材料はポリアニオン型ハイドロゲルである。図2はその水素イオン濃度に対する膨潤・収縮特性を示している。酸性溶液中で収縮していたゲルはpHを増加さ

図2 ユニポーラ型PVAハイドロゲルのpHに対する伸縮特性
フィルム厚100 μm

図3 PVAハイドロゲルの応力-ひずみ特性

せるにつれ, しだいに膨潤する。pHを再度下げていくと, ゲルはpHが3近くまでその膨潤体積を維持し, その値以下にすると突然に収縮して初期の大きさにもどる。このサイクルの再現性は非常に良く, 急激な収縮が起こる前の $\text{pH} > 3$ では2時間ぐらい放置しても体積に変化は認められず安定であった。この履歴現象の存在は従来のメカノケミカル材料では指摘されておらず興味深い。図3はPVAハイドロゲルの応力-ひずみ特性である。これからわかるように可逆弾性は伸び率で50%近くまで認められ, しかも引張り強度は1 MPa以上であった。弱酸性高分子電解質にはPAAの他にもポリメタクリル酸PMAAなど多くのものがある。一方, 弱塩基性高分子電解質としてはポリアルリルアミンPAIAmなどがある。これは酸性溶液中でポリカチオンとなり, PVAハイ

ドロゲルとすればアルカリ側で収縮し、酸側で膨潤する性質をもつようになる。この場合、ポリアニオン型ハイドロゲルの場合とは対照的に pH を 13 からしだいに下げていくとゲルはしだいに膨潤し pH が 2 付近で最大となる。再度 pH を上げていくとゲルは pH が 11 程度になるまで膨潤体積を維持し、それ以上で収縮し初めの大きさにもどる。したがってポリアニオン型とポリカチオン型は水素イオン濃度差に対して対称的な膨潤・収縮特性を有している。これらは、ゲルを構成するネットワークの荷電が正あるいは負の単極性であることから包含してユニポーラ型ハイドロゲルと呼ぶことができる。ポリマーから解離した対イオンは熱運動によりゲルの界面に外向きの圧力を及ぼしゲルを膨潤させる。対イオンの濃度が下がればゲルはゴム弾性により収縮する。

3.3 バイポーラ型 PVA ハイドロゲル

3.3.1 合成, pH 変化に対する応答 PVA 水溶液に PAA と PAIAm を混合したものをプレパラート上にキャストし、10回の凍結・解凍したものから合成したハイドロゲルは中性水溶液中ではポリカチオンとポリアニオンの複合体となる(図4)。したがってこの材料は両極性のポリイオンを有することからバイポーラ型ハイドロゲルと呼ぶことができる。ユニポーラ型ですでに述べたように PAA は $\text{pH} > 4$ で解離し、PAIAm は $\text{pH} < 10$ で解離する。同様にバイポーラ型においてもポリアニオン及びポリカチオンの形成はそれぞれ $\text{pH} > 4$, $\text{pH} < 10$ で起こると考えられる。と

図4 バイポーラ型ハイドロゲル

くに pH が 4 ~ 10 の範囲では両性のポリイオンが共存することになり、PVA ネットワークにからみ合った状態で互いに静電的に引き合いゲルは収縮するはずである。図5はPVA, PAA, PAIAmを単位基のモル数比で 4 : 1 : 1 にして合成したバイポーラ型ハイドロゲルの膨潤・収縮特性である。予想どおり中性域で収縮する性質を示した。一方、 $\text{pH} < 4$ あるいは $\text{pH} > 10$ では膨潤現象が見られた。これはそれぞれポリカチオンあるいはポリアニオンのみが形成されるため対イオン圧力によりゲルが膨潤したものと理解される。pH を 13 から 0 に変化させた場合、フィルム長は 10% 収縮した。図6はバイポーラ型ハイドロゲルのフィルムのアルカリ・酸による収縮応答を示している。フィルム厚は $\text{pH} = 3$ で $120 \mu\text{m}$ であり、収縮応答の時定数は指数曲線を仮定すれば 3 秒程度であった。この応答は従来の同じ厚みのメカノケミカルフィルムに比べ数倍 ~ 10 倍速い。

3.3.2 水・エタノール交換に対する応答 酸・アルカリ系ではストロークをあまり出せないため、次に水 (NaOH 0.01 M 水溶液)・エタノール系による伸縮特性を調べた。図7はポリアニオン型ゲルのエタノール濃度に対するフィルム長の

図5 バイポーラ型ハイドロゲルの収縮特性

図6 バイポーラ型フィルムの収縮応答
 $\text{pH} = 13 \rightarrow \text{pH} = 0$

変化を示している。酸・アルカリ系の場合と同様にヒステリシスが認められた。これはメカノケミカルな記憶効果を示すもので様ざまな応用が期待できそうである。この現象はドンナン平衡理論だけでは説明がつかずゲル内の高分子間相互作用が関わっているものと思われる。

一方バイポーラ型ゲルでは図8のようにほぼ直線的な変化を示すことから可逆的に反応を進めることができ、エネルギー変換の媒体として適しているといえる。

3.3.3 応答時間 2枚のプレパラートの間で合成した表面の平滑なフィルムにおいて溶液交換に対する応答時間はフィルムの厚さに依存する。

図7 ポリアニオン型ゲルの収縮特性

図9は収縮・伸長の特性時間を求めるのに用いた装置である。図10は横軸を $\log t$ 、縦軸は全収縮量を100として表した収縮率である。このような表示を行うことによってゲルの伸縮の応答時間を

図8 バイポーラ型ゲルの伸縮特性

図9 ハイドロゲルフィルムの伸縮を測定する装置

a. 収縮

b. 伸長

図10 フィルム厚さと応答速度

決定することができる。ここでは50%に達する時間を特性時間と定めた。この図から収縮と伸長のそれぞれの特性時間を求めると図11のようになる。この材料では伸長の応答が収縮の応答に比べ1けた近く速かった。ゲルの膨潤に対してはゲルのコレクティブな拡散方程式¹⁰⁾に従っているようであるが、収縮については明らかではない。この実験からフィルムの薄膜化が応答性を改善する1つの方向であることがわかる。

応答性を高めるには薄膜化のほかにフィルム表面に凹凸を与え表面積を大きくすることも有効と考えられる。図12は厚さ60ミクロンのフィルムの表面にリンクルを与えたものによる応答を示す。この場合、収縮・伸長ともに5秒以内という速い応答を示した。荷重は膨潤時で300 g/cm²、収縮時ではこの数倍の張力である。

3.3.4 高出力化へ ここで開発したPVAハイドロゲル系のメカノケミカル材料はバイポーラ型で約0.1 MPaの張力を発生できる。出力は発生張力と収縮速度の積で決まるから高出力化をはかるには収縮速度を上げなければならない。高分子ゲルの膨潤・収縮の応答性は網目構造体の運動方程式によって支配される¹⁰⁾。その結果、膜の厚さと粘性係数を減らし網目の弾性率を増すことによ

図11 応答時間の膜厚依存性

図12 表面に凹凸のあるバイポーラ型フィルムの高速応答
膜厚60 μm

図13 フィルム厚と応答時間(図12に対応)

り応答性は改善されることになる。図13は膜厚に対する応答時間を示している。図中に記入した%値はゲルを作る際の水溶液状態での含水率である。この量はゲルの粘性係数あるいは弾性率に影響を与えると予想される。結果は応答時間はほぼ膜厚の2乗に比例することを示している。そして高含水溶液から作成したゲルは水分を放出して逆に高分子密度の高い薄膜になる。それが応答を若干低下させることにつながったようである。

高出力化をはかるには、薄膜の積層技術が必要になる。しかし薄膜化がすすめばそれだけ柔らかくなり取扱いが困難になる。膜厚を薄くする代わりに多孔性膜の実現も重要なステップになる。筆者は光架橋樹脂を用いて多孔性膜用の鋳型作りに取り組み、どうにか縦 $40\mu\text{m}$ 、横 $250\mu\text{m}$ の格子状パターンを鋳型を作ることができた。これによって作成したハイドロゲルの顕微鏡写真が図14である¹¹⁾。この膜は1～2秒の応答を示した。このようにして1秒程度の応答性を持つメカノケミカル材料を手にすることができたのである。

4. お わ り に

生体の機械機能を模倣するシステムの構築において、筋細胞あるいは感覚器といったあるまとまった機能をもつ単位、すなわち機能素子の実現が課題になる。その実現のためには、素材そのものを非線形性を示すものに限らずエネルギー変換を効率良く実現する素材の開発が要求される。

ここで開発した素材を用いて人工筋肉と呼べる素子に持っていくためには、利用しやすい制御技術の確立が是非とも必要である。メカノケミカル系である限り筋肉も含めて化学的エネルギーの注入が要求される。いかに効果的なエネルギー注入法を開発するかが鍵となろう。最近、電気的あるいは光に応答するメカノケミカル系の研究も進んでいる。出力的には溶液交換系にはるかに及ばないが今後の動向に期待したい。また最近の研究ではポリアクリロニトリル(PAN)系の極細繊維を熱処理し部分ケン化した素材が奥居らにより

図14 格子状ハイドロゲルフィルム

報告されている。この材料は強度、応答性ともに優れた性質を示し、水溶液のpH変化に対し広い範囲のヒステリシスを有する非線形材料でもある。新素材として今後の展開が楽しみである。

参 考 文 献

- 1) 舟久保康編：制御用アクチュエータ，産業図書，303 (1984)
- 2) 高分子学会編：機能高分子，共立出版，573 (1974)
- 3) 伊勢典夫，田伏岩夫編：機能性高分子，現代化学，20，岩波書店，120 (1980)
- 4) Tanaka, T.: Scientific American, January, 110 (1981)
- 5) 伊藤雄一，梅本 晋，奥居徳昌：Polymer Preprints, Japan 35, 3, 769 (1986)
- 6) Irie, M.: Macromolecules, 19, 2890 (1986)
- 7) Osada, Y. and Sato, M.: Polymer 21, 9, 1057 (1980)
- 8) 南部昌生：NMR 医学，5, 85 (1985)
- 9) Suzuki, M., Ushida, T. and Fujishige, S.: Biorheology, 23, 3, 274 (1986)
鈴木 誠，立石哲也，藤重昇永：Polymer Preprints, Japan 35, 3, 771 (1986)
鈴木 誠：明日を拓く有機エレクトロニクス材料，(財)日本産業技術振興会，27 (1987)
- 10) 田中豊一：物理学会誌，41, 542 (1986)
- 11) Suzuki, M.: IUPAC CHEMRAWNVI, World Conference on Advanced Materials for Innovations in Energy, Transportation & Communications, Tokyo, May 17-22, IB11 (1987)